



**HAL**  
open science

# Conception et étude physico-chimique d'amphiphiles auto-assemblés pour l'extraction de métaux et la catalyse en milieu aqueux

Valentin Lacanau

► **To cite this version:**

Valentin Lacanau. Conception et étude physico-chimique d'amphiphiles auto-assemblés pour l'extraction de métaux et la catalyse en milieu aqueux. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT127 . tel-02882364

**HAL Id: tel-02882364**

**<https://theses.hal.science/tel-02882364>**

Submitted on 26 Jun 2020

**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.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale 459

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257

## CONCEPTION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'AMPHIPHILES AUTO-ASSEMBLES POUR L'EXTRACTION DE METAUX ET LA CATALYSE EN MILIEU AQUEUX

Présentée par Valentin LACANAU  
Le 29 Novembre 2019

Sous la direction de Damien BOURGEOIS  
et de Christine CONTINO-PEPIN

Devant le jury composé de

Isabelle BILLARD, Directrice de Recherches, Laboratoire LEPMI, Université de Grenoble Alpes

Philippe BARTHELEMY, Professeur, Université de Bordeaux

Frédéric LAMATY, Directeur de Recherches, Université de Montpellier

Françoise BONNETE, Chargée de Recherches, Institut de Biologie Physico-Chimique

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



## **Résumé :**

---

Ce projet vise à étudier et développer un principe novateur pour la valorisation de métaux issus du recyclage, en particulier du Pd, consistant en l'utilisation directe d'une phase organique issue d'une extraction liquide-liquide pour effectuer des réactions organo-catalysées en phase micellaire aqueuse. Le passage du Pd de la phase organique à la phase aqueuse est assuré par des tensio-actifs (TA) développés par l'équipe CBSA de l'IBMM (C. Pépin & F. Bonneté), et dont la structure vise à être optimisée afin de répondre aux contraintes liées à la récupération par voie hydrométallurgique du Pd issu de déchets électroniques, assurée par l'équipe LHYS de l'ICSM (D. Bourgeois). À la suite d'une preuve de concept récemment acquise en partenariat entre ces deux équipes du LabExCheMISyst et une équipe de Strasbourg (UdS, F. Bihel), il s'agit ici d'établir de façon rationnelle une relation entre la structure des TA, modulable à façon, les propriétés physico-chimiques des assemblages résultant de leur auto-association, et leur aptitude à contre-extraire puis stabiliser le Pd en phase aqueuse. Les connaissances fondamentales ainsi acquises permettraient alors une valorisation efficace de ces systèmes.

## **Abstract:**

---

This project aims to study and develop a novel principle dedicated to the valorisation of recycled metals, especially palladium. It consists in the direct use of an organic phase arising from a solvent extraction process into organo-catalyzed cross-couplings performed in aqueous micellar phases. The palladium transposition from the organic phase into the aqueous phase is performed thanks to surfactants developed by the CBSA team (C. Pépin & F. Bonneté, IBMM), and which structure has to be optimized to answer to the specifications linked with the hydrometallurgical processes dedicated to palladium recovery from electronic wastes, performed by the LHYS team (D. Bourgeois, ICSM). Following a recent proof of concept involving these both teams from the ChemiSyst LabEx and a third team from the Strasbourg University (F. Bihel), the present project will consist in the rational description of the relationship between the surfactants, easily tunable, the physic-chemical properties resulting from their auto-assembly, and their aptitude to back-extract and stabilize the palladium in the aqueous medium. The fundamental knowledge thus acquired will enable and efficient valorization of the proposed systems.



<b>1. Chapitre I Introduction</b>	<b>17</b>
1.1. <i>Etat de l'art</i>	19
1.1.1. La chimie verte	19
1.1.2. La catalyse micellaire	21
1.2. <i>Le palladium : Intérêts et enjeux</i>	22
1.2.1. Physico-chimie du palladium	22
1.2.2. Le marché du palladium	22
1.2.3. Le palladium commercial	23
1.2.4. Autre source de palladium	25
1.2.5. Valorisation des déchets électroniques par extraction liquide/liquide	27
1.3. <i>Utilisation de tensio-actifs : Preuve de concept</i>	36
1.4. <i>Objectifs de la thèse, stratégie abordée</i>	38
<b>2. Chapitre II Synthèse des tensioactifs et caractérisation des leurs assemblages</b>	<b>41</b>
2.1. <i>Les systèmes amphiphiles</i>	43
2.1.1. Généralités	43
2.1.2. Assemblages des tensioactifs en milieu aqueux	45
2.1.3. Classification et applications des tensioactifs	47
2.2. <i>Les tensioactifs de type télomère</i>	51
2.2.1. Historique des télomères du THAM	51
2.2.2. Synthèse des H/F-TAC et nomenclature	51
2.2.3. Caractérisation	56
2.2.4. Le PolyTris	68
2.3. <i>Les tensioactifs de type dendronique</i>	70
2.3.1. Généralités	70
2.3.2. Synthèse et nomenclature	72
2.3.3. Caractérisation structurale de la molécule	83
2.3.4. Caractérisation structurale de l'assemblage des tensioactifs	88
2.4. <i>Conclusion</i>	92
<b>3. Chapitre III Préparation des solutions micellaires contenant du Pd</b>	<b>93</b>
3.1. <i>Etude comportementale du Pd</i>	95
3.1.1. Récupération du palladium en milieu conventionnel	95
3.1.2. Récupération du palladium en milieu micellaire	98
3.1.3. Conclusion sur l'utilisation des tensioactifs pour récupérer le palladium	103
3.2. <i>Caractérisation des phases micellaires enrichies en palladium</i>	103
3.2.1. Caractérisation des interactions palladium-tensioactif	103
3.2.2. Etudes de la compétition entre les extractants et les tensioactifs	106
3.2.3. Transfert d'espèces organiques au cours de l'extraction liquide/liquide	110
3.2.4. Etudes de la charge de phases aqueuses micellaires à partir de phases organiques contenant du palladium	113
3.3. <i>Préparation de phases micellaires pour l'utilisation directe en catalyse</i>	118

3.3.1.	Généralités	118
3.3.2.	Essais sur petite échelle	119
3.3.3.	Dosages d'acide au cours du procédé	120
3.3.4.	Essais sur grande échelle	121
3.4.	<i>Conclusion</i>	122
<b>4.</b>	<b>Chapitre IV La catalyse micellaire</b>	<b>125</b>
4.1.	<i>Les réactions de couplage catalysées</i>	127
4.2.	<i>La catalyse micellaire</i>	128
4.3.	<i>Dosage des réactions de couplage</i>	129
4.3.1.	Choix de la méthode de dosage	129
4.3.2.	Choix de la méthode de traitement de la réaction	131
4.4.	<i>La réaction de Suzuki-Miyaura</i>	132
4.4.1.	Généralités	132
4.4.2.	La réaction de Suzuki-Miyaura en milieu micellaire	133
4.5.	<i>La réaction de Buchwald-Hartwig</i>	138
4.5.1.	Généralités	138
4.5.2.	La réaction de Buchwald-Hartwig en milieu micellaire	139
4.6.	<i>Couplage par un tensioactif dendronique</i>	143
4.6.1.	Couplage de Suzuki-Miyaura	144
4.6.2.	Couplage de Buchwald Hartwig	144
4.7.	<i>Conclusion</i>	145
<b>5.</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>147</b>
<b>6.</b>	<b>Partie Expérimentale</b>	<b>151</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>183</b>

Figure 1 : Schéma général d'une réaction réalisée en conditions de catalyse micellaire .....	21
Figure 2 : Usages mondiaux du Palladium en 2017 .....	23
Figure 3 : Principe des opérations de fusion de la mine de platine à Rustenburg <sup>13</sup> .....	24
Figure 4 : Evolution du marché du palladium au cours des dix dernières années .....	25
Figure 5 : Composition d'un condensateur en céramique multi-couches <sup>19</sup> .....	26
Figure 6 : Coupe d'un condensateur observée par microscope électronique à balayage.....	27
Figure 7 : Séparation d'un métal grâce à l'extraction liquide/liquide.....	28
Figure 8 : Spéciation du palladium en milieu chlorure en fonction du pH <sup>26</sup> .....	30
Figure 9 : Spéciation du palladium en fonction de la concentration en acide nitrique <sup>38</sup> .....	31
Figure 10 : Exemple de malonamide utilisable pour l'extraction du Pd .....	33
Figure 11 : Exemple de sulfoxyde utilisable pour l'extraction du Pd .....	33
Figure 12 : Procédé de récupération du palladium à partir de déchets des équipements électriques et électroniques avec L correspondant à un ligand/extractant sélectif du palladium .....	35
Figure 13 : Des déchets électroniques à la catalyse micellaire grâce aux tensioactifs.....	36
Figure 14 : Essais d'extractions liquide/liquide avec différents tensioactifs utilisés en catalyse micellaire .....	37
Figure 15 : Réaction de Suzuki réalisée en conditions micellaires avec du palladium commercial [Pd(OAc) <sub>2</sub> ].....	37
Figure 16: Tensioactifs de type H/F-TACs et Dendri-TACs développés par l'Université d'Avignon. ....	38
Figure 17 : Schéma général d'un tensioactif .....	43
Figure 18 : Organisation des tensioactifs et modification de la tension de surface en fonction de la concentration .....	44
Figure 19 : Impact du paramètre p sur l'auto-assemblage des tensioactifs.....	46
Figure 20 : Représentation générale de tensioactifs .....	48
Figure 21 : Structure générale des tensioactifs de type télomères .....	51
Figure 22 : Mécanisme réactionnel de la télomérisation dans le cas de la synthèse des tensioactifs de type TACs.....	54
Figure 23 : Synthèse des télomères .....	55
Figure 24 : Synthèse du mono adduit fluoré F <sub>6</sub> TAC <sub>1</sub> .....	56
Figure 25 : Détermination du Degré de polymérisation des télomères fluorés .....	57
Figure 26 : Détermination de la taille d'une particule en fonction de l'intensité du signal <sup>74</sup> .....	58
Figure 27 : Répartitions des tailles des assemblages dans l'eau pour deux tensioactifs de type télomère obtenues par DLS à 2,5% <sub>w</sub> dans l'eau.....	59
Figure 28 : Principe de la diffusion de la lumière par un objet <sup>75</sup> .....	60
Figure 29 : Tracé de Guinier du facteur de forme afin de déterminer le rayon de giration de la particule (R <sub>g</sub> ) et l'intensité de l'angle à 0 nm (a <sub>0</sub> ) .....	61

Figure 30 : A) Représentation du domaine d'information sur le facteur de forme. B) Représentation de la $p(r)$ permettant de déterminer la forme de la particule <sup>75</sup> .....	62
Figure 31 : Représentation du facteur de forme des deux tensioactifs ainsi que celle de la $p(r)$ à 2,5% <sub>w</sub> dans l'eau.....	63
Figure 32 : Profil SAXS en $I_q/C$ d'une solution de particules diluées (vert) et concentrées (rouge), représentant le facteur de structure $S(q)$ <sup>75</sup> .....	64
Figure 33 : Exemple d'apparition des contributions des particules voisines en fonction de la concentration du H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> .....	65
Figure 34 : A) Représentation de l'intensité à $q=0$ normalisée par la concentration en fonction de la concentration en H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> B) Représentation de la fonction du facteur de structure en fonction de la concentration du H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> .....	65
Figure 35 : Représentation du facteur de structure .....	66
Figure 36 : Synthèse assistée aux $\mu$ -ondes du PolyTris.....	68
Figure 37 : Spectres RMN <sup>1</sup> H d'une solution de PolyTris dans le D <sub>2</sub> O.....	69
Figure 38 : Spectre de masse (MALDI-TOF) du PolyTris.....	69
Figure 39 : Arborescence d'un dendrimère avec G pour génération .....	70
Figure 40 : Stratégies de synthèse des dendrimères <sup>85</sup> .....	71
Figure 41 : représentation simplifiée de la structure générale des tensioactifs de type Dendri-TAC avec X correspondant au Degré de polymérisation des oligomères TAC.....	73
Figure 42 : Schéma réactionnel de la synthèse de la partie apolaire de type AB <sub>3</sub> des tensioactifs dendri-TAC.....	74
Figure 43 : Schéma réactionnel de la synthèse de la partie apolaire de type AB <sub>1</sub> des tensioactifs dendri-TAC.....	74
Figure 44 : Schéma réactionnel de la partie polaire des tensioactifs de type dendronique .....	75
Figure 45 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de la troisième fraction du télomère [10] ayant un Dpn d'environ 3,5 .....	76
Figure 46 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de la fraction intermédiaire du télomère [10] ayant un degré de polymérisation de 7.....	77
Figure 47 : Spectre de masse de la fraction intermédiaire du télomère [10] ayant un degré de polymérisation de 7 déterminé par RMN .....	78
Figure 48 : Exemple de cycloaddition de Huisgen avec à gauche le triazole 1,4-disubstitué et à droite le 1,5-disubstitué .....	80
Figure 49 : Exemple de cycloaddition de Huisgen avec utilisation d'un catalyseur au cuivre (I) ..	80
Figure 50 : Synthèse des tensioactifs dendri-TAC par cycloaddition de Huisgen catalysée au cuivre (I) .....	81
Figure 51: Principe de l'extraction en phase solide .....	82
Figure 52 : Spectre RMN HSQC mettant en évidence la présence de l'alcyne dans le milieu réactionnel ainsi que celle du tensioactif .....	83

Figure 53 : Spectre RMN du tensioactif F <sub>6</sub> AB <sub>3-7</sub> dans le MeOD permettant de calculer le D <sub>pn</sub> ....	84
Figure 54 : Spectre de masse (MALDI-TOF) du tensioactif F <sub>6</sub> AB <sub>1-7</sub> .....	85
Figure 55 : Synthèse de la partie polaire des mono adduits de la série dendriTAC .....	86
Figure 56 : Synthèse des mono adduits des tensioactifs de types dendroniques AB <sub>1-1</sub> et AB <sub>3-1</sub> grâce à une cycloaddition de Huisgen avec utilisation d'un catalyseur au cuivre (I) .....	87
Figure 57 : Spectre de masse (MALDI-TOF) du composé F <sub>6</sub> AB <sub>1-1</sub> .....	88
Figure 58 : Répartitions des tailles des assemblages dans l'eau pour les tensioactifs dendroniques obtenues par DLS à 2,5% <sub>w</sub> dans l'eau .....	88
Figure 59 : Représentation du facteur de forme des tensioactifs dendroniques et télomérique hydrocarbonés ainsi que celle de la p(r) à 2,5% <sub>w</sub> dans l'eau .....	89
Figure 60 : Représentation du facteur de forme du tensioactif dendronique H <sub>12</sub> AB <sub>1-6</sub> à 2,5% <sub>w</sub> dans l'eau .....	90
Figure 61 : Hypothèse d'assemblage pour un tensioactif dendronique de type AB <sub>3</sub> dans l'eau ..	92
Figure 62 : Protocole expérimental de l'étude comportementale du Pd .....	96
Figure 63 : Répartition du Pd entre le DMDBDTMA et une solution d'acide nitrique.....	96
Figure 64 : Répartition du Pd entre le BESO et une solution d'acide nitrique.....	97
Figure 65 : Cycle de récupération du palladium à l'aide d'une solution micellaire.....	98
Figure 66 : Impact de la concentration du tensioactif sur la répartition du Pd entre une phase organique composée de DMDBDTMA 0,5 M dans le toluène et une solution aqueuse d'acide nitrique .....	99
Figure 67 : Impact de la nature du tensioactif sur la répartition du Pd entre le DMDBDTMA et une solution d'acide nitrique 2M avec [TA]=0,5% <sub>poids</sub> .....	100
Figure 68 : Impact de la concentration du tensioactif sur la répartition du Pd entre le BESO et une solution d'acide nitrique .....	101
Figure 69 : Impact de la nature du tensioactif sur la répartition du Pd entre le BESO et une solution d'acide nitrique 2M avec [TA]=0,5% <sub>poids</sub> .....	102
Figure 70 : A) Spectre RMN <sup>1</sup> H du mono adduit fluoré F <sub>6</sub> TAC <sub>1</sub> dans le MeOD. B) Spectre RMN <sup>1</sup> H du mono adduit fluoré F <sub>6</sub> TAC <sub>1</sub> avec 1eq de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans le MeOD. C) Spectre RMN <sup>1</sup> H du mono adduit fluoré F <sub>6</sub> TAC <sub>1</sub> avec 1,5eq de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans le MeOD. D) Spectre RMN <sup>1</sup> H du mono adduit fluoré F <sub>6</sub> TAC <sub>1</sub> avec 2eq de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans le MeOD.....	104
Figure 81 : Images de microscopie électronique à transmission avec en A) Solution de H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> à 2% <sub>w</sub> dans l'acide nitrique (2mol.L <sup>-1</sup> ) et un agent contrastant (molybdate d'ammonium). B) Solution de H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> à 2,5% <sub>w</sub> dans l'acide nitrique (2mol.L <sup>-1</sup> ) avec 3,2 mg.L <sup>-1</sup> de nitrate palladium. ....	105
Figure 71 : A) Spectre RMN <sup>1</sup> H du DMDBDTMA dans le MeOD. B) Spectre RMN <sup>1</sup> H du DMDBDTMA avec 1eq de palladium dans le MeOD.....	106
Figure 72 : A) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un mélange équimolaire de H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> et de DMDBDTMA dans le MeOD. B) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un mélange équimolaire de DMDBDTMA et de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> après ajout	

d'un équivalent de H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> dans le MeOD. C) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un mélange équimolaire de DMBTDMA et de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans le MeOD.....	107
Figure 73 : A) Spectre RMN <sup>1</sup> H du BESO dans le MeOD. B) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un mélange équimolaire de BESO et de palladium dans le MeOD.....	108
Figure 74 : A) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un mélange équimolaire de H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> et de BESO dans le MeOD. B) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un mélange équimolaire de BESO et de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> après ajout d'un équivalent de H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub> dans le MeOD. C) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un mélange équimolaire de BESO et de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans le MeOD.....	109
Figure 75 : A) Spectres RMN <sup>1</sup> H d'une solution de H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> . B) Spectres RMN <sup>1</sup> H d'une phase organique après une extraction employant du H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> .....	110
Figure 76 : A) Spectre RMN <sup>19</sup> F d'une solution de F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub> . B) Spectres RMN <sup>19</sup> F d'une phase organique après une extraction employant du F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub> .....	111
Figure 77 : A) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution de H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> dans le D <sub>2</sub> O. B) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution de H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> après mise en contact avec une solution organique de BESO (0,2M/n-heptane). C) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution de H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> après mise en contact avec une solution organique de BESO pur. D) Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution de H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> après mise en contact avec une solution organique de n-heptane. ....	112
Figure 78 : Effet de la charge en palladium sur l'étape de contre extraction avec du F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub> à 0,2% <sub>ponds</sub> dans l'eau.....	114
Figure 79 : Saturation de la phase micellaire par le palladium.....	115
Figure 80 : Effet de la concentration en tensioactifs sur l'extraction de Pd.....	117
Figure 82 : Préparation des solutions micellaires pour la catalyse.....	118
Figure 83 : A) Micelle ayant extrait le Pd uniquement. B) Micelle ayant extrait le complexe BESO/Pd.....	123
Figure 85 : A) Exemple de couplage de Suzuki-Miyaura. B) Exemple de couplage de Buchwald-Hartwig.....	129
Figure 84 : Etalons internes utilisés.....	130
Figure 86 : Spectre <sup>1</sup> H du mélange réactionnel d'un couplage de Buchwald-Hartwig dans le CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	131
Figure 87 : Couplage de Suzuki Miyaura.....	132
Figure 88 : Cycle catalytique du couplage de Suzuki-Miyaura.....	133
Figure 89 : Effet de la nature du ligand et de la source de Pd sur le couplage.....	134
Figure 90: Effet de la nature du tensioactif sur le couplage avec R1=R2 : H/OMe et R3 : H/OMe.....	135
Figure 91: Couplage avec les phases aqueuses de recyclage avec R1 : H/OMe, R2 : H/OMe et R3 : H/OMe.....	136
Figure 92 : Couplage de Buchwald-Hartwig.....	138
Figure 93 : Exemples de ligands utilisés pour le couplage de Buchwald-Hartwig.....	138

Figure 94 : Mécanisme du couplage proposé par S. Buchwald <sup>43</sup> .....	139
Figure 95: Couplage de Buchwald-Hartwig réalisé avec les différents tensioactifs .....	139
Figure 97 : Couplage de Suzuki-Miyaura avec une solution micellaire de H <sub>12</sub> AB <sub>3-5</sub> enrichie en Pd de recyclage.....	144
Figure 96 : Couplage de Buchwald-Hartwig avec le tensioactif H <sub>12</sub> AB <sub>3-5</sub> .....	144
Figure 98 : Extraction du Pd à partir d'une solution multi-métallique .....	157
Figure 99 : Images MET et de DLS de différentes solutions de Pd à 3,2g.L <sup>-1</sup> avec A) Solution vieille de plusieurs mois. B) Solution ayant deux jours. B) Solution ayant 4 jours mais ayant été filtrée. ....	181
Tableau 1 : Propriétés du palladium .....	22
Tableau 2 : Composition en métaux de déchets électroniques <sup>18</sup> .....	26
Tableau 3 : Exemple des équilibres réactionnels en milieu nitrique pour le palladium.....	31
Tableau 4 : Exemple d'extractants sélectifs du palladium en milieu nitrique .....	32
Tableau 5 : Composition de solutions obtenues après lixiviation .....	35
Tableau 6 : Performances des différents tensioactifs employé pour la catalyse micellaire avec du palladium.....	37
Tableau 7 : Exemples de groupements hydrophiles composant les tensioactifs commercialement disponibles .....	47
Tableau 8 : Exemples de groupements hydrophobes composant les tensioactifs commercialement disponibles .....	48
Tableau 9 : Liste des tensioactifs de type télomères étudiés .....	52
Tableau 10 : Détermination du nombre d'agrégation à partir de l'intensité relative diffuse par la solution normalisée par la concentration .....	64
Tableau 11 : Récapitulatif des différents données obtenues grâce aux analyses SAXS et DLS pour les tensioactifs télomériques *R <sub>H</sub> mesuré à 25mg.mL <sup>-1</sup> .....	67
Tableau 12 : Récapitulatif des différents tensioactifs que l'on a voulu synthétiser .....	73
Tableau 13 : Récapitulatifs des tensioactifs synthétisés * Dpn de la partie polaire AzidoTACx....	84
Tableau 14: Récapitulatif des différents données obtenues grâce aux analyses SAXS et DLS pour les tensioactifs dendroniques *R <sub>H</sub> mesuré à 25mg.mL <sup>-1</sup> .....	90
Tableau 1 : Liste des coefficients de distribution du Pd en fonction du système étudié .....	98
Tableau 2 : Dosage des solutions aqueuses micellaire après l'extraction liquide/liquide .....	113
Tableau 3 : Saturation de la phase micellaire par le palladium .....	115
Tableau 4 : Impact de l'acide nitrique et du nitrate de Pd sur les autoassemblages .....	116
Tableau 5 : Essais d'extractions concentrantes du Pd, à petite échelle, utilisant le BESO (0,2M)/n-heptane et le H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> (1% <sub>poids</sub> ).....	119
Tableau 6 : Essais d'extraction concentrante du palladium, à petite échelle, utilisant le BESO (0,2M)/n-heptane et le H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> (1% <sub>poids</sub> ).....	120

Tableau 7 : Dosage de l'acidité au cours des différentes extractions avec le BESO .....	120
Tableau 8 : Essais d'extractions concentrantes du palladium, à grande échelle, utilisant le BESO (0,2M)/n-heptane et le H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub> (1% <sub>pooids</sub> ) .....	121
Tableau 9 : Caractéristiques des solutions micellaires enrichies en Pd de recyclage.....	124
Tableau 10 : Exemples de réactions de couplage avec du Pd.....	127
Tableau 11 : Criblage des conditions de couplage *Dosé par HPLC-UV .....	134
Tableau 12 : Impact de la nature du tensioactif sur la réaction de couplage *Dosé par RMN <sup>1</sup> H .....	135
Tableau 13 : Caractéristiques des solutions micellaires enrichies en Pd de recyclage.....	136
Tableau 14 : Couplage avec les phases aqueuses de recyclage *Dosé par RMN <sup>1</sup> H.....	137
Tableau 15 : Rendements de la réaction de couplage de Buchwald-Hartwig réalisée à l'Université de Strasbourg *Dosé par RMN <sup>1</sup> H .....	140
Tableau 16 : Rendements de la réaction de couplage de Buchwald-Hartwig réalisée à l'ICSM avec R1 : H/OMe, R2 : H/OMe et R3 : H/OMe *Dosé par RMN <sup>1</sup> H.....	140
Tableau 17 : Ordres d'ajout des réactifs *Dosé par RMN <sup>1</sup> H.....	142
Tableau 18 : Consommation des réactifs au cours du temps *Dosé par RMN <sup>1</sup> H .....	142
Tableau 19 : Réaction de Buchwald-Hartwig réalisée avec Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *Dosé par RMN <sup>1</sup> H .....	143
Tableau 20 : Réaction de Buchwald-Hartwig réalisée avec du Pd commercial *Dosé par HPLC-UV .....	144
Tableau 33 : Composition de solutions obtenues après lixiviation .....	156
Tableau 34 : Solution multi-métallique préparée à partir de sels .....	157

## **Liste des abréviations :**

A(q) : Amplitude

A<sub>2</sub> : Second coefficient du viriel

ABO : Oxime d'α benzoïne (α-benzoin-oxime )

AcOEt : Acétate d'éthyle

AiBN : Azobisisobutyronitrile

BESO : Bis (2-éthylhexyl) Sulfoxyde

BHL : Balance hydrophile-lypophile

BME: Electrode enrobée de métal basique (Basic metal electrod)

C-C : Carbone-Carbone

CCM : Chromatographie sur couche mince

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Dichloroéthane deutéré

CD<sub>3</sub>OD : Méthanol deutéré

CDCl<sub>3</sub> : Chloroforme deutéré

CMC : Concentration micellaire critique

D<sub>2</sub>O : Eau deutéré

DEEE : Déchets des équipements électriques et électronique

DEHTPA : Acide di-2-éthylhexylthiophosphorique

DHS : Dihexyl sulfure

DiEA : N, N-diisopropyléthylamine

DLS : Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scatering)

D<sub>max</sub> : Distance maximale

DMDBTDMA : Diméthyl-dibutyl-tetradécylmalonamide

DMDOHEMA : N,N'-diméthyl-N,N'-dioctylhexyloxyethyl malonamide

DMDPhTDMA : Diméthyl-diphényl-tetradécylmalonamide

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DOS : Dioctyl Sulfoxyde

DPn : Degré de polymérisation

$D_t$  : Vitesse de déplacement translationnel

DTGA : N,N,N',N'-tétra(2-éthylhexyl)-dithiodiglycolamide

$d\Sigma_{(q)}/d\Omega_{\text{eau}}$  : Intensité de diffusion de l'eau

$\mathfrak{D}$  : Polydispersité

EDX : analyse dispersive de l'énergie (Energy Dispersive X-ray)

ESI-TOF : Ionisation par électrospray- Analyseur à temps de vol (Electrospray Ionization Time-of-Flight)

$g(R)$  : Fonction d'autocorrélation de la densité électronique de la particule

$\text{H}_2\text{SO}_4$  : Acide sulfurique

HCl : Acide chlorhydrique

HEDTA : N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N',N'-triacetic acid

$\text{HNO}_3$  : Acide nitrique

HPLC-UV : Chromatographie liquide haute performance couplée à une détection UV (High Performance Liquid Chromatography coupled with UV detection)

HSAB : Acide t base dur et mou (Hard Strong Acid Base)

HSQC : Heteronuclear Single Quantum Coherence

$I_{(C=0, q=0)}$  : Intensité à un angle de zéro pour une solution infiniment diluée

$I_0$  : Intensité incidente

$I_{0,0}$  : Intensité diffusée lorsque le vecteur de diffusion  $q$  tend vers zéro

$I_{0/C}$  : Intensité relative diffusée, par la solution à l'angle zéro, normalisée par la concentration

$I_{0\text{eau}}$  : Intensité relative diffusée par l'eau

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma ((Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)

$I_d$  : Intensité diffusée

INCO : International Nickel Co

IR-FT : Infrarouge à transformé de Fourier

IUPAC : Union internationale de la chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)

$K_b$  : Constante de Boltzmann

MALDI-TOF : Ionisation laser assistée par une matrice – Analyseur à temps de vol (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight)

$m_e$  : Masse d'un électron

MeOH : Méthanol

MET : Microscopie électronique à transmission

MLCC : Condensateur en céramique multicouches (Multi-Layer Ceramic Capacitor)

$M_n$  : Masse moléculaire en nombre

$M_w$  : Masse moléculaire en poids

$N_a$  : Nombre d'Avogadro

$N_{ag}$  : Nombre d'agrégation

NaOH : Hydroxyde de sodium

$P(r)$  : Fonction de distribution des distances

PGM : Groupe des platinoïdes

Ph. Aq. : Phase aqueuse

Ph. Aq. Dex : Phase aqueuse de dés-extraction

Ph. Aq. Ex : Phase aqueuse d'extraction

Ph. Org. : Phase organique

Ph. Org. Dex : Phase organique de dés-extraction

Ph. Org. Ex : Phase organique d'extraction

PME : Electrode enrobée de métal précieux (Precious Metal Electrodes)

Rdt : Rendement

$r_e$  : Rayon de l'électron

$R_G$  : Rayon de giration

$R_H$  : Rayon hydrodynamique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

$S(C, q=0)$  : Facteur de structure à l'origine

SAXS : Diffusion des rayons-X aux petits angles (Small angle X-rays Scatering)

SDS : Sodium dodecyl sulfate

SEC-RI : Chromatographie d'exclusion de taille couplée à un détecteur infrarouge (Size Exclusion Chromatography)

SPE : Extraction en phase solide

T : Température

TA : Tensioactif

TAC : TrisAcrylamide

TFA : Acide trifluoro acétique

THAM : Tris(Hydroxyméthyl)AcrylamidoMéthane

TOA : Trioctylamine

TOPO : Oxyde de trioctylphosphine

Tris : Hydroxyméthyl)AcrylamidoMéthane

Vaq : Volume de la phase aqueuse

Vorg : Volume de la phase organique

Vr : Volume del'échantillon

$\Delta\rho(r)$  : Contraste électronique

$\Theta$  : Angle de diffusion

$\rho(r)$  : Densité électronique de la particule

$\rho_{\text{eau}}$  : Densité électronique de l'eau

$\rho_{\text{mol}}$  : Densité électronique de la molécule

# 1. Chapitre I

## Introduction



## 1.1. Etat de l'art

### 1.1.1. La chimie verte

L'eau est le principal solvant utilisé par la nature pour réaliser les transformations chimiques liées à la vie. Pourtant, pendant longtemps, les chimistes l'ont plus considérée comme un contaminant dont il fallait limiter la présence que comme un solvant éligible pour les réactions de chimie organique. En effet, la majorité des réactifs utilisés, lors de ces réactions, sont très peu solubles, voire totalement insolubles, dans les milieux aqueux. D'autres, comme les composés organométalliques (magnésiens, lithiens, sodiques...) ou encore les bases fortes, vont réagir plus ou moins violemment avec l'eau. Ce qui va souvent entraîner la destruction des différents réactifs et produits. Tous ces inconvénients ont incité les chimistes à travailler dans des solvants organiques, souvent anhydres et en milieu inerte.

Ce n'est qu'à partir de 1980 que la chimie organique de synthèse dans l'eau a pris son essor : des travaux portant sur la réaction de Diels-Alder, ont montré que l'utilisation de l'eau comme solvant pouvait avoir un effet positif sur la sélectivité et la cinétique de la réaction<sup>1</sup>.

L'évolution de la réglementation liée à la prise de conscience collective de l'impact, sur la santé et l'environnement, des procédés industriels notamment en chimie, pousse les industriels à modifier leurs procédés. Dans ce contexte, Anastas *et al.* ont formalisé en 1998 le concept de chimie verte<sup>2</sup>. Ils décrivent ce concept comme étant « l'invention, le design et l'application de produits chimiques et de procédés pour réduire ou éliminer l'utilisation et la production de produits dangereux », définition validée par l'IUPAC en 2000.

Ils y ont également défini les 12 principes suivants de la chimie verte ; principes permettant à la chimie de devenir plus « éocompatible » :

1. Prévention :

Il est préférable de produire moins de déchets que d'investir dans leur assainissement ou leur élimination.

2. Economie d'atomes :

Les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.

3. Synthèses chimiques moins nocives :

Lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.

4. Produits chimiques moins dangereux :  
Ils doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.

5. Solvants et auxiliaires moins nocifs :  
Lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.

6. Economie d'énergie :  
Ayant des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte, les besoins énergétiques des procédés chimiques doivent être minimisés. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.

7. Utilisation de matières premières renouvelables :  
Lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables<sup>3</sup>.

8. Réduction de la quantité de produits dérivés :  
Lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.

9. Catalyse :  
L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.

10. Conception de substances non-persistantes :  
Les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.

11. Analyses en temps réel :  
Des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.

12. Minimiser les risques d'accidents :  
Les substances, quel que soit leur état, utilisées dans un procédé chimique doivent être choisies afin de minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

### 1.1.2. La catalyse micellaire

On peut donc dire que l'un des principes de base de la chimie verte est de substituer les solvants organiques par des milieux réactionnels dits plus « verts », donc plus sûrs et ayant le moins d'impact possible sur l'environnement. L'eau est donc devenue un des solvants « verts » par excellence. Cependant, la solubilité de nombreux réactifs dans ce milieu reste très faible, limitant leur réactivité. Pour pallier ce problème, plusieurs stratégies ont été développées, parmi lesquelles l'utilisation d'agents de transfert de phase<sup>4</sup>, de cyclodextrines<sup>5</sup> ou encore de tensioactifs<sup>6</sup>.

Du fait de leur nature amphiphile, les tensioactifs ont la propriété de s'auto-assembler en milieu aqueux pour former des agrégats qui peuvent être assimilés à des nano- ou microréacteurs (Figure 1). En milieu aqueux ces réacteurs, caractérisés par un cœur hydrophobe et une enveloppe hydrophile, permettent de solubiliser les réactifs qui sont insolubles dans l'eau et même de produire des réactions de synthèse. Plus communément, ce type de réaction est appelée réaction micellaire<sup>7</sup>, ou bien catalyse micellaire lorsqu'un catalyseur est employé.

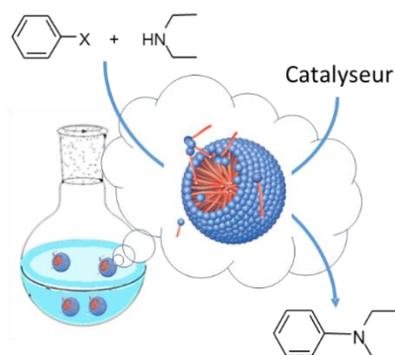


Figure 1 : Schéma général d'une réaction réalisée en conditions de catalyse micellaire

On retrouve de nombreuses études sur l'utilisation de tensioactifs pour réaliser différents types de réactions telles que des oxydations<sup>8</sup>, des réductions<sup>9</sup>, des hydrosilylations<sup>10</sup> mais également des réactions de couplage C-C<sup>11</sup> et bien d'autres.

Un certain nombre de réactions sont conduites en présence d'un catalyseur. Ces catalyseurs sont souvent des réactifs onéreux et dont la source n'est presque jamais étudiée. De plus, même s'il existe beaucoup d'études sur le développement et l'amélioration des réactions de synthèse il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude portant sur l'apport d'une alternative aux catalyseurs commerciaux souvent très onéreux.

**L'apport d'une nouvelle source de catalyseur par l'intermédiaire du recyclage des déchets électronique semble donc être une idée judicieuse.**

## 1.2. Le palladium : Intérêts et enjeux

### 1.2.1. Physico-chimie du palladium

Dans la nature, le palladium est un métal qui est associé à d'autres éléments et l'ensemble constitue le groupe des platinoïdes (PGM). Ce groupe comprend le platine (Pt), le palladium (Pd), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le ruthénium (Ru). Ces éléments sont des métaux de transition, compris dans le bloc d (groupes 8, 9 et 10 ; périodes 5 et 6) du tableau périodique (Tableau 1).

Le palladium, tout comme les autres platinoïdes, est résistant à la corrosion ainsi qu'à l'usure. A l'état de métal il est stable chimiquement et donc résistant à la dissolution dans des milieux qui dissolvent presque tous les métaux de base (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

De plus, il possède une bonne affinité pour les espèces oxygénées, bien qu'il ait une affinité plus forte vis-à-vis des groupes portant des atomes de soufre mais également celles portant des atomes d'azote.

Tableau 1 : Propriétés du palladium

Numéro atomique	Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	Configuration électronique	Masse volumique (kg.L <sup>-1</sup> )	Point de fusion (°C)	Etat d'oxydation	Potentiel de 1 <sup>ère</sup> ionisation (eV)	Résistivité à 20°C (μΩ.cm)
46	106,42	Kr 4d <sup>10</sup>	12,0	1552	+II, +IV	8,3	9,93

### 1.2.2. Le marché du palladium

Les gisements de platinoïdes font actuellement l'objet d'une grande attention mondiale du fait de leur intérêt majeur en termes d'utilisation industrielle (Figure 2). Tout comme l'or (Au) et l'argent (Ag), les platinoïdes sont considérés comme des métaux précieux expliquant leurs prix élevés.

Les platinoïdes sont principalement localisés en Afrique du Sud (63 200.10<sup>3</sup> t), en Russie (6 220.10<sup>3</sup> t) et en Amérique du Nord, (1 040.10<sup>3</sup> t). Chacune des zones va posséder un ou différents types de minerais contenant les métaux précieux.

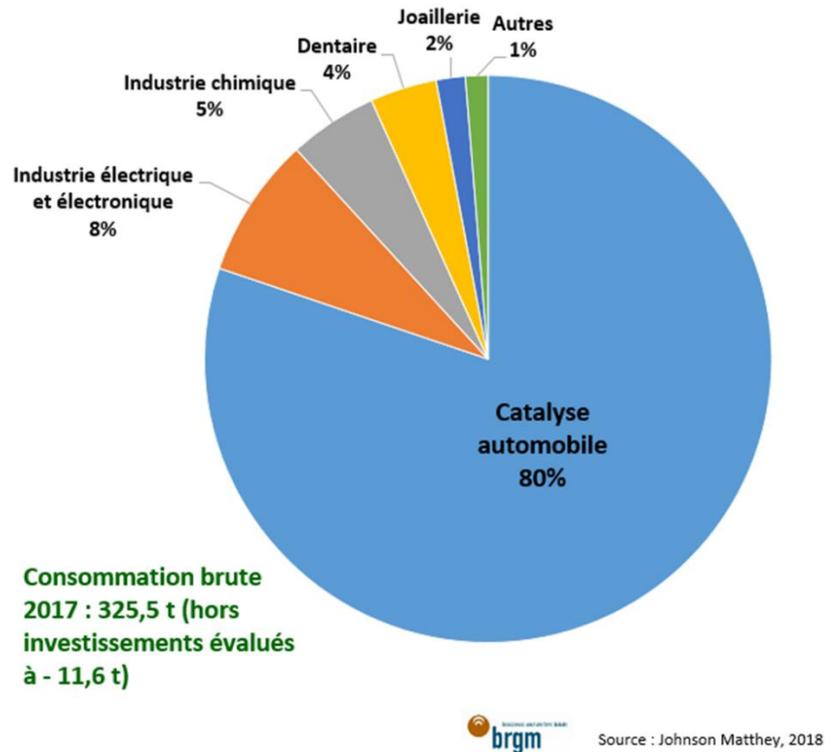


Figure 2 : Usages mondiaux du palladium en 2017

### 1.2.3. Le palladium commercial

A l'état naturel les sources de palladium sont souvent des roches qui contiennent également d'autres métaux tels que le cuivre, le nickel ou bien le fer. Jusque dans les années 1970, la séparation des différents éléments du groupe des platinoïdes se faisait par le biais de séries de précipitations<sup>12</sup>. Cependant il s'agit d'un procédé où beaucoup d'étapes sont nécessaires et où la sélectivité reste relativement faible.

Une fois les minerais extraits des sols, il est possible de récupérer les différents métaux contenus en leur sein à l'aide de différentes méthodes. De manière générale, les méthodes pyrométallurgiques sont réservées aux concentrés sulfurés et parfois à des rejets de la métallurgie du nickel (Ni) ou du cuivre (Cu). Elles sont toujours associées à des mises en solution relevant de l'hydrométallurgie.

Dans une première étape, la fusion pour matte des concentrés de flottation, réalisée en four électrique, permet de rassembler les différents métaux de base tels que le nickel, le cuivre, le cobalt, le fer et les métaux précieux (Pd, Pt, ...). Puis dans une deuxième étape, la matte va être traitée par convertissage pour donner un « métal blanc » qui va constituer l'approvisionnement d'une raffinerie située à proximité de la fonderie et qui procède à la fabrication du nickel et du

civre de haute qualité, tandis que les résidus contenant les métaux précieux sont, par la suite, traités par différentes méthodes hydrométallurgiques.

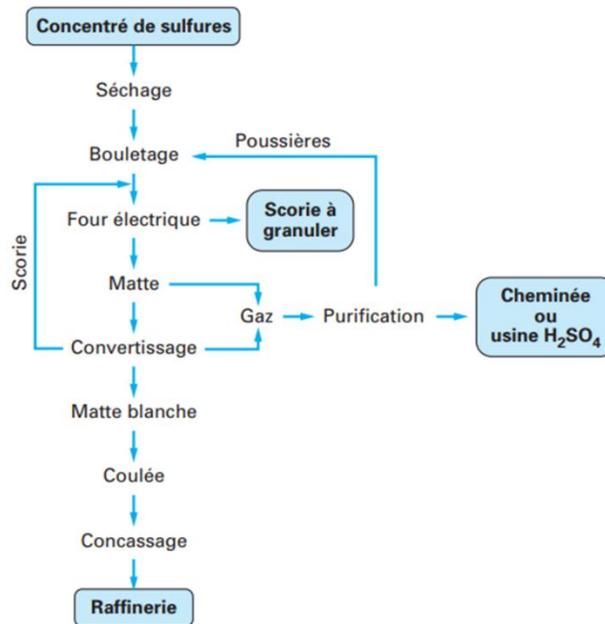


Figure 3 : Principe des opérations de fusion de la mine de platine à Rustenburg<sup>13</sup>

Qu'il s'agisse de concentrés issus de l'industrie métallurgique et minière ou encore des résidus composites, l'hydrométallurgie des platinoïdes se trouve être la voie quasi unique permettant de les séparer (Figure 3). En fonction du résidu que l'on souhaite traiter il est possible d'utiliser différents types de mise en solution<sup>14</sup>, la dissolution par l'eau régale ou par des halogènes dissous dans l'acide chlorhydrique<sup>15</sup>. Cependant, ces méthodes s'avèrent être très peu sélectives on obtient pratiquement toujours une solution contenant un mélange de platinoïdes. Il convient donc de réaliser une séparation des différents éléments les uns des autres.

Il est possible de procéder par une série d'extractions et de cristallisations fractionnées des hexachlorocomplexes. Il s'agit du procédé le plus ancien qui consiste à précipiter par le chlorure d'ammonium, en milieu acide chlorhydrique, le complexe  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ . Après un lavage du précipité par une solution de chlorure d'ammonium, il est possible d'atteindre une pureté supérieure à 99 %. Pour être précipité, l'iridium(III) doit être au préalable oxydé en iridium(IV) à 100 °C ; le palladium va rester à l'état de palladium(II) à cette température. A une température de 20°C le complexe  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  va précipiter lorsqu'on utilise un excès de chlorure d'ammonium. Dans la solution restante, contenant le palladium, on va faire précipiter le complexe  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$  après oxydation au chlore puis ajout d'un excès de chlorure d'ammonium. Il est à noter que ces méthodes sont souvent complétées par un lavage du précipité par une solution de chlorure d'ammonium ce qui permet d'atteindre des puretés supérieures à 99%<sup>16</sup>.

Dans le cas du palladium, il est possible de réaliser une méthode de précipitation se faisant en deux étapes :

- Mise en solution par l'ammoniaque de l'hexachloropalladate pour donner  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  et précipitation en milieu acide du diammine(dichloro)palladium  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ .
- Dissolution du dichlorodiammine de palladium par une solution aqueuse d'ammoniaque pour former le dichlorotétramine de palladium  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  et le reprécipiter par une acidification. Il est également possible d'extraire le dichlorotétramine de palladium par un dialkylsulfure. La réextraction s'opère avec une solution d'ammoniaque. Puis par acidification à  $\text{pH}=1$ , on va faire précipiter directement le complexe  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  de manière très pure.

Une autre méthode de préparation du Pd consiste en la mise en solution par l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) de l'hexachloropalladate pour donner le complexe  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ . En ajoutant du dichlore gazeux et du chlorure d'ammonium on peut obtenir  $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ .

Bien que ces différentes options de recouvrement du palladium à partir des minerais soient maîtrisées et efficaces le cout de celui-ci reste toujours élevé. Si l'on regarde de plus près le marché du palladium, on constate une forte augmentation des prix depuis les dix dernières (Figure 4). Cette augmentation vient du fait que la demande du marché automobile a subi une forte hausse ces dernières années<sup>17</sup>. En effet, ce secteur de l'industrie emploie le palladium dans les convertisseurs catalytiques présents dans les voitures.



Figure 4 : Evolution du marché du palladium au cours des dix dernières années

#### 1.2.4. Autre source de palladium

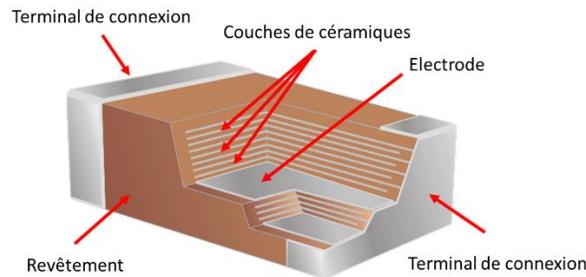
Il est donc très intéressant de se tourner vers une source de palladium autre que celle produite actuellement par l'industrie chimique. Les déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE) peuvent être vus comme une alternative aux sources commerciales de

palladium. En effet, il se trouve que ces déchets possèdent des composants constitués de différents alliages (Tableau 2).

**Tableau 2 : Composition en métaux de déchets électroniques<sup>18</sup>**

Sources	Poids (%)					Poids (ppm)		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
<b>TV</b>	28	10	10	1	0,3	280	20	10
<b>PC</b>	7	20	5	1,5	1	1000	250	110
<b>Téléphone</b>	5	13	1	0,3	0,1	1380	350	210
<b>Carte mère de PC</b>	8	20	2	2	2	2000	1000	50

Dans le cas des cartes électroniques, le palladium (Pd) est utilisé en raison de ses propriétés de conduction et de résistance chimique. Il permet notamment le dépôt sous forme de fines couches de contact. On retrouve souvent le palladium dans des condensateurs multicouches en céramique (MLCC) en alliage avec l'Ag (figure 4). Il compose l'électrode du condensateur qui sera de type PME pour Precious Metals Electrode (électrode à métaux précieux). Il est possible de retrouver des condensateurs plus simples et moins onéreux qui sont composés d'électrodes en nickel. Il s'agit d'un métal moins cher mais il entraîne également des performances (voltage maximum, gamme de capacité) plus faibles. Ce type de condensateur est appelé BME pour Basic Metals Electrode (électrode à métaux de base) (Figure 5).



**Figure 5 : Composition d'un condensateur en céramique multi-couches<sup>19</sup>**

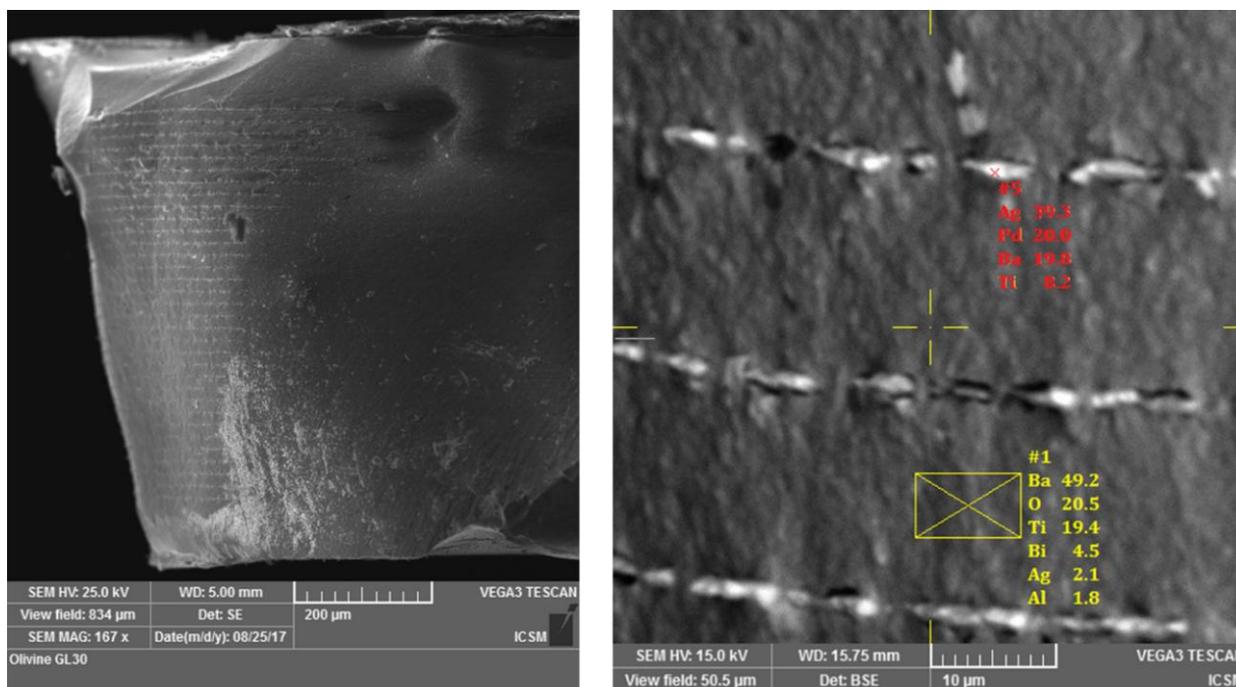


Figure 6 : Coupe d'un condensateur observée par microscope électronique à balayage

L'image ci-dessus correspond à un condensateur en céramique que nous avons coupé en deux à l'aide d'un scalpel puis nous avons réalisé une analyse par microscopie électronique (Figure 6). A faible grossissement la structure en multiples couches du condensateur est bien visible. Les électrodes, organisées sous forme de couches, font environ quelques micromètres d'épaisseur et sont séparées les unes des autres par une couche de céramique de 10 à 20µm d'épaisseur. Ce n'est que grâce à une analyse dispersive en énergie (energy dispersive X-ray spectrometry, EDX), que l'on peut caractériser si le condensateur est de type BME ou PME. Lorsqu'on réalise un grossissement plus important et que l'analyse dispersive en énergie est réalisée, il est possible de voir la composition du condensateur. La céramique est majoritairement composée d'oxyde de baryum et de titane tandis que les électrodes sont quant à elles composées d'un alliage argent/palladium.

#### 1.2.5. Valorisation des déchets électroniques par extraction liquide/liquide

Le Pd est présent dans les déchets électroniques sous forme de métal et/ou d'alliage, et sa récupération par dissolution *via* une attaque à l'acide nitrique suivie de l'extraction sélective du Pd apparaît comme une option pertinente. Au regard des analyses des déchets effectuées, deux stratégies sont possibles :

- La lixiviation sur un résidu de broyage
- La dissolution des composants récupérés sélectivement

### 1.2.5.1. Généralités

L'extraction liquide/liquide correspond à la distribution d'une espèce entre deux phases liquides non-miscibles en contact l'une avec l'autre. Les solutés ont des solubilités différentes suivant le liquide dans lequel ils se trouvent, du fait de la force des interactions entre molécules. Ainsi, dans un système avec deux solvants non-miscibles, les solutés vont se répartir inégalement entre les deux phases (Figure 7)<sup>20</sup>.

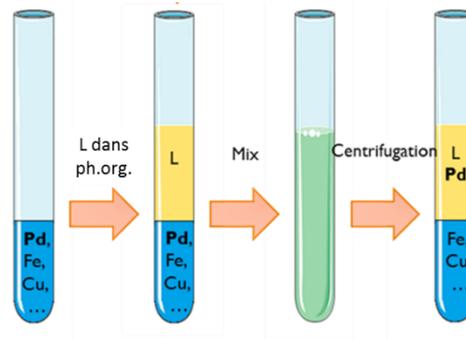
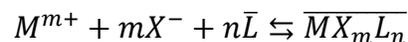


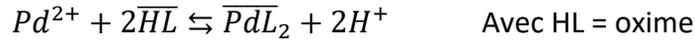
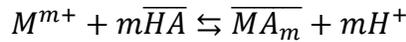
Figure 7 : Séparation d'un métal grâce à l'extraction liquide/liquide

Dans le cas du transfert de cations métalliques, notés  $M^{m+}$ , une molécule extractante liposoluble, notée L (pour « Ligand »), est souvent utilisée. Comme son nom l'indique, l'extractant ou ligand va permettre d'isoler de manière plus ou moins sélective le métal d'intérêt, soit le palladium dans notre cas, des autres métaux initialement présents dans la solution. La plupart des molécules extractantes utilisées possèdent des propriétés amphiphiles. Le plus souvent il s'agit de la partie hydrophile qui est capable de se coordiner au métal. La partie apolaire doit être suffisamment hydrophobe afin d'éviter que le ligand ne passe en phase aqueuse. Ces molécules peuvent donc être comparées à des tensioactifs car elles sont composées d'une « tête » polaire et d'une « queue » hydrophobe qui leur confère des propriétés physico-chimiques particulières. La différence de solubilité entre les tensioactifs « classiques » (hydrosolubles) et ces extractants (liposolubles) provient du rapport volumique entre les parties polaires et apolaires. Plusieurs mécanismes d'extraction ont été mis en évidence<sup>21</sup> :

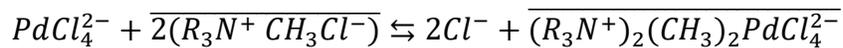
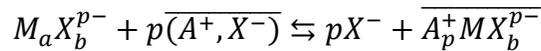
- Le métal est extrait avec ses propres contre-ions par un ligand non chargé comme par exemple un monoamide, un diamide ou même phosphate<sup>22</sup> :



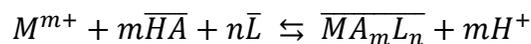
- Par un échange cationique, les extractants acides vont perdre un ou plusieurs protons au profit de la complexation avec le métal, ce qui fait qu'ils sont sensibles au pH<sup>23</sup> :



• Lorsque le ligand est de type cationique et est lié au même contre-ion que le métal, il va se produire un échange anionique. Le ligand va relarguer un contre-ion en phase aqueuse lors de sa complexation au métal<sup>24</sup> :



• Il existe également des systèmes que l'on dit synergiques. Il s'agit de la combinaison des deux premiers systèmes présentés précédemment. Deux extractants différents, vont avoir une meilleure activité extractante lorsqu'ils vont être utilisés ensemble que lorsqu'ils vont être utilisés séparément :



De manière générale, le partage d'un métal entre deux phases va être caractérisé par un coefficient de distribution qui correspond au rapport de la concentration d'un métal en phase organique sur la concentration de ce même métal mais en phase aqueuse :

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}}$$

Dans le cas où plusieurs métaux sont présents dans la solution, il est possible de calculer la sélectivité de l'extractant vis-à-vis des différents métaux :

$$S_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}}$$

### 1.2.5.2. Extraction du palladium en milieu conventionnel

L'extraction liquide/liquide se trouve être la méthode la plus efficace pour cette séparation. Les avantages de celle-ci sont que l'on a une meilleure sélectivité, de hautes puretés des métaux (via des lavages) et de meilleurs rendements (via des extractions multi-étages).

Un grand nombre d'extractants a été développé dans les années 1970 pour les exploitations minières et sont toujours utilisés aujourd'hui. Dans le cas du palladium (II), qui est un acide mou selon le modèle HSAB, les bases molles selon le même modèle seront de meilleurs extractants.

Dans les minerais, la première étape de séparation est la dissolution du minerai dans l'acide (chlorhydrique ou nitrique). Il existe donc deux chimies d'extraction bien différentes pour ces métaux selon le milieu dans lequel ils se trouvent.

### Milieu chlorure :

En milieu chlorure, la chimie du palladium a été très étudiée (Figure 8)<sup>25-27</sup>. Dans des conditions acides (jusqu'à pH=5-6), l'espèce de palladium majoritaire en milieu chlorure est  $\text{PdCl}_4^{2-}$ .

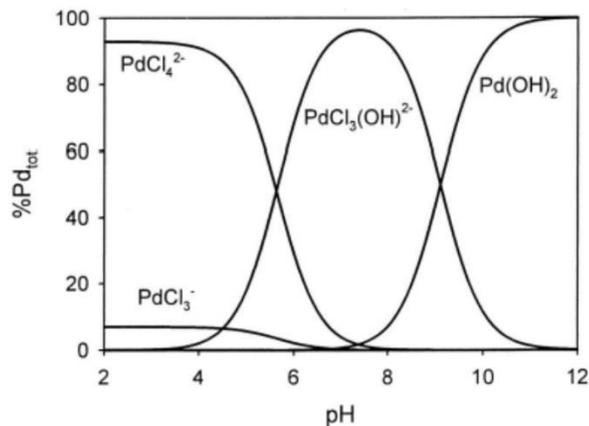


Figure 8 : Spéciation du palladium en milieu chlorure en fonction du pH<sup>26</sup>

Concernant l'extraction du palladium en milieu chlorure de nombreuses molécules extractantes ont été évaluées mais il se trouve que seulement deux sont utilisées dans des procédés industriels. Les deux procédés existants utilisent soit le di-n-octyl-sulfure (DOS) dans le procédé INCO (International Nickel Co.)<sup>28</sup>, soit un oxime dans le cas du procédé MRR (Matthey Rustenberg Refiners)<sup>29</sup>. L'extraction du palladium par le sulfure est lente pour atteindre l'équilibre (plusieurs heures)<sup>30</sup>. Cependant, il a été montré que la présence d'amines tertiaires tels que la trioctylamine (TOA) ou de sels d'ammonium accélère la cinétique d'extraction du métal<sup>31</sup>.

Le problème de cinétique lente est également rencontré dans le cas d'autres extractants tels le diéthylhydroxydodécaneoxime (LIX 63)<sup>32</sup>. Tout comme pour le dihexylsulfure (DHS), il est possible de réduire les durées d'extraction en ajoutant d'autres composés, tels que l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ou le chlorure de N-méthyl-N,N-dioctyl-octan-1-ammonium (Aliquat 336), qui permettent d'augmenter la cinétique du système<sup>33,34</sup>.

Les acides phosphoriques, comme l'acide di-2-éthylhexylthiophosphorique (DEHTPA) sont également utilisés dans des diluants tels que le kérosène ou le toluène<sup>35</sup>. Il s'agit d'une molécule permettant une bonne séparation entre le palladium et le platine avec des temps d'équilibre acceptables (environ une heure).

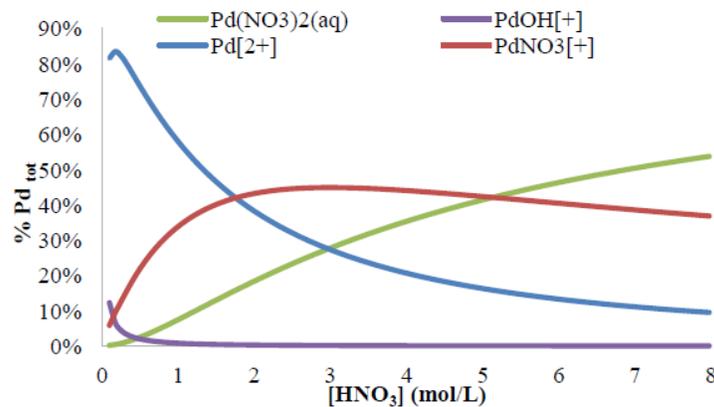
**Milieu nitrate :**

En milieu nitrate la spéciation du palladium est plutôt complexe et a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches à ce jour avec certains résultats discordants (Figure 9). Tout comme en milieu chlorure, le palladium est principalement au degré d'oxydation (+II) et dans une configuration plan-carré en milieu nitrate. De ce fait, on va retrouver quatre ligands se situant dans sa première sphère de coordination. Les équilibres réactionnels en jeu dans ces solutions aqueuses nitriques sont les suivants (Tableau 3) :

**Tableau 3 : Exemple des équilibres réactionnels en milieu nitrique pour le palladium**

	<i>Constante de formation<sup>36,37</sup></i>
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons [Pd(NO_3)(H_2O)_3]^+ + H_2O$	$B_1=1,49$
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2 NO_3^- \rightleftharpoons [Pd(NO_3)_2(H_2O)_2] + 2 H_2O$	$B_2=0,173$
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 3NO_3^- \rightleftharpoons [Pd(NO_3)_3(H_2O)]^- + 3 H_2O$	$B_3=0,22$
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Pd(OH)(H_2O)_3]^+ + H_3O^+$	$K_4=2,2 \cdot 10^{-2}$
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Pd(OH)_2(H_2O)_2] + 2 H_3O^+$	$K_5=4,6 \cdot 10^{-5}$
$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons [Pd(OH)(NO_3)(H_2O)_2] + H_3O^+$	$K_6=0,224$

Globalement, il est possible de tirer des généralités de ces résultats : dans la gamme de concentration en acide nitrique 1-3 M, la possibilité de formation du complexe  $[Pd(NO_3)_3]^-$  peut être écartée. Dans la littérature les trois espèces majoritaires possibles sont  $Pd^{2+}$ ,  $[Pd(NO_3)]^+$  et  $[Pd(NO_3)_2]$ . La concentration de  $[Pd(NO_3)]^+$  resterait relativement stable (toujours sur cette gamme de concentration en acide nitrique) et  $[Pd^{2+}]$  diminuerait au profit de  $[Pd(NO_3)_2]$ .



**Figure 9 : Spéciation du palladium en fonction de la concentration en acide nitrique<sup>38</sup>**

De plus il est à noter qu'il est possible d'observer, au bout de quelques jours, l'apparition d'un précipité noir lorsque le palladium est en solution dans de l'acide nitrique (à partir de 0,1M). Ce précipité correspond à du palladium hydrolysé sous la forme Pd(OH)<sub>2</sub> et a déjà été étudié au sein du laboratoire.

Dans le cadre de notre étude nous avons décidé de travailler en milieu nitrate pour réaliser les différentes extractions du palladium.

### **Etape 1 : l'extraction du palladium**

En milieu nitrate, même si de nombreuses molécules extractantes du palladium ont été étudiées aucune, à notre connaissance, n'est actuellement exploitée pour la récupération sélective de ce métal (Tableau 4).

**Tableau 4 : Exemple d'extractants sélectifs du palladium en milieu nitrique**

<i>Extractant</i>	<i>Diluant</i>	<i>D<sub>Pd</sub> max</i>	<i>[Extractant] (M)</i>
DHS	Dodécane	<10 <sup>3</sup>	0,42
PPh <sub>3</sub>	Chloroforme	20	10 <sup>-2</sup>
S=PPh <sub>3</sub>	Toluène	10	10 <sup>-2</sup>
ABO	Solvesso 100	500	10 <sup>-2</sup>
DTDGA	Dodécane	325	2,5.10 <sup>-3</sup>
DMDPhTDMA	1,2-dichloroethane	20	0,1

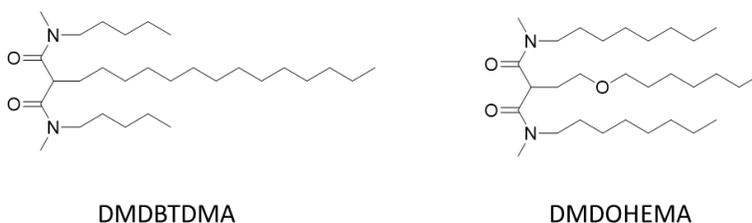
Plus globalement, les dialkylsulfures sont, comme en milieu chlorure, très efficaces. Par exemple, le diheptylsulfure à 0,25M dans le benzène extrait le palladium avec des coefficients de distribution de l'ordre de la centaine et cela dès [HNO<sub>3</sub>]=1M. L'inconvénient est que le temps d'équilibre est atteint après 8-10 heures. Le DHS permet d'atteindre D=105 pour une concentration de 0,42M (10%<sub>vol</sub>) dans le dodécane, pour [HNO<sub>3</sub>]=0,1-6M. Grâce à l'ajout de chaînes fluorées asymétriques, en remplacement des chaînes alkyles, il est possible de réduire la cinétique d'extraction pour atteindre l'équilibre en vingt minutes, comparé à 1-3 heures avec de simples sulfures dialkylés.

Les oximes sont également utilisées en milieu nitrique. L'α-benzoin-oxime (ABO) dans le Solvesso-100 (un mélange d'hydrocarbures à haute teneur en molécules aromatiques) extrait très rapidement le palladium : l'équilibre est atteint au bout de trente secondes. Quelle que soit la concentration en acide nitrique, comprise entre 0,1 et 6M, presque la totalité du palladium est extraite par 10<sup>-2</sup>M d'extractant.

Les malonamides sont des molécules qui ont été largement étudiées dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires pour la séparation des actinides mineurs et des

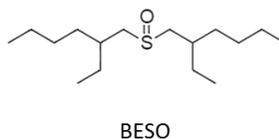
lanthanides. Cependant, certaines études ont également porté sur l'extraction par ces molécules de produits de fission, tels que le palladium, pour résoudre les problèmes liés à sa présence dans ces déchets. Le *N,N,N',N'*-tétra(2-éthylhexyl)-dithiodiglycolamide (DTDGA,) atteint l'équilibre en deux minutes. Il a fait l'objet d'une étude comparative et s'avère être un meilleur extractant que l' $\alpha$ -benzoin-oxime ou même le dihexylsulfure et surtout il est très sélectif du palladium<sup>39,40</sup>. Le DMDBTDMA (diméthyl-dibutyl-tetradécylmalonamide, Figure 10) pouvant être quant à lui synthétisé directement à partir d'intermédiaires industriels, permet une extraction efficace du Pd légèrement plus sélective vis-à-vis du Nd et du Fe<sup>37</sup>. Les travaux effectués par R. Poirot<sup>38</sup> ont démontré l'intérêt d'utiliser le DMDOHEMA (*N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctylhexyloxyethyl malonamide) pour la récupération sélective du Pd en milieu nitrate. C'est d'ailleurs ce même malonamide qui a servi à l'exemplification de la demande de brevet déposée en 2014<sup>41</sup>.

Du point de vue technico-économique, la chaîne hexyléthoxyle nécessitant la préparation spécifique d'un intermédiaire réactionnel, le DMDOHEMA reste un composé onéreux. Le DMDBTDMA pouvant être quant à lui synthétisé directement à partir d'intermédiaires industriels, son coût est moindre et permet une extraction efficace du Pd<sup>42</sup>. Elle s'est d'ailleurs avérée légèrement plus sélective vis-à-vis du Néodyme (Nd). La suite des travaux a donc été effectuée avec le DMDBTDMA, composé qui avait aussi été préparé à l'échelle du kg par Panchim (devenu Inabata) et disponible pour un coût modéré (environ 1500€ les 100g).



**Figure 10 : Exemple de malonamide utilisable pour l'extraction du Pd**

Les Sulfoxydes tels que le bis (2-éthylhexyl) Sulfoxyde (BESO, Figure 11) ou encore le dioctyl Sulfoxyde (DOS), déjà étudiés pour l'extraction d'U, Pu ou même d'Am, se sont trouvés être de bons extractants du Pd. Cependant peu d'études sur leurs complexations avec le Pd ont été réalisées<sup>43</sup>.



**Figure 11 : Exemple de sulfoxyde utilisable pour l'extraction du Pd**

## **Etape 2 : la contre extraction (ou dés extraction) du palladium**

Dans le cadre de l'hydrométallurgie, et de manière plus générale, la dés extraction permet de récupérer le métal précédemment extrait mais également de régénérer la phase organique pour qu'elle puisse être de nouveau employée.

De nombreuses molécules peuvent remplir le rôle d'agent de dés extraction. Il est possible de faire usage de solutions basiques telles que des solutions de soude, d'ammoniaque ou de carbonate de sodium. Il est possible dans certains cas de faire précipiter le métal avec ces solutions. On peut également employer un composé à base de soufre tel que la thiourée, les sels de thiocyanate ou de thiosulfate. Etant des bases molles, selon le modèle HSAB, elles auront une bonne affinité pour le palladium.

Dans tous les cas présentés, la thiourée se révèle efficace à de faibles concentrations. L'agent de dés extraction peut également être un composé à base de chlorure comme des solutions de chlorures de métaux alcalins, les composés azotés (comme l'hydrazine) et les composés chélatants dérivés de polyacides tels que l'HEDTA (N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N',N'-triacetic acid) ou l'acide oxalique.

De plus la dés extraction est également un bon moyen d'accentuer la sélectivité entre différents cations. En effet, de la même façon qu'il est possible d'extraire sélectivement un composé, il est possible de dés extraire sélectivement. Par exemple, en milieu chlorure, des recherches ont été effectuées sur la co-extraction palladium-platine avec des amines secondaires suivie d'une dés extraction sélective du palladium avec de l'hydrazine.

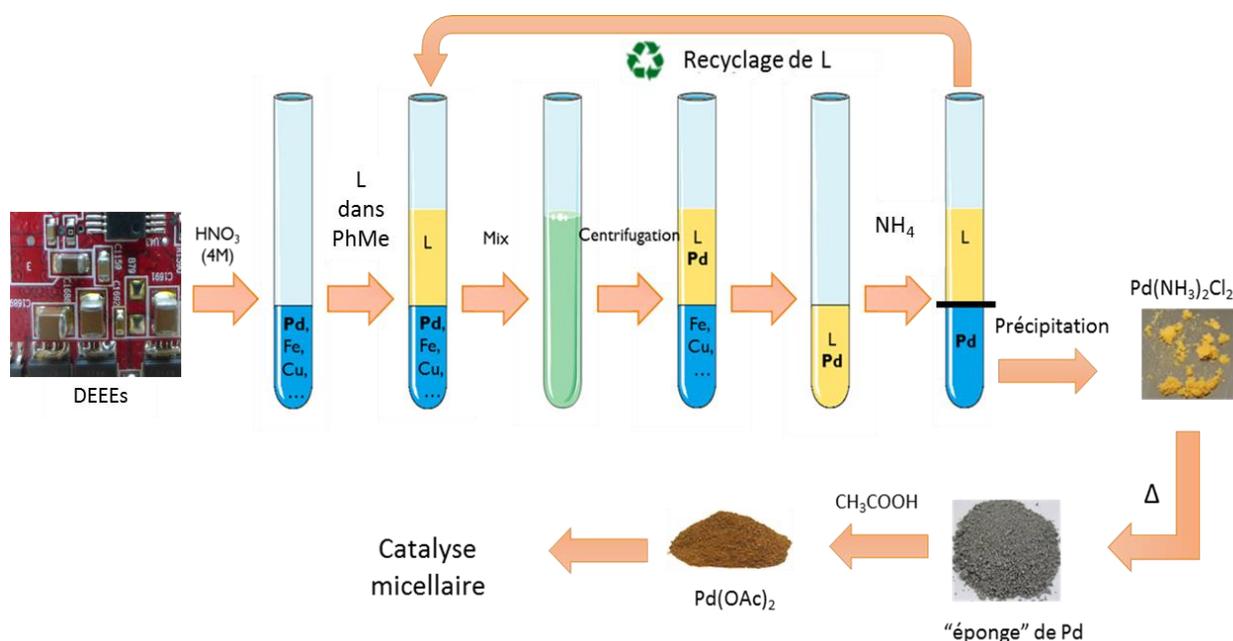
Pour récupérer le palladium des condensateurs, nous avons développé au laboratoire un procédé hydrométallurgique. Dans un premier temps une lixiviation des condensateurs a été réalisée à l'aide d'acide nitrique concentré à 4 M (Tableau 5). La solution obtenue, composée de différents métaux, est ensuite mise en contact avec une solution organique contenant le DMBTDMA qui possède une forte affinité pour le palladium et qui est aussi stable en milieu nitrique concentré<sup>44</sup>.

**Tableau 5 : Composition de solutions obtenues après lixiviation**

Composition des solutions (mg.L <sup>-1</sup> )	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Pd	Sn	Zn
Après lixiviation de condensateurs non-magnétique	205-968	0-4	0-135	5-41	59-300	38-193	2-24	<LQ
Après dissolution des composants magnétiques restants	1	2500	2650	3500	700	<LQ	5	<LQ

Malgré la présence d'autres métaux dans les solutions de lixiviations (Cu, Ag, Pb, ...), le DMBDMDMA est capable d'isoler le Pd de manière assez sélective (Figure 12).

Par la suite, une contre-extraction du palladium est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse de NaCl puis il est possible d'obtenir un sel de palladium (II) en le faisant précipiter avec de l'acide chlorhydrique (6M) sous la forme [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]. Par traitement thermique on peut envisager la transformation de ce sel en « éponge » de palladium<sup>45</sup>. Ainsi, après seulement quelques étapes, le palladium de recyclage rejoint le même chemin industriel que le palladium commercial.



**Figure 12 : Procédé de récupération du palladium à partir de déchets des équipements électriques et électroniques avec L correspondant à un ligand/extractant sélectif du palladium**

### 1.3. Utilisation de tensio-actifs : Preuve de concept

Dans le but d'optimiser et de raccourcir le circuit entre l'étape de récupération du palladium à partir des déchets électroniques et son utilisation en catalyse micellaire, nous avons voulu réaliser directement *in situ* la synthèse de micelles enrichies en palladium grâce à l'introduction de tensioactifs au cours de l'étape de contre-extraction (Figure 13).

Ces phases micellaires permettront donc d'introduire directement une nouvelle source de Pd pour la catalyse tout en minimisant le nombre total d'étapes du procédé de récupération du Pd.

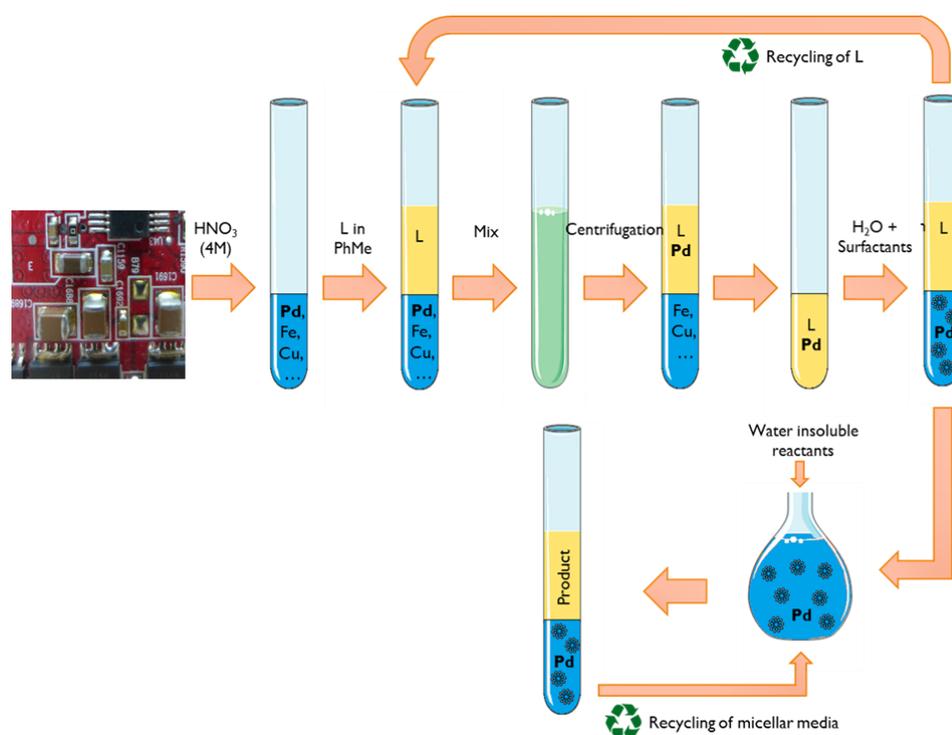
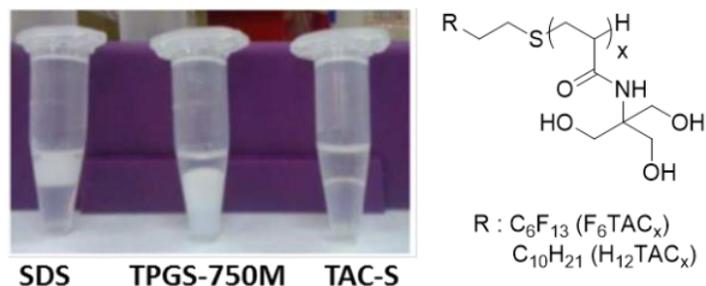


Figure 13 : Des déchets électroniques à la catalyse micellaire grâce aux tensioactifs

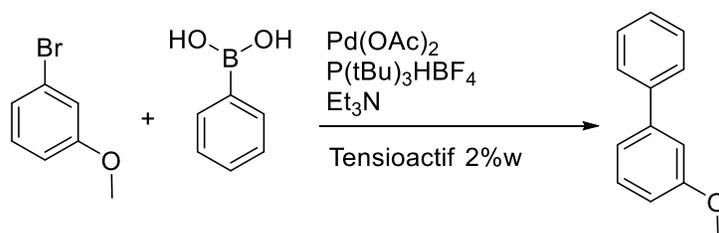
Dans un premier temps, nous nous sommes tournés vers des tensioactifs commerciaux déjà largement employés en catalyse micellaire tels que le D- $\alpha$ -Tocophérol methoxypolyethylene glycol 750 succinate (TPGS-750M)<sup>46</sup> et le sodium dodecyl sulfate (SDS). Cependant, dans notre cas leur emploi au cours de l'étape d'extraction liquide/liquide conduit à l'apparition d'une émulsion en phase organique, dans le cas du SDS, ou en phase aqueuse, pour le TPGS-750-M, et ce même en l'absence de palladium. Ces émulsions rendent inutilisables les phases aqueuses ainsi obtenues pour la suite du processus.



**Figure 14 : Essais d'extractions liquide/liquide avec différents tensioactifs utilisés en catalyse micellaire**

C'est pourquoi nous avons trouvé une alternative aux tensioactifs commerciaux grâce aux tensioactifs F- ou H-TAC (TrisAcrylamide) développés dans l'équipe Chimie Bioorganique et Systèmes Amphiphiles (CBSA) de l'Université d'Avignon<sup>47</sup>.

En effet, ces tensioactifs ont la particularité de ne pas former d'émulsions lors de l'étape d'extraction liquide/liquide (Figure 14) contrairement aux tensioactifs couramment employés en catalyse micellaire<sup>48</sup>.



**Figure 15 : Réaction de Suzuki réalisée en conditions micellaires avec du palladium commercial [Pd(OAc)<sub>2</sub>]**

Grâce à une collaboration avec l'équipe de F. Bihel de l'Université de Strasbourg (UMR-72000), l'activité catalytique des tensioactifs a pu être étudiée. Lorsqu'on substitue les tensioactifs commerciaux, classiquement employés en catalyse micellaire (Figure 15)<sup>6</sup>, par les tensioactifs de type TAC on constate toujours une bonne activité catalytique (Tableau 6).

**Tableau 6 : Performances des différents tensioactifs employé pour la catalyse micellaire avec du palladium**

<i>Tensioactifs (2%<sub>w</sub>)</i>	<i>Source de Pd</i>	<i>Rendement (%)</i>
<i>TPGS-750-M</i>	$Pd(OAc)_2$	95
<i>H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub></i>	$Pd(OAc)_2$	85
<i>F<sub>6</sub>TAC<sub>7</sub></i>	$Pd(OAc)_2$	85

Les tensioactifs, développés au sein de l'équipe CBSA, sont donc des outils de choix. En effet, ils peuvent être employés pour la catalyse micellaire ainsi que pour la récupération du Pd contrairement aux tensioactifs commerciaux testés.

#### 1.4. Objectifs de la thèse, stratégie abordée

Lors de ces travaux de thèse, trois points ont été abordés :

- La compréhension des mécanismes d'extraction du Pd lorsque des tensioactifs sont utilisés.
- La production de solutions micellaires enrichies en Pd.
- L'utilisation de ces solutions pour réaliser des réactions de couplage pallado-catalysé.

Dans un premier temps, nous avons étudié et caractérisé des tensioactifs de type télomère (les H/F-TACs) déjà employés et synthétisés par l'équipe CBSA. En parallèle de cela une autre famille de tensioactifs appelée « Dendri-TACs » récemment développée par l'équipe (figure 12) a été étudiée pour ces mêmes objectifs. Comme leurs homologues télomères de type H- ou F-TAC, les tensioactifs Dendri-TAC possèdent une chaîne hydrophobe hydro- ou fluorocarbonée. Cependant ils diffèrent de ces derniers par la nature arborescente de leur tête polaire. En fonction de la nature de la chaîne hydrophobe hydro- (H) ou fluorocarbonée (F) et de l'arborescence (AB<sub>1</sub> ou AB<sub>3</sub>) de l'espaceur central, sur lequel sont greffées les têtes polaires des tensioactifs, les propriétés physicochimiques de ceux-ci vont être grandement modifiées (Figure 16). Cette nouvelle famille de tensioactifs permet donc d'augmenter le nombre d'outils employables pour réaliser les différents objectifs de la thèse.

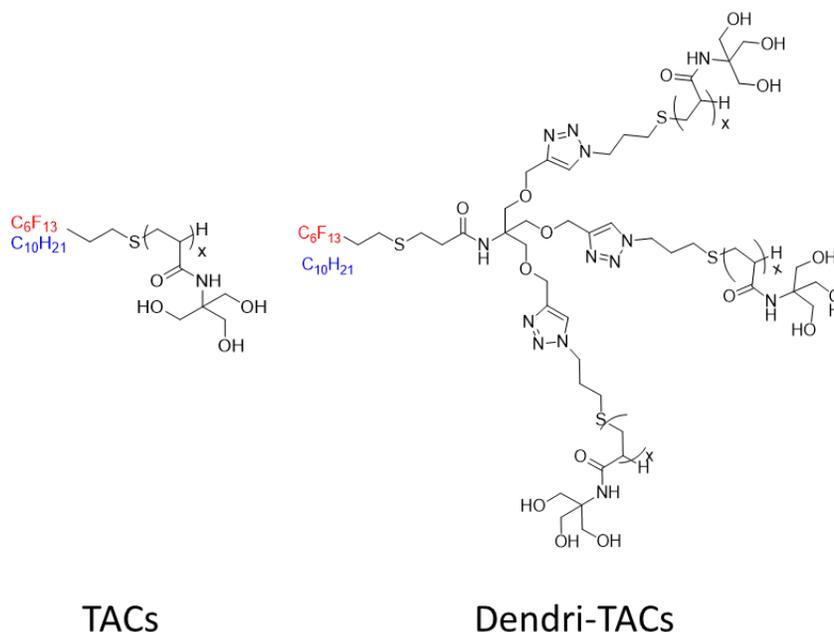


Figure 16: Tensioactifs de type H/F-TACs et Dendri-TACs développés par l'Université d'Avignon.

Suite à cela, la récupération de palladium grâce aux différents tensioactifs (TACs et Dendri-TACs) a été étudiée avec différents ligands extractants (malonamides et sulfoxydes). Ces études ont permis d'optimiser mais également de mieux comprendre les mécanismes d'extraction. Notamment l'impact, sur la récupération du Pd, des différents paramètres tels que la concentration en acide dans la phase aqueuse, le rapport entre les différentes phases et la concentration initiale en Pd.

La localisation du Pd au sein de l'assemblage a également pu être déterminée grâce à différentes études structurales utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la microscopie électronique à transmission (MET). De plus, nous avons pu mettre en évidence deux mécanismes de contre-extraction du palladium dépendants du ligand utilisé lors de l'extraction du palladium (malonamide et sulfoxyde).

Puis pour finir, l'activité des phases micellaires enrichies en Pd a été étudiée. Pour cela deux réactions de couplage ont été étudiées, le couplage de Suzuki-Miyaura et celui de Buchwald-Hartwig.



## **2. Chapitre II**

# Synthèse des tensioactifs et caractérisation de leurs assemblages



## 2.1. Les systèmes amphiphiles

### 2.1.1. Généralités

Les tensioactifs sont des molécules organiques qui, lorsqu'elles sont dissoutes à faible concentration dans un solvant, ont la propriété de s'adsorber aux interfaces, altérant ainsi les propriétés physiques de ces interfaces. Plus communément, le terme interface désigne la délimitation entre deux liquides, un liquide et un gaz, un liquide et un solide ou bien un solide et un gaz ; dans le dernier cas le terme « surface » peut être utilisé. Ce phénomène d'adsorption peut être attribué à la nature du solvant ainsi qu'à la structure chimique des tensioactifs. En effet, les tensioactifs ont la particularité de combiner au sein de la même molécule un groupement hydrophile et un autre groupement hydrophobe, ces molécules sont dites amphiphiles (Figure 17).

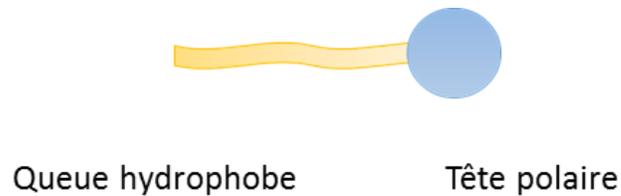
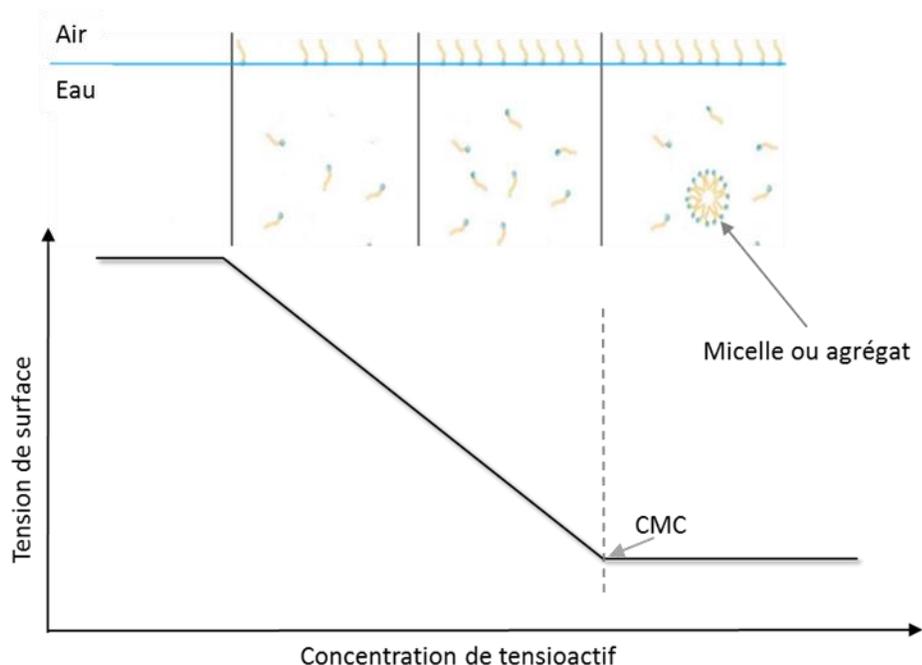


Figure 17 : Schéma général d'un tensioactif

Un tensioactif est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (apolaire) et l'autre hydrophile (polaire).

Au-delà d'une concentration définie, appelée concentration micellaire critique (CMC), une micellisation ou agrégation a lieu<sup>49</sup>. Au niveau de la CMC, l'interface atteint une couverture quasi maximale et, pour minimiser davantage l'énergie libre du système, les molécules de tensioactif commencent à s'agréger dans la solution. Au-dessus de la CMC, le système peut se décomposer en une couche monomoléculaire adsorbée, en monomères libres et en tensioactifs micellisés dans la phase, ces trois états étant en équilibre. Au-dessous de la CMC, l'adsorption correspond à un équilibre dynamique entre des molécules de tensioactif arrivant et quittant continuellement la surface (Figure 18).



**Figure 18 : Organisation des tensioactifs et modification de la tension de surface en fonction de la concentration**

Ce phénomène d'auto-association est dit de type entropique. Il n'est pas dû à une attraction entre les molécules polaires, mais plutôt à la structure particulière de l'eau et aux modifications de cette structure au voisinage des parties apolaires des tensioactifs. La solubilisation d'une molécule non polaire entraîne une diminution de son entropie standard. De plus, les contacts eau-groupements non polaires diminuent l'agitation des molécules d'eau qui adoptent une structure ordonnée aux interfaces, ce qui est énergétiquement défavorable. La réduction de l'entropie standard de l'eau est minimisée lorsque les molécules non polaires s'associent. Bien que cette association s'accompagne d'une diminution de leur entropie propre, elle permet à l'eau de retrouver une conformation de basse énergie, ce qui est thermodynamiquement plus favorable. Ce phénomène est appelé « effet hydrophobe »

Il est à noter qu'il existe de nombreux facteurs qui peuvent modifier la valeur de la CMC d'un tensioactif. La nature des parties hydrophile et hydrophobe qui le composent joue sur sa balance hydrophile-lipophile (HLB). De ce fait, elle joue un rôle important sur la CMC et sur la polarité globale du tensioactif<sup>50</sup> :

➤ **La partie hydrophobe**

Dans le cas d'une série de tensioactifs ayant une tête polaire identique, la CMC va tendre à diminuer lorsque la longueur de la chaîne hydrophobe va augmenter. Dans le cas d'un tensioactif non-ionique, cet effet est exacerbé<sup>51</sup>. La CMC va vers un minimum pour les chaînes contenant plus de 18 atomes de carbone où la variation de sa valeur devient quasi-nulle et ce, en

raison d'un phénomène d'enroulement des chaînes longues. De plus, la nature même de la chaîne hydrophobe a un impact sur la CMC. En effet, un tensioactif possédant une chaîne fluorocarbonée a une CMC beaucoup plus faible qu'un tensioactif avec une chaîne hydrocarbonée de même longueur.

➤ **La partie hydrophile**

Le groupe hydrophile définit la plupart du temps la classe à laquelle le tensioactif appartient. Il s'agit d'une donnée importante car, à chaîne équivalente, la CMC des tensioactifs ioniques est généralement plus élevée par rapport à celle des tensioactifs non-ioniques, avec des concentrations micellaires critiques respectives de l'ordre de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

➤ **La nature du contre-ion**

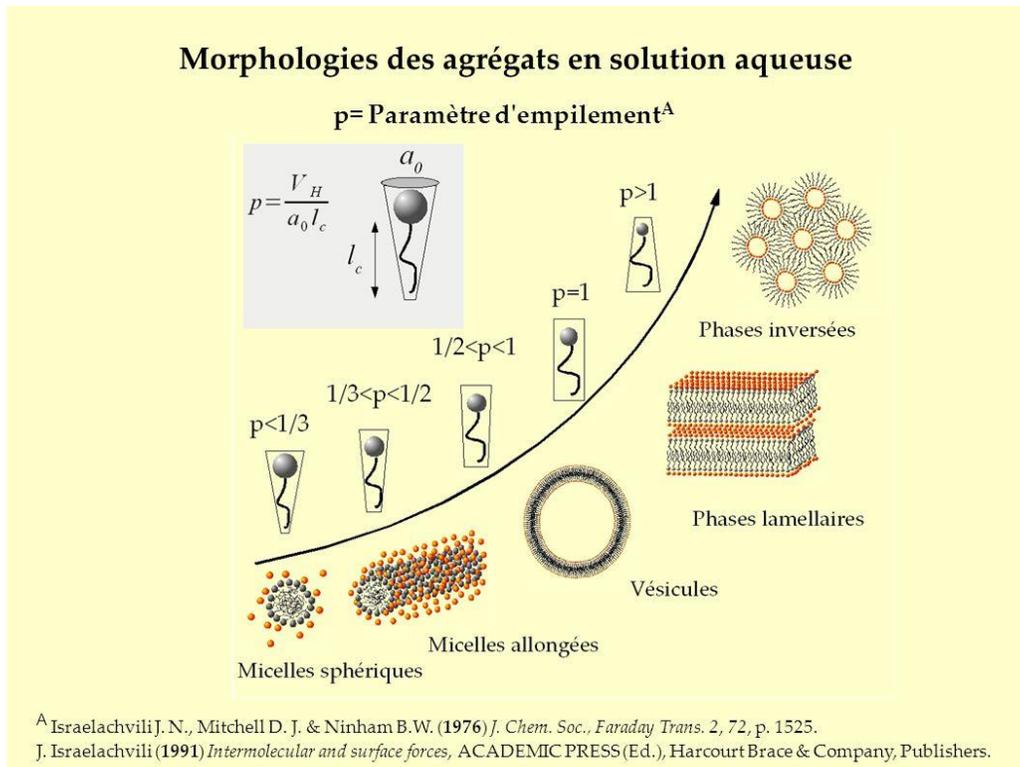
Dans le cas des tensioactifs de type ionique la distance entre la tête polaire et le contre-ion a également son importance. Plus le nombre de charge et la polarisabilité sont élevés, et plus la liaison ionique créée va être forte. Cela va écranter la charge du tensioactif et diminuer les répulsions électrostatiques ce qui entraîne la baisse de la valeur de la CMC<sup>52</sup>.

### 2.1.2. Assemblages des tensioactifs en milieu aqueux

Même si l'organisation des tensioactifs dans l'eau est un phénomène favorable du point de vue de l'entropie globale du système, la forme que vont prendre ces objets dépendra de la structure même de la molécule, et plus particulièrement de son volume. En 1976, Israelachvili *et al.* ont proposé un modèle permettant de prévoir la structure supramoléculaire des assemblages à partir d'un paramètre, appelé paramètre d'empilement  $p$ <sup>53</sup>:

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

Où  $v$  est le volume occupé par la chaîne hydrophobe,  $l_c$  sa longueur maximale et  $a_0$  la surface maximale occupée par la partie hydrophile (Figure 19).



**Figure 19 : Impact du paramètre p sur l'auto-assemblage des tensioactifs**

Ces différents assemblages peuvent être caractérisés par différents paramètres tels que :

- La forme
- La taille de l'assemblage avec le rayon hydrodynamique ( $R_H$ ) et le rayon de giration ( $R_G$ )
- Le nombre d'agrégation ( $N_{ag}$ )

De plus, lorsque leur concentration aqueuse dépasse environ 40%<sub>pooids</sub>, ils auront tendance à former des phases cristallines liquides (ou mésophases lyotropes). Ces systèmes correspondent à une agrégation étendue de molécules de tensioactif en grandes structures organisées.

En raison de ces différentes propriétés et de la diversité des structures qu'ils sont capables de former, les tensioactifs trouvent des applications dans de nombreux processus industriels, comme agents émulsifiants, mouillants, moussants, détergents...<sup>54-57</sup>.

Grâce à une grande variété au niveau de la structure de ces tensioactifs et de la synergie offerte par des systèmes de tensioactifs mixtes, il est possible de comprendre l'intérêt croissant pour les études fondamentales et les applications pratiques.

Ces différents paramètres peuvent être déterminés par différentes techniques d'analyse de la lumière telle que la diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou bien la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS).

### 2.1.3. Classification et applications des tensioactifs

#### 2.1.3.1. Les différents types de tensioactifs

Les tensioactifs sont caractérisés par leur partie hydrophobe et leur partie hydrophile. Il est à noter qu'il existe de nombreuses structures possibles pour ces deux parties.

La tête polaire peut être neutre ou chargée (positivement ou négativement), de petite taille ou bien même de type polymère. La queue hydrophobe quant à elle est de manière plus générale une chaîne hydrocarbonée, simple ou double, mais peut également être fluorocarbonée, en partie ou entièrement (cas des perfluorocarbures), ou bien même contenir des groupements aromatiques. De manière plus générale, les tensioactifs peuvent être classés en trois catégories (Tableau 7-Tableau 8) :

- Les ioniques, anioniques ou cationiques, qui une fois en solution se dissocient en deux espèces chargées de manière opposée (le tensioactif ionique ainsi que son contre ion).
- Les non ioniques, composés par un groupement fortement polaire, comme par exemple un polyoxyéthylène (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sup>58</sup>.
- Les zwitterioniques, qui sont composés à la fois d'un groupement chargé négativement et d'un autre groupement chargé positivement<sup>59</sup>.

**Tableau 7 : Exemples de groupements hydrophiles composant les tensioactifs commercialement disponibles**

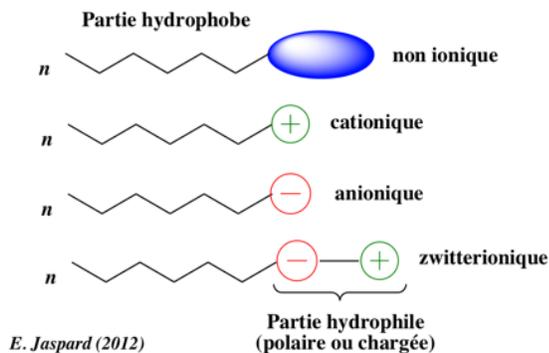
Classe	Structure générale
Sulfonate	R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Sulfate	R-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Carboxylate	R-COO <sup>-</sup>
Phosphate	R-OPO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ammonium	R <sub>x</sub> H <sub>y</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (x=1-3, y=4-x)
Bétaïnes	RN <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>
Sulfobétaïnes	RN <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Polyoxyéthylène	R-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH
Polyols	Ethylène glycol, Glycérol, Sucrose
Polypeptides	R-NH-CHR'-CO-NH-CHR''-...-CO <sub>2</sub> H

**Tableau 8 : Exemples de groupements hydrophobes composant les tensioactifs commercialement disponibles**

Groupement	Structure générale
Acides gras naturels	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-R}$
Oléfines	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH-R}$
Alkylbenzènes	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{-}$  $\text{-R}$
Alkylphénols	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{-}$  $\text{-O-R}$
Fluorocarboné	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{-R}$
Silicones	$\text{CH}_3\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_n\text{-R}$

Avec la recherche continue d'amélioration des propriétés des tensioactifs, de nouvelles structures ont récemment vu le jour, présentant des interactions synergiques intéressantes ou des propriétés de surface et d'agrégation améliorées (Figure 20). Ces nouveaux tensioactifs ont suscité beaucoup d'intérêt et incluent notamment :

- Les catanioniques, composés d'un mélange équimolaire de tensioactifs cationiques et anioniques (pas de contre ions métalliques)<sup>60</sup>.
- Les bolaformes, composés de deux têtes polaires ioniques reliées l'une à l'autre par un bras espaceur<sup>61</sup>.
- Les tensioactifs gemini, composés de deux tensioactifs identiques qui sont reliés par un espaceur proche ou au niveau des têtes polaires<sup>62</sup>.
- Les tensioactifs polymères qui sont des polymères possédant des propriétés tensioactives.
- Les tensioactifs polymérisables qui possèdent un groupement polymérisable<sup>63</sup>.



**Figure 20 : Représentation générale de tensioactifs**

Une autre force motrice importante de cette recherche est la nécessité d'améliorer la biodégradabilité des tensioactifs. En particulier concernant les produits cosmétiques et les détergents ménagers, les réglementations exigent que chaque composant présent dans la formulation possède une biodégradabilité élevée et soit non-toxique.

### **2.1.3.2. L'utilisation et le développement des tensioactifs**

Les tensioactifs peuvent provenir de sources naturelles ou synthétiques. La première catégorie comprend les amphiphiles naturels tels que les lipides, qui sont des tensioactifs à base de glycérol et sont des composants vitaux constituant les membranes cellulaires. Ce groupe comprend également les "savons", premiers agents de surface reconnus. On trouve des traces d'utilisation des savons depuis l'époque de l'ancienne Egypte<sup>64</sup>. En effet, les égyptiens se sont rendu compte qu'en combinant des huiles animales et végétales avec des sels alcalins il se formait un matériau semblable à un savon. Ce matériau fût par la suite utilisé pour traiter les maladies de la peau, ainsi que pour l'hygiène corporelle. Du VIIe au début du XXe siècle, les savons sont restés la seule source de détergents naturels, et de plus en plus de variétés sont désormais disponibles pour le rasage ou encore le lavage. C'est en 1916, en réponse à une pénurie de matières premières pour la fabrication de savon liée à la Première Guerre mondiale, que le premier détergent synthétique fut développé en Allemagne. Connus aujourd'hui simplement sous le nom de détergents, les détergents synthétiques sont des produits de lavage et de nettoyage obtenus à partir de diverses matières premières.

De nos jours, les tensioactifs synthétiques sont des composants essentiels dans de nombreux procédés et formulations industriels. Selon la nature chimique précise du produit, les propriétés d'émulsification (formation de mélanges eau/huile), de détergences et de formation de mousse, par exemple, peuvent être diverses. Le nombre et la disposition des groupes hydrocarbonés ainsi que la nature et la position des groupes hydrophiles vont déterminer les propriétés tensioactives de la molécule. Par exemple, passer d'une chaîne hydrocarbonée en C<sub>12</sub> à une en C<sub>20</sub> permet d'obtenir une meilleure détergence tandis que le mouillage et la formation de mousse quant à eux sont bien meilleurs avec des chaînes plus courtes.

Parmi les différentes classes de tensioactifs, les anioniques sont les plus utilisés, principalement en raison de la facilité et du faible coût de fabrication. Ils contiennent une tête chargée négativement, comme cité précédemment tel que des carboxylates (-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), des sulfates (-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou bien des sulfonates (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). On les retrouve principalement dans les produits cosmétiques, les émulsifiants et les savons.

Les tensioactifs cationiques ont des têtes chargées positivement comme par exemple l'ion triméthylammonium (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>) et sont principalement utilisés dans des applications liées à leur

absorption sur des surfaces. Celles-ci sont généralement chargées négativement (par exemple, un métal, des plastiques, des minéraux, des fibres, des poils et des membranes cellulaires) de manière à pouvoir être modifiées lors du traitement avec les tensioactifs cationiques. Ils sont donc utilisés comme agents anticorrosifs et antistatiques, assouplissants, revitalisants et bactéricides.

Les non-ioniques contiennent des groupes ayant une forte affinité pour l'eau en raison de fortes interactions dipôle-dipôle résultant des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau environnantes, les éthoxylates  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  peuvent être cités comme exemples. Un avantage par rapport aux tensioactifs ioniques est que la longueur des groupes hydrophiles et hydrophobes peut être modifiée pour obtenir une efficacité maximale d'utilisation. Ils trouvent des applications dans les détergents et les émulsifiants à basse température.

Les zwitterioniques constituent la plus petite classe de tensioactifs en raison de leur coût de fabrication souvent élevé. Cependant, ils se caractérisent par d'excellentes propriétés dermatologiques et une compatibilité cutanée. De plus, en raison de leurs faibles propriétés irritantes pour les yeux et la peau, ils sont couramment utilisés dans les shampoings et les produits cosmétiques.

Dans le cadre des travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse, deux familles de tensioactifs non ioniques ont été étudiées. Dans un premier temps nous avons travaillé avec des tensioactifs de types oligomère appelés « télomères », développés et largement utilisés au sein de l'équipe CBSA. C'est avec cette première classe de tensioactifs que nous avons réalisé la preuve de concept consistant à produire une phase aqueuse micellaire contenant du palladium issu du recyclage de déchets électroniques et à l'utiliser directement en catalyse. Dans le but de comprendre les différents phénomènes mis en jeu lors de l'étape d'extraction et de la catalyse, nous avons également travaillé avec une autre famille de tensioactifs baptisés « DendriTAC » de structure dendronique. Ces derniers tensioactifs ont la particularité d'avoir une structure beaucoup plus modulable que celle de leurs homologues télomères ce qui est intéressant pour des études de relation structure-activité plus complètes. En variant la longueur et la nature de la chaîne, hydrocarbonée ou fluorée, la nature et la taille de la tête par variation de l'arborescence, nous pouvons moduler la taille et la forme de l'assemblage micellaire et déterminer si ces paramètres influencent le taux d'extraction et de récupération du palladium et permettent leur utilisation en catalyse micellaire.

## 2.2. Les tensioactifs de type télomère

### 2.2.1. Historique des télomères du THAM

L'équipe CBSA de l'université d'Avignon, développe des tensioactifs de structure variée. L'équipe est reconnue depuis plusieurs années pour ses travaux sur la synthèse de tensioactifs fluorés et hémifluorés, non détergents, utilisables dans des applications variées allant de la stabilisation des protéines membranaires dans leur état natif<sup>65</sup>, à la vectorisation de principes actifs (anticancéreux<sup>47</sup>, inhibiteurs d'angiogenèse<sup>58</sup>, anti-oxydants<sup>66</sup>) ou plus récemment à la conception de nanoémulsions théranostiques<sup>67</sup>. La structure de ces tensioactifs est similaire à celles des détergents classiques, hormis la présence d'un nombre variable d'atomes de fluor sur la partie hydrophobe. Les chaînes hydrocarbonées et fluorocarbonées étant faiblement miscibles entre elles<sup>68</sup>, l'incorporation d'un segment fluoré dans la chaîne hydrophobe d'un tensioactif lui apporte un caractère également lipophile et fluorophile.

Parmi les différents tensioactifs développés par l'équipe, notre choix s'est porté sur les tensioactifs de types TAC. Il s'agit d'une famille de tensioactifs dont la synthèse aisée permet d'aboutir en un nombre limité d'étapes à des quantités de produits de l'ordre du gramme.

Dans le cas des tensioactifs de type TAC la nature amphiphile de ces molécules vient du fait qu'elles sont composées simultanément de  $n$  motifs Tris, constituant la tête polaire des tensioactifs, ainsi que d'une chaîne hydrocarbonée ou perfluorocarbonée, constituant la queue apolaire des tensioactifs. De manière générale, ces composés sont nommés  $H_xTAC_y$  ou  $F_xTAC_y$  où  $x$  représente le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe et  $y$  le degré de polymérisation du télomère (Figure 21)<sup>69</sup>.

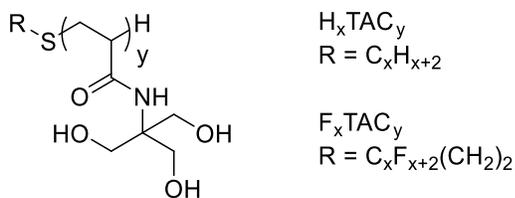


Figure 21 : Structure générale des tensioactifs de type télomères

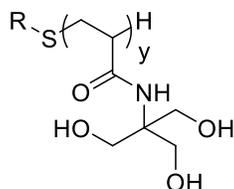
### 2.2.2. Synthèse des H/F-TAC et nomenclature

La synthèse des H/F-TAC est réalisée par une réaction de télomérisation radicalaire qui obéit aux mêmes règles que la polymérisation radicalaire. Elle consiste à réaliser l'auto-condensation d'un monomère insaturé polymérisable nommé THAM (pour Tris(Hydroxyméthyl)AcrylamidoMéthane) en présence d'un initiateur radicalaire, l' AIBN (Azobisisobutyronitrile) dans le cadre de notre étude. Elle se distingue de la polymérisation par

l'arrêt de la croissance des chaînes par une réaction de transfert à une molécule appelée télogène (ou agent de transfert de chaîne). Les produits de la réaction sont ainsi appelés télomères. Ils ont des masses molaires plus faibles que celles des polymères, le nombre de motifs Tris (pour Tris(hydroxy)méthylaminométhane) compris dans la chaîne peut en effet être modulé et l'extrémité de la chaîne est fonctionnalisée par l'introduction du télogène. On peut ainsi modifier la balance hydrophile/lipophile (BHL) de l'oligomère final en le terminant par des motifs hydrophobes (thioalkyles) d'une longueur plus ou moins importante.

Dans notre étude nous avons choisi de travailler avec deux sous-familles de télomères ; à savoir les H-TACs qui sont des télomères ayant une queue hydrophobe hydrocarbonée et les F-TACs qui sont fluorocarbonés. Dans les deux cas, l'impact de la longueur de la chaîne hydrophobe ainsi que le nombre de motifs Tris hydrosolubles sur les propriétés extractantes des solutions micellaires issues de ces télomères ainsi que sur leur potentiel catalytique a été étudié.

Dans plusieurs de ses études B. Lipshutz relie la performance qu'offre un tensioactif, en catalyse, avec la taille de l'auto-assemblage formé par celui-ci. Différents tensioactifs ont été caractérisés dans le but de voir l'impact de la structure du tensioactif sur les propriétés physiques de l'assemblage. Que ce soit dans le cas des télomères fluorés ou bien hydrocarbonés la longueur de la chaîne hydrophobe mais également le degré de polymérisation ont été modulés (Tableau 9).



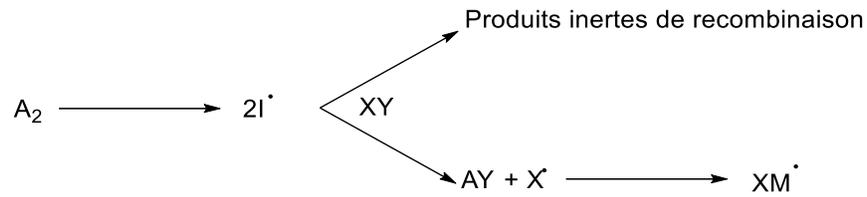
**Tableau 9 : Liste des tensioactifs de type télomères étudiés**

<i>R</i>	<i>Dpn</i>	<i>Nomenclature</i>
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	7	F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	8	F <sub>8</sub> TAC <sub>8</sub>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	16	F <sub>8</sub> TAC <sub>16</sub>
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	8	H <sub>8</sub> TAC <sub>8</sub>
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	9	H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub>
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	16	H <sub>12</sub> TAC <sub>16</sub>

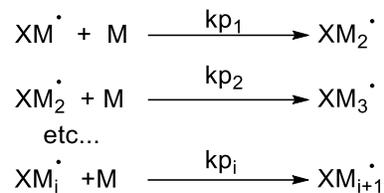
Les différentes étapes de la télomérisation sont décrites ci-dessous :

➤ Etape d'initiation : étape durant laquelle une molécule d'amorceur radicalaire (**A<sub>2</sub>**) se décompose suivant un procédé homolytique pour former deux radicaux. Ces derniers peuvent, soit amorcer la polymérisation du monomère (**M**), soit réagir avec l'agent télogène (**XY**) pour

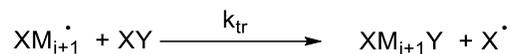
conduire à la formation de nouveaux radicaux libres qui vont alors s'ajouter sur les premières molécules de monomères (Figure 22).



➤ Etape de propagation : étape au cours de laquelle les molécules de monomères s'ajoutent sur le radical ( $XM^\bullet$ ) et contribuent ainsi à la croissance du macro radical formé ( $XM_i^\bullet$ ).



➤ Etape de transfert : Il s'agit de l'arrêt de croissance du macro radical  $XM_{i+1}^\bullet$  qui réagit sur une autre molécule XY présente dans le milieu réactionnel pour former un nouveau radical  $X^\bullet$

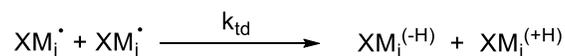


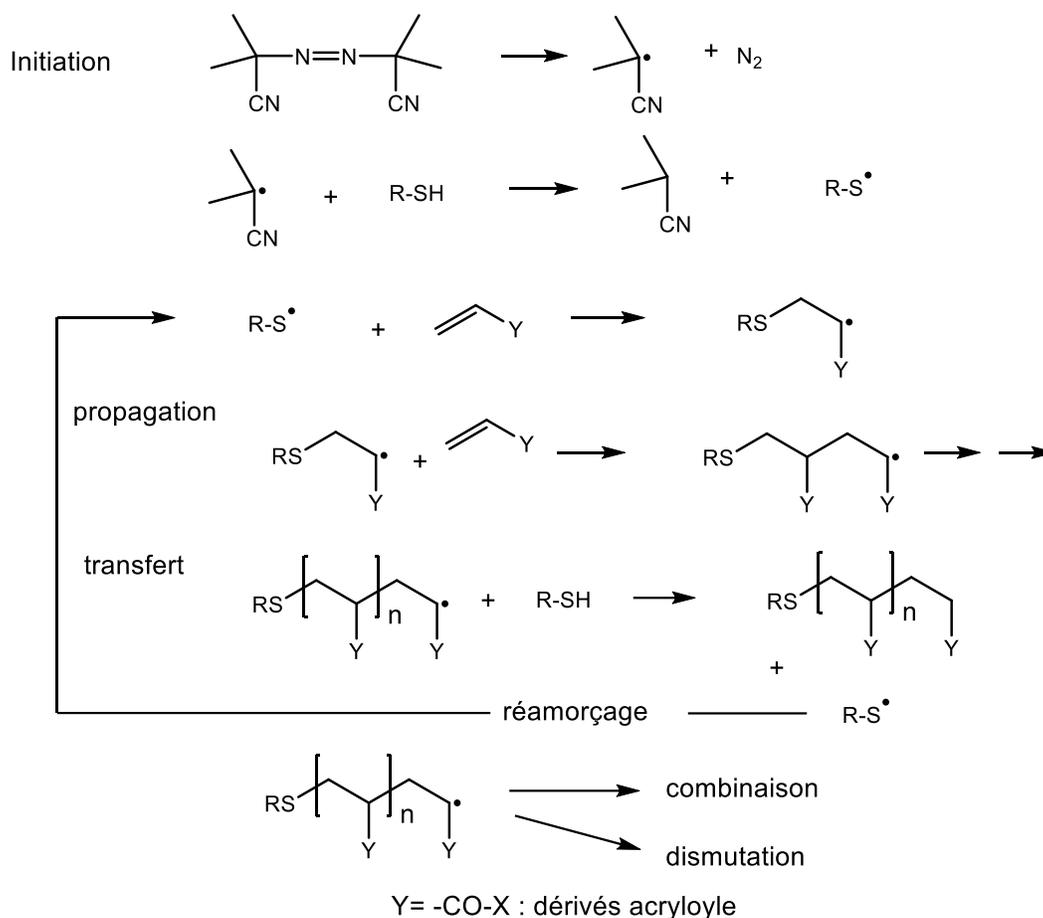
➤ Etape de terminaison : c'est l'étape de disparition des radicaux, ce phénomène pouvant se produire de deux façons différentes qui sont la recombinaison de deux radicaux et la dismutation.

La recombinaison de deux radicaux implique que deux macro radicaux vont réagir l'un avec l'autre pour former une liaison covalente suivant un mécanisme homolytique.



La dismutation correspond à un transfert de protons entre les deux macro radicaux qui conduit à la formation d'une oléfine terminale et d'une chaîne saturée.





**Figure 22 : Mécanisme réactionnel de la télomérisation dans le cas de la synthèse des tensioactifs de type TACs**

Le nombre moyen de répétition du motif Tris, ou plus couramment appelé degré de polymérisation moyen en nombre (Dpn), va dépendre de différents facteurs :

- La constante de transfert de chaîne du monomère au télogène ( $C_T$ ) qui est égale au rapport de la constante de vitesse de transfert ( $k_{tr}$ ) du radical polymère au télogène et de la constante de vitesse de propagation ( $k_p$ ) du monomère.
- Les concentrations respectives en monomère et en télogène. Le degré de polymérisation moyen en nombre de la macromolécule obtenue à l'instant  $t$  est en effet lié aux deux paramètres précédents par la loi de Mayo<sup>70</sup> (lorsque les transferts au solvant, monomère... peuvent être négligés et pour des Dpn généralement supérieurs à 5) :

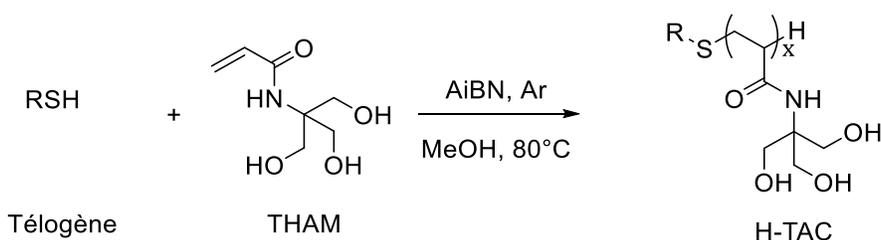
$$\frac{1}{\overline{Dpn}} = C_T \cdot \frac{[\text{Télogène}]}{[\text{Monomère}]} \text{ avec } C_T = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

- A un degré moindre, la concentration en amorceur radicalaire.

Si les conditions expérimentales permettent de maintenir le rapport [Télogène]/[Monomère] constant tout au long de la réaction, la polymolécularité de la macromolécule s'en trouve réduite. D'autre part, lorsque la constante de transfert du monomère au télogène est connue, le Dpn et donc la taille des télomères obtenus, peuvent être maîtrisés à partir des valeurs des concentrations initiales en monomère et en télogène. L'expérience acquise au laboratoire, lors de la télomérisation de différents motifs acrylamide en présence d'alcanethiols ou de perfluoroalcanethiols, a montré que leur constante de transfert vis-à-vis de tels monomères est voisine de 1. Aussi, le Dpn des télomères obtenus à partir du monomère THAM pourra être raisonnablement prévu à partir du rapport des concentrations initiales en monomère et en télogène  $R_0 = [T]_0 / [M]_0$  mises en jeu. De plus, en présence d'agents de transfert de type alcanethiols, on observe une faible polymolécularité des télomères obtenus<sup>71</sup>

De manière générale lorsque le degré de polymérisation est supérieur à 3 alors le tensioactif TAC va être soluble dans l'eau jusqu'à des concentrations de l'ordre de 300 g.L<sup>-1</sup>. De plus, la valeur de la CMC des télomères, fluoro- ou hydrocarbonés, est pratiquement indépendante du volume de la partie hydrophile (degré de polymérisation). En effet, celle-ci est largement influencée par la longueur et la nature de la chaîne hydrophobe. On observe une diminution de la valeur de la CMC lorsque le nombre de carbone de la chaîne augmente<sup>72</sup>.

Expérimentalement la synthèse des télomères du THAM est réalisée de la manière suivante (Figure 23) :



**Figure 23 : Synthèse des télomères**

Le thiol (télogène), l'AiBN ainsi que le THAM sont préalablement solubilisés dans du méthanol. Dans le but d'éliminer l'oxygène présent dans le milieu réactionnel une série de cycles congélation/dégazage/fusion est réalisée. Le milieu réactionnel est par la suite chauffé à 80°C pendant 4h sous agitation. Une fois la réaction terminée (disparition du monomère suivie par CCM), le milieu réactionnel est concentré puis précipité dans de l'éther. Par la suite le précipité est lyophilisé puis purifié par chromatographie d'exclusion de taille (Sephadex®LH20) ce qui permet d'obtenir le télomère désiré avec de très bons rendements (Rdt>90%). Le DPn final est estimé par analyse RMN.

## 2.2.3. Caractérisation

### 2.2.3.1. Détermination du degré de polymérisation

Etant de nature oligomère, il est essentiel de connaître le degré de polymérisation des différents tensioactifs. Le degré de polymérisation nous indique le nombre de motifs Tris hydrosolubles présents sur chaque molécule. Pour déterminer cette donnée il est possible d'utiliser différentes méthodes analytiques tels que la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou encore la spectrométrie de masse. Comme pour les polymères, la synthèse d'un télomère ne permet pas l'obtention d'une unique molécule mais aboutit à un ensemble de molécules caractérisées par un degré de polymérisation moyen. C'est pourquoi la valeur obtenue des différents degrés de polymérisation va donc correspondre à une moyenne en nombre (DPn) des degrés de polymérisation des différentes molécules qui constituent l'échantillon.

Pour les télomères hydrocarbonés le degré de polymérisation est déterminé par RMN  $^1\text{H}$  en comparant l'intégration du signal des protons du méthyle de la chaîne hydrophobe (à 0,85 ppm dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 3H) avec celle des méthylènes  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  des  $x$  motifs Tris (à 4,2-3,5 ppm dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 6xH). Dans le cas des télomères fluorocarbonés l'estimation du degré de polymérisation est difficile par RMN du proton voire impossible pour les télomères de haut DPn car les signaux des deux groupes méthylène en  $\alpha$  et  $\beta$  du soufre sur la chaîne hydrophobe sont confondus avec ceux des protons de la chaîne polymère. Dans ce cas, l'estimation du DPn est réalisée par RMN du fluor selon la méthode décrite par Astafyeva et al<sup>67</sup>. Brièvement, dans un tube coaxial contenant une concentration constante en trifluoroacétate de sodium (TFA), on introduit un second tube contenant une concentration variable du monoadduit fluorocarboné ( $\text{F}_6\text{TAC}_1$ ) synthétisé à partir du même télomère que le télomère d'intérêt (Figure 24). Par analyse en RMN du fluor, on réalise une droite d'étalonnage représentant la variation du ratio d'intégration du pic du  $\text{CF}_3$  du monoadduit *versus* celui du  $\text{CF}_3$  du sel de TFA en fonction de la concentration en monoadduit (Figure 25).

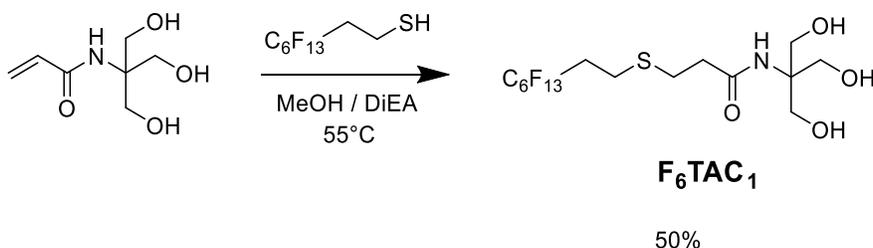


Figure 24 : Synthèse du mono adduit fluoré  $\text{F}_6\text{TAC}_1$

Pour déterminer le degré de polymérisation d'un télomère il suffit de mettre dans le même tube coaxial, un échantillon contenant une quantité connue et précise du télomère d'intérêt et de calculer le ratio d'intégration entre le pic du  $\text{CF}_3$  de la partie télomère du télomère

et celui du sel de TFA. En se reportant à la droite d'étalonnage on peut déduire la concentration molaire de la partie télégène du télomère (et donc la concentration en télomère). Connaissant la masse exacte de télomère dans l'échantillon il est ainsi possible de remonter à sa masse molaire et d'en estimer le Degré de polymérisation.

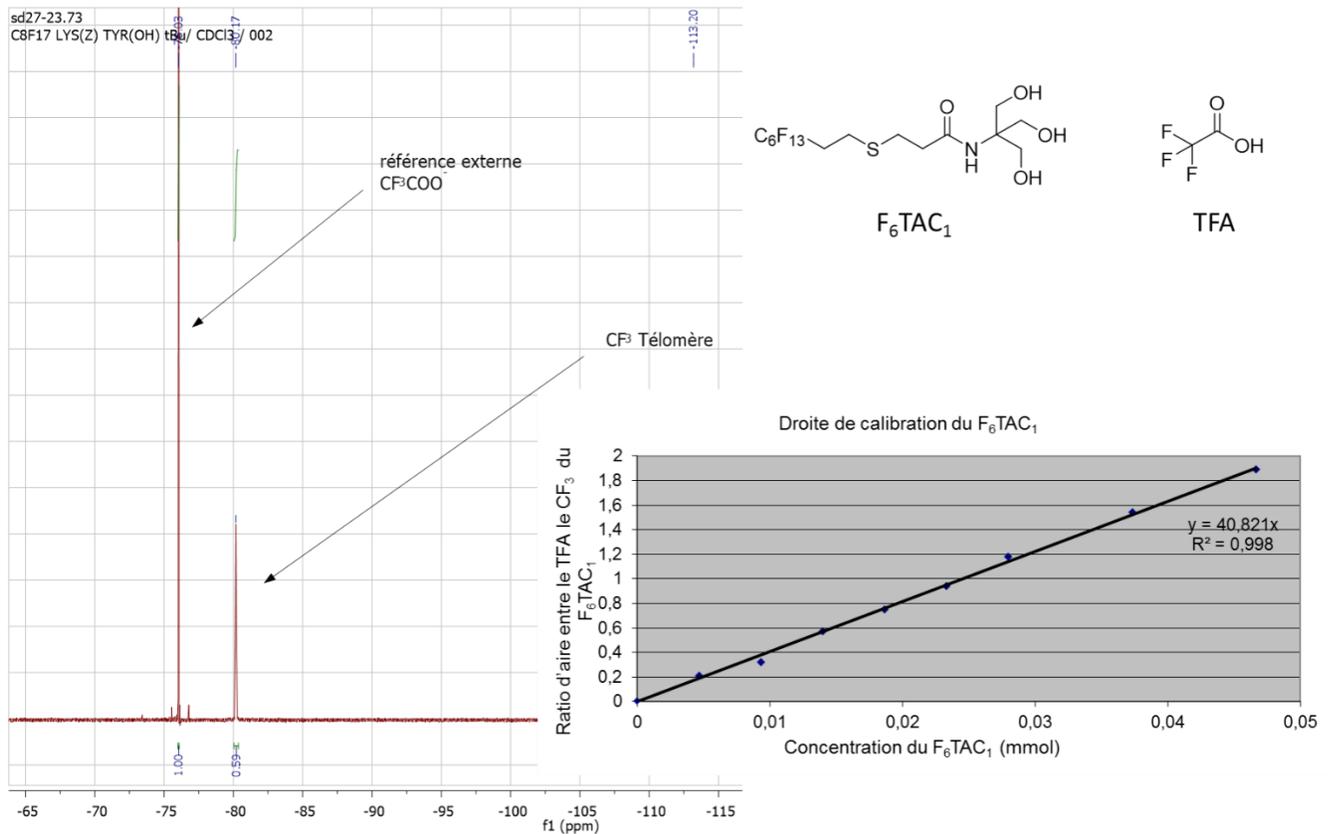


Figure 25 : Détermination du Degré de polymérisation des télomères fluorés

### 2.2.3.2. Analyses des assemblages

#### 2.2.3.2.1. La diffusion dynamique de la lumière :

La diffusion dynamique de la lumière (plus couramment appelée DLS) est une méthode analytique non-invasive qui permet de caractériser l'homogénéité de solutions de particules (polydispersité) et de mesurer la taille des particules de taille nanométrique. Son principe repose sur l'analyse des fluctuations de l'intensité diffusée par les particules en suspension ou en émulsion dans un solvant. En effet, une source lumineuse laser éclaire l'échantillon dans une cellule de mesure. En interagissant avec les particules en solution, la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace (Figure 26).

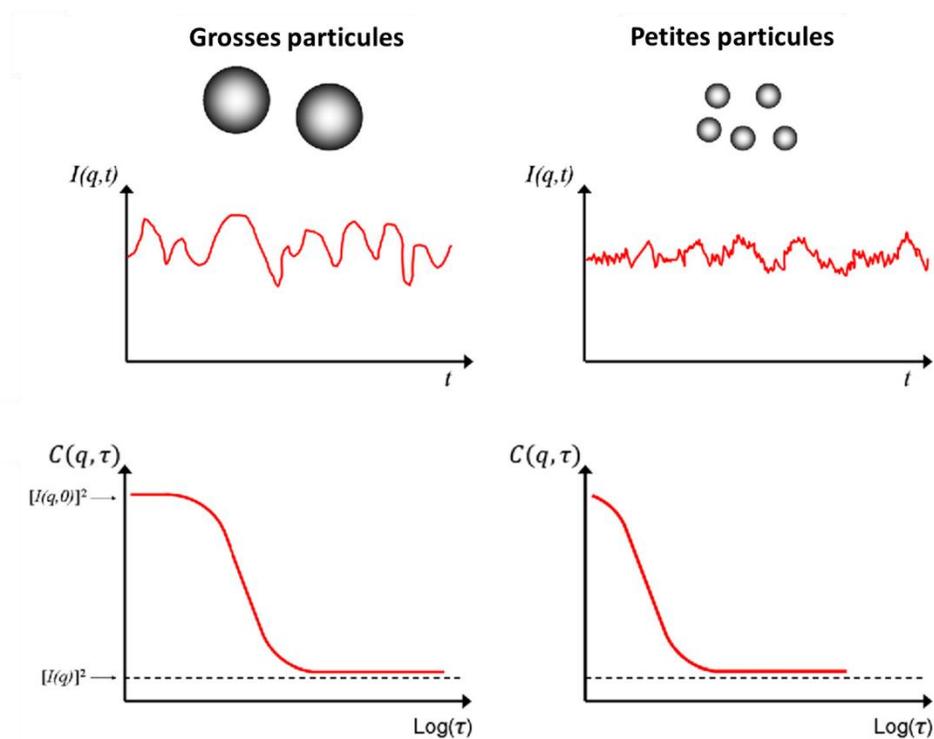


Figure 26 : Détermination de la taille d'une particule en fonction de l'intensité du signal<sup>73</sup>

Le signal diffusé obtenu représente les variations dues au mouvement brownien des particules dans le solvant. Ce signal est ensuite analysé par une fonction d'autocorrélation qui s'obtient suivant l'expression suivante :

$$G(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Dans le cas où la solution analysée est mono-disperse, donc composée d'une seule population, il est possible d'exprimer cette fonction de corrélation par une mono-exponentielle de formule :

$$G(\tau) \approx e^{(-Dt \cdot q^2 \cdot \tau)}$$

L'analyse de cette fonction exponentielle décroissante permet de caractériser la présence d'une ou plusieurs populations mais également de déterminer la taille des différentes particules présentes dans le milieu. En effet, les particules de petites tailles auront une décroissance plus rapide que les particules de taille plus élevée.

Le coefficient  $Dt$  représente la vitesse de déplacement translationnel de la particule et est relié à son rayon hydrodynamique par la relation de Stokes-Einstein suivante :

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

Avec :

- $R_H$ , le rayon hydrodynamique en m
- $Dt$ , le coefficient de diffusion translationnel (mesuré par diffusion dynamique de la lumière) en  $m^2 \cdot s^{-1}$
- $k_B$ , la constante de Boltzmann (constante) en  $J \cdot K^{-1}$
- $\eta$ , la viscosité du fluide (donnée) en  $Pa \cdot s$
- $T$ , la température thermodynamique (contrôlée) en K

Il faut noter que le rayon hydrodynamique de la particule ne correspond pas exactement au rayon de celle-ci, et qu'il ne nous informe pas sur la forme de la particule, il s'agit en réalité du rayon d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion (vitesse de déplacement) que celui de la particule d'intérêt en solution. De plus, ce rayon tiendra compte de la solvation de l'objet (Figure 27).

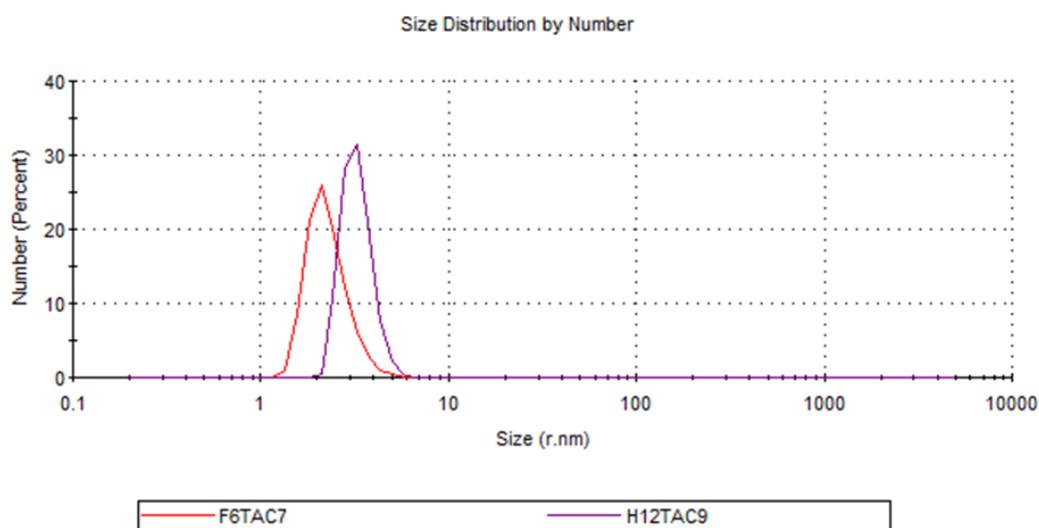


Figure 27 : Répartitions des tailles des assemblages dans l'eau pour deux tensioactifs de type télomère obtenues par DLS à 2,5%<sub>w</sub> dans l'eau

#### 2.2.3.2.2. La diffusion des rayons-X aux petits angles :

Comme pour la diffusion de la lumière, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une méthode analytique qui permet de donner des renseignements complémentaires sur la forme de la particule (rayon de giration, dimensions, géométrie).

### 2.2.3.2.2.1. Intensité de diffusion et amplitude

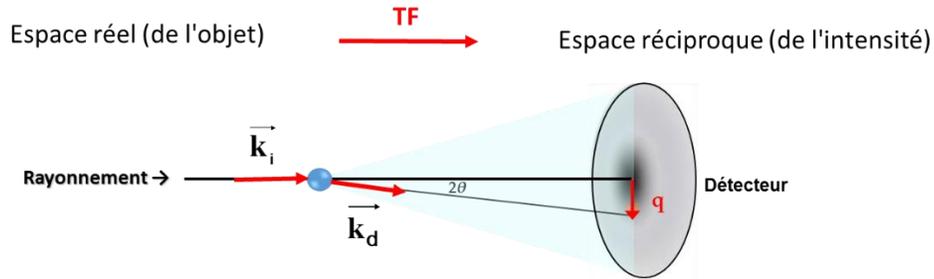


Figure 28 : Principe de la diffusion de la lumière par un objet<sup>74</sup>

Le principe de la diffusion des rayons X aux petits angles est décrit dans de nombreux ouvrages comme celui de Guinier et Fournet, qui sont les pères de cette technique, et dans de nombreux articles (Figure 28)<sup>75,76</sup>. Les rayons X interagissent avec la matière constituant les atomes des macromolécules. La diffusion élastique des rayons X s'identifie à la diffusion Thomson, pour laquelle l'intensité diffusée est inversement proportionnelle à la masse au carré de l'élément diffusant. Comme la masse des protons est très supérieure à celle des électrons, il est possible de négliger la diffusion des protons, et ainsi on peut considérer que les rayons X ne vont interagir qu'avec le cortège électronique des atomes présents dans le système. Au sein d'un échantillon placé sous faisceau X, tous les électrons (de coeur et périphériques) diffusent de façon équivalente et l'intensité diffusée  $I_d$  à une distance  $r$  par les électrons s'écrit :

$$I_d = \frac{I_0}{r^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Avec :

- $I_0$ , l'intensité incidente
- $m_e$ , la masse de l'électron
- $2\theta$ , l'angle de diffusion

L'amplitude  $A(q)$  du signal diffusé par un échantillon correspond à la somme des amplitudes diffusées par l'ensemble des électrons qui le compose, en tenant compte des déphasages entre les ondes diffusées. Elle s'écrit comme la transformée de Fourier de la densité électronique (ou nombre d'électrons par unité de volume) de la particule en un point  $r$ ,  $\rho(r)$  :

$$A(s) = \int_{V_r} \rho(r) e^{-irq} dr$$

Avec :

- $V_r$ , le volume de l'échantillon
- $q$ , le vecteur de diffusion qui s'écrit  $q=4\pi\sin\theta/\lambda$

L'intensité diffusée  $I(q)$  par l'échantillon s'écrit comme le carré du module de l'amplitude  $A(q)$ :

$$I(q) = |A(q)|^2 = \int_{V_r} g(R) e^{-iRq} dr \text{ avec } g(R) = \int_{V_r} \Delta\rho(r)\Delta\rho(r+R) dr$$

Avec :

- $R$ , la distance entre deux points quelconques de l'échantillon
- $g(R)$ , la fonction d'autocorrélation de la densité électronique de la particule

Dans le cas de particules en suspension dans un solvant (colloïdes, macromolécules, ...), la diffusion a pour origine le contraste électronique  $\Delta\rho(r)$  entre la particule de densité électronique

$\rho$  et le solvant homogène de densité électronique constante  $\rho_0$ . Pour un échantillon isotrope, on peut alors déterminer la moyenne sphérique de l'intensité :

$$I(q) = \langle I(q) \rangle = 4\pi \int_0^\infty g(R) \frac{\sin Rq}{Rq} dr$$

L'allure de la courbe de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde peut nous renseigner sur la forme globale de l'objet (globulaire, cylindrique ou lamellaire). Dans chacun des cas, des approximations sur l'intensité aux petits angles permettront la détermination des dimensions caractéristiques de l'objet. Dans notre cas nous ne nous intéresserons et ne décrirons que les auto-assemblages de type globulaire.

Dans le cas d'une solution idéale (sans interactions), les particules vont diffuser indépendamment les unes des autres. A partir de l'intensité résultante, appelée facteur de forme  $I_{0,q}$ , on peut déterminer un rayon de giration de la particule. En effet d'après l'approximation de Guinier aux petits vecteurs de diffusion ( $q.R_G < 1$ ), l'intensité diffusée peut s'écrire suivant l'expression :

$$I_{0,q} \approx I_{0,0} \cdot e^{-\frac{(qR_G)^2}{3}}$$

Avec :

- $I_{0,0}$ , l'intensité diffusée lorsque le vecteur de diffusion  $q$  tend vers zéro
- $R_G$ , le rayon de giration

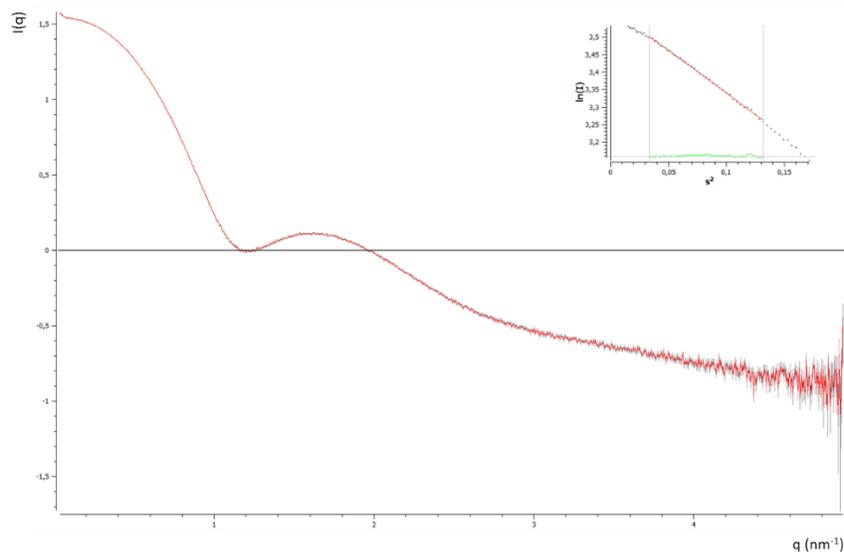


Figure 29 : Tracé de Guinier du facteur de forme afin de déterminer le rayon de giration de la particule ( $R_G$ ) et l'intensité de l'angle à 0 nm ( $a_0$ )

En traçant le logarithme de l'intensité diffusée ( $I_q$ ) en fonction du carré du vecteur de diffusion ( $q^2$ ) (approximation du Guinier), on obtient une droite dont la pente permet de déterminer la valeur du rayon de giration,  $R_G$ . L'ordonnée à l'origine de cette droite ( $I_{0,0}$ ) - intensité extrapolée à l'angle nul - peut être utilisée pour déterminer la masse molaire de l'objet diffusant (Figure 29).

Il est également possible de caractériser la forme d'une particule diffusante avec d'autres représentations de l'intensité. Il est donc relativement aisé de dire si l'objet formé par les tensioactifs possède une forme globulaire (sphérique ou ellipsoïdale), cylindrique ou discoïdale (Figure 30).

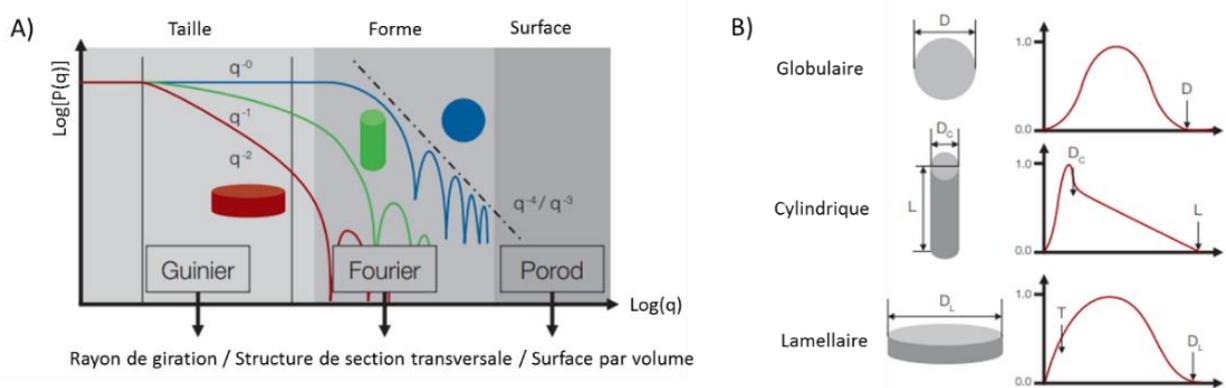
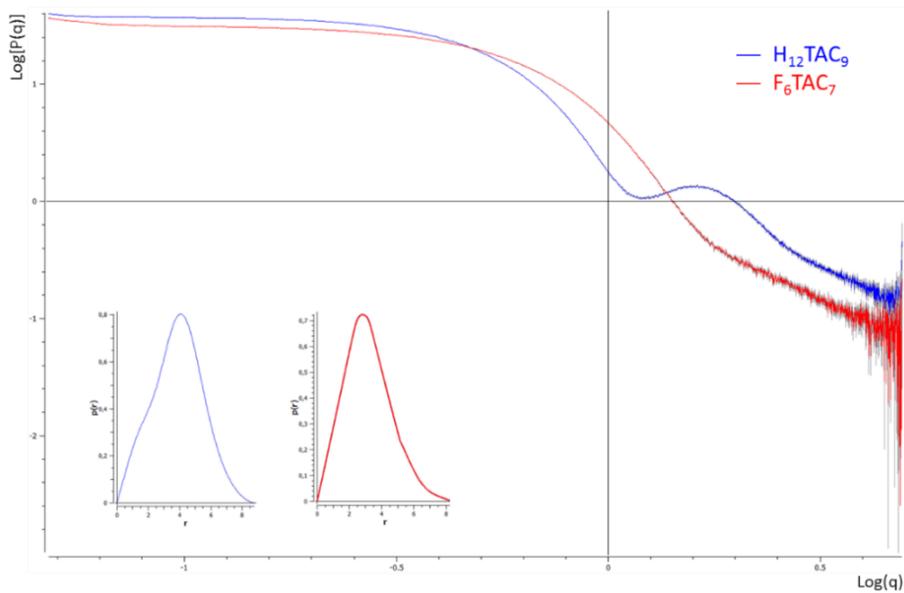


Figure 30 : A) Représentation du domaine d'information sur le facteur de forme. B) Représentation de la  $p(r)$  permettant de déterminer la forme de la particule<sup>74</sup>

La forme d'une particule en solution peut également être déterminée par une fonction mathématique appelée fonction de distribution des distances ( $P(r)$ ) qui représente la transformée de Fourier inverse à l'intensité  $I(q)$  :

$$p(r) = \left( \frac{1}{2\pi^2} \right) \cdot \int_0^\infty I(q) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} \cdot q^2 \cdot dq$$



**Figure 31 : Représentation du facteur de forme des deux tensioactifs ainsi que celle de la  $p(r)$  à 2,5%<sub>w</sub> dans l'eau**

Les représentations du facteur de forme des deux tensioactifs (Figure 31) nous indiquent que les objets formés sont de forme globulaire et de petites tailles ( $D_{max}$  : 8-9 nm pour les tensioactifs étudiés). Pour la suite de l'étude nous parlerons donc de micelles. Grâce à la valeur de l'intensité extrapolée à l'angle nul il est possible de calculer la masse de la micelle grâce à l'équation suivante :

$$M_{micelle} = \frac{Na \cdot \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega_{eau}} \cdot \frac{I_0/C}{I_{0eau}}}{[r_e \cdot (\rho_{mol} - \rho_{eau}) \cdot v_p]^2}$$

Avec :

- $Na$ , nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ )
- $d\Sigma(q)/d\Omega_{eau}$ , Intensité de diffusion de l'eau ( $1,632 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ )
- $I_0/C$ , intensité relative diffusée, par la solution à l'angle zéro, normalisée par la concentration
- $I_{0eau}$ , intensité relative diffusée par l'eau
- $r_e$ , rayon de l'électron ( $0,28179 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ )
- $\rho_{mol}$ , densité électronique de la molécule ( $e^- \cdot \text{cm}^{-3}$ )
- $\rho_{eau}$ , densité électronique de l'eau ( $e^- \cdot \text{cm}^{-3}$ )
- $v_p$ , volume partiel spécifique de la molécule ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )

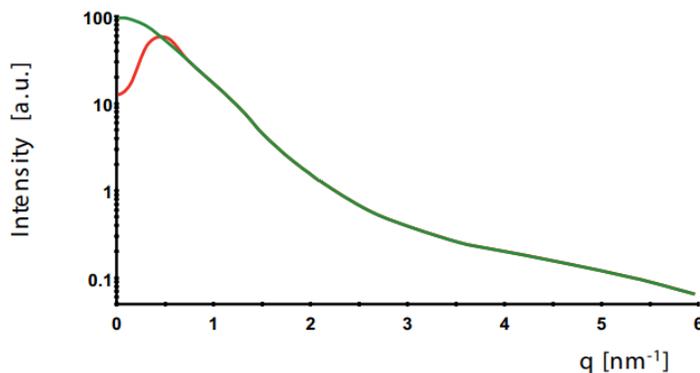
Les valeurs des densités électroniques ainsi que des volumes partiels spécifiques ont été déterminées grâce aux travaux de Durchschlag et Zipper<sup>77</sup>. A partir de l'intensité à l'angle nul, nous avons calculé les masses moléculaires des micelles formées par les différents tensioactifs et ainsi pu déterminer les nombres d'agrégaions ( $N_{ag}$ ) de chaque tensioactif (Tableau 10) :

$$N_{ag} = \frac{M_{micelle}}{M_{tensioactif}}$$

**Tableau 10 : Détermination du nombre d'agrégaion à partir de l'intensité relative diffuse par la solution normalisée par la concentration**

Données	$H_{12}TAC_9$	$F6TAC7$
$I_0/C$	39,9	31,5
$I_{0eau}$	19,8	19,8
$\rho_{mol}$	$4,21 \cdot 10^{23}$	$4,7 \cdot 10^{23}$
$v_p$	0,839	0,688
$M_{micelle}$	47671	19534
$M_{tensioactif}$	1652	1526
$N_{ag}$	29	13

Lorsque les particules sont soumises à des interactions faibles (dans le cas des échantillons concentrés), les distances entre particules sont du même ordre de grandeur que les distances à l'intérieur des particules. L'intensité diffusée contiendra donc également des contributions des particules voisines. L'intensité diffusée tient compte de ce motif d'interférence *via* un facteur de structure  $S(q)$  tel que  $I_{(c,q)} = I_{(0,q)} \times S(q)$  (Figure 32).



**Figure 32 : Profil SAXS en  $I_q/C$  d'une solution de particules diluées (vert) et concentrées (rouge), représentant le facteur de structure  $S(q)$ <sup>74</sup>**

Dans notre cas nous avons étudié les différents tensioactifs à faible concentration dans le but d'obtenir des informations sur la forme de la micelle ainsi que sur sa taille. Des solutions plus

concentrées ont également été analysées pour déterminer le facteur de structure des différents assemblages et caractériser des interactions entre micelles. Par exemple, pour le tensioactif hydrocarboné H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub>, il est possible de voir qu'au-delà d'une concentration de 12,5 mg.mL<sup>-1</sup> on commence à observer les interactions répulsives entre les micelles car la valeur de l'intensité diffusée diminue lorsque la concentration en tensioactif augmente (Figure 33).

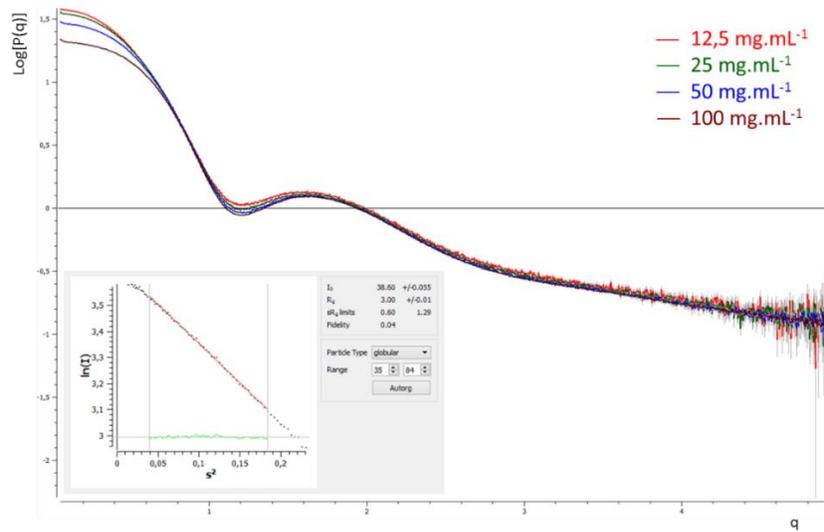


Figure 33 : Exemple d'apparition des contributions des particules voisines en fonction de la concentration du H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub>

La représentation de l'intensité à l'angle nul normalisée à la concentration, obtenue directement par le tracé de Guinier, des solutions de tensioactifs permet de déterminer la valeur de l'intensité à un angle de zéro pour une solution infiniment diluée :  $I_{(C=0, q=0)}$ . Grâce à cette donnée il est possible de déterminer et de représenter le facteur de structure à l'origine  $S_{(C, q=0)}$  (Figure 34).

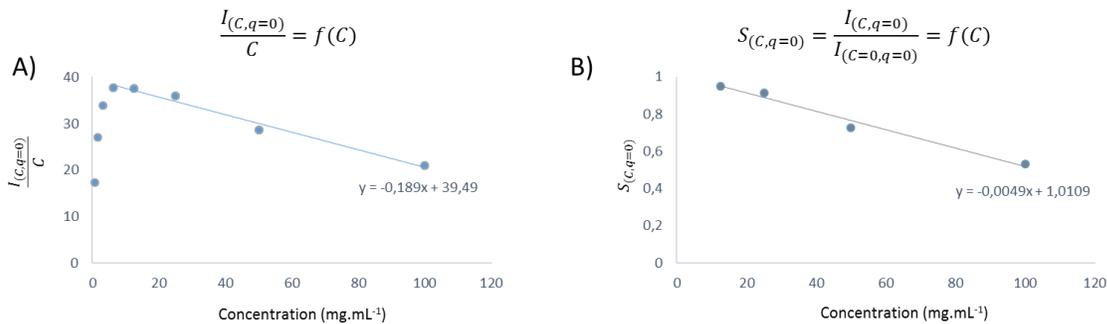


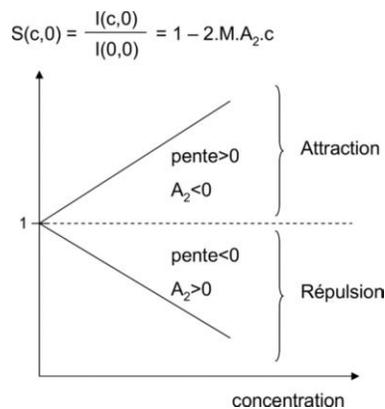
Figure 34 : A) Représentation de l'intensité à q=0 normalisée par la concentration en fonction de la concentration en H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub> B) Représentation de la fonction du facteur de structure en fonction de la concentration du H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub>

L'équation du facteur de structure à l'origine en fonction de la concentration en particules permet d'obtenir le second coefficient du viriel  $A_2$  qui est caractéristique de la nature des interactions entre particules (Figure 35) :

$$S_{(C,q=0)} = \frac{I_{(c,0)}}{I_{(0,0)}} = 1 - 2M_{micelle}A_2C$$

Avec :

- $M_{micelle}$ , masse de la micelle ( $g.mol^{-1}$ )
- $C$ , concentration de la solution ( $g.L^{-1}$ )
- $A_2$ , facteur dépendant de l'ensemble des interactions (Van der Waals, déplétion, hydratations, électrostatiques, potentiel de sphère dure) ( $mol.L.g^{-2}$ )



**Figure 35 : Représentation du facteur de structure**

Lorsque le facteur  $A_2$  est négatif alors les interactions observées sont attractives, les particules ont tendance à se rapprocher, tandis que lorsqu'il est positif les interactions observées sont répulsives, les particules ont tendance à s'éloigner (Figure 35).

Dans notre cas, à l'exception du  $H_8TAC_9$  pour lequel il n'a pas été possible de déterminer le facteur  $A_2$ , quel que soit le tensioactif étudié on observe le même phénomène à forte concentration. Au-delà d'une concentration de  $12,5 \text{ mg.mL}^{-1}$  en tensioactif, la valeur de  $I_{(0)}$  a tendance à diminuer lorsqu'on augmente la concentration. Nous avons donc déterminé la valeur d' $A_2$  et dans les deux cas le phénomène observé est dû aux interactions répulsives (hydratation, potentiel de sphère dure) (Tableau 11).

**Tableau 11 : Récapitulatif des différents données obtenues grâce aux analyses SAXS et DLS pour les tensioactifs télomériques**

\* $R_H$  mesuré à 25mg.mL<sup>-1</sup>

Tensioactif	Forme	$R_H^*$ (nm)	$R_G$ (nm)	$A_2$ (mol.L.g <sup>-2</sup> )	$\rho^{e-}$ (e <sup>-</sup> .cm <sup>-3</sup> )	Nag
H <sub>8</sub> TAC <sub>9</sub>	Globulaire		2,1	ND	5,19.10 <sup>23</sup>	7
H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub>	Globulaire	3,0	2,7	5,14.10 <sup>-8</sup>	4,21.10 <sup>23</sup>	29
H <sub>12</sub> TAC <sub>16</sub>	Globulaire	2,8	3,4	8,79.10 <sup>-8</sup>	4,66.10 <sup>23</sup>	14
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	Globulaire	2,5	2,3	3,58.10 <sup>-8</sup>	4,77.10 <sup>23</sup>	13
F <sub>8</sub> TAC <sub>8</sub>	Globulaire	2,4	2,5	0,91.10 <sup>-8</sup>	4,75.10 <sup>23</sup>	80
F <sub>8</sub> TAC <sub>16</sub>	Globulaire	3,2	3,2	0,95.10 <sup>-8</sup>	4,58.10 <sup>23</sup>	47

Si l'on compare les deux tensioactifs hydrocarbonés H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub> et H<sub>12</sub>TAC<sub>16</sub>, qui possèdent la même queue hydrophobe mais des longueurs de têtes différentes, on constate que plus la tête est longue et hydratée et plus le nombre d'agrégation est faible. Le même comportement est observé pour leurs homologues fluorocarbonés F<sub>8</sub>TAC<sub>8</sub> et F<sub>8</sub>TAC<sub>16</sub>. Cela peut s'expliquer par les interactions répulsives entre les têtes qui, en augmentant la courbure, induisent la formation de micelles plus petites. En augmentant la taille de la tête polaire du tensioactif on constate également une augmentation au niveau des interactions répulsives entre micelles, qui semblent être corrélés au nombre de motifs Tris.

De plus, pour une longueur de tête définie, que ce soit pour les H-TACs ou bien les F-TACs les nombres d'agrégations augmentent avec l'élongation de la chaîne hydrophobe traduisant probablement un meilleur ancrage des monomères dans la micelle par interaction hydrophobe entre les chaînes. Cet effet n'affecte cependant pas la taille des objets qui reste comparable d'après les données obtenues par DLS et SAXS.

Même si les différents tensioactifs testés possèdent des structures différentes, longueur de la partie hydrophobe et taille de la tête polaire variables, il est à noter que ceux-ci forment des objets très similaires. Cependant leur nombre d'agrégation ainsi que les interactions qui les caractérisent diffèrent en fonction de la nature des parties hydrophobe et hydrophile.

Malgré l'intérêt incontestable des tensioactifs de type télomère en termes de facilité de synthèse, leur structure offre une versatilité qui nous semblait limitée pour réaliser des études de relation structure activité plus complètes. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des tensioactifs analogues récemment développés en version fluorocarbonée dans l'équipe CBSA et dont la synthèse pas à pas permet d'aboutir à un plus large éventail de structures possibles. Ces nouvelles molécules possèdent les mêmes chaînes hydrophobes et les mêmes groupements oligomères hydrosolubles que les télomères, ces derniers étant composés d'un nombre répété de motifs Tris, mais ont la particularité d'avoir des têtes polaires arborescentes. Il en résulte des

tensioactifs en forme de dendrons. Ces nouveaux tensioactifs, appelés Dendri-TAC, seront des outils de choix pour étudier l'impact de la structure du tensioactif que ce soit pour la phase d'extraction que pour la catalyse micellaire.

#### 2.2.4. Le PolyTris

Un polymère non tensioactif du THAM, appelé PolyTris, a également été synthétisé dans le but de comprendre à quoi se complexe le Pd (surface polaire des micelles ou cœur hydrophobe).

##### 2.2.4.1. Synthèse

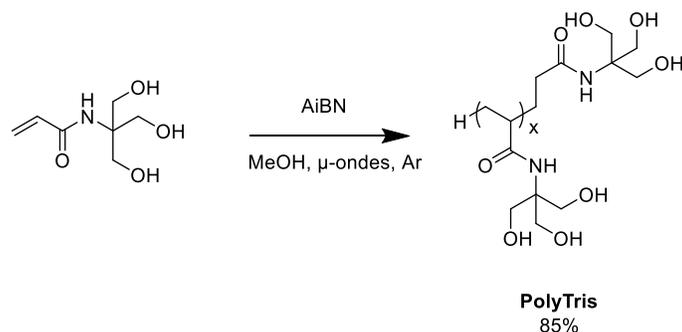


Figure 36 : Synthèse assistée aux  $\mu$ -ondes du PolyTris

Le PolyTris est synthétisé en faisant réagir le THAM en présence d'AIBN. Nous avons décidé d'utiliser les micro-ondes car celles-ci permettent de réduire considérablement le temps de réaction. En effet, seulement quelques cycles d'une dizaine de minutes (4 à 5 cycles) sont nécessaires.

##### 2.2.4.2. Détermination du degré de polymérisation

Contrairement aux télomères déjà synthétisés, il n'est pas possible de déterminer le degré de polymérisation par RMN. En effet, le PolyTris ne possède aucun proton isolé qui puisse être utilisé pour calibrer tous les autres signaux.

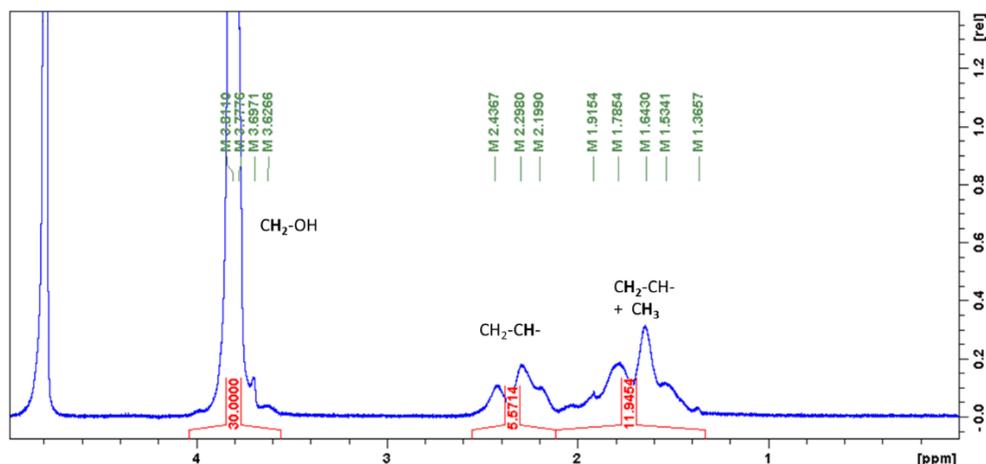


Figure 37 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de PolyTris dans le  $\text{D}_2\text{O}$

Pour remédier à ce problème, nous avons décidé d'utiliser la spectrométrie de masse (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight / MALDI-TOF). En effet, celle-ci nous permet d'obtenir la valeur de la masse molaire du produit synthétisé, puis grâce à cette masse molaire il est possible de retrouver la valeur du degré de polymérisation du PolyTris.

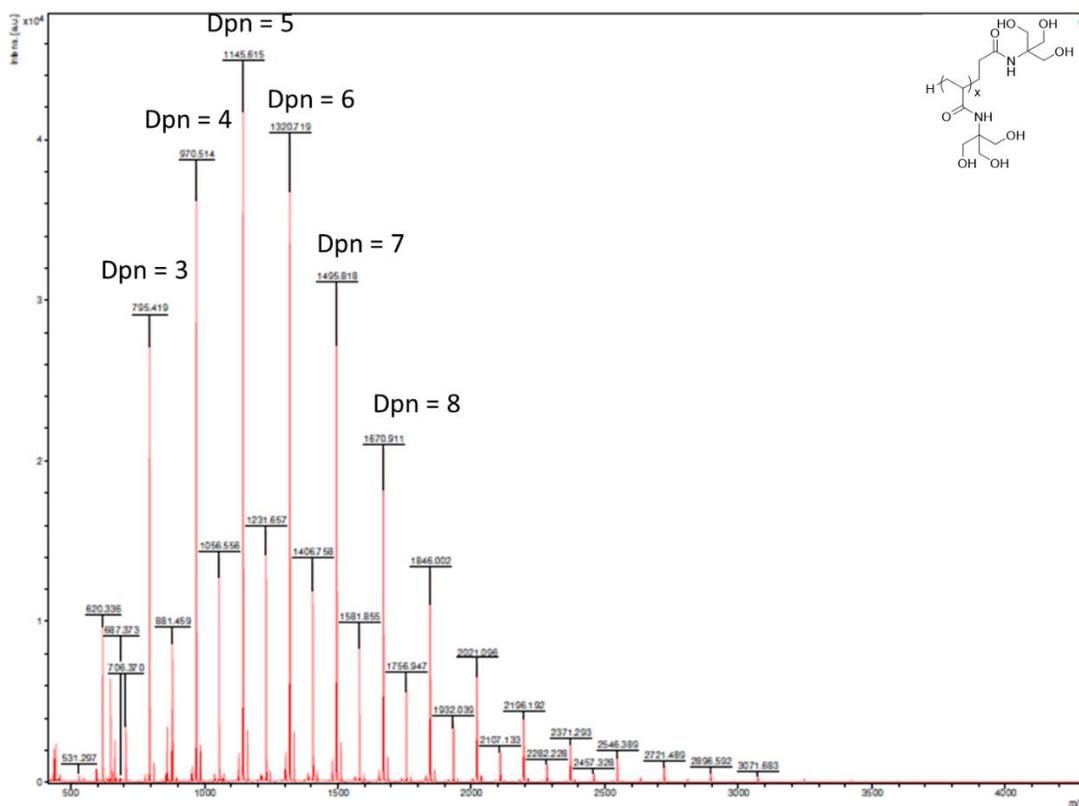


Figure 38 : Spectre de masse (MALDI-TOF) du PolyTris

Dans notre cas le PolyTris synthétisé possède un degré de polymérisation moyen de 6. Ce PolyTris a, par la suite, été testé pour la récupération du Pd avec les ligands de type malonamide et sulfoxyde.

## 2.3. Les tensioactifs de type dendronique

### 2.3.1. Généralités

Un dendrimère représente une macromolécule synthétique polyfonctionnelle, monodisperse et hautement branchée qui est constituée d'unités répétitives se liant chimiquement selon un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel. (Figure 39)<sup>78</sup>

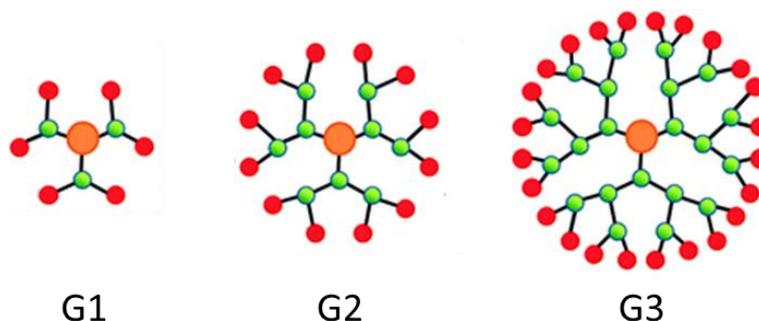


Figure 39 : Arborescence d'un dendrimère avec G pour génération

Les dendrimères, à la différence des polymères linéaires, sont des macromolécules hautement branchées, de taille et de forme tridimensionnelle modulables. Bien que leur masse moléculaire, leur fonctionnalisation ainsi que leur extension dans l'espace puissent être extraordinairement grandes, celles-ci demeurent contrôlables lors de processus de synthèse itératif. Les dendrimères sont connus pour être robustes, moins flexibles à cause des liaisons covalentes, possédant des cavités pouvant accueillir des molécules de solvant ou d'autres entités chimiques et dont la surface est tapissée de fonctions de façon homogène.

La chimie des dendrimères constitue une discipline relativement récente et demeure en constante évolution à en croire l'augmentation exponentielle des publications dont elle fait l'objet. En raison de l'émergence d'une multitude de structures dendroniques contenant des fonctions organiques, inorganiques ou organométalliques, le champ d'applications de ces systèmes est très vaste: la science des matériaux<sup>79</sup>, la catalyse<sup>80</sup> et le domaine de la pharmaceutique<sup>81</sup>.

Structuralement, les dendrimères présentent le plus souvent une forme globulaire ou pseudo-globulaire et sont constitués de trois parties interdépendantes que sont le cœur, la

périphérie et l'espace interne<sup>82</sup>. Ce dernier, compris entre le cœur et la périphérie, est constitué le plus souvent d'unités répétitives dont le nombre croît à mesure que la génération augmente.

Une des innovations les plus importantes dans le domaine de la chimie des dendrimères concerne le développement de nouvelles stratégies de synthèse (Figure 40). Dans ce contexte, une variété d'approches synthétiques a été développée durant les deux dernières décennies et a contribué à l'amélioration du contrôle de leur géométrie, de leur caractère hydrophile/hydrophobe, de la nature des fonctions terminales, de leur volume libre ainsi que de leur purification et leur caractérisation<sup>83</sup>.

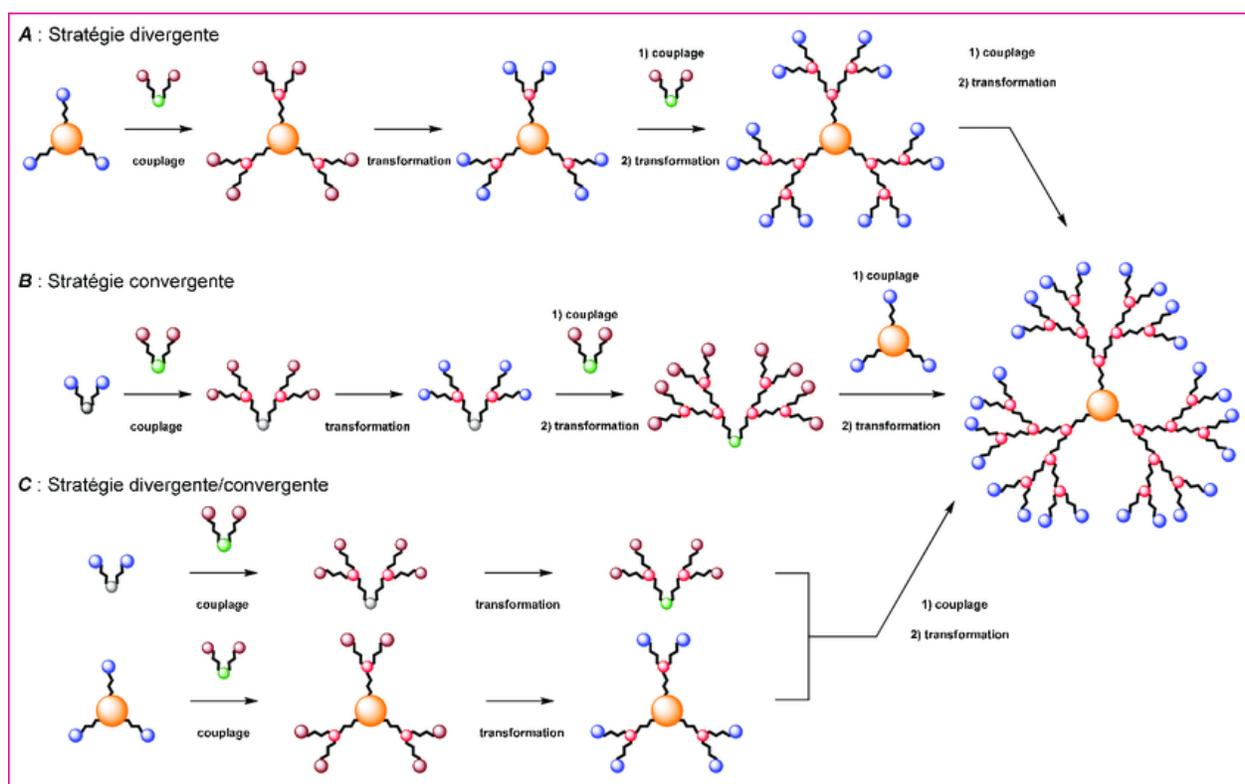


Figure 40 : Stratégies de synthèse des dendrimères<sup>84</sup>

### 2.3.1.1. La stratégie divergente

Elle consiste en une croissance dendronique de la partie centrale vers la périphérie, impliquant une série d'étapes d'activation et d'addition pour conduire à un dendrimère de génération  $G(n)$ . Elle permet une croissance exponentielle du nombre des fonctions actives terminales selon une chimie adaptée. Une étape d'activation des fonctions périphériques, consistant en une conversion en unités fonctionnelles ou en une déprotection sélective, est généralement nécessaire avant de procéder à une étape de couplage. Celle-ci implique les fonctions périphériques activées générées obtenues à chaque génération et le groupement

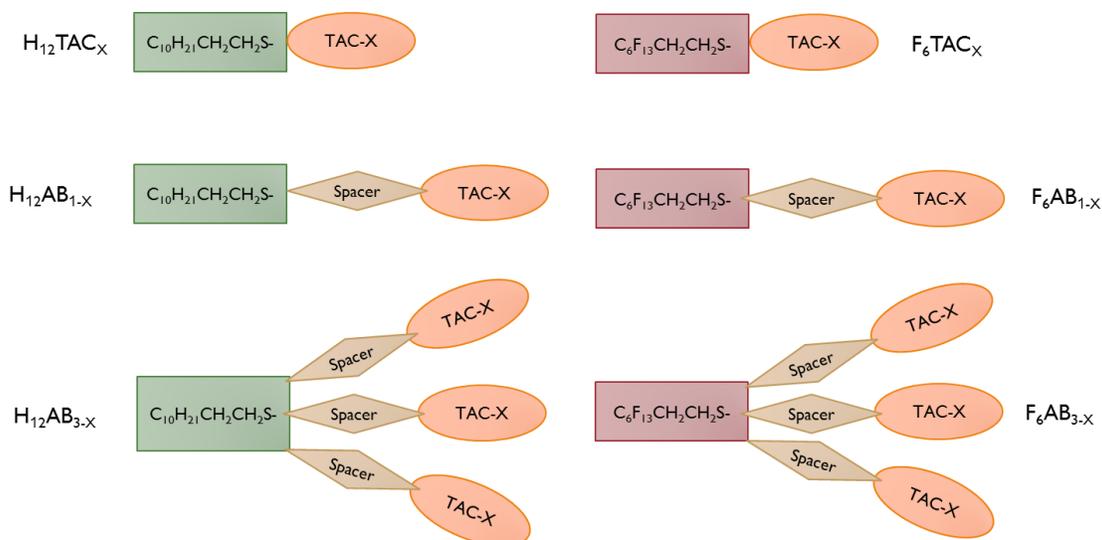
complémentaire des unités répétitives multi-fonctionnalisées. Ce processus itératif est répété jusqu'au degré de branchement désiré, c'est-à-dire lorsque le nombre de fonctions terminales voulues est atteint.

### **2.3.1.2. La stratégie convergente**

Contrairement à la stratégie divergente, elle nécessite au préalable la synthèse du secteur périphérique sous la forme de bras hyperbranchés appelés « dendrons ». Leur synthèse peut se résumer en envisageant l'attachement covalent d'unités terminales contenant chacune une fonction réactive sur un monomère polyfonctionnel présentant des fonctions orthogonales complémentaires ainsi qu'un site fonctionnel qualifié de « focal ». La transformation de ce site unique, suivie du couplage du dendron activé généré, soit sur un second monomère polyfonctionnel, soit sur un cœur dendronique permettra d'obtenir un dendron de génération supérieure ou un dendrimère.

### **2.3.2. Synthèse et nomenclature**

Comme leurs homologues télomères de type H- ou F-TAC, les tensioactifs Dendri-TAC possèdent une chaîne hydrophobe hydro- ou fluorocarbonée. Cependant, ils diffèrent de ces derniers par la nature arborescente de leur tête polaire. Pour notre étude, nous avons choisi de synthétiser 8 tensioactifs Dendri-TAC se distinguant par le nombre et la longueur des branches et donc le volume de leur tête polaire. En fonction de la nature de la chaîne hydrophobe hydro- (H) ou fluorocarbonée (F) et de l'arborescence ( $AB_1$  ou  $AB_3$ ) de l'espaceur central sur lequel sont greffés les oligomères polyTris de DP<sub>n</sub> variable, la nomenclature adoptée pour les différents Dendri-TAC synthétisés est la suivante (Figure 41) :



**Figure 41 : représentation simplifiée de la structure générale des tensioactifs de type Dendri-TAC avec X correspondant au Degré de polymérisation des oligomères TAC**

Dans le cadre de ces travaux, nous avons synthétisé uniquement des tensioactifs dendroniques de génération  $G_0$ .

Les tensioactifs de type dendronique diffèrent donc des télomères de part deux paramètres. Le premier est la présence d'un espaceur entre la queue hydrophobe et la tête polaire, le second est le nombre de branches qui seront couplées sur la queue hydrophobe (Tableau 12).

**Tableau 12 : Récapitulatif des différents tensioactifs que l'on a voulu synthétiser**

Nature de la queue	Nombre de branches	Longueur de la tête (Degré de polymérisation)	Nomenclature adoptée
Hydrocarbonée ( $C_{10}H_{21}-CH_2-CH_2-S$ )	1	7	$H_{12}AB_{1-7}$
		12	$H_{12}AB_{1-12}$
	3	7	$H_{12}AB_{3-7}$
		12	$H_{12}AB_{3-12}$
Fluorocarbonée ( $C_6F_{13}-CH_2-CH_2S-$ )	1	7	$F_6AB_{1-7}$
		12	$F_6AB_{1-12}$
	3	7	$F_6AB_{3-7}$
		12	$F_6AB_{3-12}$

### 2.3.2.1. Synthèse de la partie apolaire

#### Intermédiaires de type AB3 (Figure 42) :

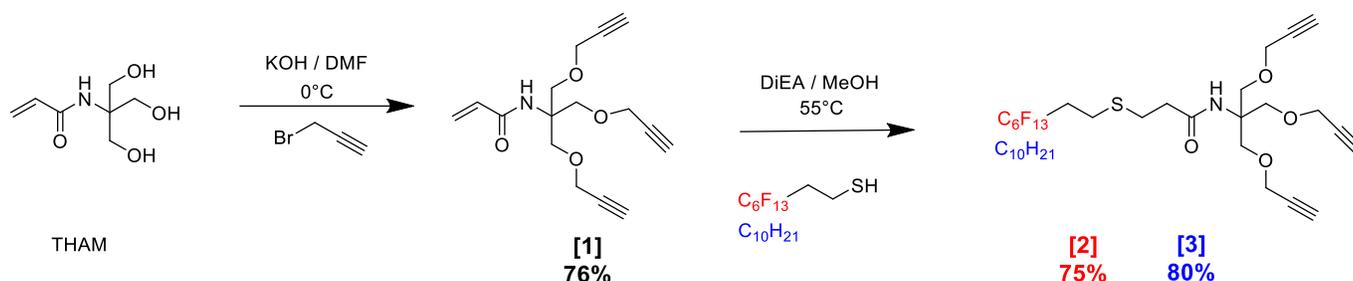


Figure 42 : Schéma réactionnel de la synthèse de la partie apolaire de type AB<sub>3</sub> des tensioactifs dendri-TAC

La propargylation des hydroxyles du THAM est réalisée selon la méthode décrite par Chabre et al<sup>85</sup> suivie du greffage des chaînes apolaires par addition de Mickaël de thiols hydro- ou fluorocarbonés de longueurs variables sur le groupement acryloyle.

#### Intermédiaire de type AB1 (Figure 43) :

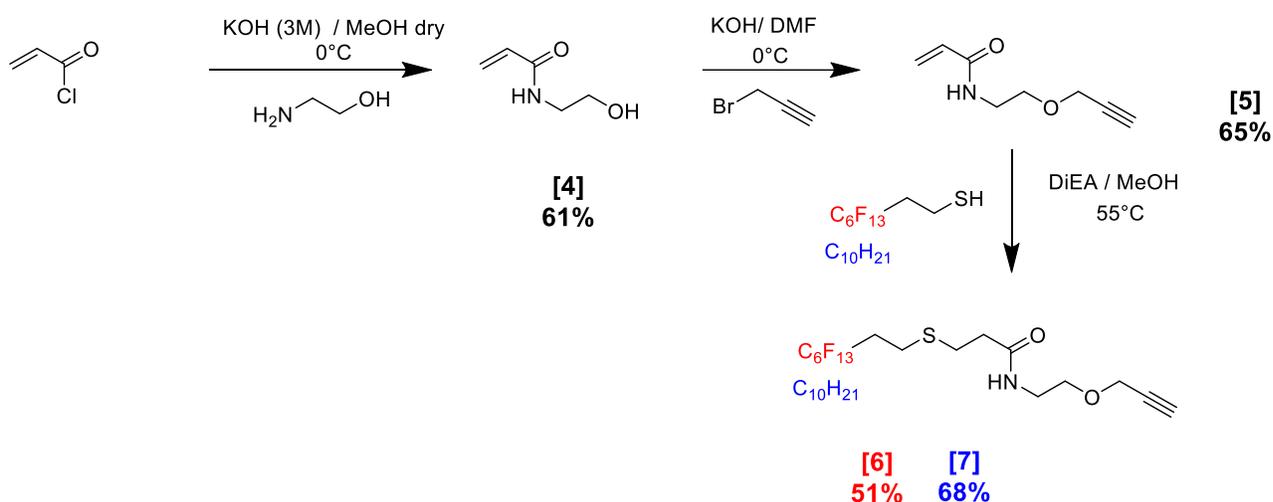


Figure 43 : Schéma réactionnel de la synthèse de la partie apolaire de type AB<sub>1</sub> des tensioactifs dendri-TAC

La synthèse des DendriTAC d'arborescence AB<sub>1</sub> est réalisée selon le même schéma réactionnel que les AB<sub>3</sub> en partant non pas du THAM mais du (N-acryloyl)ethanolamine [4] obtenu par addition du chlorure d'acryloyle sur l'éthanolamine réalisée à froid en milieu basique.

Malgré le fait que les composés [6] et [7] obtenus ne soient pas de structure dendronique, ces molécules sont considérées dans cette étude comme les homologues les moins ramifiés de la série Dendri-TAC.

### 2.3.2.2. Synthèse de la partie polaire

La synthèse de la partie polaire des DendriTAC est réalisée en deux étapes selon le schéma ci-dessous (Figure 44) :

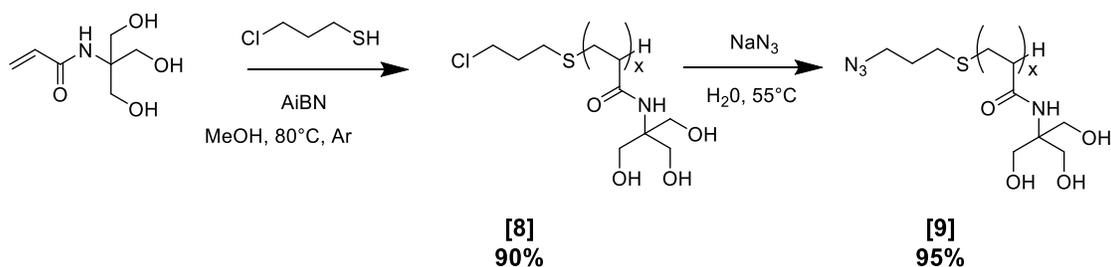
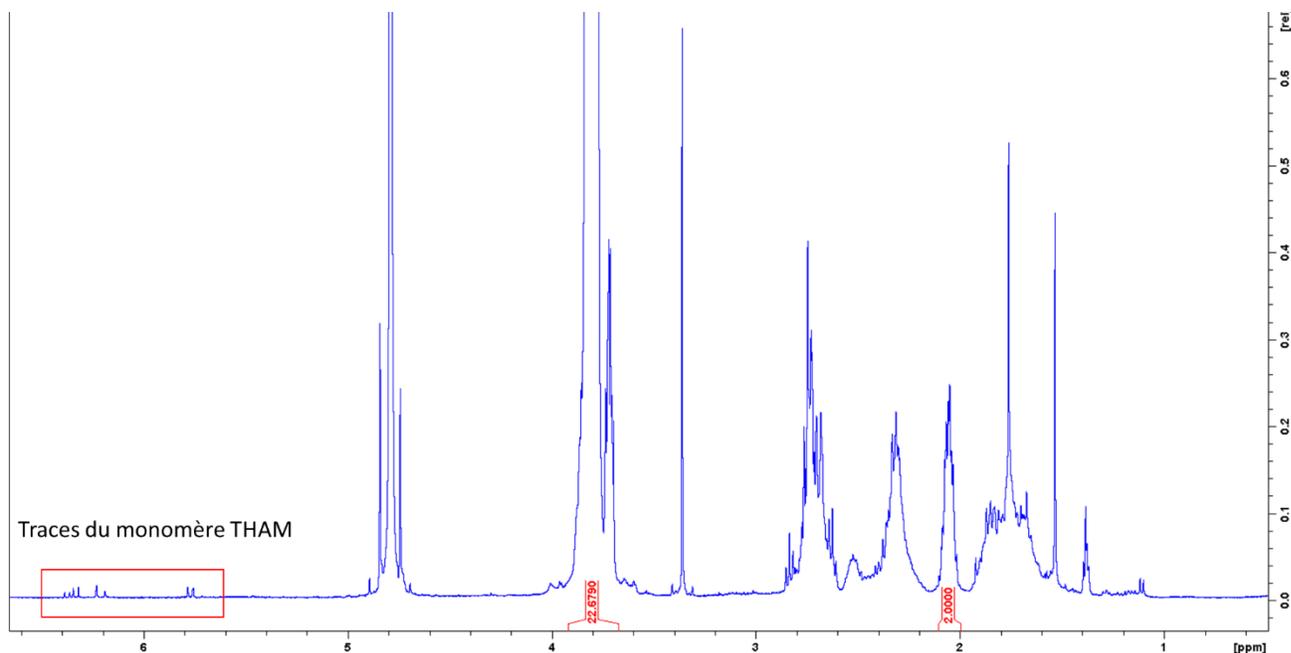


Figure 44 : Schéma réactionnel de la partie polaire des tensioactifs de type dendronique

Elle consiste en premier lieu à synthétiser un oligomère fonctionnalisé par un chlore sur la partie hydrophobe. Cet intermédiaire [8], baptisé « ChloroTAC » est obtenu par télomérisation radicalaire selon le même procédé expérimental mis en œuvre pour la synthèse des F- ou H-TAC précédemment décrite, à la différence qu'on utilise ici le chloropropanethiol comme agent télogène. A la fin de la synthèse, le brut réactionnel est purifié par chromatographie d'exclusion de taille. Cette étape permet d'éliminer les télomères ayant un degré de polymérisation trop faible ( $D_{pn} < 4$ ) ainsi que le monomère THAM n'ayant pas réagi. De plus, lors de la purification du télomère [8] 3 fractions sont obtenues :

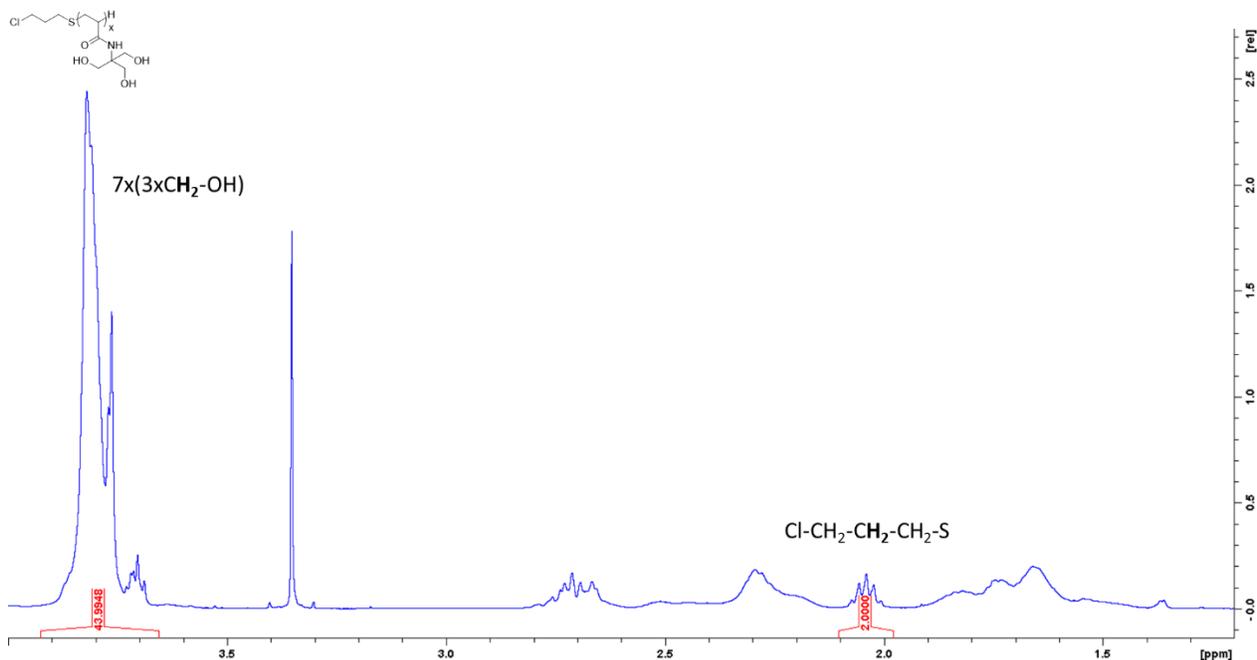
- Fraction 1 : ChloroTAC ayant un  $D_{pn}=12$
- Fraction 2 : ChloroTAC ayant un  $D_{pn}=7$
- Fraction 3 : ChloroTAC ayant un  $D_{pn}=3,5$  + traces de THAM n'ayant pas réagi (Figure 45)



**Figure 45 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la troisième fraction du télomère [10] ayant un Dpn d'environ 3,5**

Le degré de polymérisation est déterminé en comparant l'aire du pic correspondant au  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du chlore (à 2,05 ppm dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 2H) à celle du pic des groupes méthylènes des motifs Tris de la chaîne oligomère (à 3,82 ppm dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 6xH) comme précédemment décrit pour les télomères (Figure 46).

La détermination du degré de polymérisation des oligomères durant de cette étape offre un certain avantage notamment dans le cas des tensioactifs fluorés. En effet, dans le cas des télomères fluorés F-TAC, la détermination du degré de polymérisation est relativement laborieuse par  $^{19}\text{F}$ -RMN. L'approche choisie dans cette voie de synthèse permet donc de déterminer aisément par  $^1\text{H}$ -RMN le Degré de polymérisation que les têtes oligomères polyTris des Dendri-TACs avant le couplage de la partie hydrophobe, qu'elle soit hydrocarbonée ou fluorocarbonée.



**Figure 46 : Spectre RMN 1H de la fraction intermédiaire du télomère [10] ayant un degré de polymérisation de 7**

L'addition d'azoture de sodium au chloroTAC **[8]** réalisée dans l'eau à 55°C permet d'aboutir à l'azoture correspondant **[9]** baptisé « azidoTACx » avec un rendement satisfaisant de 95 %. Cet intermédiaire azidoTAC sera ensuite aisément greffé par cycloaddition de Huisgen catalysée au Cu(I) sur les synthons propargylés AB<sub>1</sub> ou AB<sub>3</sub> préparés en parallèle. Afin de limiter la variabilité structurale inhérente au procédé de synthèse des télomères, nous avons préparé un stock conséquent de chloro-TAC<sub>7</sub> et de chloro-TAC<sub>12</sub> et utilisé les mêmes lots pour fonctionnaliser tous les DendriTAC synthétisés pendant cette thèse.

A l'aide d'une analyse par RMN ainsi que par spectrométrie de masse nous avons confirmé que le degré de polymérisation ne change pas entre celui estimé pour les têtes chloroTAC et celui des DendriTAC terminaux.

Comme pour les tensioactifs de types TACs, les télomères synthétisés sont des composés polymoléculaires, c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'entités ayant des dimensions moléculaires différentes. La RMN ne nous donnant qu'un degré de polymérisation moyen nous avons voulu déterminer la polydispersité ( $\mathcal{D}$ ) de notre intermédiaire chloroTAC :

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n}$$

La polydispersité permet une description dimensionnelle de ces systèmes en utilisant différentes valeurs moyennes telle que la masse moléculaire en nombre ( $M_n$ ) et la masse moléculaire en poids ( $M_w$ )<sup>86</sup>.

$$M_n = \frac{\sum(N_i M_i)}{\sum N_i} \qquad M_w = \frac{\sum(N_i M_i^2)}{\sum(N_i M_i)}$$

Avec :

- $N_i$ , nombre de chaîne de masse  $M_i$
- $M_i$ , masse molaire des chaînes de degrés de polymérisation  $i$

La masse moléculaire en nombre correspond à la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur. Elle représente en réalité la masse molaire d'une chaîne de longueur moyenne. La masse moléculaire en poids, quant à elle, représente la moyenne des masses molaires pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur.

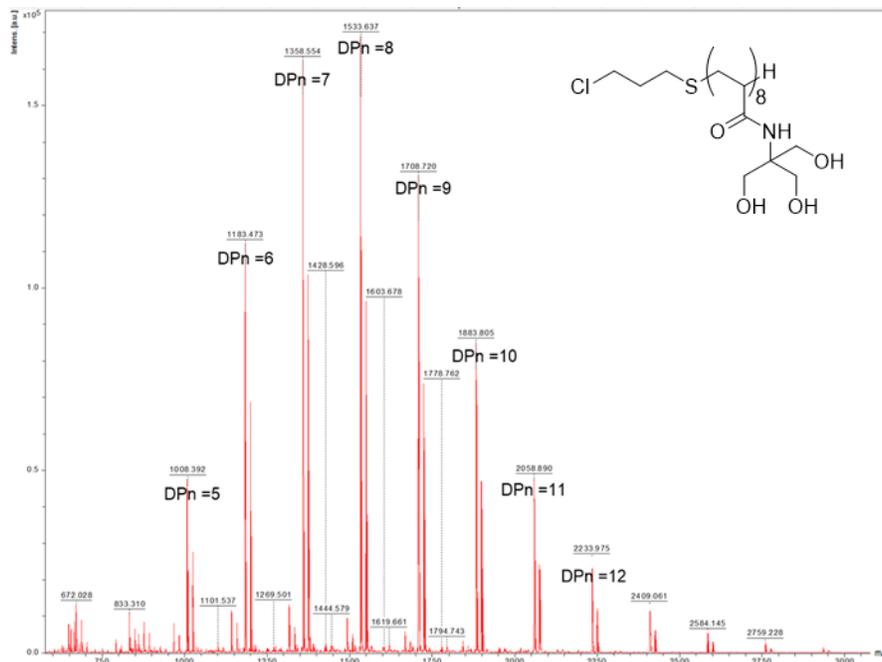


Figure 47 : Spectre de masse de la fraction intermédiaire du télomère [10] ayant un degré de polymérisation de 7 déterminé par RMN

A l'aide d'une analyse par spectrométrie de masse nous avons calculé les différentes masses moléculaires ainsi que la polydispersité du ChloroTAC (Figure 47) à l'aide des formules suivantes :

$$Mn = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$Mw = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\mathfrak{D} = \frac{Mw}{Mn}$$

Avec :

- $M_i$  : masse molaire de la molécule
- $N_i$  : intensité relative à la molécule ayant la masse  $M_i$

$$Mn = 1515,90 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$Mw = 1578,67 \text{ g.mol}^{-1}$$

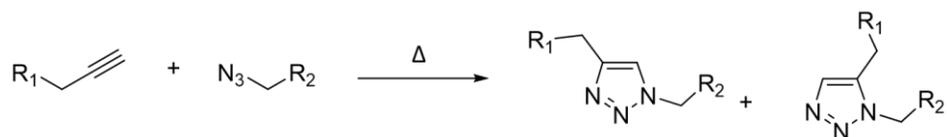
$$\mathfrak{D} = 1,04$$

Cette valeur de polydispersité nous indique que notre télomère est très peu polydisperse. En effet dans le cas où le polymère analysé serait parfait, donc toutes les molécules auraient la même longueur, alors la polydispersité serait de 1.

D'autres méthodes, non destructrices, sont généralement utilisées pour déterminer le Degré de polymérisation et la polydispersité des polymères telles que la chromatographie d'exclusion de taille couplée à un détecteur d'indice de réfraction (SEC-RI)<sup>87</sup>. Cependant cette technique impose l'utilisation de standards polymères de structure trop éloignée de celle de nos molécules. D'autre part, nos oligomères étant de masse moléculaire relativement faible, des essais préliminaires réalisés au laboratoire n'ont pas été concluants

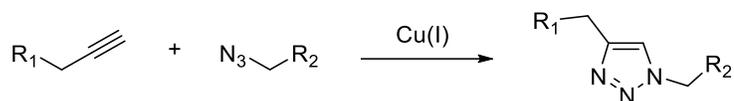
### 2.3.2.3. Synthèse du tensioactif

Les tensioactifs de type dendronique sont des molécules obtenues grâce à une réaction de cycloaddition de Huisgen 1,3 dipolaire. Ce type de réaction simple et facile à réaliser, sont plus couramment appelée « réaction click »<sup>88</sup>. Ce concept a été développé parallèlement à l'intérêt manifesté par les industries des produits pharmaceutiques, des matériaux et d'autres industries pour la génération de grandes bibliothèques de composés destinés au criblage dans le cadre de recherches exploratoires. Plusieurs types de réactions répondant à ces critères ont été identifiées, des réactions thermodynamiquement favorables conduisant spécifiquement à un produit, telles que des réactions d'ouverture de cycles nucléophiles d'époxydes et d'aziridines. De manière générale, cette réaction est lente et nécessite de fortes températures pour produire deux régio-isomères du triazole (le 1,4 et le 1,5) (Figure 48).



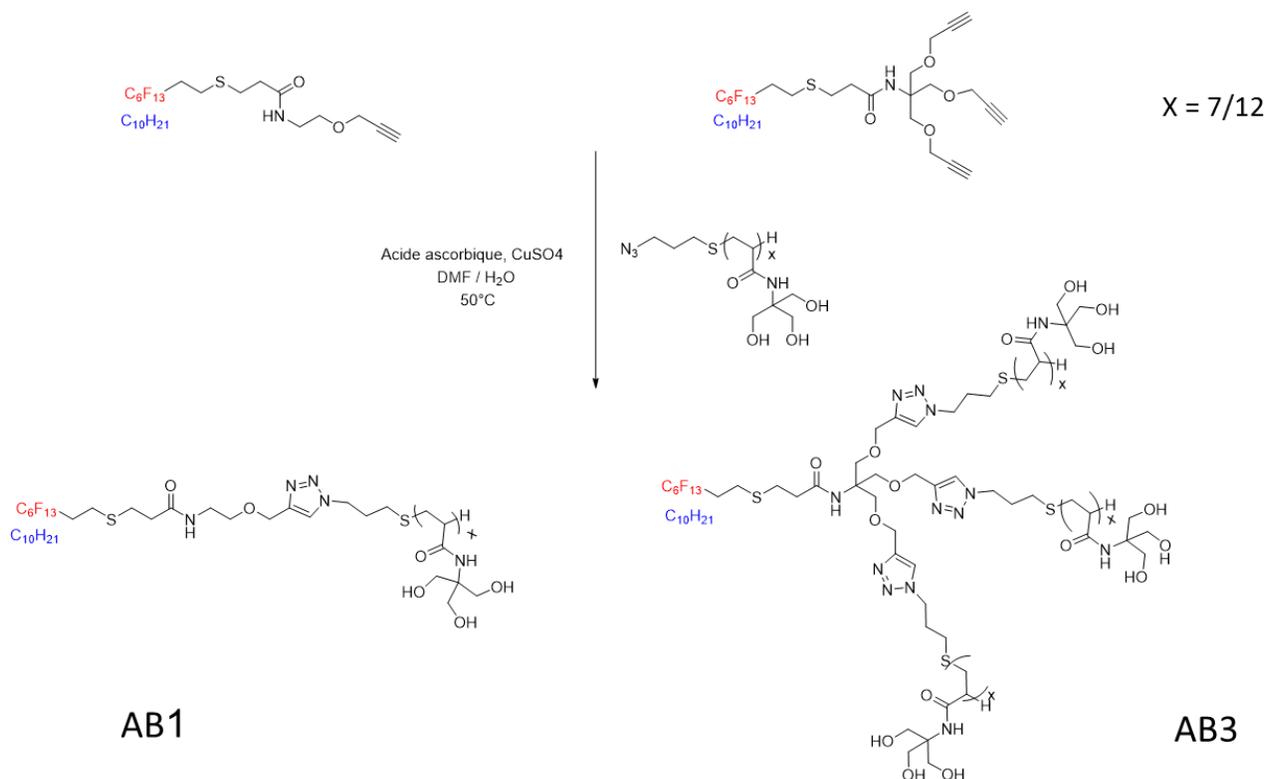
**Figure 48 : Exemple de cycloaddition de Huisgen avec à gauche le triazole 1,4-disubstitué et à droite le 1,5-disubstitué**

Cependant, dans les conditions classiques la cycloaddition thermique 1,3-dipolaire d'alcynes asymétriques avec des azides nécessite des températures élevées et produit souvent des mélanges des deux régioisomères. Une variante catalysée au cuivre qui suit un mécanisme différent peut être réalisée dans des conditions aqueuses et ce même à température ambiante. De plus, alors que la cycloaddition 1,3-dipolaire classique de Huisgen donne souvent des mélanges de régioisomères, la réaction catalysée par le cuivre (I) permet la synthèse des régioisomères 1,4-disubstitués de manière spécifique (Figure 49)<sup>89</sup>. En revanche, une réaction catalysée par le ruthénium développée ultérieurement donne la régiosélectivité opposée avec la formation de triazoles 1,5-disubstitués<sup>90</sup>.



**Figure 49 : Exemple de cycloaddition de Huisgen avec utilisation d'un catalyseur au cuivre (I)**

Cette stratégie de synthèse a été adoptée dans le cadre de la synthèse des différents tensioactifs de la famille DendriTAC (Figure 50).



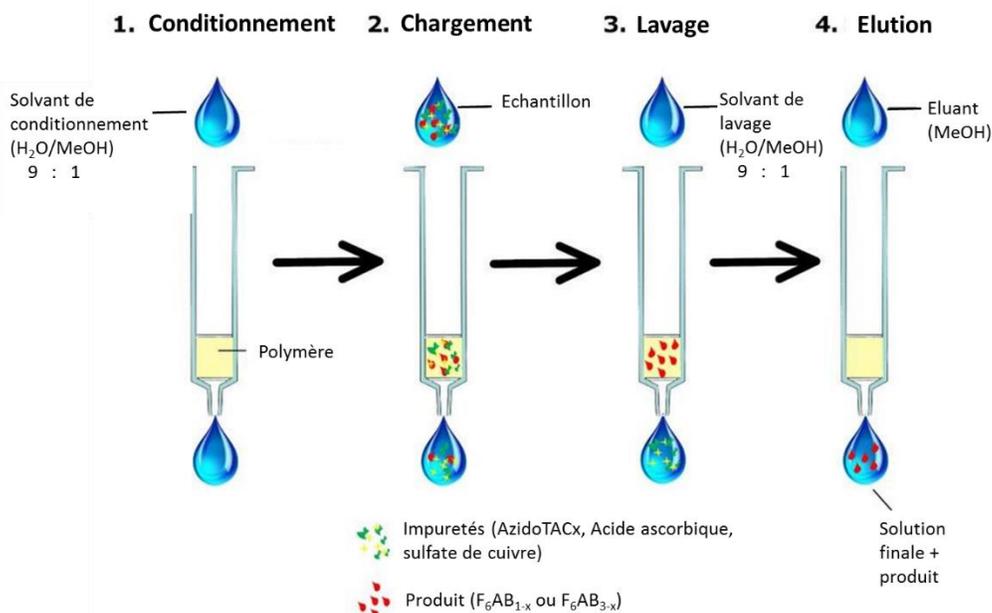
**Figure 50 : Synthèse des tensioactifs dendri-TAC par cycloaddition de Huisgen catalysée au cuivre (I)**

Les différents tensioactifs sont obtenus par couplage des différentes parties hydrophobes propargylés (**[2]**, **[3]**, **[6]** et **[7]**) avec les dérivés azidoTACx, de Degré de polymérisation 7 et 12, en présence de sulfate de cuivre ainsi que d'acide ascorbique, qui permet la réduction du cuivre (II) en cuivre (I)<sup>91</sup>. Le mélange eau/DMF a été choisi dans le but de solubiliser les différents réactifs.

Une fois la synthèse terminée, nous avons réalisé une purification par chromatographie d'exclusion de taille. En effet, les tensioactifs de type AB3 ont des masses moléculaires beaucoup plus élevées que les réactifs en excès (oligomères azidoTACx). Cependant, pour les tensioactifs de type AB<sub>1</sub> la différence de masse moléculaire entre le produit et les réactifs étant faible et la purification par chromatographie sur colonne de silice n'étant pas possible, nous avons dû procéder à plusieurs séparations successives sur colonne d'exclusion de taille entraînant une chute du rendement.

Pour les tensioactifs AB1 fluorocarbonés nous avons contourné ce problème grâce à la technique d'extraction en phase solide (SPE pour solid phase extraction). En effet, grâce à une colonnes pré-remplies d'une phase stationnaire ayant une forte affinité pour les composés fluorés, il est possible de faire une séparation entre composés fluorés et non fluorés. Dans le cas des Dendri-TACs fluorés il est donc possible d'isoler le produit de la réaction, seul produit contenant des atomes de fluor puisque le réactif fluoré propargylé minoritaire a entièrement été

consommé (suivi réactionnel réalisé par RMN), en le séparant des autres réactifs non fluorés tels que l'azidoTACx en excès (Figure 51).



**Figure 51: Principe de l'extraction en phase solide**

La purification des tensioactifs fluorés grâce à l'extraction en phase solide peut se décomposer en 4 étapes successives :

- Le conditionnement de la cartouche avec un mélange eau/méthanol (9 : 1)
- Le dépôt de l'échantillon contenant le tensioactif fluoré ainsi que les réactifs en excès.
- Le lavage de la cartouche avec un mélange eau/méthanol (9 : 1) qui permet d'éliminer les impuretés sans éluer le tensioactif.
- L'élution du tensioactif avec un faible volume de méthanol.

Le suivi réactionnel a été réalisé par RMN. A l'aide d'une analyse de type couplage proton-carbone (HSQC pour Heteronuclear Single Quantum Coherence), il est possible de suivre la disparition du signal correspondant à un CH<sub>2</sub>-C≡CH de l'alcyne (4,10 ppm dans le DMSO-d<sub>6</sub>) ainsi que l'apparition des signaux des CH<sub>2</sub> en α des triazoles (4,40-4,48 ppm dans le DMSO-d<sub>6</sub>) (Figure 52).

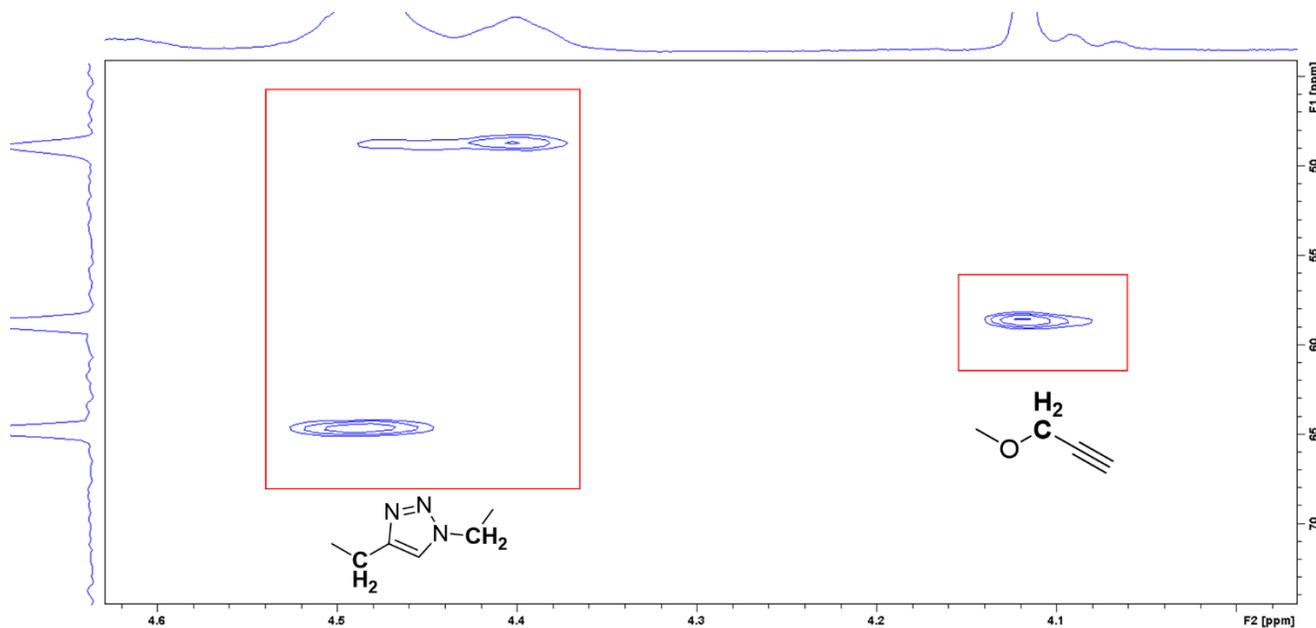


Figure 52 : Spectre RMN HSQC mettant en évidence la présence de l'alcyne dans le milieu réactionnel ainsi que celle du tensioactif

### 2.3.3. Caractérisation structurale de la molécule

#### 2.3.3.1. Détermination du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation des différents tensioactifs a été déterminé par RMN (Figure 53), de la même manière que pour les télomères, en comparant l'aire du pic correspondant aux CH<sub>2</sub> en α du triazole (4,55 ppm dans le CD<sub>3</sub>OD, 4H pour les AB<sub>1</sub> et 12H pour les AB<sub>3</sub>) à celle du pic des groupes méthylènes des motifs Tris de la chaîne oligomère (4,2-3,5 ppm dans le CD<sub>3</sub>OD, 6xH pour les AB<sub>1</sub> et 18xH pour les AB<sub>3</sub>) grâce à la formule suivante :

$$Dpn = \frac{\text{Nombre de protons donnés par l'intégrale}}{\text{Nombre de branche} \times \text{Nombre de protons par motif Tris}}$$

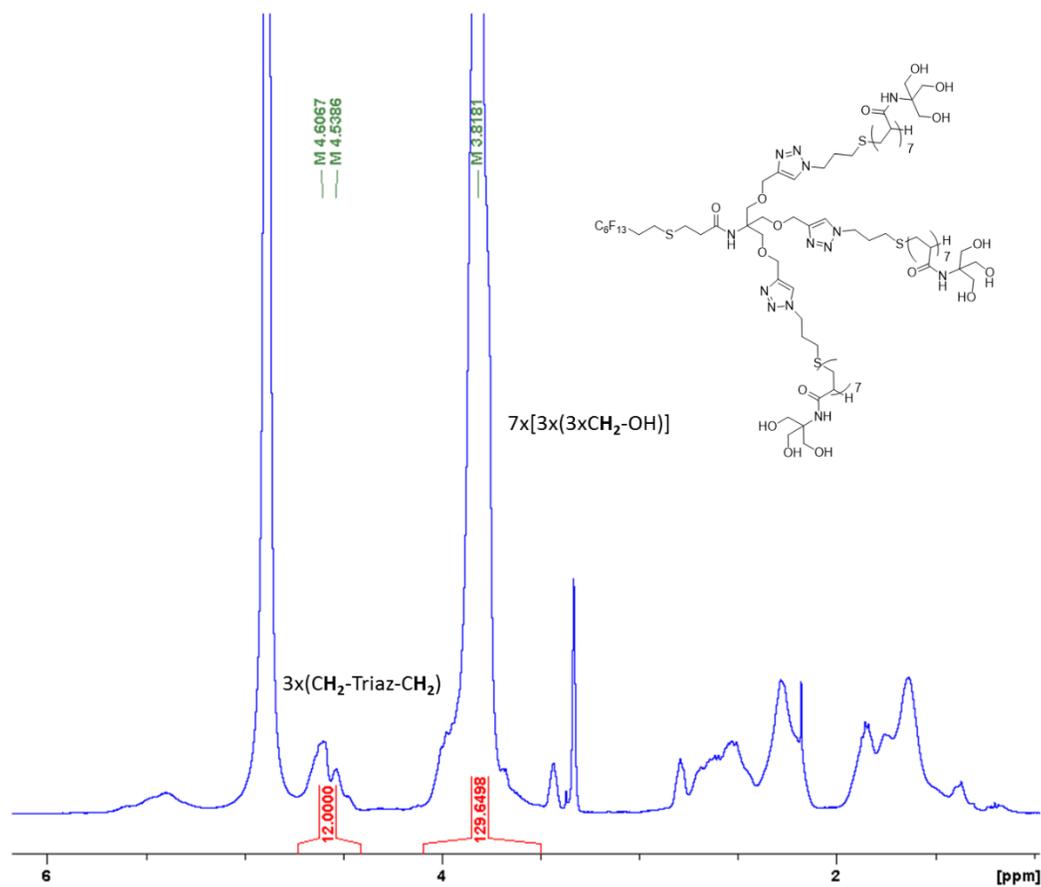


Figure 53 : Spectre RMN du tensioactif F<sub>6</sub>AB<sub>3-7</sub> dans le MeOD permettant de calculer le Dpn

On note que lorsqu'on réalise le couplage entre l'alcyne hydrophobe et l'oligomère azidoTAC, le DPN de la molécule finale a tendance à être légèrement plus faible que celui de l'azidoTAC de départ. Cela pourrait s'expliquer par une différence de réactivité entre les différents oligomères, ceux de plus faible DPN étant probablement plus réactifs. Ce résultat est observé pour l'ensemble des tensioactifs DendriTAC (Tableau 13).

Tableau 13 : Récapitulatifs des tensioactifs synthétisés

\* Dpn de la partie polaire AzidoTACx

Nature de la queue	Nombre de branches	Dpn attendu*	Dpn déterminé par la RMN	Quantité (mg)	Rdt (%)
Hydrocarbonée	1	7	6	165	26
(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S)	3	7	5	190	26
Fluorocarbonée	1	7	5	250	40
(C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S)	3	7	7	400	47

De plus, que ce soit pour les tensioactifs de type AB<sub>1</sub> ou AB<sub>3</sub>, aucune des couplages click avec les dérivés AzidoTACx de DPn 12 n'a abouti au produit souhaité malgré la disparition du signal correspondant au CH<sub>2</sub>-C≡CH de l'alcyne (4,10 ppm) au cours de la réaction. Ne pouvant pas obtenir les composés souhaités, seuls ceux ayant un Degré de polymérisation de 7 seront étudiés pour les études suivantes. De plus, lors de la production du dérivé azidoTACx il a été possible d'obtenir une fraction ayant un Degré de polymérisation de 3 sans trace d'impuretés ce qui a permis de synthétiser un tensioactif de type AB<sub>3</sub> ayant un Degré de polymérisation de 3 (F<sub>6</sub>AB<sub>3-3</sub>).

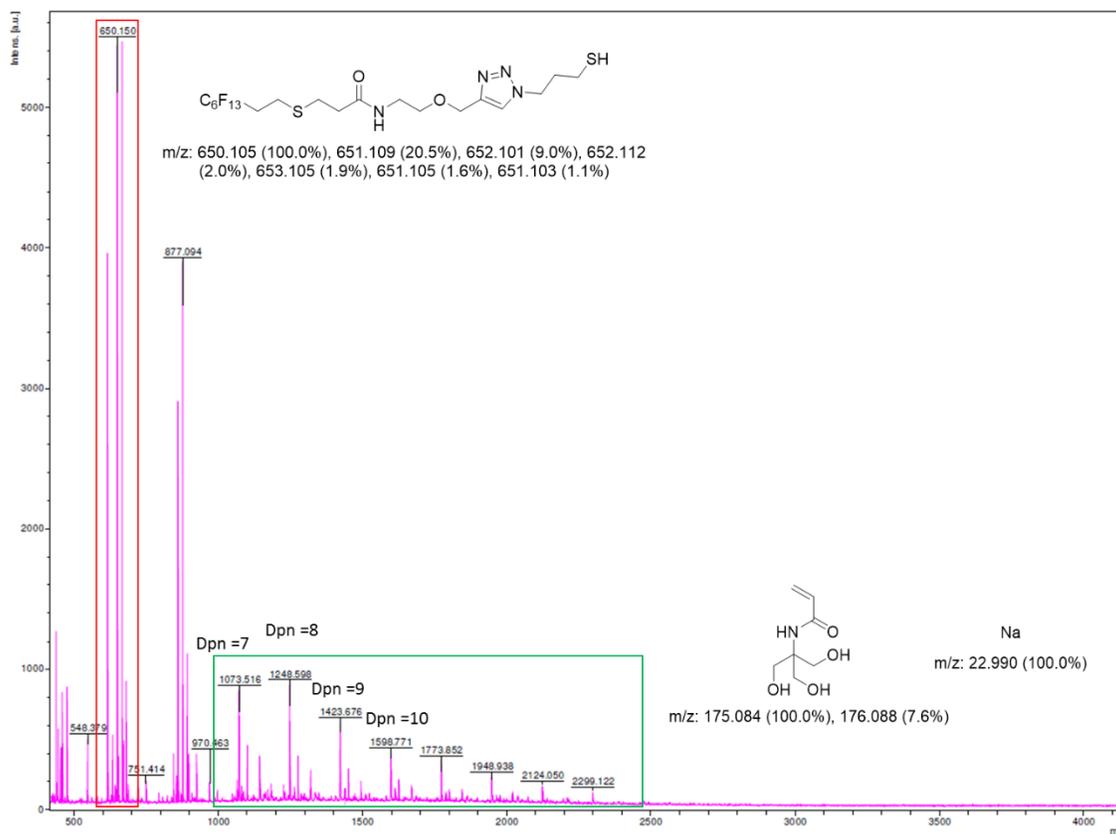


Figure 54 : Spectre de masse (MALDI-TOF) du tensioactif F<sub>6</sub>AB<sub>1-7</sub>

Contrairement à précédemment, les analyses par spectrométrie de masse des différents tensioactifs ne permettent pas de déterminer les degrés de polymérisations des différentes molécules. En effet, pour aucune des molécules analysées, le pic moléculaire n'est observé (Figure 54). Cependant on observe systématiquement des fragments correspondant à la partie télomère du tensioactif (masse de n fois le motif Tris + sodium) ainsi que le fragment correspondant au tensioactif sans la partie télomère. Cela confirme que cette technique n'est pas adaptée pour les molécules étudiées.

Que ce soit pour les DendriTAC hydro ou fluorocarbonés, de faibles rendements de réaction sont obtenus dus aux pertes de produit lors de l'étape de purification. Dans le cas des

tensioactifs hydrocarbonés seule une purification par chromatographie d'exclusion de taille a pu être réalisée. La différence de poids moléculaire entre le produit et le réactif en excès étant relativement faible, les deux composés ont tendance à être élués en même temps. Dans le cas des tensioactifs fluorocarbonés on constate que la purification faite par la SPE permet de récupérer une plus grande quantité de produit ce qui se traduit par un rendement plus élevé.

### 2.3.3.2. Synthèse et analyse des mono adduits des tensioactifs de types dendroniques

La première étape consiste à faire une addition de Michaël en faisant réagir le 3-chloropropanethiol sur le THAM pour former le composé chloroTAC<sub>1</sub> [10]. L'addition d'azoture de sodium au chloroTAC [10] réalisée dans l'eau à 55°C permet d'aboutir à l'azoture correspondant [11] baptisé « azidoTAC<sub>1</sub> » avec un rendement de 65 % (Figure 55). Cet intermédiaire azidoTAC<sub>1</sub> sera ensuite greffé par cycloaddition de Huisgen catalysée au Cu(I) sur les synthons propargylés AB<sub>1</sub> ou AB<sub>3</sub> préparés en parallèle (Figure 56).

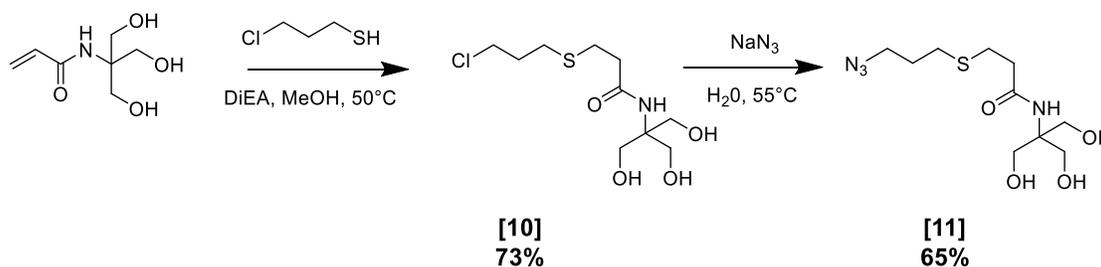
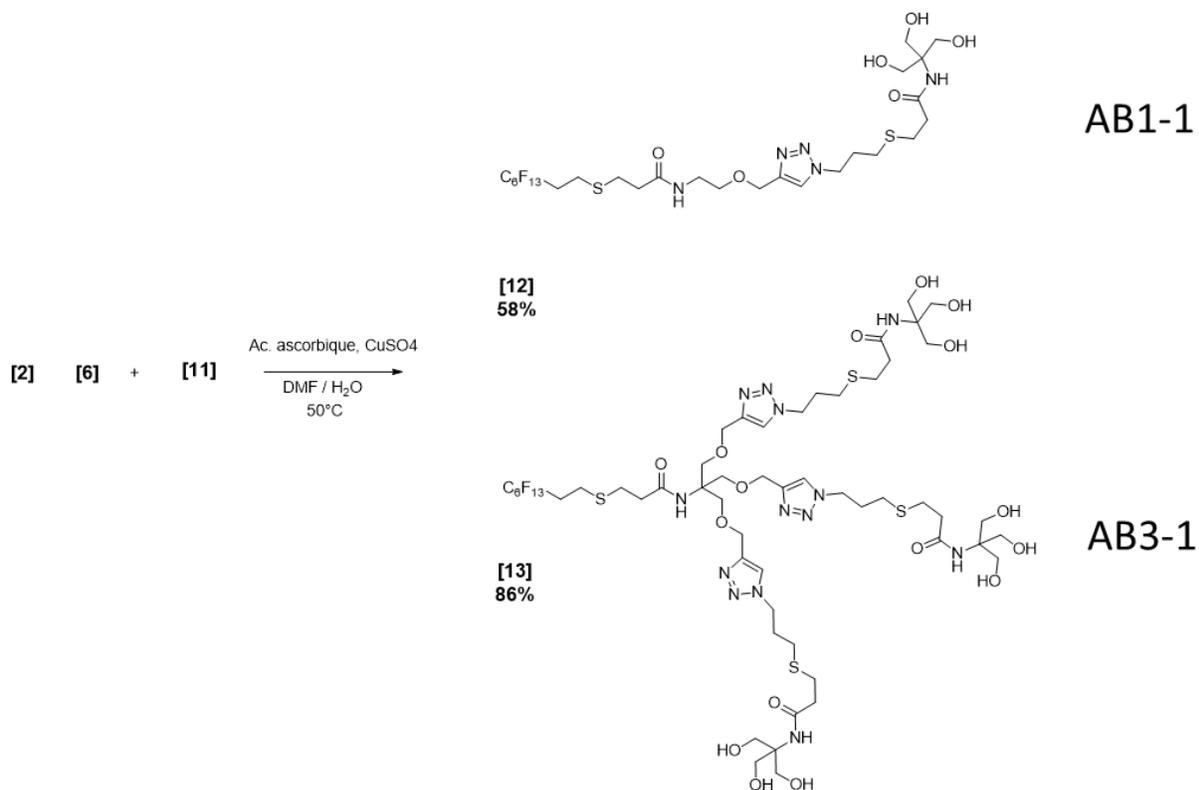


Figure 55 : Synthèse de la partie polaire des mono adduits de la série dendriTAC

Concernant la purification nous avons dans un premier temps réalisé une purification sur gel de silice cependant les dérivés [10] et [11] étant trop polaires nous avons dû réaliser une purification sur gel de silice greffée-C18.



**Figure 56 : Synthèse des mono adduits des tensioactifs de types dendroniques AB1-1 et AB3-1 grâce à une cycloaddition de Huisgen avec utilisation d'un catalyseur au cuivre (I)**

Que ce soit pour le composé **[12]** ou le composé **[13]**, aucune anomalie au niveau des analyses par spectrométrie de masse n'est observée. Le pic moléculaire correspondant à celui de la molécule attendue est bien observé et comme pour les autres tensioactifs de type dendroniques, le pic correspondant au fragment ayant perdu le motif Tris ( $m/z=650$ ) est observé ce qui confirme le fait que les différents tensioactifs subissent au cours de l'analyse une fragmentation au niveau de la jonction Soufre-motif Tris (Figure 57).

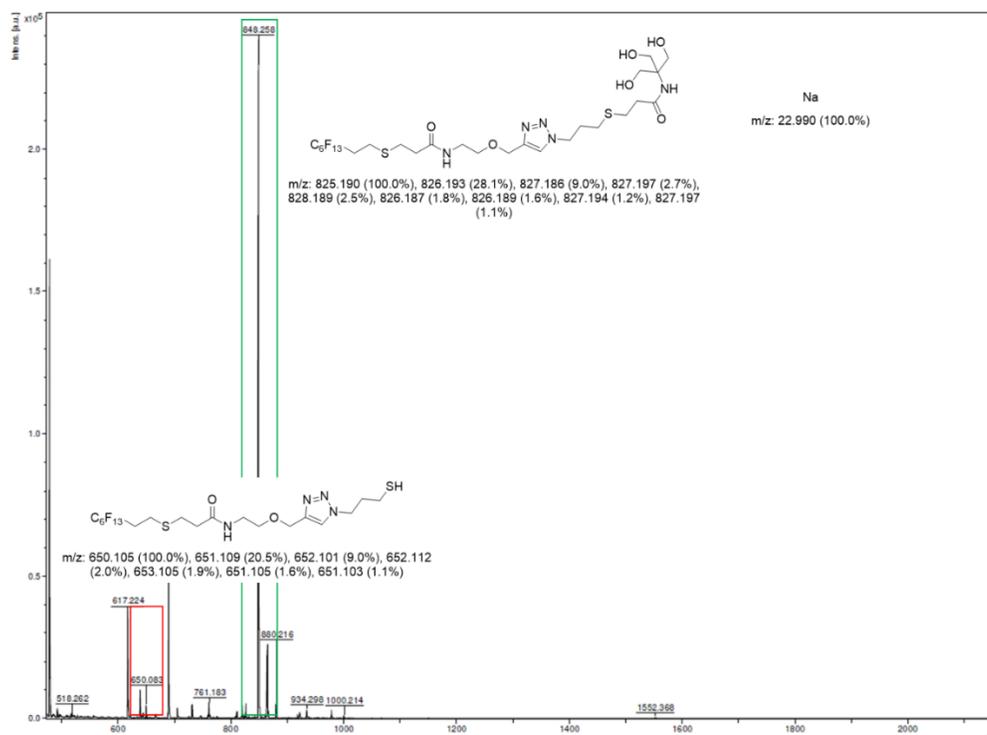


Figure 57 : Spectre de masse (MALDI-TOF) du composé F<sub>6</sub>AB<sub>1-1</sub>

### 2.3.4. Caractérisation structurale de l'assemblage des tensioactifs

#### 2.3.4.1. La diffusion dynamique de la lumière

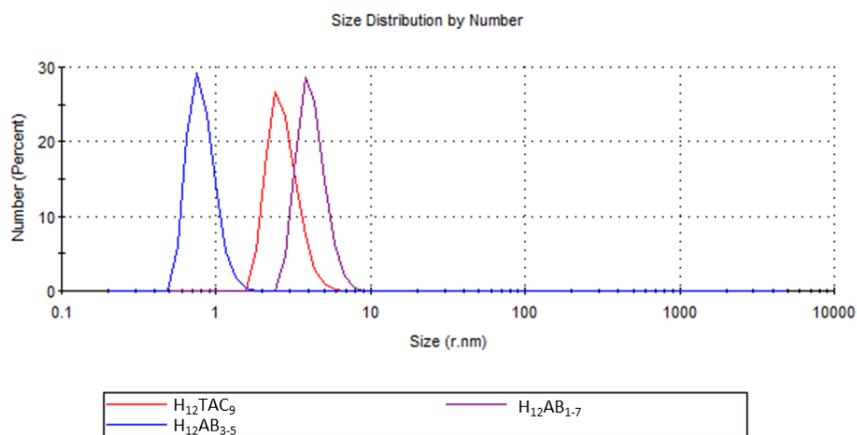


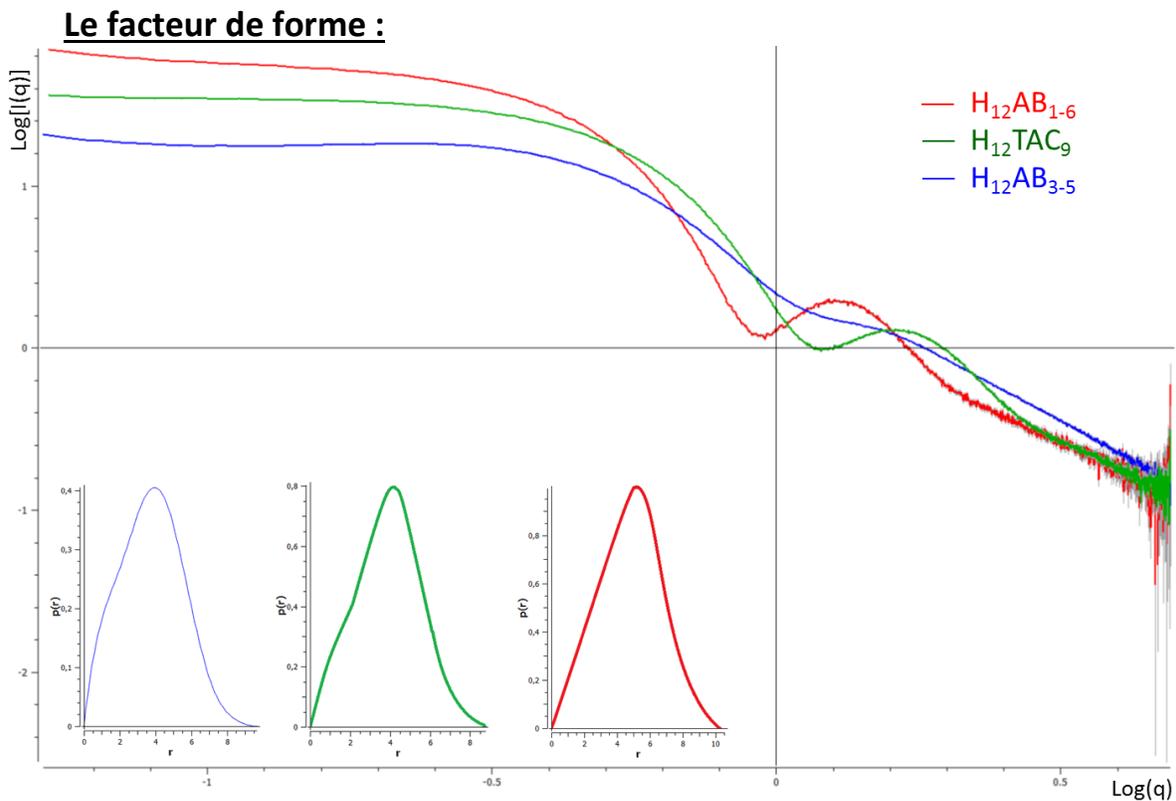
Figure 58 : Répartitions des tailles des assemblages dans l'eau pour les tensioactifs dendroniques obtenues par DLS à 2,5%<sub>w</sub> dans l'eau

L'analyse par diffusion dynamique de la lumière des solutions des différents tensioactifs nous a permis de déterminer les tailles des différents assemblages. Quand on compare le

télomère  $H_{12}TAC_9$  au DendriTAC  $H_{12}AB_{1-7}$  quasi-correspondant en termes de chaîne hydrophobe et de tête polyTris, l'ajout de la fonction triazole entre la tête et la queue du tensioactif entraîne une légère augmentation de la taille de l'assemblage avec des diamètres respectifs de 3 nm et 4,1 nm. Il est important de remarquer que pour les tensioactifs de type  $AB_3$  on observe une nette diminution de la taille de l'assemblage ( $R_H < 1\text{nm}$ ) (Figure 58).

#### 2.3.4.2. La diffusion des rayons-X aux petits angles :

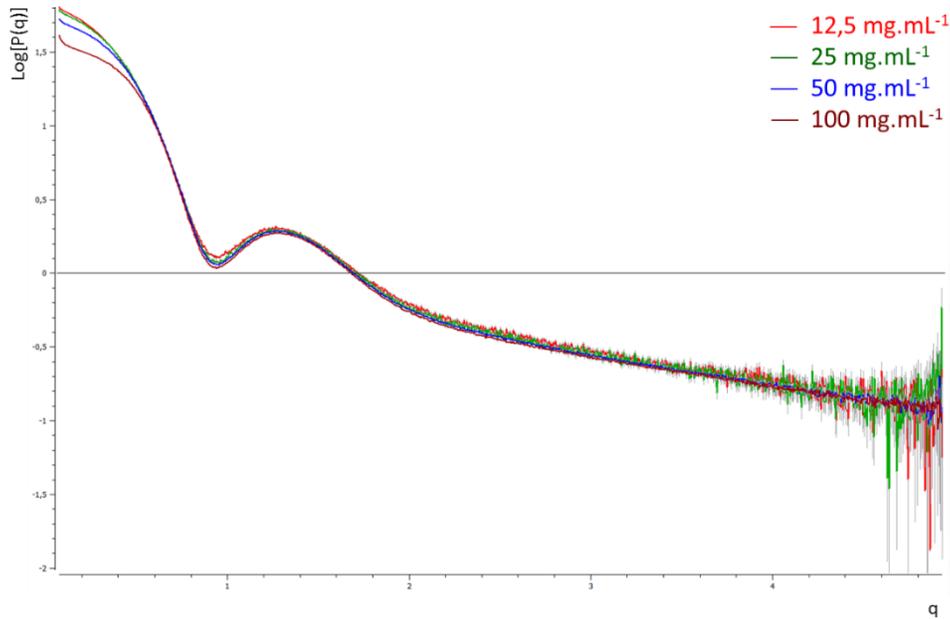
Tout comme les tensioactifs télomères, les facteurs de forme et de structure des différents objets formés par les tensioactifs de type dendroniques ont été caractérisés.



**Figure 59 : Représentation du facteur de forme des tensioactifs dendroniques et télomérique hydrocarbonés ainsi que celle de la  $p(r)$  à 2,5%w dans l'eau**

Les différents tensioactifs analysés forment des objets globulaires caractérisés par des facteurs de forme différents. Concernant les tensioactifs de types  $AB_{3-7}$  on observe de faibles valeurs des nombres d'agrégations, nous parlerons donc d'agrégats, et non de micelles, lorsqu'on décrira ces objets.

## Le facteur de structure :



**Figure 60 :** Représentation du facteur de forme du tensioactif dendronique H<sub>12</sub>AB<sub>1-6</sub> à 2,5%w dans l'eau

De la même manière que pour les tensioactifs de type télomères, les solutions de tensioactifs dendroniques ont été analysées à différentes concentrations dans le but de déterminer les facteurs de structure des différents assemblages formés (Figure 60).

**Tableau 14:** Récapitulatif des différents données obtenues grâce aux analyses SAXS et DLS pour les tensioactifs dendroniques

\*R<sub>H</sub> mesuré à 25mg.mL<sup>-1</sup>

Tensioactif	Forme	R <sub>H</sub> * (nm)	R <sub>G</sub> (nm)	A <sub>2</sub> (mol.L.g <sup>-2</sup> )	ρ <sup>e-</sup> (e <sup>-</sup> .cm <sup>-3</sup> )	N <sub>ag</sub>
H <sub>12</sub> TAC <sub>9</sub>	Globulaire	3,0	2,7	5,14.10 <sup>-8</sup>	4,21.10 <sup>23</sup>	29
H <sub>12</sub> AB <sub>1-6</sub>	Globulaire	4,1	3,7	0,34.10 <sup>-7</sup>	4,21.10 <sup>23</sup>	45
H <sub>12</sub> AB <sub>3-5</sub>	Globulaire	0,9	2,6	1,7.10 <sup>-7</sup>	4,08.10 <sup>23</sup>	2
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	Globulaire	2,5	2,3	3,58.10 <sup>-8</sup>	4,77.10 <sup>23</sup>	13
F <sub>6</sub> AB <sub>1-5</sub>	Globulaire	2,1	2,4	0,82.10 <sup>-7</sup>	4,37.10 <sup>23</sup>	27
F <sub>6</sub> AB <sub>3-3</sub>	Globulaire	1,5	2,8	0,74.10 <sup>-7</sup>	4,58.10 <sup>23</sup>	9
F <sub>6</sub> AB <sub>3-7</sub>	Globulaire	0,8	2,6	2,4.10 <sup>-7</sup>	4,48.10 <sup>23</sup>	3

Les tensioactifs de types AB<sub>1</sub> présentent des tailles similaires selon le SAXS et la DLS (Tableau 14). Il est à noter que, pour le tensioactif de type AB<sub>1</sub>, l'ajout du motif triazole double la valeur du nombre d'agrégation (N<sub>ag</sub>=28 et N<sub>ag</sub>=13 pour H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub> et F<sub>6</sub>TAC<sub>7</sub> respectivement vs N<sub>ag</sub>=45 et N<sub>ag</sub>=27 pour H<sub>12</sub>AB<sub>1-6</sub> et F<sub>6</sub>AB<sub>1-5</sub> respectivement). L'espaceur doit donc impacter le

facteur de forme du tensioactif permettant à plus de monomères de venir se positionner dans la micelle sans pour autant modifier la taille de celle-ci, ce qui se traduit par une augmentation du nombre d'agrégation.

De plus, concernant les valeurs des facteurs d'interaction des tensioactifs  $H_{12}AB_{1-6}$  et  $H_{12}AB_{3-5}$ , le même phénomène que pour les tensioactifs de type télomère est observé. A savoir que plus le facteur d'interaction est grand et plus la valeur du nombre d'agrégation sera faible. La même observation est faite pour les tensioactifs  $F_6AB_{1-5}$  et  $F_6AB_{3-7}$ .

Le tensioactif  $F_6AB_{3-3}$ , caractérisé par un facteur d'interaction plus faible, semble confirmer cette hypothèse puisque la micelle, formée par celui-ci, possède un nombre d'agrégation de 9 contrairement au tensioactif  $F_6AB_{3-7}$ , caractérisé par un facteur d'interaction plus grand ( $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L.g}^{-2}$  vs  $0,74 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L.g}^{-2}$  respectivement) qui forme plus un agrégat qu'une micelle puisque son nombre d'agrégation est de 3.

Dans le cas des tailles obtenues par SAXS, les tailles obtenues tiennent compte des différentes interactions entre les objets. Dans le cas des tensioactifs de type  $AB_3$ , les tailles obtenues par DLS sont plus petites que celles obtenues par SAXS. Ce phénomène peut être dû aux interactions entre les objets. En effet, les analyses ont été réalisées à une concentration de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentration à laquelle des interactions ont été observées en SAXS. Le fait que la taille soit plus petite en DLS qu'en SAXS est simplement dû aux interactions. En effet, les micelles n'étant pas des sphères dures peuvent subir une compression ce qui explique les différences de tailles observées<sup>92</sup>.

Une étude de Taraban *et al.*<sup>93</sup> décrit un tensioactif qui, au lieu de s'auto-assembler, va subir un changement de conformation dans laquelle les chaînes hydrophiles, de la tête polaire, vont se replier autour de la queue hydrophobe, la « protégeant » de l'eau. D'après cette étude, ce phénomène est dû à la flexibilité du motif hydrophile et en se repliant, les interactions entre la queue du tensioactif et l'eau vont être diminuées. Dans notre cas la tête polaire, composée de plusieurs motifs Tris, possède elle aussi une certaine flexibilité. De plus, les valeurs des facteurs d'interaction sont plus élevées pour les tensioactifs de type  $AB_3$  que pour les  $AB_1$ , cela se traduit par une très forte répulsion entre les différentes branches du tensioactif. Il est donc possible que le repliement des têtes sur la queue soit énergétiquement plus favorisé que la formation d'une micelle classique se traduisant par une faible valeur des nombres d'agrégations des tensioactifs. Ils ne vont pas s'assembler pour former des micelles mais leurs têtes hydrophiles pourraient se replier pour protéger les queues hydrophobes du solvant (Figure 61).

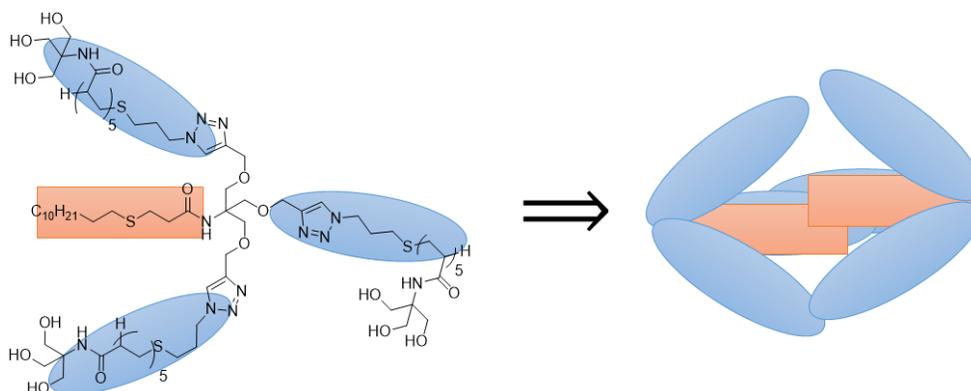


Figure 61 : Hypothèse d'assemblage pour un tensioactif dendronique de type AB<sub>3</sub> dans l'eau

## 2.4. Conclusion

Différents tensioactifs de type télomères caractérisés par des nature/longueur de queue hydrophobe ainsi que par des têtes polaires plus ou moins longues ont été étudiés et notamment les assemblages qu'ils forment en milieu aqueux. Même si les différents tensioactifs testés possèdent des structures différentes, longueur de la partie hydrophobe et taille de la tête polaire variables, il est à noter que ceux-ci forment des objets de taille et de forme très similaires. Il a été mis en évidence un lien entre la taille de la tête polaire et les propriétés des assemblages résultants (Nag, facteur d'interaction).

Malgré l'intérêt incontestable des tensioactifs de type télomère en termes de facilité de synthèse, leur structure offre une versatilité limitée pour réaliser des études de relation structure activité plus complètes. Pour pallier cet inconvénient nous avons décidé d'étudier une autre famille de tensioactifs, appelés Dendri-TACs. Ces nouvelles molécules possèdent les mêmes chaînes hydrophobes et les mêmes groupements oligomères hydrosolubles que les télomères, ces derniers étant composés d'un nombre répété de motifs Tris, mais ont la particularité d'avoir des têtes polaires arborescentes. Il en résulte des tensioactifs en forme de dendrons.

Ces nouvelles molécules innovantes permettent donc de modifier la forme mais également la taille des autoassemblages, tout en gardant les mêmes fonctions chimiques présentes sur les télomères.

L'activité sur l'extraction du palladium et la formation de phases micellaires utilisables en catalyse sera présentée dans les chapitres suivants.

# **3. Chapitre III**

## **Préparation des solutions micellaires contenant du Pd**



Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à la récupération du palladium à partir des déchets électroniques. Nous avons montré qu'il est pertinent d'utiliser une solution d'acide nitrique pour effectuer la mise en solution efficace et relativement sélective du palladium. Les études se sont donc focalisées sur les milieux nitrates, et principalement sur le milieu acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) seul. L'extraction liquide/liquide est alors la technique la plus adaptée pour purifier le palladium. Nous avons travaillé avec deux extractants différents, le DMBTDMA et le BESO (cf. Introduction). En effet, des travaux réalisés antérieurement ont montré qu'il est possible dans les deux cas d'extraire le Pd avec une bonne sélectivité vis-à-vis des autres métaux.

### 3.1. Etude comportementale du Pd

#### 3.1.1. Récupération du palladium en milieu conventionnel

Dans un premier temps, nous avons étudié la distribution du Pd entre une phase organique, contenant l'extractant, et une phase aqueuse, contenant (ou non) un tensioactif. Une telle étude permet d'anticiper le comportement du Pd lors de l'étape de contre-extraction avec le tensioactif en supposant que l'état final d'équilibre est le même, que le Pd soit initialement présent en phase organique (contre-extraction) ou en phase aqueuse (extraction). Il est ainsi beaucoup plus facile de contrôler les différents paramètres clefs, comme la concentration en acide dans la phase aqueuse. Le but est donc de trouver les conditions d'extraction permettant l'obtention d'une solution micellaire contenant une quantité suffisante de Pd pour pouvoir être employée en catalyse, le coefficient de distribution doit donc être le plus faible possible.

Dans toutes les expériences conduites, la concentration totale en palladium de chaque phase après extraction liquide-liquide a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) et comparée à la quantité présente dans la phase aqueuse initiale (en supposant la variation de volume de cette phase par contact avec la phase organique négligeable). Le palladium contenu dans la phase organique est préalablement désextrait par une solution aqueuse de thiourée (0,1M) car la méthode d'analyse est seulement adaptée aux phases aqueuses (Figure 62). Le bilan en palladium est de 100% +/- 5% quand il n'y a pas d'émulsion ou de précipitation à l'interface (cf. partie expérimentale).

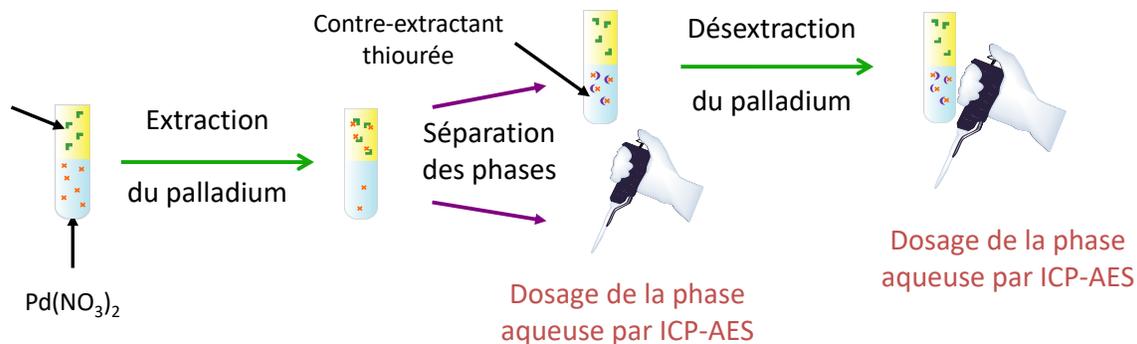


Figure 62 : Protocole expérimental de l'analyse de la distribution du Pd

Le calcul des différents coefficients de distribution est fait à partir de la formule suivante :

$$D_{Pd} = \frac{[Pd]_{org}}{[Pd]_{aq}}$$

### 3.1.1.1. Cas du DMDBTDMA

#### DMDBTDMA 0,5M/toluene

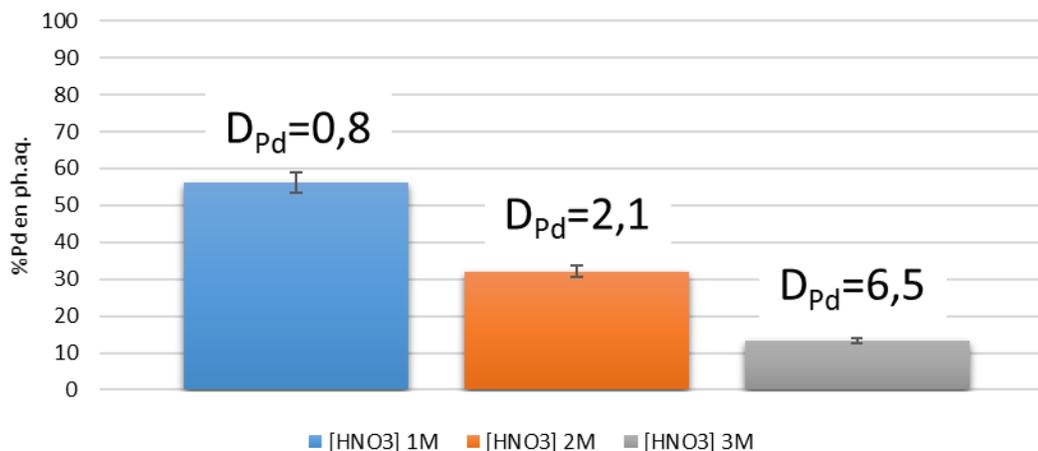


Figure 63 : Répartition du Pd entre le DMDBTDMA et une solution d'acide nitrique.

Dans un premier temps, le comportement du palladium seul a été étudié, et les solutions employées sont des solutions modèles ne contenant que du palladium dans des gammes de concentrations faibles ([Pd]=100-200 ppm), voisines des concentrations obtenues par dissolution des DEEs.

Dans le cas du DMDBTDMA, l'acidité a un effet sur la distribution du palladium (Figure 63). En effet lorsque la concentration en HNO<sub>3</sub> augmente, on observe une diminution de la quantité de palladium présent en phase aqueuse, caractérisée par une augmentation du coefficient de

distribution du palladium. L'augmentation de l'acidité entraîne une augmentation de la concentration en ion  $\text{NO}_3^-$ , espèce favorisant la formation du complexe  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , complexe extrait par le malonamide.

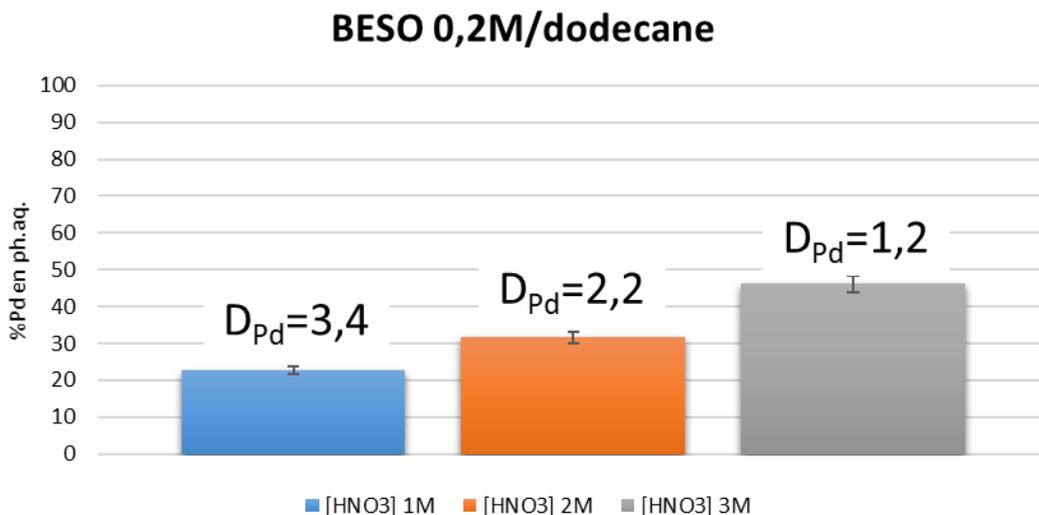
Les résultats observés sont en accord avec ceux déjà décrits par R. Poirot<sup>38</sup>. Le palladium est extrait plus facilement lorsqu'il y a plus d'acide nitrique présent dans le milieu.

### 3.1.1.2. Cas du BESO

Le BESO est un bon extractant commercial du palladium que ce soit en milieu chlorure ou bien nitrate<sup>94,95</sup>. De plus il a la caractéristique d'être très sélectif du Pd vis-à-vis d'autres métaux (Nd, Fe, Cu, Zn ...). Néanmoins, la dés extraction totale du Pd est décrite comme étant plus difficile.

Figure 64 : Répartition du Pd entre le BESO et une solution d'acide nitrique

Dans le cas du BESO, l'augmentation de l'acidité entraîne une augmentation de la quantité de palladium en phase aqueuse (Figure 64). Il est probable que le BESO soit plus sensible à la compétition entre les ions  $\text{Pd}^{2+}$  et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que le DMDBDTMA.



### 3.1.1.3. Discussion

Le DMDBDTMA se révèle être un extractant du Pd relativement efficace lorsqu'on travaille à forte concentration en acide (Tableau 15). Cependant, lorsqu'on travaille en présence d'autres métaux (Nd et Fe) ceux-ci sont également extraits par le malonamide. Cette extraction est

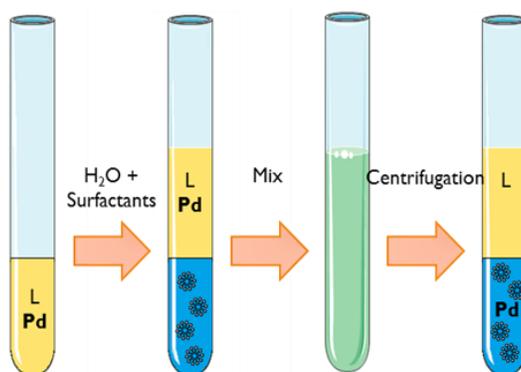
beaucoup plus importante lorsque le diluant est remplacé par du n-heptane<sup>42</sup>. Le BESO se révèle plus efficace lorsque la concentration en acide est plus faible.

**Tableau 15 : Liste des coefficients de distribution du Pd en fonction du système étudié**

$[HNO_3]$ $mol.L^{-1}$	$D_{DMDBDMA/toluène}$	$D_{BESO/n-heptane}$
1	0,8	3,4
2	2,1	2,2
3	6,5	1,2

### 3.1.2. Récupération du palladium en milieu micellaire

L'intérêt de l'ajout d'un tensioactif lors de l'étape de contre extraction est de générer une phase micellaire, enrichie en palladium, directement utilisable en catalyse micellaire (Figure 65). De plus, les différents résultats montrent qu'il est possible de récupérer le palladium mais en quantité plus importante que précédemment.

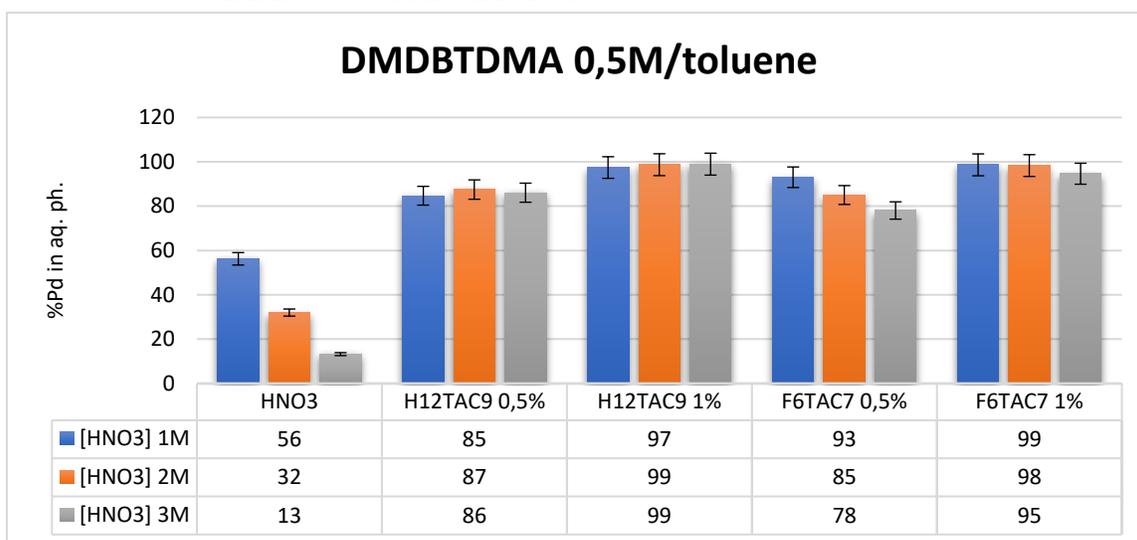


**Figure 65 : Cycle de récupération du palladium à l'aide d'une solution micellaire**

Les différentes expériences ont été réalisées à une concentration fixe en palladium ( $[Pd]=200mg.L^{-1}=1,9 mmol.L^{-1}$ ). Les paramètres suivants ont été étudiés :

- Nature de l'extractant (DMDBDMA, BESO)
- Nature du tensioactif (H/F-TACs)
- Concentration en tensioactif ( $0\%_{poids}$  ;  $0,5\%_{poids}$  ;  $1\%_{poids}$ )
- Concentration en acide nitrique (1 ; 2 ; 3  $mol.L^{-1}$ )

### 3.1.2.1. Cas du DMDBDTMA



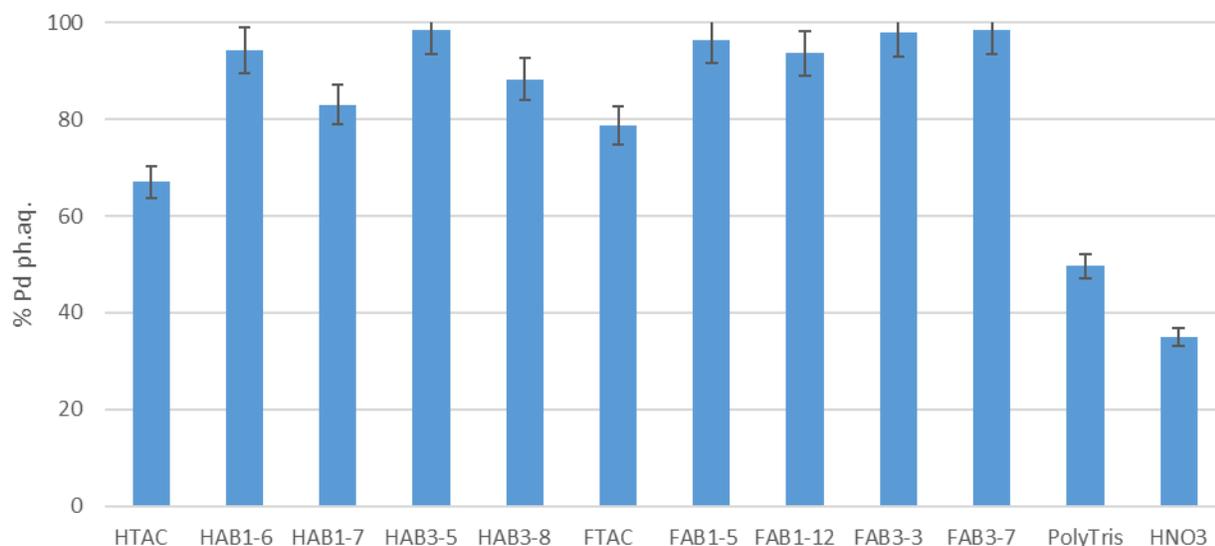
**Figure 66 : Impact de la concentration du tensioactif sur la répartition du Pd entre une phase organique composée de DMDBDTMA 0,5 M dans le toluène et une solution aqueuse d'acide nitrique**

L'ajout du tensioactif, hydrocarboné ou fluoré, dans la solution aqueuse initiale entraîne une augmentation importante de la concentration du palladium en phase aqueuse (Figure 66). Avec une solution à 1 %<sub>poids</sub> la quasi-totalité du palladium est retrouvée dans la phase aqueuse micellaire, quel que soit le tensioactif considéré. Phénomène traduit par une diminution considérable du coefficient de distribution du palladium. En effet, sans tensioactif et à une concentration d'acide de 3 mol.L<sup>-1</sup> le coefficient de distribution est de 6,5 et lorsque le tensioactif est présent dans le milieu on obtient un coefficient de distribution de 0,01 dans le cas du H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub> à 1 %<sub>poids</sub>.

Dans le cas du tensioactif hydrocarboné, la concentration d'acide ne semble pas avoir d'impact sur la répartition du palladium contrairement au cas du tensioactif fluoré.

De plus, il est nécessaire de bien contrôler la vitesse d'agitation lors de l'étape d'extraction. Lorsque celle-ci est trop forte, la solution micellaire a tendance à former une émulsion stable avec la phase organique. Cette émulsion a déjà été observée lorsque la concentration en tensioactif était de 1,5 %<sub>poids</sub> ou 2 %<sub>poids</sub>.

À la suite de ces essais, la répartition du palladium a été étudiée avec les tensioactifs de type dendronique. Dans le but de rendre les résultats le plus discriminant possible il a été décidé de travailler à une concentration de 0,5 %<sub>poids</sub> en tensioactifs et de 2 mol.L<sup>-1</sup> pour la concentration en acide nitrique.



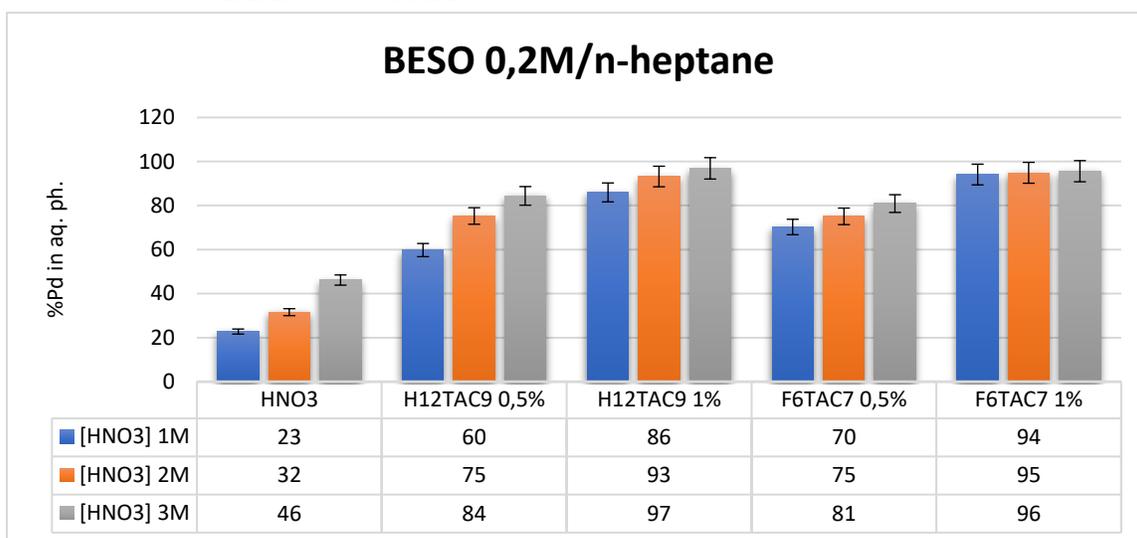
**Figure 67 : Impact de la nature du tensioactif sur la répartition du Pd entre le DMDBTDMA et une solution d'acide nitrique 2M avec [TA]=0,5%<sub>poids</sub>**

L'utilisation des tensioactifs de type dendronique, hydrocarbonés ou fluorés, permet d'augmenter la proportion de Pd en phase aqueuse (Figure 67). Cela se traduit par une diminution du coefficient de distribution ( $D_{Pd}=0,05$  pour le HAB<sub>3-5</sub>).

De plus, dans le cas des tensioactifs HAB<sub>1-6</sub> et FAB<sub>1-5</sub>, on observe un taux de Pd en phase aqueuse un peu supérieur à celui obtenu avec les tensioactifs de types télomères. Cela peut laisser supposer que l'ajout de l'espaceur a un impact sur la distribution du palladium. L'ajout de PolyTris dans la solution aqueuse n'augmente que légèrement la quantité de Pd en phase aqueuse. Cela laisse supposer que le tensioactif a un rôle actif dans la stabilisation du palladium en phase aqueuse, via ses différentes fonctions chimiques (soufre, espaceur azoté) ou son organisation en solution.

Il est également à noter que comme pour les tensioactifs de type télomère, les tensioactifs de type AB1 forment des émulsions stables lorsque l'extraction est réalisée sous une trop vive agitation. A l'inverse aucune émulsion n'est observée lorsque les tensioactifs dendroniques de type AB3 sont utilisés, et cela même sous très vive agitation. L'étape de centrifugation après l'étape d'extraction n'est même plus nécessaire car la séparation des phases s'effectue par simple gravité.

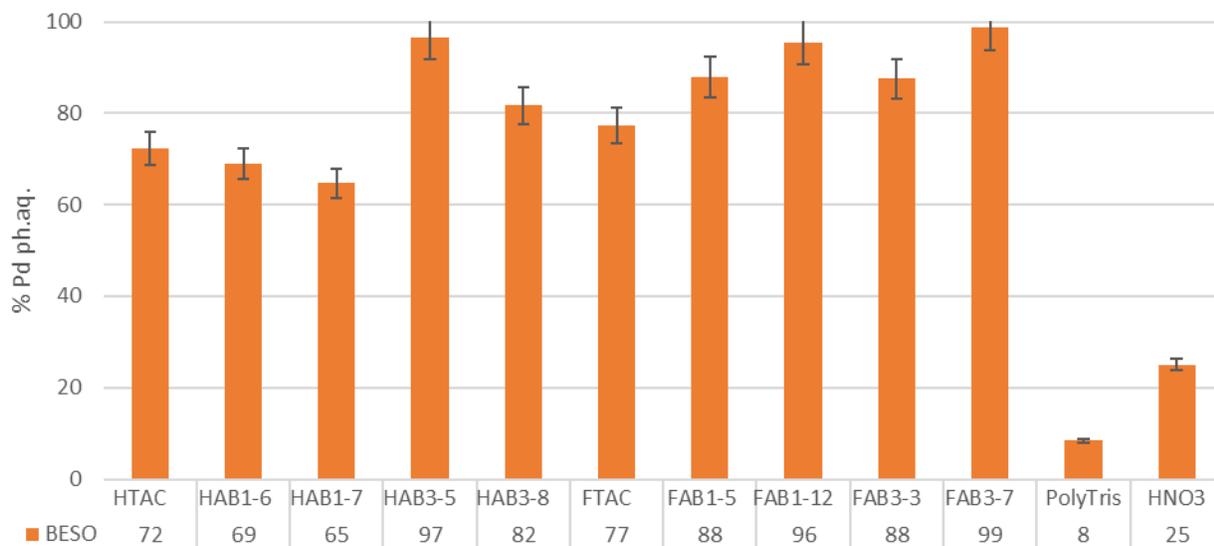
### 3.1.2.2. Cas du BESO



**Figure 68 : Impact de la concentration du tensioactif sur la répartition du Pd entre le BESO et une solution d'acide nitrique**

Dans le cas du BESO, l'ajout de tensioactif augmente le taux de Pd en phase aqueuse (Figure 68). Contrairement aux observations faites avec le DMDBTDMA, l'acide semble toujours avoir un impact sur l'extraction du Pd en présence de tensioactif. En effet, l'augmentation de l'acidité entraîne une augmentation du taux de Pd en phase aqueuse. Cet effet est moindre dans le cas du tensioactif fluoré lorsqu'il est utilisé à 0,5%<sub>poids</sub> et même négligeable lorsqu'on l'emploie à 1%<sub>poids</sub>.

Tout comme dans le cas du DMDBTDMA, les essais réalisés avec des solutions à 1,5%<sub>poids</sub> ou 2%<sub>poids</sub> de tensioactif ont conduit à des émulsions.



**Figure 69 : Impact de la nature du tensioactif sur la répartition du Pd entre le BESO et une solution d'acide nitrique 2M avec  $[TA]=[PolyTris]=0,5\%_{\text{poids}}$**

L'emploi des tensioactifs de type dendronique dans le cas du BESO ne nous donne pas de résultats similaires à ceux obtenus avec le DMDBDMA (Figure 69). Le tensioactif HAB<sub>1-6</sub> n'apporte pas d'amélioration si on le compare aux tensioactifs de type télomère. Le tensioactif FAB<sub>1-5</sub> n'apporte qu'une faible augmentation du taux de Pd en phase aqueuse. Cela laisse supposer que l'effet de l'espaceur observé précédemment est moindre dans le cas de l'utilisation d'un extractant plus sélectif du Pd comme le BESO.

De plus, si on compare les tensioactifs de type AB1 et AB3, il est possible de mettre en évidence que le taux de Pd en phase aqueuse est d'autant plus élevé que le tensioactif possède un nombre de motifs Tris important : Le tensioactif HAB<sub>1-6</sub> possédant 6 motifs Tris ne permet d'obtenir que 69 % du palladium en phase aqueuse, tandis que les tensioactifs HAB<sub>3-5</sub> possédant 15 motifs Tris permettent une stabilisation quasi complète (97 %) du palladium en phase aqueuse. La même observation est faite pour les tensioactifs fluorés.

En revanche, en présence de PolyTris, la quantité de Pd que l'on retrouve en phase aqueuse est diminuée. Cette quantité est même inférieure à la quantité obtenue en présence de l'acide nitrique seul, ce qui est plutôt inattendu. Le PolyTris pourrait saturer la phase aqueuse empêchant l'extraction du Pd.

Concernant l'apparition d'émulsion lors de l'étape de contre extraction, on observe les mêmes résultats que précédemment. Les tensioactifs de type AB3 permettent encore une fois une séparation nette des phases ne nécessitant plus l'étape de centrifugation.

### 3.1.3. Conclusion sur l'utilisation des tensioactifs pour récupérer le palladium

De manière générale, quel que soit l'extractant utilisé, l'emploi des tensioactifs permet une augmentation significative du taux de Pd en phase aqueuse. En effet, dans tous les cas de figure étudiés on observe une forte baisse du coefficient de distribution du palladium. Dans certains cas on arrive même à stabiliser la quasi-totalité du Pd en phase aqueuse, en équilibre avec une phase organique choisie pour sa capacité à extraire le palladium.

Dans le cas de l'utilisation de DMDBTDMA, l'espacateur azoté semble jouer un rôle dans la répartition du Pd puisque les tensioactifs de type AB1 conduisent à une proportion de palladium en phase aqueuse plus importante que leurs homologues télomères. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'utilisation du BESO comme extractant.

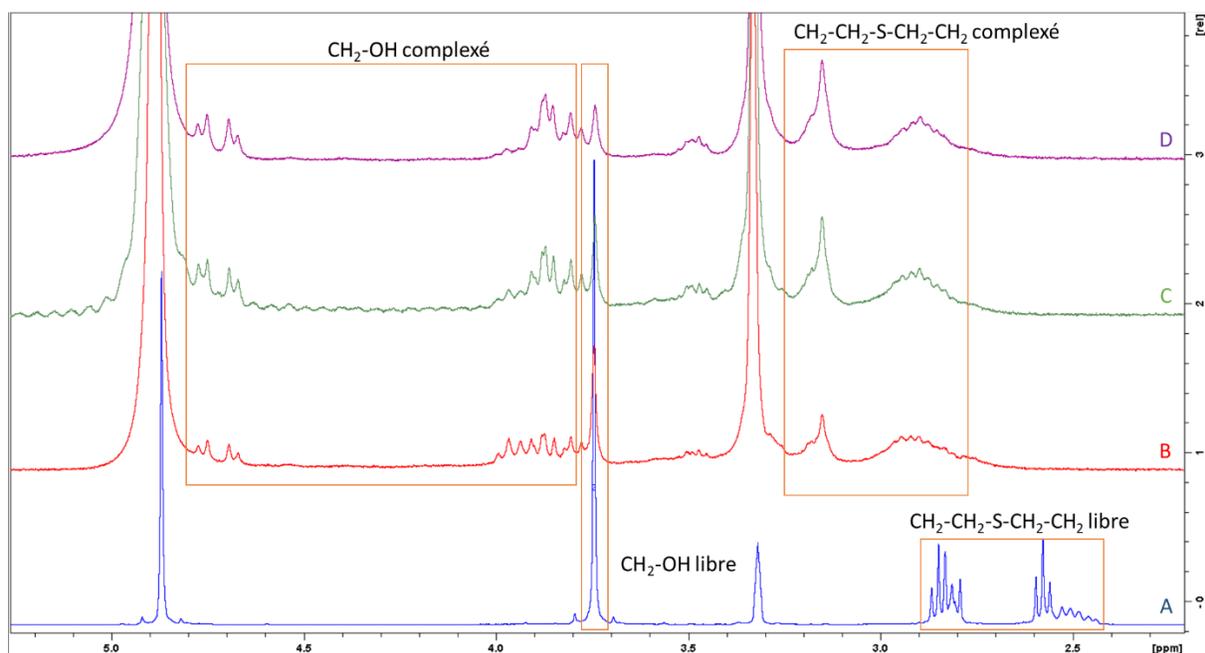
De plus, nous avons également mis en évidence, dans le cas du BESO, que le nombre de motifs Tris semble avoir un impact sur la distribution du palladium. Plus le tensioactif possède de motifs Tris sur sa partie polaire, plus le palladium sera présent en phase aqueuse. Pourtant, le PolyTris, qui comporte seulement des motifs Tris, et qui n'est pas tensioactif, ne permet d'augmenter le taux de Pd dans la phase aqueuse.

Pour finir, l'utilisation des tensioactifs de type dendronique permet de s'affranchir de l'étape de centrifugation puisque ceux-ci permettent une séparation nette des phases, et cela même lorsqu'on travaille sous très vive agitation. Il est intéressant de noter que les tensioactifs pour lesquels aucune émulsion n'est observée lors de l'extraction liquide/liquide sont ceux qui possèdent un facteur d'interaction entre micelles élevé ( $F_6AB_{3-7}$  et  $H_{12}AB_{3-5}$ ). Le facteur d'interaction pourrait ainsi jouer un rôle dans la stabilisation d'émulsion.

## 3.2. Caractérisation des phases micellaires enrichies en palladium

### 3.2.1. Caractérisation des interactions palladium-tensioactif

Grâce aux résultats obtenus précédemment nous avons mis en évidence que plusieurs groupes fonctionnels pourraient avoir un impact sur la stabilisation du palladium en phase aqueuse. Dans le but d'étudier les possibles interactions entre le palladium et les tensioactifs, nous avons réalisé des analyses par résonance magnétique nucléaire avec les composés mono-adduits  $H_{12}TAC_1$  et  $F_6TAC_1$ , en présence ou non de palladium (Figure 70).



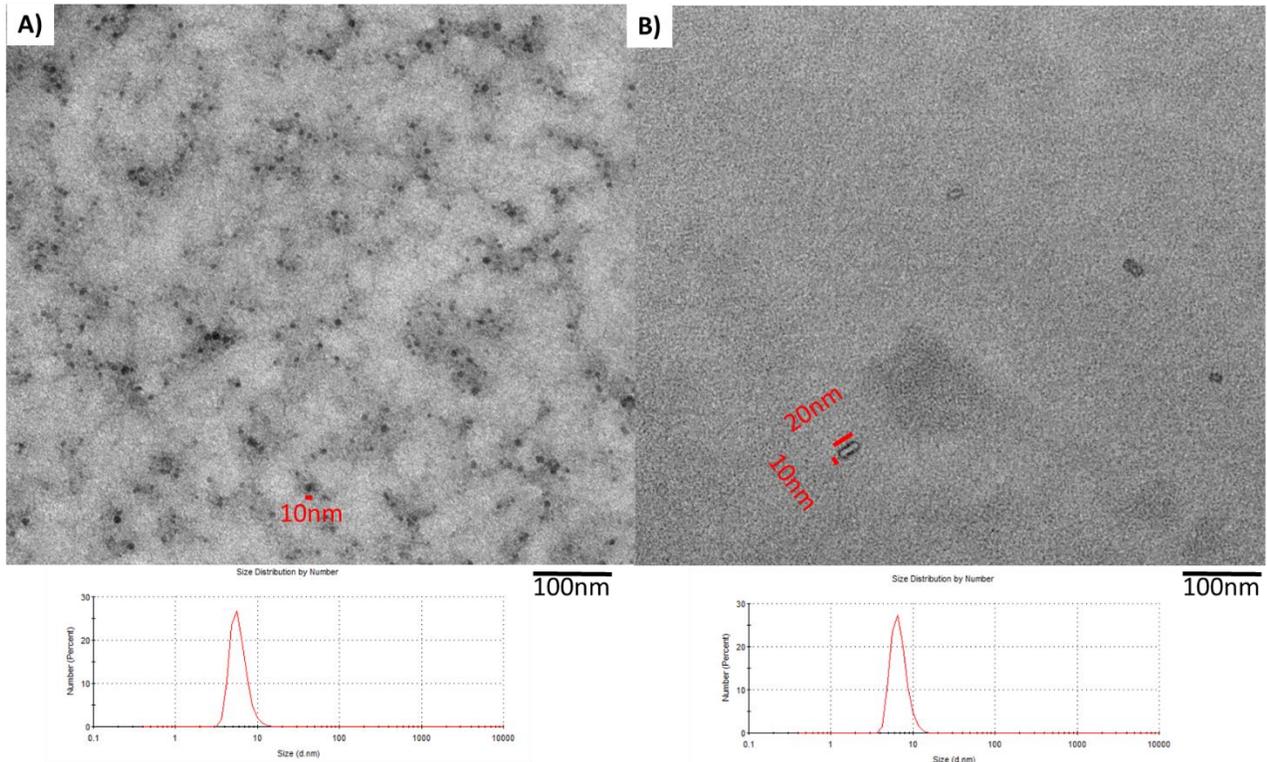
**Figure 70 : A) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du mono adduit fluoré  $\text{F}_6\text{TAC}_1$  dans le MeOD. B) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du mono adduit fluoré  $\text{F}_6\text{TAC}_1$  avec 1 eq de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  dans le MeOD. C) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du mono adduit fluoré  $\text{F}_6\text{TAC}_1$  avec 1,5 eq de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  dans le MeOD. D) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du mono adduit fluoré  $\text{F}_6\text{TAC}_1$  avec 2 eq de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  dans le MeOD**

Il est possible de voir que lorsqu'on ajoute du palladium (sous forme de nitrate de palladium(II)) sur le mono adduit, deux phénomènes se produisent. Tout d'abord, il est possible de voir que les signaux des  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  et en  $\beta$  du soufre subissent tous une modification de leur déplacement chimique. De plus le signal correspondant aux trois  $\text{CH}_2\text{-OH}$  (3,75 ppm) subit également une modification. On remarque que les trois  $\text{CH}_2\text{-OH}$  ne sont plus équivalents puisque le singulet disparaît pour faire place à deux signaux différents. Le premier est à 4,6-4,7 ppm (doublet de doublet intégrant pour 2) et le second est à 3,75-4,0 ppm (multiplet intégrant pour 4).

Les résultats obtenus nous confirment qu'il y a un impact de l'ajout de  $\text{Pd}^{2+}$  sur les mono-adduits. Cela met en évidence qu'il existe bien une interaction entre le palladium et les motifs Tris des différents tensioactifs testés. De plus, les atomes de soufre présents sur les tensioactifs interagissent également avec le palladium.

En complément, nous avons cherché à caractériser la répartition du palladium dans des micelles de HTAC par microscopie électronique à transmission (MET). Nous avons analysé une solution contenant le tensioactif hydrocarboné à une concentration de 2 %<sub>pooids</sub> (20 mg.L<sup>-1</sup>) dans de l'acide nitrique (2 mol.L<sup>-1</sup>). Les tensioactifs forment bien des micelles (objets globulaires) lorsqu'ils sont en solution (Figure 71). La taille des micelles estimée en microscopie électronique correspond aux valeurs obtenues par diffusion de la lumière, environ 5-6 nm de diamètre par DLS

et 10nm par MET. Dans le cas de la figure A, un agent de contraste (molybdate de diammonium) a été ajouté car le contraste électronique entre le tensioactif et le milieu est trop faible. Sans cet agent contrastant il n'est pas possible d'observer les assemblages que forment les tensioactifs.



**Figure 71 : Images de microscopie électronique à transmission avec en A) Solution de  $H_{12}TAC_9$  à 2 %<sub>pooids</sub> dans l'acide nitrique ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et un agent contrastant (molybdate d'ammonium). B) Solution de  $H_{12}TAC_9$  à 2,5 %<sub>pooids</sub> dans l'acide nitrique ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec  $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrate palladium.**

Dans un second temps nous avons analysé une solution de tensioactif à la même concentration que précédemment à laquelle du nitrate de palladium a été ajouté ( $3,2 \text{ g.L}^{-1}$ ). Cette fois-ci aucun agent de contraste n'a été ajouté. En effet, le palladium possédant beaucoup d'électrons devrait pouvoir jouer lui-même le rôle d'agent de contraste. Il est à noter que l'ajout de palladium n'a que très peu modifié la taille et la forme des micelles ( $R_H$  identiques). Le palladium semble plus localisé à la surface de la micelle que dans le cœur. La « coquille » hydrophile des micelles est composée, dans ce cas, des motifs Tris des tensioactifs. Cela confirme bien que le palladium a une interaction avec le tensioactif et plus particulièrement avec les motifs Tris présents en surface. Des images de meilleure qualité n'ont pas pu être obtenues étant donné le faible contraste électronique (la quantité de palladium reste faible).

L'augmentation du taux de Pd en phase aqueuse après extraction par une solution de tensioactif est probablement due à une synergie entre le ou les atomes de soufre et les motifs Tris des tensioactifs. Cela se reflète dans le fait que plus le tensioactif possède de motifs Tris, plus celui-ci stabilisera le palladium en phase aqueuse. De plus, cela est bien en accord avec les résultats obtenus avec les tensioactifs de type dendronique. En effet, les espaceurs ajoutés entre la tête polaire et la queue hydrophobe possèdent des atomes de soufre, ce qui augmente le nombre d'interactions possibles entre le Pd et les différents tensioactifs. Cependant cela n'explique pas les résultats d'extractions obtenus avec le BESO et le PolyTris. En effet, malgré la présence des motifs Tris sur le PolyTris, celui-ci n'extrait qu'une faible quantité de Pd. Cela laisse supposer que le mécanisme de stabilisation du palladium en phase aqueuse est différent dans le cas du BESO.

### 3.2.2. Etudes de la compétition entre les extractants et les tensioactifs

#### 3.2.2.1. Cas du DMDBTDMA

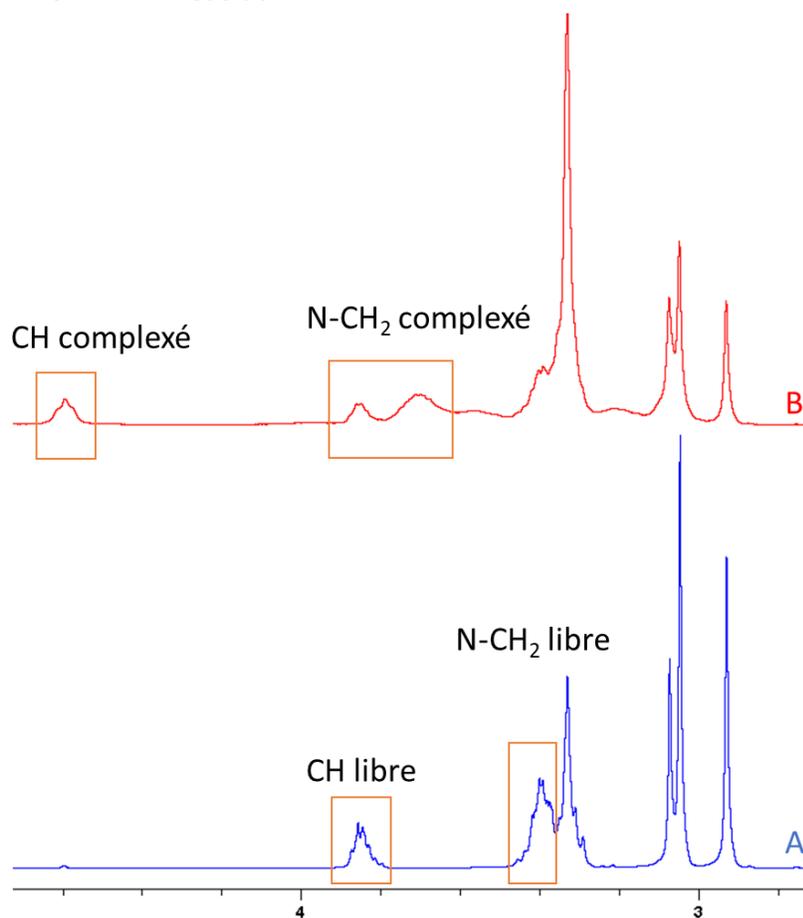


Figure 72 : A) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du DMDBTDMA dans le MeOD. B) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du DMDBTDMA avec 1 eq de palladium dans le MeOD

L'analyse par RMN permet de mettre en évidence les interactions que le DMDBTDMA a avec le palladium (Figure 72). En effet, R. Poirot a démontré dans sa thèse que les deux atomes d'oxygène des fonctions amide interagissaient avec le métal. Cela se traduit par une modification des signaux des protons proches de ceux-ci. Sur le spectre (B), il est possible de noter la modification du déplacement chimique du CH central (de  $\delta=3,8$  ppm à  $\delta=4,6$  ppm) ainsi que de celui des CH<sub>2</sub> positionnés en  $\alpha$  des amines (de  $\delta=3,37-3,45$  ppm à  $\delta=3,47-3,77$  ppm).

Dans un premier temps, la compétition entre le tensioactif et le malonamide a été étudiée en plaçant dans un même tube RMN un mélange équimolaire de tensioactif, de malonamide et de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. À la suite de cela, dans un tube RMN contenant le malonamide ainsi que le Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, une solution de tensioactif a été ajoutée en proportion équimolaire pour voir l'impact du tensioactif sur le complexe DMDBTDMA/Pd.

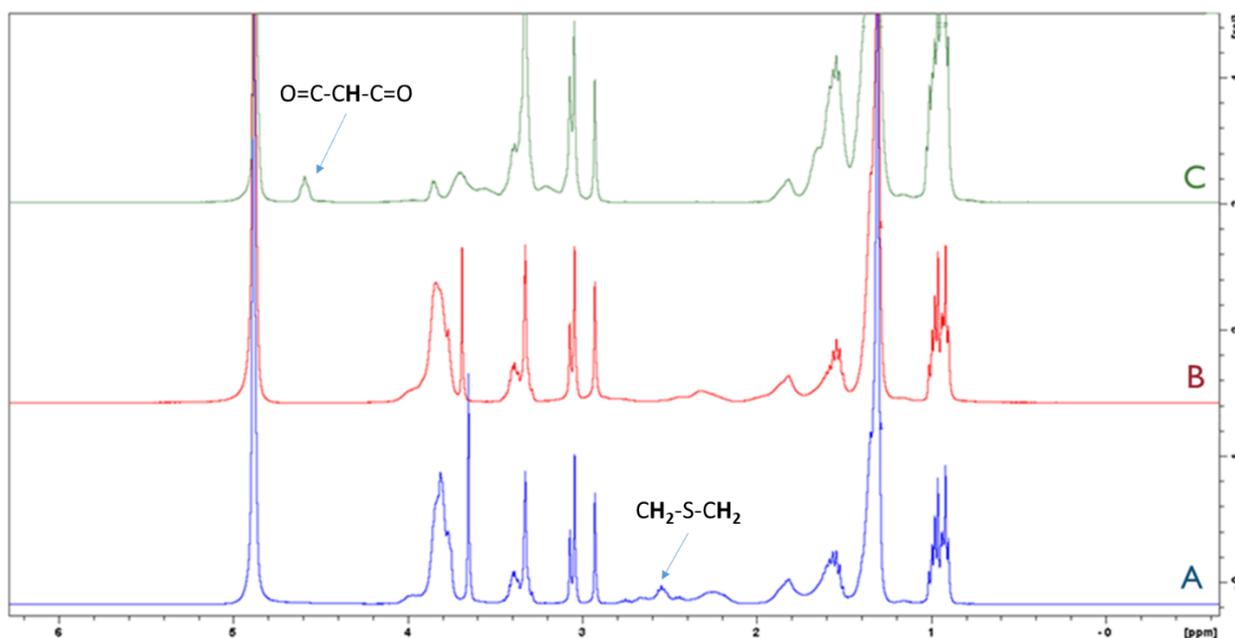


Figure 73 : A) Spectre RMN <sup>1</sup>H d'un mélange équimolaire de H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub> et de DMDBTDMA dans le MeOD. B) Spectre RMN <sup>1</sup>H d'un mélange équimolaire de DMDBTDMA et de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> après ajout d'un équivalent de H<sub>12</sub>TAC<sub>9</sub> dans le MeOD. C) Spectre RMN <sup>1</sup>H d'un mélange équimolaire de DMDBTDMA et de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans le MeOD.

Lorsque le tensioactif est ajouté dans le milieu où le palladium est complexé par le DMDBTDMA, le complexe DMDBTDMA/Pd est cassé (disparition du signal à  $\delta=4,8$  ppm) et un nouveau complexe tensioactif/Pd se forme (Figure 73). En effet on observe bien la modification des signaux correspondant aux CH<sub>2</sub> en  $\alpha$  de l'atome de soufre du tensioactif ( $\delta=2,7$  ppm). Aucune modification des déplacements chimiques des signaux correspondant aux motifs Tris n'est observée. Cela est possiblement dû au fait qu'en présence d'un excès de tensioactif, le palladium aura tendance à former préférentiellement un complexe avec l'atome de soufre du tensioactif.

On peut donc supposer que les tensioactifs de type dendronique, dotés de plusieurs atomes de soufre équivalents (thioéthers) sur les espaceurs, permettent de mieux stabiliser que les télomères le Pd en phase aqueuse. L'étude analogue par RMN n'a pas été conduite en raison de la trop grande complexité des spectres.

### 3.2.2.2. Cas du BESO

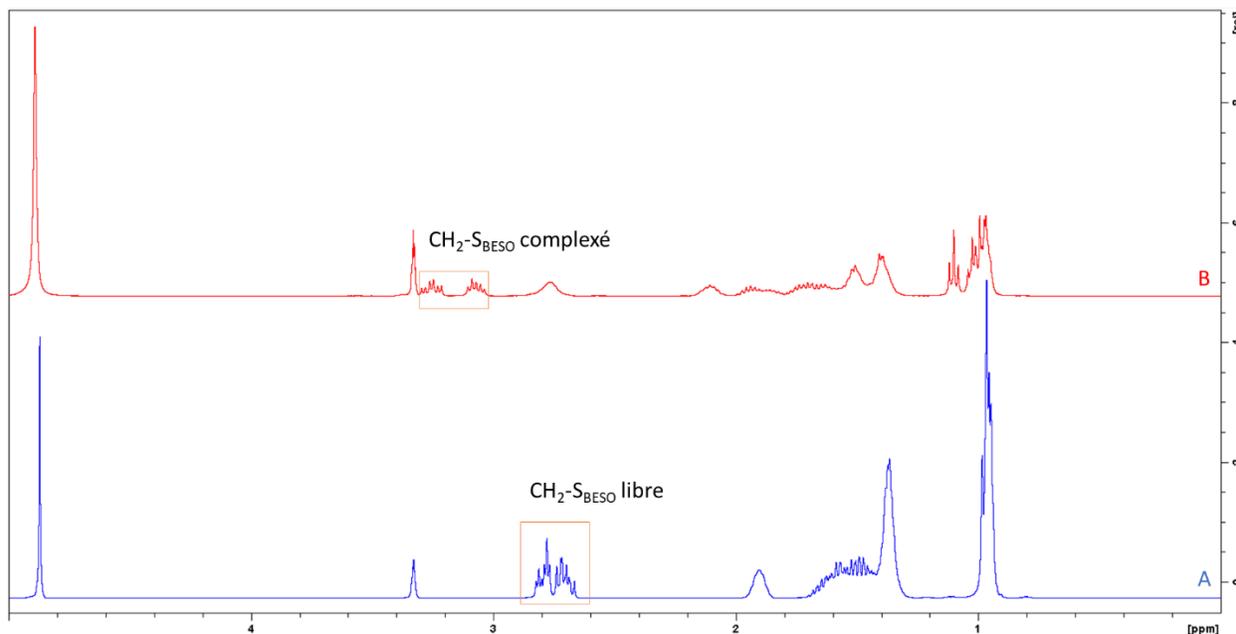
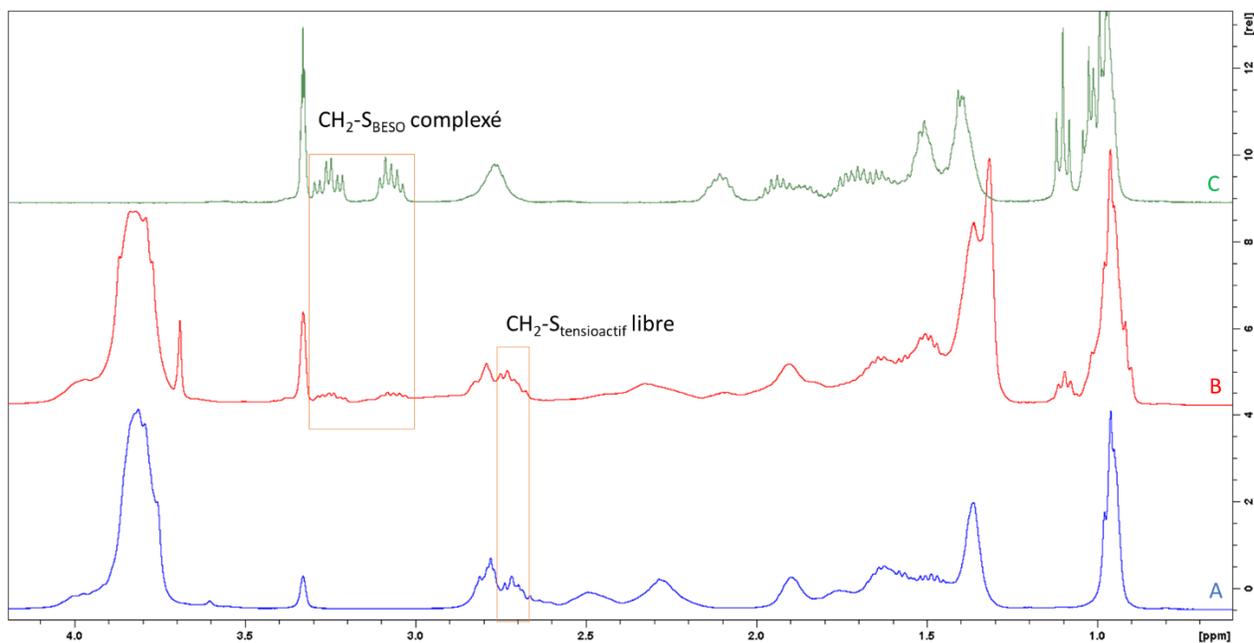


Figure 74 : A) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du BESO dans le MeOD. B) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un mélange équimolaire de BESO et de palladium dans le MeOD

Les interactions entre le palladium et le BESO ont aussi été étudiées par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 74). Le complexe BESO/Pd est caractérisé par une modification des déplacements chimiques des protons proches du groupement sulfoxyde : les deux CH en  $\alpha$  du groupement sulfoxyde ( $\delta=2,7$  ppm) voient leurs déplacements chimiques modifiés en présence de Pd ( $\delta=3,2$  ppm). Il est également possible d'observer une modification des déplacements chimiques des groupements en  $\beta$  du groupement sulfoxyde ( $\text{CH}_3$  à  $\delta=1,2$  ppm).

Comme dans le cas du DMDBTDMA, nous avons étudié la compétition entre le tensioactif et le BESO en présence de palladium.



**Figure 75 : A) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un mélange équimolaire de  $\text{H}_{12}\text{TAC}_9$  et de BESO dans le MeOD. B) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un mélange équimolaire de BESO et de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  après ajout d'un équivalent de  $\text{H}_{12}\text{TAC}_9$  dans le MeOD. C) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un mélange équimolaire de BESO et de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  dans le MeOD.**

Dans un même tube RMN sont ajoutés en proportions équimolaires le BESO et le nitrate de Pd puis une solution de tensioactif  $\text{H}_{12}\text{TAC}_9$  a été ajoutée en proportion équimolaire. Il est possible d'observer la formation du complexe palladium/BESO (Figure 75). En effet, le signal à  $\delta=3,2$  ppm, caractéristique du complexe BESO/Pd, est toujours présent tout comme celui du méthyle en  $\beta$  du groupement BESO ( $\delta=1,2$  ppm). De plus nous n'observons pas de modification des déplacements chimiques des  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'atome du soufre du tensioactif ( $\delta=2,7$  ppm). Cela montre bien qu'il n'y a pas de complexe tensioactif/Pd dans le milieu.

Dans le cas du BESO, contrairement au cas du DMBTDMA, le complexe extractant/Pd n'est pas cassé pour favoriser l'apparition d'un complexe tensioactif/Pd. Il est donc possible de supposer que le mécanisme de stabilisation du Pd en phase aqueuse en présence de BESO est différent. Les études réalisées avec le tensioactif fluoré nous ont amené aux mêmes conclusions. Il n'y a pas de différence notable entre les deux tensioactifs étudiés, les deux tensioactifs,  $\text{H}_{12}\text{TAC}_9$  et  $\text{F}_6\text{TAC}_7$ , permettent une augmentation du taux de récupération du palladium.

### 3.2.2.3. Conclusion

Cette série d'expériences a mis en évidence plusieurs informations :

- Le palladium a plus d'affinité avec le tensioactif qu'avec le DMDBTDMA. Le complexe DMDBTDMA/Pd disparaît en faveur du complexe tensioactif/Pd.
- Le palladium interagit préférentiellement avec l'atome de soufre plutôt qu'avec les motifs Tris du tensioactif lorsque le Pd et le tensioactif sont en proportion équimolaire.
- Le complexe BESO/Pd ne semble pas être cassé en présence du tensioactif.

De manière générale, il est possible de dire qu'il existe deux mécanismes de stabilisation du palladium en phase aqueuse différents en fonction de l'extractant utilisé.

### 3.2.3. Transfert d'espèces organiques au cours de l'extraction liquide/liquide

Nous avons voulu déterminer si, au cours de l'étape d'extraction liquide/liquide, il est possible qu'une espèce organique soit entraînée vers une phase (extractant en phase aqueuse et/ou tensioactif en phase organique). Pour déterminer cela, nous avons réalisé des extractions liquide/liquide puis nous avons analysé chacune des phases par RMN.

#### 3.2.3.1. Analyse des phases organiques

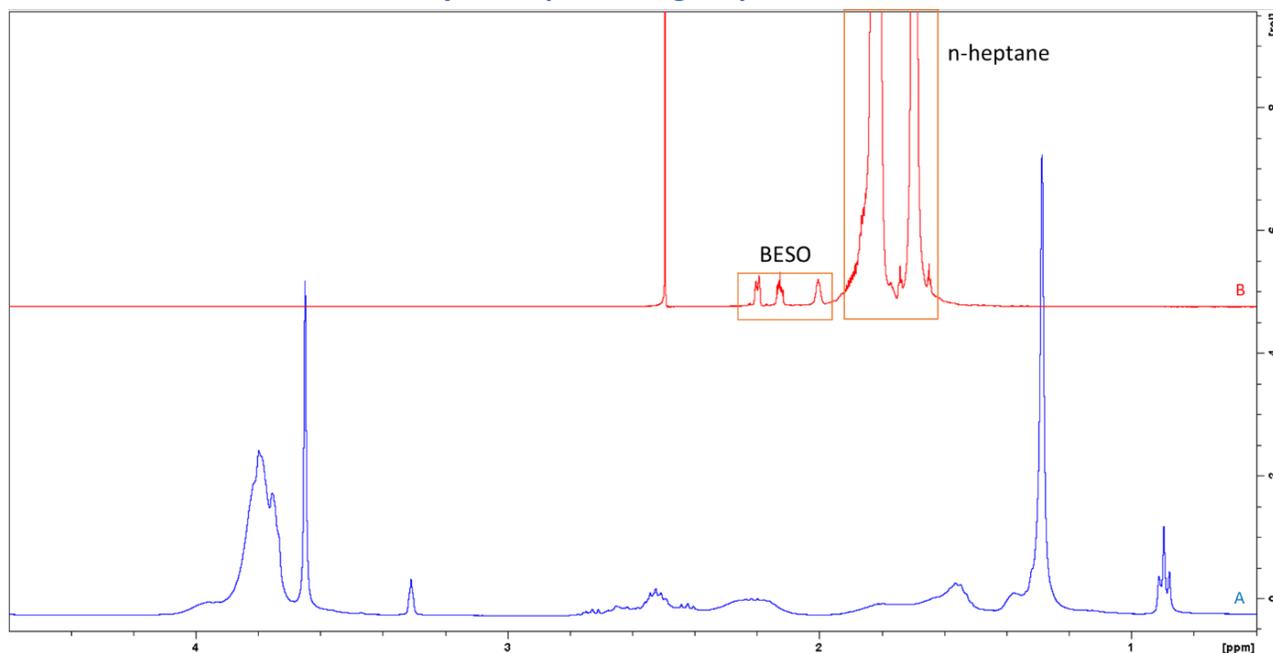


Figure 76 : A) Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de  $\text{H}_{12}\text{TAC}_6$ . B) Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une phase organique après une extraction employant du  $\text{H}_{12}\text{TAC}_6$ .

Dans le cas de l'utilisation du tensioactif hydrocarboné, on n'observe pas de signal correspondant au tensioactif dans la phase organique (Figure 76). Cela nous indique qu'il n'y a pas de perte de tensioactif de la phase aqueuse.

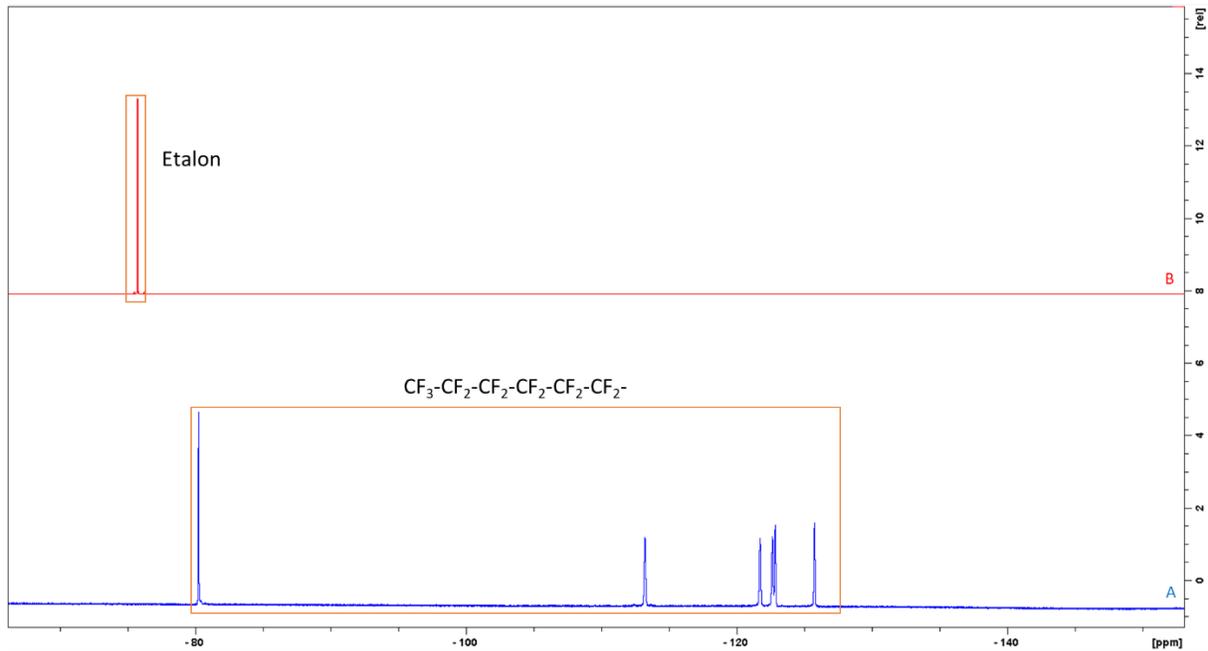
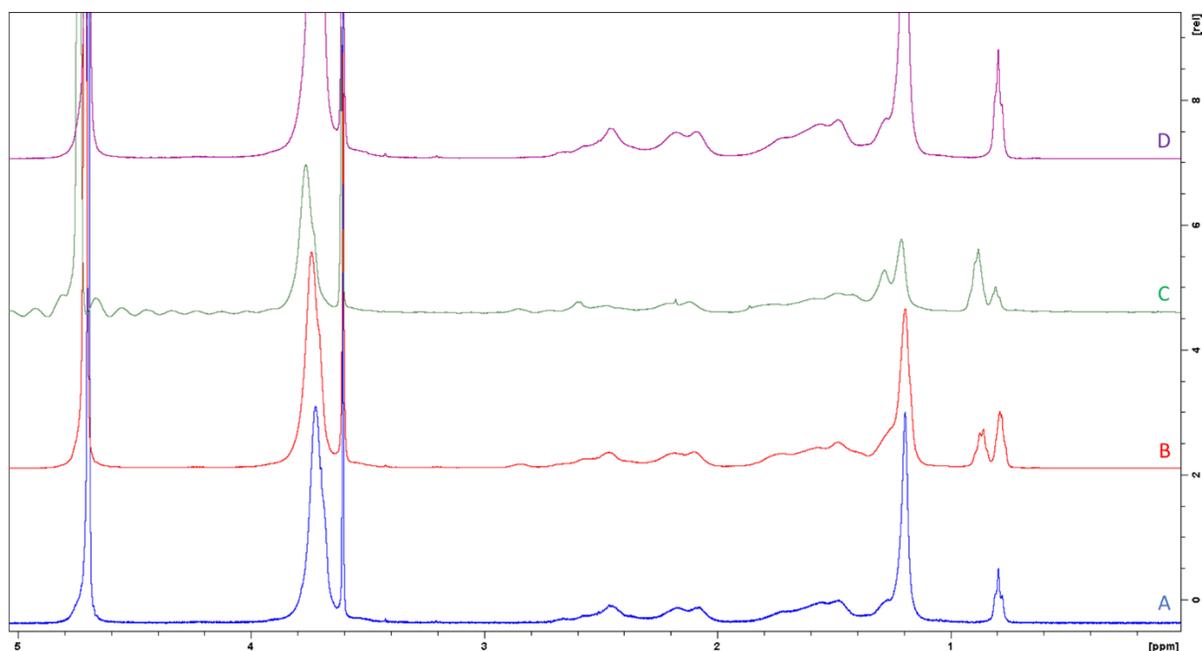


Figure 77 : A) Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  d'une solution de  $\text{F}_6\text{TAC}_7$ . B) Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  d'une phase organique après une extraction employant du  $\text{F}_6\text{TAC}_7$ .

Comme pour le tensioactif hydrocarboné, le tensioactif fluoré n'est pas présent dans la phase organique après l'étape d'extraction liquide/liquide (Figure 77). En effet, on ne détecte pas de signal correspondant aux atomes de fluor du tensioactif.

### 3.2.3.2. Analyse des phases aqueuses

Concernant les analyses des phases aqueuses, différents essais d'extraction ont été réalisés : Une solution aqueuse micellaire a été mise en contact d'une solution organique contenant le diluant seul, le BESO seul, ou le mélange BESO diluant (Figure 78).



**Figure 78 :** A) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de  $\text{H}_{12}\text{TAC}_6$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$ . B) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de  $\text{H}_{12}\text{TAC}_6$  après mise en contact avec une solution organique de BESO (0,2M/n-heptane). C) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de  $\text{H}_{12}\text{TAC}_6$  après mise en contact avec une solution organique de BESO pur. D) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de  $\text{H}_{12}\text{TAC}_6$  après mise en contact avec une solution organique de n-heptane.

Il est possible de voir que le n-heptane n'est que très peu entraîné vers la phase aqueuse par le tensioactif (pas de modification significative de l'intégrale du  $\text{CH}_3$  de la chaîne hydrophobe). Le signal caractéristique du n-heptane se trouve à  $\delta=0,8$  ppm et se superpose au signal du méthyle terminal de la chaîne hydrocarboné du tensioactif. Il est possible de quantifier la quantité de n-heptane qui a été solubilisée en utilisant le signal des  $\text{CH}_2\text{-OH}$  du tensioactif comme étalon interne (1,32 mM pour le  $\text{H}_{12}\text{TAC}_6$ ) Étant donné la nature de sa partie hydrophobe, il est possible que le tensioactif hydrocarboné entraîne plus d'heptane que le tensioactif fluoré. Cependant malgré le caractère lipophile du cœur des micelles obtenues avec le FTAC, ce dernier est quand même capable d'entraîner un composé hydrophobe non fluoré dans la phase aqueuse.

Après contact entre la solution micellaire et du BESO pur, il est possible de voir l'apparition du signal caractéristique du BESO à  $\delta=0,83$  ppm en phase aqueuse (C). En utilisant le tensioactif comme étalon interne, la quantité de BESO entraînée en phase aqueuse a été déterminée (7,6 mM). Cette quantité reste négligeable par rapport à la quantité totale de BESO présente dans le système.

Dans le cas où le BESO est dilué dans le n-heptane (0,2 M), on remarque que le BESO est toujours entraîné en phase aqueuse par le tensioactif, dans une moindre mesure cependant (6 mM, B).

**Tableau 16 : Dosage des solutions aqueuses micellaire après l'extraction liquide/liquide**

<i>Tensioactif</i>	<i>n<sub>n-heptane</sub></i> (mM)	<i>n<sub>BESO</sub></i> (mM)	<i>n<sub>BESO/n-heptane</sub></i> (mM)	<i>n<sub>Pd</sub></i> (mM)
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	1,32	7,6	6,0	2,6
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	0,82	7,2	3,4	1,8

Cette expérience met en évidence que la quantité de BESO extraite par les tensioactifs n'est pas négligeable par rapport à la quantité de tensioactif ( $[F_6TAC_7]=1 \text{ \%}_{\text{poids}}=5,9 \text{ mM}$  et  $[H_{12}TAC_6]=1 \text{ \%}_{\text{poids}}=5,6 \text{ mM}$ ) (Tableau 16). De plus, les expériences précédentes ont mis en évidence que le Pd avait plus d'affinité avec le BESO qu'avec les tensioactifs. Or, les essais d'extraction du Pd avec les tensioactifs ont conduit à une quantité de palladium en phase aqueuse du même ordre de grandeur ( $[Pd]_{\text{aq}}=1,8 \text{ mM}$ ). Le BESO étant entraîné par les tensioactifs, il est possible que ce soit le complexe BESO/Pd qui est présent dans la phase aqueuse micellaire, et non pas le Pd seul. Cette observation est parfaitement compatible avec la formation généralement supposée du complexe  $Pd(BESO)_2$  lors de l'extraction liquide/liquide du palladium par le BESO<sup>96</sup>.

### 3.2.3.3. Conclusion

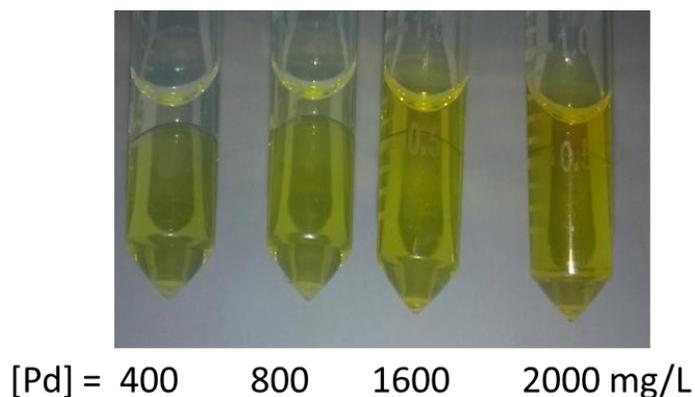
Les études réalisées sur les différentes phases d'extraction permettent de dire qu'aucun transfert du tensioactif depuis la phase aqueuse vers les phases organiques n'est observé. De plus, grâce aux analyses des phases aqueuses, deux mécanismes distincts de stabilisation du palladium en phase aqueuse ont été mis en évidence, en fonction de l'extractant utilisé. Dans le cas du DMDBTDMA, le tensioactif semble conduire à la formation préférentielle d'un nouveau complexe tensioactif/Pd ; où les atomes de soufre et les motifs Tris vont interagir avec le métal. Cependant, dans le cas du BESO, il s'agit d'un autre mécanisme qui est mis en jeu puisque la formation d'un complexe BESO/Pd reste favorable même en présence de tensioactif. Il est donc possible que le tensioactif solubilise le palladium en phase aqueuse sous forme de complexe BESO/Pd.

### 3.2.4. Etudes de la charge de phases aqueuses micellaires à partir de phases organiques contenant du palladium

L'étude de la capacité de charge de la phase micellaire a ensuite été étudiée à partir de phases organiques contenant du palladium, ces phases organiques étant elles-mêmes issues d'une extraction de palladium contenu dans des phases aqueuses résultant de la mise en solution du palladium à partir de DEEs. Pour cela nous avons réalisé des contre extractions du palladium

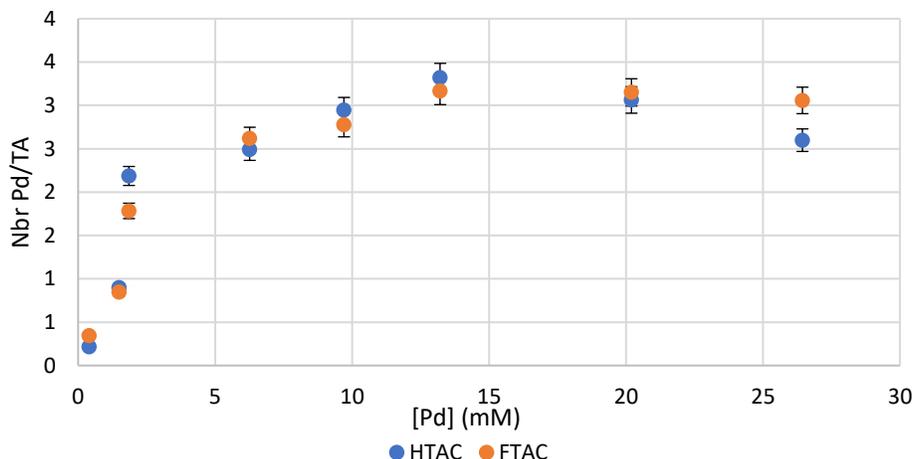
présent dans diverses phases organiques, avec une concentration en palladium variable. Cela nous a permis d'étudier en outre la concentration maximale en palladium que l'on pouvait obtenir en phase micellaire. En considérant que les ions palladium(II) sont complexés par les tensioactifs il est alors possible de déterminer la stœchiométrie entre le palladium et le tensioactif. Les études ne se sont portées que sur les phases micellaires ayant contre extrait le palladium d'une phase organique composée de DMBTDMA pour pouvoir étudier le complexe tensioactif/Pd.

Dans un premier temps, il est possible de voir de manière visuelle qu'au-delà d'une concentration totale en palladium de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  la phase organique commence à être de plus en plus chargée en palladium (Figure 79).



**Figure 79 : Effet de la charge en palladium sur l'étape de contre extraction avec du  $F_6TAC_7$  à  $0,2\%$  dans l'eau**

Lorsqu'on regarde au niveau des quantités de palladium que l'on retrouve en phase aqueuse, la phase aqueuse ne peut pas être chargée au-delà d'environ  $450 \text{ mg.L}^{-1}$ , ce qui correspond à environ 3 Pd par tensioactif, quel que soit le tensioactif utilisé (Figure 80).



**Figure 80 : Saturation de la phase micellaire par le palladium**

Il est possible de faire un lien entre la quantité de Pd que l'on retrouve en phase aqueuse et la quantité de tensioactif présent dans celle-ci. Connaissant la quantité de tensioactif que l'on a introduite initialement dans le milieu, il est possible de déterminer le rapport molaire tensioactif/palladium en faisant le rapport des quantités de matière de tensioactifs et de palladium présents dans la phase micellaire (Tableau 17) grâce à l'équation suivante :

$$N_{Pd/TA} = \frac{[Pd]}{[TA]}$$

**Tableau 17 : Saturation de la phase micellaire par le palladium**

<i>Nom</i>	<i>[TA] (mM)</i>	<i>[Pd]<sub>aq,max</sub> (mM)</i>	<i>Nbr Pd/TA</i>	<i>Nbr de S</i>	<i>[S] (mM)</i>	<i>Nbr de motif Tris</i>	<i>[Tris] (mM)</i>
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	1,2	4,2	3,5	1	1,2	7	7,2
F <sub>6</sub> AB <sub>1-5</sub>	1,3	3,7	3	2	2,6	5	6,6
F <sub>6</sub> AB <sub>3-3</sub>	0,7	3,4	5	4	2,8	9	6,3
F <sub>6</sub> AB <sub>3-7</sub>	0,4	4,0	9	4	1,6	21	9,2
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	1,4	4,2	3	1	1,4	6	8,4
H <sub>12</sub> AB <sub>1-7</sub>	1,2	3,5	3	2	2,4	7	8,3
H <sub>12</sub> AB <sub>3-5</sub>	0,6	3,3	6	4	2,4	15	8,7

Dans un premier temps, on note que la quantité de palladium extraite augmente avec l'arborescence des tensioactifs. En effet, il y a plus de Pd par tensioactif dans le cas des tensioactifs de type AB<sub>3</sub> que ceux de type AB<sub>1</sub> ou même des télomères. Cela reste cohérent avec les résultats obtenus précédemment qui nous montraient que le Pd avait tendance à former un complexe avec

l'atome de soufre du tensioactif. Or, en augmentant l'arborescence, on augmente également le nombre d'atomes de soufre présents sur le tensioactif. Ce qui explique que l'on observe une meilleure récupération avec les tensioactifs de type dendronique.

De plus dans le cas des tensioactifs F<sub>6</sub>AB<sub>3-3</sub> et F<sub>6</sub>AB<sub>3-7</sub> on constate que le second permet une récupération de Pd beaucoup plus efficace. Cela provient probablement du nombre de motif Tris présents sur celui-ci (9 motifs Tris vs 21 motifs Tris). En effet, grâce aux analyses obtenues par RMN, nous avons mis en évidence que non seulement l'atome de soufre interagissait avec le Pd mais le motif Tris également. Il est donc logique de voir qu'à nombre d'atomes de soufre égal c'est le tensioactif avec le plus de motif Tris qui va permettre de mieux stabiliser le Pd.

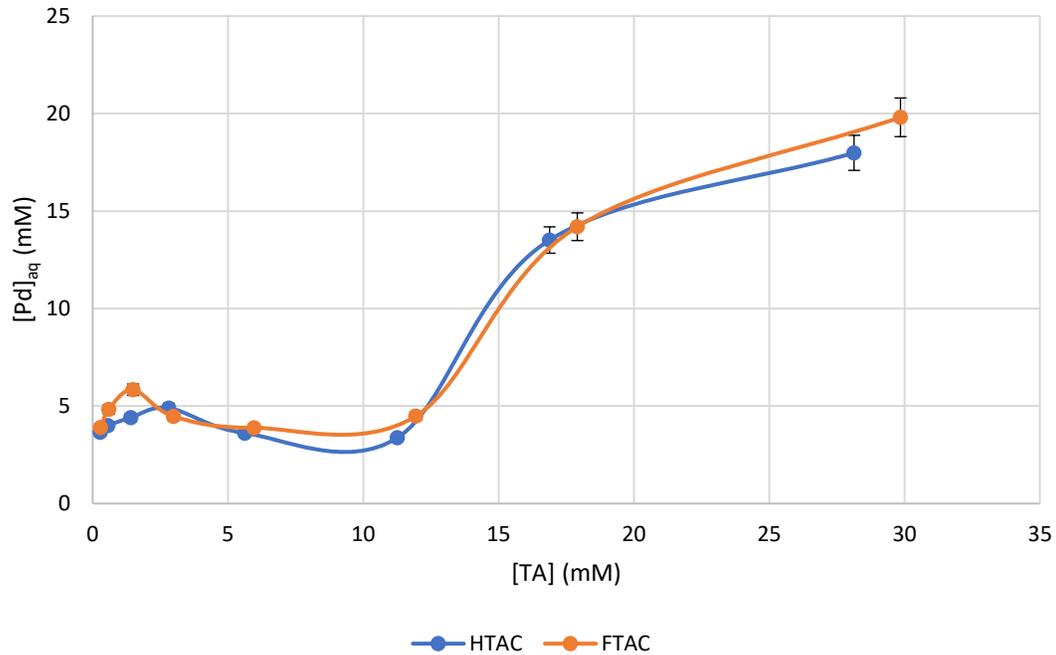
Concernant la nature de la chaîne hydrophobe on ne constate pas de différences notables entre la chaîne hydrocarbonée et la chaîne fluorocarbonée. Cela est logique puisque les deux chaînes hydrophobes possèdent un site de complexation *via* l'atome de soufre présent dans les deux cas.

**Tableau 18 : Impact de l'acide nitrique et du nitrate de Pd sur les autoassemblages**

<b>Nom</b>	<b>Rg (nm)</b>	<b>Nag Eau</b>	<b>Nag HNO<sub>3</sub></b>	<b>Nag HNO<sub>3</sub>+Pd</b>
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	2,3	13	4	13
F <sub>6</sub> AB <sub>1-5</sub>	2,4	27	10	27
F <sub>6</sub> AB <sub>3-3</sub>	2,8	9	3	7
F <sub>6</sub> AB <sub>3-7</sub>	2,6	3	1	4
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	2,7	29	10	29
H <sub>12</sub> AB <sub>1-7</sub>	3,7	45	15	43
H <sub>12</sub> AB <sub>3-5</sub>	2,6	2	1	3

Les nombres d'agrégation ne permettent pas de mettre en évidence de lien entre les caractéristiques physicochimiques des assemblages de tensioactifs et la stabilisation du Pd en milieu micellaire. Cependant, la présence d'acide ([HNO<sub>3</sub>]=2 M) ainsi que de Pd dans le milieu micellaire modifie les nombres d'agrégations. En effet, l'acide diminue fortement les valeurs de ceux-ci. Cela pourrait être dû à la protonation des têtes Tris par l'acide, entraînant une plus forte répulsion entre les têtes, se traduisant par une diminution des nombres d'agrégations. La présence de Pd ([Pd]=200 ppm) dans une solution micellaire acide ([HNO<sub>3</sub>]=2 M) permet de rehausser la valeur des nombres d'agrégations. Celui-ci, interagissant avec les tensioactifs, pourrait permettre une restructuration de la micelle. Néanmoins même si l'acide et le Pd ont un impact sur les nombres d'agrégations, ils n'impactent pas la taille des autoassemblages. En effet,

quelles que soit les conditions étudiées (eau vs HNO<sub>3</sub> vs HNO<sub>3</sub>+Pd) la taille des ainsi que la forme des assemblages restent les mêmes.



**Figure 81 : Effet de la concentration en tensioactifs sur l'extraction de Pd**

A l'aide d'une seconde étude nous avons regardé quelle était l'influence de la concentration en tensioactif sur la récupération du Pd lorsque celui-ci se trouvait à très forte concentration dans la phase organique ( $[Pd]_{tot}=30$  mM) (Figure 81).

Dans un premier temps on constate que l'ajout d'une très faible quantité de tensioactif dans la phase aqueuse permet d'augmenter le taux de Pd stabilisé dans la phase aqueuse ( $[Pd]_{aq}=0,5$  mM quand  $[TA]=0$  mM et  $[Pd]_{aq}=3,5$  mM quand  $[TA]=0,3$  mM). Cependant on peut supposer qu'il existe une compétition entre le tensioactif et l'extractant de la phase organique (le DMDBTDMA dans notre cas) puisque la concentration des tensioactifs est proche de leurs CMC ( $CMC_{H_{12}TAC_6}=0,15$  mM et  $CMC_{F_6TAC_7}=0,47$  mM). En effet, on ne constate pas d'augmentation du taux de récupération du Pd en phase aqueuse lorsque la concentration en tensioactif est comprise entre 0,3 mM et 12 mM. Ce n'est qu'au-delà d'une concentration en tensioactif supérieure à 12 mM que celui-ci arrivera à extraire plus de Pd. Cette concentration correspond à la concentration à partir de laquelle les interactions répulsives entre les micelles commencent à être observées (cf. Chapitre 2).

Nous pouvons donc dire qu'il existe deux régimes d'extraction lorsque la concentration en Pd est élevée (absence ou présence des interactions répulsives entre les autoassemblages). Le premier correspond au fait que le Pd sera majoritairement localisé en phase organique car celui-

ci a plus d'affinité avec le malonamide qu'avec le tensioactif ou l'assemblage. Le second correspond au moment où la concentration en tensioactif est suffisamment élevée pour qu'il y ait une vraie compétition entre le tensioactif ou l'autoassemblage et l'extractant puisque ce dernier n'est plus capable de garder le Pd dans la phase organique. A forte concentration pour bien stabiliser le Pd dans la phase aqueuse il faut travailler avec une concentration en tensioactif d'au moins 12 mM (2 %<sub>poids</sub>). La répulsion semble donc avoir un rôle pour la stabilisation du Pd en milieu aqueux.

### 3.3. Préparation de phases micellaires pour l'utilisation directe en catalyse

Dans un premier temps, l'ensemble des métaux présents dans les cartes électroniques n'a pas été étudié afin de simplifier les analyses. Nous avons choisi de nous focaliser sur trois métaux, le palladium et les deux principaux métaux contaminants retrouvés dans la solution de lixiviation des condensateurs, le cuivre et le fer.<sup>42</sup> Ces métaux sont en outre les mieux extraits (selon les conditions) lors du processus de récupération du palladium. Les études suivantes ont donc été conduites avec une solution modèle, qui est composée de nitrate de cuivre (II) (2 g.L<sup>-1</sup>), de nitrate de fer (II) (1 g.L<sup>-1</sup>) et de nitrate de palladium (II) (200 mg.L<sup>-1</sup>) dissous dans de l'acide nitrique (1 mol.L<sup>-1</sup>).

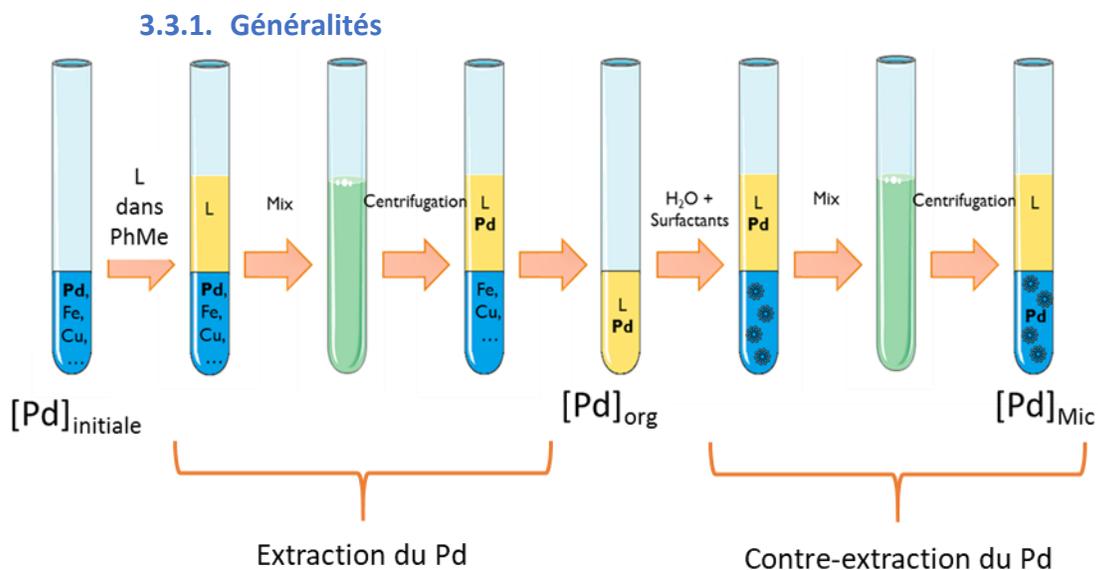


Figure 82 : Préparation des solutions micellaires pour la catalyse

La teneur en palladium au sein de cette solution reste très faible au regard de la concentration minimale requise pour effectuer des réactions de catalyse micellaire (environ 10mM, soit 1g/L). C'est pourquoi nous avons étudié l'impact de la modification des rapports entre les phases aqueuses et organiques dans le but de savoir s'il était possible de réaliser une

extraction dite « concentrante » lors du procédé d'extraction/contre-extraction du palladium (Figure 82). Pour cela le rapport entre les volumes de la phase organique et de la phase aqueuse a été modifié. Pour l'extraction, deux rapports de volume de phases ont été étudiés ( $V_{aq}/V_{org}=10$  et  $V_{aq}/V_{org}=3$ ) et pour la contre-extraction trois rapports de volume de phases ont été étudiés ( $V_{aq}/V_{org}=0,25$ ,  $V_{aq}/V_{org}=0,5$  et  $V_{aq}/V_{org}=1$ ).

### 3.3.2. Essais sur petite échelle

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur petite échelle (de l'ordre du millilitre) dans le but d'étudier l'impact du rapport des phases sur l'extraction et la contre extraction du palladium mais également pour limiter la consommation des différents produits.

Nous avons décidé de travailler avec le BESO comme extractant car il s'agit de l'extractant étudié qui est le plus sélectif vis-à-vis du Pd lorsque celui-ci est en présence d'autres métaux, et que le Pd est bien contre-extrait en milieu micellaire à partir d'une phase organique basée sur du BESO.

**Tableau 19 : Essais d'extractions concentrantes du Pd, à petite échelle, utilisant le BESO (0,2M)/n-heptane et le H<sub>12</sub>TAC<sub>6</sub> (1%<sub>poids</sub>)**

$[Pd]_{initiale}$ (ppm)	$V_{aq}/V_{org}$ Extraction	$[Pd]_{Org}$ (ppm)	$D_{Pd}$	$V_{aq}/V_{org}$ Contre extraction	$[Pd]_{Mic}$ (ppm)	$D_{Pd}$
219	10	1650	33	0,25	1400	0,9
				0,5	1543	0,5
				1	1353	0,2
	3	550	19	0,25	827	0,3
				0,5	831	0,14
				1	544	0,01

Ni le fer ni le cuivre ne sont détectés dans la phase d'extraction, et par conséquent après contre extraction. Cela justifie donc pleinement le choix du BESO comme extractant, et les concentrations en fer et cuivre ne sont pas mentionnées. Lors de la première étape d'extraction du Pd par le BESO, on constate que le ratio entre la phase aqueuse et la phase organique a un impact sur la quantité de Pd extraite (Tableau 19).

Dans un second temps nous avons réalisé l'expérience dans les conditions dans lesquelles on avait le plus haut taux de Pd dans la phase aqueuse micellaire, à savoir un  $V_{aq}/V_{org}=10$  pour l'extraction et un  $V_{aq}/V_{org}=0,5$  pour la contre extraction, mais avec une solution de palladium à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  au lieu de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  pour approcher au mieux les solutions réelles (Tableau 20).

**Tableau 20 : Essais d'extraction concentrante du palladium, à petite échelle, utilisant le BESO (0,2M)/n-heptane et le H<sub>12</sub>TAC<sub>6</sub> (1%<sub>poids</sub>)**

$[Pd]_{initiale}$ (ppm)	$V_{aq}/V_{org}$ Extraction	$[Pd]_{Org}$ (ppm)	$D_{Pd}$	$V_{aq}/V_{org}$ Contre extraction	$[Pd]_{Mic}$ (ppm)	$D_{Pd}$
94	10	798	51	0,5	1093	0,2

Même en diminuant la quantité de Pd initialement présent dans la solution, la série d'extraction-contre extraction permet de préparer une solution avec une quantité suffisante de Pd avec un rendement total sur la récupération du Pd de 60 %.

### 3.3.3. Dosages d'acide au cours du procédé

L'extraction liquide/liquide est une technique qui permet de séparer le palladium d'autres métaux. Cependant celui-ci n'est pas la seule espèce qui va être extraite au cours du procédé. En effet, l'acide nitrique est une espèce qui est extraite en phase organique, puis contre-extraite en phase aqueuse, comme le palladium. Les réactions catalytiques qui seront étudiées se font en milieu basique donc la présence d'acide dans le milieu réactionnel pourrait perturber le bon déroulement de la réaction. L'acide présent dans les phases micellaires obtenues devra être neutralisé si l'on veut employer ces solutions pour de la catalyse.

Nous avons donc dosé au cours de tout le processus d'extraction la concentration en acide dans chacune des phases car en réalisant des extractions concentrantes, même si peu d'acide est entraîné d'une phase vers l'autre, sa concentration va également augmenter.

**Tableau 21 : Dosage de l'acidité au cours des différentes extractions avec le BESO**

$[HNO_3]_{initiale}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$V_{aq}/V_{org}$ Extraction	$[HNO_3]_{Ext}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$V_{aq}/V_{org}$ Contre extraction	$[HNO_3]_{Mic}$ (mol.L <sup>-1</sup> )
1,00	10	0,90	0,25	0,74
			0,5	0,63
			1	0,48
	3	0,72	0,25	0,59
			0,5	0,50
			1	0,44

L'extractant est capable d'extraire l'acide nitrique présent dans la solution initiale. Tout comme pour le Pd, la concentration de l'acide va augmenter via les différentes étapes d'extraction et de contre extraction. Cela est confirmé lorsqu'on regarde les valeurs des concentrations en acide des différentes solutions micellaires finales (Tableau 21). Ces mesures permettent en outre de constater que, selon les conditions, la concentration en HNO<sub>3</sub> dans la phase aqueuse est comprise entre 0,4 et 0,8 M : ici, le comportement de l'acide est subi, et on ne peut pas imposer ce paramètre comme dans les études initiales de distribution. Malgré le fait que la concentration en HNO<sub>3</sub> n'est pas optimale au regard des résultats précédents obtenus avec le BESO, on constate que le système est suffisamment robuste pour permettre d'obtenir simplement une solution micellaire de concentration satisfaisante en Pd même s'il serait possible d'augmenter cette quantité en modifiant les conditions d'extraction puisque pour l'instant le rendement d'extraction du Pd n'est que de 60 %.

### 3.3.4. Essais sur grande échelle

Dans le but d'avoir des quantités de solutions suffisantes pour les réactions de catalyse micellaire, nous avons augmenté les volumes de solutions (de 500µL à 10mL de solution micellaire finale) Nous avons ensuite travaillé dans les conditions dans lesquelles on avait le plus haut taux de Pd dans la phase aqueuse micellaire tout en limitant le taux d'acide nitrique résiduel, à savoir  $V_{aq}/V_{org}=10$  pour l'extraction et un ratio  $V_{aq}/V_{org}=0,5$  pour la contre-extraction (Tableau 22).

**Tableau 22 : Essais d'extractions concentrantes du palladium, à grande échelle, utilisant le BESO (0,2M)/n-heptane et le H<sub>12</sub>TAC<sub>6</sub> (1%<sub>poids</sub>)**

$[Pd]_{initiale}$ (ppm)	$V_{aq}/V_{org}$ Extraction	$[Pd]_{Org}$ (ppm)	$D_{Pd}$	$V_{aq}/V_{org}$ Contre extraction	$[Pd]_{Mic}$ (ppm)	$D_{Pd}$
98	10	476	10	0,5	882	0,03

Comme précédemment, ni le fer ni le cuivre ne sont détectés dans la phase d'extraction, et par conséquent après contre extraction

La première chose que l'on peut noter est que lors de l'étape d'extraction faite sur plus gros volume, il est beaucoup plus facile de former une émulsion entre les deux phases. En effet, pour obtenir une bonne homogénéisation du mélange, il était nécessaire d'avoir une très forte agitation. Pour éviter la formation de cette émulsion, nous avons donc décidé de diminuer la vitesse d'agitation du milieu.

Cependant la diminution de la vitesse d'agitation a un impact sur l'extraction du métal. En effet, lorsqu'on regarde le coefficient de distribution du Pd, on remarque que celui-ci a fortement diminué (de  $D_{Pd}=51$  à  $D_{Pd}=10$ ). Un autre essai a été réalisé en augmentant le temps d'agitation pour l'extraction (deux heures au lieu d'une seule), mais aucun changement notable n'a été observé. De plus la quantité d'acide contre extraite par la solution micellaire diminue aussi ( $[HNO_3]=0,1$  M).

Il a également fallu diminuer la vitesse d'agitation lors de la contre extraction car la présence des tensioactifs favorise naturellement la formation d'émulsions.

Nous avons également constaté que la solution micellaire composée du tensioactif  $F_6TAC_7$  ne stabilisait plus le Pd. En effet, au bout de 24h on observe la formation d'un dépôt de particules dans la solution micellaire. Concernant la solution micellaire avec le tensioactif  $H_{12}TAC_6$ , aucun dépôt n'a été observé.

Le fait que le tensioactif fluoré ne stabilise pas bien le Pd pourrait s'expliquer car on sait que lorsqu'on utilise le BESO on ne contre extrait pas seulement le Pd, mais le complexe Pd/BESO. La micelle pourrait donc jouer le rôle de pseudo phase organique. Le cœur de la micelle fluorocarbonée pourrait donc moins stabiliser le complexe que le cœur de la micelle hydrocarbonée ce qui se traduirait par un relargage du Pd vers la phase aqueuse. Il est donc possible qu'au cours du temps le Pd repasse en phase aqueuse pour rétablir un équilibre entre la phase aqueuse et la pseudo-phase organique qu'est le cœur de la micelle.

### 3.4. Conclusion

La récupération du Pd *via* l'extraction liquide/liquide a été étudiée dans différentes conditions. Dans un premier temps nous avons regardé les capacités d'extraction de deux extractants plus ou moins sélectifs du Pd (DMDBTDMA et BESO), puis nous avons étudié la capacité de différents tensioactifs pour contre-extraire le Pd.

De manière générale, quel que soit l'extractant utilisé, l'emploi des tensioactifs de type télomères permet une augmentation significative de la stabilisation du palladium en phase aqueuse. En effet, dans les différents cas de figure étudiés on observe une forte baisse du coefficient de distribution palladium traduisant une augmentation du taux de Pd présent en phase aqueuse. Cependant, l'apparition d'émulsions stables (qui ne se cassent pas même après centrifugation) est observée lorsque les concentrations en tensioactifs sont supérieures à 1 %<sub>poids</sub>. De plus, ces émulsions peuvent être observées même lorsqu'on travaille à des concentrations plus faibles (1 %<sub>poids</sub>) lorsque l'agitation de l'étape d'extraction est trop forte.

Comme pour leurs homologues de types télomères, les tensioactifs de type dendronique permettent une stabilisation accrue du palladium en phase aqueuse, traduite par une diminution significative du coefficient de distribution du palladium entre la phase aqueuse contenant le tensioactif et la phase organique contenant l'extractant (DMDBDTMA ou BESO). L'espaceur se trouvant sur les tensioactifs semble avoir un rôle sur la stabilisation du Pd dans le cas du DMDBDTMA et du TBP puisque les tensioactifs de type AB1 aboutissent à de meilleurs résultats que leurs homologues télomères. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'utilisation du BESO comme extractant en phase organique. De plus, l'utilisation des tensioactifs de type dendronique permet de s'affranchir de l'étape de centrifugation puisque ceux-ci permettent une séparation nette des phases et cela même lorsqu'on travaille sous très vive agitation.

Les études réalisées sur les différentes phases d'extraction nous permettent de dire qu'aucun transfert du tensioactif depuis la phase aqueuse vers les phases organiques n'est observé. Grâce aux analyses des phases aqueuses nous avons pu mettre en évidence deux mécanismes distincts en fonction de l'extractant qui est utilisé. En effet, dans le cas du DMDBDTMA, le complexe DMDBDTMA/Pd est dissocié au profit d'un nouveau complexe tensioactif/Pd, où les atomes de soufre et les motifs Tris vont interagir avec le métal. Cependant dans le cas du BESO il s'agit d'un autre mécanisme qui est mis en jeu puisque la formation du complexe BESO/Pd est favorisée lors de l'extraction. Il est donc probable que le tensioactif solubilise le complexe BESO/Pd en phase aqueuse (Figure 83). De plus les analyses réalisées avec le PolyTris ont mis en évidence que le Pd est plus sélectif de l'atome de soufre que des motifs Tris seul. Finalement, les analyses par microscopie électronique en transmission ont pu mettre en évidence l'interaction entre le tensioactif et le palladium en l'absence d'agent extractant, au niveau des motifs Tris (couronne de la micelle).

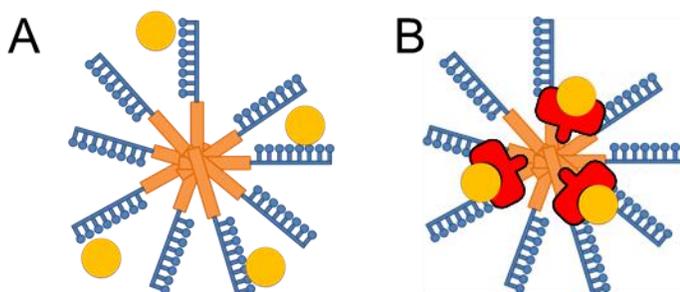


Figure 83 : A) Micelle ayant extrait le Pd uniquement. B) Micelle ayant extrait le complexe BESO/Pd.

Différentes études de contre-extraction, sur petite échelle, visant à préparer une solution aqueuse micellaire enrichie en Pd ont été réalisées. Nous nous sommes rendu compte que le phénomène de concentration du métal, *via* les extractions/contre-extractions, avait un fort

impact sur les coefficients de distribution du Pd. Lors du passage sur grande échelle, il se trouve que nous avons dû modifier les conditions expérimentales à cause de l'apparition d'une émulsion.

De plus, nous avons observé qu'une partie de l'acide nitrique présent dans la solution de départ est également extraite en même temps que le Pd et se retrouve dans la solution micellaire finale. Lors de l'utilisation des solutions micellaires il faudra donc faire attention à bien neutraliser l'acide extrait en ajoutant une base telle que la soude ou bien la triéthylamine (Tableau 23).

Dans le cas de la solution micellaire de F-TAC, il faudra faire la réaction de catalyse dans un laps de temps court après la contre extraction du Pd car celui-ci a tendance à s'hydrolyser, et pourrait perdre ainsi sa réactivité.

**Tableau 23 : Caractéristiques des solutions micellaires enrichies en Pd de recyclage**

<i>Tensioactif</i>	<i>[Tensioactif] %poids</i>	<i>[Pd] ppm</i>	<i>[HNO<sub>3</sub>] mol.L<sup>-1</sup></i>
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	1	932	0,1
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	1	880	0,1

# **4. Chapitre IV**

## **La catalyse micellaire**



#### 4.1. Les réactions de couplage catalysées

Quel que soit le domaine d'application concerné de la chimie (pharmaceutique, agrochimie, cosmétiques...), les molécules organiques élaborées sont de plus en plus complexes. Par conséquent, leur synthèse, souvent composée de multiples étapes, nécessite le développement de nouvelles voies réactionnelles. Ainsi c'est au XIX<sup>ème</sup> siècle que la chimie organométallique est apparue avec l'émergence des composés alcalins et alcalino-terreux (Grignard, Friedel-Craft<sup>97</sup>). Celle-ci offrait aux chercheurs la possibilité de construire des liaisons Carbone-Carbone leur apportant de nouvelles voies de synthèses.

Pour répondre à des exigences de synthèses plus efficaces, plus rapides et plus propres, le développement de nouvelles réactions chimiques catalysées par des métaux de transition a pris un essor considérable au XX<sup>ème</sup> siècle et a permis d'élargir le champ d'investigation des chercheurs. Grâce à l'utilisation d'un large éventail de métaux de nouvelles réactions, jusqu'alors impossibles, ont alors été exploitées (Tableau 24).

**Tableau 24 : Exemples de réactions de couplage avec du Pd**

<i>Réactions</i>	<i>Année</i>	<i>Métal</i>	<i>Réactif n°1</i>	<i>Réactif n°2</i>	<i>Commentaire</i>
Tsuji-Trost <sup>98</sup>	1965	Pd	Nu-H	R <sub>2</sub> -X	
Kumada <sup>99</sup>	1972	Pd/Ni	R <sub>1</sub> -Mg-Br	R <sub>2</sub> -X	
Heck <sup>100</sup>	1972	Pd	Alcène	R <sub>2</sub> -X	Milieu basique
Sonogashira <sup>101</sup>	1975	Pd/Cu	Alcyne	R <sub>2</sub> -X	Milieu basique
Negishi <sup>102</sup>	1977	Pd/Ni	R <sub>1</sub> -Zn-X	R <sub>2</sub> -X	
Stille <sup>103</sup>	1978	Pd	R <sub>1</sub> -Sn-(R <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> -X	Milieu basique
Suzuki-Miyaura <sup>104</sup>	1979	Pd	R <sub>1</sub> -B-(OH) <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> -X	Milieu basique
Hiyama <sup>105</sup>	1988	Pd	R <sub>1</sub> -Si-R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> -X	Milieu basique
Buchwald-Hartwig <sup>106</sup>	1994	Pd	R <sub>1</sub> -NH-R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> -X	Liaison de type C-N

Lorsque les molécules assemblées sont différentes, on parle de couplage croisé (« cross-coupling ») tandis que lorsque les deux molécules de départ sont identiques on parle d'homocouplage (« homocoupling ») comme dans le cas de la réaction d'Ullmann (réaction catalysée par du cuivre)<sup>107</sup>.

Les catalyseurs organométalliques doivent répondre à plusieurs critères comme pouvoir être régénérés et être sélectifs d'une réaction là où plusieurs autres peuvent se produire. Lorsque les métaux ou les sels métalliques sont utilisés en tant que tels on parle de catalyse hétérogène (réaction d'hydrogénation en présence de palladium sur charbon<sup>108</sup>). On retrouve des métaux complexés par des ligands organiques, rendant ces catalyseurs solubles. Les réactions impliquant ce type de catalyseurs sont appelées catalyses homogènes car le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (réaction d'hydrogénation avec le catalyseur de Wilkinson, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>RhCl)<sup>109</sup>.

Les premiers métaux utilisés ont été le platine, le cuivre ou encore le nickel puis d'autres métaux de transition ont eu une grande importance (fer, palladium, argent... )<sup>110,111</sup>. Aujourd'hui, toute la classification périodique semble concernée (In, Au...) car l'utilisation de nouveaux métaux permet de mettre au point de nouvelles réactions et/ou de réduire les coûts des complexes utilisés<sup>112,113</sup>.

## 4.2. La catalyse micellaire

La notion de « chimie verte » a encouragé les chimistes organiciens à substituer les solvants classiques par l'eau. Cependant cette alternative est souvent mise de côté, car la plupart des molécules organiques, non chargées, sont insolubles dans l'eau.

L'ajout de tensioactifs en milieu aqueux a permis d'augmenter l'activité et la sélectivité de certaines réactions. Les réactions ont lieu au sein des assemblages formés par les tensioactifs. En effet, comme vu précédemment, les tensioactifs ont la particularité de s'auto-assembler dans l'eau pour former des objets caractérisés par un cœur hydrophobe entouré d'une coquille hydrophile. Le fort gradient de polarité présent entre la surface hydrophile et le noyau hydrophobe de la micelle permet aux réactifs non polaires et polaires d'être solubilisés<sup>114</sup>. Cette solubilisation a pour conséquence que les réactifs se concentrent davantage dans la micelle que dans la phase aqueuse environnante, entraînant ainsi une accélération de la réaction<sup>115</sup>.

La particularité d'une micelle, concernant son fonctionnement en tant que nano réacteur, est la proximité de régions extrêmement polaires et non polaires. En effet, J. Brown<sup>116</sup> a attribué les effets des micelles sur une réaction à une combinaison de différents facteurs :

- La constante diélectrique au sein de la micelle est plus faible que dans l'eau, ce qui induit un effet de solvant.
- Les états de transition des réactions peuvent être stabilisés par des interactions avec les groupements polaires de la micelle.
- Les réactifs sont concentrés par rapport à l'environnement phase aqueuse par des interactions avec la surface de la micelle ou par insertion dans la micelle elle-même, conduisant ainsi à une augmentation du taux de réactions bimoléculaires. L'acidité ou la basicité des amphiphiles ioniques peut être significativement plus élevée sur la surface des micelles.

Les travaux de catalyse micellaire ont été réalisés dans un premier temps au sein de l'équipe du docteur F. Bihel de l'Université de Strasbourg qui possède un savoir-faire sur ce type de couplage. Nous avons, par la suite, transposé les modes opératoires au sein du LHyS dans le but de pouvoir réaliser des couplages avec les solutions contenant du Pd recyclé.

Dans le cadre de la collaboration avec l'Université de Strasbourg, deux réactions de couplage, déjà étudiées au sein de leur laboratoire, ont été abordées : un couplage de Suzuki-Miyaura et un couplage de Buchwald-Hartwig.

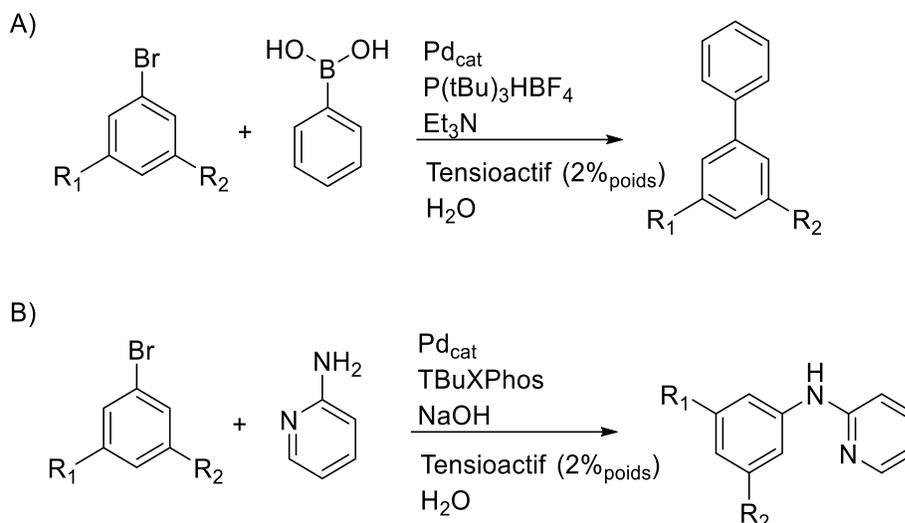


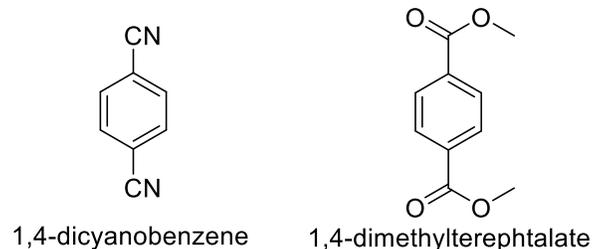
Figure 84 : A) Exemple de couplage de Suzuki-Miyaura. B) Exemple de couplage de Buchwald-Hartwig

### 4.3. Dosage des réactions de couplage

#### 4.3.1. Choix de la méthode de dosage

Dans le but de déterminer les taux de conversion ainsi que les rendements à la fin des différentes réactions de couplage, deux méthodes de dosage des réactifs ainsi que des produits ont été étudiées lorsque les premiers essais ont été réalisés au sein du laboratoire de l'Université de Strasbourg.

Les techniques standards utilisées au sein de leur équipe sont le dosage par chromatographie liquide couplée à un détecteur UV ainsi que le dosage par RMN du proton à l'aide d'un étalon interne. La méthode de l'étalon interne permet de réaliser une droite d'étalonnage qui par la suite permet de quantifier les différents réactifs et produits du milieu réactionnel. Le laboratoire de l'ICSM ne disposant pas d'une chromatographie liquide, le dosage par résonance magnétique nucléaire a été choisi.



**Figure 85 : Etalons internes utilisés**

Le 1,4-dicyanobenzene ainsi que le 1,4-dimethylterephthalate (Figure 85) ont été testés, comme potentiels étalons, car ces deux molécules, lorsqu'elles sont analysées par RMN, possèdent des signaux dont les déplacements chimiques sont proches de ceux des réactifs et produits des réactions de couplages réalisées ( $\delta=8,5-6$  ppm dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Les deux molécules étudiées peuvent être employées indifféremment comme étalon interne. Nous avons donc décidé de travailler avec le 1,4-dicyanobenzene car celui-ci était disponible en très grande quantité au sein du laboratoire.

Le signal correspondant à l'étalon interne que nous avons utilisé, le 1,4-dicyanobenzene, est un singulet ( $\delta=7,8$  ppm, 4H). Deux signaux peuvent être utilisés pour doser le produit issu de la réaction de couplage ( $\delta=6,2$  ppm, 1H et  $\delta=8,2$  ppm, 1H). Les réactifs peuvent également être dosés de la même manière (Figure 86).

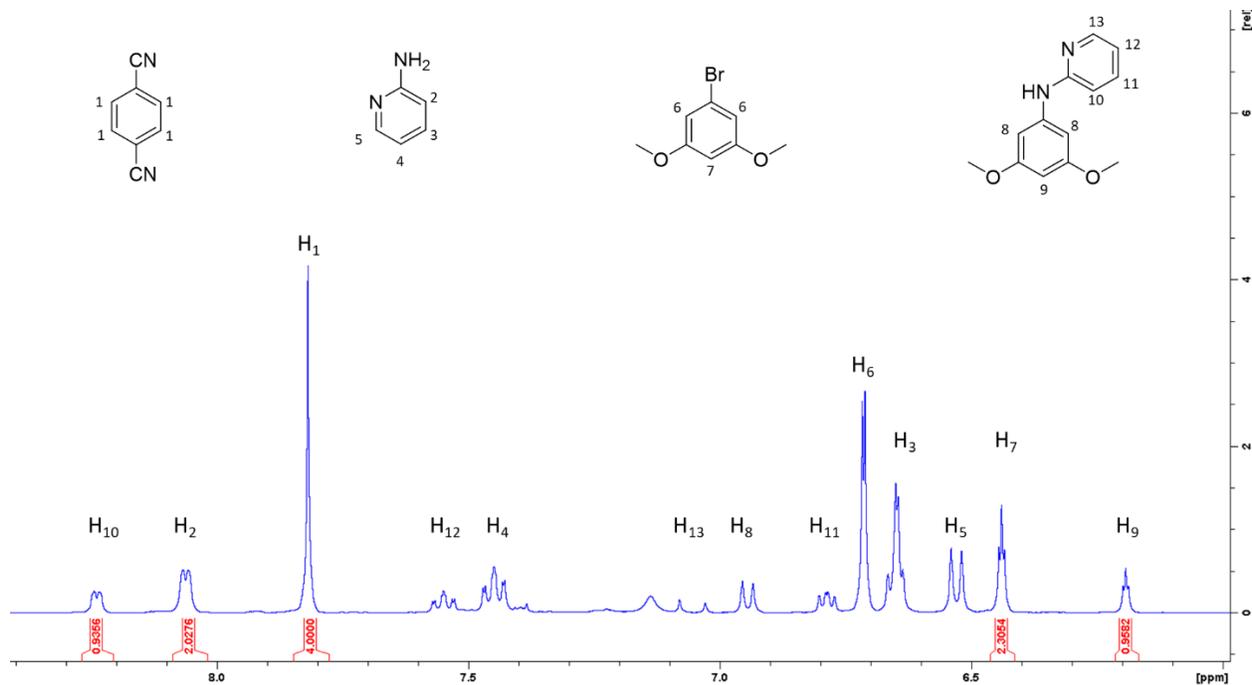


Figure 86 : Spectre  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel d'un couplage de Buchwald-Hartwig dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Pour déterminer la quantité de produit et de réactif qu'il y a dans le milieu réactionnel nous devons dans un premier temps calibrer le signal de l'étalon interne pour 4 protons. Connaissant la quantité de matière d'étalon introduite dans le tube RMN, il est ensuite possible d'en déduire la quantité de matière des différents réactifs et produits.

#### 4.3.2. Choix de la méthode de traitement de la réaction

##### 4.3.2.1. Cas de la réaction de Suzuki-Miyaura

Dans le cas de la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura il est possible d'ajouter directement le solvant deutéré (DMSO dans notre cas) dans le milieu réactionnel avec une quantité connue d'étalon.

##### 4.3.2.2. Cas de la réaction de Buchwald-Hartwig

Dans le cas des réactions de couplage de type Buchwald-Hartwig nous avons dans un premier temps essayé de suivre le même protocole que pour le couplage précédent de type Suzuki-Miyaura. L'ajoute de DMSO directement dans le milieu entraîne la formation d'un précipité. La présence de ce précipité empêche donc de réaliser le dosage du milieu réactionnel. L'extraction des réactifs et produits par extraction liquide/liquide à l'aide d'un solvant deutéré organique a été privilégiée. Le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a été choisi comme solvant car il permet de distinguer les différents signaux correspondant aux différents réactifs mais également ceux du produit de

réaction. Il a également été vérifié que l'extraction de l'ensemble des réactifs et produits était quantitative.

## 4.4. La réaction de Suzuki-Miyaura

### 4.4.1. Généralités

C'est en 1979 qu'Akira Suzuki et Norio Miyaura ont réalisé le couplage entre un dérivé halogéné et un dérivé boré par l'intermédiaire d'un catalyseur au Pd (Figure 87)<sup>104</sup>.

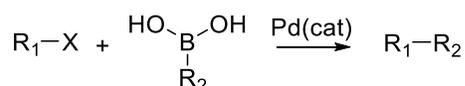


Figure 87 : Couplage de Suzuki Miyaura

Tant au niveau industriel qu'académique cette réaction est l'une des plus employée en synthèse organique. Il s'agit de l'une des meilleures voies de synthèses des composés biarylés qui constituent des blocs de construction fondamentaux en synthèse organique. En plus d'être très efficace, cette réaction est également très flexible (large champ d'application), facile à mettre en œuvre et offre de nombreux avantages.

L'un des avantages réside dans l'utilisation d'acides boroniques qui sont facilement accessibles, stables, tolérant de larges variétés de conditions mais également peu toxiques.

De plus, il est possible d'utiliser de nombreux substrats différents. Le réactif électrophile peut être un dérivé halogéné ou bien un triflate avec une différence de réactivité liée à la nature de l'halogène/triflate<sup>117</sup>. Le réactif nucléophile peut, quant à lui, varier à la fois par la nature de la fonction borée mais également par l'hybridation du carbone qui va réagir.

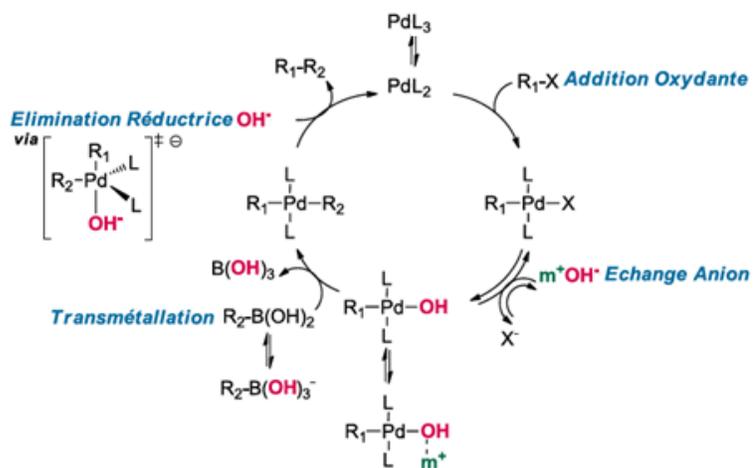


Figure 88 : Cycle catalytique du couplage de Suzuki-Miyaura

Cette réaction de couplage suit un mécanisme conventionnel organométallique catalysé au Pd (Figure 88). Elle se déroule en plusieurs étapes successives :

- L'addition oxydante ; étape commune à toutes les réactions organométalliques au cours de laquelle le métal, à l'état réduit, réalise une addition oxydante sur le dérivé halogéné pour former une espèce réactive vis-à-vis des centres riches en électrons.
- L'échange d'anion ; qui consiste à un échange de l'halogène provenant du dérivé halogéné par l'anion de la base.
- La transmétallation ; l'espèce borée va être activée pour pouvoir réagir avec le complexe de Pd.
- L'élimination réductrice ; qui permet de former la liaison carbone-carbone tout en régénérant le catalyseur.

#### 4.4.2. La réaction de Suzuki-Miyaura en milieu micellaire

Les couplages sont réalisés selon le protocole décrit par Lipshutz *et al.*<sup>6</sup>, 0,001eq de catalyseur et 0,004eq de ligand par rapport au réactif bromé.

La nature du tensioactif a été modifiée dans le but de voir si la réaction était faisable avec les tensioactifs de type télomère.

Dans un premier temps la source de Pd ainsi que la nature du ligand ont été modifiées pour regarder leur impact sur la réaction de couplage employant le TPGS-750-M (Figure 89). En

effet, le Pd obtenu à l'issue du recyclage des déchets électroniques est assimilable à un sel de nitrate de palladium [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Les ligands ont été choisis suite à un screening préalable de l'équipe de l'Université de Strasbourg.

#### 4.4.2.1. Modification de la source de Pd et de la nature du ligand

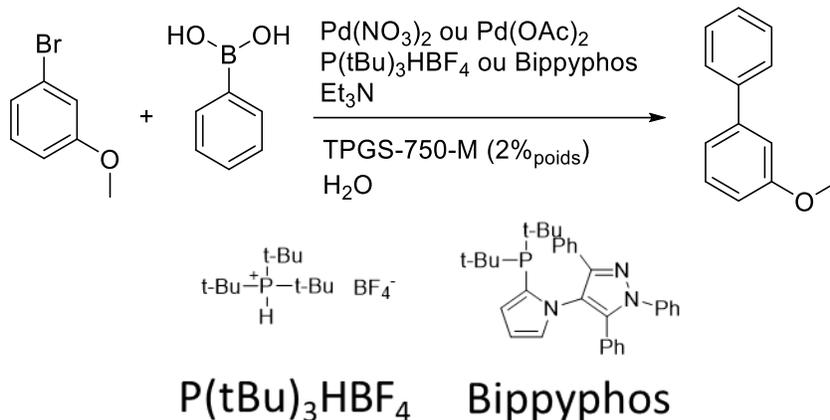


Figure 89 : Effet de la nature du ligand et de la source de Pd sur le couplage

Tableau 25 : Criblage des conditions de couplage

\*Dosé par HPLC-UV

Catalyseur	Ligand	Rendement* (%)
Pd(OAc) <sub>2</sub>	P(tBu) <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub>	95
	Bippyphos	95
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P(tBu) <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub>	95
	Bippyphos	95

On remarque que le Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> possède la même activité que le Pd(OAc)<sub>2</sub>, catalyseur couramment utilisé pour cette réaction (Tableau 25)<sup>118,119</sup>. Aucun des deux ligands étudiés ne semble se démarquer. Le choix du ligand s'est donc porté sur le P(tBu)<sub>3</sub>HBF<sub>4</sub> puisque celui-ci possède une structure plus simple et moins exotique que le Bippyphos.

#### 4.4.2.2. Modification de la nature du tensioactif utilisé

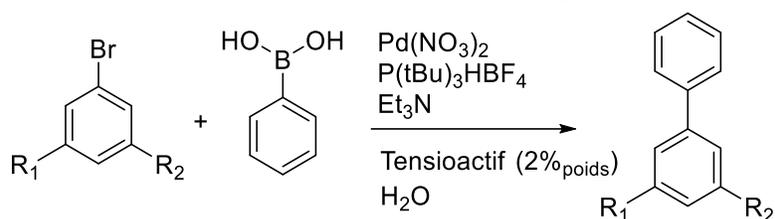


Figure 90: Effet de la nature du tensioactif sur le couplage avec R1=R2 : H/OMe et R3 : H/OMe

Depuis une dizaine d'année, B. Lipshutz a énormément étudié les réactions de catalyse micellaire avec différents types de tensioactifs commerciaux<sup>6,120-122</sup>. Le TPGS-750-M étant l'un des tensioactifs qu'il a le plus étudié<sup>48</sup>, ce tensioactif a été choisi comme référence pour les différentes réactions de couplage (Figure 90). Par la suite les mêmes couplages ont été réalisés en remplaçant le TPGS-750-M par les tensioactifs de types télomère H/F-TAC (Tableau 26). Deux réactifs bromés ont été étudiés.

Tableau 26 : Impact de la nature du tensioactif sur la réaction de couplage

\*Dosé par RMN <sup>1</sup>H

Tensioactif (2% <sub>poids</sub> )	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Taux de conversion* (%)	Rendement* (%)
TPGS-750-M	OMe	H	88	75
	OMe	OMe	67	61
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	OMe	H	87	84
	OMe	OMe	11	11
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	OMe	H	88	87
	OMe	OMe	91	81

La première remarque qu'il est possible de faire est que les taux de conversion et les rendements sont presque identiques. Cela nous indique qu'il n'y a pas de réaction secondaire ou de dégradation des réactifs.

De plus, les deux substrats halogénés n'ont pas la même réactivité. En effet, pour le TPGS-750-M ou le H<sub>12</sub>TAC<sub>6</sub>, les taux de conversions et les rendements des couplages réalisés avec le 1-bromo-3,5-diméthoxybenzène sont inférieurs à ceux réalisés avec le 4-bromoanisole. Cependant, ce phénomène n'est pas observé lorsque le tensioactif fluoré F<sub>6</sub>TAC<sub>7</sub> est utilisé pour réaliser le couplage.

Le 1-bromo-3,5-diméthoxybenzène étant plus polaire que le 4-bromoanisole<sup>123,124</sup>, celui-ci pourrait être moins facilement « solubilisé » dans le cœur des micelles, l'isolant des autres réactifs solubilisés dans la micelle et empêchant le couplage d'avoir lieu. Les micelles de F<sub>6</sub>TAC<sub>7</sub>

caractérisées par un cœur non seulement hydrophobe mais également lipophile pourraient donc avoir tendance à « repousser » les différents réactifs dans l'eau ce qui empêche l'isolement d'un des réactifs. Le fait que les taux de conversion ainsi que les rendements soient supérieurs, lorsque le F<sub>6</sub>TAC<sub>7</sub> est utilisé, nous indique que tous les réactifs doivent être dans la même phase pour que le couplage puisse avoir lieu. Cela est confirmé par l'étude de Amini *et al.*<sup>125</sup> dans laquelle différents couplages de Suzuki-Miyaura sont réalisés dans de l'eau sans tensioactif.

#### 4.4.2.3. Couplage avec les phases aqueuses de recyclage

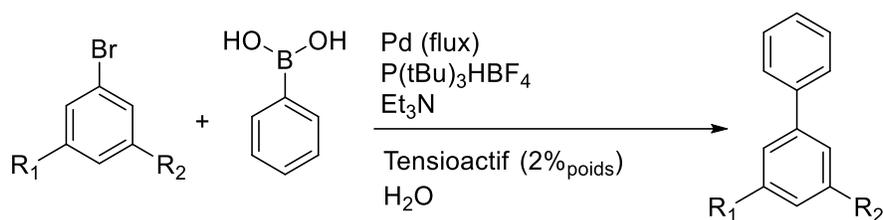


Figure 91: Couplage avec les phases aqueuses de recyclage avec R1 : H/OMe, R2 : H/OMe

Après avoir confirmé en partie que les tensioactifs de type télomères pouvaient être employés pour le couplage nous avons décidé de tester une solution micellaire issue du procédé d'extraction du Pd (Figure 91). Ces solutions possèdent les caractéristiques suivantes :

Tableau 27 : Caractéristiques des solutions micellaires enrichies en Pd de recyclage

Tensioactif	[Tensioactif] %poids	[Pd] mol.L <sup>-1</sup>	[HNO <sub>3</sub> ] mol.L <sup>-1</sup>
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	1	8,8	0,1
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	1	8,3	0,1

Pour chaque solution la quantité exacte de Pd dans celle-ci a été dosée par ICP-AES (cf. chapitre 3) puis les quantités de matières des différents réactifs ont été adaptées vis-à-vis de cette concentration (Tableau 28).

**Tableau 28 : Couplage avec les phases aqueuses de recyclage****\*Dosé par RMN <sup>1</sup>H**

<i>Tensioactif</i> (2% <i>poids</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub>	<i>R</i> <sub>2</sub>	<i>Taux de conversion*</i> (%)	<i>Rendement*</i> (%)
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	OMe	H	62	69
	OMe	OMe	44	40
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	OMe	H	78	77
	OMe	OMe	25	33

Dans le cas de la solution contenant du H<sub>12</sub>TAC<sub>6</sub>, on observe une légère baisse d'activité pour le 3-bromoanisole cependant le taux de conversion ainsi que le rendement sont toujours corrects. Concernant le 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene, comme précédemment le taux de conversion est plus faible que pour le 3-bromoanisole. Cependant dans le cas de l'utilisation de la solution avec le Pd recyclé on a un rendement et un taux de conversion plus élevé que précédemment.

Concernant la solution contenant le F<sub>6</sub>TAC<sub>7</sub>, la même observation est faite dans le cas du 3-bromoanisole, cependant il se trouve que pour le 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene on observe une baisse importante du taux de conversion et du rendement.

Dans le chapitre précédent nous avons mis en évidence que lors de la récupération du Pd avec le système BESO, on suppose la présence du complexe BESO/Pd. L'extractant, de nature apolaire, pourrait jouer le rôle de co-solvant et permettre la solubilisation de certains réactifs dans la micelle entraînant une séparation des réactifs limitant la réaction.

#### 4.4.2.4. Conclusion

Les études réalisées sur le couplage de Suzuki-Miyaura ont mis en évidence que la nature du catalyseur ainsi que celle du ligand ne semblent pas avoir d'impact sur la réaction.

Cependant la nature du tensioactif utilisé pour le couplage pourrait avoir un impact sur le bon déroulement de celui-ci. En effet, si un réactif n'est pas solubilisé dans le cœur de la micelle, celui-ci va se retrouver isolé ce qui va entraîner une diminution de sa réactivité vis-à-vis des autres réactifs qui se trouvent dans la micelle.

## 4.5. La réaction de Buchwald-Hartwig

### 4.5.1. Généralités

La réaction de couplage de Buchwald-Hartwig est une réaction qui permet la formation d'une liaison carbone-azote via l'amination d'un halogénure aromatique. F. Ullmann et I. Goldberg avaient déjà réalisé ce type de couplage cependant il se trouve que les conditions opératoires étaient draconiennes (températures très élevées, base forte, temps de réaction long et nécessité d'utiliser le métal en proportion stœchiométrique)<sup>107,126</sup>. S. Buchwald et J. Hartwig ont rapporté la même année des études séparées sur la catalyse au palladium de la réaction de N-arylation (Figure 92)<sup>106,127</sup>.

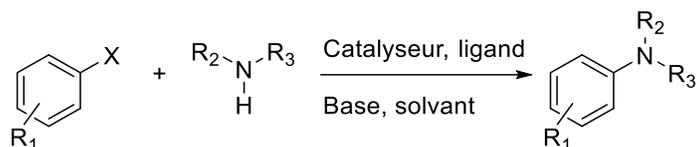


Figure 92 : Couplage de Buchwald-Hartwig

Ces dernières années, cette réaction devenue plus polyvalente a permis de synthétiser plusieurs dérivés auparavant difficiles d'accès<sup>128</sup>. Les recherches effectuées ont permis de diversifier les catalyseurs, les rendant moins sensibles à l'air et à l'humidité, d'utiliser des solvants et des bases plus communs, de réduire les temps de réaction, d'abaisser la température (même à température ambiante)<sup>129-131</sup> et d'augmenter ainsi les rendements et la sélectivité.

La réaction de N-arylation nécessite l'utilisation d'une base, d'un catalyseur et d'un ligand approprié. Dans ce cas, les complexes de palladium de type  $Pd(OAc)_2$  ou  $Pd_2dba_3$  se sont avérés être des précatalyseurs de choix, et divers ligands de type phosphine favorisent la réaction (Figure 93).

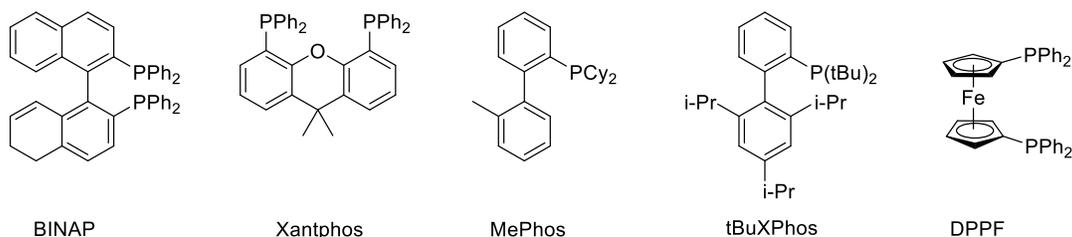


Figure 93 : Exemples de ligands utilisés pour le couplage de Buchwald-Hartwig

De plus, comme le couplage de type Suzuki-Miyaura, il est nécessaire d'avoir comme point de départ un palladium au degré d'oxydation zéro à la base du cycle catalytique. Si le complexe de palladium utilisé est un  $Pd(II)$ , une étape de réduction en  $Pd(0)$  est nécessaire pour amorcer le cycle catalytique (Figure 94). Cette réduction peut avoir lieu *via* le ligand ou la base.

D'un point de vue mécanistique, celui-ci est similaire à celui décrit pour la formation d'une liaison C-C. Le complexe phosphine-Pd(0) va, dans un premier temps, effectuer une addition oxydante avec l'halogénure aromatique, après une étape de coordination de l'amine le complexe formé évolue ce qui va augmenter l'acidité de l'amine qui subit, en présence de la base, l'élimination de son proton, ainsi que de l'halogène présent sur le complexe. Pour finir l'élimination réductrice permet d'obtenir l'amine aromatique tout en régénérant le complexe phosphine-Pd(0).

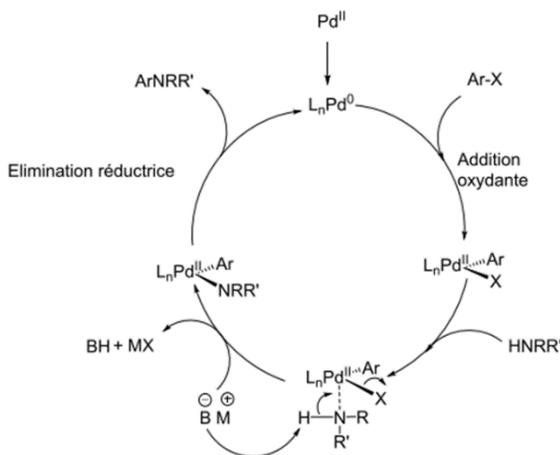


Figure 94 : Mécanisme du couplage proposé par S. Buchwald<sup>132</sup>

#### 4.5.2. La réaction de Buchwald-Hartwig en milieu micellaire

##### 4.5.2.1. Essais réalisés au laboratoire de l'Université de Strasbourg

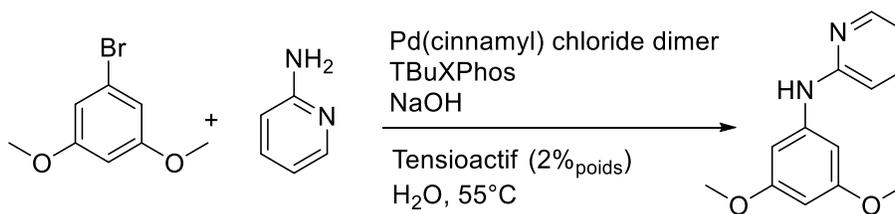


Figure 95: Couplage de Buchwald-Hartwig réalisé avec les différents tensioactifs

Le couplage est réalisé selon le protocole décrit par Lipshutz *et al.*<sup>6</sup>, 0,001eq de catalyseur et 0,004eq de ligand par rapport au réactif bromé. La nature du tensioactif a été modifiée dans le but de voir si la réaction était faisable avec les télomères (Figure 95). Les rendements ont été déterminés par dosage des milieux réactionnels par HPLC-UV et par RMN <sup>1</sup>H en présence d'un étalon interne (Tableau 29). Les taux de conversion n'ont pas été déterminés.

**Tableau 29 : Rendements de la réaction de couplage de Buchwald-Hartwig réalisée à l'Université de Strasbourg**

\*Dosé par RMN 1H

<i>Tensioactif</i> (2% <sub>poids</sub> )	<i>Rendement</i> (%)
TPGS-750-M	80
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	95
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	85

Que ce soit le tensioactif commercial ou bien les télomères, aucune différence n'a été observée sur le couplage. La réaction est même plus efficace lorsque le H<sub>12</sub>TAC<sub>6</sub> est utilisé ce qui n'était pas le cas pour le couplage de Suzuki-Miyaura. Cela pourrait être dû à la nature du réactif couplé au dérivé bromé (acide boronique dans le cas de la Suzuki-Miyaura et amine aromatique pour le couplage de Buchwald-Hartwig).

À la suite des essais réalisés au laboratoire de l'Université de Strasbourg, le mode opératoire ainsi que les méthodes de dosage ont été importés pour être réalisés au sein du LHYS.

#### 4.5.2.2. Essais réalisés au LHYS

- Transposition des expériences au laboratoire de l'ICSM

Comme les essais réalisés à Strasbourg (Figure 95), les couplages ont été réalisés suivant le protocole décrit par Lipshutz *et al.*<sup>6</sup>

**Tableau 30 : Rendements de la réaction de couplage de Buchwald-Hartwig réalisée à l'ICSM avec R1 : H/OMe, R2 : H/OMe et R3 : H/OMe**

\*Dosé par RMN 1H

<i>Tensioactif</i> (2% <sub>poids</sub> )	<i>R</i> <sub>1</sub>	<i>R</i> <sub>2</sub>	<i>Taux de conversion*</i> (%)	<i>Rendement*</i> (%)
TPGS-750-M	OMe	H	52	2
	OMe	OMe	83	6
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	OMe	H	82	12
	OMe	OMe	76	17
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	OMe	H	79	17
	OMe	OMe	72	26

Contrairement aux résultats préliminaires obtenus précédemment, les essais réalisés au LHYS n'ont pas été concluants (Tableau 30). En effet, aucun couplage ne permet d'obtenir un

rendement supérieur à 26%. Les différents réactifs sont bien consommés cependant aucun sous-produit n'est détecté. Les mêmes résultats ont été obtenus en tripliquât. L'ensemble des milieux des réactionnels ont été envoyés à l'équipe de l'Université de Strasbourg qui a obtenu les mêmes résultats en réalisant des dosages par chromatographie ainsi que par RMN.

Dans un premier temps, la modification du traitement de la réaction pour l'analyse par RMN a été modifiée. En effet, dans le cas de l'extraction liquide/liquide il est possible qu'une partie des produits ou réactifs restent solubilisés dans la phase aqueuse micellaire. Pour cela, la solution micellaire a directement été séchée par évaporation du solvant, puis le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a été ajouté au résidu puis la solution deutérée résultante a été analysée par RMN. Aucune différence au niveau des taux de conversions et des rendements n'a été observée.

Des modifications des conditions de couplages ont donc été réalisées dans le but résoudre le problème rencontré.

➤ Utilisation de solutions aqueuses « fraîches » de tensioactifs et de base

Nous avons regardé si le vieillissement des solutions avait un impact sur la réaction. En effet, la solution de tensioactif et la soude sont des solutions aqueuses. Celles-ci, au cours du temps, peuvent dissoudre le  $\text{CO}_2$  présent dans l'atmosphère<sup>133</sup>. Or les dérivés bromés peuvent subir une formylation (formation d'un aldéhyde) par le  $\text{CO}_2$  en présence de  $\text{Pd}^{134}$  ou même une carbonatation.

Cependant, même avec des solutions préparées fraîchement aucune différence n'est observée. Les rendements ne dépassent pas 20% et les taux de conversions sont quant à eux toujours de 60%.

➤ Modification de la quantité de catalyseur et de ligand

Pas de changement sur le rendement n'a été observé lorsque plus de ligand est utilisé. Cependant l'augmentation de la quantité de catalyseur permet d'augmenter le rendement. En travaillant avec 5% de catalyseur au lieu de la quantité décrite dans les travaux de Lipshutz<sup>6</sup>, on augmente le rendement jusqu'à 33%.

➤ Modification de l'ordre d'ajout des réactifs

Même si l'ordre d'ajout des réactifs avait été étudié dans l'équipe de l'Université de Strasbourg l'ordre d'ajout des différents réactifs a été étudié. En effet, les faibles rendements pourraient être dus à une réaction secondaire ou à une dégradation des produits. Trois conditions ont été étudiées (Tableau 31).

**Tableau 31 : Ordre d'ajout des réactifs**

\*Dosé par RMN 1H

							<i>Rdt*</i> (%)	<i>Conv*</i> (%)
<i>Ordre 1</i>	Pd	Ligand	Tensioactif	R-Br	RNH <sub>2</sub>	Base	24	32
<i>Ordre 2</i>	Pd	Ligand	R-Br	Tensioactif	RNH <sub>2</sub>	Base	14	61
<i>Ordre 3</i>	Pd	Tensioactif	Ligand	R-Br	RNH <sub>2</sub>	Base	31	51

On constate que l'ordre a bien une importance lors de mise en réaction. La solubilisation du Pd semble avoir une importance. En effet, plus le catalyseur est solubilisé par le tensioactif et plus le rendement augmente. Le tensioactif doit protéger le Pd en formant un complexe avec celui-ci. En effet il a déjà été démontré précédemment que les motifs Tris et l'atome de soufre présents sur les télomères permettent aux tensioactifs de complexer le Pd.

Cependant, malgré l'augmentation du rendement celui-ci reste bien inférieur à celui obtenu précédemment.

➤ Consommation des réactifs au cours du temps

**Tableau 32 : Consommation des réactifs au cours du temps**

\*Dosé par RMN 1H

<i>Temps</i> (h)	<i>R<sub>1</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>Taux de conversion*</i> (%)	<i>Rendement*</i> (%)
0	OMe	OMe	0	0
1	OMe	OMe	32	3
4	OMe	OMe	36	16
12	OMe	OMe	76	16
18	OMe	OMe	95	16

A t=0h, aucune réaction n'est observée (Tableau 32). Cependant, au bout d'une heure une conversion des réactifs est observée mais le produit désiré n'est formé qu'en très faibles quantités (3%). De plus, un pallier est atteint concernant la formation du produit à partir de 4h. En effet, au-delà de ce temps-là il n'est pas possible d'obtenir plus de 16% de rendement bien que les deux réactifs soient tous consommés.

➤ **Modification de la source du Pd**

Comme dans le cas de la réaction de Suzuki-Miyaura la source de Pd a été modifiée (Tableau 33).

**Tableau 33 : Réaction de Buchwald-Hartwig réalisée avec Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

**\*Dosé par RMN 1H**

<i>Tensioactif (2%<sub>w</sub>)</i>	<i>R<sub>1</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>Taux de conversion* (%)</i>	<i>Rendement* (%)</i>
TPGS-750-M	OMe	OMe	40	0
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	OMe	OMe	36	0
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	OMe	OMe	36	0

Pour les trois tensioactifs étudiés on remarque qu'aucun produit ne s'est formé bien que les deux réactifs aient été consommés. Cela indique donc qu'une réaction secondaire a lieu au cours du temps.

➤ **Conclusion**

Aucune des études réalisées n'a permis de résoudre le problème rencontré dans le cas du couplage de Buchwald-Hartwig. En effet, une réaction secondaire doit avoir lieu puisque la consommation de réactifs est observée mais elle ne correspond pas à la formation des produits attendus. Cependant il n'a pas été possible de détecter le produit issu de cette réaction secondaire.

Les analyses réalisées par l'équipe de l'Université de Strasbourg ont permis de confirmer que le problème observé n'était pas dû à une mauvaise extraction du produit de réaction au cours de l'étape d'extraction liquide/liquide.

#### **4.6. Couplage par un tensioactif dendronique**

A l'heure actuelle, un seul tensioactif dendronique a pu être testé pour les réactions de catalyse micellaire. Ce tensioactif ainsi que les autres ont été envoyés à l'équipe de l'université de Strasbourg pour être testés.

#### 4.6.1. Couplage de Suzuki-Miyaura

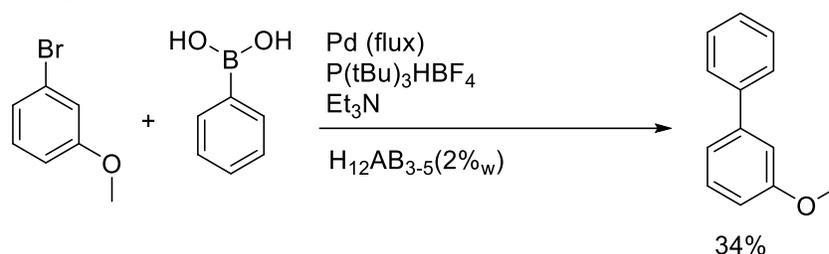


Figure 96 : Couplage de Suzuki-Miyaura avec une solution micellaire de H<sub>12</sub>AB<sub>3-5</sub> enrichie en Pd de recyclage

Une solution micellaire provenant du cycle de récupération du Pd a été préparée avec un tensioactif dendronique, le HAB<sub>3-5</sub>. Bien que cette solution micellaire permette de réaliser le couplage de type Suzuki-Miyaura, le rendement de la réaction reste faible. Ce phénomène pourrait être dû aux cavités lipophiles existant entre les branches du tensioactif, connues chez les dendrimères pour leur aptitude à encapsuler des agents hydrophobes. Ces cavités hydrophobes pourraient constituer des nano-domaines lipophiles beaucoup moins favorables à la réaction puisqu'ils pourraient séparer les réactifs.

#### 4.6.2. Couplage de Buchwald Hartwig

Comme les premiers essais réalisés avec le nitrate de Pd n'étaient pas concluants, la réaction a été réalisée avec un autre catalyseur commercial (Figure 97).

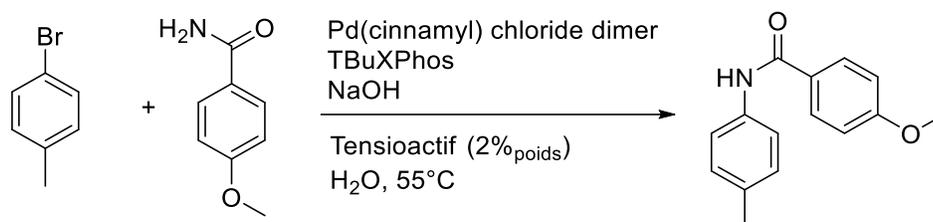


Figure 97 : Couplage de Buchwald-Hartwig avec le tensioactif H<sub>12</sub>AB<sub>3-5</sub>

Tableau 34 : Réaction de Buchwald-Hartwig réalisée avec du Pd commercial

\*Dosé par HPLC-UV

Tensioactif (2% <sub>poids</sub> )	Rendement* (%)
TPGS-750-M	93
H <sub>12</sub> TAC <sub>6</sub>	84
F <sub>6</sub> TAC <sub>7</sub>	81
H <sub>12</sub> AB <sub>3-5</sub>	85

Tout comme les télomères ou même le TPGS-750-M, le tensioactif de type dendronique peut-être employé pour réaliser des couplages de type Buchwald-Hartwig en milieu aqueux (Tableau 34). Il est tout de même intéressant que la réaction se fasse avec ce tensioactif sachant que les analyses physicochimiques ont montré qu'en solution dans l'eau, celui-ci ne forme pas de micelle mais plutôt des agrégats de tensioactifs ( $N_{ag}=3$ ). Ce résultat laisse supposer que le mécanisme des réactions de catalyse micellaire ne consiste pas en une simple solubilisation des réactifs.

#### 4.7. Conclusion

Deux réactions de couplage au Pd en milieu micellaire ont été étudiées, un couplage de Suzuki-Miyaura et un couplage de Buchwald-Hartwig.

Concernant la réaction de Suzuki-Miyaura, la faisabilité du couplage avec un autre pré-catalyseur et un autre tensioactif, que ceux utilisés par S. Lipshutz pour optimiser le couplage, a été démontrée. La substitution du tensioactif et du catalyseur commerciaux par une solution micellaire chargée en Pd issu du recyclage a permis d'établir la preuve de concept : les DEEs permettent d'apporter une nouvelle source de Pd qui peut être utilisée directement en catalyse, après un procédé hydrométallurgique simple permettant la récupération de celui-ci.

Cependant dans le cas de la réaction de Buchwald-Hartwig, même si les premiers essais réalisés à l'Université de Strasbourg avaient été concluants, il n'a pas été possible de transposer la réaction à l'ICSM et de tester les différentes solutions micellaires. Les différentes études réalisées n'ont pas permis de connaître l'origine du problème observé.

Les essais réalisés à l'Université de Strasbourg ont permis de mettre en évidence que lors des réactions de couplage en milieu aqueux, le tensioactif ne joue pas forcément le rôle de nano-réacteur puisqu'il est possible de réaliser un couplage avec un tensioactif qui ne forme pas de micelle. Une autre explication possible concernerait les cavités lipophiles existant entre les branches du tensioactif. Ces cavités hydrophobes pourraient constituer des nano-domaines lipophiles permettant la solubilisation de l'ensemble des réactifs rendant favorable la réaction.

Les résultats obtenus avec les solutions micellaires de  $F_6TAC_7$  et  $H_{12}TAC_6$  issues de la contre-extraction du Pd semblent appuyer cette hypothèse puisque les études faites par RMN ont mis en évidence qu'une partie de la phase organique était extraite par le tensioactif. La solution obtenue après la contre extraction ne correspond pas à une solution micellaire mais plus à une solution avec des micelles « gonflées » par du solvant ce qui pourrait expliquer les capacités réduites de ces solutions.



## 5. Conclusion et perspectives



L'objectif de ces travaux de thèse était de développer et caractériser des outils capables d'apporter une nouvelle source de Pd à la catalyse micellaire.

Dans un premier temps différents tensioactifs de type télomère et dendronique ont été synthétisés et les assemblages qu'ils forment en milieu aqueux ont été caractérisés. Dans le cas des télomères, caractérisés par des nature/longueur de queues hydrophobes ainsi que par des têtes polaires plus ou moins longues, il est à noter que ceux-ci forment des objets de taille et de forme très similaires. Les tensioactifs dendroniques, caractérisés par les mêmes chaînes hydrophobes et les mêmes groupements oligomères hydrosolubles que les télomères mais ayant la particularité d'avoir des têtes polaires arborescentes, ont pour certains la particularité de former des assemblages qui diffèrent des assemblages formés par les télomères. En effet, les télomères et les dendrimères de type AB1 forment des micelles lorsqu'ils sont mis en solution tandis que les dendrimères de type AB3 forment des agrégats caractérisés par un très faible nombre d'agrégation.

Dans un second temps, le comportement du Pd lors de son extraction, par le DMTBDMA ou le BESO, en présence de tensioactif a été étudié. De manière générale quel que soit l'extractant utilisé, l'emploi des tensioactifs de type télomères ou dendronique pour extraire le métal permet d'augmenter la proportion du palladium en phase aqueuse. Les études réalisées sur les différentes phases d'extraction permettent de dire qu'aucun transfert du tensioactif vers les phases organiques n'est observé.

L'utilisation des tensioactifs de type télomère reste limitée. En effet, l'apparition d'émulsions stables est observée lorsque les concentrations en tensioactifs sont supérieures à 1%<sub>poids</sub> où lors d'une trop vive agitation lors de l'étape d'extraction. Les tensioactifs de type dendronique permettent une récupération accrue du palladium en phase aqueuse. De plus, l'utilisation des tensioactifs de type dendronique permet de s'affranchir de l'étape de centrifugation puisque ceux-ci permettent une séparation claire des phases et cela même lorsqu'on travaille sous très vive agitation.

Grâce aux analyses des phases aqueuses, deux mécanismes de stabilisation du Pd en phase aqueuse distincts en fonction de l'extractant, utilisé en phase organique, ont été mis en évidence. Dans le cas du DMTBDMA, le complexe DMTBDMA/Pd est dissocié au profit d'un nouveau complexe tensioactif/Pd, où les atomes de soufre et les motifs Tris vont interagir avec le métal. Dans le cas du BESO, le complexe BESO/Pd est stable lors de l'extraction mais le tensioactif va entraîner celui-ci dans la phase aqueuse. De plus l'interprétation de l'ensemble des paramètres physicochimiques des autoassemblages montre que le mécanisme de stabilisation est plus moléculaire que supramoléculaire.

Dans le cas de la réaction de Buchwald-Hartwig, même si les premiers essais réalisés à l'Université de Strasbourg avaient été concluants, il n'a pas été possible de transposer le test ni de finaliser les relations structure activité. Malgré les différentes études réalisées, l'origine du problème n'a pu être déterminée. De plus, les dendrimères de type AB<sub>3</sub> qui ne forment pas de micelle, permettent de réaliser des réactions de couplage en milieux aqueux au même titre que les tensioactifs classiques. Cela prouve que le mécanisme de couplage n'est pas simplement lié à la solubilisation des différents réactifs par les micelles de tensioactifs.

La formulation d'une solution micellaire enrichie en Pd, provenant du traitement d'une solution modèle de lixiviation de DEEs, a été réalisée. Cette solution a permis de réaliser un couplage de type Suzuki-Miyaura avec des rendements de réaction semblables à ceux obtenus avec un système de référence composé de Pd commercial.

Dans le cas de la solution micellaire composée d'un tensioactif dendronique HAB<sub>3-5</sub>, les rendements de réaction plus faibles laissent supposer que le tensioactif peut avoir un rôle limitant dans la réaction de couplage en isolant l'un des réactifs. Ce phénomène est d'autant plus possible que les dendrimères sont connus pour avoir des domaines hydrophobes.

Ces travaux ouvrent des perspectives d'études sur l'application de solutions micellaires enrichies en métal. En effet, au cours de la première étape d'extraction du Pd par un extractant (DMDBTDMA ou BESO), il se trouve que la solution aqueuse contenant les autres métaux n'a pas été traitée. Or les métaux, présents dans cette solution, peuvent également être employés pour des réactions de catalyse. Il serait donc intéressant de développer un procédé permettant de récupérer, un à un, l'ensemble des métaux puis d'utiliser des solutions micellaires dans le but de produire des solutions micellaires sélectivement enrichies en tel ou tel métal. Cela permettrait dans un premier temps d'offrir une seconde utilisation à ces métaux mais également dans le cadre de la catalyse de fournir une alternative aux sources de catalyseurs commerciaux.

D'un autre point de vue, il semblerait intéressant d'étudier des tensioactifs répondant plus aux principes de la chimie verte pour réaliser la récupération du Pd. La présence d'atomes de fluor sur les télomères et dendrimères fluorés reste un point négatif puisque la réglementation tend à proscrire l'utilisation de perfluoroalkyles.

Finalement, concernant la catalyse micellaire, il semblerait intéressant d'étudier le fait qu'il a été possible de réaliser un couplage avec une molécule qui ne forme pas de micelle. Cela implique que d'autres phénomènes que le confinement des réactifs pourraient permettre les couplages dans l'eau. Une autre possibilité, inhérente aux nano-domaines existants entre les branches des tensioactifs dendroniques pourrait également être explorée, notamment en utilisant des dendrons de plus haute génération.

# 6. Partie Expérimentale



### Analyses RMN :

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Brücker Avance 400. Les fréquences d'irradiation sont respectivement de 400 MHz pour le noyau  $^1\text{H}$ , de 100 MHz pour le noyau  $^{13}\text{C}$  et 376 MHz pour le noyau  $^{19}\text{F}$ . Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm et le pic résiduel du solvant non deutéré est utilisé comme référence.

### Spectre de masse :

Les analyses de masse ont été réalisées au Laboratoire de Mesures Physiques de la plateforme technique Max Mousseron, à l'Université de Montpellier. Les spectres d'ESI-TOF haute résolution ont été enregistrés par un spectromètre Alliance 2790 Waters. Les spectres de MALDI-TOF ont été enregistrés par un spectromètre Bruker Ultraflex III. L'ionisation a été faite de manière positive.

### I.R :

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer Spectrum IR-FT 100, équipé de la technologie ATR (Réflexion Totale Atténuée) permettant l'analyse directe et rapide d'un échantillon sous forme de poudre ou de liquide sans aucune préparation. Les spectres sont enregistrés sur la gamme  $380\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$ .

### ICS-AES :

Les déterminations de concentrations en cations en solution ont été réalisées par mesure ICP-AES sur un Spectro Arcos EOP. Les mesures sont effectuées après dilution des prélèvements et étalonnage de l'appareil pour la détection des éléments visés à l'aide de solutions standards (préparées par dilution d'étalons et réparties sur une gamme de concentrations s'étendant de 0 à  $15\text{ mg.L}^{-1}$ ). Les analyses ont été effectuées. Les longueurs d'ondes retenues pour l'analyse sont les suivantes :

<i>Eléments</i>	<i>Pd</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
<i>Longueurs d'onde de raies (nm)</i>	340,247	238,562	219,958
	344,140	239,562	224,700
	360,955	259,941	324,754
		261,187	327,396

### SAXS :

Les analyses de diffusion des rayons-X aux petits angles ont été réalisées sur la ligne de lumière BM29 (ESRF Grenoble) avec les conditions d'utilisations suivantes :

- Détecteur = Pilatus 1 M
- Temps d'acquisition : 10 images de 1 s (échantillons en circulation dans le capillaire pour éviter les effets d'irradiation)
- Distance de l'échantillon = 2,867 m
- Longueur d'onde =  $9,919 \cdot 10^{-11}$  m

Ces conditions donnent un domaine de q entre  $4 \cdot 10^{-2}$  à  $5 \text{ nm}^{-1}$

L'acquisition des données est réalisée de manière automatique avec Ispyb<sup>135</sup> et le traitement (Guinier, PR) est réalisé avec Primus<sup>136</sup>.

#### *Solvants et réactifs :*

L'ensemble des réactifs ont été achetés chez MERCK ou chez Fluorochem pour les réactifs fluorés. Les solvants (n-heptane, toluène, acétate d'éthyle, diéthylether, éthanol, THF) et les acides (chlorhydrique 12 M et nitrique 15,7 M) ont été achetés chez Carlo Erba reagents.

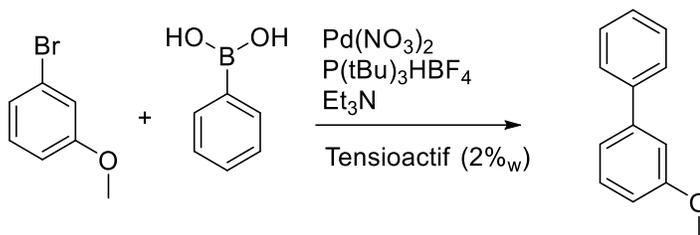
Le Tris(Hydroxyméthyl)AcrylamidoMéthane (THAM) a été préalablement synthétisé au sein du laboratoire CBSA.

#### *Réactions micro-ondes :*

Les réactions micro-ondes ont été réalisées avec un micro-ondes CEM discover avec les conditions suivantes :

- Temps : 3x10 min
- Puissance : 15 w
- Température (consigne) : 90 °C
- Pression : 17 bars
- Atmosphère : Ar

### Couplage de Suzuki-Miyaura en condition micellaire :

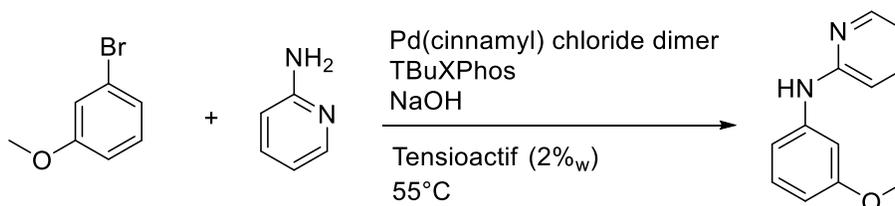


Le 3-bromoanisole (1 eq., 50 mg), l'acide phényle boronique (1,5 eq. ; 48,9 mg), le tri-tert-butylphosphonium tetrafluoroborate (4,4 mol% ; 3,4 mg) et l'acétate de palladium (1,1 mol% ; 0,6 mg) sont pesés et placés dans un eppendorf de 2 mL. Le tout est solubilisé à l'aide d'une solution à 2%<sub>pooids</sub> en tensioactif, préalablement dégazée à l'argon, et ajoutée dans l'eppendorf (1 mL/mmol). Le mélange réactionnel est dégazé par bullage à l'argon (5 min). La triéthylamine (3eq. ; 81 mg ; 11,5  $\mu$ L) est ajoutée puis le milieu réactionnel est agité à l'aide d'un « IKA-Vibrax VXR basic shaker » à 1200 tours.min<sup>-1</sup> pendant 18 h à 20 °C.

La solution est extraite deux fois avec 3 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont combinées puis concentrées sous vide et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un gradient d'éluant (cyclohexane-acétate d'éthyl ; 9/1 – 8/2).

Le produit obtenu est une poudre brune de masse 33,5 mg (Rdt : 68%).

### Couplage de Buchwald-Hartwig en condition micellaire :



Le Palladium ( $\pi$ -cinnamyl) chloride dimer (1,1 % ; 1,76 mg), le Tert-Butyl Xphos - 2-Di-tertbutylphosphino - 2',4',6'-triisopropylbiphenyl (0,044 eq. ; 5,77 mg,) et la 2-Aminopyridine (1,2 eq. ; 33,8 mg) sont pesés sur un papier et introduit dans un eppendorf, puis la solution à 2 %<sub>pooids</sub> en tensioactif, préalablement dégazée à l'argon, est ajoutée dans l'eppendorf (1 mL/mmol) suivi du 3-bromoanisole (1 eq. ; 56 mg, 37,6  $\mu$ L) et enfin NaOH (1,5 eq. ; 3 M ; 149  $\mu$ L).

On place ensuite le milieu réactionnel sous agitation à 55 °C à l'aide d'un « IKA-Vibrax VXR basic shaker » à 1200 tours.min<sup>-1</sup>. Après 18 h la réaction est arrêtée et est ramenée à 20 °C.

La solution est extraite deux fois avec 3 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont combinées puis concentrées sous vide et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un gradient d'éluant (cyclohexane-acétate d'éthyl ; 9/1 – 8/2).

Le produit obtenu est une poudre blanche de masse 40 mg (Rdt : 60%).

#### *Préparation d'une solution de nitrate de Pd (II) à partir des DEEs :*

##### ➤ **Dissolution des condensateurs :**

Dans une solution aqueuse d'acide nitrique 3 M (200 mL) placée dans un bêcher et chauffée à 50 °C sont placés les circuits imprimés entiers. Le mélange est régulièrement brassé dans la solution jusqu'à ce que les composants tombent au fond du bêcher (maximum 15 min). Les panneaux ont été retirés et les composants récupérés après filtration. La solution est devenue trouble et un solide blanc s'est déposé au fond et a été isolé après centrifugation.

##### ➤ **Lixiviation du Pd :**

Les composants ont été broyés, pesés et placés dans un récipient en verre. Un mélange de 32 %<sub>pois</sub> de HCl et de 69 %<sub>pois</sub> de HNO<sub>3</sub> 2/1 (v / v) à un rapport solide / liquide de 25 g.L<sup>-1</sup> a ensuite été ajouté et le récipient a été recouvert d'une lamelle de verre. Le mélange résultant a été agité à 80 °C pendant 24 h en utilisant un agitateur magnétique IKA-Mag et un barreau revêtu de téflon. La suspension résultante a été filtrée avec un filtre de 0,20 µm et la solution résultante a été analysée avec ICP-AES (Tableau 35).

**Tableau 35 : Composition de solutions obtenues après lixiviation**

<b>Composition des solutions (ppm)</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Pd</b>	<b>Sn</b>	<b>Zn</b>
<i>Après lixiviation de condensateurs non-magnétiques</i>	205-968	0-4	0-135	5-41	59-300	38-193	2-24	<LQ
<i>Après dissolution des composants magnétiques restants</i>	1	2500	2650	3500	700	<LQ	5	<LQ

➤ **Solutions multi-métalliques :**

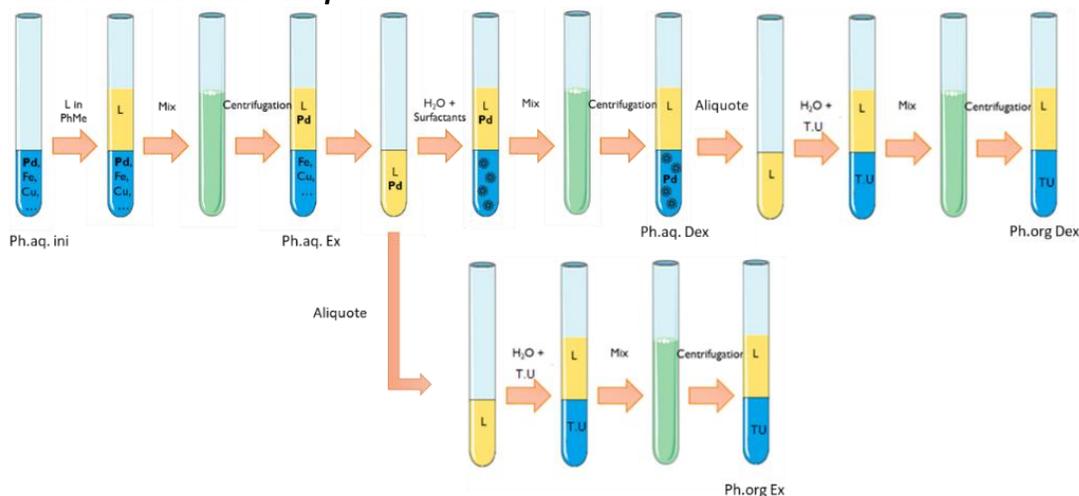


Figure 98 : Extraction du Pd à partir d'une solution multi-métallique

Dans une fiole de 100 mL sont pesés 24,9 mg de nitrate de palladium dihydraté, 723,4 mg de nitrate de fer nonahydraté et 732,6 mg de nitrate de cuivre dihydraté. Le tout est solubilisé avec une solution d'acide nitrique (1 M-2 M ou 3 M). La solution est aliquotée puis dosée par ICP-AES (Ph.aq. ini) (Tableau 36).

Tableau 36 : Solution multi-métallique préparée à partir de sels

	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Pd</i>
<i>Composition de la solution initiale (ppm)</i>	2000	1000	100

➤ **Extraction du palladium**

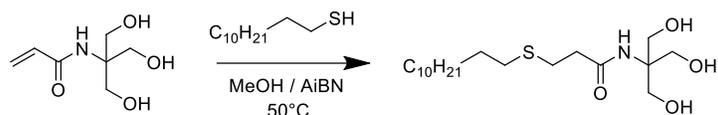
La solution multi-métallique est mise en contact avec une phase organique (DMDBDMA 0,5 M/toluène ou BESO 0,2 M/n-heptane) dans un tube en plastique de 15 mL avec un rapport des volumes  $V_{org}/V_{aq} = 1/1$ . Le mélange est agité vigoureusement en utilisant un agitateur IKA-Vibrax VXR à  $1200 \text{ tours.min}^{-1}$  pendant 1 h. La solution aqueuse est aliquotée puis dosée par ICP-AES (Ph.aq. Ex) tandis qu'une fraction de la phase organique est mise en contact avec une solution de thiourée aqueuse (0,1 M) avec un rapport des volumes  $V_{org}/V_{aq} = 1/5$ . Le mélange est agité

vigoureusement en utilisant un agitateur IKA-Vibrax VXR à 1200 tours.min<sup>-1</sup> pendant 20 min. La solution aqueuse est aliquotée puis dosée par ICP-AES (Ph.org Ex).

➤ **Contre extraction avec le tensioactif**

La phase organique est mise en contact avec une solution aqueuse contenant le tensioactif (1 %<sub>poids</sub>) avec un rapport des volumes  $V_{org}/V_{aq} = 1/1$ . Le mélange est agité vigoureusement en utilisant un agitateur IKA-Vibrax VXR à 1200 tours.min<sup>-1</sup> pendant 1h min. Le mélange est ensuite centrifugé puis la solution aqueuse est aliquotée puis dosée par ICP-AES (Ph.aq. Dex). Une fraction de la phase organique est mise en contact avec une solution de thiourée aqueuse (0,1 M) avec un rapport des volumes  $V_{org}/V_{aq} = 1/5$ . Le mélange est agité vigoureusement en utilisant un agitateur IKA-Vibrax VXR à 1200 tours.min<sup>-1</sup> pendant 20 min. La solution aqueuse est aliquotée puis dosée par ICP-AES (Ph.org. Dex).

### Synthèse du mono adduit hydrogéné $H_{12}TAC_1$



1 g de THAM ( $5,7 \cdot 10^{-3}$  mol) et 3,46 g de dodécane-thiol ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (10 mL) puis 1,1 g d'AiBN ( $6,8 \cdot 10^{-3}$  mol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est par la suite chauffé à 50 °C jusqu'à disparition du THAM. Le suivi réactionnel est fait par CCM (AcOEt/MeOH, 95/5). On observe l'apparition de cristaux qui se trouvent être du thiol oxydé. Lorsqu'il n'y a plus de THAM, le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche. La poudre est purifiée par chromatographie liquide (AcOEt) et on obtient une poudre blanche de masse 1,1 g après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 51 %

Rf (AcOEt) = 0,35

$m/z$  (estimée) = 115,1  $g \cdot mol^{-1}$

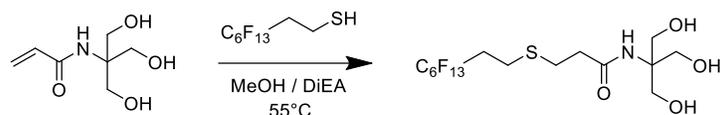
$m/z$  = 116,1 ( $MH^+$ )

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) 3300 ; 3080 ; 2960 ; 2920 ; 2850 ; 1650

RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 0,86 (3H, t,  $J=6,8$  Hz  $CH_2-CH_3$ ) ; 1,30 (18H, m,  $C_9H_{18}-CH_3$ ) ; 1,55 (2H, t,  $J=7,1$  Hz  $CH_2-CH_2-S$ ) ; 2,53 (4H, m,  $CH_2-S-CH_2$ ) ; 2,80 (2H, t,  $J=7,1$  Hz,  $CH_2-CO$ ) ; 3,63 (6H, s,  $H_2C-OH$ ) ; 4,60 (3H, s,  $H_2C-OH$ ) ; 6,64 (1H, s,  $NH$ ).

RMN  $^{13}C$  (101 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 14,34 ( $CH_3$ ) ; 22,81 ( $CH_2$ ) ; 28,14 ( $CH_2$ ) ; 29,01 ( $CH_2$ ) ; 29,35 ( $CH_2$ ) ; 29,47 ( $CH_2$ ) ; 29,66 ( $CH_2$ ) ; 29,72 ( $CH_2$ ) ; 29,75 ( $CH_2$ ) ; 29,77p ( $CH_2$ ) ; 32,04 ( $CH_2$ ) ; 32,56 ( $CH_2$ ) ; 37,13 ( $CH_2$ ) ; 61,94 ( $NH-C$ ) ; 62,70 ( $CH_2-OH$ ) ; 173,33 ( $C=O$ )

### Synthèse du mono adduit fluoré F<sub>6</sub>TAC<sub>1</sub>



1 g de THAM ( $5,7 \cdot 10^{-3}$  mol) et 6,5 g de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanethiol ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (10 mL) puis 2 mL de DiEA (N, N-diisopropyléthylamine) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est par la suite chauffé à 55 °C jusqu'à disparition du THAM. Le suivi réactionnel est fait par CCM (AcOEt/MeOH, 95/5). On observe l'apparition de cristaux qui se trouvent être du thiol oxydé. Lorsqu'il n'y a plus THAM le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche. La poudre est purifiée par chromatographie liquide (AcOEt) et on obtient une poudre blanche de masse 1,5 g après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 50 %

Rf (AcOEt) = 0,20

m/z (estimée) = 115,1 g.mol<sup>-1</sup>

m/z = 116,1 (MH<sup>+</sup>)

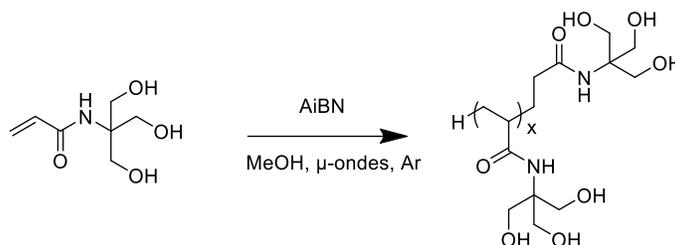
I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3280 ; 3080 ; 2920 ; 2850 ; 1650 ; 1300-1100

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 2,45 (4H, t, J=6,5Hz, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CO) ; 2,73 (4H, t, J=6,9Hz, CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>) ; 3,63 (6H, d, J=6,5Hz, H<sub>2</sub>C-OH) ; 4,60 (3H, t, J=6,5Hz, H<sub>2</sub>C-OH) ; 7,27 (1H, s, NH).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 23,39 (CH<sub>2</sub>) ; 28,60 (CH<sub>2</sub>) ; 32,77 (CH<sub>2</sub>) ; 32,98 (CH<sub>2</sub>) ; 62,4 (NH-C) 62,42 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 107,75 (CF<sub>2</sub>) ; 110,40 (CF<sub>2</sub>) ; 112,59 (CF<sub>2</sub>) ; 115,43 (CF<sub>2</sub>) ; 117,98 (CF<sub>2</sub>) ; 120,54 (CF<sub>2</sub>) ; 171,73 (C=O)

RMN <sup>19</sup>F (376MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) -82,55 (3F, CF<sub>3</sub>) ; -115,34 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -122,93 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -123,88 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -124,38 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -127,31 (2F, CF<sub>2</sub>)

## Synthèse du PolyTris



200 mg de THAM ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  mol), 9,3 mg d'AIBN ( $5,7 \cdot 10^{-4}$  mol) sont pesés dans un tube micro-ondes puis l'ensemble des réactifs est solubilisé dans du méthanol fraîchement distillé. Le tube est introduit dans l'appareil à micro-ondes et on lance la réaction avec le programme suivant :

- Temps : 3x10 min
- Puissance : 15 W
- Température (consigne) : 90 °C
- Pression : 17 bars
- Atmosphère : Ar

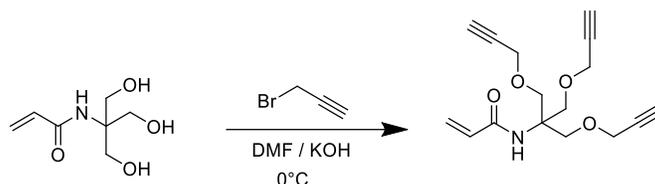
Le suivi réactionnel est réalisé en suivant la disparition du THAM par CCM. Le suivi réactionnel est fait par CCM (AcOEt/MeOH, 95/5). Quand il n'y a plus de THAM dans le milieu réactionnel, celui-ci est concentré puis le PolyTris est précipité dans de l'éther éthylique froid. On récupère un précipité blanc que l'on purifie par chromatographie d'exclusion de taille (Sephadex® LH20) et on récupère une poudre blanche de masse 850 mg

Rdt = 85 %

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3267 ; 3083 ; 2920 ; 2848 ; 2098 ; 1652

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) :  $\delta$  (ppm) 1,42-2,09 (12H, c, **CH2** oligomère) ; 2,11-2,58 (6H, c, CH oligomère) ; 4,06-6,61 (30 H, **CH2**-OH).

### Propargylation du THAM [1]



3 g de THAM ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  mol) sont solubilisés dans du DMF (10 mL) et 5,7 mL de bromure de propargyl ( $7,7 \cdot 10^{-2}$  mol) sont ajoutés. Le milieu est placé à 0 °C sous agitation. Petit à petit un ajout de 2,55 g ( $7,7 \cdot 10^{-2}$  mol) de potasse est effectué. Le DMF est par la suite éliminé par une série d'extractions liquide/liquide avec un mélange acétate d'éthyle-saumure. Les phases organiques sont regroupées et le solvant est éliminé sous vide jusqu'à l'obtention d'une huile orange. L'huile est purifiée par chromatographie liquide (Cyclohexane-AcOEt, 1/1) et on récupère une poudre incolore de masse 5,8 g après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 65%

Rf (Cyclo/AcOEt : 1/1) = 0,85

m/z (estimée) =  $153,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

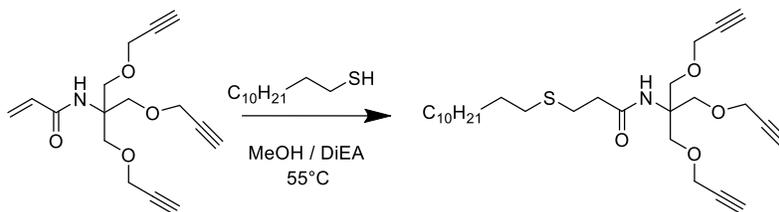
m/z ( $\text{MH}^+$ ) = 154,1

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3274 ; 3081 ; 2917 ; 2851 ; 2140 ; 1655 ; 1101

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = (ppm) 2,43 (3H, t,  $J=2,5\text{Hz}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ; 3,88 (6H, d,  $J=2,5\text{Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{C-O}$ ) ; 4,15 (6H, d,  $J=2,5\text{Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{C-C}\equiv\text{CH}$ ) ; 5,56 (1H, dd,  $J=9,9\text{Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{C=CH}$ ) ; 5,83 (1H, s, NH) ; 6,08 (1H, dd,  $J=17\text{Hz}$ ,  $J=9,9\text{Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{C=CH}$ ) ; 6,25 (1H, dd,  $J=17\text{Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{C=CH}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = (ppm) 39,31 (NH-C) ; 58,18 ( $\text{H}_2\text{C-C}\equiv\text{CH}$ ) ; 68,48 (C- $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 75,54 (C $\equiv\text{CH}$ ) ; 79,35 (C $\equiv\text{CH}$ ) ; 126,59 ( $\text{CH}_2\text{=CH}$ ) ; 131,14 ( $\text{CH}_2\text{=CH}$ ) ; 165,76 (C=O)

### Synthèse de la queue Hydrogéné AB3 [3]



1 g de THAM tripropargylé ( $3,46 \cdot 10^{-3}$  mol) et 0,77 g de dodécane-thiol ( $3,81 \cdot 10^{-3}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (10 mL) puis on ajoute 2 mL de DiEA. Le mélange réactionnel est chauffé à  $55^{\circ}C$  jusqu'à que THAM tripropargylé soit consommé. Le suivi réactionnel est fait par CCM (Cyclohexane-AcOEt, 3/6).

On observe l'apparition de cristaux qui se trouvent être du thiol oxydé. Lorsqu'il n'y a plus THAM tripropargylé le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche/jaune. La poudre est purifiée par chromatographie liquide (Cyclohexane-AcOEt, 85/15) et on obtient une poudre blanche de masse 1,29 g après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 90%

Rf (Cyclo/AcOEt : 85/15) = 0,14

m/z (estimée) =  $491,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

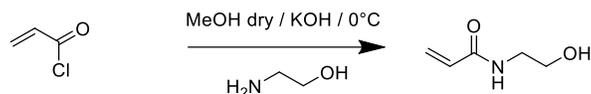
m/z = 492,3 ( $MH^+$ )

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3275 ; 3077 ; 2922 ; 2850 ; 2142 ; 1651 ; 1099

RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = (ppm) 0,86 (3H, t,  $J=6,30\text{Hz}$ ,  $CH_2-CH_3$ ) ; 1,30 (18H, m,  $C_9H_{18}-CH_3$ ) ; 1,54 (2H, t,  $J=7,30\text{Hz}$ ,  $CH_2-CH_2-S$ ) ; 2,41 (3H, t,  $J=2,6\text{Hz}$   $3 \times C \equiv CH$ ) ; 2,44 (2H, t,  $J=6,8\text{Hz}$ ,  $CH_2-S-CH_2$ ) ; 2,50 (2H, t,  $J=7,30\text{Hz}$ ,  $CH_2-S-CH_2$ ) ; 2,75 (2H, t,  $J=7,30\text{Hz}$ ,  $CH_2-CO$ ) ; 3,83 (6H, s,  $C-CH_2-O$ ) ; 4,13 (6H, d,  $J=2,2\text{Hz}$ ,  $H_2C-C \equiv CH$ ) ; 5,83 (1H, s,  $NH$ ).

RMN  $^{13}C$  (101MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = (ppm) 14,09 ( $CH_3$ ) ; 22,66 ( $CH_2$ ) ; 27,64 ( $CH_2$ ) ; 28,90 ( $CH_2$ ) ; 29,24 ( $CH_2$ ) ; 29,32 ( $CH_2$ ) ; 29,52 ( $CH_2$ ) ; 29,58 ( $CH_2$ ) ; 29,60 ( $CH_2$ ) ; 29,63 ( $CH_2$ ) ; 31,98 ( $CH_2$ ) ; 2,36 ( $CH_2$ ) ; 36,99 ( $CH_2-CH_2-C=O$ ) ; 37,58 ( $NH-C$ ) ; 58,67 ( $H_2C-C \equiv CH$ ) ; 68,53 ( $C-CH_2-O$ ) ; 74,63 ( $C \equiv CH$ ) ; 79,53 ( $C \equiv CH$ ) ; 171,37 ( $C=O$ )

### Synthèse de l'hydroxyethylacrylamide [4]



3 g d'éthanolamine ( $4,9 \cdot 10^{-2}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (10 mL) puis placé à 0 °C sous agitation. Le pH est ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de potasse méthanolique (3 M). 7,2 mL de chlorure d'acryloyle ( $8,9 \cdot 10^{-2}$  mol) sont ensuite ajoutés en gardant  $6 < \text{pH} < 9$  à l'aide de la potasse méthanolique (3 M). A la fin de l'ajout, la réaction est laissée à 0 °C pendant 20 min puis est ramenée à température ambiante et le solvant est évaporé jusqu'à obtention d'une huile jaune. La purification se fait par chromatographie liquide (AcOEt-MeOH, 95/5) et on récupère une huile incolore de masse 3,8 g.

Rdt : 65%

Rf (AcOEt/MeOH : 95/5) = 0,32

m/z (estimée) =  $115,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

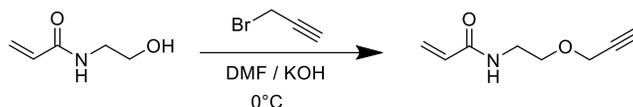
m/z = 116,1 (MH<sup>+</sup>)

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3400-3200 ; 3280 ; 3078 ; 2918 ; 2852 ; 1649

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 3,21 (2H, q, J=5,7Hz, CH<sub>2</sub>-NH) ; 3,43 (2H, m, CH<sub>2</sub>-OH) ; 4,75 (1H, t, J=5,6Hz, OH) ; 5,56 (1H, dd, J=10,1Hz, J=2,3Hz H<sub>2</sub>C=CH) ; 6,08 (1H, dd, J=17,0Hz, 2,3Hz H<sub>2</sub>C=CH) ; 6,23 (1H, dd, J=17,0Hz, J=10,1Hz, H<sub>2</sub>C=CH) ; 8,12 (1H, s, NH).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 41,75 (CH<sub>2</sub>-NH) ; 60,02 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 125,14 (CH<sub>2</sub>=CH) ; 131,95 (CH<sub>2</sub>=CH) ; 165,06 (C=O)

### Propargylation de l'hydroxyéthylacrylamide [5]



3,8 g d'hydroxyéthylacrylamide ( $3,1 \cdot 10^{-2}$  mol) sont solubilisés dans du DMF (10 mL) et 3,4 mL de bromure de propargyl ( $4,5 \cdot 10^{-2}$  mol) sont ajoutés et le milieu est placé à 0 °C sous agitation. Petit à petit un ajout de 2,55 g ( $4,5 \cdot 10^{-2}$  mol) de potasse est effectué. Le DMF est par la suite éliminé par une série d'extractions liquide/liquide avec un mélange acétate d'éthyle-saumure. Les phases organiques sont regroupées et le solvant est éliminé sous vide jusqu'à l'obtention d'une huile orange. L'huile est purifiée par chromatographie liquide (AcOEt-MeOH, 95/5) et on récupère une huile incolore de masse 2,86 g.

Rdt : 60%

Rf (AcOEt/MeOH : 8/2) = 0,85

m/z (estimée) = 153,1 g.mol<sup>-1</sup>

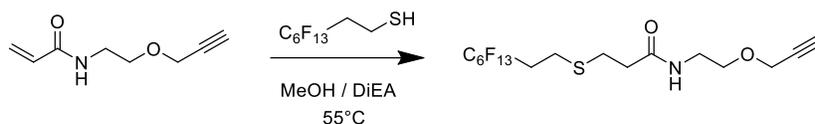
m/z = 154,1 (MH<sup>+</sup>)

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3281 ; 3082 ; 2920 ; 2851 ; 2142 ; 1650

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 2,43 (1H, t, C≡CH) ; 3,46 (2H, t, J=5,31Hz, CH<sub>2</sub>-NH) ; 3,57 (2H, t, J=5,31Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ; 4,09 (2H, d, J=2,45Hz, J=9,60Hz, H<sub>2</sub>C-C≡CH) ; 5,56 (1H, dd, J=9,6Hz, J=1,9Hz, H<sub>2</sub>C=CH) ; 6,08 (1H, dd, J=17,00Hz, J=9,60Hz, H<sub>2</sub>C=CH) ; 6,23 (1H, dd, J=17,00Hz, J=1,90Hz, H<sub>2</sub>C=CH) ; 6,61 (1H, s, NH).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 39,31 (CH<sub>2</sub>-NH) ; 58,18 (H<sub>2</sub>C-C≡CH) ; 68,48 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ; 75,54 (C≡CH) ; 79,35 (C≡CH) ; 126,59 (CH<sub>2</sub>=CH) ; 131,14 (CH<sub>2</sub>=CH) ; 165,76 (C=O)

### Synthèse de la queue fluoré AB1 [6]



1,43 g d'hydroxyethylacrylamide propargylé ( $9,35 \cdot 10^{-3}$  mol) et 4,26 g de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanethiol ( $1,12 \cdot 10^{-2}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (10 mL) puis on ajoute 2 mL de DiEA. Le mélange réactionnel est chauffé à 55 °C jusqu'à que l'hydroxyethylacrylamide propargylé soit consommée. Le suivit réactionnel est fait par CCM (Cyclohexane-AcOEt, 3/6).

On observe l'apparition de cristaux qui se trouvent êtres du thiol oxydé. Lorsqu'il n'y a plus hydroxyethylacrylamide propargylé le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche/jaune. La poudre est purifiée par chromatographie liquide (Cyclohexane-AcOEt, 3/7) et on obtient une poudre blanche de masse 2,55 g après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 50%

Rf (Cyclo/AcOEt : 3/7) = 0,46

m/z (estimée) = 533,1 g.mol<sup>-1</sup>

m/z = 534,1(MH<sup>+</sup>)

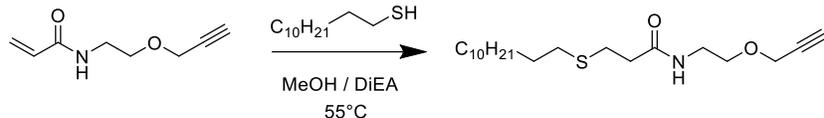
I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3282 ; 3081 ; 2921 ; 2851 ; 2140 ; 1652 ; 1300-1100

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 2,34 (2H, q, CH<sub>2</sub>-C=O) ; 2,41(2H, m, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 2,43 (1H, t, C $\equiv$ CH) ; 2,74 (2H, t, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O) ; 2,86 (2H, t, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 3,46 (2H, t, CH<sub>2</sub>-NH) ; 3,60 (2H, t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ; 4,17 (2H, d, H<sub>2</sub>C-C $\equiv$ CH) ; 5,96 (1H, s, NH).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 23,11 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O) ; 27,85 (CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 32,17 (CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 36,70 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O) ; 39,39 (NH-CH<sub>2</sub>) ; 58,49 (H<sub>2</sub>C-C $\equiv$ CH) ;  $\delta$ =68,79ppm (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ; 74,95ppm (C $\equiv$ CH) ; 79,45 (C $\equiv$ CH) ; 170,79 (C=O)

RMN <sup>19</sup>F (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = (ppm) -80,79 (3F, CF<sub>3</sub>) ; -114,34 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -121,92 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -122,98 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -123,38 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -126,14 (2F, CF<sub>2</sub>)

### Synthèse de la queue Hydrogéné AB1 [7]



1,43 g de hydroxyethylacrylamide propargylé ( $9,35 \cdot 10^{-3}$  mol) et 2,27 g de dodécane-thiol ( $1,12 \cdot 10^{-2}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (10 mL) puis on ajoute 2 mL de DiEA. Le mélange réactionnel est chauffé à 55 °C jusqu'à que l'hydroxyethylacrylamide propargylé soit consommée. Le suivi réactionnel est fait par CCM (Cyclohexane-AcOEt, 3/6).

On observe l'apparition de cristaux qui se trouvent être du thiol oxydé. Lorsqu'il n'y a plus d'hydroxyethylacrylamide propargylé le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche/jaune. La poudre est purifiée par chromatographie liquide (Cyclohexane-AcOEt, 3/7) et on obtient une poudre blanche de masse 1,28 g après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 70%

Rf (Cyclo/AcOEt : 7/3) = 0,18

m/z (estimée) = 355,2 g.mol<sup>-1</sup>

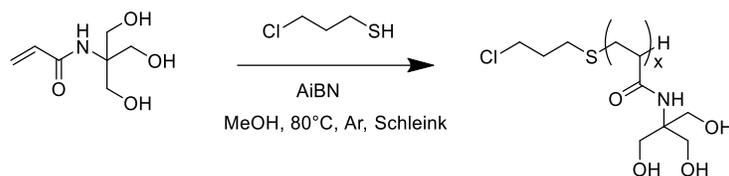
m/z = 356,2 (MH<sup>+</sup>)

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3280 ; 3080 ; 2925 ; 2875 ; 2140 ; 1650

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 0,85 (3H, t, J=6,0Hz CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 1,30 (18H, m, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 1,55 (2H, t, J=7,3Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S) ; 2,43 (1H, t, J=2,6Hz, C≡CH) ; 2,44 (2H, t, J=6,8Hz, CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>) ; 2,50 (2H, t, J=7,3Hz, CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>) ; 2,78 (2H, t, J=7,3Hz, CH<sub>2</sub>-CO) ; 3,46 (2H, q, J=5,5Hz, CH<sub>2</sub>-NH) ; 3,59 (2H, t, J=5,0Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ; 4,14 (2H, d, J=2,6Hz, H<sub>2</sub>C-C≡CH) ; 6,07 (1H, s, NH).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 14,21 (CH<sub>3</sub>) ; 22,77 (CH<sub>2</sub>) ; 27,87 (CH<sub>2</sub>) ; 29,00 (CH<sub>2</sub>) ; 29,34 (CH<sub>2</sub>) ; 29,44 (CH<sub>2</sub>) ; 29,63 (CH<sub>2</sub>) ; 29,69 (CH<sub>2</sub>) ; 32,01 (CH<sub>2</sub>) ;  $\delta$ 2,51 ; 36,99 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O) ; 39,28 (NH-CH<sub>2</sub>) ; 58,42 (H<sub>2</sub>C-C≡CH) ; 68,82 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ; 74,88 (C≡CH) ; 79,47 (C≡CH) ; 171,37 (C=O)

### Synthèse du chloroTAC (Dpn=x) [8]



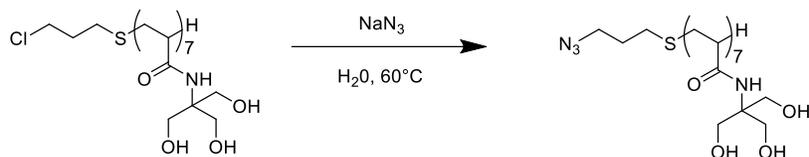
0,453 mL de 3-chloropropanethiol ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (5 mL) puis 0,469 g d'AIBN ( $2,6 \cdot 10^{-3}$  mol) sont ajoutés ainsi que 4 g de THAM ( $5,1 \cdot 10^{-3}$  mol) préalablement solubilisé dans du méthanol (5mL). On réalise ensuite une série de cycles congélation/dégazage/fusion. Le milieu réactionnel est par la suite chauffé à 80 °C pendant 4 h sous agitation. Une fois la réaction terminée, on évapore et concentre le milieu réactionnel puis celui-ci est précipité dans du diéthyler froid (500 mL). Le précipité, obtenue après filtration, est purifié par chromatographie d'exclusion de taille (Sephadex® LH20) et on obtient 3 fractions de Dpn différents : 3-7-12.

Rdt (Dpn=7) : 60%

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3261 ; 3080 ; 2918 ; 2852 ; 1651 ; 729

RMN <sup>1</sup>H : (400 MHz, D<sub>2</sub>O) :  $\delta$  = (ppm) 1,42-1,91 (12H, c, CH<sub>2</sub> oligomère) ; 2,04 (2H, quint, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 2,13-2,58 (8H, c, CH oligomère) ; 2,58-2,80 (4H, m, CH<sub>2</sub>-S, Cl-CH<sub>2</sub>) ; 4,06-6,61 (44H, CH<sub>2</sub>-OH).

### Synthèse de l'azidoTAC (Dpn=7) [9]



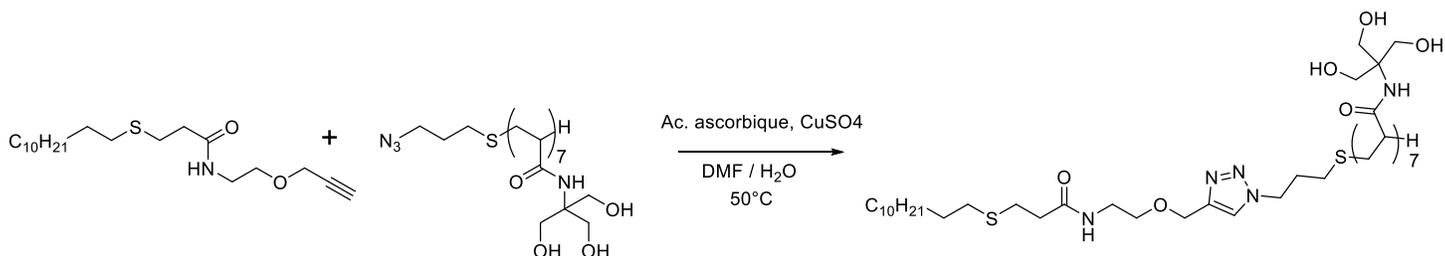
970 mg de [8]f2 ( $7,28 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans de l'eau puis 0,142 g d'azoture de sodium ( $1,4 \cdot 10^{-3}$  mol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est placé sous agitation pendant 24 H à  $60^\circ\text{C}$ . Une fois le [8] consommé (suivi réactionnel par RMN  $^1\text{H}$ , disparition du signal à  $\delta = 2,04$  ppm), on évapore le solvant puis on réalise une purification par chromatographie d'exclusion de taille (Sephadex<sup>®</sup>LH20) et on récupère une poudre blanche de masse 950 mg.

Rdt : 95%

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3262 ; 3081 ; 2920 ; 2851 ; 2101 ; 1650

RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) :  $\delta$  = (ppm) 1,42-1,91 (12H, c, **CH2** oligomère) ; 2,13-2,58 (8H, c, CH oligomère) ; 2,58-2,80 (4H, m, **CH2-S**, **CH2-CH2-CH2**) ; 3,35 (2H, q, **N3-CH2**) ; 4,06-6,61 (44H, **CH2-OH**).

## Synthèse de H12AB1-7



200 mg de [7] ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mol), 486 mg de [9] ( $7,3 \cdot 10^{-4}$  mol) et 123 mg d'acide ascorbique ( $6,2 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans 5 mL d'un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (1 :1). Le milieu réactionnel est placé à 50 °C puis 36 mg de sulfate de cuivre ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol) sont ajoutés. Un changement de couleur est observé lors de l'ajout du cuivre (incolore → bleu). Lorsqu'il n'y a plus de [7] (suivi réactionnel par RMN <sup>1</sup>H, disparition du signal à  $\delta = 4,10$  ppm) le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre brune. La poudre est purifiée par chromatographie liquide en phase inverse (MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/9) et on obtient une poudre blanche de masse 150 mg après avoir éliminé le solvant.

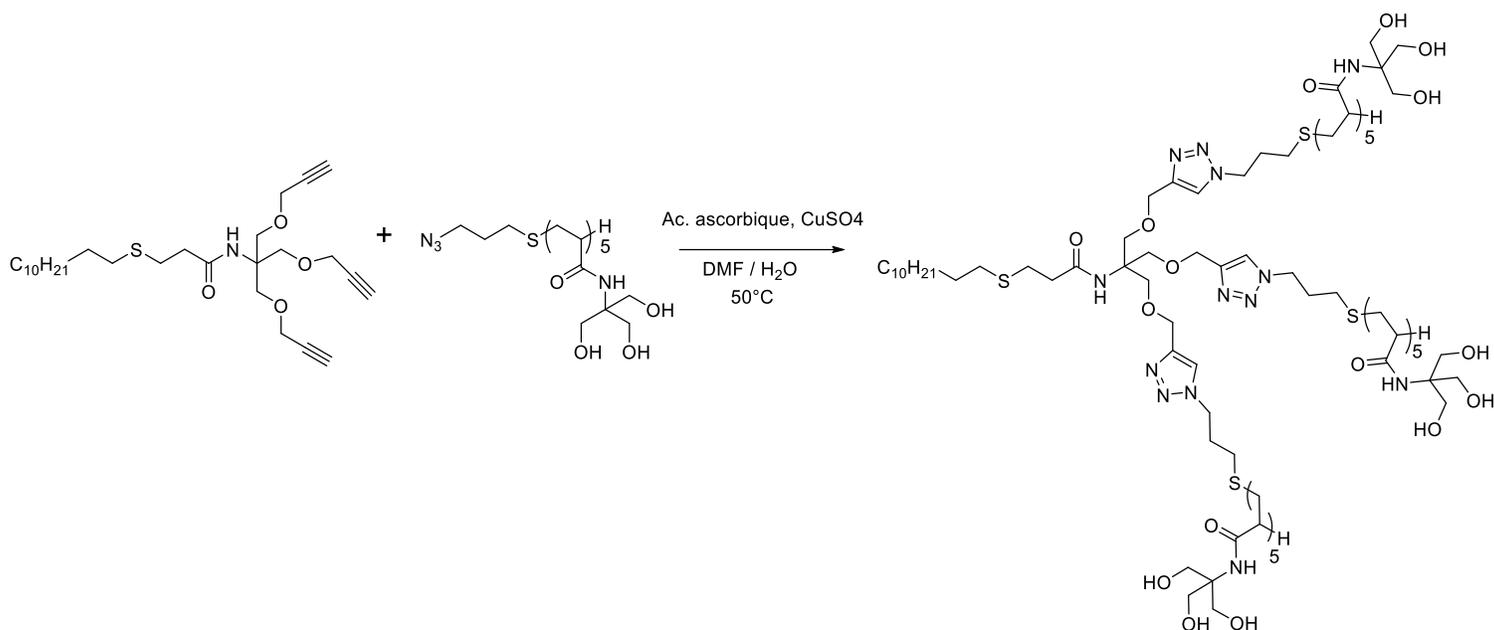
Rdt : 26%

Rf (MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/9) = 0,4

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3272 ; 3075 ; 2926 ; 2851 ; 1643 ; 1551

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) 0,80 (3H, t, 6,7Hz, **CH3**) ; 1,26-1,00 (18H, m, **CH2**) ; 2,01-1,26 (13H, m, **CH2** oligomère) ; 2,88-2,13 (19H, c, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH2**-S, S-**CH2**-CH<sub>2</sub>-C=O, CF<sub>2</sub>-**CH2**, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH2**-C=O, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S, **CH2**-S, CH, **CH2**-C=O, **CH**-C=O oligomère) ; 4,73-4,43 (4H, s, **CH2**-Triazole-**CH2**) ; 3,80-3,42 (18H, br, **CH2**-OH, **CH2**-O-) ; 8,06 (1H, s, **CH** triazole)

## Synthèse de H12AB3-5



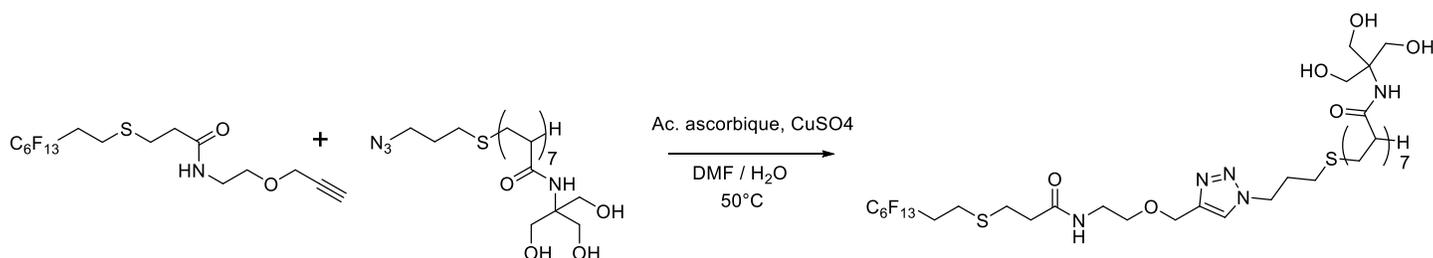
100 mg de [3] ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  mol), 1,00 g de [9] ( $7,8 \cdot 10^{-4}$  mol) et 43 mg d'acide ascorbique ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans 5 mL d'un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (1 :1). Le milieu réactionnel est placé à 50 °C puis 13 mg de sulfate de cuivre ( $5,2 \cdot 10^{-5}$  mol) sont ajoutés. Un changement de couleur est observé lors de l'ajout du cuivre (incolore → bleu). Lorsqu'il n'y a plus de [3] (suivi réactionnel par RMN <sup>1</sup>H, disparition du signal à  $\delta = 4,10$  ppm) le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche. La poudre est purifiée par Sephadex et on obtient une poudre blanche de masse 69 mg après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 26 %

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3268 ; 3078 ; 2922 ; 2852 ; 1652 ; 1551

RMN <sup>1</sup>H (400MHz, MeOD):  $\delta$  = (ppm) 0,86 (3H, CH<sub>3</sub>) ; 1.76-1.17 (73H, m, CH<sub>2</sub> oligomère) ; 2.32-1.89 (73H, c, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S, CH<sub>2</sub>-S, CH, CH<sub>2</sub>-C=O, CH-C=O oligomère) ; 3,20-2,15 (42H, c, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-C=O) ; 4,11-3,51 (96H, br, CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-) ; 4,60-4,54 (12H, m, CH<sub>2</sub>-triazole-CH<sub>2</sub>) 8,04ppm (3H, s, CH triazole).

## Synthèse de F6AB1-7



200 mg de [6] ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mol), 486 mg de [9] ( $7,3 \cdot 10^{-4}$  mol) et 123 mg d'acide ascorbique ( $6,2 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans 5 mL d'un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (1 :1). Le milieu réactionnel est placé à 50 °C puis 36 mg de sulfate de cuivre ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol) sont ajoutés. Un changement de couleur est observé lors de l'ajout du cuivre (incolore → bleu). Lorsqu'il n'y a plus de [6] (suivi réactionnel par RMN <sup>1</sup>H, disparition du signal à  $\delta = 4,10$  ppm) le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre brune. La poudre est purifiée par SPE et on obtient une poudre blanche de masse 250 mg après avoir éliminé le solvant.

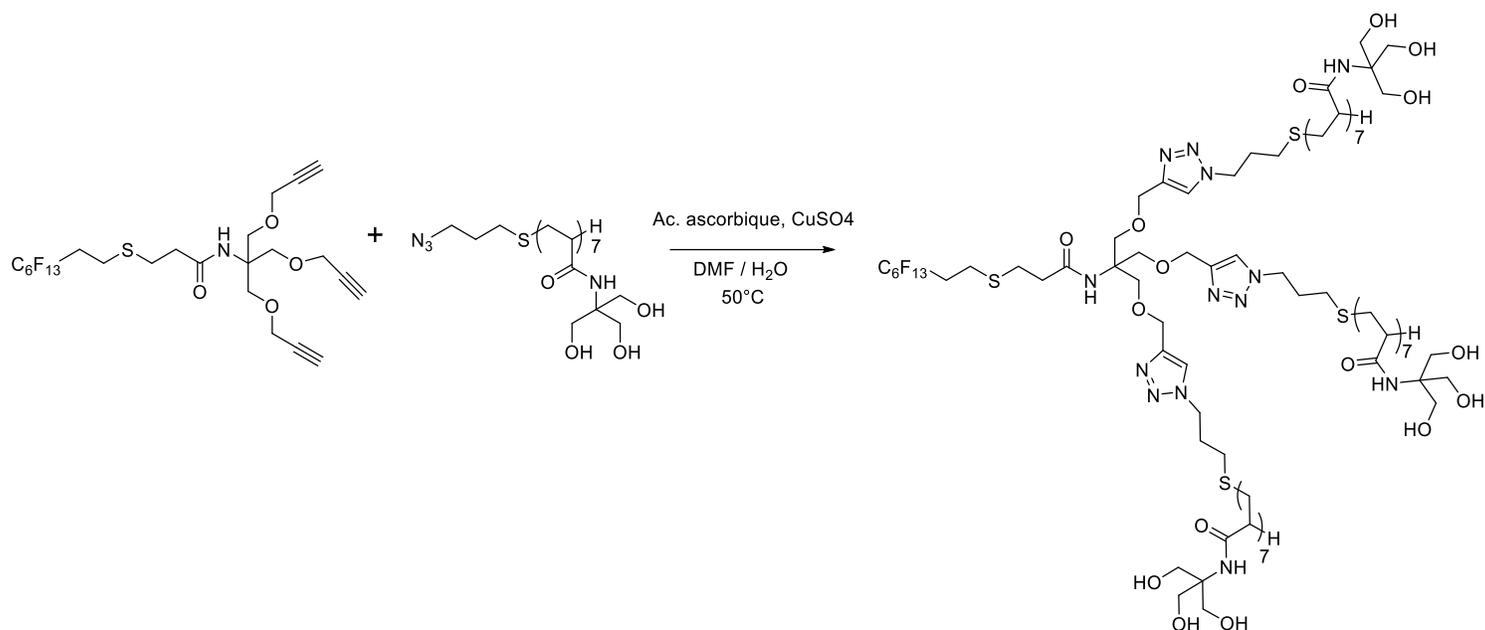
Rdt : 40%

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3277 ; 3086 ; 2939 ; 2878 ; 1644 ; 1551

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm)  $\delta=2,01-1,26$  (13H, m, **CH2** oligomère) ;  $\delta=2,88-2,13$  (19H, c, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH2**-S, S-**CH2**-CH<sub>2</sub>-C=O, CF<sub>2</sub>-**CH2**, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH2**- **CH2**-C=O, CH<sub>2</sub>-**CH2**-CH<sub>2</sub>-S, **CH2**-S, CH, **CH2**-C=O, **CH**-C=O oligomère) ;  $\delta=3,80-3,42$  (18H, br, **CH2**-OH, **CH2**-O-) ;  $\delta=4,73-4,43$  (4H, s, CH<sub>2</sub>-Triazole-CH<sub>2</sub>) ; 8,06 (1H, s, **CH** triazole).

RMN <sup>19</sup>F (376 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) -82,39 (3F, CF<sub>3</sub>) ; -115,23 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -122,79 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -123,87 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -124,33 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -127,25 (2F, CF<sub>2</sub>)

## Synthèse de F6AB3-7



100 mg de [2] ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol), 668 mg [9] ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) et 33 mg d'acide ascorbique ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (1 :1). Le milieu réactionnel est placé à 50 °C puis 10 mg de sulfate de cuivre ( $3,9 \cdot 10^{-5}$  mol) sont ajoutés. Un changement de couleur est observé lors de l'ajout du cuivre (incolore → bleu). Lorsqu'il n'y a plus de [2] (suivi réactionnel par RMN <sup>1</sup>H, disparition du signal à  $\delta = 4,10$  ppm) le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche. La poudre est purifiée par SPE et on obtient une poudre blanche/jaune de masse 334 mg après avoir éliminé le solvant.

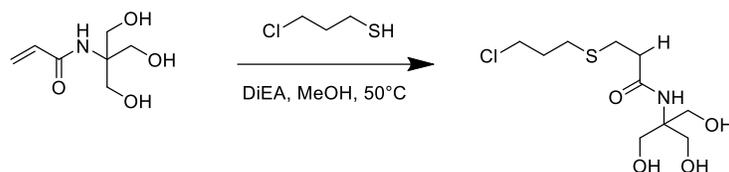
Rdt : 47%

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3260 ; 3078 ; 2920 ; 1643 ; 1551 ; 1300-1100

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) 2,01-1,26 (13H, m, **CH2** oligomère) ; 2,88-2,13 (19H, c, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH2**-S, S-**CH2**-CH<sub>2</sub>-C=O, CF<sub>2</sub>-**CH2**, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH2**-**CH2**-C=O, CH<sub>2</sub>-**CH2**-CH<sub>2</sub>-S, **CH2**-S, CH, **CH2**-C=O, **CH**-C=O oligomère) ; 3,80-3,42 (18H, br, **CH2**-OH, **CH2**-O-) ; 4,73-4,43 (4H, s, CH<sub>2</sub>-Triazole-CH<sub>2</sub>) ; 8,06 (1H, s, **CH** triazole)

RMN <sup>19</sup>F (376 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) -82,12 (3F, CF<sub>3</sub>) ; -115,06 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -122,81 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -123,78 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -124,42 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -127,15 (2F, CF<sub>2</sub>)

### Synthèse du chloroTAC (Dpn=1) [10]



1,2 mL de 3-chloropropanethiol ( $12 \cdot 10^{-3}$  mol) sont solubilisés dans du méthanol (puis mL) puis on ajoute 2 mL de DiEA ainsi que 2 g de THAM ( $11,4 \cdot 10^{-3}$  mol) préalablement solubilisé dans du méthanol. Le milieu réactionnel est par la suite chauffé à 50 °C jusqu'à disparition du THAM. Le suivi réactionnel est fait par CCM (AcOEt/MeOH, 95/5). On observe l'apparition de cristaux qui se trouvent être du thiol oxydé. Lorsqu'il n'y a plus THAM le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche. La poudre est purifiée par chromatographie liquide (Cyclohexane-AcOEt, 8/2) et on obtient une poudre blanche de masse 2,92 g après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 73%

Rf (AcOEt/MeOH : 8/2) = 0,5

m/z (estimée) =  $285,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

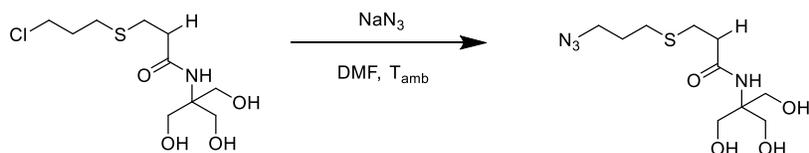
m/z = 286,1 (MH<sup>+</sup>)

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3260 ; 3080 ; 2920 ; 2850 ; 1650 ; 730

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 1,95 (2H, quint, J=6,5Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 2,42 (2H, t, J=6,61Hz, CH<sub>2</sub>-CO) ; 2,15 (2H, t, J=6,5Hz, CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>) ; 2,66 (2H, t, J=6,61Hz, CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>) ; 3,51 (6H, d, J=6,5Hz, CH<sub>2</sub>-OH) ; 3,70 (2H, t, J=6,5 Cl-CH<sub>2</sub>) ; 4,71 (3H, t, J=6,5Hz, CH<sub>2</sub>-OH) , 7,26 (1H, s, NH).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 26,89 (CH<sub>2</sub>) ; 27,97 (CH<sub>2</sub>) ; 1,82 (CH<sub>2</sub>) ; 36,26 (CH<sub>2</sub>) ; 43,94 (Cl-CH<sub>2</sub>) ; 60,53 (NH-C) ; 62,34 (CH<sub>2</sub>-OH), 171,80 (C=O)

### Synthèse de l'azidoTAC (Dpn=1) [11]



760 mg de chloroTAC ( $2,7 \cdot 10^{-3}$  mol) sont solubilisés dans du DMF (5 mL) puis 0,555 g d'azoture de sodium ( $1,4 \cdot 10^{-2}$  mol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est placé sous agitation pendant 36 h. Une fois que le chloroTAC est consommé, on évapore le solvant puis on réalise une purification par chromatographie liquide (AcOEt/MeOH : 9/1) et on récupère une poudre blanche de masse 500 mg.

Rdt : 65%

Rf (AcOEt/MeOH : 9/1) = 0,59

m/z (estimée) =  $292,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

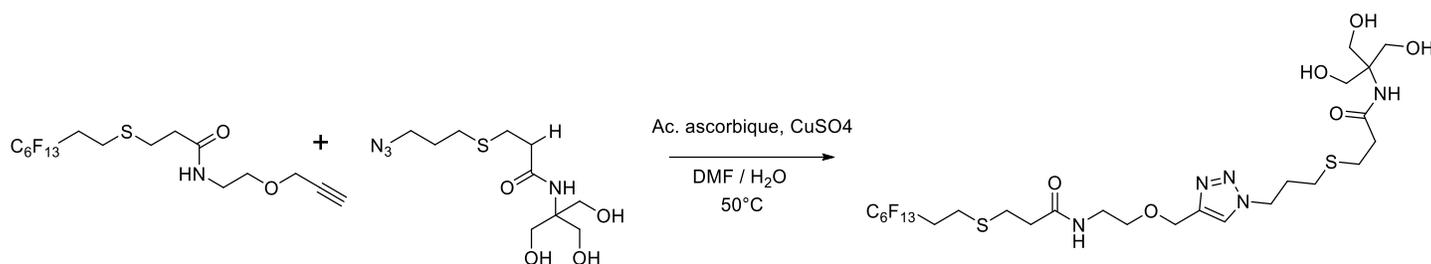
m/z = 293,1 ( $\text{MH}^+$ )

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3260 ; 3080 ; 2920 ; 2850 ; 2100 ; 1650

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = (ppm) 1,76 (2H, quint,  $J=6,8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 2,42 (2H, t,  $J=7,2\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CO}$ ) ; 2,55 (2H, t,  $J=6,8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$ ) ; 2,66 (2H, t,  $J=7,2\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$ ) ; 3,42 (2H, t,  $J=6,8\text{Hz}$ ,  $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ) ; 3,52 (6H, d,  $J=5,9\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) ; 4,67 (3H, t,  $J=5,9\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) , 7,23 (1H, s, NH).

RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = (ppm) 26,93 ( $\text{CH}_2$ ) ; 27,96 ( $\text{CH}_2$ ) ; 28,26 ( $\text{CH}_2$ ) ; 36,24 ( $\text{CH}_2$ ) ; 49,48 ( $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ) ; 60,54 (NH-C) ; 62,35 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) ; 171,83 (C=O)

## Synthèse de F6AB1-1 [12]



200 mg de [6] ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mol), 131 mg d'azidoTAC1 ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  mol) et 89 mg d'acide ascorbique ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans 5 mL d'un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (1 :1). Le milieu réactionnel est placé à 50 °C puis 24 mg de sulfate de cuivre ( $9,7 \cdot 10^{-5}$  mol) sont ajoutés. Un changement de couleur est observé lors de l'ajout du cuivre (incolore → bleu). Lorsqu'il n'y a plus de [6] (suivi réactionnel par RMN <sup>1</sup>H, disparition du signal à  $\delta = 4,10$  ppm le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre brune. La poudre est purifiée par chromatographie liquide en phase inverse (MeOH/H<sub>2</sub>O : 2/8) et on obtient une poudre de masse 250 mg après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 58%

Rf (MeOH/H<sub>2</sub>O : 2/8) : 0,3

m/z (estimée) = 825,2

m/z = 848,2 (MNa<sup>+</sup>)

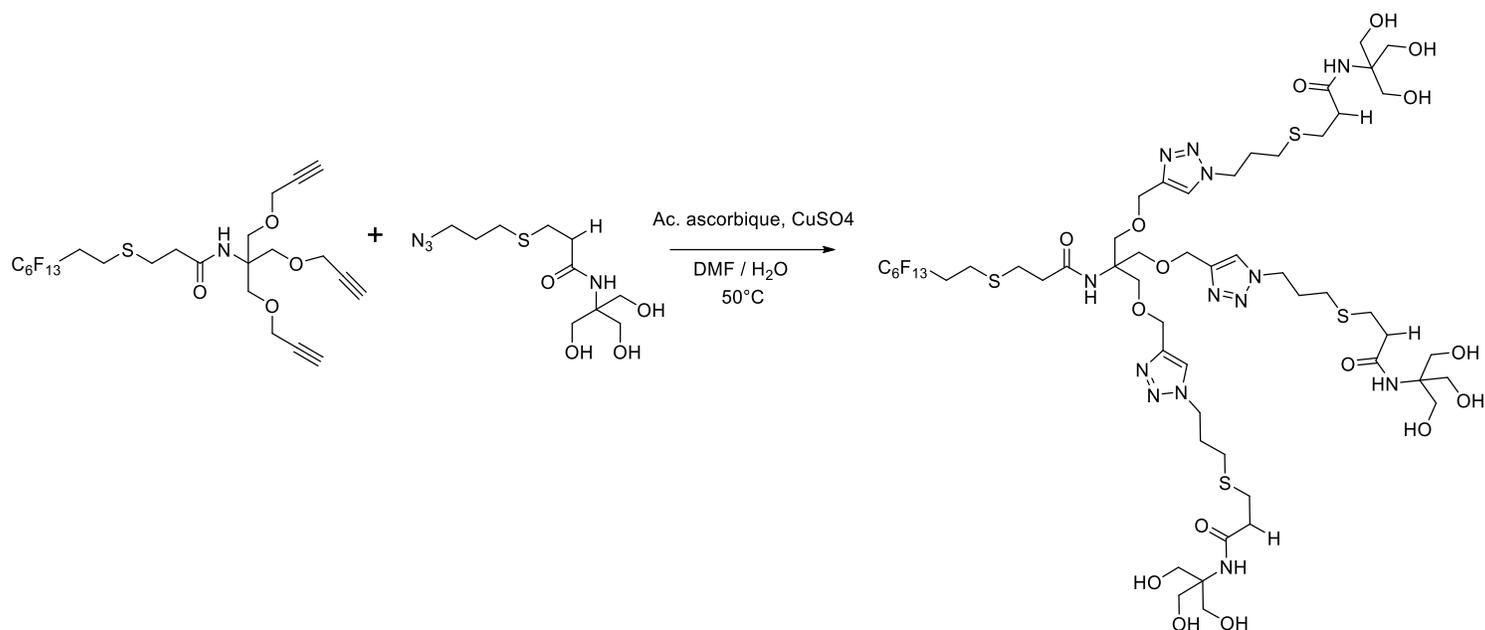
I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3280 ; 3100 ; 2920 ; 2850 ; 1650 ; 1550 ; 1300-1100

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) 2,18 (2H, t, J=6,4Hz, Triaz-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S) ; 2,50 (7H, m, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CO, CH<sub>2</sub>-S, CH<sub>2</sub>-CO) ; 2,77 (7H, t, J=6,9Hz, CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO) ; 3,72 (6H, s, H<sub>2</sub>C-OH) ; 4,60 (2H, t, J=6,4Hz, Triaz-H<sub>2</sub>C-) ; 4,60 (2H, s, O-H<sub>2</sub>C-Triaz) ; 7,98 (1H, s, CH<sub>Triaz</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, MeOD) :  $\delta$  = 21,94ppm (CH<sub>2</sub>) ;  $\delta$ =23,94,(CH<sub>2</sub>) ; 27,03 (CH<sub>2</sub>) ; 27,23 (CH<sub>2</sub>) ; 28,86 (CH<sub>2</sub>) ; 29,47 (CH<sub>2</sub>) ; 31,56 (CH<sub>2</sub>) ; 5,64 (CH<sub>2</sub>-O) ; 35,64 (CH<sub>2</sub>-C=O) ; 36,22 (CH<sub>2</sub>-C=O) ; 38,98 (NH-CH<sub>2</sub>) ;  $\delta$ =48,52ppm (Triazole-CH<sub>2</sub>) ; 61,09 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 62,36 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 63,68 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 107,75 (CF<sub>2</sub>) ; 110,40 (CF<sub>2</sub>) ; 112,59 (CF<sub>2</sub>) ; 115,43 (CF<sub>2</sub>) ; 117,98 (CF<sub>3</sub>) ; 120,54 (CF<sub>2</sub>) ; 123,77 (CH Triazole) ; 144,51 (C Triazole) ; 172,66 (C=O) ; 173,72 (C=O)

RMN <sup>19</sup>F (376MHz, MeOD) :  $\delta$ = (ppm) -82,41 (3F, CF<sub>3</sub>) ; -115,34 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -122,94 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -123,91 (2F, CF<sub>2</sub>) ;  $\delta$ 124,38 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -127,31 (2F, CF<sub>2</sub>)

## Synthèse de F6AB3-1 [13]



200 mg de [2] ( $2,99 \cdot 10^{-4}$  mol), 341 mg d'azidoTAC1 ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  mol) et 213 mg d'acide ascorbique ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  mol) sont solubilisés dans 5 mL d'un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (1 :1). Le milieu réactionnel est placé à 50 °C puis 19 mg de sulfate de cuivre ( $7,6 \cdot 10^{-5}$  mol) sont ajoutés. Un changement de couleur est observé lors de l'ajout du cuivre (incolore → bleu). Lorsqu'il n'y a plus de [2] (suivi réactionnel par RMN <sup>1</sup>H, disparition du signal à  $\delta = 4,10$  ppm le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre brune. La poudre est purifiée par chromatographie liquide en phase inverse (MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/9) et on obtient une poudre de masse 400 mg après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 86%

m/z (estimée) = 1545,5

m/z = 1568,5 (MNa<sup>+</sup>)

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3280 ; 3100 ; 2920 ; 2850 ; 1650 ; 1550 ; 1300-1100

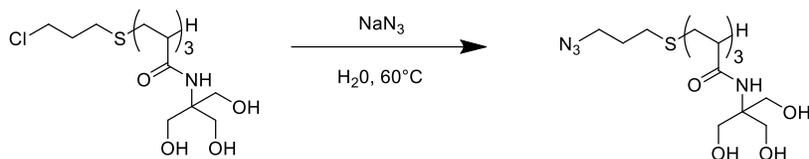
RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) 2,18 (6H, t, J=6,4Hz, Triaz-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S) ; 2,50 (11H, m, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CO, CH<sub>2</sub>-S, CH<sub>2</sub>-CO) ; 2,77 (11H, t, J=6,9Hz, CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO) ; 3,52-3,64 (18H, s, H<sub>2</sub>C-OH) ; 4,60 (6H, t, J=6,4Hz, Triaz-H<sub>2</sub>C-) ; 4,60 (6H, s, O-H<sub>2</sub>C-Triaz) ; 7,19-7,33 (3H, s, NH) ; 7,98 (3H, s, CH<sub>Triaz</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) 21,94 (CH<sub>2</sub>) ; 23,94 (CH<sub>2</sub>) ; 27,03 (CH<sub>2</sub>) ; 27,23 (CH<sub>2</sub>) ; 28,86 (CH<sub>2</sub>) ; 29,47 (CH<sub>2</sub>) ; 31,56 (CH<sub>2</sub>) ; 35,6 (CH<sub>2</sub>-O) ; 35,64 (CH<sub>2</sub>-C=O) ; 66,22 (CH<sub>2</sub>-C=O) ; 37,58

(NH-C); 48,52 (Triazole-CH<sub>2</sub>) ; 61,09 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 62,36 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 63,68 (CH<sub>2</sub>-OH) ; 107,75 (CF<sub>2</sub>) ;  
110,40 (CF<sub>2</sub>) ; 112,59 (CF<sub>2</sub>) ; 115,43 (CF<sub>2</sub>) ; 117,98 (CF<sub>3</sub>) ; 120,54 (CF<sub>2</sub>) ; 123,77 (CH Triazole) ;  
144,51 (C Triazole) ; 172,66 (C=O) ; 173,72 (C=O)

RMN <sup>19</sup>F : (376 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta$  = (ppm) -80,20 (3F, CF<sub>3</sub>) ; -113,17 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -121,69 (2F, CF<sub>2</sub>)  
; -122,61 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -122,82 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -125,71 (2F, CF<sub>2</sub>).

### Synthèse de l'azidoTAC (Dpn=3) [14]



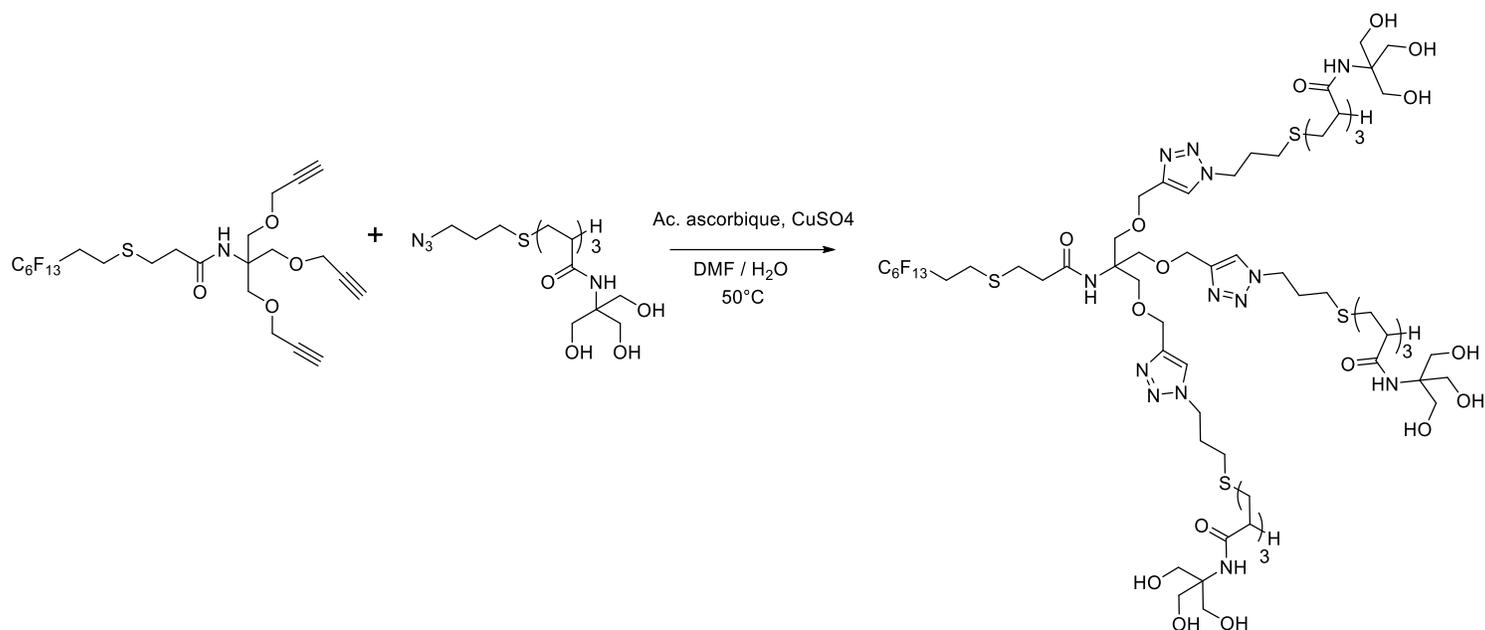
1,14 g de [8]f3 ( $7,28 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans de l'eau puis 0,142 g d'azoture de sodium ( $1,4 \cdot 10^{-3}$  mol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est placé sous agitation pendant 24 H à  $60^\circ\text{C}$ . Une fois le [8] consommé (suivi réactionnel par RMN  $^1\text{H}$ , disparition du signal à  $\delta = 2,04$  ppm), on évapore le solvant puis on réalise une purification par chromatographie d'exclusion de taille (Sephadex<sup>®</sup>LH20) et on récupère une poudre blanche de masse 950 mg.

Rdt : 95%

I.R. (ATR) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3260 ; 3080 ; 2920 ; 2850 ; 2100 ; 1650

RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) :  $\delta$  = (ppm) 1,42-1,91 (12H, c, **CH2** oligomère) ; 2,13-2,58 (8H, c, CH oligomère) ; 2,58-2,80 (4H, m, **CH2-S**, **CH2-CH2-CH2**) ; 3,35 (2H, q, **N3-CH2**) ; 4,06-6,61 (44H, **CH2-OH**).

## Synthèse de F6AB3-3



100 mg de queue [2] ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol), 668 mg de [14] ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) et 33 mg d'acide ascorbique ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol) sont solubilisés dans un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (1 : 1). Le milieu réactionnel est placé à 50°C puis 10 mg de sulfate de cuivre ( $3,9 \cdot 10^{-5}$  mol) sont ajoutés. Un changement de couleur est observé lors de l'ajout du cuivre (incolore → bleu). Lorsqu'il n'y a plus de [2] (suivi réactionnel par RMN <sup>1</sup>H, disparition du signal à  $\delta = 4,10$  ppm) le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche/jaune. La poudre est purifiée par SPE et on obtient une poudre blanche/jaune de masse 290 mg après avoir éliminé le solvant.

Rdt : 41%

I.R. (ATR) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3280 ; 3100 ; 2920 ; 2850 ; 1650 ; 1550 ; 1300-1100

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) 2,05-1,25 (19H, m, CH<sub>2</sub>- oligomère) ; 2,86-2,13 (20H, c, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-C=O, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S, CH<sub>2</sub>-S, CH, CH<sub>2</sub>-C=O, CH-C=O oligomère) ; 4,11-3,51 (58H, br, CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-) ; 4,60-4,54 (12H, m, CH<sub>2</sub>-triazole-CH<sub>2</sub>) ; 8,01 (3H, s, CH triazole).

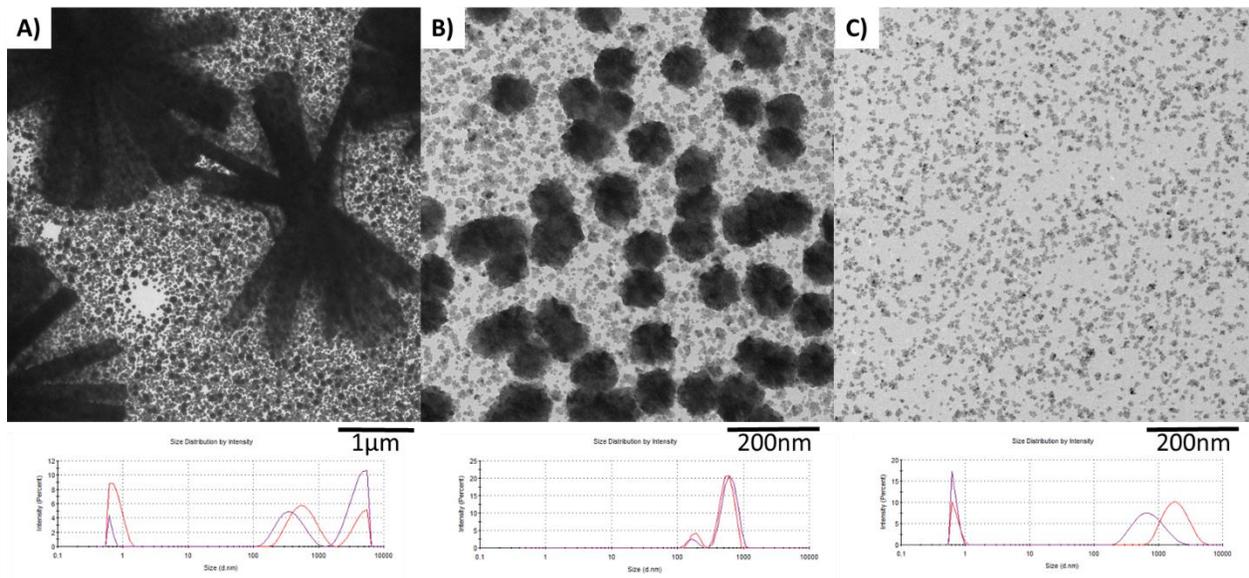
RMN <sup>19</sup>F (376 MHz, MeOD) :  $\delta$  = (ppm) -82,12 (3F, CF<sub>3</sub>) ; -115,06 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -122,81 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -123,78 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -124,42 (2F, CF<sub>2</sub>) ; -127,15 (2F, CF<sub>2</sub>)

## Vieillesse des solutions de Pd

Les travaux de R. Poirot avaient mis en évidence qu'au-delà d'une semaine il était possible d'observer la formation de dépôt dans les solutions de Pd. Nous avons donc réalisé des analyses optiques par microscopie électronique à transmission de différentes solutions de nitrate de palladium ( $3,2 \text{ g.L}^{-1}$ ) dissout dans de l'acide nitrique (2 M) :

- Une solution vieille de plusieurs mois
- Une solution vieille de 2 jours
- Une solution vieille de 4 jours mais ayant été filtrée sur papier filtre + fritté ( $5\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$  de taille de pore respectif)

De plus chaque solution a été centrifugée à  $12000 \text{ tours.min}^{-1}$  pendant 10 min et seul le surnageant a été analysé.



**Figure 99 : Images MET et de DLS de différentes solutions de Pd à  $3,2\text{g.L}^{-1}$  avec A) Solution vieille de plusieurs mois. B) Solution ayant deux jours. B) Solution ayant 4 jours mais ayant été filtrée.**

En plus de constater visuellement la formation d'un dépôt dans les solutions vieilles de Pd (A), on remarque, grâce aux différentes analyses, que les solutions sont composés d'agrégats de particules de Pd. On observe des cristaux ayant une taille supérieure au micromètre ainsi que d'autres agrégats plus petits ayant une taille de 100-150 nm.

Lorsqu'on analyse une solution plus fraîche (B), on remarque qu'il y a toujours les agrégats ayant une taille de 100-150nm ainsi que des agrégats de 5 nm.

Quant à la solution ayant été filtrée (C), on n'observe plus que les agrégats les plus petits. Cependant les analyses obtenues par DLS (Figure 99), nous informent qu'il y a dans le milieu des objets ayant une taille de l'ordre du  $\mu\text{m}$  alors que les analyses réalisées par MET ne nous ont pas permis d'observer des objets de cette taille. De plus, les objets ayant une taille de 5nm pourraient correspondre à des agrégats de nanoparticules ayant une taille inférieure au nanomètre. En effet le microscope utilisé pour réaliser les analyses ne nous permet pas d'observer des objets ayant une taille si petite.

Les analyses faites par MET nous ont permis de confirmer la présence d'agrégats dans les solutions de Pd ayant été préparées plusieurs mois auparavant et cela même dans le surnageant après centrifugation. De plus on remarque que même au-delà de quelques jours il est possible d'observer des agrégats dans le surnageant de la solution de Pd bien qu'ils soient de taille inférieure à ceux observés sur la solution plus vieille. La simple centrifugation des solutions ne nous permet donc pas d'éliminer les agrégats. La filtration semble donc être un bon moyen d'éviter la présence d'agrégats en solution puisqu'aucun objet de taille supérieure à 5nm n'a été observé.

# 7. Bibliographie



1. Rideout, D. C. & Breslow, R. Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7816–7817 (1980).
2. Tundo, P. *et al.* Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. *Pure Appl. Chem.* **72**, 1207–1228 (2000).
3. 01 Les matières premières - Définitions. *Les cahiers du DD - outil complet* <http://les.cahiers-developpement-durable.be/vivre/les-matieres-premieres-definitions/>.
4. Salerno, L. *et al.* 1-[(Aryloxy)alkyl]-1 H-imidazoles as Inhibitors of Neuronal Nitric Oxide Synthase. *Pharm. Pharmacol. Commun.* **5**, 491–494 (1999).
5. Shin, J.-A., Lim, Y.-G. & Lee, K.-H. Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Reaction in Water Using Cyclodextrin as a Phase Transfer Catalyst. *J. Org. Chem.* **77**, 4117–4122 (2012).
6. Lipshutz, B. H. *et al.* TPGS-750-M: A Second-Generation Amphiphile for Metal-Catalyzed Cross-Couplings in Water at Room Temperature. *J. Org. Chem.* **76**, 4379–4391 (2011).
7. Fendler, J. H. & Fendler, E. J. Chapter 4 - Principles of Micellar Catalysis in Aqueous Solutions. in *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems* (eds. Fendler, J. H. & Fendler, E. J.) 86–103 (Academic Press, 1975). doi:10.1016/B978-0-12-252850-7.50008-3.
8. Rabion, A., Buchanan, R. M., Seris, J.-L. & Fish, R. H. Biomimetic oxidation studies. 10. Cyclohexane oxidation reactions with active site methane monooxygenase enzyme models and t-butyl hydroperoxide in aqueous micelles: Mechanistic insights and the role of t-butoxy radicals in the C–H functionalization reaction. *J. Mol. Catal. Chem.* **116**, 43–47 (1997).
9. Bu, M., Lu, G., Jiang, J. & Cai, C. Merging visible-light photoredox and micellar catalysis: arylation reactions with anilines nitrosated in situ. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 3728–3732 (2018).

10. Sato, A., Kinoshita, H., Shinokubo, H. & Oshima, K. Hydrosilylation of Alkynes with a Cationic Rhodium Species Formed in an Anionic Micellar System. *Org. Lett.* **6**, 2217–2220 (2004).
11. Litkke, A. & Fu, G. Heck Reactions in the Presence of P(t-Bu)<sub>3</sub>: Expanded Scope and Milder Reaction Conditions for the Coupling of Aryl Chlorides. *J. Org. Chem.* **64**, 10–11 (1999).
12. Bernardis, F. L., Grant, R. A. & Sherrington, D. C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.* **65**, 205–217 (2005).
13. BLAZY, P. & JDID, E.-A. Métallurgie des platinoïdes - Études de cas industriels. Ref: TIP554WEB - 'Élaboration et recyclage des métaux' <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-de-transition-42649210/metallurgie-des-platinoïdes-m2391/> (2004).
14. Huang, K. *et al.* Enrichment of platinum group metals (PGMs) by two-stage selective pressure leaching cementation from low-grade Pt-Pd sulfide concentrates. *Metall. Mater. Trans. B* **37**, 697–701 (2006).
15. Torres, R. & Lapidus, G. T. Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone. *Hydrometallurgy* **166**, 185–194 (2016).
16. Platinum Group Metals and Compounds | Platine | Palladium. *Scribd* <https://www.scribd.com/doc/101143551/Platinum-Group-Metals-and-Compounds>.
17. Palladium Slump May Have Gone Too Far, Says UBS. *Wall Street Journal* (2019).
18. Cui, J. & Zhang, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* **158**, 228–256 (2008).

19. Global Multilayer Ceramic Capacitor (MLCC) Industry Key Manufacturers Analysis 2022. <https://www.egypt-business.com/ticker/details/1731-global-multilayer-ceramic-capacitor-mlcc-industry-key-manufacturers-analysis-2022/139356>.
20. Green, D. W. & Perry, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. (McGraw Hill Professional, 2007).
21. COTE, G. Extraction liquide-liquide - Présentation générale. Ref : TIP452WEB - 'Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique' <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42332210-operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide/download/j2760/extraction-liquide-liquide.html> (2017).
22. Poirot, R., Le Goff, X., Diat, O., Bourgeois, D. & Meyer, D. Metal Recognition Driven by Weak Interactions: A Case Study in Solvent Extraction. *ChemPhysChem* **17**, 2112–2117 (2016).
23. Baba, Y., Ohshima, M. & Inoue, K. The Solvent Extraction of Palladium(II) from Hydrochloric Acid with Triisobutylphosphine Sulfide. *Bull Chem Soc Jpn* **59**, 3829–3833 (1986).
24. Wei, W. *et al.* Selective recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from aqueous solutions by liquid–liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336. *J. Mol. Liq.* **216**, 18–24 (2016).
25. Drew Tait, C., Janecky, D. R. & Rogers, P. S. Z. Speciation of aqueous palladium(II) chloride solutions using optical spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1253–1264 (1991).
26. van Middlesworth, J. M. & Wood, S. A. The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy–chloride complexes: an experimental solubility study at 25–85°C and 1 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1751–1765 (1999).
27. Polotnyanko, N. A. & Khodakovskii, I. L. Thermodynamic properties of Pd chloride complexes and the Pd<sup>2+</sup>(aq) ion in aqueous solutions. *Geochem. Int.* **52**, 46–56 (2014).

28. Flett, D. S. Principles and practices of solvent extraction. Second Edition, Revised and Expanded. Edited by J Rydberg, M Cox, C Musikas and GR Choppin. Marcel Dekker, New York, 2004. 760 pp, ISBN 0 8247 5053 2. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80**, 359–360 (2005).
29. Fabiano, M. D. *et al.* Recuperation de palladium. (1992).
30. Al-Bazi, S. J. & Preiser, H. Mechanistic Studies on the Extraction of Palladium(ii) with Dioctyl Sulphide. *Solvent Extr. Ion Exch.* **5**, 265–275 (1987).
31. Zhang, A., Wanyan, G. & Kumagai, M. Association Behavior of 4-Acylpyrazolone Derivative and Tertiary Amine of High Molecular Weight in Antagonistic Synergistic Extraction of Palladium. *J. Solut. Chem.* **33**, 1017–1028 (2004).
32. Foulon, C., Pareau, D. & Durand, G. Thermodynamic and kinetic studies of palladium (II) extraction by extractant mixtures containing LIX 63: Part I. Thermodynamic study. *Hydrometallurgy* **51**, 139–153 (1999).
33. Mojski, M. Extraction of palladium and platinum with trioctylphosphine oxide (TOPO) in various solvents from hydrochloric and hydrobromic acid media. *J. Radioanal. Chem.* **46**, 239–245 (1978).
34. Giridhar, P., Venkatesan, K. A., Srinivasan, T. G. & Vasudeva Rao, P. R. Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase. *Hydrometallurgy* **81**, 30–39 (2006).
35. Rovira, M., Cortina, J. L., Amaldos, J. & Sastre, A. M. Impregnated Resins Containing Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid for the Extraction of Palladium(h). ii. Selective Palladium(ii) Recovery from Hydrochloric Acid Solutions. *Solvent Extr. Ion Exch.* **17**, 351–366 (1999).

36. Frias, E. C., Pitsch, H. K., Ly, J. & Poitrenaud, C. Palladium complexes in concentrated nitrate and acid solutions. *Talanta* **42**, 1675–1683 (1995).
37. Fujii, T. *et al.* Electronic absorption spectra of palladium(II) in concentrated nitric acid solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **290**, 475–478 (2011).
38. Poirot, R. Extraction du palladium par un malonamide : comportement et spécificités par rapport aux lanthanides. (Montpellier, 2014).
39. Ruhela, R. *et al.* Dithiodiglycolamide: novel ligand with highest selectivity and extractability for palladium. *Tetrahedron Lett.* **30**, 3929–3932 (2011).
40. Ruhela, R., Singh, A. K., Tomar, B. S. & Hubli, R. C. Separation of palladium from high level liquid waste – A review. *RSC Adv.* **4**, 24344–24350 (2014).
41. Poirot, R., Bourgeois, D. & Meyer, D. Procédé de séparation du palladium des autres éléments métalliques présents dans une phase aqueuse nitrique et ses utilisations.
42. Mastretta, R., Poirot, R., Bourgeois, D. & Meyer, D. Palladium Isolation and Purification from Nitrate Media: Efficient Process Based on Malonamides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **37**, 140–156 (2019).
43. Shukla, J. P., Singh, R. K., Sawant, S. R. & Varadarajan, N. Liquid-liquid extraction of palladium(II) from nitric acid by bis(2-ethylhexyl) sulphoxide. *Anal. Chim. Acta* **276**, 181–187 (1993).
44. Poirot, R., Le Goff, X., Diat, O., Bourgeois, D. & Meyer, D. Metal Recognition Driven by Weak Interactions: A Case Study in Solvent Extraction. *ChemPhysChem* **17**, 2112–2117 (2016).
45. Nishimura Sh. Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis (Wiley, 2001)(ISBN 0471396982)(747s).pdf | Alcène | Amine (chimie). *Scribd*

<https://www.scribd.com/document/206429319/Nishimura-Sh-Handbook-of-heterogeneous-catalytic-hydrogenation-for-organic-synthesis-Wiley-2001-ISBN-0471396982-747s-pdf>.

46. Dwars, T., Paetzold, E. & Oehme, G. Reactions in Micellar Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7174–7199 (2005).
47. Contino, C., Ollier, M., Maurizis, J. C., Lacombe, J. M. & Pucci, B. Synthesis of cotelomers derived from tris(hydroxymethyl)acrylamidomethane (THAM) bearing cytosine arabinoside moieties. Preliminary investigation of their biological activity. *Tetrahedron Lett.* **37**, 9049–9052 (1996).
48. Lipshutz, B. H. & Abela, A. R. Micellar Catalysis of Suzuki–Miyaura Cross-Couplings with Heteroaromatics in Water. *Org. Lett.* **10**, 5329–5332 (2008).
49. Ruckenstein, E. & Nagarajan, R. Critical micelle concentration. Transition point for micellar size distribution. *J. Phys. Chem.* **79**, 2622–2626 (1975).
50. Gacek, M. M. & Berg, J. C. Effect of surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) value on mineral oxide charging in apolar media. *J. Colloid Interface Sci.* **449**, 192–197 (2015).
51. Wang, G.-Y., Wang, Y.-Y. & Wang, X.-H. Aggregation behaviors of mixed systems for imidazole based ionic liquid surfactant and Triton X-100. *J. Mol. Liq.* **232**, 55–61 (2017).
52. Oremusová, J. *et al.* Effect of Molecular Composition of Head Group and Temperature on Micellar Properties of Ionic Surfactants with C12 Alkyl Chain. *Molecules* **24**, 651 (2019).
53. Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **72**, 1525–1568 (1976).

54. Dinkar, D. K., Das, B., Gopalan, R. & Dehiya, B. S. Effects of surfactant on the structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **218**, 70–76 (2018).
55. Palao-Suay, R., Gómez-Mascaraque, L. G., Aguilar, M. R., Vázquez-Lasa, B. & Román, J. S. Self-assembling polymer systems for advanced treatment of cancer and inflammation. *Prog. Polym. Sci.* **53**, 207–248 (2016).
56. Hill, C. *et al.* Surface and bulk properties of surfactants used in fire-fighting. *J. Colloid Interface Sci.* **530**, 686–694 (2018).
57. Sukumaran, S. S., Tripathi, S., Resmi, A. N., Gopchandran, K. G. & Jinesh, K. B. Influence of surfactants on the electronic properties of liquid-phase exfoliated graphene. *Mater. Sci. Eng. B* **240**, 62–68 (2019).
58. Jasseron, S., Contino-Pépin, C., Maurizis, J. C., Rapp, M. & Pucci, B. In vitro and in vivo evaluations of THAM derived telomers bearing RGD and Ara-C for tumour neovasculature targeting. *Eur. J. Med. Chem.* **38**, 825–836 (2003).
59. Wiederkehr, N. A. *et al.* Micellization properties of zwitterionic surfactants derived from nicotinic acid in aqueous solutions. *Langmuir* **7**, 23–29 (1991).
60. Travaglini, L., Picchetti, P., Del Giudice, A., Galantini, L. & De Cola, L. Tuning and controlling the shape of mesoporous silica particles with CTAB/sodium deoxycholate cationic mixtures. *Microporous Mesoporous Mater.* **279**, 423–431 (2019).
61. Liu, B., Chen, Z., Huang, J., Chen, H. & Fang, Y. Direct synthesis of hierarchically structured MFI zeolite nanosheet assemblies with tailored activity in benzylation reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* **273**, 235–242 (2019).

62. Cruz-Zabalegui, A. *et al.* Use of a non-ionic gemini-surfactant synthesized from the wasted avocado oil as a CO<sub>2</sub>- corrosion inhibitor for X-52 steel. *Ind. Crops Prod.* **133**, 203–211 (2019).
63. Vetter & Dirk. Polymersable carbohydrate esters, polymers therefrom and their use.
64. Poucher, W. A. *Perfumes, cosmetics And Soaps*. vol. 2 (Chapman and Hall LTD, 1950).
65. Breyton, C., Chabaud, E., Chaudier, Y., Pucci, B. & Popot, J. L. Hemifluorinated surfactants: a non-dissociating environment for handling membrane proteins in aqueous solutions? *FEBS Lett.* **564**, 312–318 (2004).
66. Rosselin, M. *et al.* Electrochemical and Spin-Trapping Properties of para-substituted  $\alpha$ -Phenyl-N-tert-butyl Nitrones. *Electrochimica Acta* **193**, 231–239 (2016).
67. Astafyeva, K. *et al.* Perfluorocarbon nanodroplets stabilized by fluorinated surfactants: characterization and potentiality as theranostic agents. *J. Mater. Chem. B* **3**, 2892–2907 (2015).
68. Baran, J. R. Fluorinated Surfactants and Repellents: Second Edition, Revised and Expanded Surfactant Science Series. Volume 97. By Erik Kissa (Consultant, Wilmington, DE). Marcel Dekker: New York. 2001. xiv + 616 pp. \$195.00. ISBN 0-8247-0472-X. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8882–8882 (2001).
69. Pucci, B., Guy, E., Vial-Reveillon, F. & Pavia, A. A. Télomères et cotélomères d'intérêt biologique et biomedical—I. étude de la télomérisation radicalaire de monomères type acryloylpeptides. *Eur. Polym. J.* **24**, 1077–1086 (1988).
70. Mayo, F. R. Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals<sup>1</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2324–2329 (1943).

71. Giusti, F., Mansis, S. & Pucci, B. Influence des interactions protiques sur les cinétiques de polymérisation du tris(hydroxyméthyl)acrylamidométhane (THAM) et de ses dérivés. *New J. Chem.* **26**, 1724–1732 (2002).
72. Pucci, B. & Pavia, A. A. Telomers of tris(hydroxymethyl)-acrylamidomethane, a new class of non-ionic surfactants: Synthesis and assessment of their properties. *Tetrahedron Lett.* **32**, 1437–1440 (1991).
73. Lim, J., Yeap, S. P., Che, H. X. & Low, S. C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. in *Nanoscale research letters* (2013). doi:10.1186/1556-276X-8-381.
74. The SAXS Guide. Getting acquainted with the principles - PDF. <https://docplayer.net/51986599-The-saxs-guide-getting-acquainted-with-the-principles.html>.
75. Rice, S. A. Small angle scattering of X-rays. A. Guinier and G. Fournet. Translated by C. B. Wilson and with a bibliographical appendix by K. L. Yudowitch. Wiley, New York, 1955. 268 pp. \$7.50. *J. Polym. Sci.* **19**, 594–594 (1956).
76. Svergun, D. I. & Koch, M. H. J. Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1735–1782 (2003).
77. Durchschlag, H. & Zipper, P. Calculation of the partial volume of organic compounds and polymers. in *Ultracentrifugation* (ed. Lechner, M. D.) 20–39 (Steinkopff, 1994).
78. Tomalia, D. A. & Fréchet, J. M. J. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective\*. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **40**, 2719–2728 (2002).

79. Sheet, D. *et al.* Carbon-Nanotube-Appended PAMAM Dendrimers Bearing Iron(II)  $\alpha$ -Keto Acid Complexes: Catalytic Non-Heme Oxygenase Models. *Chem. – Eur. J.* **25**, 9191–9196 (2019).
80. Caminade, A.-M. & Laurent, R. Homogeneous catalysis with phosphorus dendrimer complexes. *Coord. Chem. Rev.* **389**, 59–72 (2019).
81. Esfand, R. & Tomalia, D. Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: From biomimicry to drug delivery and biomedical applications. *Drug Discov. Today* **6**, 427–436 (2001).
82. Tomalia, D. A., Naylor, A. M. & Goddard, W. A. Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 138–175 (1990).
83. Carlmark, A., Hawker, C., Hult, A. & Malkoch, M. New methodologies in the construction of dendritic materials. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 352–362 (2009).
84. Moreno, P., Bouillon, C., Quéléver, G. & Peng, L. Les dendrimères : un moyen de transport d'acides nucléiques. *Actual. Chim.* **381**, 13 (2014).
85. Chabre, Y. M., Contino-Pépin, C., Placide, V., Shiao, T. C. & Roy, R. Expeditive Synthesis of Glycodendrimer Scaffolds Based on Versatile TRIS and Mannoside Derivatives. *J. Org. Chem.* **73**, 5602–5605 (2008).
86. Nielen, M. W. F. & Malucha, S. Characterization of polydisperse synthetic polymers by size-exclusion chromatography/matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1194–1204 (1997).
87. Durand, N., Ameduri, B. & Boutevin, B. Synthesis and characterization of functional fluorinated telomers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **49**, 82–92 (2011).

88. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
89. Spiteri, C. & Moses, J. E. Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition: Regioselective Synthesis of 1,4,5-Trisubstituted 1,2,3-Triazoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 31–33 (2010).
90. Boren, B. C. *et al.* Ruthenium-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition: Scope and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14900–14900 (2008).
91. Chen, A. *et al.* Syntheses of Bis-Triazole Linked Carbohydrate Based Macrocycles and Their Applications for Accelerating Copper Sulfate Mediated Click Reaction. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1189–1194 (2019).
92. Stubenrauch, K. *et al.* Precise Tuning of Micelle, Core, and Shell Size by the Composition of Amphiphilic Block Copolymers Derived from ROMP Investigated by DLS and SAXS. *Macromolecules* **39**, 5865–5874 (2006).
93. Taraban, M. B. *et al.* Conformational transition of a non-associative fluorinated amphiphile in aqueous solution. *RSC Adv.* **4**, 54565–54575 (2014).
94. Preston, J. S. & Preez, A. C. du. Solvent Extraction of Platinum-Group Metals from Hydrochloric Acid Solutions by Dialkyl Sulphoxides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **20**, 359–374 (2002).
95. Kennedy, D. C. & Fritz, J. S. Sulphoxides as solvating reagents for the separation of metal ions. *Talanta* **17**, 823–835 (1970).
96. Wang, H., Pan, J. & Gu, J. Extraction kinetics of palladium(II) with bis(2-ethylhexyl) sulfoxide from hydrochloric acid media. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1257–1261 (1991).

97. Académie des sciences (France), sciences (France), A. des & scientifique (France), C. national de la recherche. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. vol. t.84 (1877) (publiés avec le concours du Centre national de la recherche scientifique par MM. les secrétaires perpétuels :, 1877).
98. Tsuji, J., Takahashi, H. & Morikawa, M. Organic syntheses by means of noble metal compounds XVII. Reaction of  $\pi$ -allylpalladium chloride with nucleophiles. *Tetrahedron Lett.* **6**, 4387–4388 (1965).
99. Tamao, K., Sumitani, K. & Kumada, M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4374–4376 (1972).
100. Heck, R. F. & Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **37**, 2320–2322 (1972).
101. Sonogashira, K., Tohda, Y. & Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **16**, 4467–4470 (1975).
102. King, A. O., Okukado, N. & Negishi, E. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 683–684 (1977) doi:10.1039/C39770000683.
103. Milstein, D. & Stille, J. K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3636–3638 (1978).

104. Miyaura, N., Yamada, K. & Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **20**, 3437–3440 (1979).
105. Hatanaka, Y. & Hiyama, T. Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate. *J. Org. Chem.* **53**, 918–920 (1988).
106. Guram, A. S. & Buchwald, S. L. Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7901–7902 (1994).
107. FANTA, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls. *Synthesis* **1974**, 9–21 (1974).
108. Zhu, Y., Yang, Y., Wang, X., Zhong, H. & Jin, F. Pd/C-catalyzed reduction of NaHCO<sub>3</sub> into formate with 2-pyrrolidone under hydrothermal conditions. *Energy Sci. Eng.* **7**, 881–889 (2019).
109. Ai, C., Gong, G., Zhao, X. & Liu, P. Ureido-modified macroporous hollow silica microspheres for recovery of Wilkinson's catalyst in hydrogenated nitrile butadiene rubber. *Powder Technol.* **318**, 501–506 (2017).
110. Dey, A. & Hajra, A. Potassium Persulfate-Mediated Thiocyanation of 2H-Indazole under Iron-Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **361**, 842–849 (2019).
111. Shen, Z.-J. *et al.* Switching between Copper-Catalysis and Photocatalysis for Tunable Halofluoroalkylation and Hydrofluoroalkylation of 1,6-Enynes toward 1-Indenones. *Adv. Synth. Catal.* **361**, 3837–3851 (2019).
112. Trost, B. M. & Breder, A. An Atom-Economical Access to  $\beta$ -Heteroarylated Ketones from Propargylic Alcohols via Tandem Ruthenium/Indium Catalysis. *Org. Lett.* **13**, 398–401 (2011).

113. Tang, Y. *et al.* An Original L-shape, Tunable N-Heterocyclic Carbene Platform for Efficient Gold(I) Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 7977–7981 (2019).
114. Taşcioğlu, S. Micellar solutions as reaction media. *Tetrahedron* **52**, 11113–11152 (1996).
115. Rodríguez, A., Graciani, M. del M., Cordobés, F. & Moyá, M. L. Water–Ethylene Glycol Cationic Dimeric Micellar Solutions: Aggregation, Micellar Growth, and Characteristics As Reaction Media. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7767–7779 (2009).
116. Brown, J. M., Baker, S. K., Colens, A. & Darwent, J. R. *Enzymic and Non-enzymic Catalysis*. (P. Dunnill, A. Wiseman, N. Blakebrough, 1980).
117. Sakakibara, R., Itoh, K. & Fujii, H. Ligand-Dependent Site-Selective Suzuki Cross-Coupling of 4-Bromopyrazol-5-yl Triflates. *J. Org. Chem.* (2019) doi:10.1021/acs.joc.9b01306.
118. Saikia, B., Ali, A. A., Boruah, P. R., Sarma, D. & Barua, N. C. Pd(OAc)<sub>2</sub> and (DHQD)<sub>2</sub>PHAL as a simple, efficient and recyclable/reusable catalyst system for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions in H<sub>2</sub>O at room temperature. *New J. Chem.* **39**, 2440–2443 (2015).
119. Zotto, A. D., Amoroso, F., Baratta, W. & Rigo, P. Very Fast Suzuki–Miyaura Reaction Catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub> under Aerobic Conditions at Room Temperature in EGME/H<sub>2</sub>O. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 110–116 (2009).
120. Gabriel, C. M. *et al.* Effects of Co-solvents on Reactions Run under Micellar Catalysis Conditions. *Org. Lett.* **19**, 194–197 (2017).
121. Bhonde, V. R., O’Neill, B. T. & Buchwald, S. L. An Improved System for the Aqueous Lipshutz–Negishi Cross-Coupling of Alkyl Halides with Aryl Electrophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 1849–1853 (2016).

122. Duplais, C., Krasovskiy, A. & Lipshutz, B. H. Organozinc Chemistry Enabled by Micellar Catalysis. Palladium-Catalyzed Cross-Couplings between Alkyl and Aryl Bromides in Water at Room Temperature. *Organometallics* **30**, 6090–6097 (2011).
123. PubChem. 1-Bromo-3,5-dimethoxybenzene. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/639187>.
124. PubChem. 3-Bromoanisole. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16971>.
125. Amini, M. *et al.* Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions in water using in situ generated palladium(II)–phosphazane complexes. *Chin. Chem. Lett.* **25**, 166–168 (2014).
126. Goldberg, I. Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 1691–1692 (1906).
127. Paul, F., Patt, J. & Hartwig, J. F. Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5969–5970 (1994).
128. Evans, G., Blanchard, N. & Toumi, M. Copper-Mediated Coupling Reactions and Their Applications in Natural Products and Designed Biomolecules Synthesis. *Chem. Rev.* **108**, 3054–3131 (2008).
129. Hartwig, J. F. Evolution of a Fourth Generation Catalyst for the Amination and Thioetherification of Aryl Halides. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1534–1544 (2008).
130. Wolfe, J. P. & Buchwald, S. L. A Highly Active Catalyst for the Room-Temperature Amination and Suzuki Coupling of Aryl Chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2413–2416 (1999).
131. Surry, D. S. & Buchwald, S. L. Biaryl Phosphane Ligands in Palladium-Catalyzed Amination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6338–6361 (2008).

132. Surry, D. S. & Buchwald, S. L. Biaryl Phosphane Ligands in Palladium-Catalyzed Amination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6338–6361 (2008).
133. Gunnarsson, M., Bernin, D., Östlund, Å. & Hasani, M. The CO<sub>2</sub> capturing ability of cellulose dissolved in NaOH(aq) at low temperature. *Green Chem.* **20**, 3279–3286 (2018).
134. Yu, B. *et al.* An Efficient and General Method for Formylation of Aryl Bromides with CO<sub>2</sub> and Poly(methylhydrosiloxane). *Chem. – Eur. J.* **22**, 1097–1102 (2016).
135. Antolinos, A. *et al.* ISPyB for BioSAXS, the gateway to user autonomy in solution scattering experiments. *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **71**, 76–85 (2015).
136. Konarev, P. V., Volkov, V. V., Sokolova, A. V., Koch, M. H. J. & Svergun, D. I. PRIMUS: a Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 1277–1282 (2003).