

~~1169484~~

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

779



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés
Mémoire de Projet de Fin d'Étude
2^{ème} Année Master

*Application de la réaction Diels –Alder à l'interface
liquide -liquide*

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Matériaux et traitement de surface

Présenté par

Brahimi Nawal

Sous la direction de

Dr Cheraitia Abdallah



Juin 2013

Dédicace



A mes chers parents
ZIJNEB ET DJAMEL

Pour votre patience, votre bienveillance, vos sacrifices et vos prières.
l'espère que j'étais et que je resterais à la hauteur de vos espérances.
Je vous dédie ce travail en gage de ma gratitude éternelle

A ma petite famille
Mon cher mari HAMZA et mon rayon de soleil ma petite fille NADINE
Pour leur amour

A mes chères sœurs
ISMAHANE et HALA
A mon cher frère
Walid

vous étiez toujours à mes côtés, à m'encourager et à me soutenir
Je vous souhaite une vie pleine de joie et de bonheur

A MA BELLE MERE
HAJIRA
Pour Sa contribution et son soutien

A
Mes belles sœurs
AMINA ET DORA
ET
Mes beaux frères
HICHEM ET BACHIR
Pour vos encouragements

A mes amis d'études
Pour les moments de réussite, d'échec, de joie et de tristesse que nous
avons partagés
A tous ceux qui ont cru en moi et qui m'ont soutenu jusqu'au bout

*« Il ne faut pas compter sur les gens,
à l'origine du problème, pour
le résoudre »*

Albert EINSTEIN

Remerciement

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire

Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur Monsieur Cheraitia Abdallah, qui était tout le temps disponible et qui s'est toujours montré à l'écoute au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et les précieux conseils qu'il a bien voulu m'accorder.

Mes remerciements s'adressent également aux personnels du laboratoire pédagogique de Génie des procédés en particulier à Monsieur Drabla Tahar, Ingénieur de laboratoire de chimie organique, pour sa générosité et la grande patience dont il a su faire preuve.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers les membres de jury qui ont eu la gentillesse de lire et corriger ce travail.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I

Base théorique

I.1. La réaction de Diels-Alder.....	2
I.1.1. Présentation.....	2
I.1.2. Mécanisme.....	3
I.1.3. Propriétés.....	3
I.1.3.1. Concerté.....	3
I.1.3.2. Stéréochimie.....	4
I.1.3.3. Règle endo.....	4
I.1.3.4. Réaction de rétro Diels-Alder.....	4
I.2. Réaction anhydride-alcool.....	5
I.3. Réaction Epoxy-Acide.....	5
I.3.1. Par attaque électrophile.....	6
I.3.2. Par attaque nucléophile.....	6
I.4. L'émulsion.....	7
I.4.1 Définition.....	7
I.4.2 Composition.....	7
I.4.2.1 Phases lipophile et hydrophile.....	7
I.4.2.2 Emulsifiant.....	7
I.4.3. Divers types d'émulsion.....	8
I.4.3.1 Emulsion simple.....	8
I.4.3.2 Emulsion multiple.....	9
I.4.3.3 Micro émulsion.....	10
I.4.4. Stabilité des émulsions.....	10
I.4.2.. Applications des émulsions.....	12
I.5. La Microencapsulation.....	14
I.5.1. Présentation.....	14
I.5.2. Les méthodes de microencapsulation.....	15
I.5.2.1. Incorporation du principe actif.....	15
I.5.2.2. Préparation des microcapsules.....	15
I.5.2.3. Stabilisation des microcapsules.....	17
I.5.3. Microencapsulation par polycondensation interfaciale (procédé chimique).....	17

Chapitre II

Synthèses et résultats

II.1 Présentation du projet.....	19
II.2 Réactifs.....	20
II.3 Les technique Expérimentales.....	21
II.3.1. Les techniques d'analyses.....	21
II.3.1.1. <i>Chromatographie sur couche mince</i>	21
II.3.1.2. <i>Analyse par Spectroscopie Infrarouge</i>	21
II.3.1.3. <i>Banc kofler</i>	22
II.3.1.4. <i>Analyse thermique par Calorimétrie Différentielle</i>	22
II.3.1.5. <i>La microscopie Optique</i>	22
II.3.2. Les montages.....	23
II.3.2.1. Le montage de distillation.....	23
II.3.2.2. Le montage de synthèse.....	24
II.3.2.3. Le montage d'émulsion.....	24
II.4. Synthèses chimiques.....	25
II.4.1. Synthèse du diénophile.....	25
II.4.1.1. <i>Synthèse du Diénophile (Diéthylène glycol- Anhydride Maléique)</i>	26
II.4.1.2. <i>Synthèse du Diénophile (Triéthylène glycol- Anhydride Maléique)</i>	28
II.4.1.3. <i>Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol₆₀₀₀- Anhydride Maléique)</i>	29
II.4.1.4. <i>Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol 550- Anhydride Maléique)</i>	30
II.4.1.5. <i>Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol 2000 mono fonctionnel- Anhydride Maléique)</i>	32
II.4.1.6. <i>Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol 2000 dihydroxylé- Anhydride Maléique)</i>	33
II.4.2. Synthèse du Diène.....	35
II.4.2.1. <i>Synthèse du Diène (Pyrrole-Octanol)</i>	35
II.4.2.2. <i>Synthèse du Diène (furfurylamine-acide octanoïque)</i>	37
II.4.2.3. <i>Synthèse du Diène (furfurylglycidyléther-acide octanoïque)</i>	39
II.4.3. Synthèse d'adduits.....	41
II.4.3.1. <i>Synthèse d'adduit (TEG-AM/Pyrrole-Octanol)</i>	41
II.4.3.2. <i>Synthèse d'adduit PEG₆₀₀₀-AM/Pyrrole-Octanol</i>	43
II.4.3.3. <i>Synthèse d'adduit DEG-AM/FNH₂-AO</i>	45
II.4.4. synthèse d'adduit en émulsion.....	48
II.4.4.1. <i>Adduit en émulsion eau /huile</i>	48
II.4.4.2. <i>Adduit en émulsion huile /eau</i>	52
Conclusion.....	53

Liste des figures

Figure I.1 : Présentation Des Composants De La Réaction De Diels -Alder	2
Figure I.2 : Différentes Conformations Du Diène	2
Figure I.3 : Mécanisme De La Réaction Diels-Alder	3
Figure I.4 : Addition Endo (A) et Exo(B) Lors D'une Réaction De Diels-Alder.....	4
Figure I.5.a : Réaction Anhydride -Alcool	5
Figure I.5.b: Mécanisme De La Réaction Anhydride -Alcool.....	5
Figure I.6 : Ouverture Par Attaque Electrophile.....	6
Figure I.7 : Ouverture Par Attaque Nucleophile.....	6
Figure I.8 : Modèle De La Réaction Epoxy-Acide.....	7
Figure I.9: La Schématisation D'un Tensio Actif.....	8
Figure I.10 : Représentations D'une Emulsion Simple	8
Figure I.11 : Représentations D'une Emulsion Double.....	9
Figure I.12 : Les Différents Mécanismes D'instabilité D'une Emulsion	11
Figure I.13 : Représentation Schematique De Microcapsule.....	14
Figure I.14: Schéma Des Différentes Méthodes De Prilling	15
Figure I.15: Emulsification Par Système D'agitation (Turbine).....	16
Figure I.16 : Etapes De Microencapsulation Par Polycondensation Interfaciale	17
Figure I.17 : Réaction De Polymerisation Du Nylon 6-10	18
Figure II.1 : Polycondensation De Diels -Alder à L'interface Huile/Eau	19
Figure II.2 : Spectroscopie Infrarouge.....	21
Figure II.3 : Microscope Optique	23
Figure II.4 : Montage De Distillation.....	23
Figure II.5 : Montage De Synthèse	24
FigureII.6 : Agitateur Mécanique	25

Figure II.7 : Réaction De Formation Du Diénophile (DEG-AM).....	27
Figure II.8 : Spectre IR Du Diénophile DEG-AM.....	27
Figure II.9 : Thermogramme De Diénophile (DEG-AM)	28
Figure II.10 : Réaction De Formation Du Diénophile (TEG-AM).....	28
Figure II.11 : Spectre IR Du Diénophile (TEG-AM).....	28
Figure II.12 : Réaction De Formation Du Diénophile (PEG6000-AM)	29
Figure II.13 : Spectre IR Du Diénophile PEG6000-AM.....	29
Figure II.14 : Réaction De Synthèse Du Diénophile (PEG550-AM)	30
Figure II.15 : Spectre IR Du Diénophile (PEG550-AM)	31
Figure II.16 : Thermogramme Du Diénophile (PEG550-AM)	31
Figure II.17 : Réaction De Synthèse Du Diénophile (PEG ₂₀₀₀ mono fonctionnel -AM).....	32
Figure II.18 : Spectre IR Du Diénophile (PEG2000 mono fonctionnel -AM)	32
Figure II.19 : Réaction De Synthèse Du Diénophile (PEG ₂₀₀₀ Dihydroxyle-AM).....	33
Figure II.20 : Spectre IR Du Diénophile (PEG ₂₀₀₀ Dihydroxyle-AM).....	34
Figure II.21 : Réaction De Formation Du Diène (Pyrrole-Octanol).....	35
Figure II.22 : Spectre IR De Diène (Pyrrole-Octanol).....	36
Figure II.23 : Réaction De Formation Du Diène (FNH ₂ -AO)	37
Figure II.24 : Spectre IR Du Diène (FNH ₂ -AO).....	37
Figure II.25 : Thermogramme De Diène (FNH ₂ -AO).....	38
Figure II.26 : Réaction De Formation de Diène (FGE-AO).....	39
Figure II.27 : Spectre IR Du Diène (FGE-AO).....	40
Figure II.28 : Thermogramme De Diène (FGE-AO).....	40
Figure II.29 : Réaction De Formation De L'adduit TEG-AM /Pyrrole-Octanol.....	41
Figure II. 30 : Spectre IR De L'adduit (TEG-AM/Pyrrol-Octanol).	42
Figure II.31 : Réaction De Formation De L'adduit PEG ₆₀₀₀ -AM /Pyrrole-Octanol.....	43
Figure II.32 : Spectre IR De L'adduit (PEG6000-Am/Pyrrol-Octanol).....	44

Figure II.33: Réaction De Formation De L'adduit DEG-AM /FNH ₂ -AO.....	45
Figure II.34: Spectre IR De L'adduit DEG-AM /FNH ₂ -AO	46
Figure II.35 : Thermogramme De Diénophile (DEG-AM)	46
Figure II.36: Thermogramme De Diène (FNH ₂ -AO)	47
Figure II.37: Thermogramme De L'adduit DEG-AM/FNH ₂ -AO	47
Figure II.38 : Emulsion Eau /Huile Adduit TEG-AM/ Pyrrole -Octanol	48
Figure II.39 : Emulsion Eau /Huile Adduit DEG-AM/ Pyrrole -Octanol	49
Figure II.40 : Emulsion Eau /Huile Adduit DEG-AM/ FNH ₂ -AO	50
Figure II.41 : Spectre IR Des Diffrentes Phases D'émulsion.....	51
Figure II.42 : Emulsion Huile (Adduit PEG ₆₀₀₀ -AM/ Pyrrole -Octanol).....	52

I.1. La réaction de Diels-Alder

I.1.1. Présentation

Dès 1906, Diels a observé la réaction d'addition du cyclopentadiène sur la parabenzoquinone. La publication de 1928 a fait connaître l'étude systématique qu'il a effectuée avec l'aide de son étudiant Alder sur ce type de réaction, connue sous le nom de cycloaddition de Diels-Alder^[1].

Cette réaction est le processus au cours duquel des *diènes conjugués* et des alcènes, qu'on appelle *diénophiles* (**figure I.1**), se combinent de manière à engendrer des cyclohexènes substitués, appelés *cyclo adduits*. L'exemple le plus simple de cette réaction est lorsqu'un mélange de buta-1,3-diène et d'éthylène est chauffé en phase gazeuse^[2].

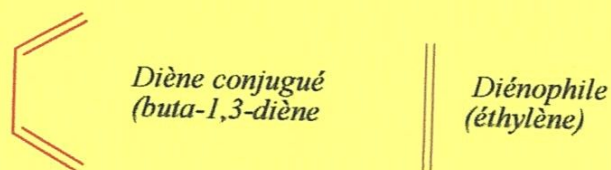


Figure I.1 : Présentation des composants de la réaction de Diels -Alder

Le diène peut être à chaîne ouverte ou cyclique (2,3-diméthylbuta-1,3-diène, cyclopenta-1,3-diène, cyclohexa-1,3-diène, ...) et il peut avoir plusieurs types de substituant. Il doit être capable de prendre la conformation nécessitée par le mécanisme, en général la conformation *s-cis* (**figure I.2**)^[3].



Figure I.2 : Différentes conformations du diène

Le diénophile possède un groupement électro-attracteur conjugué avec la double liaison. Parmi les diénophiles, on rencontre le tétracyanoéthène, l'anhydride maléique, le propénoate de méthyle, le trans-but-2-enedioate de diméthyle.

I.1.2. Mécanisme

Lors de la réaction de Diels-Alder, un assemblage de quatre atomes conjugués possédant quatre électrons π réagit avec une double liaison contenant deux électrons π . Pour cette raison, la réaction est appelée une cycloaddition $[4+2]$ ^[2]. Les nouvelles liaisons se forment de manière simultanée et stéréospécifique.

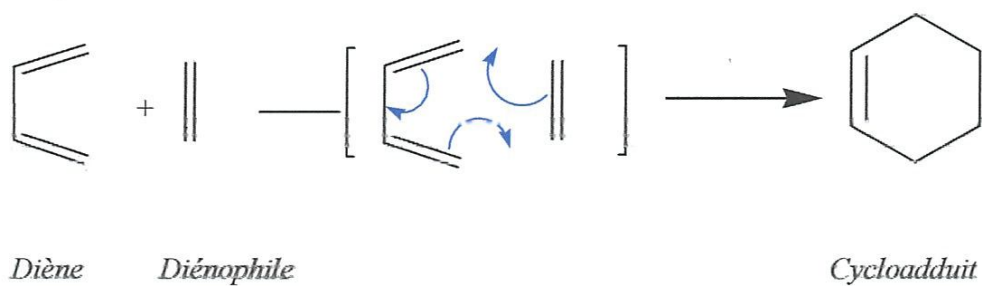


Figure I.3 : Mécanisme de la réaction Diels-Alder

La réaction s'effectue plus facilement entre un diène riche en électrons et un diénophile pauvre en électrons. Un "bon" diène est substitué par des atomes ou des groupes d'atomes donateurs d'électrons. Un "bon" diénophile est substitué par des atomes ou groupes d'atomes attracteurs (accepteurs) d'électrons. Ces caractères, attracteurs ou donateurs, peuvent être dus à des effets inductifs, mésomères, ou d'hyperconjugaison.

En général, la réaction de Diels-Alder se fait à température ambiante et en présence d'un solvant. Les hydrocarbures sont souvent les meilleurs solvants. L'eau, qui est un solvant hautement improbable pour la plupart des réactions organiques, a un grand effet d'accélération sur la réaction de Diels-Alder. ?

1.1.3. Propriétés

1.1.3.1. Réaction concertée

La Diels-Alder est une réaction concertée. Le mécanisme concerté signifie que les deux liaisons carbone-carbone sont formées en même temps. Des liaisons sont rompues et d'autres reformées sans qu'il y ait passage par un composé intermédiaire. Ce mécanisme est opposé au mécanisme *asynchrone* dans lequel une liaison se forme avant l'autre.

I.1.3.2. Stéréochimie

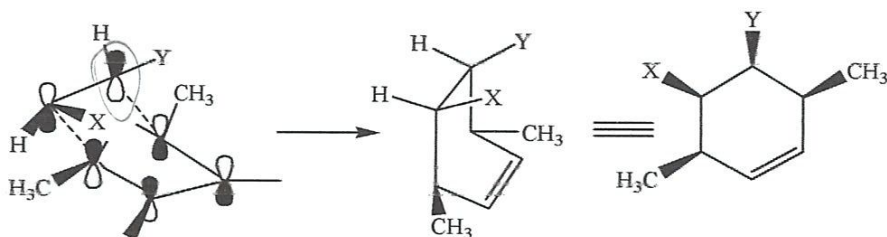
La réaction de Diels-Alder est stéréospécifique. S'il y a une stéréochimie dans le diénophile, elle est fidèlement reproduite dans le produit c'est-à-dire qu'un réactif *cis* conduira à un adduit *cis* et un réactif *trans* conduira à un adduit *trans* ^[3]. La stéréochimie du diène est aussi conservée ^[2].

I.1.3.3. Règle *endo*

Pour un diénophile non symétrique, deux orientations stéréochimiques par rapport au diène sont possibles. Elles sont appelées *endo* et *exo*. Dans l'état de transition *endo*, le substituant de référence sur le diénophile est orienté vers les orbitales π du diène. Dans l'état de transition *exo*, l'orientation de substituant s'éloigne du système π . (**figure I.4**) ^[4].

D'autre part, les deux transitions aboutissent à deux produits stéréochimiques différents. Le mode d'addition *endo* est habituellement favorisé quand un substituant insaturé, comme le carbonyle, est présent sur le diénophile.

a)



b)

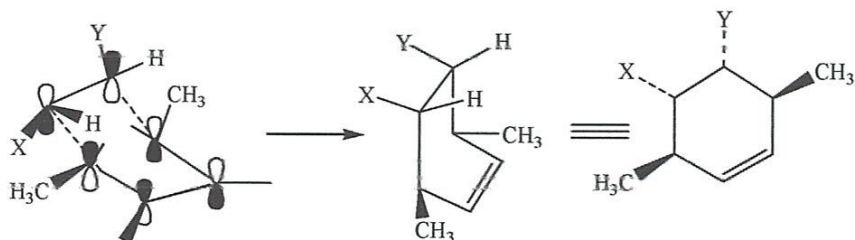


Figure I.4 : Addition *endo* (a) et *exo* (b) lors d'une réaction de Diels-Alder

I.1.3.4. Réaction de rétro Diels-Alder

La réaction intermoléculaire de Diels-Alder est renversable, elle a une entropie de réaction négative (état initial plus désordonné que l'état final) : Elle est exothermique. Ainsi, lorsqu'on élève la température, il est possible d'observer la réaction inverse au-delà de la température d'inversion de l'équilibre. Celle-ci est appelée *rétro Diels-Alder*.

I.2. Réaction anhydride-alcool

Les anhydrides d'acide sont des dérivés d'acides carboxyliques qui réagissent de façon similaire. Les deux carbones portant les liaisons carbonyles (C=O) sont électrophiles et peuvent donc réagir avec des nucléophiles comme les alcools primaires. Cela permet par exemple de former des *esters* avec un rendement proche de 100% (**figure I.5.a**). Dans ce travail, cette réaction sert à introduire un groupe diénoophile sur un oligomère hydrophile^[5].

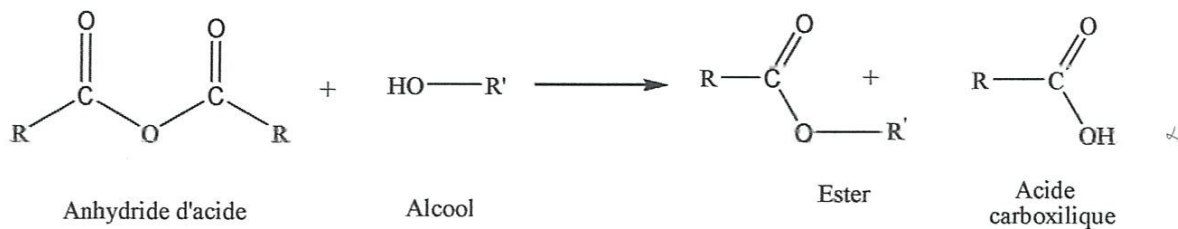


Figure I.5.a : Réaction anhydride -Alcool

En général le mécanisme réactionnel est toujours de type A_N, E ^[5], dans lequel les étapes sont rapides et non renversables (**figure I.5.b**).

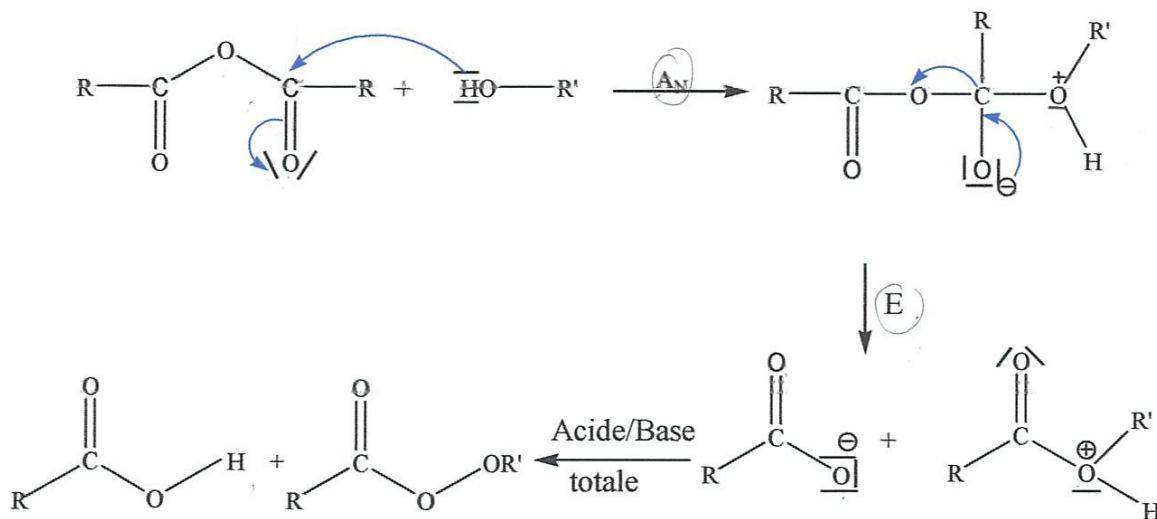


Figure I.5.b: Mécanisme de la réaction anhydride -alcool

I.3. Réaction époxy-acide

Cette réaction est indispensable dans notre étude pour la synthèse d'un réactif diène hydrophobe. Les principales réactions rencontrées sur les époxydes se font par l'ouverture du cycle. Celle-ci peut s'effectuer par deux types d'attaques^[6].

I.3.1. Par attaque électrophile

L'attaque électrophile s'effectue par action de composés présentant un caractère acide.



Le proton H^+ va alors se fixer sur le doublet de l'oxygène et le cycle va s'ouvrir pour former un Carbocation qui va réagir avec l'anion A^- .

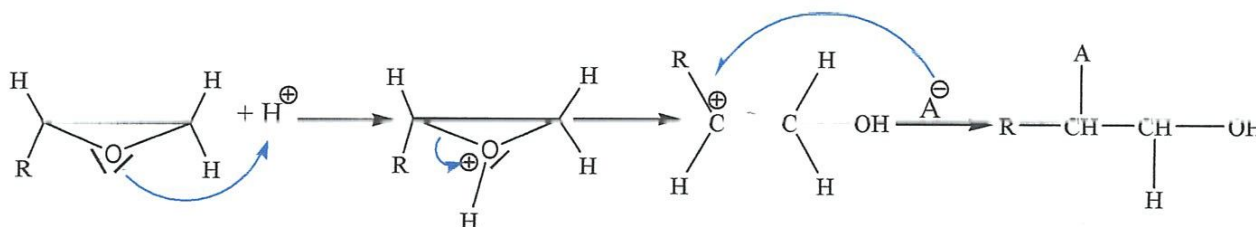


Figure I.6 : Ouverture par attaque électrophile

I.3.2. Par attaque nucléophile

C'est une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$. Elle se fera préférentiellement sur le carbone le moins encombré avec *inversion de configuration*.

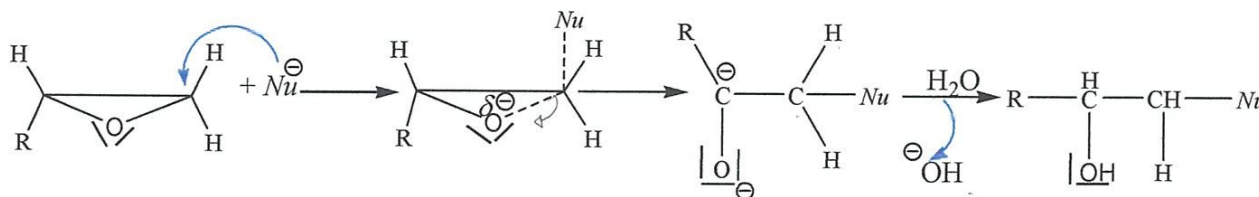


Figure I.7 : Ouverture par attaque nucléophile

D'une façon générale la réaction époxy-acide peut être réalisée, soit par α -addition ou soit par β -addition (**figure I.8**). Cette addition aboutissant à la formation d'une fonction ester doit être catalysée. Les catalyseurs rencontrés sont la triphénylphosphine, les sels de chrome ou l'acétate de zinc [7].

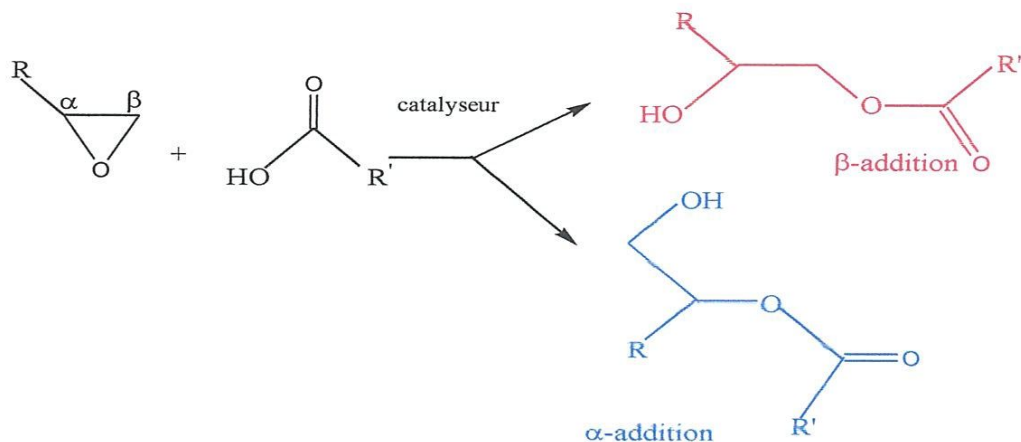


Figure 1.8 : Modèle de la réaction époxy-acide

I.4. L'émulsion

I.4.1 Définition

Une émulsion selon la définition courante, est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles, le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne, l'autre liquide est appelé phase dispersante ou phase continue ^[8].

I.4.2. Composition

I.4.2.1. Phases lipophile et hydrophile

La phase huileuse, appelée également phase grasse ou phase lipophile, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. La phase aqueuse ou phase hydrophile contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines...etc. En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) des substances peuvent être ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés (augmentation de la durée de conservation, modification du goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité...etc) ^[8].

I.4.2.2. Émulsifiants

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. On parle de systèmes hors équilibre. En raison de cette instabilité les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, ou émulsionnants, formant un film interfacial, film mince, ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée. Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées

émulsifiants, formant un film interfacial, film mince, ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée. Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactants ou agents de surface. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe (**figure I.9**). Les parties hydrophile et hydrophobe ont de l'affinité, respectivement, pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion. C'est cette polarisation fonctionnelle qui détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion. Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique importante) [8].

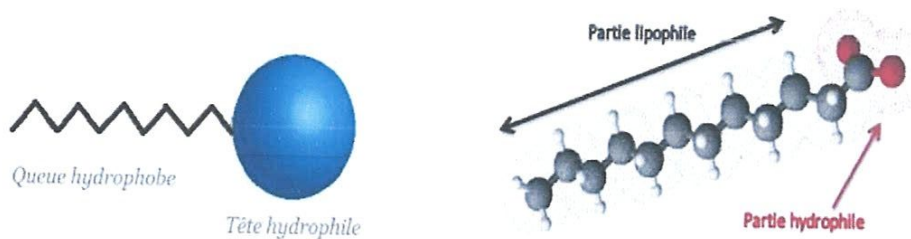


Figure I.9: La schématisation d'un tensio actif

I.4.3. Divers types d'émulsion

I.4.3.1. Emulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions, une émulsion directe (huile dans l'eau H/E) et une émulsion inverse (eau dans l'huile E/H) Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier (**figure 1.10**). Les émulsions de type huileux étant les moins courantes. En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou macroémulsions (1 à 10 μm) et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nanoémulsions (0,1 à 1 μm). [8]

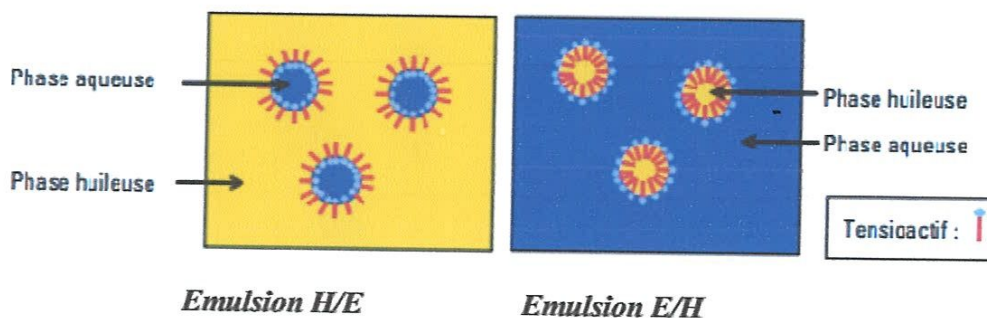


Figure I.10 : Représentations d'une émulsion

I.4.3.2. Emulsions multiples

Il s'agit d'émulsion d'une émulsion ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante ; la dispersion d'une émulsion H/L (Hydrophile/Lipophile) dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W), à l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L. Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples *les émulsions doubles* pour ce type d'émulsions on y distingue trois phases : interne / intermédiaire/ externe (**figure I.11**). Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes. Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour lesquelles les sphères de phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. Chaque phase peut contenir des ingrédients actifs différents, ce qui permet la présence d'actifs incompatibles, l'un en phase interne, l'autre en phase externe. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne, l'huile interne ou plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase. Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique^[8].

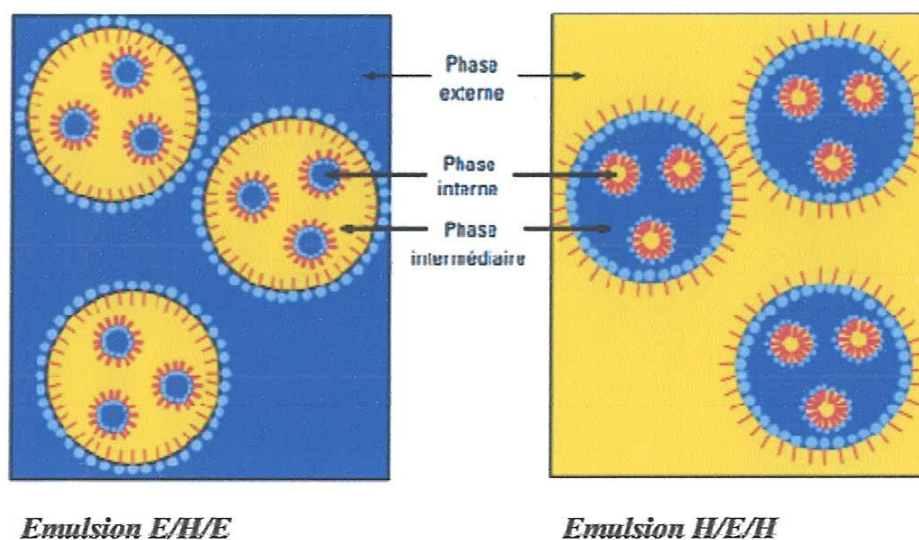


Figure I.11 : Représentations d'une émulsion double

I.4.3.3. Micro-émulsions ou émuloïdes

Le terme de micro-émulsion a été introduit pour décrire des émulsions transparentes. Les micro-émulsions sont des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10-200 nm), d'où leur aspect (lié au fait que les diamètres des gouttelettes sont inférieurs aux longueurs d'onde de la lumière visible). Mais une autre description en a été faite comme systèmes monophasiques obtenus grâce à un émulsifiant permettant la coexistence des molécules de la phase aqueuse et de la phase huileuse sous forme de microdomaines d'une dizaine de nanomètres : « Les micro-émulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse ».^[8]

I.4.4. Stabilité des émulsions

La stabilité est le problème majeur posé par les émulsions ; les phases ont tendance à se séparer, en faisant intervenir divers mécanisme (**figure I.12**) qui se déroulent simultanément ou successivement ^[9] :

a. Le crémage ou la sédimentation

Les gouttelettes se rassemblent sous l'effet de forces de gravitation (pesanteur, centrifugation). Selon la densité relative des deux phases, les gouttelettes montent en surface (émulsion H/E) ou sédimentent (E/H) ^[9].

b. La floculation

Les gouttelettes se rapprochent en paquet, phénomène souvent précurseur de la sédimentation ou du crémage, dû à l'adhésivité des gouttelettes mais sans qu'elles se réunissent ; le film interfacial reste intact. (Phénomène réversible).

c. La coalescence

Elle est la conséquence d'un des mécanismes précédents, les gouttelettes de la phase dispersée se rapprochent, le film interfacial se rompt, les gouttelettes fusionnent et les deux phases se séparent (phénomène irréversible).

d. L'inversion de phases

En mettant en excès la phase dispersée on peut obtenir une émulsion inverse. En rajoutant par exemple trop d'huile dans l'eau dans une émulsion H/E, on obtient non plus des gouttelettes d'huile dans l'eau, mais des gouttelettes d'eau dans l'huile (phénomène irréversible).

e. Mûrissement d'Oswald

À l'issue de l'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. On observe un flux de matière : Des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des plus grosses, la granulométrie se modifie, les gouttelettes de faible taille disparaissent (phénomène irréversible).

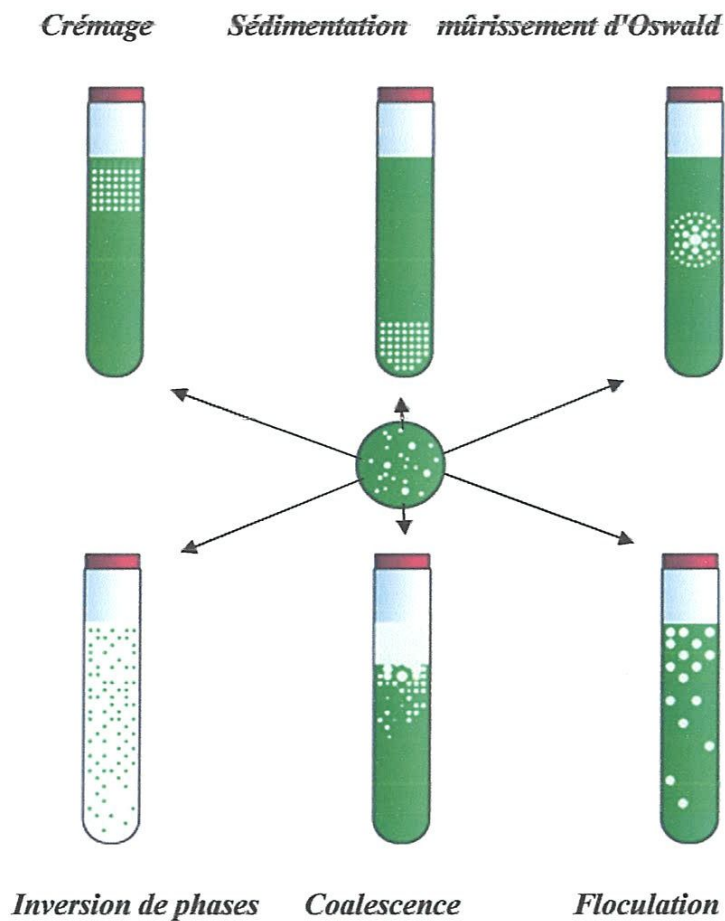


Figure I.12 : Les différents mécanismes d'instabilité d'une émulsion

La prédiction de la durée de vie des émulsions est toujours un challenge pour les scientifiques. Les tensioactifs sont ajoutés aux émulsions pour les stabiliser. Ces molécules s'adsorbent spontanément à l'interface huile/eau en réduisant la tension interfaciale. Une couche monomoléculaire est formée sur cette interface qui sépare les deux phases en coexistence. Ce type d'interface résiste aux déformations de manière élastique dans un premier temps, puis relaxe vers l'équilibre : elle possède ainsi des propriétés viscoélastiques.

La stabilité des émulsions dépend des densités et viscosités des deux liquides en présence, de leur volume respectif « Le contrôle de la nature de l'émulsion et de sa stabilité devient plus difficile lorsque la fraction volumique de phase dispersée excède 70 %. On peut provoquer l'inversion d'une émulsion initialement eau dans l'huile en augmentant la quantité d'eau, sans rien changer au niveau des ingrédients utilisés. On parle alors d'inversion catastrophique » et de la nature des tensioactifs par l'intermédiaire des propriétés rhéologiques du film interfacial. ^[10]

Pour maintenir plus longtemps une émulsion on peut également jouer sur la rhéologie ; la viscosité de l'émulsion par l'utilisation d'un *gélifiant*, et sur la répulsion électrostatiques en utilisant un *tensio-actif ionique* ou par une *répulsion stérique*, c'est à dire en dotant les gouttelettes d'une couronne de polymère amphiphile ou de cristaux liquides et des particules solides (talc, nacre micronisée...etc).^[11]

I.4.5. Applications des émulsions

Les domaines où l'on rencontre des émulsions sont extrêmement nombreux ; Malgré le caractère métastable de l'émulsion, il existe *des émulsions naturelles* c'est le cas du lait (émulsion de type H/E stabilisée par des glycoprotéines) et du latex d'hévéa, consistant en gouttelettes de phase organique (hydrocarbures et composés fonctionnalisés) dispersés dans l'eau. Il existe aussi des émulsions qui *interviennent temporairement dans certaines étapes d'un procédé industriel* tel que l'extraction liquide-liquide, polymérisation en émulsion ...etc. On peut rencontrer également *des émulsions indésirables* : Comme celles qui se forment lors de l'exploitation des gisements pétroliers (émulsions E/H, que l'on cherche à casser). On distingue encore les émulsions formulées constituent principalement des produits finis ou produits d'usage courant dans des secteurs *d'application domestiques ou industriels* très variés dont les principaux sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau I.1 : Principaux secteurs d'application utilisant des émulsions

Secteur d'application	Exemple
Alimentation	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Vinaigrette domestique : E/H ; stabilisée : H/E, d_m (diamètre moyen des gouttelettes) $\approx 20 \mu m$, ➤ Mayonnaise : (très faible volume de phase aqueuse continue et tensioactifs lécithines du jaune d'œuf) : H/E, $d_m = 3$ à $100 \mu m$ selon nature de l'émulsifiant et la vitesse d'agitation ➤ Beurre et margaines : émulsions figées E/H ; crèmes glacées : émulsions H/E aérées « foisonnées »
Cosmétique	➤ Shampoings (phase huileuse : alcools gras C_{16} - C_{40} , huile de ricin hydrogénée, dérivés de la lanoline...), crèmes, lotions.
Produits d'entretien	➤ Cires nettoyantes
Pharmacie, médecine	➤ Pommades, crèmes, lotions, vaccins...
Textile	➤ Dégraissage, ensimage, encollage, impression, imperméabilisation
Peintures	Émulsions alkyde, émulsions-suspensions (suspo-émulsions)
Pigments	Formulations pour broyage, dispersion
Minéralurgie	Attaque des minerais, broyage humide, flottation
Lubrifiants	Produits pour décapage, dégraissage, fluides de coupe pour usinage
Carburant	« Aquazole » (émulsion d'eau dans du gazole)
Revêtement	Émulsions de bitumes routiers
Explosifs	Explosifs Émulsion E/H mélangée à un gel aqueux (mines, etc.)

I.5. La Microencapsulation

I.5.1. Présentation

Une définition relativement générale de l'encapsulation pourrait être : « le piégeage d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau polymère dispersant ». Le préfixe « micro » est ajouté pour des tailles qui varient de quelques à milles micromètres. L'encapsulation peut concerner une grande variété de système allant de molécule simple (encapsulation d'eau) à très complexe (peptide, médicament, ADN). Ainsi il existe une très grande diversité de formes de microcapsules dont la plus simple est une cavité creuse dans laquelle s'insère le principe actif^[12].

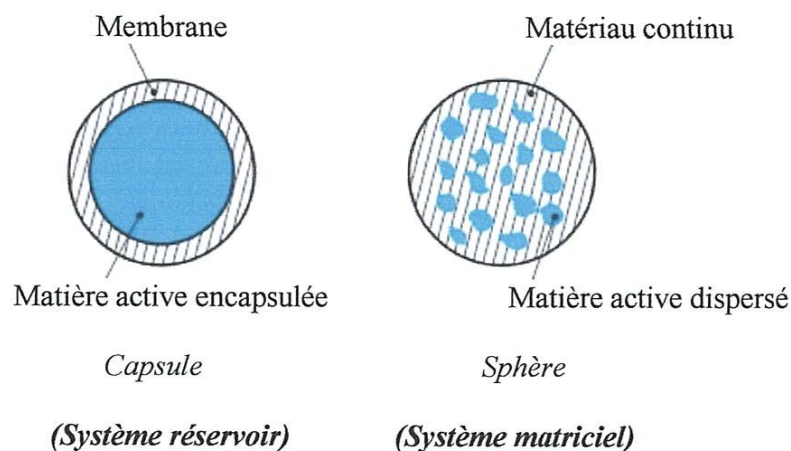


Figure I.13 : Représentation schématique de microcapsule

Elle peut donc répondre à des nombreux objectifs dans des domaines très variés: Médical, chimique, agriculture, cosmétique ou textile. Parmi ces objectifs nous pouvons distinguer les quatre ci-dessous :

- *Immobilisation ou isolation* ; ce premier objectif résulte du désir de vouloir limiter le contact entre certaines parties d'un système. Par exemple, deux réactifs peuvent être séparés par encapsulation et n'entrer en contact que lors de la rupture de la microcapsule.
- *Protection* ; consiste à protéger les produits fragiles de leur milieu environnant.
- *Contrôle de libération* ; se fait par des processus spécifiques par exemple augmentation de pression, température, sous l'action de la lumière ou par dégradation enzymatique... etc.
- *Structuration* ; l'encapsulation permet de modifier radicalement les propriétés physiques et le comportement à l'écoulement du produit encapsulé.
- *Fonctionnalisation* ; l'encapsulation permet ainsi la création des fonctions nouvelles et des systèmes innovants

I.5.2. Les méthodes de microencapsulation

Différentes méthodes physiques ou chimiques de micro encapsulation ont été développées à l'échelle du laboratoire. Toutefois quelques-unes d'entre elles sont utilisées lors de la production à plus grande échelle pour des applications industrielles ^[12]. L'encapsulation se réalise généralement en trois étapes :

I.5.2.1. Incorporation du principe actif

Cette étape consiste à incorporer le principe actif, dans la matrice par dissolution ou dispersion (cas d'une matrice liquide) et par absorption ou agglomération (cas d'une matrice solide).

I.5.2.2. Préparation des microcapsules

Cette étape fait appel à des opérations mécaniques appropriées à chaque mode d'incorporation du principe actif. Dans le cas de dispersion, ces opérations peuvent être divisées en quatre grandes classes :

a. Prilling

Cela consiste à former des petites gouttes avec une distribution de taille étroite, à partir d'un écoulement laminaire (**figure I.14**). Les gouttelettes peuvent être formées soit en appliquant un potentiel électrostatique qui réduit la tension superficielle (débit d'écoulement quelques ml/h), par une vibration à une fréquence précise dans le cas d'un flux continu (débit L/h), le passage rapide d'un fil fixé sur une mini roue de vélo (technique de la rupture de jet, débit L/h) ou aussi par la formation d'un système rotatif (débit $> L/h$)

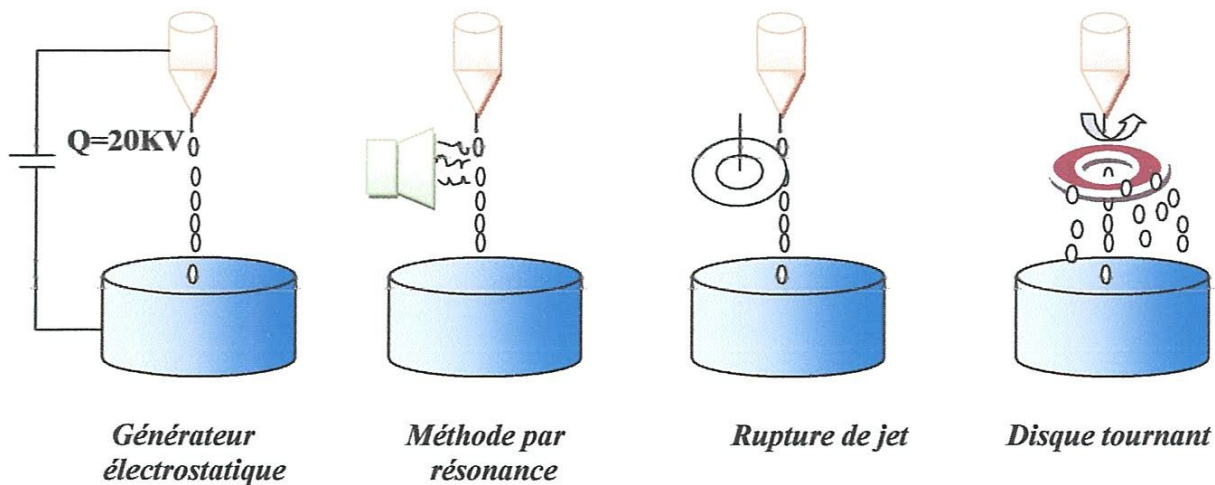


Figure I.14: schéma des différentes méthodes de prilling

b. Nébulisation

Contrairement au prilling qui est un écoulement laminaire, la nébulisation est un écoulement turbulent dont la distribution est de taille plus large. Cela se réalise soit par passage dans une buse air/liquide, soit par écoulement sur un disque à très grande vitesse, provoquant un éclatement ou une explosion de liquide en gouttelettes fines.

c. Emulsification

Le composé à encapsuler est dispersé dans un liquide non miscible. La dispersion se fait en régime turbulent et résulte en une distribution de taille importante. On favorisera des systèmes à faibles cisaillement afin de ^{ne pas} dénaturer le principe actif. La méthode la plus simple recourt à un réacteur muni d'un système d'agitation (figure I.15).

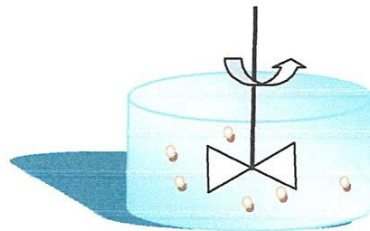


Figure I.15: Emulsification par système d'agitation (turbine)

d. Microémulsion

Le liquide est dispersé dans un autre, par action essentiellement sur les propriétés interfaciales à l'aide d'un surfactant, et non sur des forces de dispersion comme pour l'émulsion. Une microémulsion est thermodynamiquement plus stable, contrairement à une émulsion dont l'état d'équilibre est la séparation de deux phases liquides.

*Ne Micro et
emulsi.*

II.2. Réactifs

Afin de synthétiser les différents produits, plusieurs réactifs ont été testés. On peut les résumer dans le tableau suivant.

Tableau II.1 : Récupulatif des différents réactifs utilisés

Réactifs	M g/mol	T _{eb} °C	T _f °C	D	Solubilité	Fournisseur
Polyéthylène glycol PEG	6000	-	60-63	-	Soluble dans l'eau	Fluka
Polyéthylène glycol PEG	2000	-	52-54	-	Soluble dans l'eau	Acros
PEG Monofonctionnel	2000	-	52-54	-	Soluble dans l'eau	Aldrich
PEG Monofonctionnel	550	-	-	-	Soluble dans l'eau	Aldrich
Diéthylène glycol	106,12	123-126	-10	1,116	Soluble dans l'eau	Fluka
Triéthylène glycol	150,18	-	-	1,112	Soluble dans l'eau	Fluka
Anhydride maléique	98,06	-	52-54	-	Soluble dans l'eau, Acétone, benzène	Fluka
Acide octanoïque	144,21	237	-	0,824	Insoluble dans l'eau	Aldrich
Furfurylamine	97,12	145-146	-	-	-	Aldrich
Pyrrole	67,09	131	-23	0,96	Soluble dans l'octanol	Fluka
Octanol	130,12	174-181	-	0,824	Insoluble dans l'eau	Fluka

Nous avons utilisé également des solvants tels que :

- ◆ Acétate d'éthyle C₄H₈O₂ (Prolabo) T_{eb} = 75-77°C, d = 0,899-0,9
- ◆ Cyclohexane C₆H₁₂ (acros) T_{eb} = 81°C
- ◆ Chloroforme CHCl₂, T_{eb} = 60,5°C, d = 1,492

II.3. Les techniques expérimentales

II.3.1. Les techniques d'analyses

Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser les différents produits obtenus.

II.3.1.1. Chromatographie sur couche mince

Pour le suivi de nos synthèses, nous avons utilisé dans un premier temps la technique de CCM, qui consiste à déposer des gouttes de mélange à séparer sur une phase fixée à base de gel de silice ensuite incorporer cette dernière dans une phase mobile appelée éluant. Dans notre travail nous avons utilisé un mélange de l'acétate d'éthyle et le cyclohexane. La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'éluion, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser. Les résultats sont observés par une lampe UV de 254nm et 365 nm.

II.3.1.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

Une autre technique utilisée sur les produits et les adduits obtenus est la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) ; c'est une technique non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse structurale du matériau. L'analyse est réalisée sur un appareil Perkin Elmer. Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles dans du KBr à température ambiante. Les spectres obtenus sont traités par le logiciel OMNIC E.S.P.32.

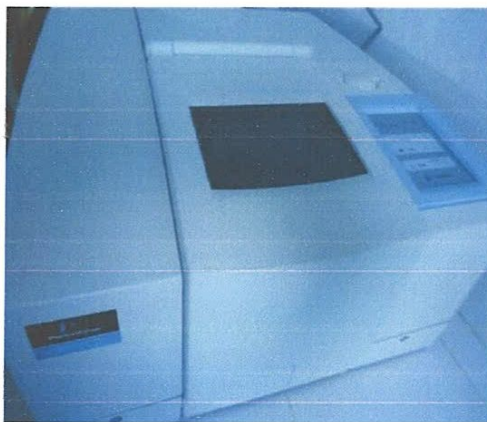


Figure II.2 : spectroscopie infrarouge

II.3.1.3. Banc kofler

L'un des appareils utilisé pour la détermination de la température de fusion est le Banc kofler, qui est constitué d'une plaque métallique chauffée électriquement de manière à produire un gradient de température. Le dépôt de cristaux d'un produit sur celle-ci, nous permet de connaître la température de fusion en visualisant la zone où ils fondent. De par son fonctionnement, cet appareil nécessite un étalonnage qui peut être effectué comme suit :

Une toute petite quantité d'un composé chimique étalon est déposée sur la partie froide de la table chauffante et déplacée vers sa partie chaude jusqu'à observer sa fusion. Ce composé est choisi parmi une série d'étalons de points de fusion croissants. L'étalon fond à une température précise car il est pur et bien cristallisé. Le curseur de température est alors ajusté pour faire correspondre son index avec la température de l'étalon.

II.3.1.4. Analyse thermique par Calorimétrie Différentielle

Pour connaître les températures de fusion de différents produits ainsi que la température de rétro Diels Alder de chaque adduit, nous avons utilisé aussi l'analyse thermique en calorimétrie différentielle (DSC) sur l'appareil Q10 de Thermal Analysis Instrument. Les analyses sont effectuées dans des capsules hermétiques en aluminium sous un flux d'azote de 50 ml/min. La masse de l'échantillon introduit est de l'ordre de 1 à 2 mg, deux cycles de température sont réalisées ; un cycle est composé d'une montée en température de 0°C à 200°C suivi par un refroidissement jusqu'à 0°C.

II.3.1.5. La microscopie Optique

L'observation des échantillons est effectuée à l'aide d'un microscope optique de modèle Primo Star de type universel destiné principalement à l'examen de structures cellulaires et tissulaires dont les spécificités sont la transmission et la réflexion et l'acquisition d'image. Les échantillons sont sous forme de produit complexe (émulsion), ils sont observés avec un grossissement $de \times 100$ et traité par le logiciel Plus Images.



Figure II.3 : Microscope optique

II.3.2. Les montages

Différents appareillages ont été réalisés pour l'obtention de nos produits.

II.3.2.1. Montage de distillation

Certains réactifs disponibles dans le commerce ne sont pas purs qu'à 99%. Donc une purification est indispensable pour le bon déroulement de nos synthèses. Pour cela nous avons utilisé la distillation, la figure ci-dessous représente le montage effectué.

- ✓ Un Agitateur magnétique
- ✓ Un Cristalliseur
- ✓ Une pompe sous vide
- ✓ Un Bain d'huile
- ✓ Une Colonne de distillation
- ✓ Un Bécher
- ✓ Un thermomètre

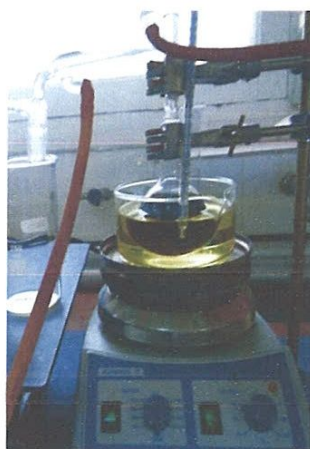


Figure II.4 : Montage de distillation

II.3.2.2 Montage des synthèses

Différentes synthèses ont été réalisées durant ce stage, la figure suivante représente le montage nécessaire pour l'acquisition de nos produits :

- ✓ Un Agitateur magnétique
- ✓ Un bain marie
- ✓ Un Ballon bicol
- ✓ Un réfrigérant
- ✓ Un thermocouple



Figure II.5 : Montage de synthèse

II.3.2.3. Montage d'émulsion

Pour l'obtention de nos émulsion nous avons utilisé un système d'agitation modèle (Falc) avec une vitesse de 750tour /min, (figure II.6).



Avant

Après

Figure II.6 : Agitateur mécanique

II.4. Synthèses chimiques

II.4.1. Synthèse du diénophile

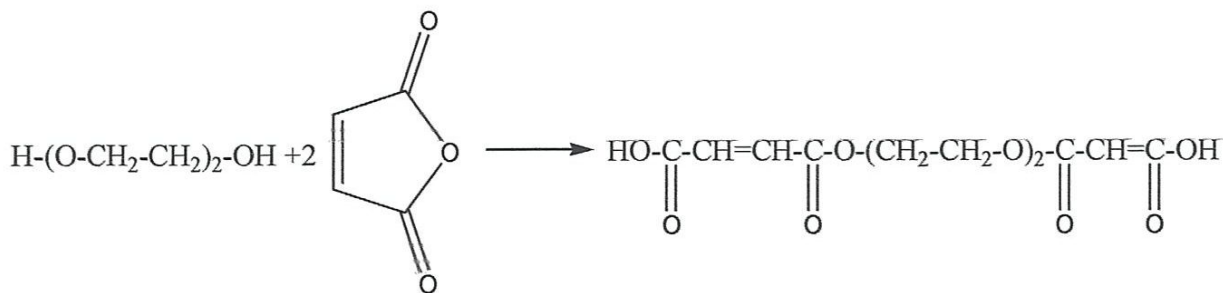
Plusieurs synthèses de molécules diénophiles ont été élaborées selon la réaction alcool – anhydride maléique (AM). Nous avons utilisé le diéthylène glycol (DEG) comme modèle.

Les différents réactifs utilisés pour la synthèse des Diénophiles ainsi que les produits obtenus sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau II.2 : Réactifs et résultats des synthèses de diénophiles

N°	1 ^{er} Réactif	2 ^{eme} Réactif	Produit
1	Diéthylène glycol DEG	Anhydride Maléique	Diéthylène glycol-Anhydride maléique DEG Modifié
2	Triéthylène glycol TEG		Triéthylène glycol-Anhydride maléique DEG Modifié
3	Polyéthylène glycol PEG ₆₀₀₀		Polyéthylène glycol-Anhydride maléique PEG ₆₀₀₀ Modifié
4	Polyéthylène glycol PEG ₅₀₀		Polyéthylène glycol-Anhydride maléique PEG ₅₅₀ Modifié
5	Polyéthylène glycol mono fonctionel PEG ₂₀₀₀		Polyéthylène glycol-Anhydride maléique PEG ₂₀₀₀ Modifié
6	Polyéthylène glycol PEG ₂₀₀₀		Polyéthylène glycol-Anhydride maléique PEG ₂₀₀₀ Modifié

II.4.1.1. Synthèse du Diénophile (Diéthylène glycol- Anhydride Maléique)



Diéthylène glycol
(DEG)

AM

DEG-AM (liquide visqueux)

Figure II.7 : Réaction de formation du diénophile (DEG-AM)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 5g (0,047mol) de DEG et on ajoute 9,24 g (0,09mol) de AM à 60°C. Après 30 min d'agitation, le mélange est de couleur jaune. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant environ 15h. Une solution visqueuse jaune est recueillie.

On obtient 11.3g de DEG-AM.

-Caractérisation

◆ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

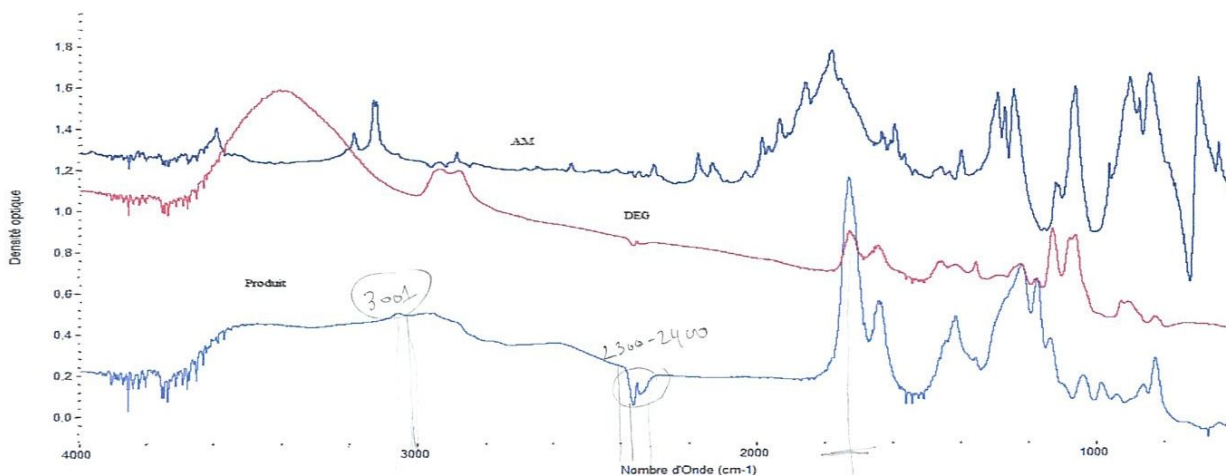


Figure II.8 : Spectre IR du diénophile DEG-AM

On observe les bandes de vibration de la liaison $=\text{CH}$ à 3100 cm^{-1} , de la liaison éther à $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. On remarque l'apparition de la bande de vibration de la fonction ester à 1730 cm^{-1} et de la liaison O-H de l'acide à $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

◆ Caractérisation par DSC

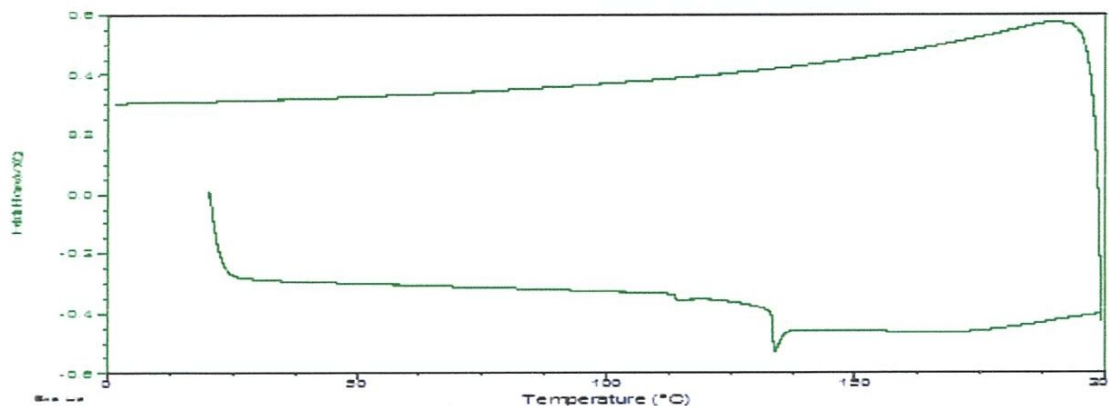
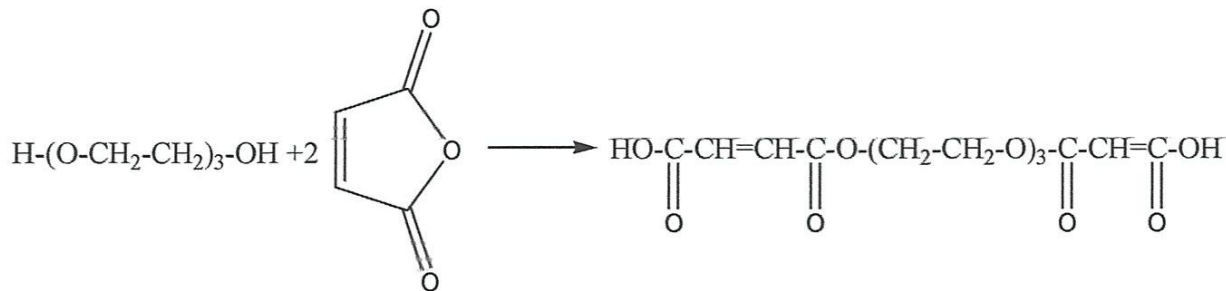


Figure II.9 : Thermogramme de diénophile (DEG-AM)

L'analyse par DSC montre que le produit est thermiquement stable jusqu'à 135°C , la fusion de l'AM n'est pas observée sur le thermogramme.

II.4.1.2. Synthèse du Diénophile (Triéthylène glycol- Anhydride Maléique)



Triéthylène glycol

(TEG)

AM

TEG-AM (liquide visqueux)

Figure II.10 : Réaction de formation du diénophile (TEG-AM)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 5g (0,033mol) de TEG et on ajoute 6,5299 g (0,066 mol) de AM à 60°C. Après 30 min d'agitation, le mélange est de couleur jaune. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant environ 15h. Une solution visqueuse jaune est recueillie.

On obtient 9,1g de TEG-AM

-Caractérisation

♦ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

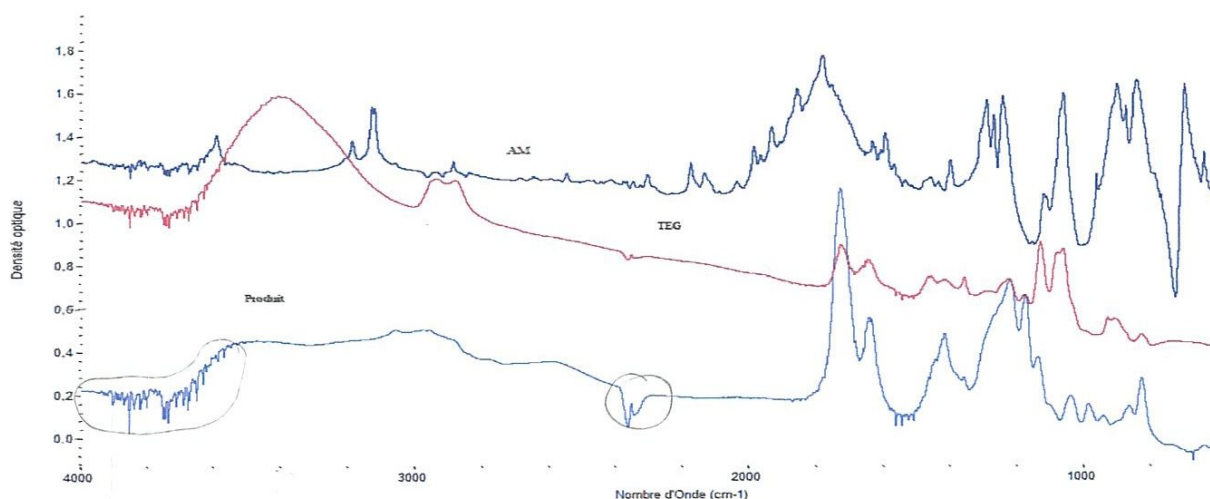


Figure II.11 : Spectre IR du diénophile TEG-AM

On observe les bandes de vibration de la liaison =CH à 3100 cm^{-1} , de la liaison éther à $1150\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. On remarque l'apparition de la bande de vibration de la fonction ester à 1730 cm^{-1} et de la liaison O-H de l'acide à $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

II.4.1.3. Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol₆₀₀₀- Anhydride Maléique)

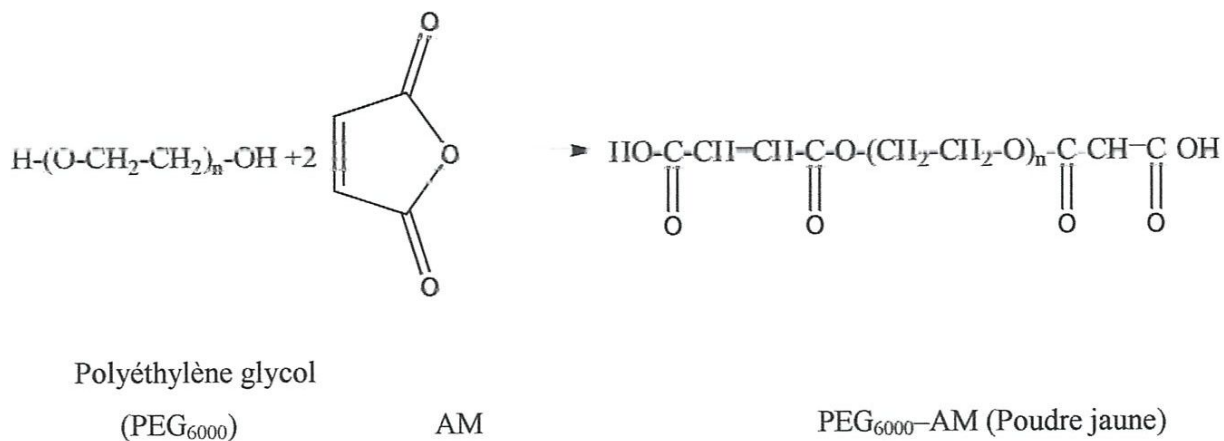


Figure II.12 : Réaction de formation du diénophile (PEG6000-AM)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 5g (0,00083mol) de PEG₆₀₀₀ et on ajoute 0,162 g (0,00166 mol) de AM à 60°C . Après 30 min d'agitation, le mélange incolore est de couleur jaune. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant environ 15h. Une poudre jaune est recueillie.

On obtient environ 5,1g de PEG₆₀₀₀-AM.

-Caractérisation

◆ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

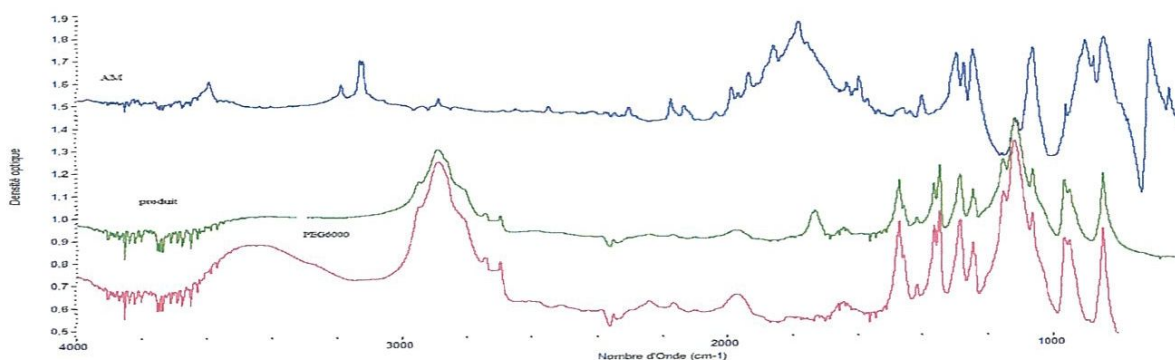


Figure II.13 : Spectre IR du diénophile PEG6000-AM

Le spectre IR de diénophile ne présente pas les bandes de vibration de la liaison =CH à 3100cm^{-1} observable sur le spectre de l'anhydride maléique. On note l'apparition de la bande de vibration de la fonction ester à 1740cm^{-1} , par rapport au PEG, conservation de la bande de vibration de la fonction éther à $1150-1050\text{cm}^{-1}$, de la liaison OH de l'acide à $3400-3200\text{cm}^{-1}$ et de la liaison C-H à 2900cm^{-1}

II.4.1.4. Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol₅₅₀- Anhydride Maléique)

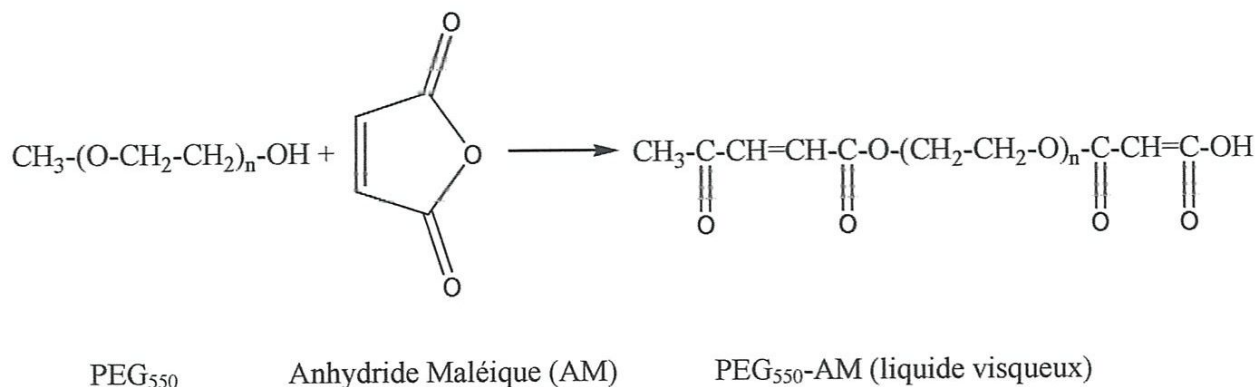


Figure II.14 : Réaction de synthèse du diénophile (PEG550-AM)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 5g ($9,09 \times 10^{-3}\text{mol}$) de PEG₅₅₀ mono fonctionnel et on ajoute 0,89 g ($9,09 \times 10^{-3}\text{mol}$) de AM à 60°C . Après 2h d'agitation, le mélange est de couleur jaune. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant environ 15h. Le produit obtenu est un liquide visqueux de couleur jaune. Le produit n'a pas été purifié à cause de son état liquide.

On obtient 4,56 g de PEG modifié

- Caractérisation

◆ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

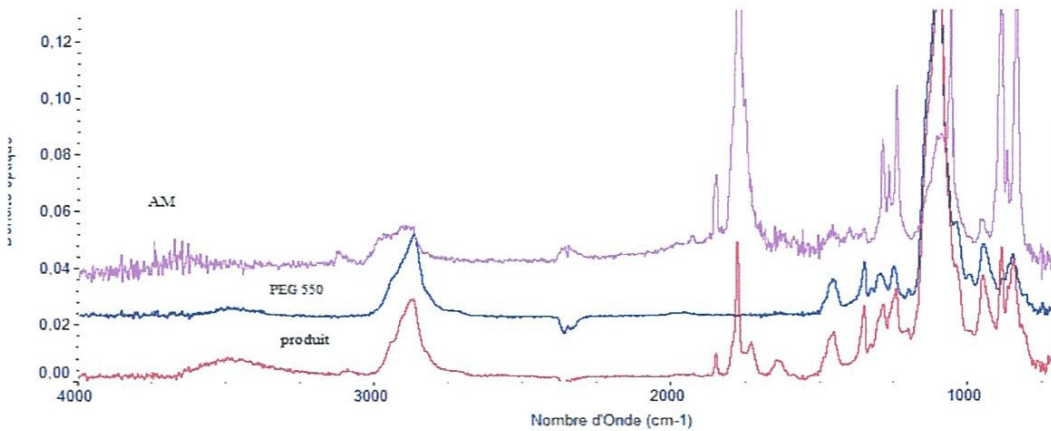


Figure II.15 : Spectre IR du diénophile (PEG550-AM)

On observe les bandes de vibration des liaisons =C-H à 3100 cm^{-1} , C-H à 2900 cm^{-1} , et C-O de la fonction éther à $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$. On note l'apparition de la bande de vibration de la fonction ester à $1750\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ et celle de la bande O-H de l'acide à $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

◆ Caractérisation par DSC

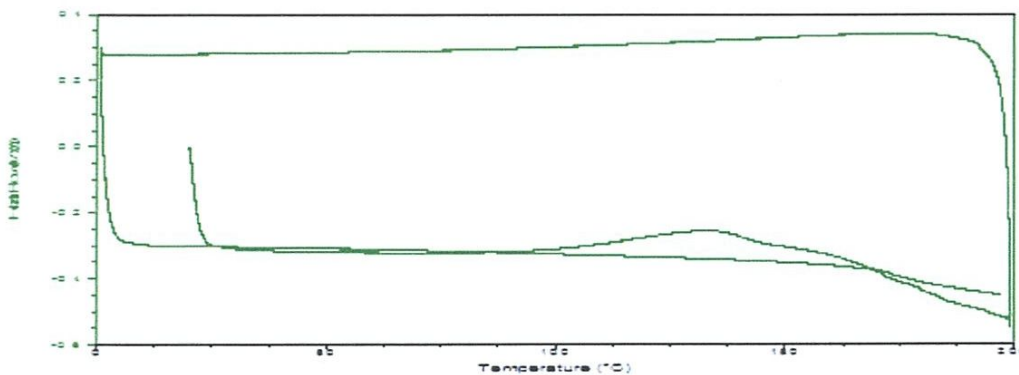
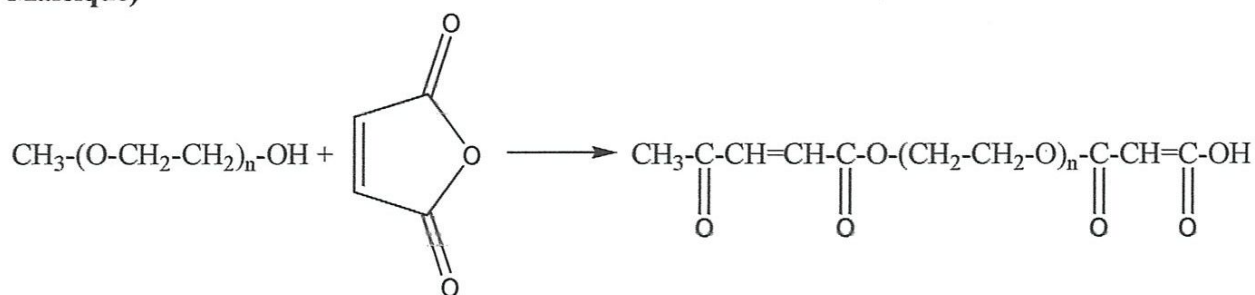


Figure II.16 : Thermogramme de diène (PEG₅₅₀-AM)

L'analyse par DSC montre une bosse asymétrique exothermique à partir de 100°C et centrée sur 131°C , dans la deuxième montée on note la dégradation du polymère

II.4.1.5. Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol 2000 mono fonctionnel- Anhydride Maléique)



Polyéthylène glycol

(PEG₂₀₀₀)

AM

PEG₂₀₀₀-AM (Poudre jaune)

Figure II.17 : Réaction de synthèse du diénophile (PEG2000 mono fonctionnel -AM)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant on introduit 5g (0,0025mol) de PEG₂₀₀₀ mono fonctionnel et on ajoute 0,24 g (0,0025mol) de AM à 60°C. Après 30 min, le mélange est de couleur jaune. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant environ 15h. Après filtration sur Büchner et plusieurs rinçages à l'acétate d'éthyle, une poudre jaune est recueillie et séchée à température ambiante.

On obtient 3.08g de PEG modifié soluble dans l'eau et insoluble dans l'acide octanoïque

-Caractérisation

◆ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

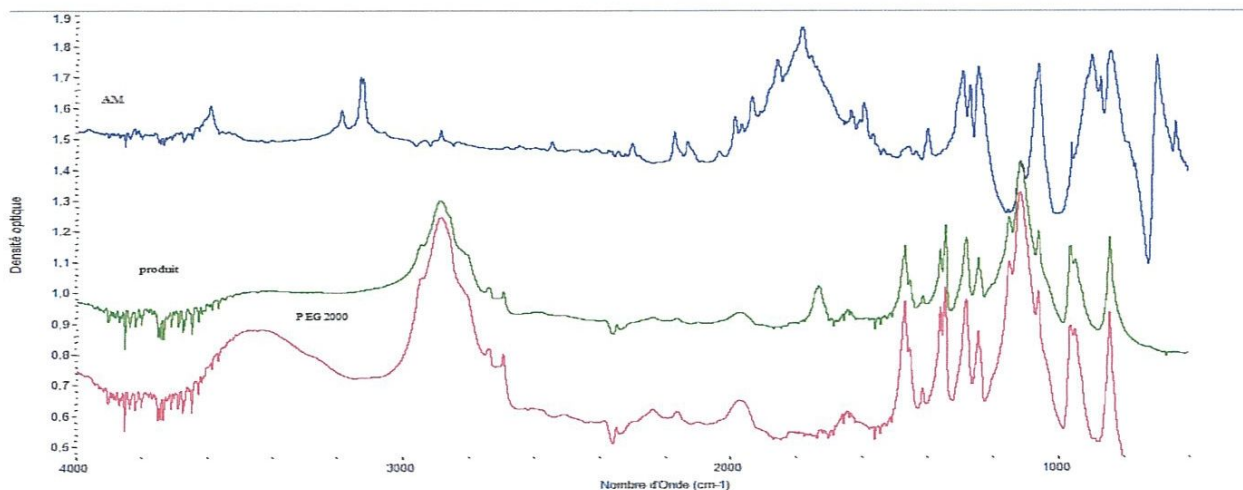


Figure II.18 : Spectre IR du diénophile (PEG2000 mono fonctionnel -AM)

La bande de vibration de la liaison =CH à 3100cm^{-1} n'est pas observable. On remarque cependant l'apparition de la bande de vibration de la fonction ester à 1740cm^{-1} . Les bandes de vibration de la liaison C-O à $1150-1050\text{cm}^{-1}$ et de la liaison C-H à 2900cm^{-1} du PEG sont conservées.

II.4.1.6. Synthèse du Diénophile (Polyéthylène glycol 2000 dihydroxylé- Anhydride Maléique)

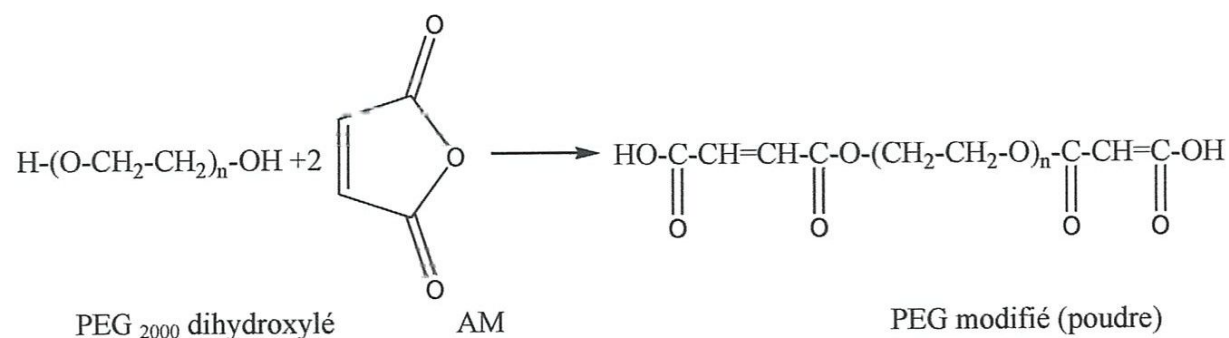


Figure II.19: Réaction de synthèse du diénophile (PEG2000 dihydroxylé-AM)

Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant on introduit 5g (0,0025mol) de PEG et on ajoute 0,49g (0,005mol) de AM à 60°C . Après 30 min, le mélange incolore devient de couleur jaune. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant environ 15h. Après filtration sur Büchner et plusieurs rinçages à l'acétate d'éthyle, une poudre jaune est recueillie et séchée à température ambiante.

On obtient 3.16g de PEG modifié soluble dans l'eau, insoluble dans le cyclohexane

- Caractérisation

◆ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

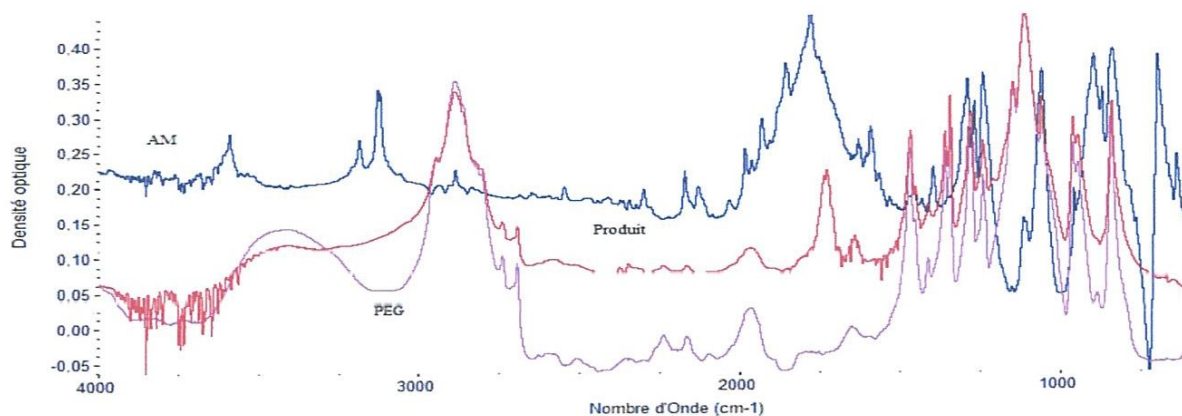


Figure II.20: Spectre IR du diénophile (PEG2000 dihydroxylé-AM)

Le spectre IR de diénophile ne présente pas les bandes de vibration de la liaison =CH à 3100cm^{-1} observable sur le spectre de l'anhydride maleique. On note l'apparition de la bande de vibration de la fonction ester à 1740cm^{-1} , par rapport au PEG conservation de la bande de vibration de la fonction éther à $1150\text{-}1050\text{cm}^{-1}$, de la liaison OH de l'acide à $3400\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ et de la liaison C-H à 2900cm^{-1} .

II.4.2. Synthèse du Diène

Plusieurs synthèses de molécules Diène ont été élaborées selon la réaction de substitution électrophile ou par la réaction amine-acide, ou encore par la réaction époxy-acide. Seules les synthèses conduisant à la formation d'un diène réactif dans la réaction de Diels Alder sont présentées. Le tableau suivant résume Les différents réactifs utilisés pour la synthèse des Diène ainsi que les produits obtenus.

Tableau II.3 : Réactifs et résultats des synthèses des Diènes

N°	1 ^{er} Réactif	2 ^{eme} Réactif	Produit (Diène)
1	Pyrrole	Octanol	Pyrrole-Octanol
2	Furfurylamine FNH ₂	Acide octanoïque	Furfurylamine- Acide octanoïque
3	Furfurylglycidyéther FGE	Acide octanoïque	Furfurylglycidyéther- Acide octanoïque

II.4.2.1. Synthèse du Diène (Pyrrole-Octanol)

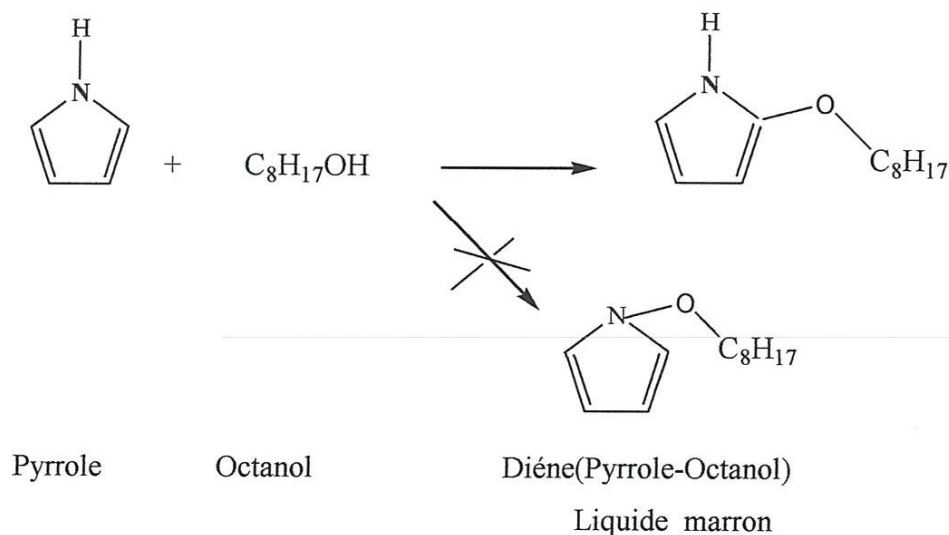


Figure II.21 : Réaction de formation du diène (Pyrrole-Octanol)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 10g soit (0,0767 mol) d'octanol sous agitation à la température de 80°C, puis on ajoute 5,15 g soit (0,0767mol) de pyrrole distillé. La réaction est laissée sous agitation. Après 1heure le liquide incolore est devenu jaune clair, après 3heures est devenu jaune foncé au bout de 24h un liquide marron est récupéré.

On obtient environ 19,9g de produit final, insoluble dans l'eau.

- Caractérisation

- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

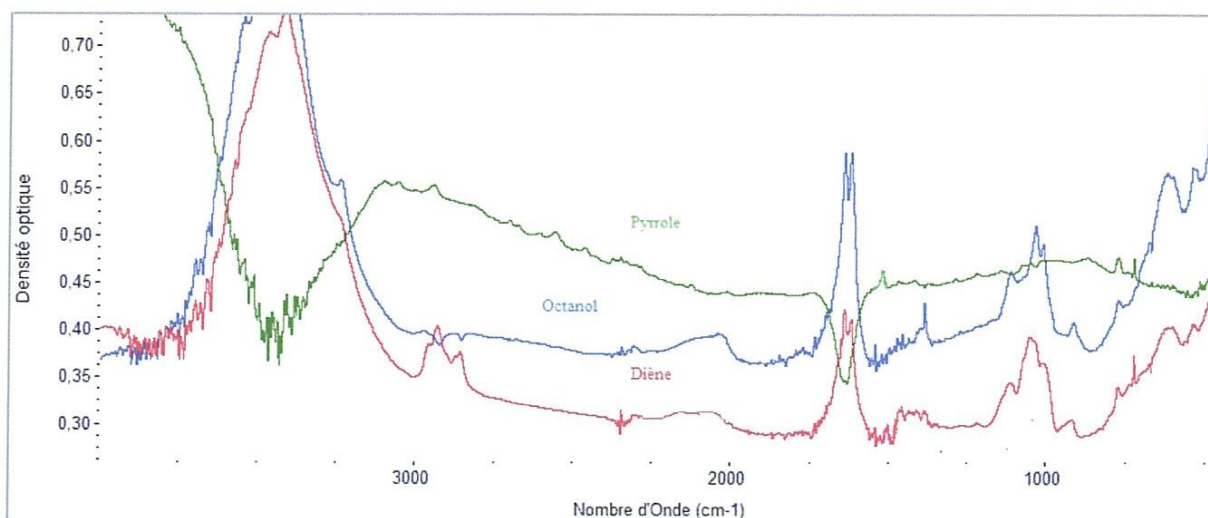
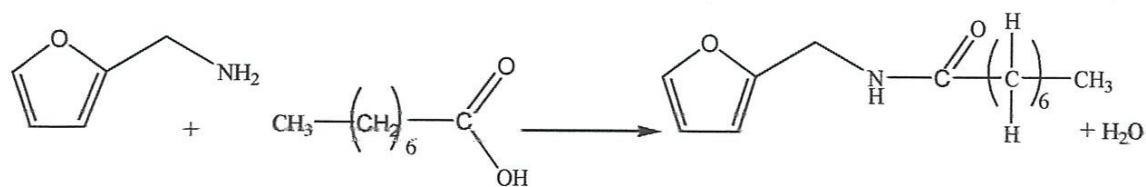


Figure II.22: Spectre IR de diène (Pyrrole-Octanol)

On observe la conservation de la bande de vibrations de la liaison C-H à 1500-1470 cm^{-1} de l'octanol, on note l'apparition de la bande de vibration de la liaison C-O à 1150-1050 cm^{-1} . Par rapport au pyrrole on observe la conservation de la bande de vibration de la liaison C=C à 1400-1540 cm^{-1} et la bande de vibration de la liaison N-H à 900-600 cm^{-1} , la bande de vibration de la liaison C-N est très faible à 1170 cm^{-1} .

II.4.2.2. Synthèse du Diène (furfurylamine-acide octanoïque)



Furfurylamine
(FNH₂)

acide octanoïque
(AO)

FNH₂-AO (poudre)

Figure II.23 : Réaction de formation du diène (FNH₂-AO)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 2g (0,020 mol) de FNH₂ sous agitation à la température de 0°C, puis on ajoute 2,96 g (0,020 mol) d'AO. La réaction se fait au bout de quelques secondes avec la formation d'un solide. Le milieu réactionnel est ensuite laissé une nuit à 25°C. Le produit obtenu est séché à température ambiante.

On obtient environ 4,5g de produit final.

-Caractérisation

- ♦ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

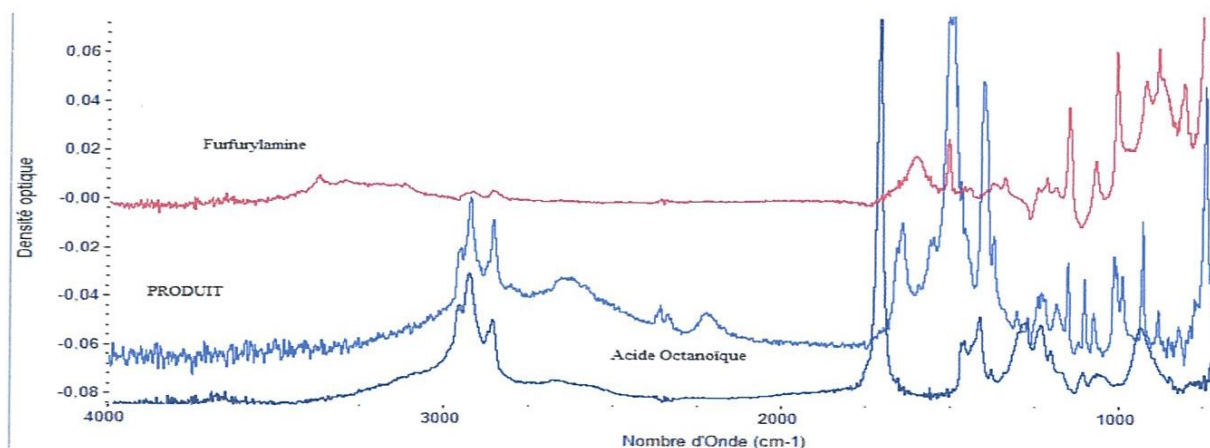


Figure II.24 : Spectre IR du Diène (FNH₂-AO)

On observe les bandes de vibration des liaisons C-H à 2925 cm^{-1} , =CH du furane à $875, 736, 600\text{ cm}^{-1}$, C=C à 1505 cm^{-1} et C-O-C à 1271 cm^{-1} . L'apparition des bandes de vibration des liaisons C=O de l'amide à 1639 cm^{-1} , N-H à 1590 cm^{-1} et C-N à $1400-1000\text{ cm}^{-1}$ montrent que la réaction s'est produite. α

- Caractérisation par DSC

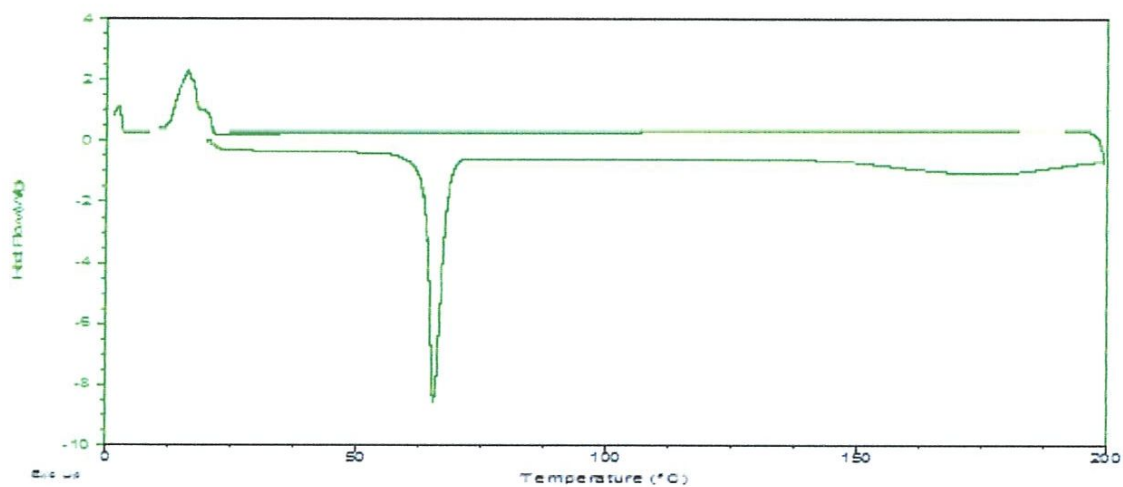


Figure II.25: Thermogramme de diène (FNH₂-AO)

L'étude par DSC montre la présence d'un pic fin endothermique (fusion) centré sur 65°C , une large bosse endothermique à partir de 150°C et centrée sur 175°C .

II.4.2.3. Synthèse du Diène (furfurylglycidyléther-acide octanoïque)

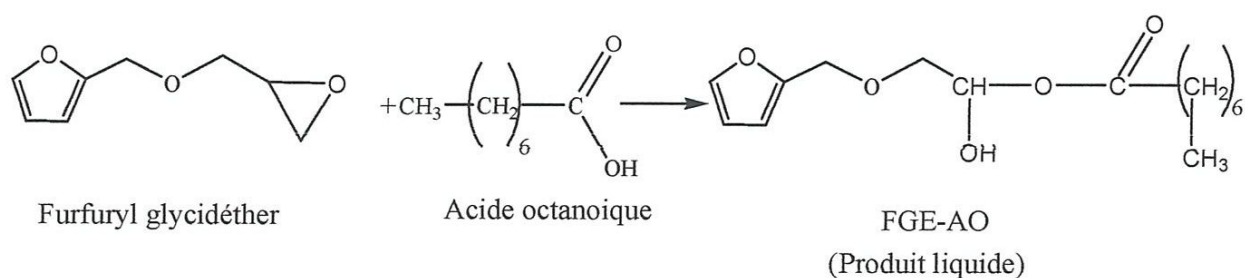


Figure II.26 : Réaction de formation du diène (FGE-AO)

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on introduit 2g (0,01 mol) de FGE sous agitation à la température de 50°C. Après ajout de 1,68 g (0,01 mol) d'AO, le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant une nuit.

On obtient 3,7g de produit.

-Caractérisation

- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

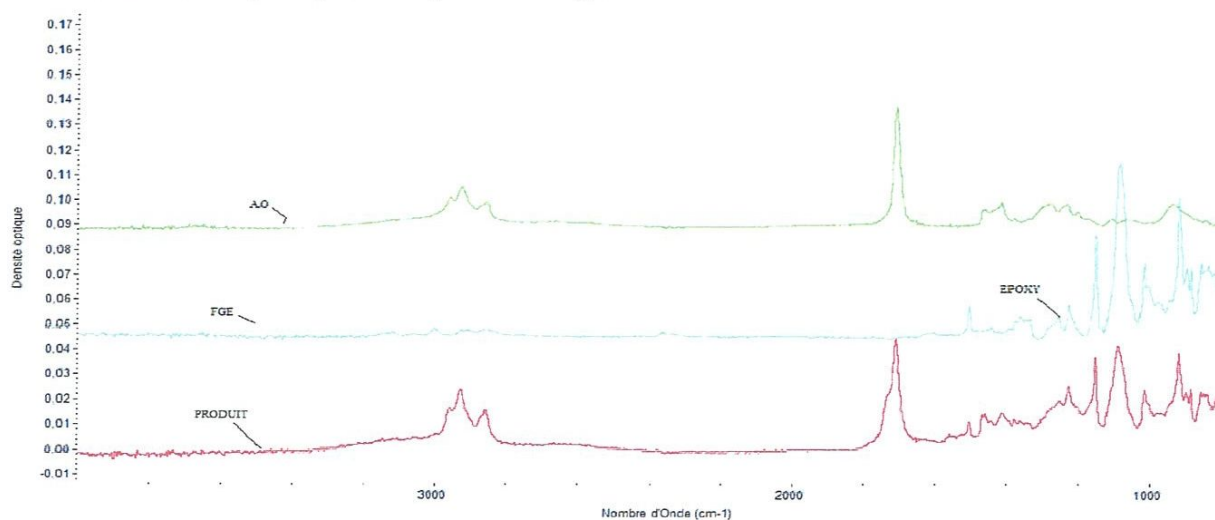


Figure II.27 : spectre IR du Diène (FGE-AO)

Par rapport à l'acide octanoïque, on observe la conservation de la bande de vibration de la liaison C-H à 2925 cm^{-1} et de la liaison C=O à 1700 cm^{-1} . Le spectre présente les bandes de vibration de la fonction époxy à 1255 et à 856 cm^{-1} , ce qui montre que la réaction n'est pas totale, et celle de la liaison C=C à 1500 cm^{-1} . On note également la présence de la bande de vibration de la liaison C-O-C à 1226 cm^{-1} .

- Caractérisation par DSC

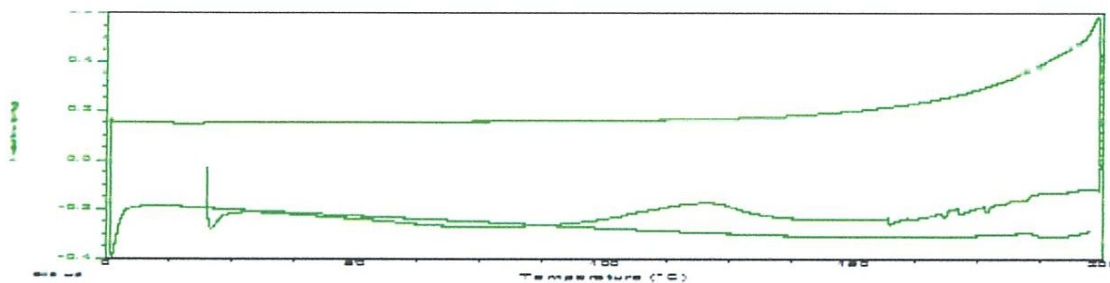


Figure II.28 : Thermogramme de Diène FGE-AO

L'analyse par DSC montre la présence d'un pic fin de fusion endothermique à 20°C et centré sur 21°C et une « bosse » exothermique à 89°C centrée sur 120°C .

II.4.3. Synthèse d'adduits

Plusieurs synthèses d'adduits ont été élaborées selon la réaction Diels-Alder. Le tableau suivant regroupe les différentes molécules utilisées pour effectuées ces synthèses.

Tableau II.4 : Réactifs et résultats des synthèses de l'adduit

N°	1 ^{er} Réactif Diénoophile	2 ^{ème} Réactif Diène	Produit
1	Triéthylène glycol modifié	Pyrrrole -Octanol	Adduit (TEG-AM/Pyrrrole-Octanol)
2	Polyéthylène glycol ₆₀₀₀ modifié	Pyrrrole-Octanol	Adduit (PEG ₆₀₀₀ -AM/Pyrrrole-Octanol)
3	Diéthylène glycol modifié	Furfurylamine -Acide octanoïque	Adduit (Furfurylamine -Acide octanoïque)

II.4.3.1. Synthèse d'adduit (TEG-AM/Pyrrrole-Octanol)

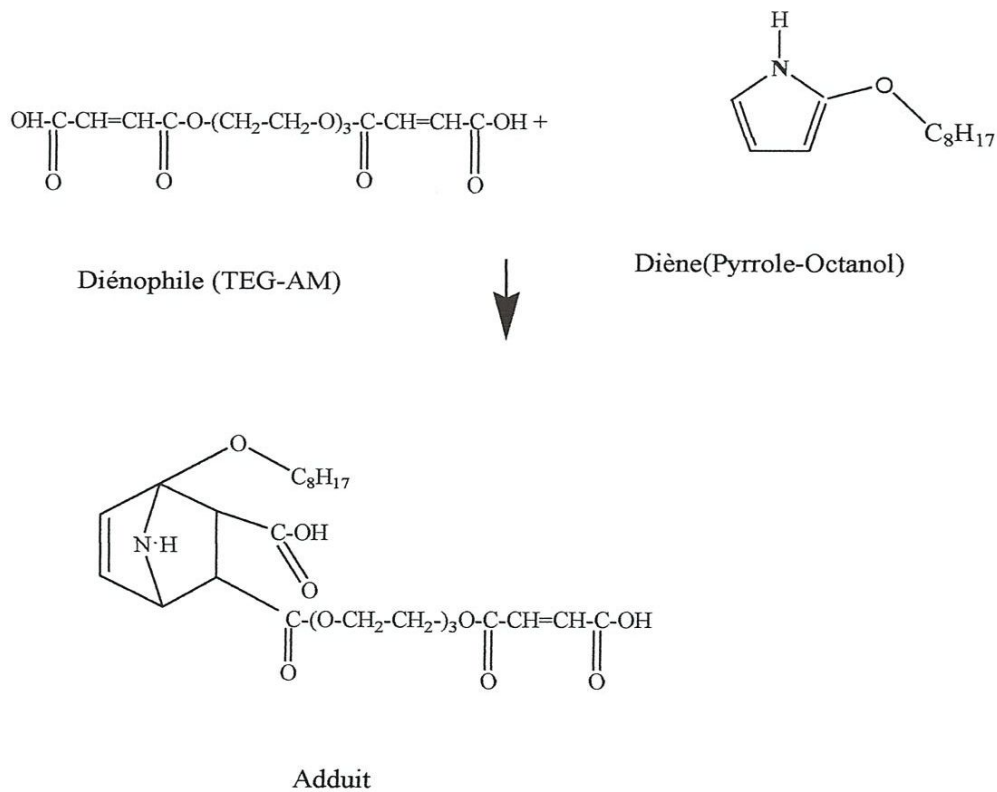


Figure II.29 : Réaction de formation de l'adduit TEG-AM /Pyrrrole-octanol

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol on introduit 2g soit $(8,05 \times 10^{-3} \text{ mol})$ de TEG-AM sous agitation à la température de 65°C , on ajoute ensuite 1,60 g soit $(8,05 \times 10^{-3} \text{ mol})$ de diène Pyrrole-Octanol. La réaction est laissée sous agitation à 65°C pendant une heure. Le produit obtenu est un liquide de couleur marron

On obtient 3,1 g de produit

-Caractérisation

- Caractérisation par spectroscopie IR

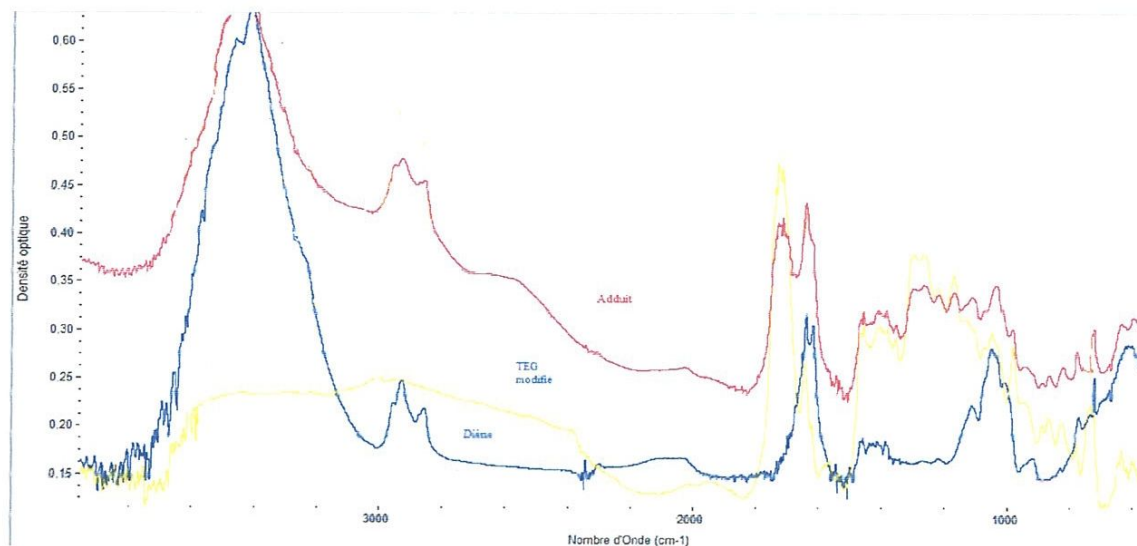


Figure II. 30: Spectre IR de l'adduit (TEG-AM/Pyrrol-Octanol).

Le spectre IR montre la disparition de la bande de vibration de la liaison =CH du TEG, on remarque la conservation de la bande de vibration de la fonction ester à 1730 cm^{-1} ainsi que la bande de vibration de la fonction éther à $1150-1100 \text{ cm}^{-1}$. par rapport au diène on note la conservation de la bande de vibration de la liaison C-H à $1500-1470 \text{ cm}^{-1}$ et la bande de vibration de la liaison N-H à $900-600 \text{ cm}^{-1}$, on observe la diminution de la vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}$ à $1540-1505 \text{ cm}^{-1}$.

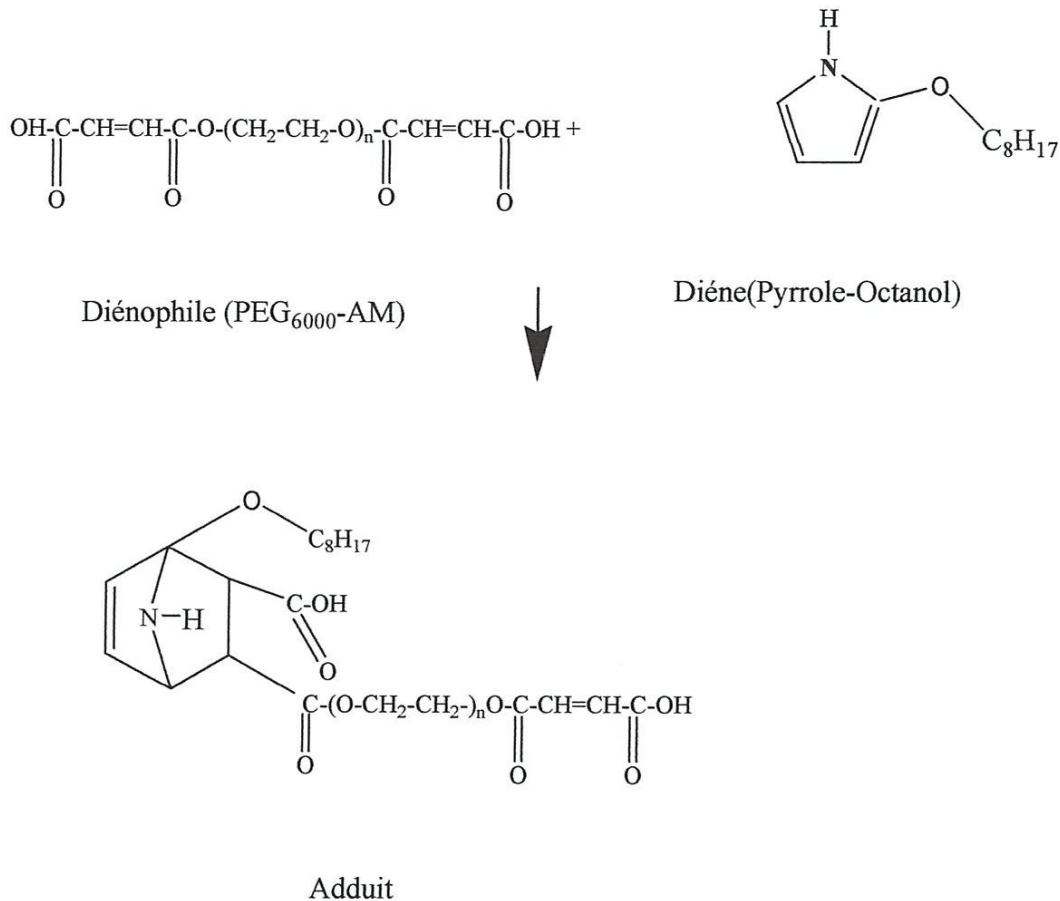
II.4.3.2. Synthèse d'adduit PEG₆₀₀₀-AM /Pyrrole-Octanol

Figure II.31: Réaction de formation de l'adduit PEG₆₀₀₀-AM /Pyrrole-octanol

- Mode opératoire

Dans un ballon bicol on introduit 3g soit ($5,1 \times 10^{-4}$ mol) de PEG₆₀₀₀-AM sous agitation à la température de 65°C, on ajoute ensuite 0,1 g soit ($5,1 \times 10^{-4}$ mol) de diène Pyrrole-Octanol. La réaction est laissée sous agitation à 80°C pendant une heure. Le produit obtenu une poudre noir.

On obtient 3 g de produit.

-Caractérisation

- Caractérisation par spectroscopie IR

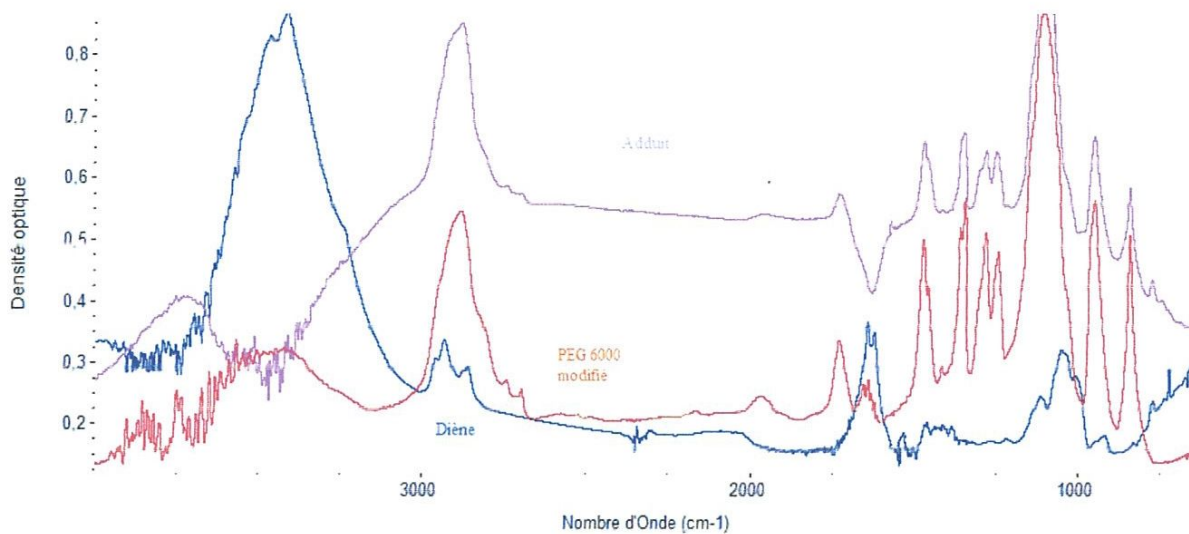


Figure II.32: Spectre IR de l'adduit (PEG6000-AM/Pyrrrol-Octanol)

Le spectre IR, montre la conservation de la bande de vibration de la fonction ester à 1730cm^{-1} ainsi que la bande de vibration de la fonction éther à $1150-1100\text{cm}^{-1}$. Par rapport au diène on note la conservation de la bande de vibration de la liaison C-H à $1500-1470\text{cm}^{-1}$ et la bande de vibration de la liaison N-H à $900-600\text{cm}^{-1}$, on observe la diminution de la vibration de la liaison C=C à $1540-1505\text{cm}^{-1}$.

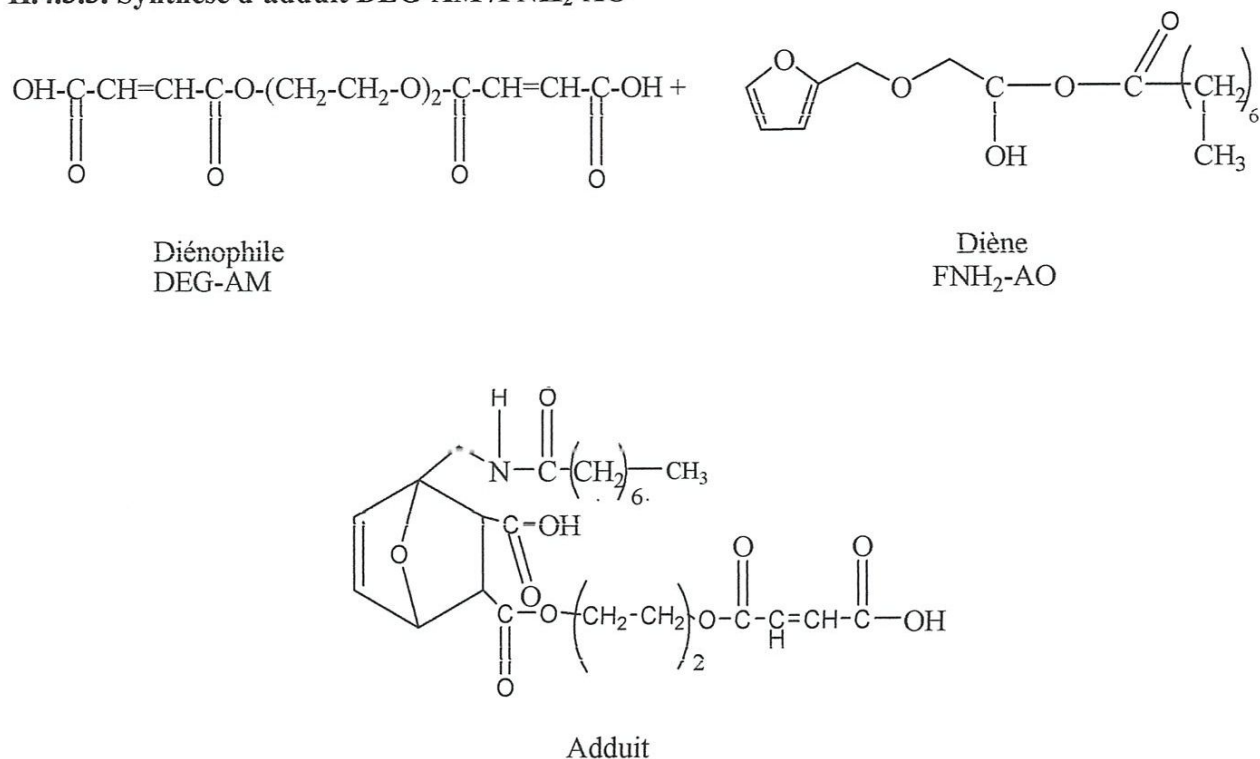
II.4.3.3. Synthèse d'adduit DEG-AM /FNH₂-AO

Figure II.33: Réaction de formation de l'adduit DEG-AM /FNH₂-AO

-Mode opératoire

Dans un ballon bicol, on introduit 2,7g ($8,95 \times 10^{-3}$ mol) de DEG-AM sous agitation à la température de 65°C. On ajoute ensuite 2g ($8,95 \times 10^{-3}$ mol) de diénophile AO-FNH₂. La réaction est laissée sous agitation à 65°C pendant une heure. Le produit obtenu est un liquide visqueux de couleur marron.

On obtient 2,5g de produit

-Caractérisation

- Caractérisation par Spectroscopie IR

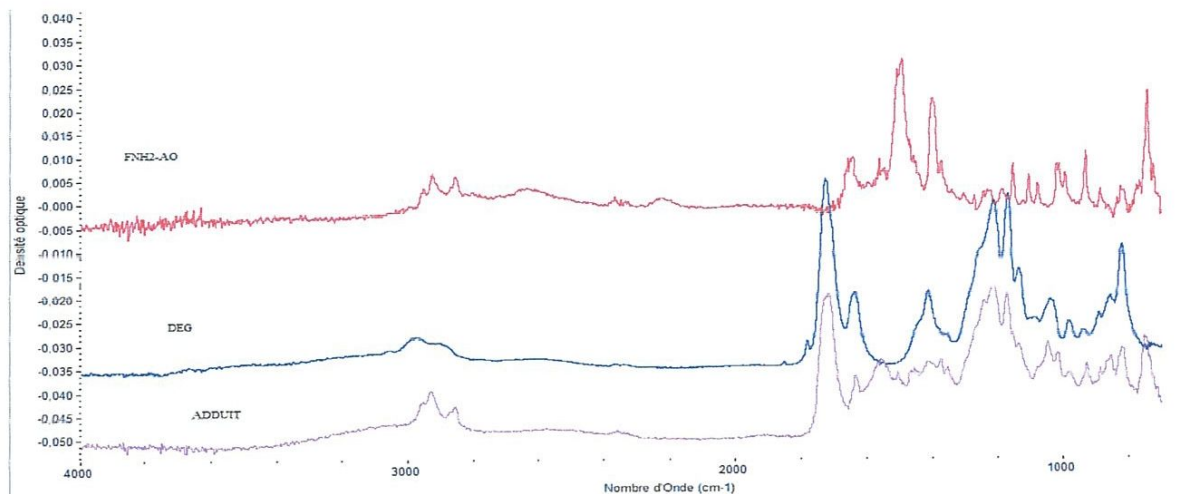


Figure II.34: Spectre IR de l'adduit DEG-AM /FNH₂-AO

Par rapport au spectre IR de diène FNH₂-AO il y'a conservation de la bande de vibration de la liaison C-H à 2925cm⁻¹, ainsi que la bande de la liaison N-H d'amide à 1570-1510 cm⁻¹ et de la liaison C-N à 1400-1000cm⁻¹, on observe la diminution de la bande de vibration de la liaison C=C à 1505 cm⁻¹ ainsi que la bande =CH à 857,736,600 cm⁻¹. Par rapport au DEG modifié, on observe la disparition de la liaison =CH à 3100cm⁻¹, on note la conservation de la bande de vibration de la fonction ester à 1730 cm⁻¹ et de la fonction éther à 1150-1050cm⁻¹.

- Caractérisation par DSC

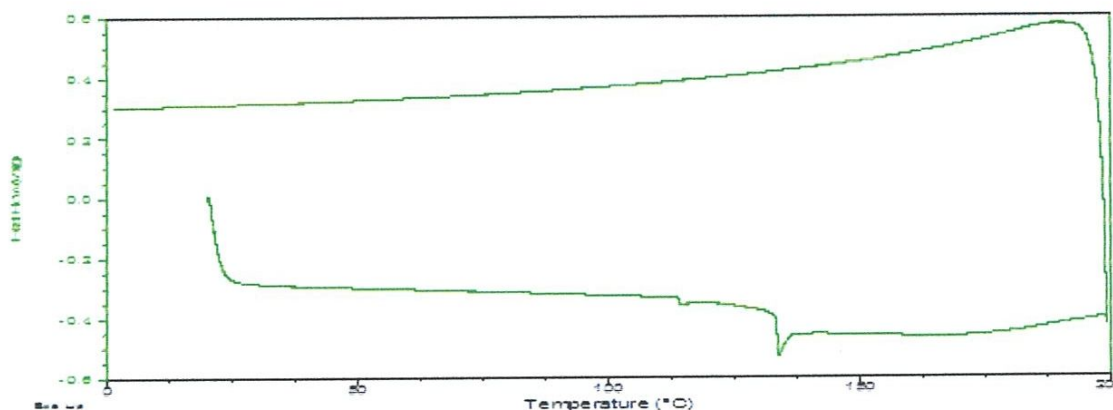


Figure II.35 : Thermogramme de diénophile (DEG-AM)

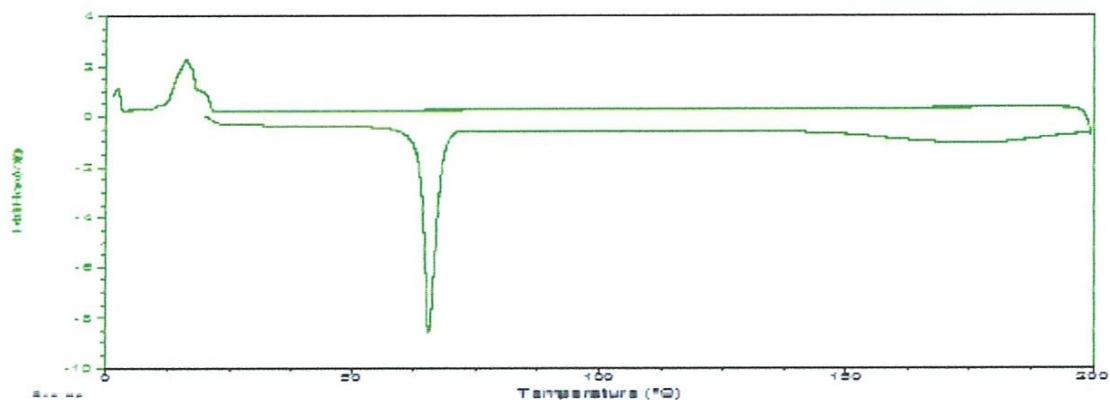


Figure II.36: Thermogramme de diène (FNH₂-AO)

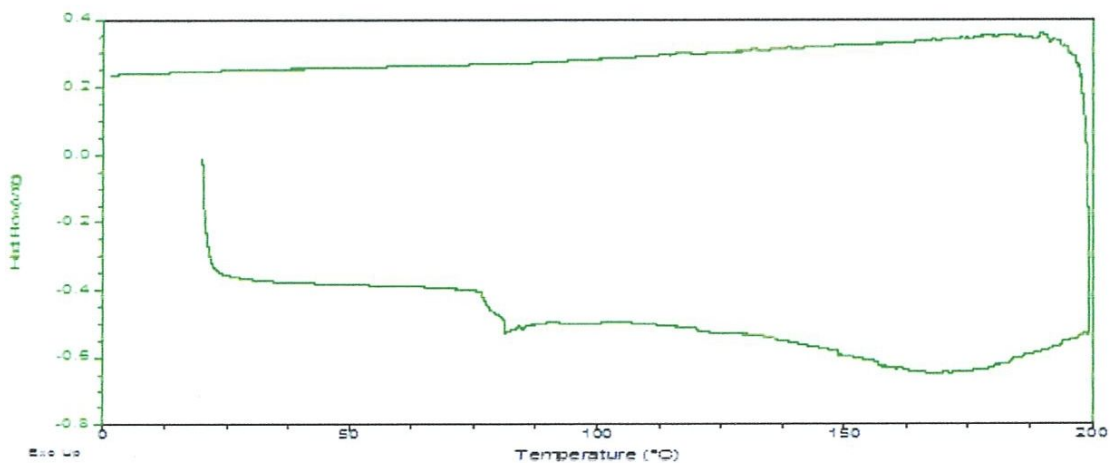


Figure II.37: Thermogramme de L'adduit DEG-AM/FNH₂-AO

On note l'absence du pic de fusion à 65°C du diène. On observe un pic endothermique à 76°C (probablement dû à la rétro Diels Alder). Au-delà de 125°C, on observe la « bosse » endothermique observée sur le thermogramme du diène FNH₂-AO.

II.4.4. synthèse d'adduit en émulsion

Plusieurs réactions de Diels-Alder ont été menées en émulsion à partir de différents diénophiles et de diènes synthétisées.

II.4.4.1. Adduit en émulsion eau /huile

a. Adduit TEG-AM/ Pyrrole -Octanol

-Mode opératoire

Dans un bécher de 100ml on introduit la solution organique (1g de diène « Pyrrole-Octanol » dans 15ml d'octanol) sous agitation à vitesse de 750 tours /min et à température ambiante pendant un quart d'heure puis on ajoute goutte à goutte la solution aqueuse (1,25g de diénophile « TEG-AM » dans 4ml d'eau distillé. le mélange passe d'un produit liquide jaune transparent à un liquide trouble, après une heure le milieu réactionnel est devenu noir. On obtient une émulsion très fine (microgouttelettes d'environ 20 μm) (figure II.38).

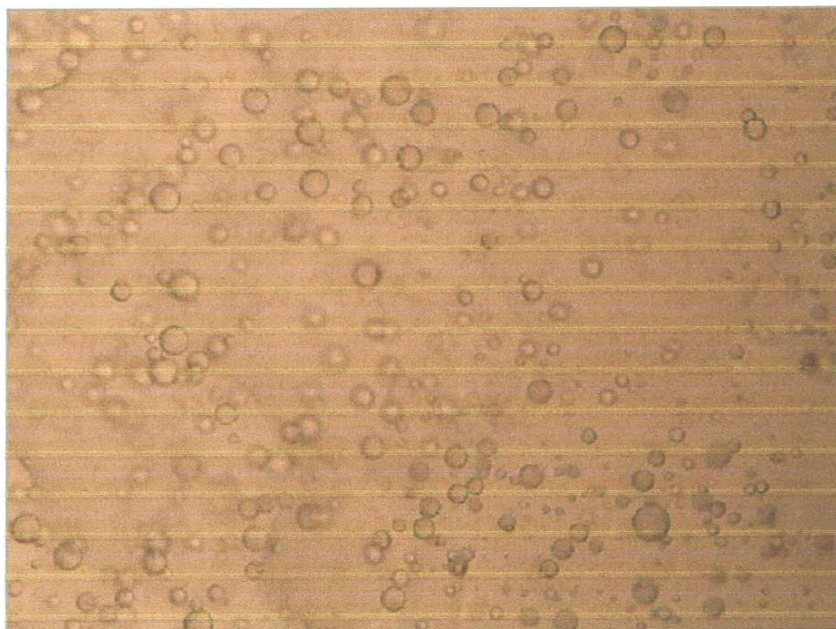


Figure II.38 : émulsion eau /huile Adduit TEG-AM/ Pyrrole -Octanol

b. Adduit DEG-AM/ Pyrrole –Octanol-Mode opératoire

Dans un bécher de 100 ml on introduit la solution organique (1g de diène « Pyrrole-Octanol » dans 15ml d'octanol) sous agitation à vitesse de 750tours /min et à température ambiante pendant un quart d'heure puis on ajoute goutte à goutte la solution aqueuse (1g de diénophile « DEG-AM » dans 5ml d'eau distillé). Le mélange passe d'un produit liquide jaune transparent à un liquide trouble, le milieu réactionnel est laissé pendant une heure. On obtient une émulsion non stable avec (microgouttelettes très fines d'environ 20 et 40 μm) (figure II.39).

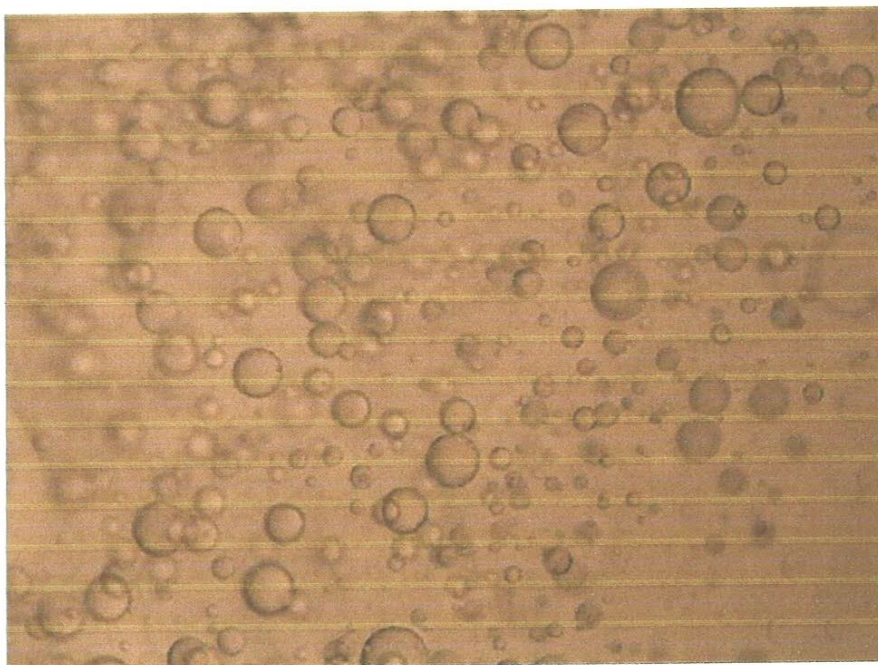


Figure II.39: émulsion eau /huile Adduit DEG-AM/ Pyrrole –Octanol

c. Adduit DEG-AM / FNH₂-AO-Mode opératoire

Dans un bêcher de 100ml on introduit la solution organique (5 g de diène « acide octanoïque-furfurylamine » dans 40 ml d'acide octanoïque). Sous agitation à vitesse de 750 tours /min pendant ¼ heure et à température ambiante puis on ajoute goutte à goutte la solution aqueuse (6,75g de diénophile « AM- DEG » dans 10ml d'eau distillé). Le mélange passe d'un produit liquide jaune transparent à un liquide trouble, le milieu réactionnel est laissé pendant une heure. On obtient une émulsion eau/huile très fine (microgouttelettes de 20 μm) instable (**figure II.40**), en quelques heures le milieu devient hétérogène (phase organique et aqueuse)

-Caractérisation

- Caractérisation par microscopie optique

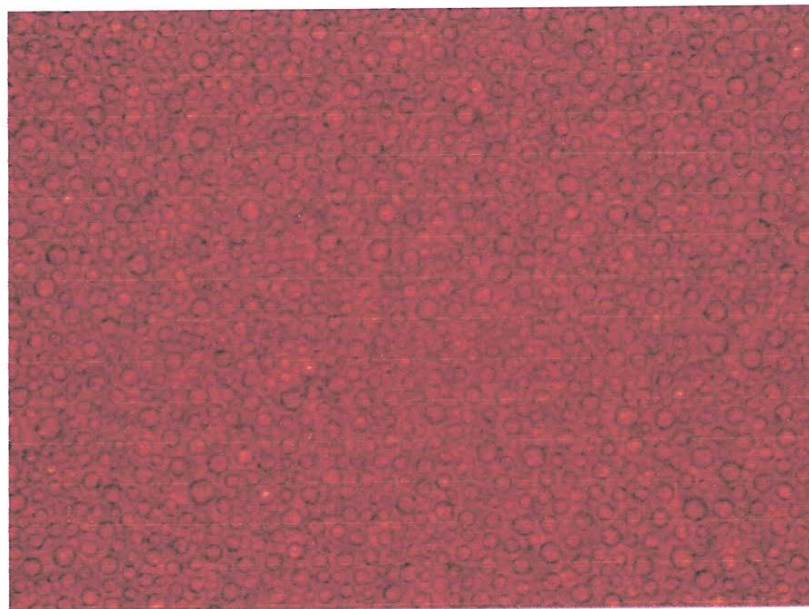


Figure II.40 : émulsion eau /huile Adduit DEG-AM / FNH₂-AO

- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

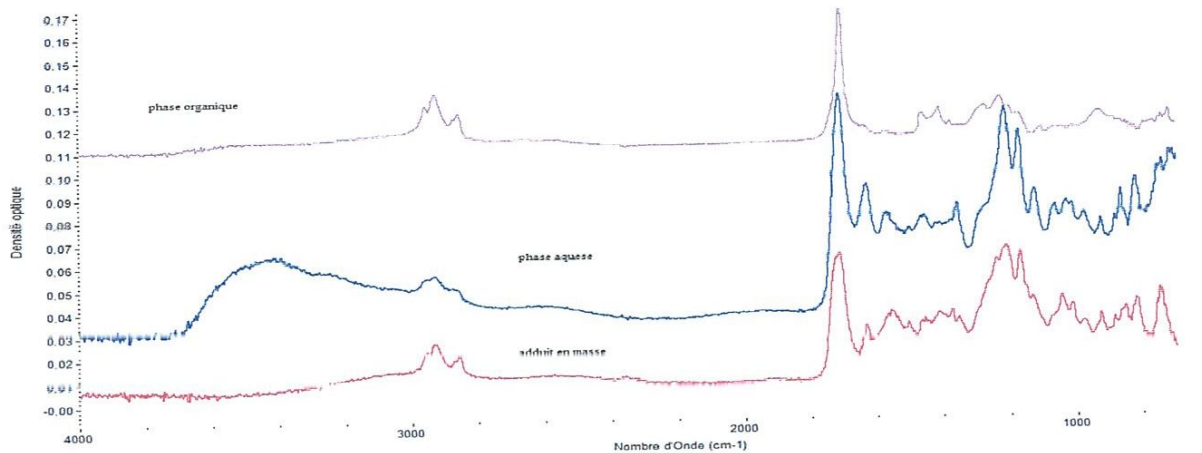


Figure II.41 : Spectre IR des différentes phases d'émulsion

On note que le spectre correspondant à la phase organique est celui de l'acide octanoïque dans lequel on observe une bande de vibration faiblement visible de la liaison OH à 3671cm^{-1} , une bande C-H à 2922cm^{-1} , une bande C=O à 1700cm^{-1} et une bande CH de CH_3 à 1460cm^{-1} . Le spectre de la phase aqueuse correspond au spectre IR de l'adjuvant en masse, mais on remarque la bande de vibration de la liaison OH à 3400cm^{-1} de l'eau.

II.3.4.2. Adduit en émulsion huile /eau**a. Adduit PEG₆₀₀₀-AM/ Pyrrole -Octanol**-Mode opératoire

Dans un bécher de 200 ml on introduit la solution aqueuse (1,5g de diénophile « PEG₆₀₀₀-AM » dans 100ml d'eau) sous agitation à vitesse de 750tours /min et à température ambiante pendant un quart d'heure puis on ajoute goutte à goutte la solution organique (0,050 g de diène « Pyrrole-Octanol » dans 5ml d'octanol. le mélange passe d'un produit liquide blanc transparent à un blanc liquide trouble, le milieu réactionnel est laissé pendant une heure. au bout de ½ heure on observe des microgouttelettes sphérique après presque une heure les microgouttelettes changent de forme (ovale). On obtient une émulsion non stable (microgouttelettes entre 20 et 1200 μm) (**figure II.42**) avec changement de couleur de blanc trouble à un jaune transparent.

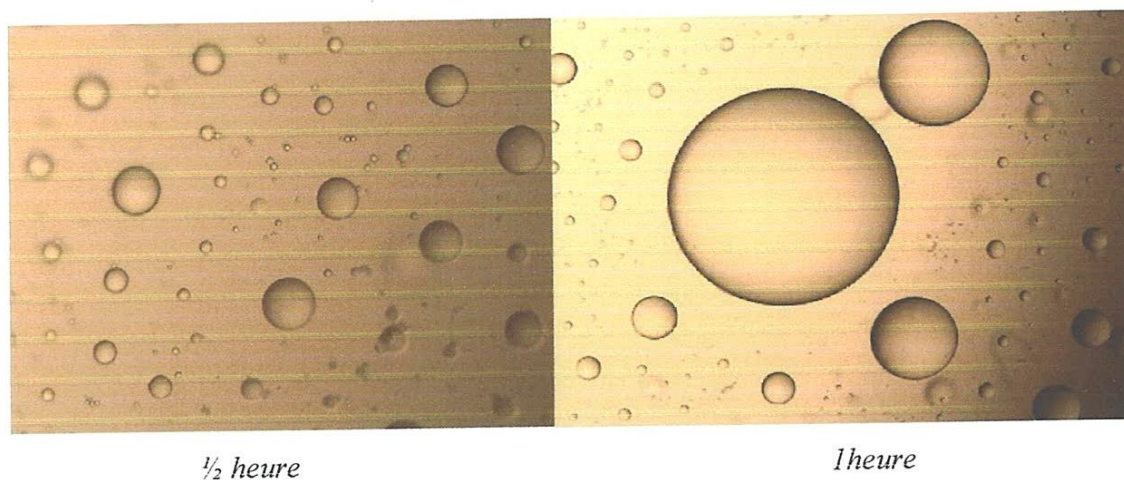


Figure II.42: émulsion huile (Adduit PEG₆₀₀₀-AM/ Pyrrole -Octanol)

Conclusion

En premier lieu on est arrivé à synthétiser des nouveaux diénophiles hydrophile à partir de polyéthylène glycol avec divers masses molaires.

Aussi on a pu synthétiser des diènes hydrophobe à partir des oligomères hydrophobes greffées à une molécule de Pyrrole soit en modifiant l'acide octanoïque par des dérivés du furane.

Les réactions de Diels-Alder entre différents diène ont été effectuées sans solvant et en émulsion de type eau dans huile ou huile dans eau. Nous avons observé que l'adduit obtenu à partir de l'acide octanoïque furfurylamine et diéthylène glycol anhydride maléique est hydrophile.

Les réactions de Diels-Alder entre un diène hydrophobe et un diénophile semblent avoir lieu à l'interface des émulsions mais contrairement à ce qui est attendu l'adduit formé n'est pas amphiphile mais hydrophile.

Le challenge sera de trouver le diène et le diénophile qui permet de former un adduit amphiphile pour espérer former une membrane de polymère à l'interface.

Bibliographie

- [1] <http://WWW.refer.mg/alcene/page/da0.html>.
- [2] Volhardt, Schore, Traité de chimie organique, édition de Boek 1999.
- [3] Clayden, Greeves, Warren, Wothers, Chimie organique, édition de Boek, 2003.
- [4] Carry Sundberg, Chimie organique avancé, édition de Boek, 1997.
- [5] Pierre Grécias, Chimie organique, édition Lavoisier, 2004.
- [6] Pierre Krausz, Robert, Rachida benhaddou, Robert Granet, Introduction à la chimie organique, édition Dunod, 1999.
- [7] C.Loubat, S.Soulier, B.Boutevin, Polymer Bulletin 45 ,487-494, 2001
- [8] [http:// WWW.Cndp.fr](http://WWW.Cndp.fr)
- [9] Olivier Allo, Pascale Blanc, Marie Ange Dalmaso, galénique, édition liaisons Groupe,2005.
- [10] [http:// WWW.CHERCHEURS.LPS-U-Paris6.fr](http://WWW.CHERCHEURS.LPS-U-Paris6.fr)
- [11] T. Vandamme, D.Poncelet, P.Subraparernult, Microencapsulation des sciences aux technologies, édition Tec et Dog Lavoisier, 2007
- [12] <http://WWW.espace-science.com/SMO/Micoencapsulation/cours.htm>.