

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



**FACULTE DES SCIENCES TECHNOLOGIQUES
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

MEMOIRE

**PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER EN GÉNIE DES PROCÈDES ORGANIQUES
OPTION : MATÉRIAUX ET PRODUITS ORGANIQUES INDUSTRIELS**

INTITULE :

**Etude cinétique de la réaction de cycloaddition
1,3- dipolaire de la C, N-diphényl nitroène vis-à-
vis de l'Acrylonitrile en milieux microémulsions**

Présenté par :

M^{elle} BOUABBANA Saida.

Promoteurs :

Pr Abdelkader TOUATI.

Dr AIT YAHIA née

HAMZA Kahina.

BLIDA 2012-2013

Remerciements

Tout d'abord je remercie Allah de m'avoir donné le courage de terminer ce projet.

Mes remerciement vont avant tout à mes enseignants qui m'ont transmis cette science et contribué à ma formation depuis l'école primaire.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de recherche sur les produits bioactifs et valorisation de la biomasse à l'Ecole Normale Supérieure de Kouba, sous la direction de Monsieur le professeur Abdelkader TOUATI, je lui exprime ma reconnaissance pour m'avoir confié la réalisation de ce thème.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M^{me} AIT YAHIA Kahina née HAMZA d'avoir assuré mon encadrement et pour son suivi permanent, ses remarques pertinentes et ses critiques enrichissantes.

Mes remerciements vont également à Monsieur Ahmed AIT YAHIA pour sa disponibilité et son aide dans laboratoire.

Mes remerciements les plus sincères vont aux M^{me}:HAJ ZIANE A; M^r: MOULAY S; M^r: KOUJA M; M^r: BOUTOUMI H, membres du jury pour l'honneur qu'ils me font de juger mon travail.

Enfin, Je remercie M^r: BELLAL et l'équipe du laboratoire du département de la chimie à la faculté des sciences pour m'avoir aidé à réaliser ce travail.

Résumé :

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire est l'une des principales méthodes de synthèse utilisée pour obtenir des cycles hétérocycles à cinq chaînons. Plusieurs travaux ont essayé d'améliorer cette réaction en la réalisant dans des milieux aqueux organisés.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la synthèse d'isoxazolidines dans les microémulsions. La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de la C,N-diphénylnitron (DPN) sur l'acrylonitrile (ACN) a été utilisée comme réaction modèle dans notre étude. Nous avons choisi 4 systèmes de microémulsions à savoir : **Système I** : Eau/ Toluène/ SDS /n-Butanol, **Système II** : Eau/ Toluène/ CTAB /n-Butanol, **Système III**: Eau/ ACN/ SDS /n-Butanol et **Système IV** : Eau/ ACN/ CTAB /n-Butanol en plus du **toluène** comme milieu classique. Ces systèmes ont été choisis dans le but d'étudier l'effet de la nature des microémulsions selon le type du tensioactif, cationique ou anionique et la nature de la phase huileuse.

Les résultats ont montré que l'utilisation des systèmes à base de tensioactif cationique donne de meilleurs résultats que ceux à base de tensioactif anionique.

D'autre part, les microémulsions riches en eau donnent une meilleure réactivité. En effet, l'application du principe de l'économie moléculaire a montré une accélération de trois à six fois plus importante que le milieu classique.

Summary:

The reaction of 1,3-dipolar cycloaddition is one of the main methods used to obtain five-member heterocyclic rings. Several studies have tried to improve this reaction by carrying it in aqueous organized medias.

In our work, we are interested in the synthesis of isoxazolidines in microemulsions. The 1,3-dipolar cycloaddition reaction of C,N-diphenylnitron (DPN) and acrylonitrile (CAN) has been used as model reaction type in our study. Four specific microemulsion systems: System I: Water / Toluene / SDS / n-butanol, System II : Water / Toluene / CTAB / n-butanol, System III : Water / ACN / SDS / n-Butanol . System IV / ACN / CTAB / n-Butanol Water and toluene as classical system have been used in order to make a comparative study on the effect of the type of microemulsion, the cationic and anionic nature of the surfactant and the effect of the nature of the oil phase. The results showed that the use of system -based cationic surfactant gave better results than the anionic one.

On the other hand, rich in water microemulsion provide better responsiveness. The use of molecular economy principle showed a significant acceleration comparing to the conventional medium.

ملخص:

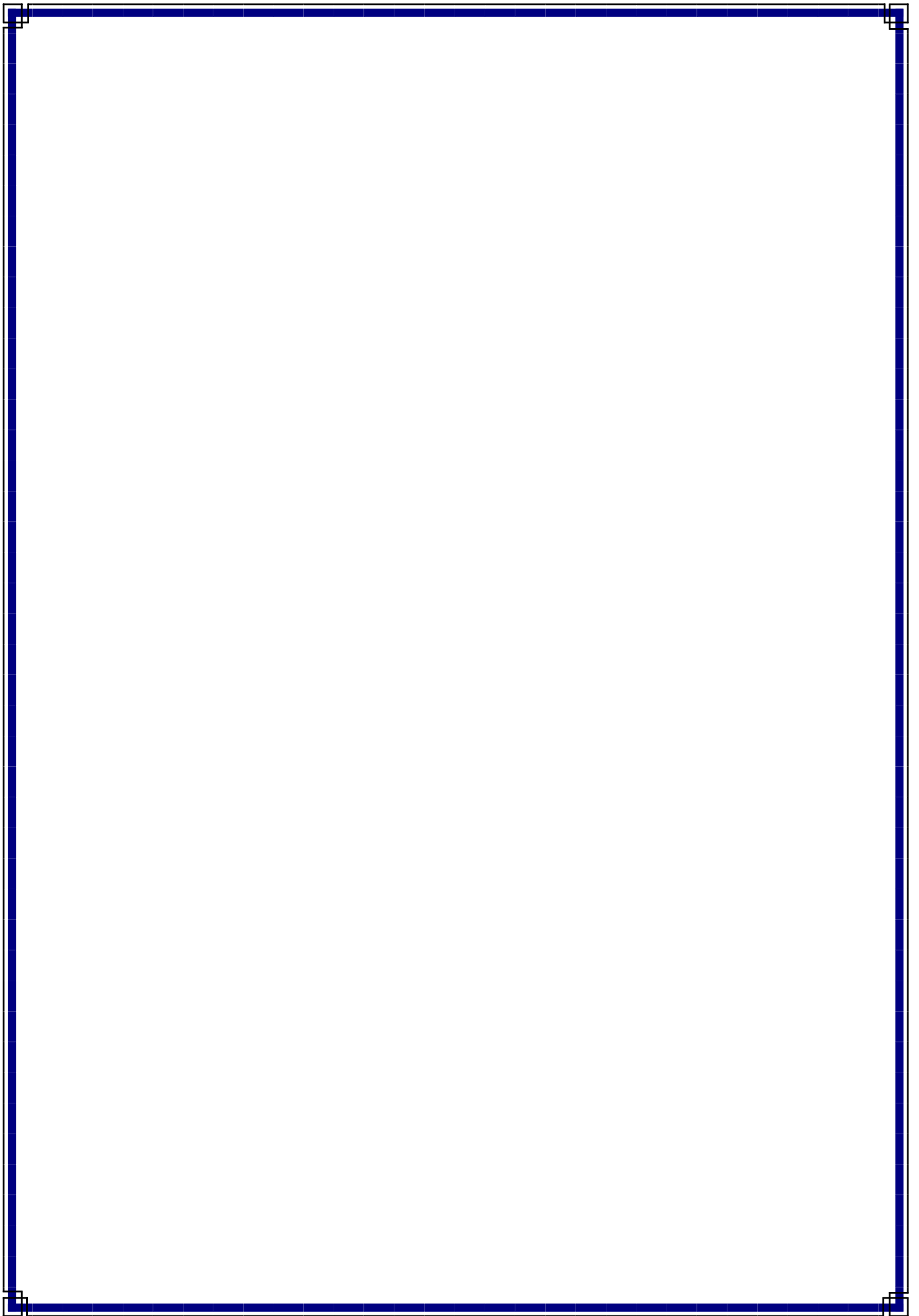
تعدّ الإضافة الحلقية 1,3 ثنائية القطب من أهمّ الطرق للحصول على الحلقات الخماسية. كثير من الدراسات حاولت تحسين هذا التفاعل وذلك بتحقيقه في وسط مائي منظم.

يتمحور عملنا هذا حول اصطناع الايزوكسازوليدين في المستحلبات المجهريّة, عن طريق الإضافة الحلقية ثنائية القطب وذلك بتفاعل كل من ACN و DPN, لذلك اخترنا التفاعل في أربعة أنظمة من المستحلبات المجهريّة هي:

النظام الأول: Eau/ Toluène/ SDS /n-Butanol, النظام الثاني: Eau/ Toluène/ CTAB /n-Butanol, النظام الثالث:

Eau/ ACN/ SDS /n-Butanol, النظام الرابع: Eau/ ACN/ CTAB /n-Butanol, بالإضافة الى النظام الكلاسيكي.

هذه الأنظمة اختيرت من اجل إظهار تأثير المستحلبات المجهريّة و هذا حسب طبيعة المؤثر السطحي الموجبة او السالبة, بالإضافة الى تأثير طبيعة الطور الزيتي. اظهرت النتائج ان الانظمة التي تحتوي على المؤثر السطحي الكاثيوني أعطت نتائج أحسن بكثير من التي تحتوي على المؤثر السطحي الأنبيوني. من جهة اخرى, إنّ المستحلبات المجهريّة الغنية بالماء اعطت نتائج احسن من المستحلبات المجهريّة الغنية بالزيت, حيث بتطبيق مبدأ الاقتصاد الجزئي اثبت تنشيط كبير و ذلك من 3 الى 6 مرات احسن من النظام الكلاسيكي.



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHPITRE I

GENERALITE SUR LA CYCLOADDITION 1-3 DIPOLAIRE

I.1-Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire	1
I.2-Régiosélectivité de la cycloaddition 1,3 dipolaire.....	2
I.3-Stérosélectivité de la réaction 1,3 dipolaire	3

CHPITRE II

LES REACTIONS ORGANIQUES DANS LES MICROEMULSIONS

II.1-Introduction	5
II.2-Les microémulsions :	5
II.3-Domaine d'existence des microémulsions	6
II.4- Solubilisation dans un milieu organisé :	6
II.5-Stabilité des microémulsions	8
II.5.1-Influence de la concentration en tensioactif	8
II.5.2-Influence du cotensioactif	8
II.5.3-Influence de la température	9
II.5.4-Influence de la salinité	9
II.6-Application des microemulsions	9
II.6.1-La récupération assiste du pétrole	9
II.6.2-Produits pharmaceutique	9
II.7-Domaine de réactivité	10
II.7.1-Réaction d'isomérisation photochimique	10
II.7.2-Amidation des oléfines	10
II.7.3-Réaction de cycloaddition dans les microémulsions	11

SOMMAIRE

CHPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1- Effet de la microémulsion	12
III.2- Effet de la zone du diagramme de phase	16
III.3- Effet de la nature du tensioactif	19
III.4 - Effet de la phase huileuse	22

CHPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1-Appareillages et produits	27
IV.1.1- Appareils	27
IV.1.2- Produits	27
IV.2- Réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire dans les microémulsions	27
IV.3- Elaboration des courbes d'étalonnages	28

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire, consiste en l'étude de la cinétique de la réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire entre la C, N-diphényle nitroène et l'acrylonitrile dans la microémulsion.

Le suivi cinétique de la réaction en milieu classique a donné une constante de vitesse égale à 0.0018. On obtient de meilleurs résultats en utilisant la microémulsion à base de toluène et du CTAB (0.0019 dans la microémulsion riche en huile et 0.0023 dans la microémulsion riche en eau).

Cette étude a montré aussi que l'utilisation du SDS comme tensioactif anionique n'améliore pas les résultats puisque on obtient des constantes de vitesse égales à 0.0012 dans la zone riche en huile et 0.0013 dans la zone riche en eau.

Le principe de l'économie moléculaire ou nous avons utilisé l'acrylonitrile comme réactif et phase huileuse a conduit à une accélération de la réaction de 6 fois par rapport au milieu classique. Cela a été attribué à l'augmentation du rapport molaire DPN/ACN par rapport aux microémulsions à base de toluène (il passe de 1/20 à 1/40 pour les microémulsions riches en eau et à 1/130 pour les microémulsions riches en huile)

Aussi, dans tous les systèmes étudiés, les microémulsions riches en eau donnent de meilleurs résultats ; ceci pourrait être expliqué par la concentration des réactifs dans les microgouttelettes hydrophobe.

L'étude de la régio et la Stérioselectivité de la réaction dans ces milieux qu'on pense plus intéressante seront le sujet d'une étude ultérieure.

II.1-Introduction :

Les milieux organisés sont des systèmes qui associent les avantages des milieux homogènes (à l'échelle macroscopique) à ceux des milieux hétérogènes (à l'échelle microscopique).

L'utilisation des systèmes moléculaires organisés (SMO) comme milieux réactionnels, permet de réaliser de nombreuses réactions de synthèse, en profitant des qualités particulières de ces systèmes : solubilisation de substances normalement insolubles dans la phase continue des SMO, localisation des réactifs et des produits, orientation sélective, stabilisation des différentes entités lors des étapes réactionnelles, *etc.* Il en résulte des réactions rapides, sélectives, permettant d'obtenir des produits en quantités préparatives ou d'étudier les mécanismes de leur formation [8]. L'étude de la réaction organique en milieu organisé donne des renseignements sur la structure et les propriétés dynamiques des microémulsions.

II.2-Les microémulsions :

Une microémulsion est constituée de deux liquides insolubles l'un dans l'autre (un solvant polaire tel que l'eau et un solvant apolaire telle qu'une huile) et souvent d'un mélange constitué d'un tensioactif et d'un cotensioactif (CoTA). Les microémulsions sont des systèmes très intéressants, de structures thermodynamiquement stables et transparentes, formées sans apport d'énergies significatives. Les microdomaines ne sont pas nécessairement sphériques et sont de petites dimensions, entre 10 et 100 nm. Ces mélanges sont à l'échelle macroscopique homogène et transparente, et à l'échelle microscopique, ils sont formés de domaines d'eau et de domaines d'huile, séparés par une monocouche (film) de molécules amphiphiles permettant la coexistence de ces deux liquides immiscibles [9].

Les microémulsions les plus rencontrées sont représentées dans la figure II-1:

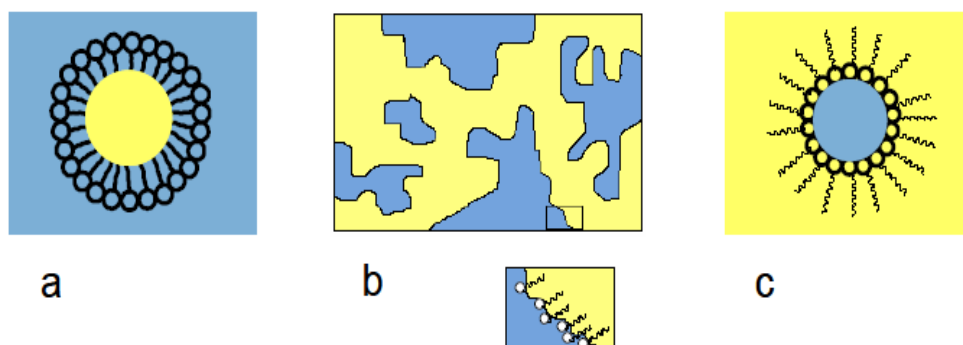


Figure II-1 : Représentation schématique des trois structures de microémulsions les plus communément rencontrées. a) microémulsions directes huile dans eau ; b) phase bicontinu ; c) microémulsions inverses eau dans huile

Il y a trois raisons essentielles pour les quelles les microemulsions ont suxité un grand intérêt vert 1975 tant sur le plan industriel que fondamental :

- 1- existence de tensions interfaciales ultrabasses.
- 2- pouvoir solubilisant apparent élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles.
- 3- présence de microdomaines aqueux ou huileux.

II.3-Domaine d'existence des microémulsions :

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : (1) La température qui joue un rôle particulièrement important, et (2) La pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés [10].

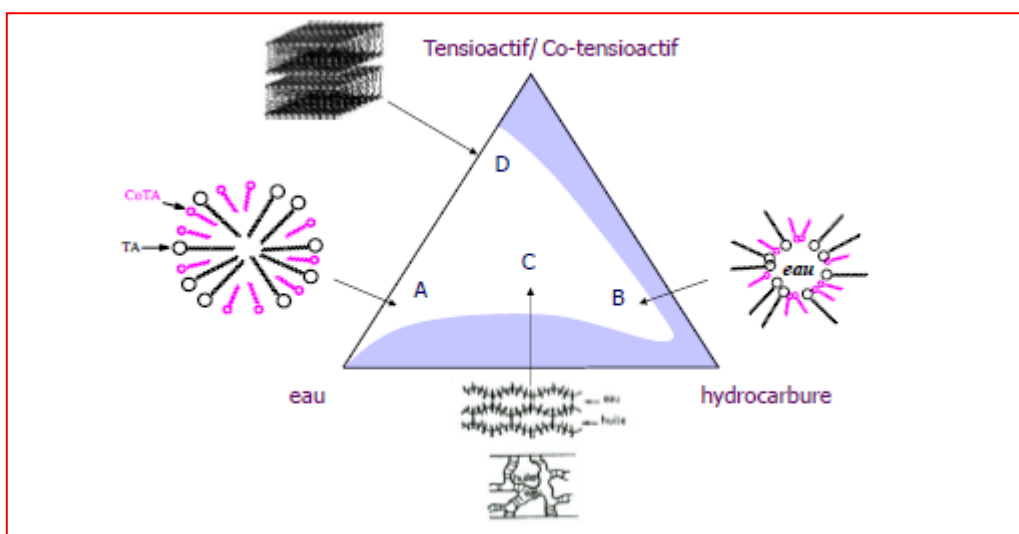


figure II-2: Exemple d'un diagramme de phase eau / tensioactif – cotensioactif / huile.

Dans la région riche en eau, il se forme préférentiellement des microémulsions directes (huile dans l'eau) (zone A), alors que dans la région du diagramme riche en huile, se forment plutôt des microémulsions inverses (zone B). Dans la région (C), différentes structures ont été proposées : cristaux liquides, gels, phases lamellaires ou structures bicontinues. Cette dernière peut être décrite comme un réseau de canaux d'huile et d'eau, produit par la coalescence des microémulsions directes et inverses. En augmentant la quantité de tensioactif, on peut arriver jusqu'à la formation de phases lamellaires (région D) [11].

II.4- Solubilisation dans un milieu organisé :

Quand on ajoute à une solution micellaire, un troisième composant tel qu'un alcool ou un hydrocarbure, l'étude de la solubilisation en milieu organisé est liée avec la structure et les propriétés des microémulsions [12].

En dessous de la CMC, On observe que la solubilité de l'additif est pratiquement la même que dans l'eau pure. Par contre, au-dessus de la CMC, Il ya en général une

augmentation de solubilisation de l'additif qui peut, dans certains cas, atteindre des valeurs considérables. La grande majorité des auteurs [13] font la différence entre quatre types de solubilisation suivant la nature de l'additif.

a) Dans le cas de composés non-polaires, tels que les hydrocarbures ou les huiles, la solubilisation se réalise à l'intérieur (lipophile) des micelles (Figure II-3-a). Ces dernières peuvent alors se dilater jusqu'à devenir des micro-gouttes de plusieurs centaines d'Angströms, recouvertes d'une couche de surfactifs. Ces structures se définissent comme des "microémulsions", elles peuvent solubiliser une quantité considérable d'huile [15].

b) Le deuxième type de solubilisation concerne les additifs amphiphiles, comme les alcools. Dans ce cas, il s'agit d'une co-micellisation, c'est-à-dire de la formation de micelles mixtes contenant les deux amphiphiles (Figure II-3-b). D'une certaine façon on peut dire que l'alcool se comporte comme un co-surfactif. Dans certains cas, la co-micellisation produit des micelles avec un grand pouvoir de solubilisation [15].

c) Le troisième type de solubilisation correspond aux additifs insolubles tant dans l'eau qu'à l'intérieur lipophile des micelles. Il semble qu'ils s'adsorbent à la surface des micelles (Figure II-3-c). Ce type de solubilisation s'apparente aux phénomènes de dépôt de particules organiques ou colloïdales à la surface des gouttes d'une macroémulsion [15].

d) Le dernier type de solubilisation est caractéristique des micelles de surfactifs nonioniques dont l'hydrophile H consiste en une ou plusieurs chaînes de poly-oxy-d'éthylène (Figure II-3-d). Il semblerait, que certains composés organiques puissent être emprisonnés dans ces chaînes hydrophiles, lesquelles peuvent atteindre plusieurs dizaines d'unités d'oxyde d'éthylène et donc agir comme agents pseudo-chélatants [14].

Dans les quatre cas cités, on peut facilement vérifier qu'il s'agit d'une solubilisation micellaire en réalisant une dilution de la solution. Quand la concentration de surfactif décroît en dessous de la CMC, la disparition des micelles libère les additifs que ces dernières solubilisait, ce qui produit une séparation de phase qui se traduit par une turbidité ou une précipitation [15].

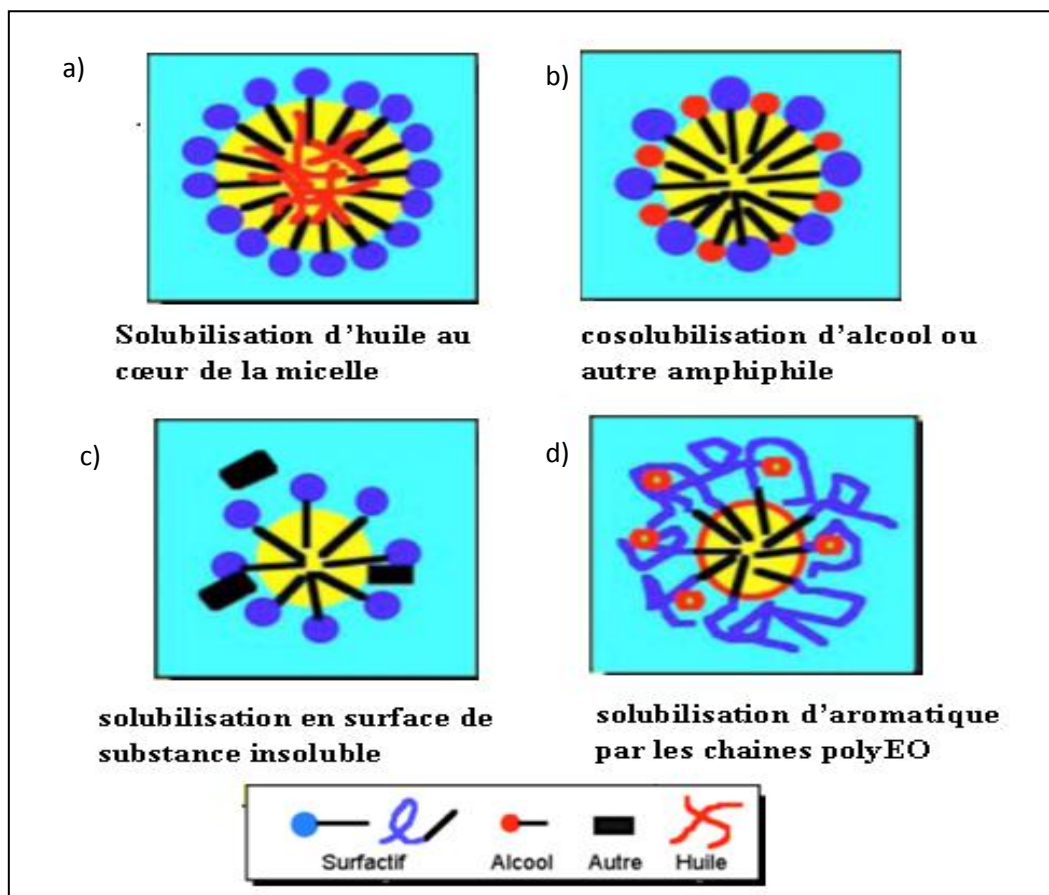


Figure II-3 : Différents types de solubilisation micellaire.

- a) Solubilisation d'huile à l'intérieur de la micelle.
- b) Co-solubilisation d'alcool ou autre amphiphile.
- c) Solubilisation d'une substance insoluble à la surface.
- d) Solubilisation par chaînes poly-oxyde d'éthylène.

II.5-Stabilité des microémulsions :

Plusieurs paramètres jouent sur la stabilité des microémulsions on site :

II.5.1-Influence de la concentration en tensioactif :

Pour des solutions diluées et au voisinage de la CMC les micelles ont des formes sensiblement sphériques, et la dispersité est faible. Lorsque la concentration en TA augmente, la taille des micelles croît, car l'énergie diminue avec la courbure des agrégats [16-17]. Pour des concentrations nettement supérieures à la CMC les micelles doivent être quasi-sphériques et des agrégats cylindriques peuvent se former.

II.5.2-Influence du cotensioactif :

Le cotensioactif est une molécule non ionique associée au tensioactif ionique. Dans la plupart des cas, on utilise un alcool, mais les amines ou des acides organique peuvent jouer le même rôle .le cotensioactif doit être un peu soluble dans l'eau et ne doit dissoudre qu'une très faible proportion de tensioactif.

Les cotensioactifs possèdent trois rôles essentiels :

1-ils permettent d'obtenir des tensions interfaciales ultra basses. 2-Introduisent des possibilités dans les structures en jouant sur la courbure de l'interface, s'il est disposé de manière appropriée. Et Améliorent la fluidité du film interfaciale, formé par le tensioactif.car un film interfaciale regide aide à la stabilité d'une microémulsion [18].

II.5.3-Influence de la température :

La température influence le comportement des microémulsions, l'élévation de la température tend à diminuer la tension interfaciale, donc à favoriser la dispersion du fait de l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules. La solubilité des agents tensioactifs dans l'eau augmente lentement avec la température, mais à partir de la température de Kraft, cette solubilité augmente rapidement du fait de l'arrangement des molécules en micelles [19].

La température influe sur le domaine d'existence de la microémulsion selon le type de tensioactif utilisé.

S'il s'agit d'un tensioactif ionique, la stabilité de la microémulsion est bonne dans un large domaine de température, et de concentration.

Par contre s'il s'agit d'un tensioactif non ionique, il faut prendre en considération le point de trouble, et la température d'inversion de phase qui modifie l'allure des diagrammes ternaires et le domaine d'existences des microémulsions [20].

II.5.4-Influence de la salinité :

Le principal intérêt des microémulsions est d'associer deux milieux de polarité très différents ; il a été établi que les sels et le cotensioactif jouait un rôle similaire.

Une augmentation du domaine d'existence des microémulsions est observée avec un faible ajout de sel (diminution des interactions entre les particules) puis lorsque la proportion de sel devient trop importante, les molécules de tensioactif deviennent moins ionisées et les forces électronique deviennent faibles ; le domaine d'existence de microémulsions diminue [21].

II.6-Application des microemulsions :

Plusieurs domaines d'application ont vue naissance parmi eux on cite :

II.6.1-La récupération assiste du pétrole :

L'injection d'une microémulsion dans un gisement pétrolifère permet d'abaisser la tension interfaciale (huile-liquide) et d'arracher le pétrole emprisonné dans les capillaires rocheux.

II.6.2-Produits pharmaceutique :

Les biotechnologues conditionnent les médicaments dans des microcapsules faites de polymères ou de double films tensioactifs, celles-ci deviennent perméables sous l'effet d'un changement d'acidité ou température [22].

II.7-Domaine de réactivité :

De nombreuses études de réactivité en microémulsion ont été décrites dans la littérature. ces microemulsions ont été utilisé pour améliorer le rendement de certaines réactions. et utilisées comme des milieux réactionnels pour des réactions photochimiques, et de polymérisation. Ce qui permet d'obtenir des résultats différents comparés à ceux obtenus en solvant organique et en phase continue.

II.7.1-Réaction d'isomérisation photochimique :

On cite l'exemple de la réaction d'isomérisation photochimique d'éther d'oxime réalisée dans la microémulsion : eau, n-butanol, benzène, SDS. Ce milieu a permis de montrer le caractère interfacial du processus [23].

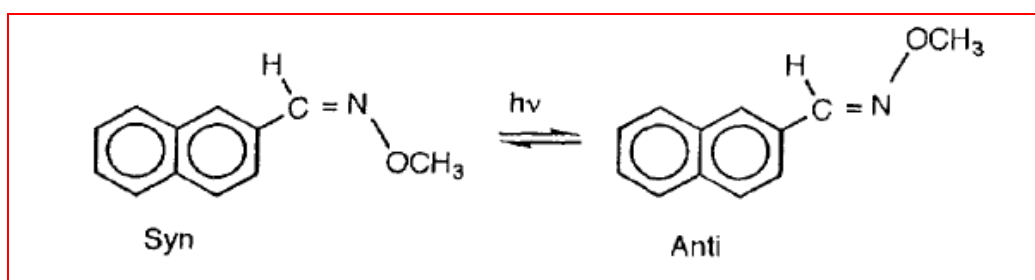
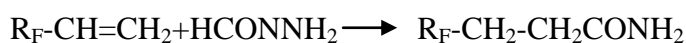


Figure II-4 : Réaction d'isomérisation photochimique d'éther d'oxime.

II.7.2-Amidation des oléfines :

La réaction d'amidation des oléfines a été faite pour une application pratique du principe de l'économie moléculaire. En effet, le formamide est lui-même un réactif dans certaines réactions, comme, par exemple, l'amidation des oléfines. Si celles-ci sont retenues comme substrat organique

de la réaction et en même temps constituant de la microémulsion, il devient possible de réaliser simplement l'amidation photochimique, ou par radiolyse, des oléfines fluorées :



Il est possible de profiter de ces organisations pour réaliser des réactions de sélectivité différente. Ainsi avec les oléfines mixtes du type: $RF-CH_2-CH=CH-R_H$, deux produits de photoamidation peuvent être obtenus :



En microémulsion, le rendement global atteint 94 % alors qu'il n'est que de 64 % dans le butan-1-ol [23].

II.7.3-Réaction de cycloaddition dans les microémulsions :

L'étude cinétique de la réaction de 1,3-Cycloaddition de l'oxyde Benzonitrile vis à vis de *N* - Ethylmaleimide a reçu un grand intérêt dans les microémulsions: AOT/isooctane/ eau à 25°C. Les résultats ont montré un rendement 150 et 35 fois plus important que dans l'isooctane et l'eau pure [24].

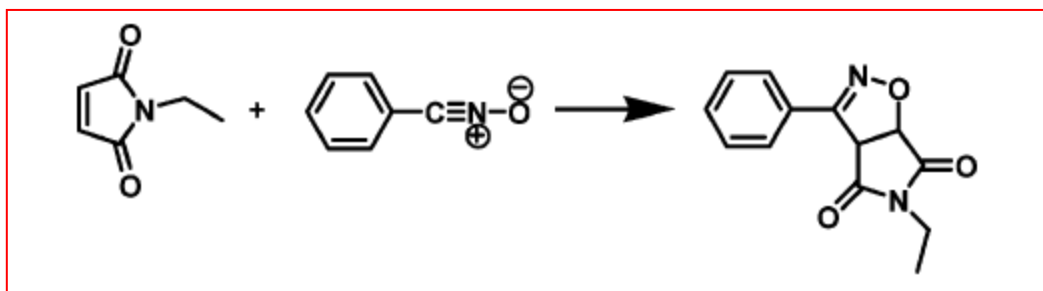


Figure II-5 : Mécanisme concerté de cycloaddition 1-3 entre l'oxyde de benzonitrile et le *N*-Ethylmaleimide.

La réaction de Diels-Alder entre *N* - ethylmaleimide et cyclopentadiene a été étudiée dans la microémulsion eau/AOT/isooctane. La réaction a lieu simultanément dans le milieu continu et à l'interface de microémulsion, Le rendement de la réaction est avérée plus important que celui obtenu en isooctane pur [25].

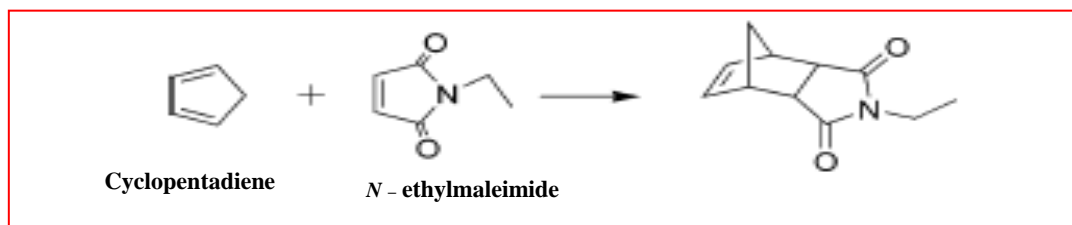


Figure II-6 : Réaction de Diels- Alder entre *N* - ethylmaleimide et cyclopentadiene.

NOTATIONS ET ABREVIATIONS

ACN : Acrylonitrile.

AOT : Abréviation commerciale de bis (2ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium.

CTAB : Bromure de Cetyltrimethylammonium.

CoTA : Cotensioactif.

CMC : Concentration micellaire critique.

DPN : C, N diphénylnitrone.

E/H : eau dans huile.

GEA : groupement électro-attracteur.

GED : groupement électro-donneur.

H/E : huile dans l'eau.

HOMO: Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (*Highest Occupied Molecular Orbital*).

LUMO :Orbitale moléculaire libre la plus basse en énergie (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

OMF : les orbitales moléculaires frontières.

SDS : Dodécylbenzene Sulfonate de Sodium.

SMO : système moléculaire organisé.

TA : tensioactif.

UV : ultraviolet.

I.1-Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire :

Bien que le premier 1,3 –dipôle fut découvert en 1883 par le chimiste allemand Curtius, c'est Büchner qui a réalisé la première réaction de cycloaddition-1,3 dipolaire [1]. Depuis cette première utilisation, les réactions de cycloadditions 1,3-dipolaires sont largement employées dans la synthèse d'hétérocycles à cinq chaînons [2].

Les réactions de cycloadditions 1,3-dipolaire consiste en l'addition d'un dipôle-1,3 sur un système insaturé appelé dipolarophile conduisant à la formation d'un cycloadduit. En 1963, Huisgen définit les réactions de cycloadditions 1,3-dipolaire en tant que processus durant lesquels deux liaisons π sont transformées en liaisons σ par réaction concertée entre un dipôle et un dipolarophile [3].

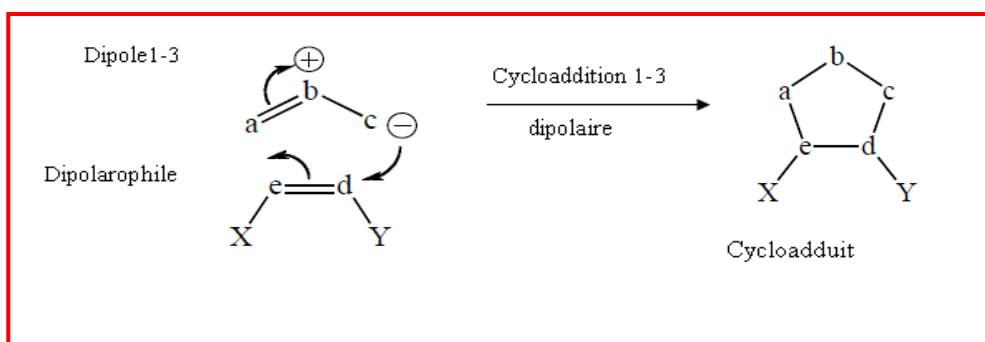


Figure I-1 : Cycloaddition 1-3-dipolaire: principe générale.

La cycloaddition 1, 3-dipolaire entre dipôles-1,3 et alcènes ou alcynes implique 4 électrons π du dipôle et 2 électrons π du dipolarophile. Si la réaction se produit selon un mécanisme concerté, celle-ci est thermiquement permise selon l'approche [$\pi 4S + \pi 2S$] décrite par les règles de Woodward-Hoffmann [4].

L'état de transition de la réaction concertée est contrôlé par les orbitales moléculaires frontières (OMF) des substrats. La LUMO dipôle peut interagir avec l'HOMO alcène et vice versa. Sustman a classé les cycloadditions 1, 3-dipolaires en trois types, sur la base des rapports des énergies des OMF entre le dipôle et l'alcène [5].

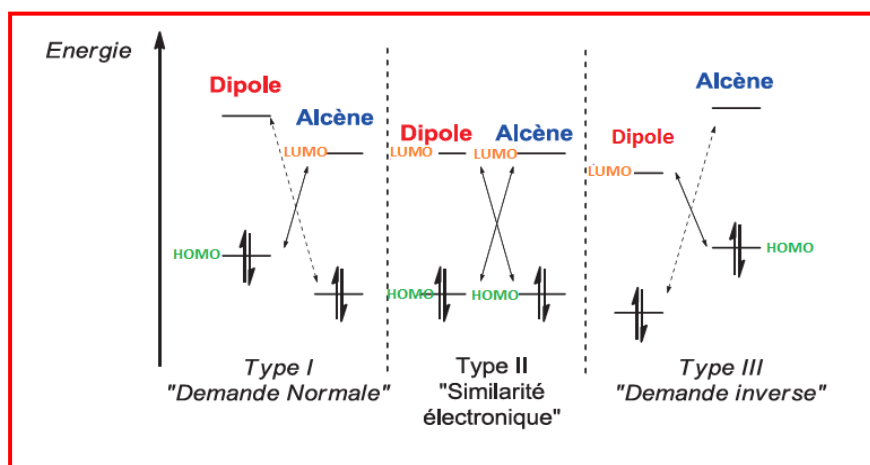


Figure I-2 : Classement de Sustman de la réaction de cycloaddition 1, 3-dipolaire.

Pour les cycloaddition 1,3-dipolaire de « type I » l'interaction prédominante fait intervenir la HOMO dipôle avec la LUMO alcène. Pour les cycloaddition 1,3-dipolaire de « type II » la similarité entre l'écart d'énergie HOMO dipôle –LUMO dipolarophile et HOMO dipolarophile –LUMO dipôle implique que ces deux interactions HOMO-LUMO sont importantes. Pour les cycloaddition 1,3-dipolaire de « type III », il y a interaction prédominante des OMF entre la LUMO dipôle et la HOMO dipolarophile [6].

I.2-Régiosélectivité de la cycloaddition 1,3 dipolaire :

Sustman [7] a été le premier à appliquer le concept des orbitales frontières à la réactivité dans cycloaddition 1, 3-dipolaire. Les résultats de cette longue étude expliquent de façon satisfaisante les données accumulées par Huisgen en termes de réactivité et de régiosélectivité. A partir de valeurs des coefficients mentionnées précédemment, la régiosélectivité de la plupart des réactions de cycloadditions dipolaires peut être rationalisée par la figure I-3. Une interaction d'orbitale frontière favorise généralement l'un des régioisomères suivants [6].

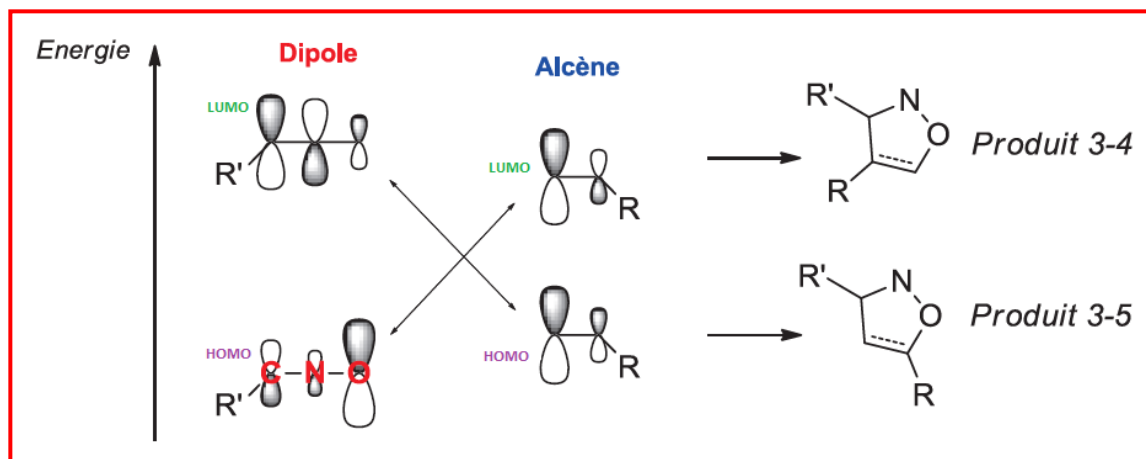


Figure I-3 : Régiosélectivité des réactions de cycloaddition dipolaire.

Le plus grand coefficient de LUMO est sur le carbone. Pour les alcènes, les plus grands coefficients pour les HOMO et LUMO sont sur la position C-terminale non substituée. Si une des interactions prédomine les prédictions sont simples. La situation est un peu plus compliquée par le fait que l'écart entre HOMO et LUMO pour 1,3-dipôles est relativement faible, et par conséquent deux interactions peuvent être importantes.

De plus, il y a plusieurs effets qui interviennent pour diriger la régiosélectivité d'une cycloaddition 1,3-dipolaire. Pour la prédiction, il faut prendre en compte les effets électroniques bien que les effets stériques soient souvent dominants.

Pour la cycloaddition avec des alcènes comportant un groupement électro-donneur (GED, e.g. éthers vinyliques), la formation du produit est favorisée à la fois par les effets stériques et par les effets électroniques.

Pour la cycloaddition avec des alcènes comportant un groupement électro-attracteur (GEA, e.g. aldéhydes α,β -insaturés), la situation est plus compliquée car les effets stériques et électroniques sont contraires bien que l'effet stérique joue un rôle déterminant [6].

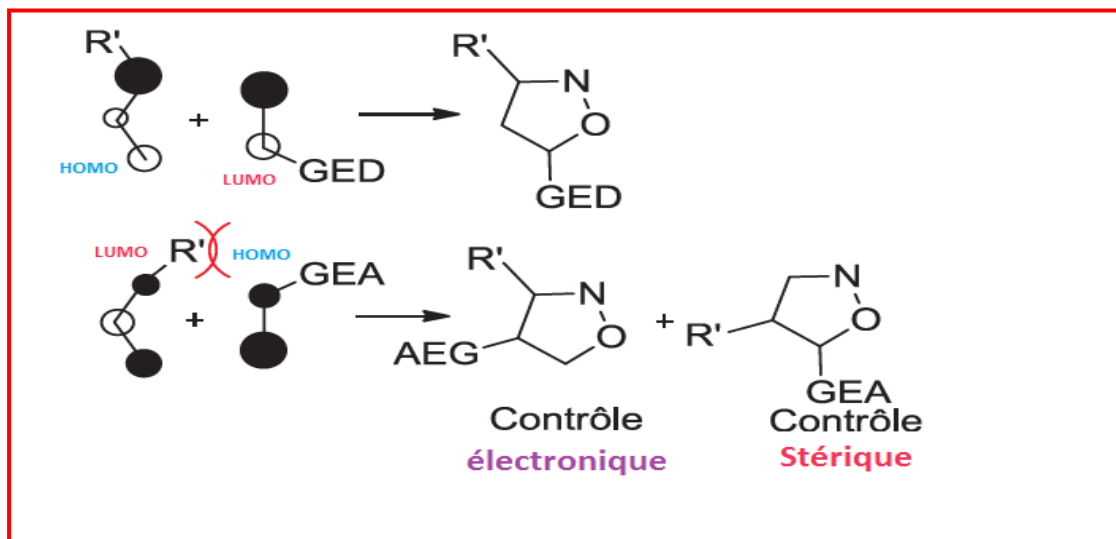


Figure I-4 : Impact de l'effet stérique et électronique sur la régiosélectivité de la cycloaddition dipolaire.

I.3-Stéréosélectivité de la réaction 1,3 dipolaire :

Dans les cycloadditions dipolaires ou la nitronne peut subir une interconversion Z/E, la sélectivité *endo/exo* n'est qu'un des deux paramètres stéréochimiques déterminant la sélectivité *cis/trans*. D'une manière générale, la cycloaddition entre une nitronne et un alcène monosubstitué peut conduire aux 4 stéréoisomères possibles par la création de deux centres stéréogènes. Ces approches correspondent aux deux types de stéréosélective de la 1,3-cycloaddition : la sélectivité *endo/exo* et la sélectivité faciale α/β . Le nombre de situations stéréochimiques possibles est double si la nitronne existe dans un équilibre entre deux isomères Z et E. En effet dans ce cas, l'adduit *trans* issu d'une approche *endo* par la face α de la nitronne Z peut également provenir d'une approche *exo* par la face β de la nitronne E [6].

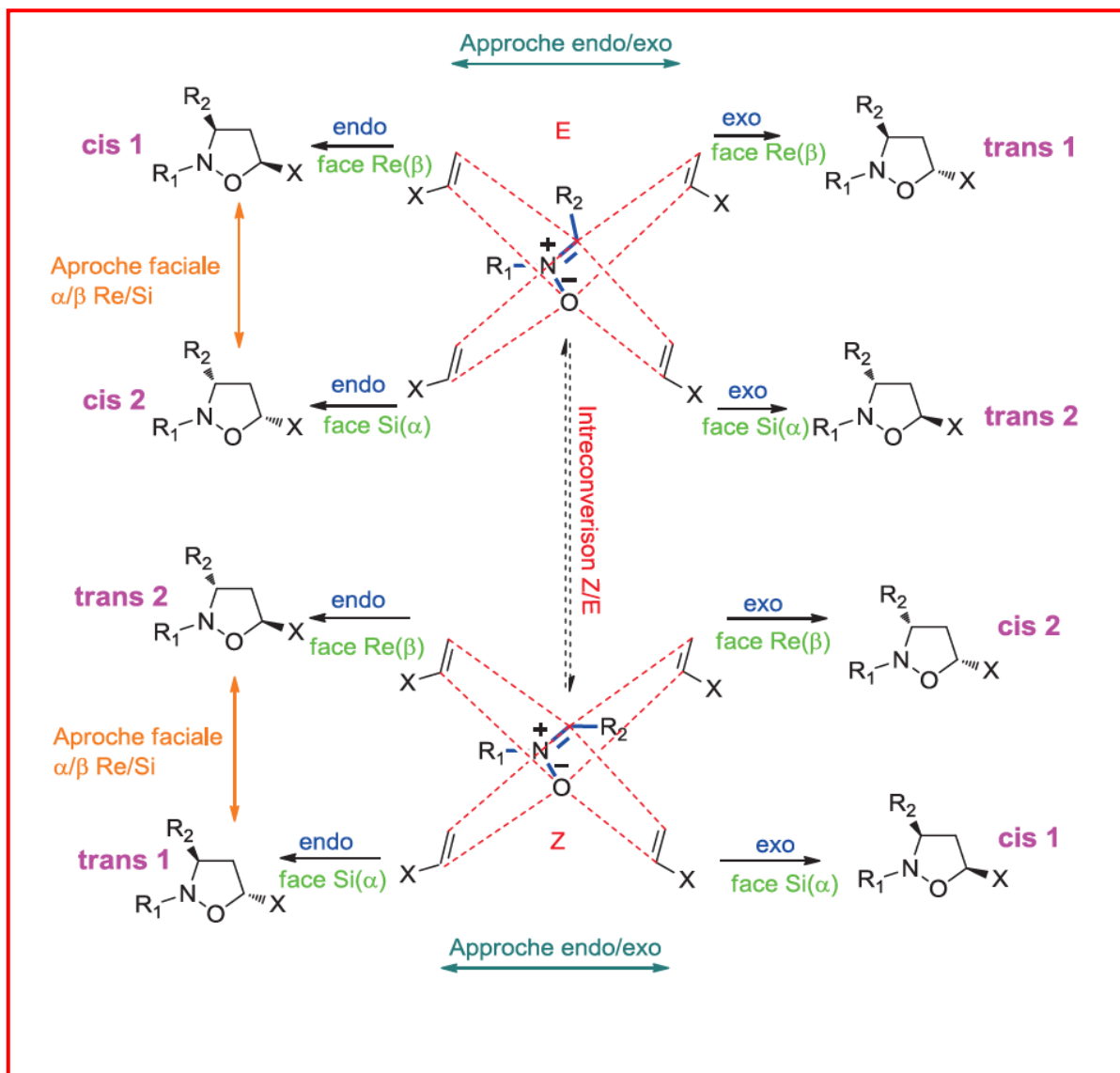


Figure I-5 : Stéréosélectivité de la cycloaddition dipolaire.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Cycloaddition 1-3-dipolaire: principe générale.	1
Figure I-2 : classement de Sustman de la réaction de cycloaddition 1, 3-dipolaire.	1
Figure I-3 : régiosélectivité des réactions de cycloadditions dipolaires.	2
Figure I-4 : impact de l'effet stérique et électronique sur la régiosélectivité de cycloadditions dipolaires.	3
Figure I-5 : Stéréosélectivité de cycloaddition dipolaires.	4
Figure II-1 : Représentation schématique des trois structures de microémulsions les plus communément rencontrées.	5
Figure II-2: Exemple d'un diagramme de phase eau / tensioactif – cotensioactif / huile.	6
Figure II-3 : Les différents types de solubilisation micellaire.	8
Figure II-4 : Réaction d'isomérisation photochimique d'éther d'oxime.	10
Figure II-5 : Mécanisme concerté de cycloaddition 1-3 entre l'oxyde de benzonitrile et le N-Ethylmaleimide.	11
Figure II-6 : la réaction de Diels- Alder entre N - ethylmaleimide et cyclopentadiène.	11
Figure III-1 : Mécanisme de la réaction de cycloaddition des nitrones sur l'ACN.	12
Figure III-2: Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels : DPN-microémulsion B du système I en (a), et DPN-Toluène en(b), à 25°C.	13
Figure III-3 : Démonstration graphique d'une réaction d'ordre 1...	15
Figure III-4: la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps de la réaction à 25°C dans le milieu classique (toluène) dans (a) et de la microémulsion IB riche en huile dans (b)	15
Figure III-5: Illustration des sites de fixation des nitrones et de l'ACN dans : (a) une microémulsion inversée IB et (b) milieu classique	16
Figure III-6 : Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels IA, à 25°C	17
Figure III-7: la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps de la microémulsion IA riche en eau.	18
Figure III-8 : Illustration des sites de fixation des nitrones et de l'ACN dans : (a) une microémulsion normale IA et (b) une microémulsion inversée IB.	19
Figure III-9 : Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels (a)IIA et (b) IIB, à 25°C	20

LISTE DES FIGURES

Figure III-10: la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps des microémulsions (d) IIA et (e) IIB, à 25°C... ..	21
Figure III-11 : Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels (a) IIIA, (b) IVA et (C) IIIB, à 25°C.....	23
Figure III-12: Evolution du spectre UV au cours du temps du mélange réactionnel IVB à 25°C	24
Figure III-13: la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps de la microémulsion (f) IIIA, la microémulsion (g) IVA, la microémulsion (h) IIB et de la microémulsion (i) IVB	25

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°1: Composition massique (en %) de la microémulsion B du système I.....	12
Tableau N°2 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans le toluène (classique) et dans la microémulsion IB du système I à 25°C.....	14
Tableau N°3 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des variations de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps des mélanges DPN dans le toluène (classique) et dans la microémulsion IB du système I à 25°C.....	16
Tableau N°4: Composition massique (en %) de la microémulsion IA	17
Tableau N°5 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans la microémulsion A du système I à 25°C.	17
Tableau N°6 : La valeur de constante de vitesse et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans la microémulsion A du système I, système IB et système classique à 25°C.	18
Tableau N°7 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans les microémulsions IIB et IIA du système II à 25°C.....	20
Tableau N°8: Constante de vitesse et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans la microémulsion IA, IB, IIA, IIB, et le système classique à 25°C.	21
Tableau N°9 : La valeur de constante de vitesse et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans les systèmes IB, IIB, IIIB,IVB,IA, IIA, IIIA, IVA et le système classique(toluène) à 25°C.	25
Tableau N°10 : Produits utilisés ainsi que leurs origines et degré de pureté.....	27
Tableau N°11: représente la composition de chaque microémulsion.....	28

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863 et références citées.
- [2]: a) R. Huisgen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 3431.
- b) R. Huisgen, *1,3-Dipolar cycloaddition chemistry*, Ed. A. Padwa, J. Wiley, New York, **1984**, 1.
- c) W. Carruthers, *Cycloaddition reactions in organic synthesis*, Tetrahedron Org. Chem. Series, Pergamon Press, Oxford, **1990**, 8, 269.
- [3]: a) Pour une revue sur la cycloaddition 1,3-dipolaire : R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 10, 565.
- b) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 11, 633.
- [4]: Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Verlag Chemie: Weinheim, **1970**.
- [5]: a) Houk, K. N.; Sims, J.; Watts, C. R.; Luskus, L. J. *J. Am. Chem.Soc.* **1973**, 95, 7301. b) Houk, K. N.; Yamaguchi, K. In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A., Ed.; Wiley: New York, **1984**; Vol. 2, 407.
- c) Sustmann, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717. d) Sustmann, R. *Pure Appl. Chem.* **1974**, 40, 569.
- [6]: SHPAK-KRAIEVSKYI Pavlo, thèse de doctorat «Nouvelles méthodologies pour la synthèse asymétrique de peptides aldéhydiques β 3-C-terminaux et de dérivés d'acides amines disubstitués via hétérocycloaddition» page 39. université du Maine (2013).
- [7]: a) Sustmann R., *Pure Appl. Chem.*, **1974**, 40, 569 b) Sustmann R., *Tetrahedron Lett.*, 1971, 12, 27,17.
- [8]: Armand LATTES et Isabelle RICO-LATTES , «Communauté de molécules et réactivité dans les systèmes moléculaires organisés». 1997.
- [9]: M. J. Lawrence and G. D. Rees, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2000**, 45, 89-121.
- [10]: P.MILLET. (2009-2010). Diagramme de phase. *Suport de cours* , 4.
- [11]: Florence GAYET. (2008). thèse de doctorat "Agrégats moléculaires en liquides ioniques et réactivité dans ces milieux". *université de toulouse* , 41.

BIBLIOGRAPHIE

- [12]: R.I.Rusanov, J.colloid, Interface, science, vol.85, 157(1982).
- [13]: SHINODA K. Ed. [1967] *Solvent Properties of Surfactant Solutions*, Ch. 1 et 2, Marcel Dekker New York
- [14]: KANDORI K., Mc. GREEVY R., SCHECHTER [1989] *J. Colloid Interface Sci.*, **113**,583.
- [15]:Jean-Louis Salager, « Surfactifs en solution aqueuse ».page 18,19.université de Losande Venezuela (1993).
- [16]:S.S.BERR, M.J.COLEMAN, R.R.MARIOTT-JONES et J.C.JOHNSON, *J.phys.chem*, 90, 64,92. (1988).
- [17]: a-D.F.EVANS, B.W.NINHAN.*J.phys.chem*, 90, 226. (1986).
- b-D.F.EVANS,D.J.MITCHELL et B.W.NINNHAM,*J.phys.chem*,90,2817.(1986).
- [18] :S.LANGEVIN, «la recherche», vol16.721, 195.
- [19] :R.ZANA, microémulsions, *Hétérogenous chemistry review* 1,157(1994).
- [20] :OUAZIB.F, BENSEBAA .S, mémoire de fin d'étude. «Etude physico-chimique d'une série de tensioactifs».page 5, université de Blida(2002).
- [21] :A.M.BALLOCOQ, J.BIAIS, A.GELOT, P.LALANNE et B.LEMANCEAM ; *J.colloid, Interface. Sci*, 74,311. (1980).
- [22] : SOLTANI .Amel, TAMI. Radhia, Mémoire de fin d'étude .«Etude physicochimique et comportement de phase d'un mélange de tensioactif», université de Blida (2002).
- [23] : armand lattes, Isabelle RICO-LATTES. (1997). *Communauté de molécules et réactivité dans les systèmes moléculaires organisés. Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique etPhotochimique, Univercité PAUL Sabatier,Toulouse , 577,579.*
- [24]: J. B. F. N. Engberts, E. Fernandez, L. Garcia-Rio, and J. R. Leis ,AOT-Based Microemulsions Accelerate the 1,3-Cycloaddition of Benzonitrile Oxide to *N*-Ethylmaleimide ,*J. Org. Chem.*, vol 71, 2006.
- [25]: J. B. F. N. Engberts, E. Fernandez, L. Garcia-Rio, and J. R. Leis, Water in Oil Microemulsions as Reaction Media for a Diels-Alder reaction between *N*-Ethylmaleimide and Cyclopentadiene ,*J. Org. Chem, Vol. 71, No. 11, 2006.*

BIBLIOGRAPHIE

- [26]: VITON, F. Acides de Lewis chiraux Fe(II) et Ru(II). *Saint marcellin-Franced*, 120, 2002.
- [27]: P. S. Pandey, I. K. Pandey, *Tetrahedron Lett.*, **38**(41), 7237, (1997)
- [28]: Kahina Hamza, Abdelkader Touati, Ahmed Ait Yahia, Michel Baltas et Saad Moulay. Study of the Reactivity of Aromatic Nitrones Towards Acrylonitrile in Macroémulsions: A Green Chemistry. *Asian Journal of Chemistry* Vol. **22**, No. 2 (2010), 1231-1244
- [29]: A. Chatterjee, D. K. Maiti, et P. K. Bhattacharya, *Org. Lett.*, **5** (21), 3967, (2003)

Le but de ce travail est d'étudier la cinétique de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de la C, N diphénylnitronne vis-à-vis de l'ACN dans les microémulsions. Le mécanisme de cette réaction est donné dans le schéma suivant :

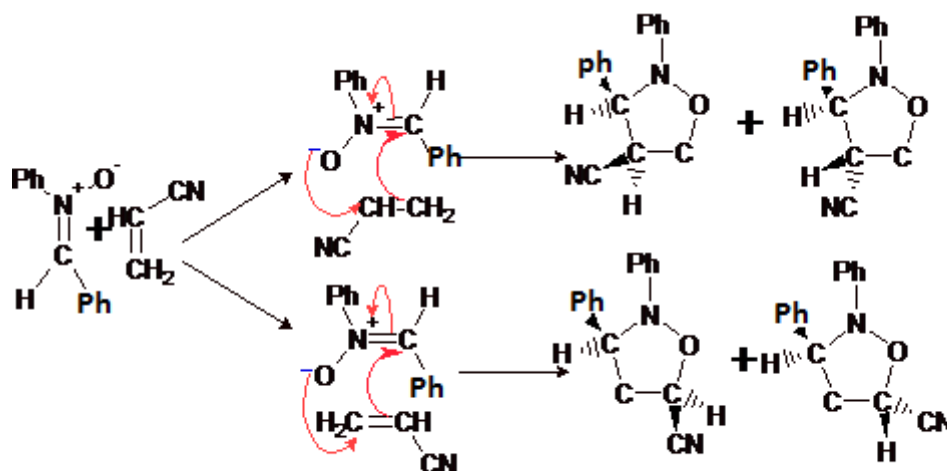


Figure III-1 : Mécanisme de la réaction de cycloaddition des nitrones sur l'ACN.

Nous avons étudié l'effet du type de la microémulsion, les effets de la zone du diagramme de phase, la nature cationique ou anionique du tensioactif, et l'effet de la nature de la phase huileuse sur la cinétique de cette réaction. Pour cela nous avons utilisés le n-butanol comme cotensioactif à un rapport fixe avec le tensioactif égal à 1/2. nous avons choisi le SDS comme tensioactif anionique et le CTAB comme tensioactif cationique. nous avons choisi le toluène comme huile et cela dans le but de se rapprocher le plus possible du milieu classique. Le toluène sera ensuite remplacée par l'ACN pour jouer, à la fois, le rôle de réactif et de constituant de la microémulsion. Les systèmes utilisés pour réaliser la réaction de cycloaddition sont les suivants :

Système I : Eau/ Toluène/ SDS /n-Butanol.

Système II : Eau/ Toluène/ CTAB /n-Butanol.

Système III: Eau/ ACN/ SDS /n-Butanol.

Système IV : Eau/ ACN/ CTAB /n-Butanol.

Milieu classique : toluène.

III.1- Effet de la microémulsion :

La première étape de notre étude, était de comparer la valeur de la constante de vitesse entre le milieu réactionnel classique (toluène) par rapport à la microémulsion. Nous avons utilisé en premier, la microémulsion riche en huile du système I. La composition massique (en %) de cette microémulsion est donnée dans le tableau N°1.

Tableau N°1: Composition massique en grammes de la microémulsion B du système I.

Constituant	toluène	eau	SDS	Butanol
Masse (g)	6,37	3	1,875	3,75

Nous avons tout d'abord préparé la microémulsion à la quelle nous avons ajouté la DPN. D'autre part, nous avons mélangé la DPN avec le toluène. Ces mélanges réactionnels ont été soumis à une agitation vigoureuse à 25°C et suivis par spectrophotométrie UV-Visible. La localisation des substrats dissous dans la microémulsion que ce soit, à l'intérieur des micelles ou à l'interface ne posera pas de problème lors de l'interprétation des spectres UV-Visible obtenus. L'évolution du spectre UV au cours du temps pour chaque mélange réactionnel est représentée dans la figure III-2.

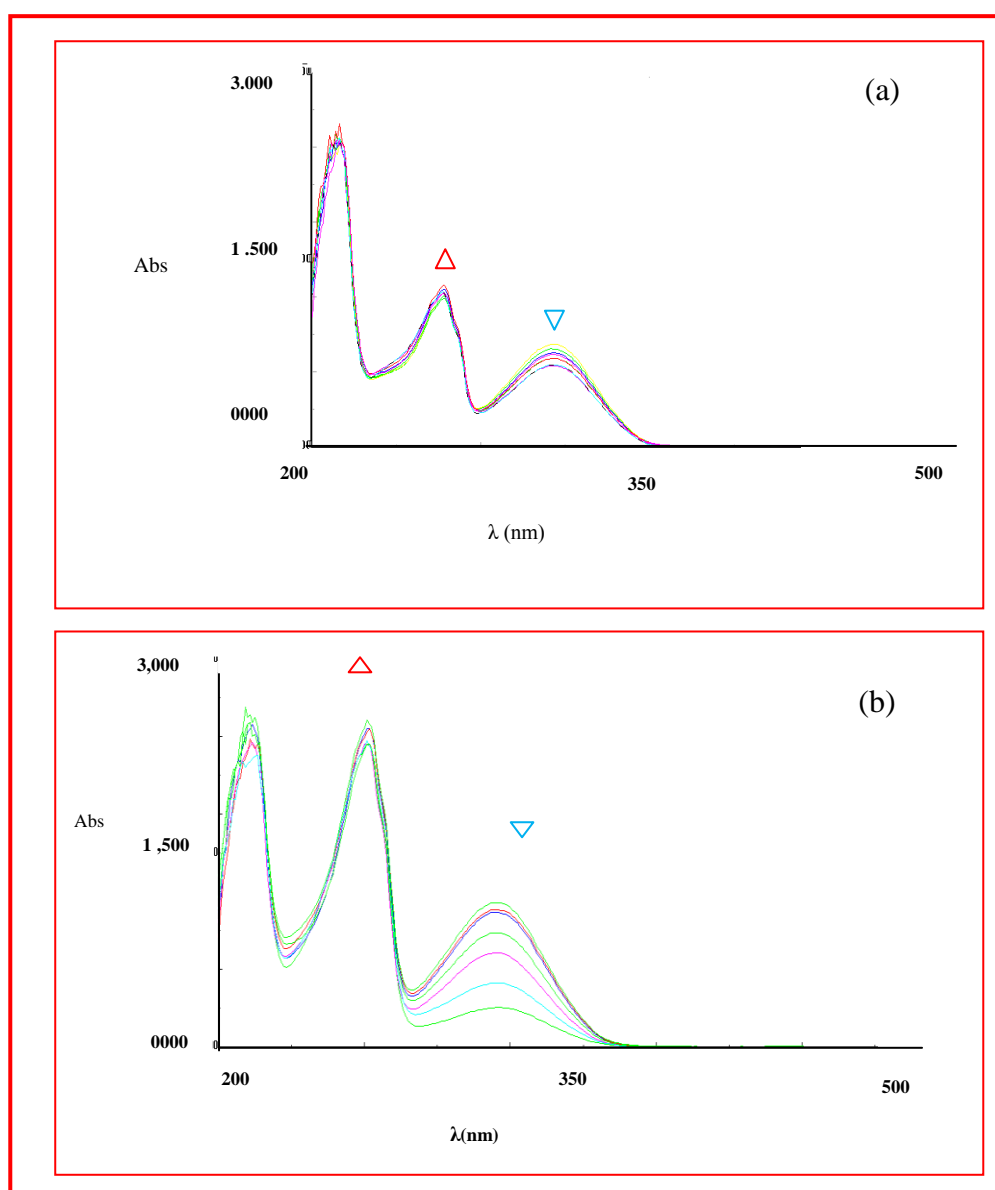


Figure III-2: Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels :
 (a) DPN-microémulsion B du système I, et (b) DPN-Toluène, à 25°C.

La figure III-2 montre, une diminution importante de l'absorbance de la bande caractéristique de la DPN, qui apparaît à 314 nm, une augmentation de l'absorbance de la bande qui apparaît à 230 nm, une légère augmentation de l'absorbance de la bande qui apparaît à 210 nm, et un point isosbestique à 253 nm. Ce dernier indique une transition entre deux espèces sans qu'il y ait d'intermédiaire.

Afin de déterminer la concentration en nitroène restante dans le mélange réactionnel au cours du temps, nous avons été amenés à établir des courbes d'étalonnage pour chaque mélange. Ces courbes sont établies en représentant l'absorbance à 314 nm en fonction de la concentration en DPN restante dans chaque mélange *microémulsion-DPN*. Cette longueur d'onde choisie correspond à la bande d'absorbance caractéristique de la nitroène qui n'interfère pas avec celles des isoxazolidines produite. Les coordonnées des courbes d'étalonnages des mélanges à base de système IB (figures a-1 de l'annexe) et ceux du système classique (figures b-1 de l'annexe) sont données respectivement dans les tableaux 3 et 1 de l'annexe. Leurs équations et coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 2.

Tableau N°2 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans le toluène (classique) et dans la microémulsion IB du système I à 25°C.

Milieux	Equation	Coefficient de corrélation
Système IB	$Abs=2E+7C-0,0047$	$R^2=0,9996$
Système classique	$Abs=2E+7C+0,0071$	$R^2=0,9997$

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire nitroène-alcène fait intervenir quatre électrons π du dipôle et deux électrons π de l'alcène. Il est généralement accepté que cette cycloaddition a eu lieu selon un mécanisme concerté asynchrone, la formation de la liaison C-O étant plus rapide que celle de la liaison C-C, la cinétique étant du second ordre [26]. Dans notre travail, nous avons choisi de travailler avec une quantité d'ACN supérieure à celle de la DPN de 20 fois et plus. Ces conditions sont déjà utilisées par Pandey et Col. [27]. Nous avons alors, supposé que l'ordre de la réaction est pseudo primaire d'après la loi suivante :

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

a : concentration de la DPN à t=0

t : la durée de la réaction

a-x : concentration de la DPN restante au temps t

Par la méthode graphique on trace la courbe $\ln \frac{a}{a-x} = f(t)$ on obtient une droite qui passe par l'origine de pente $\text{tg}\alpha = K$

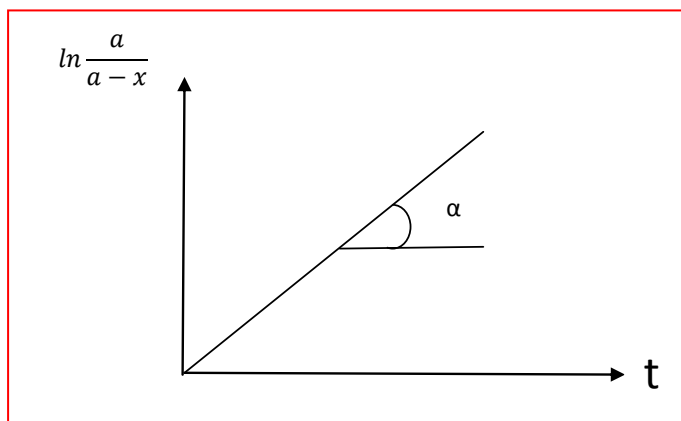


Figure III-3 : Démonstration graphique d'une réaction d'ordre 1.

Les concentrations en DPN restante et les absorbances mesurées correspondant à la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps dans les mélanges réactionnels IB et dans le milieu classique (toluène), sont rassemblés dans les tableaux 8-2 et 6-1 de l'annexe respectivement. Les courbes de la variation de la concentration en nitroène restante de la réaction en fonction du temps sont données dans les figures 4,2 de l'annexe et le rapport $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps est donné dans la figure III-4.

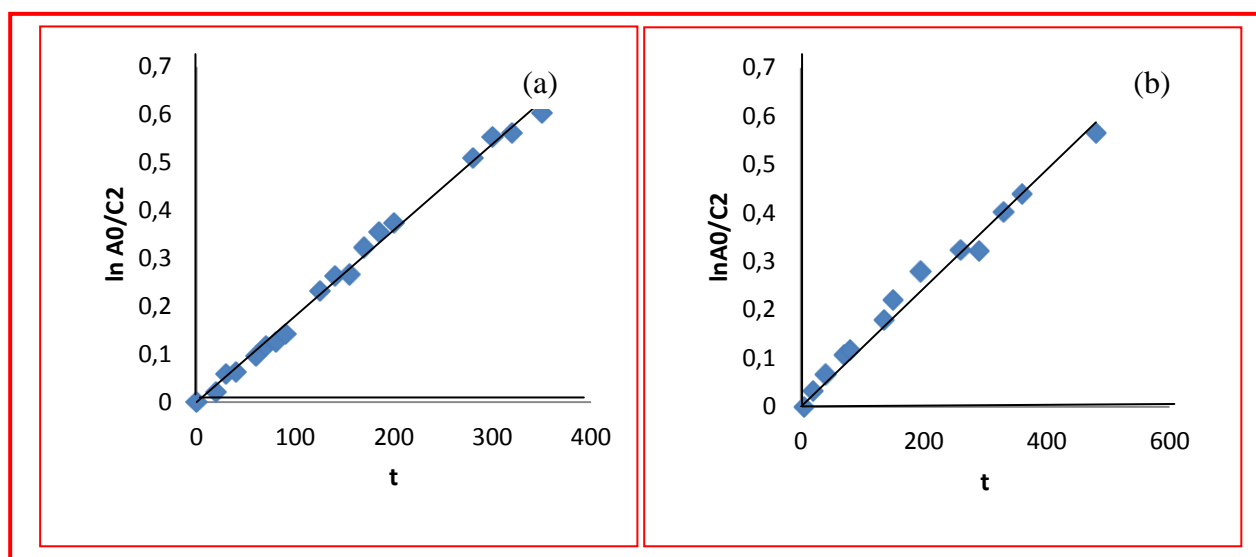


Figure III-4: la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps de la réaction à 25°C dans (a) le milieu classique (toluène) dans et (b) la microémulsion IB riche en huile.

Leurs valeurs des constantes de vitesse et les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 3.

Tableau N°3 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des variations de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps des mélanges DPN dans le toluène (classique) et dans la microémulsion IB du système I à 25°C.

Milieu \ Propriétés cinétique	Constante de vitesse	Coefficient de corrélation
Classique	0,0018	0,9946
Système IB	0,0012	0,9828

On remarque que la constante de vitesse de la réaction dans la microémulsion IB est faible par rapport au milieu classique; ceci semble être lié à la différence entre l'environnement des réactifs dans le milieu classique et dans la microémulsion IB. En effet, cette dernière se présente comme une dispersion de microgouttelette d'eau dans le toluène dans laquelle la nitroène et l'ACN se retrouvent dans des conditions quasiment identiques à celle du milieu classique avec une légère préférence de nitroène à l'interface eau-toluène comme c'est schématisé dans la figure III-5. D'autre part, la présence des tensioactifs sous forme de monomère abaisse le nombre de chocs entre les deux réactifs, ce qui explique la légère différence entre les constantes de vitesse. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus précédemment au laboratoire où il a été constaté que l'addition du tensioactif au milieu classique ralentit la réaction [28].

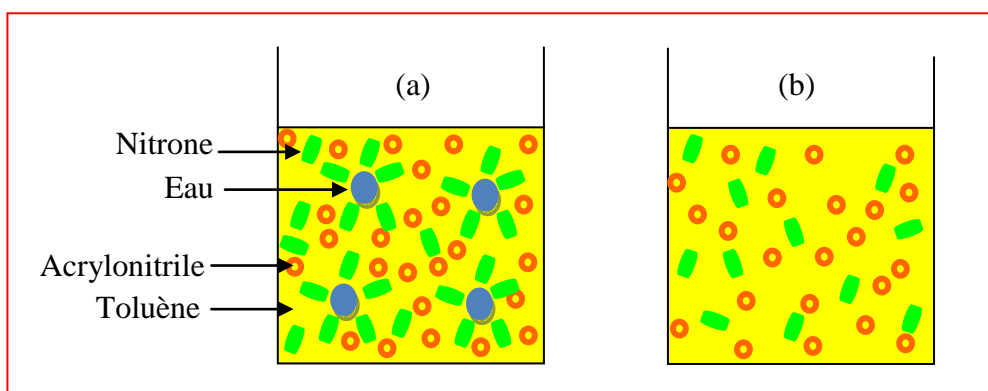


Figure III-5: Illustration des sites de fixation des nitrones et de l'ACN dans : (a) une microémulsion inversée IB et (b) milieu classique.

III.2- Effet de la zone du diagramme de phase :

Dans le but de profiter de la diversité des milieux ordonnés (cas de microémulsions), nous avons réalisé la synthèse des isoxazolidines dans une microémulsion riche en eau. La différence des microenvironnements des réactifs influe en principe sur la cinétique de la réaction. La composition de la microémulsion IA est donnée dans le tableau 4.

Tableau N°4: Composition massique de la microémulsion IA

Constituant	Eau	huile	TA	Butanol
Masse(g)	1,875	7,5	1,875	3,75

L'évolution du spectre UV au cours du temps pour le milieu réactionnel IA est représentée dans la Figure III-6.

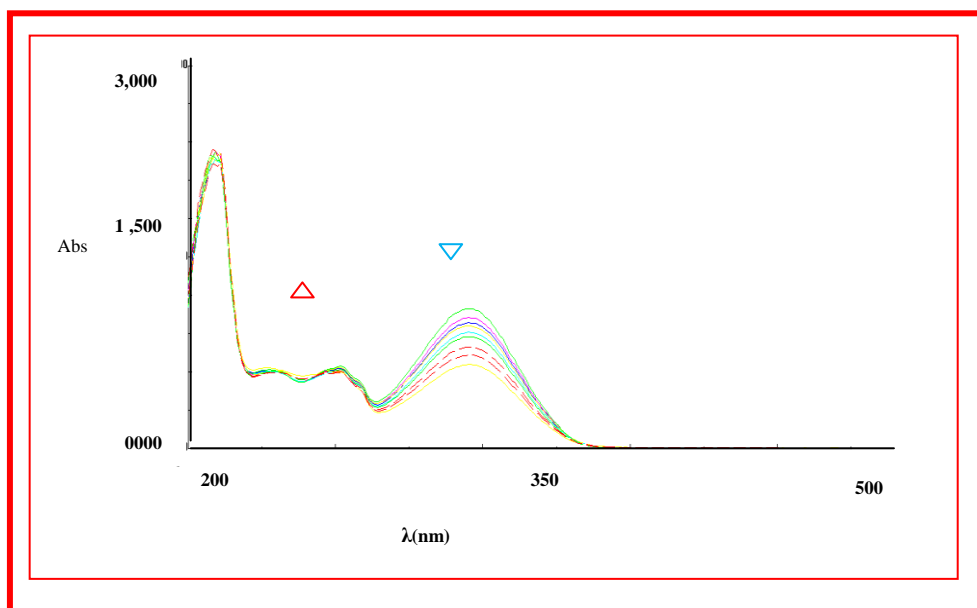


Figure III-6 : Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels IA, à 25°C.

Les coordonnées des courbes d'étalonnages des mélanges à base de la microémulsion IA est donnée dans le tableau 2 de l'annexe et représentée dans la figure c-1 de l'annexe. Leur équation et coefficient de corrélation sont donnés dans le tableau 5.

Tableau N°5 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans la microémulsion A du système I à 25°C.

Milieu	Equation	Coefficient de corrélation
Système IA	$Abs=2E+7C+0,0135$	$R2=0,9993$

Les concentrations en DPN restante et les absorbances mesurées correspondant à la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps dans le mélange réactionnel I A, sont rassemblés dans le tableau 7-2 de l'annexe. Les courbes de la variation de la concentration en nitrone

restante de la réaction en fonction du temps sont données dans la figure 3 de l'annexe. Le rapport $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps est donné dans la figure III-7.

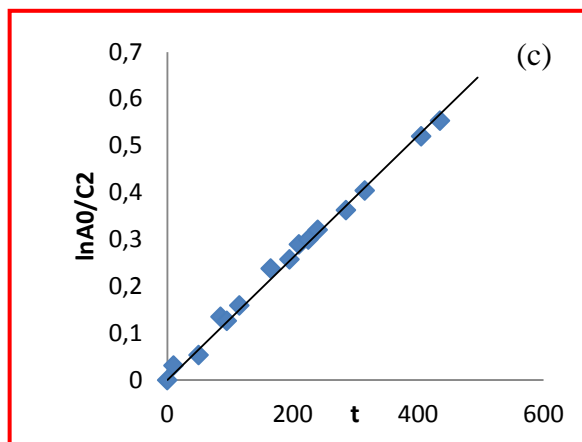


Figure III-7: la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps de la microémulsion IA riche en eau.

La valeur de la constante de vitesse et coefficient de corrélation sont données dans le tableau N°6.

Tableau N°6 : La valeur de constante de vitesse et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans la microémulsion A du système I, système IB et système classique à 25°C.

Milieu \ Propriétés cinétique	Constante de vitesse	Coefficient de corrélation
Classique	0,0018	0,9946
Système IB	0,0012	0,9828
Système IA	0,0013	0,9940

On remarque que la constante de vitesse change en passant de la zone riche en huile à la zone riche en eau. Ce changement est dû à l'inversion de la forme des micelles dans les deux microémulsions. En effet, la microémulsion B (riche en huile) tend à préserver un environnement proche de celui du milieu classique alors que la microémulsion IA (riche en eau) se présente sous forme de microgouttelettes d'huile (toluène) dans l'eau séparées par un film de tensioactif et de cotensioactif.

Quand on rajoute l'ACN et la nitron et vu l'interface développée par ces milieux, les deux réactifs se retrouveront concentrés dans la phase dispersée. Ce changement de position peut expliquer l'augmentation de la constante de vitesse en passant de la microémulsion IB à la microémulsion IA comme c'est illustré dans la figure III-8. D'autre part, la présence des tensioactifs sous forme monomères et l'orientation fixe des deux réactifs (les nitrones proches

de l'interface et l'ACN moins polaire se positionnent vers l'intérieur de micelle) explique la baisse de la vitesse de la réaction comparée au milieu classique.

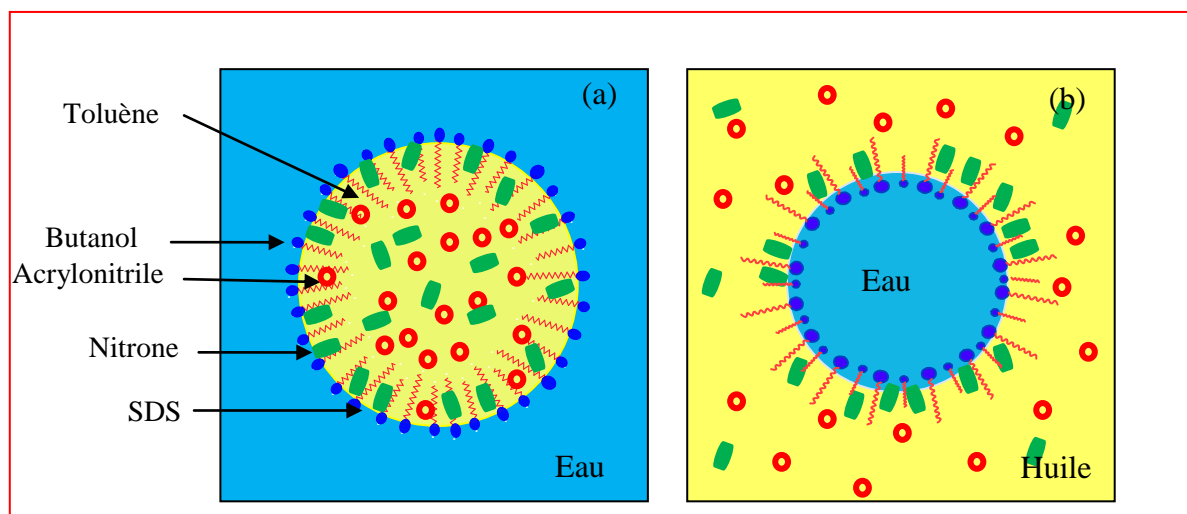


Figure III-8 : Illustration des sites de fixation des nitrones et de l'ACN dans : (a) une microémulsion normale IA et (b) une microémulsion inversée IB.

III.3- Effet de la nature du tensioactif :

L'effet de la nature cationique ou anionique du tensioactif sur la réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire des C-aryl, N-phényle nitrones sur les alcènes en milieu émulsionné a été déjà étudié. Les résultats obtenus montrent que les rendements sont meilleurs en présence du tensioactif cationique (CTAB), par rapport au tensioactif anionique (SDS) [29].

Dans le but d'évaluer cet effet en terme cinétique, nous avons réalisé la réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire de la C, N diphenylnitron avec l'ACN dans les deux microémulsions IIA et IIB représentant respectivement, les deux zones riches en eau et riche en huile du système II. En vue d'une étude comparative avec le système I, nous avons choisi des compositions identique que celles des systèmes IA et IB. L'évolution du spectre UV au cours du temps pour les milieux réactionnels IIA et IIB sont représentées dans la Figure III-9.

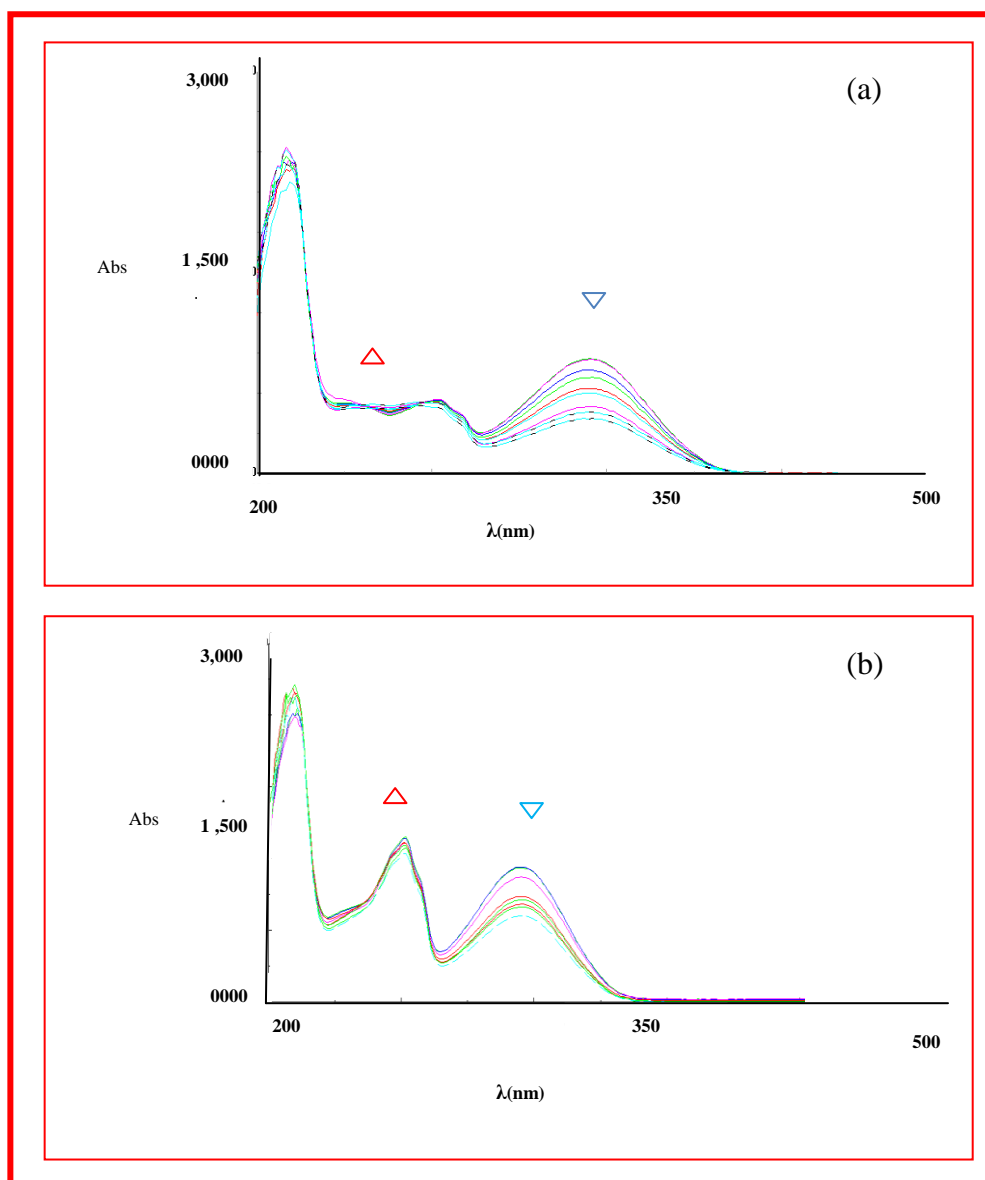


Figure III-9 : Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels (a) IIA et (b) IIB, à 25°C.

Les coordonnées des courbes d'étalonnages des mélanges à base des microémulsions IIA et IIB sont données dans les tableaux 5 et 4 et représentées dans la figure d-1 et e-1 de l'annexe. Leurs équations et coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 7.

Tableau N°7 : Equations et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans les microémulsions IIB et IIA du système II à 25°C.

Milieu	équation	Coefficient de corrélation
Système IIA	$Abs=2E+7C+0,0039$	$R2=0,9993$

Système IIB	Abs=2E+7C-0,0286	R2=0,9985
-------------	------------------	-----------

Les concentrations en DPN restante dans les mélanges réactionnels IIA et les absorbances mesurées avec la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps, sont données dans les tableaux 11 et 9 de l'annexe respectivement pour les IIB et IIA.

Les courbes de la variation de la concentration en nitronne restante de la réaction en fonction du temps sont données dans les figures 5,6 de l'annexe. Les courbes de la Figure III-10 représentent la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps des systèmes IIA et IIB. Leurs constantes de vitesse et coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 8.

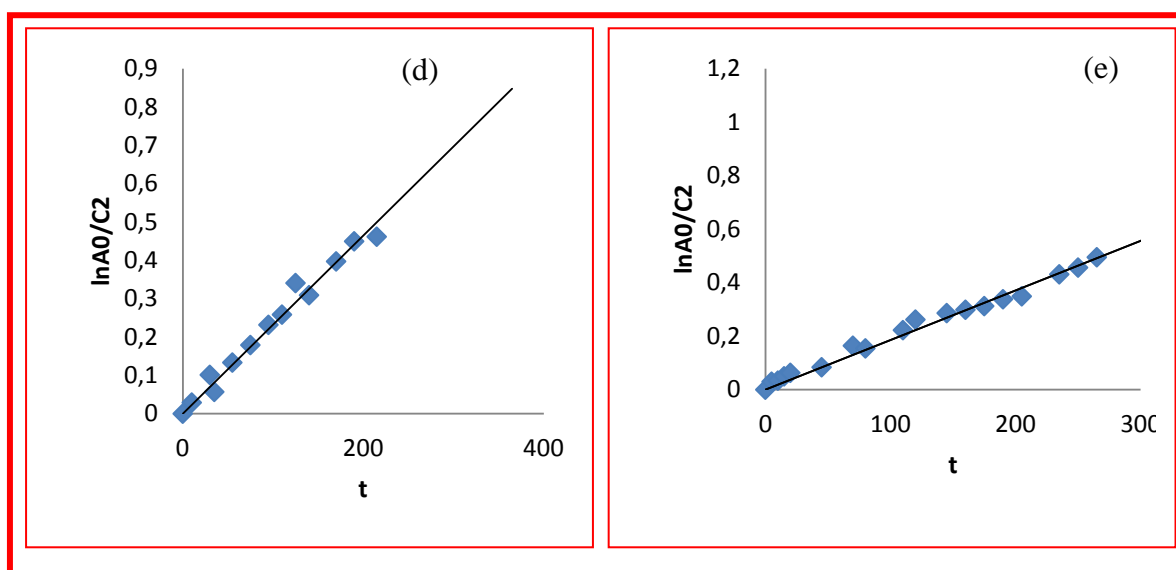


Figure III-10: Variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps des microémulsions (d) IIA et (e) IIB, à 25°C.

Tableau 8: Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans la microémulsion IA, IB, IIA, IIB, et le système classique à 25°C.

Milieux \ Propriétés cinétique	Constante de vitesse	Coefficient de corrélation
toluène (Classique)	0,0018	0,9946
SDS-B-Toluène (IB)	0,0012	0,9828
CTAB-B-Toluène (IIB)	0,0019	0,9844
SDS-A-Toluène (IA)	0,0013	0,994
CTAB-A-Toluène(IIA)	0,0023	0,9797

En analysant les résultats rassemblés dans le tableau 8 et en comparant les constantes de vitesse dans les quatre microémulsions, on remarque une accélération de la

réaction dans le système II (à base de CTAB) par rapport au système I (à base de SDS) où la constante de vitesse passe de 0,0012 à 0,0019 dans le cas des systèmes B et de 0,0013 à 0,0023 dans les systèmes A. En comparant les résultats des microémulsions IIA et IIB, on constate les mêmes remarques précédentes, où on a observé l'augmentation de la constante de vitesse dans la zone riche en eau.

Le ralentissement de la réaction dans les systèmes à base de TA anionique est dû comme il a été décrit auparavant à l'éloignement des deux réactifs. Cet éloignement est provoqué probablement par la position de l'acrylonitrile. La nitroène étant polaire, sa position proche de l'interface est gouvernée surtout par les deux phényles qui se maintiennent à leur position que ce soit en présence de TA cationique ou anionique.

L'acrylonitrile qui est moins polaire se positionne loin de l'interface. Cet éloignement dépend de la charge du tensioactif. Dans le cas des systèmes à base de CTAB, la fonction nitrile ayant des propriétés électro-négatives, pourrait se rapprocher davantage de l'interface chargée positivement où la nitroène est fortement concentrée ce qui conduit à une accélération de réaction.

III.4 - Effet de la phase huileuse :

Dans cette étude, en se basant sur le principe d'économie moléculaire, nous avons essayé de minimiser le nombre de produits intervenant dans la réaction. Ainsi et du fait que la nitroène est soluble dans l'ACN, ce dernier a été utilisé comme phase huileuse.

Dans le but d'une étude comparative, nous avons choisi les mêmes compositions des microémulsions A et B. L'évolution des spectres UV au cours du temps pour le milieu réactionnel IIIA, IVA, IIIB, IVB est représentée dans les figures III-11 et III-12.

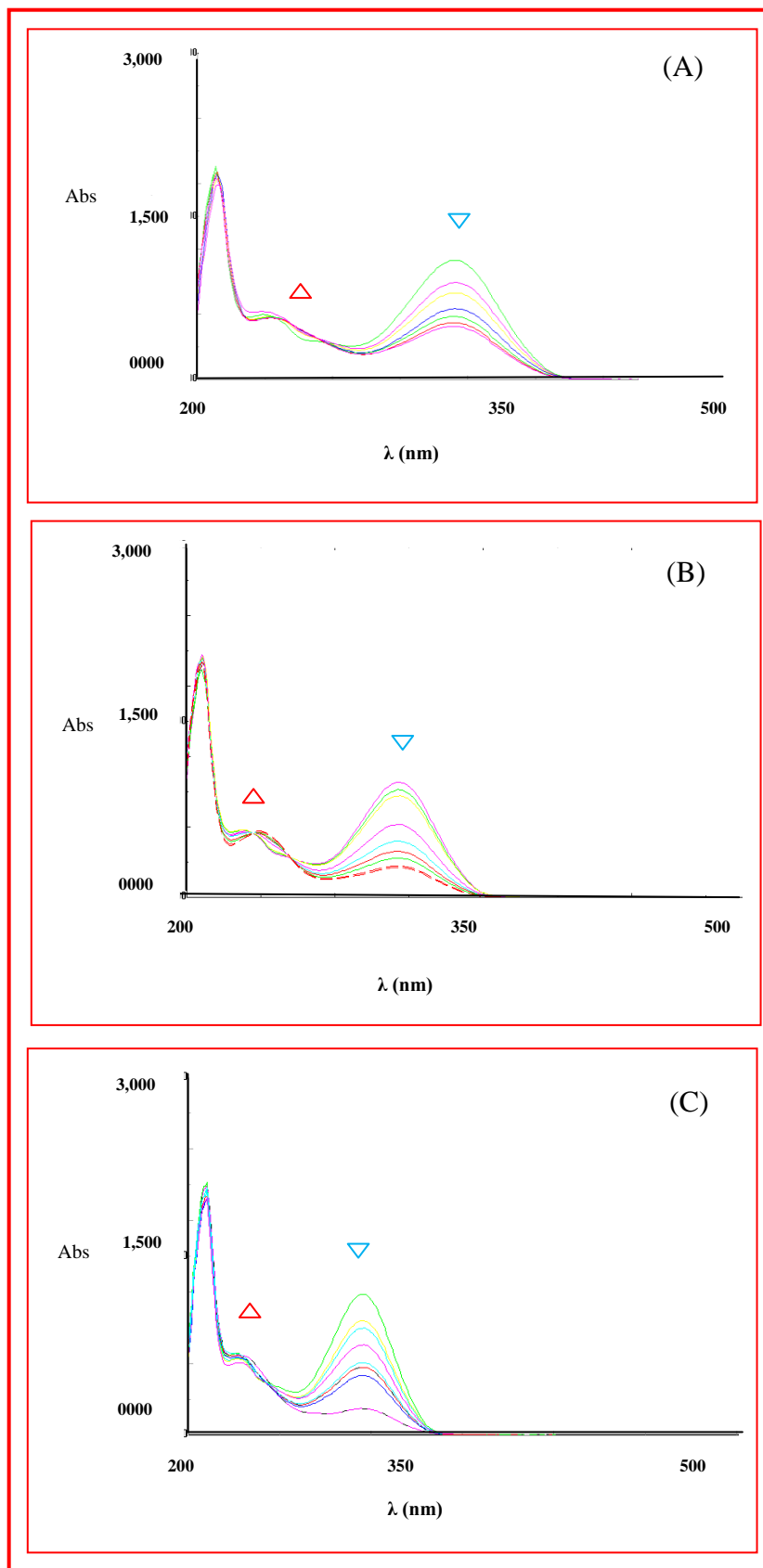


Figure III-11 : Evolution du spectre UV au cours du temps des mélanges réactionnels (a) IIIA, (b) IVA et (C) IIIB , à 25°C.

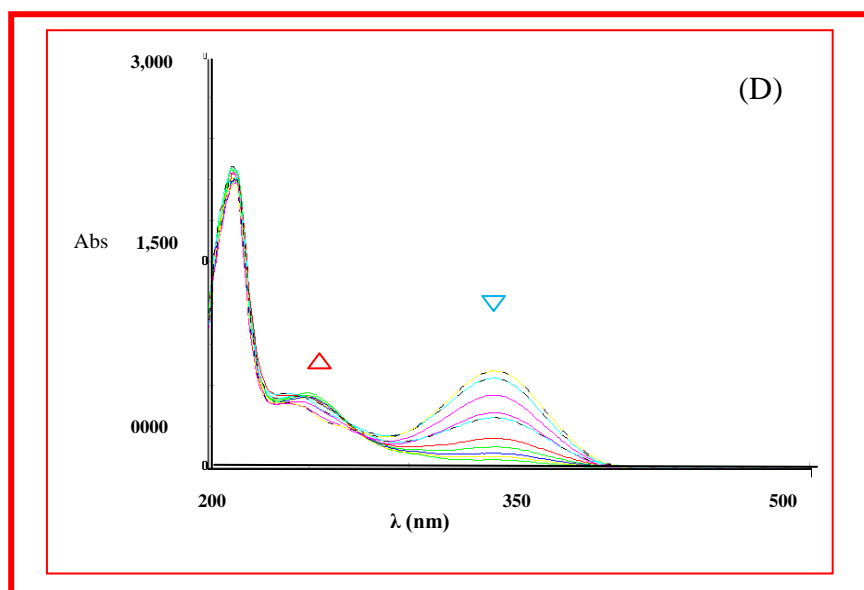


Figure III-12: Evolution du spectre UV au cours du temps du mélange réactionnel IVB à 25°C.

Les coordonnées des courbes d'étalonnages des mélanges à base des microémulsions IIIA, IVA, IIIB, IVB sont les mêmes avec les microémulsions à base de toluène. La variation du rapport $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps et les concentrations en DPN restante dans les mélanges réactionnels IIIA, IVA, IIIB et IVB avec celles des absorbances mesurées au cours du temps sont données dans les tableaux 10,12,13-2 et 14-1 de l'annexe.

Les courbes de la variation de la concentration en nitroène restante de la réaction en fonction du temps sont données dans les figures 7, 8, 9, 10 de l'annexe. Les courbes de la Figure III-13 représentent la variation du rapport $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps d'IIIA, IVA, IIIB et IVB.

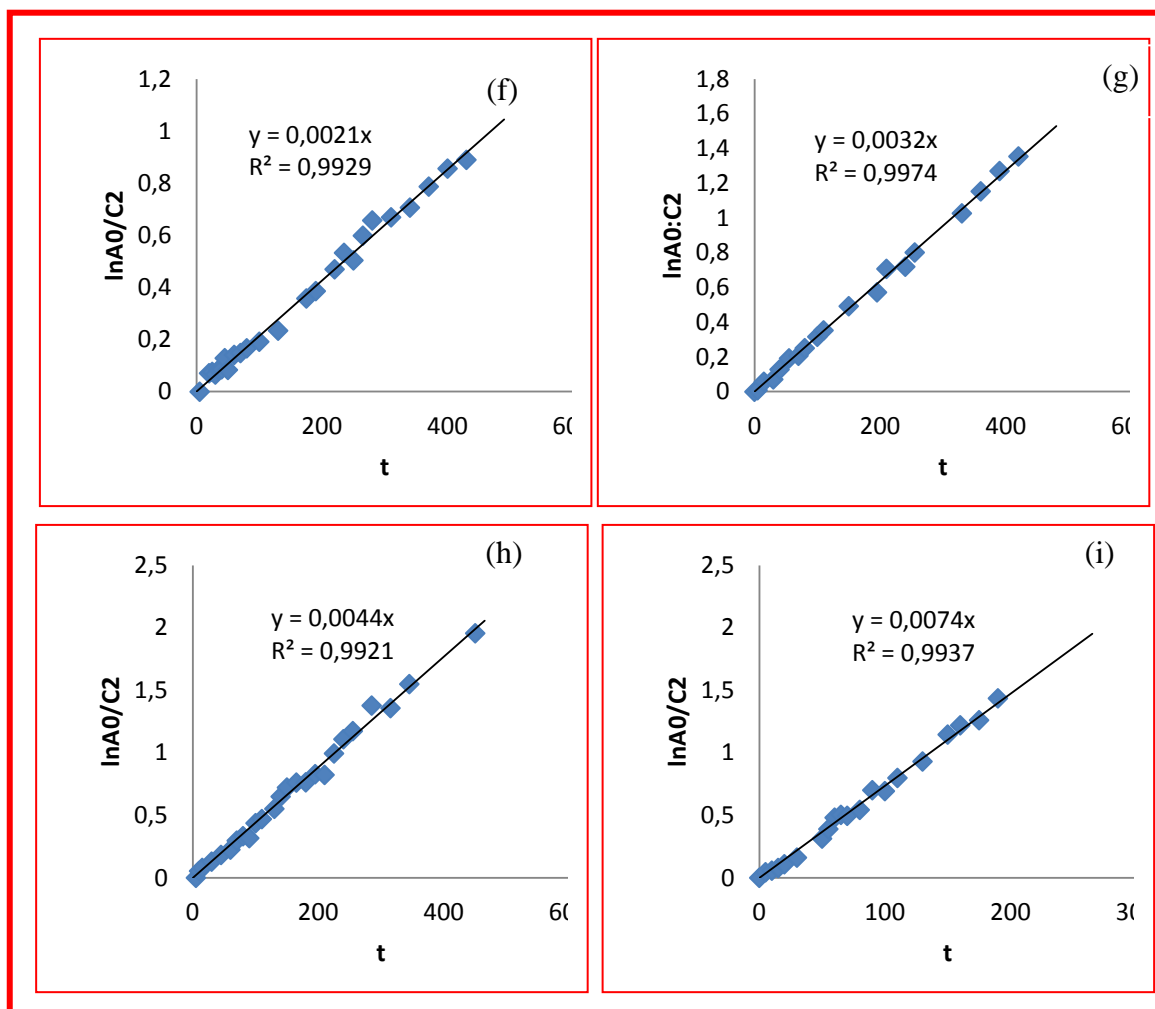


Figure III-13: la variation de $\ln A_0/C_2$ en fonction du temps de la microémulsion (f) IIIA, la microémulsion (g) IVA, la microémulsion (h) IIB et de la microémulsion (i) IVB.

Leurs valeurs de constante de vitesse et coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 9.

Tableau N°9 : La valeur de constante de vitesse et coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage des mélanges DPN dans les systèmes IB, IIB, IIIB,IVB,IA, IIA, IIIA, IVA et le système classique(toluène) à 25°C.

Milieu	Propriétés cinétique	Constante de vitesse	Coefficient de corrélation	Rapport molaire DPN/ACN
toluène (Classique)		0,0018	0,9946	1/20
SDS-B-Toluène (IB)		0,0012	0,9828	1/20
SDS-B-ACN (IIB)		0,0044	0,9921	1/130

CTAB-B-Toluène (IIB)	0,0019	0,9844	1/20
CTAB-B-ACN (IVB)	0,0074	0,9937	1/130
SDS-A-Toluène (IA)	0,0013	0,994	1/20
SDS-A-ACN (IIIA)	0,0021	0,9929	1/40
CTAB-A-Toluène (IIA)	0,0023	0,9797	1/20
CTAB-A-ACN (IVA)	0,0032	0,9974	1/40

Ces résultats montrent qu'il y a une nette amélioration dans la réactivité dans la zone riche en huile par rapport à la zone riche en eau, On remarque que les constantes de vitesse passent de 0,0013 à 0,0021 en passant de IA à IIIA et de 0,0023 à 0,0032 en passant de IIA à IVA. D'autre part, les constantes de vitesse passent de 0,0012 à 0,0044 en passant de IB à IIIB et de 0,0019 à 0,0074 en passant de IIB à IVB. Cette accélération peut être expliquée par l'augmentation du rapport molaire DPN/ACN en passant du système I et II à III et IV.

VI.1-Appareillages et produits :**VI.1.1- Appareils :**

Les spectres UV- visible ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, de marque jasco V-630 spectrophotometer.

Les différentes pesées de précision ont été faites en utilisant une balance analytique de marque KERNABS.

VI.1.2- Produits :

Les produits utilisés dans notre travail et leurs origines sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau N°10 : Produits utilisés ainsi que leurs origines et degré de pureté.

Produits	Origine	Pureté (%)
Ethanol	Fluka	95
Acrylonitrile	//	99,5
SDS	//	98
CTAB	//	98
Toluène	//	99,5
<i>n</i> -Butanol	Merck	99,5

VI.2- Réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire dans les microémulsions :

Dans des ballons de 25 ml, nous avons pesé la masse de SDS, CTAB, ACN, eau, toluène et 1-butanol correspondante à chaque microémulsion (tableau 11). Nous avons ensuite prélevé de chaque mélange un volume de 30 ml dans lequel nous avons solubilisé 0,294g de la DPN et 1,8ml d'ACN. Le mélange réactionnel obtenu est agité vigoureusement à 25°C et suivi en spectrophotométrie UV. Après extraction avec le dichlorométhane, séchage avec MgSO₄ et évaporation, nous avons obtenu le mélange d'isoxazolidines.

Tableau N°11: représente la composition de chaque microémulsion.

	Huile	eau	Tensioactif	CoTA
Microémulsion A	1,875	7,5	1,875	3,75
Microémulsion B	6,37	3	1,875	3,75

VI.3- Elaboration des courbes d'étalonnages :

Pour réaliser des courbes d'étalonnage, Nous avons préparé une solution de 0,294g de DPN dans 3ml de microémulsion, cette préparation a été répétée pour chaque mélange réactionnel. Nous avons prélevé des volumes de 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 et 12 μ l qu'on a dilués dans 8 ml d'éthanol. ensuite, nous avons mesuré l'absorbance de chaque échantillon et tracé la courbe d'étalonnage correspondante à chaque mélange.

INTRODUCTION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CHAPITRE I

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la réactivité dans les microémulsions. Ces derniers qui font partie des milieux organisés, ont montré leur efficacité sur plusieurs types réaction. Nous avons choisi comme réaction modèle, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire qui est une méthode extrêmement efficace pour aboutir à des structure hétérocycliques complexes. Ce type de réaction quand il met en jeu les nitrones et les alcènes aboutit aux isoxazolidines. Dans le but d'améliorer la performance de cette réaction (réactivité, Stéréosélectivité), des systèmes de microémulsion fortement ordonnées ont été utilisés comme milieux réactionnels.

L'étude détaillée dans ce mémoire, nous avons insisté sur l'effet de la nature du tensioactif cationique ou anionique et celle de la phase huileuse.

Le travail présenté dans ce mémoire comprend les deux parties suivantes :

- Une partie théorique comportant deux chapitres :

Un premier chapitre dans lequel on donne un bref aperçu sur les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires.

Le deuxième chapitre portera sur la réaction organique dans les microémulsions.

La deuxième partie est consacrée aux résultats expérimentaux. Cette partie sera présentée en deux chapitres.

-Le premier sera consacré à l'exposition de l'ensemble des r résultats et discussions.

-Le deuxième, est réservé à la partie expérimentale.

On terminera par une conclusion générale.