HAL
open science

Etude physico-chimique d'organogels et d'aérogels de faible poids moléculaire dérivés d'acides aminés

Florent Allix

To cite this version:

Florent Allix. Etude physico-chimique d'organogels et d'aérogels de faible poids moléculaire dérivés d'acides aminés. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL035N . tel-01749434

HAL Id: tel-01749434

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749434v1

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire UMR CNRS-INPL 7568
Ecole Doctorale Science et Ingénierie des Ressources Procédés Produits Environnement
International Research Training Group – Graduiertenkolleg 532

Thèse

présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'INPL

Génie des Procédés et des Produits

par

Florent ALLIX
Ingénieur des Industries Chimiques

Etude Physico-Chimique d'Organogels et d'Aérogels de Faible Poids Moléculaire Dérivés d'Acides Aminés

Soutenue publiquement le 14 juin 2011 devant la commission d'examen :

Membres du jury

Pr. D. CANET (CRM2, UHP Nancy 1)	Président
Dr. J.-P. DESVERGNE (DR, ISM, Université Bordeaux 1)	Rapporteur
Dr. P. LE GREL (MCF HDR, ICMV, Université de Rennes 1)	Rapporteur
Dr. G. PICKAERT (MCF, LCPM, INPL Nancy)	Membre invité
Pr. B. JAMART-GREGOIRE (LCPM, INPL Nancy)	Directrice de thèse

A Fernand,

à Auguste,

à Malo,

&

à celle ou celui qui pousse au creux de sa maman, ma femme adorée.

« Nous nous rapetissons dans les petits enfants. »

Victor Hugo, *L'art d'être grand-père*, 1877.

« Le savant doit ordonner ; on fait la science avec des faits comme une maison avec des pierres ; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison. »

Henri Poincaré, *La Science et l'Hypothèse*, IX, 1902.

AVANT-PROPOS

Le présent travail débuté en janvier 2008 a été effectué dans le groupe Synthèse Organique et Biostructures du Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire rattaché à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de l'Institut National Polytechnique de Lorraine à Nancy (LCPM-ENSIC-INPL), équipe de recherche associée au CNRS par l'UMR 7568.

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre de l'ANR Mulowa Blan08-1_325450 regroupant les collaborations du LCPM, du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-ENSIC-INPL, UPR 3349 CNRS), du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA-ENSEM-INPL, UMR 7563 CNRS), du laboratoire de méthodologie RMN de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM2-UHP, UMR 7036 CNRS) et de l'institut Charles SADRON (ICS-UdS, UPR 22 CNRS).

En premier lieu, je tiens à remercier le professeur Brigitte JAMART-GREGOIRE de m'avoir fait confiance en me proposant, le 14 décembre 2007, le sujet développé dans ce mémoire de thèse.

Je remercie ensuite l'école doctorale franco-allemande International Research Training Group – Graduiertenkolleg 532 pour avoir financé mon doctorat tout comme je remercie le docteur Markus EHSES et le professeur Michael VEITH.

Je comprends l'honneur que les docteurs Jean-Pierre DESVERGNE et Philippe LE GREL m'ont fait en acceptant de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je les en remercie vivement.

Je remercie le professeur Daniel CANET pour sa présence dans mon jury en tant qu'examinateur, ainsi que le docteur Guillaume PICKAERT, membre invité.

Je remercie également et sincèrement les trois stagiaires postdoctoraux qui se sont succédé au LCPM sur le sujet des organogels et dont j'estime les grandes qualités : Dr. Quoc Nghi PHAM (10/2006-09/2008), Dr. Philippe PIERRAT (06/2009-08/2009) et enfin, Dr. Pasquale CURCIO (11/2009-).

Par ordre alphabétique, je veux aussi remercier :

Mathilde ACHARD, technicienne au LCPM ;
Pr. Danielle BARTH du LRGP ;
Chrystel BEAUFILS, ingénieur d'étude au LCPM ;
Dr. Dominique COLLIN, chargé de recherche CNRS à l'ICS ;
Pr. Alain DEGIOVANNI du LEMTA ;
Olivier FABRE, ingénieur d'étude au LCPM ;

Vincent FELIX, doctorant au LEMTA ;
Dr. Céline FROCHOT, directeur de recherche CNRS au LRGP ;
Caroline MATHIEU, stagiaire de fin d'études au LRGP ;
Dr. Marie-Christine AVERLANT-PETIT, chargée de recherches CNRS au LCPM ;
Jean-Claude SIVAULT, assistant ingénieur au LCPM ;
Medhi YEMLOUL, ingénieur d'études au CRM2.

Une pensée va à ceux qui ont donné au GSOB, le temps de mon passage, ses notes de folie : CA, SD, CD, LF, BL, ROM, MP, EV & ZZ.

Enfin, je ne peux terminer cet avant-propos sans penser à ma famille : mes parents, mes frères, ma femme, mon fils…

Florent
25 mars 2011 à Nancy

et le bébé à venir.

20 juin 2011 à Nancy

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS III

INTRODUCTION GENERALE **1**

LES ORGANOGELS **7**

INTRODUCTION 9
I.1 Définition des gels *11*
I.2 Classification des gels *11*
I.2.1 Les gels inorganiques 11
I.2.2 Les gels organiques 12
I.2.3 Gels mixtes inorganiques et organiques 13
LES ORGANOGELATEURS DE FAIBLE POIDS MOLECULAIRE 15
II.1 Introduction *17*
II.2 Classement des OGFPM par types d'interactions mises en jeu *18*
II.2.1 OGFPM et interactions de type van der Waals 18
II.2.2 OGFPM et interactions de transfert de charge 19
II.2.3 OGFPM et liaisons hydrogène 23
II.2.4 OGFPM et interactions solvophobes 30
II.2.5 Les gélateurs polymérisables 31
II.3 Découverte d'un nouveau motif organogélateur *32*
SYNTHESE RATIONNELLE DE NOUVEAUX GELATEURS 33
ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES NON-SPECTROSCOPIQUES 33
III.1 Introduction *35*
III.2 Etude de la structure de l'organogélateur leader *35*
III.3 Synthèse *37*
III.3.1 Synthèse des dérivés monopeptidiques 37
III.3.2 Synthèse des dérivés dipeptidiques 40
III.3.3 Synthèse des dérivés tripeptidiques 41
III.3.4 Bilan des synthèses 42
III.4 Essais de gélation et caractérisations macroscopiques des gels *42*
III.4.1 Essais de gélation 42
III.4.2 Concentration critique de gélation 42
III.4.3 Températures de transition sol-gel 43
III.4.4 Essais de gélation des dérivés monopeptidiques 43
III.4.5 Influence de la chiralité du gélateur : essais de gélation d'un mélange d'énantiomères 49
III.4.6 Essais de gélation des dérivés di et tripeptidiques 51
III.4.7 Etude rhéologique de l'organogel obtenu à partir du gélateur 1 dans le toluène. 52
III.4.8 Détermination des températures de transition sol-gel des gélateurs 1 et 2 dans le toluène et le tétrachloroéthylène 53
III.5 Caractérisation microscopique des gels *54*
III.6 Essais de corrélation entre les paramètres des solvants et le caractère gélateur des dérivés monopeptidiques *56*
III.6.1 Paramètres de Hildebrand et de Hansen 57
III.6.2 Essai de corrélation avec le paramètre de Hildebrand : δ 59
III.6.3 Essai de corrélation avec les paramètres de Hansen δ_d et δ_p 61
III.6.4 Essai de corrélation avec le paramètre de Hansen δ_h 62

III.6.5 Hiérarchie des nombres de gélation dans le domaine de gélation défini par le paramètre de Hansen δ_h 64
III.7 Conclusion *65*
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES SPECTROSCOPIQUES : DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES GELS DES DERIVES DE LA PHENYLALANINE ET DE LA LEUCINE DANS LE TOLUENE ET LE TETRACHLOROETHYLENE 67
IV.1 Introduction *69*
IV.2 Spectroscopie IR *69*
IV.2.1 Etude dans le chloroforme – identification des vibrateurs libres 70
IV.2.2 Etude dans le toluène 72
IV.2.3 Etude dans le tétrachloroéthylène 79
IV.3 Spectroscopie RMN *83*
IV.3.1 Etude dans le toluène 83
IV.3.2 Etude dans le tétrachloroéthylène 99
IV.4 Spectroscopie de dichroïsme circulaire *104*
IV.4.1 Etude dans le toluène 105
IV.4.2 Etude dans le tétrachloroéthylène 108
IV.5 Spectroscopie de fluorescence *109*
IV.5.1 Etude dans le toluène 110
IV.5.2 Etude dans le tétrachloroéthylène 114
IV.6 Conclusion *116*

LES AEROGELS **119**

INTRODUCTION 121
I.1 Contexte *123*
ELABORATION DES AEROGELS 125
II.1 Introduction *127*
II.2 Description du procédé de séchage supercritique *128*
II.2.1 Fluides supercritiques 128
II.2.2 Principe du séchage par CO_2 supercritique 129
II.2.3 Le procédé 132
II.3 Bilan des séchages *137*
II.3.1 Obtention d'aérogels non moulés 137
II.3.2 Obtention d'aérogels moulés 137
II.3.3 Essai de récupération du solvant interstitiel 139
CARACTERISATIONS DES AEROGELS 141
III.1 Introduction *143*
III.2 Caractérisations macroscopiques et microscopiques *143*
III.2.1 Apparence et hydrophobicité 143
III.2.2 Diamètres des fibres 144
III.2.3 Densité, porosité et surface spécifique 147
III.3 Conductivité thermique *148*
III.4 Conclusion *150*

CONCLUSION GENERALE **151**

PARTIE EXPERIMENTALE 155
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 189
ANNEXES 199

Liste des abréviations

Réactifs et solvants :

Boc_2O : dicarbonate de di-*tert*-butyle

DCM : dichlorométhane

DIEA : diisopropyléthylamine

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

EDC : 1-éthyl-3-(3'-diméthylaminopropyl) carbodiimide

HOBt : benzotriazole

TFA : acide trifluoroacétique

THF : tétrahydrofurane

Groupements chimiques :

Ala : résidu alanine

Boc : *tert*-butyloxycarbonyle

Ile : résidu isoleucine

Leu : résidu leucine

Napht : naphtalimide

Phe : résidu phénylalanine

Pht : phtalimide

Trp : résidu tryptophane

Val : résidu valine

Xaa_i : résidu acide aminé numéro i

Z : benzyloxycarbonyle

Spectroscopie :

A_{droite} : absorbance d'une polarisation circulaire droite

A_{gauche} : absorbance d'une polarisation circulaire gauche

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

RMN : résonance magnétique nucléaire

SAXS : Small Angle X-ray Scattering : diffusion des rayons X aux petits angles

UV : ultraviolet

WAXS : Wide Angle X-ray Scattering : diffusion des rayons X aux grands angles

ΔA : $\Delta A = A_{gauche} - A_{droite}$

λ : longueur d'onde (nm)

ν : nombre d'onde (cm^{-1})

θ : ellipticité (Deg)

[θ] : ellipticité molaire ($Deg.cm^2.dmol^{-1}$)

Divers :

CCG : concentration critique de gélation

CCM : chromatographie sur couche mince

éq. : équivalent

G' : module de rigidité élastique

G'' : module de rigidité visqueuse

ppm : partie par million

Tg : température de transition sol-gel

Introduction générale

Introduction générale

Un organogel est un état intéressant de la matière composé de molécules gélatrices assemblées les unes aux autres en un réseau supramoléculaire tridimensionnel capable d'emprisonner des molécules de solvant en les empêchant ainsi de s'écouler.[1] Des années 1980 jusqu'à aujourd'hui, l'intérêt suscité par les organogels n'a cessé de croître comme en témoigne l'augmentation exponentielle des travaux scientifiques publiés sur le sujet (Figure 1).

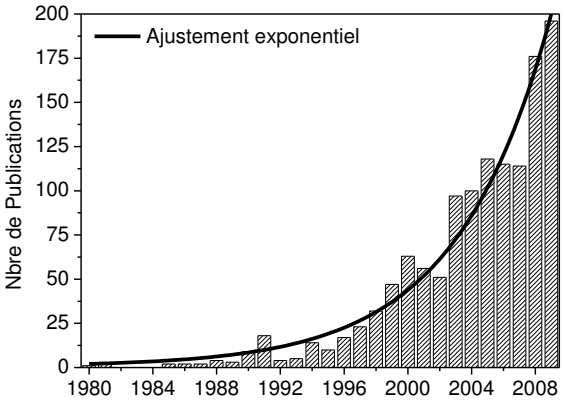


Figure 1 : nombre de publications annuelles trouvées avec le logiciel SciFinder Scholar V.2007 en utilisant le mot clé « organogel ».

Le phénomène d'organogélation que manifestent, entre autres, certaines molécules de faible poids moléculaire (< 2000 $g.mol^{-1}$) retient particulièrement l'attention des scientifiques.[1-5] D'une part, ces petites molécules conduisent généralement à des gels thermoréversibles du fait d'une association supramoléculaire des gélateurs qui reste à l'heure actuelle encore mal connue. D'autre part, la découverte des propriétés gélatrices de certaines molécules reste fortuite et peu d'éléments sont connus qui permettraient de prévoir la relation gélateur/solvant gélifié. Les industriels s'intéressent également à ces gels du fait des nombreuses applications que l'on peut en faire.[6-16]

Un autre type de matériau tout aussi intéressant concerne les aérogels organiques qui sont des organogels généralement séchés par un procédé d'extraction au CO_2 supercritique.[17] Ces gels dépourvus de leur solvant présentent une très grande porosité et permettent de déboucher sur des applications intéressantes.[18]

Il y a quelques années notre laboratoire a découvert de manière fortuite que des dérivés d'acides aminés (Figure 2) étaient capables de gélifier certains solvants organiques. La synthèse

de ces organogélateurs est simple à mettre en œuvre et permettait d'envisager la synthèse d'un grand nombre de molécules analogues. Nous avons donc voulu tirer profit de ces résultats pour mener une étude approfondie et rationnelle qui tenterait d'apporter des éléments de réponse aux questions que posent ces phénomènes de gélation.

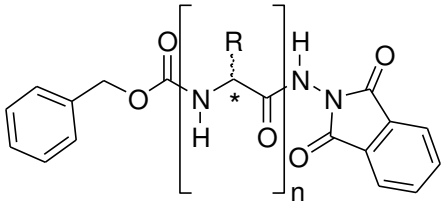


Figure 2 : exemples d'organogélateurs : n = 1, R = CH_2-Ph (Phe) ou $CH_2CH(CH_3)_2$ (Leu).

De plus nous avons montré, par des essais préliminaires, que des aérogels peuvent être élaborés à partir des organogels de l'étude. Ces aérogels, outre leur porosité, présentent des caractéristiques intéressantes dont trois d'entre elles ont retenu toute notre attention : leurs propriétés thermiques isolantes, leur légèreté et leur hydrophobicité. En particulier dans le domaine de l'isolation thermique, l'hydrophobicité est un atout majeur quant au choix du matériau.[18] Nous pensons que la légèreté peut être une valeur ajoutée importante si les autres propriétés sont satisfaites.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne principalement l'étude fondamentale du phénomène d'organogélation de ces dérivés peptidiques. Nous nous sommes intéressés tout d'abord à établir une corrélation entre la nature des solvants et leur pouvoir à être gélifié par nos molécules en nous focalisant particulièrement sur les paramètres de Hildebrand et de Hansen. Par la suite, nous avons utilisé les spectroscopies InfraRouge (IR), de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), de fluorescence et de dichroïsme circulaire afin de mettre en évidence l'arrangement supramoléculaire responsable du phénomène d'organogélation. La deuxième partie de ce mémoire est dédiée à l'obtention des aérogels correspondants et à l'étude de leurs propriétés, notamment dans le domaine de l'isolation thermique.

Ce mémoire s'articule ainsi en deux parties et sept chapitres :

Partie A – Les Organogels

Chapitre I : Introduction

Chapitre II : Les Organogélateurs de Faible Poids Moléculaire

Chapitre III : Synthèse Rationnelle de Nouveaux Gélateurs et Caractérisations Physico-Chimiques Non-Spectroscopiques.

Chapitre IV : Caractérisations Physico-Chimiques Spectroscopiques : Détermination de la Structure des Gels des Dérivés de la Phénylalanine et de la Leucine dans le Toluène et le Tétrachloroéthylène

Partie B – Les Aérogels

Chapitre I : Introduction

Chapitre II : Elaboration des Aérogels

Chapitre III : Caractérisation des Aérogels

Partie A

Les Organogels

I

Introduction

Introduction

I.1 Définition des gels

En 1926, le scientifique britannique Lloyd avait annoncé : « …the colloid condition, the "gel", is one which is easier to recognize than to define,… ».[19] Derrière cette phrase se cache la multitude des gels existants qui rend difficile l'écriture d'une définition sans pour autant compromettre l'intuition que l'on a d'avoir affaire à un gel quand on en a un.

Malgré cela, une définition simple d'un gel a été avancée en 1974 par Flory.[20] C'est un système dont la structure, continue à l'échelle macroscopique, est stable à l'échelle de temps de l'analyse et dont le comportement rhéologique est celui d'un solide.

Ainsi, indépendamment de la composition chimique et de la structure moléculaire du système étudié, il est possible de dire que :

- Un gel est un matériau souple, solide ou tel un solide, à deux composants ou plus dont l'un d'eux est un liquide présent en quantité substantielle.

- Un gel, au comportement solide, est caractérisé en rhéologie par un module élastique, G'(ω) supérieur au module visqueux, G"(ω).[21]

I.2 Classification des gels

Il existe différentes façons de classer les gels. Ils peuvent être classés selon la structure du gel[22] ou comme nous allons le faire dans ce qui suit selon la nature du gélateur constituant le gel. Plus précisément, nous allons classer les gels en deux grandes catégories : les gels inorganiques et les gels organiques.

I.2.1 Les gels inorganiques

Les gélateurs inorganiques, comme leur nom l'indique, sont des composés de nature inorganique. Les gels inorganiques sont généralement obtenus par le procédé sol-gel qui permet

la synthèse de matériaux solides dans un liquide à basse température (T < 100°C). La physique et la chimie mises en jeu au cours de ce processus ont déjà été largement décrites par ailleurs.[22, 23]

L'obtention du solide résulte d'une polymérisation conduisant à la formation de ponts M-OH-M (hydroxo) ou M-O-M (oxo) entre les atomes métalliques M des précurseurs du gel, ce type de réaction étant équivalent à la polymérisation classique de chimie organique. En solution aqueuse, les précurseurs hydrolysés se condensent pour former les ponts cités précédemment.[18]

Le procédé sol-gel a été utilisé la première fois sans le savoir par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen lors de la séance de l'Académie des Sciences à Paris en août 1844 permettant ainsi l'obtention d'un gel inorganique sous forme d'un gel de silice.[24, 25]

Voici ses observations :

> *« Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide. »*

Le premier brevet « sol-gel » n'a été déposé que plus tard, en 1939 en Allemagne, par la manufacture Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs.

Par la suite, d'autres gels inorganiques ont été obtenus et étudiés comme des gels d'alumine, de dioxyde de titane, d'oxyde de chrome(III) ou encore des gels mixtes d'alumine et de silice.[18]

I.2.2 Les gels organiques

Les gélateurs organiques sont des composés organiques capables de gélifier soit des solutions aqueuses et on parle alors d'hydrogélateurs[26] , soit des liquides organiques et ils sont alors qualifiés d'organogélateurs[1]. Selon les interactions mises en jeu lors de la formation de ces gels, deux sous-classes peuvent être distinguées.

La première sous-classe est celle des gels organiques chimiques dont les mailles du réseau tridimensionnel sont maintenues par liaisons covalentes. Ils sont irréversibles.

La seconde sous-classe est celle des gels physiques dont la structure est maintenue par des interactions faibles et sont de ce fait thermoréversibles. De plus, ils sont sensibles aux

contraintes mécaniques qui peuvent déformer puis détruire les gels selon leurs propriétés viscoélastiques et la force appliquée.[5]

Parmi les molécules formant des gels chimiques, on trouve des polymères naturels tels que les dérivés du collagène, le hyaluronate de sodium, la fibrine, l'alginate, le chitosane, ou encore les polysaccharides[27] mais également des polymères synthétiques comme les polyacrylates, le polyéthylène glycol, l'alcool polyvinylique ou le polyphosphazène.[28]

Leur champ d'applications est très large. Ils sont souvent utilisés à des fins biologiques pour de la micro-encapsulation[29-32], en chirurgie plastique[33], pour la fabrication de lentilles de contact[34] ou la réparation de tissus biologiques[28]. Ils peuvent aussi être utilisés à une toute autre fin : la fabrication de membranes[35] ou d'électrodes flexibles[36] par exemples.

Quant aux gels physiques, ils peuvent être obtenus à partir de polymères comme le collagène, l'agarose, des dérivés de polyacrylates, des copolymères du polyéthylène glycol ou des polypeptides,[28] mais également à partir de molécules de faible poids moléculaire.

I.2.3 Gels mixtes inorganiques et organiques

L'avènement de gels hybrides organiques-inorganiques a progressivement estompé la scission entre les deux classes comme le prouve la revue de Sanchez *et al*. sur le design de ces systèmes avec 195 références à l'appui.[37]

Les gels étudiés dans ce mémoire appartiennent à la catégorie des organogels, ils sont en fait obtenus à partir de molécules organogélatrices de faible poids moléculaire et sont capables d'emprisonner un solvant organique. Ils peuvent être également classés dans la catégorie des gels physiques donc thermoréversibles. Le chapitre suivant tente de condenser les travaux de la littérature relatifs aux organogélateurs de faible poids moléculaire.

II

Les Organogélateurs de Faible Poids Moléculaire

Les Organogélateurs de Faible Poids Moléculaire

II.1 Introduction

Comme, nous venons de le voir, un gel physique est un réseau à trois dimensions de molécules gélatrices auto-assemblées capable d'emprisonner le solvant de manière à l'empêcher de s'écouler. Ce réseau supramoléculaire est uniquement dû à l'établissement de liaisons faibles et confère à tout gel physique des propriétés thermoréversibles. Les molécules gélatrices que nous avons étudiées sont de masses molaires inférieures à 2000 $g.mol^{-1}$ et capables de gélifier des solvants organiques, ce sont des OrganoGélateurs de Faible Poids Moléculaire (OGFPM).

Différents types de liaisons faibles ont été identifiés comme étant à l'origine d'un phénomène de gélation.

- Les interactions de van der Waals (1-10 $kJ.mol^{-1}$) dont les forces associées peuvent se décomposer en :
  - Forces d'orientation de Keesom qui représentent les interactions dipôle permanent-dipôle permanent (2-10 $kJ.mol^{-1}$) ;
  - Forces d'induction de Debye qui représentent les interactions dipôle permanent-dipôle induit (1-5 $kJ.mol^{-1}$) ;
  - Forces de dispersion de London qui représentent les interactions dipôle induit-dipôle induit (1-5 $kJ.mol^{-1}$) comme les interactions entre chaînes alkyles ;
- Les interactions de transfert de charge :
  - Les interactions entre noyaux aromatiques dites interactions de « π-π stacking » (5-10 $kJ.mol^{-1}$) ;
  - Les interactions de coordination « cation/ligand » (±20 $kJ.mol^{-1}$), comme dans les complexes organométalliques ou ioniques ;
- Les liaisons hydrogène (8-40 $kJ.mol^{-1}$) comme les interactions C=O / N-H entre composés amides ;
- Les interactions solvophobes (10-15 $kJ.mol^{-1}$), interactions répulsives entre les molécules gélatrices et les molécules de solvant favorisant ainsi l'association du gélateur.

Afin de présenter au mieux les différentes classes d'OGFPM existantes, nous avons choisi de les classer en fonction de la nature des interactions faibles responsables du phénomène de gélation en y associant les outils d'analyse permettant de mettre en évidence la structure, ou une partie de la structure, des gels.

II.2 Classement des OGFPM par types d'interactions mises en jeu

II.2.1 OGFPM et interactions de type van der Waals

II.2.1.1 Alcanes linéaires

Un alcane linéaire est l'exemple type d'OGFPM dont les forces de dispersion de London (composante des forces de van der Waals) sont la force motrice de gélation.

De plus, en raison de leur structure moléculaire, les *n*-alcanes sont les OGFPM les plus simples possibles et leurs gels associés dans les *n*-alcanes liquides représentent la classe d'organogels la plus simple qu'il soit possible de faire. Abdallah et Weiss ont étudié ces gélateurs dont un exemple est l'hexatriacontane (Figure 3), de formule brute $H(CH_2)_{36}H$.[2] Ils ont montré que certains *n*-alcanes étaient capables de gélifier divers solvants tels que des alcools, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le benzène, le toluène ou encore de l'huile de silicone. Ces gels ne sont cependant pas très stables.[38] En effet et toujours pour l'exemple, l'hexatriacontane forme un gel stable dans le dodécane pendant environ une heure à 20 mM (1,3% en masse) ou pendant plus d'un mois à 40 mM. De même, dans l'huile de silicone, une concentration aussi faible que 4 mM (0,19% en masse) suffit pour former un gel mais il n'est stable que pendant un peu plus d'une semaine.

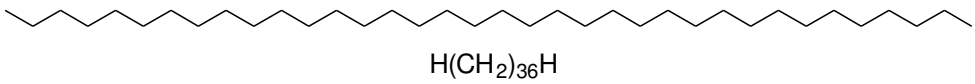


Figure 3 : hexatriacontane.

Contrairement à beaucoup d'OGFPM qui forment un réseau fibrillaire, Abdallah et Weiss ont montré, grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X, que l'hexatriacontane s'assemble en plaquettes conduisant à des empilements lamellaires orthorhombiques dans le gel.[39]

II.2.1.2 Ethers couronnes

D'autres gels résultent des interactions de van der Waals en tant que force motrice de gélation, ceux dont le gélateur est un éther couronne par exemple. Prasad *et al.* ont étudié le phénomène de gélation de l'éther couronne 60C20 dans des solvants comme le tétrachlorure de carbone (CCl_4) ou l'acétone (Figure 4).[40] Par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), ils ont montré que dans le gel sec, les gélateurs sont associés comme dans le cristal sec, par des forces de dispersion de type London.

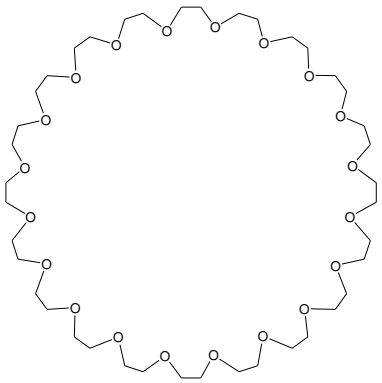


Figure 4 : éther couronne 60C20.

II.2.2 OGFPM et interactions de transfert de charge

II.2.2.1 Interactions de π-π stacking

Une autre force motrice de gélation a pour origine les interactions attractives entre groupements aromatiques, ou hétéroaromatiques, et entre groupements hautement conjugués. Ces interactions de transfert de charge sont dites de type π-π stacking. Ces interactions sont généralement révélées par l'utilisation des spectroscopies UV et de fluorescence.

II.2.2.1.1 Les alkoxyaryles

Le DDOA (Figure 5a), un dérivé alkoxyaryle, est capable de gélifier différents alcanes, alcools, amines aliphatiques ou nitriles.[41] La force motrice de gélation est l'établissement d'interactions de transfert de charge de π-π stacking entre noyaux aromatiques, et d'interactions

de van der Waals entre chaînes alkyles. Les interactions aromatiques ont été mises en évidence par fluorescence en comparant les spectres des phases solutions et des phases gels.[42, 43]

L'anthraquinone apparenté au DDOA (Figure 5b) est aussi un gélateur, mais le naphtalène apparenté (Figure 5c) ne l'est pas. Ce résultat apporte une première preuve que de petites modifications peuvent conduire à la perte des propriétés gélatrices ce qui rend difficile une démarche rationnelle de l'étude du phénomène de gélation.

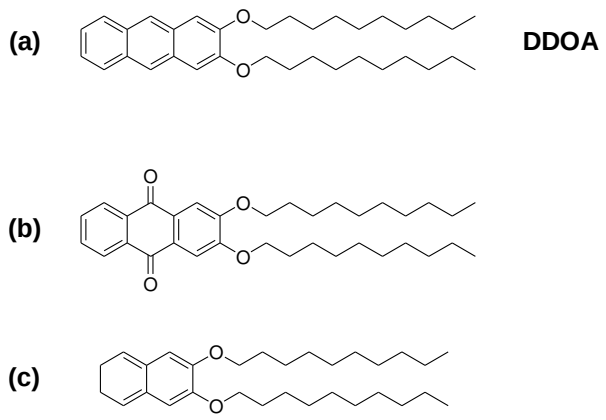


Figure 5 : a) 2,3-Bis-*n*-décyloxyanthracène, b) 2,3-Bis-n-décyloxyanthraquinone, c) 2,3-Bis-*n*-décyloxynaphtalène.

II.2.2.1.2 Sorbitol

Le gélateur 1,3:2,4-di-*O*-benzylidène sorbitol (Figure 6a) a été décrit pour la première fois en 1926.[44] Il forme des gels fibrillaires dans des solvants organiques[45] et des polymères fondus comme le polyéthylène glycol[46].

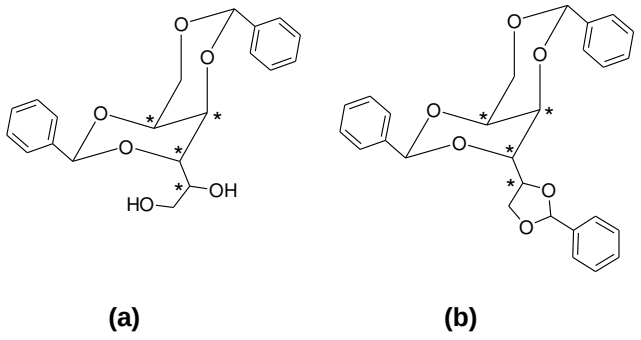


Figure 6 : a) 1,3:2,4-di-*O*-benzylidène sorbitol et b) son dérivé benzylidène.

Des études de fluorescence de ce gélateur et de son dérivé benzylidène (Figure 6b) dans des alcools ont permis de suivre les étapes d'association grâce aux interactions de transfert de charge entre noyaux aromatiques.[47] Ces gélateurs, dans l'éthylène glycol par exemple, s'empilent avant même l'état gel comme l'indique l'effet bathochrome observé au fur et à mesure que la concentration augmente.

II.2.2.1.3 Les macrocycles

Il peut exister des gélateurs plus complexes que ceux décrits précédemment comme le tétrakis[4'-5'-bis-(décoxy)benzo-18-crown-6]phtalocyanine (Figure 7).[48] Ce composé forme des gels dans le chloroforme. La microscopie électronique et la modélisation moléculaire ont permis de déterminer que les molécules gélatrices s'y empilent en fibres d'une soixantaine d'ångströms de diamètre résultant de l'association parallèle de plusieurs brins, chaque brin ayant pour diamètre celui d'une molécule. De plus, des expériences d'absorption UV-visibles ont montré que la force motrice de gélation est l'association en conformation éclipsée des macrocycles par interactions de π-π stacking et de van der Waals.

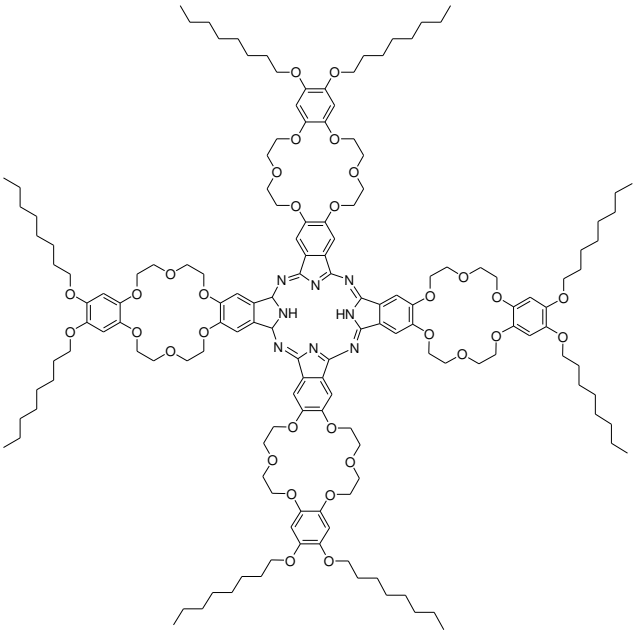


Figure 7 : tétrakis[4'-5'-bis-(décoxy)benzo-18-crown-6]phtalocyanine.

II.2.2.2 Interactions de coordination

II.2.2.2.1 Coordination métallique

Certains composés complexés par un métal ont la capacité de former des gels. C'est le cas du 3,4,5-tris(hexadécyloxy)-*N*-(pyridin-4-yl)benzamide **L1** (Figure 8).[49] Liu *et al.* ont constaté que **L1** pur ne peut former de gels malgré l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires. Cependant, en présence d'ion Ag^+, un complexe $[Ag(\mathbf{L1})_2^+]$ se forme et conduit à un phénomène de gélation dans différents solvants. Les interactions de coordination jouent ainsi un rôle majeur dans la formation du gel.

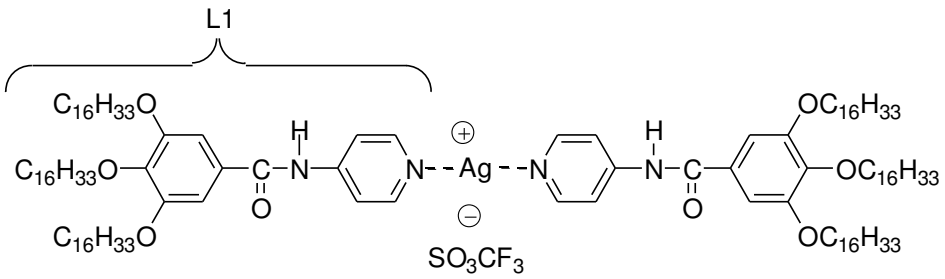


Figure 8 : 3,4,5-tris(hexadécyloxy)-*N*-(pyridin-4-yl)benzamide (**L1**) complexé par un ion Ag^+.

La stœchiométrie du complexe a été déterminée par spectroscopie UV et RMN, respectivement par analyse des maxima d'absorption du complexe et par analyse des déplacements chimiques des protons NH, en fonction des ratios Ag^+/**L1**. En outre, une étude IRTF du complexe a mis en évidence l'implication des NH et des CO dans l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires, ainsi que l'établissement d'interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles qui stabilisent le gel.

II.2.2.2.2 Coordination ionique

Abdallah et Weiss se sont également intéressés à un autre type d'interactions de coordination, les interactions de coordination ionique, par l'étude des sels de tétra-*n*-alkyles d'ammonium (N^+) ou de phosphonium (P^+) de chaînes alkyles d'au plus dix-huit carbones.[50] L'anion (X^-) associé peut être du chlorure, du bromure, de l'iodure ou du perchlorate.

L'étude des températures de transition sol-gel a permis de montrer que la force du gel augmente avec la longueur de la chaîne alkyle grâce à l'augmentation d'interactions de van der

Waals. Elle a également permis de montrer que cette force augmente quand le gélateur est un sel d'ammonium plutôt qu'un sel de phosphonium. Ce dernier résultat est attribué à des interactions de coordination ionique N^+/X^- plus fortes que celles de P^+/X^-. Dans leur étude, les meilleurs gélateurs sont donc les sels de tétra-*n*-octadécyle d'ammonium ($(H(CH_2)_{18})_4N^+X^-$).

La collecte des données de la diffraction des rayons X a permis de déterminer que la sous-structure du gel de structure fibrillaire, est lamellaire. Cette sous-structure est un plan contenant la tête ionique du gélateur et son contre-ion. Enfin, les plans sont séparés les uns des autres à intervalle régulier par les chaînes alkyles du gélateur.

II.2.3 OGFPM et liaisons hydrogène

Nombreux sont les OGFPM conduisant à des gels dont la force motrice est l'établissement de liaisons hydrogène. Ces interactions sont souvent couplées à l'une ou plusieurs des interactions décrites précédemment comme nous allons le voir maintenant.

II.2.3.1 Calixarènes

Des dérivés calixarènes possédant un groupement acyle en position *para* (Figure 9) sont capables de gélifier des alcanes, des alcools, le CCl_4 ou bien encore des solvants aromatiques.[51-53]

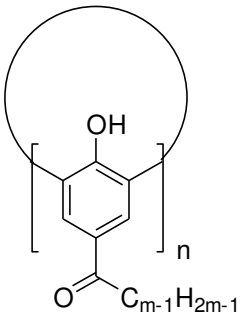


Figure 9 : calixarène acylé en position *para*.

Les chercheurs ayant travaillé sur les calixarènes ont remarqué que si l'acyle d'un composé était remplacé par son équivalent alkyle, ce dernier perdait ses propriétés d'organogélation. Ils en ont conclu que la force motrice de gélation était l'établissement de

liaisons hydrogène entre les groupements carbonyle et hydroxyle, cela ayant été confirmé par des études IR.

II.2.3.2 Acides gras saturés

Les acides gras à longue chaîne saturée ou leurs dérivés sont connus pour former des gels dans des solvants organiques. Parmi eux, se trouve l'acide 12-hydroxyoctadécanoïque (Figure 10a) capable de gélifier un grand nombre de ces solvants.

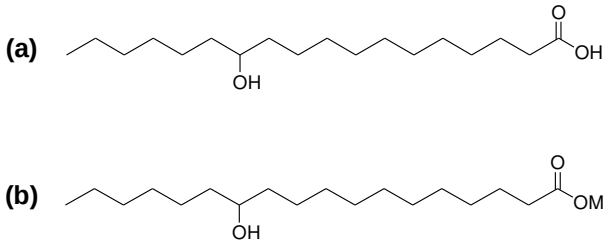


Figure 10 : a) acide 12-hydroxyoctadécanoïque et b) son sel métallique associé.

Tachibana *et al*. ont montré que le composé énantiomériquement pur forme des gels fibrillaires dans des solvants aromatiques et des solvants chlorés conduisant à une absorption en dichroïsme circulaire aux environs de 370 nm attribuée à un arrangement chiral en hélice des molécules gélatrices.[54, 55]

Terech *et al.* ont aussi obtenu des gels de l'acide 12-hydroxyoctadécanoïque, mais pour le mélange racémique et sans grandes différences avec le composé optiquement actif pur. Ils ont montré par ailleurs que les molécules s'associent en réseau monoclinique dans un mode tête-à-tête. C'est ce mode qui permet aux têtes polaires de l'acide de créer le réseau de liaisons hydrogène responsable du phénomène de gélation.[56]

II.2.3.3 Acides aminés acylés

Mieden-Gundert *et al.* ont travaillé sur des acides aminés acylés (Figure 11) très semblables à l'acide 12-hydroxyoctadécanoïque (Figure 10a).[57] L'efficacité de gélation de ces molécules dépend du groupement N-acyle, de la longueur de la chaîne aliphatique de l'acide aminé et de l'état d'ionisation de l'acide. La gélation résulte donc de l'établissement de liaisons

hydrogène, d'interactions de van der Waals et éventuellement d'interactions de coordination ionique.

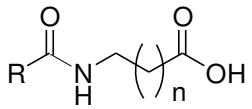


Figure 11 : acide aminé acylé (n = 4, 6, 9 ou 11).

Les températures de transition sol-gel et les périodes de stabilité des gels des OGFPM avec l'acide carboxylique sont respectivement plus basses et plus courtes que celles des OGFPM avec le sel de sodium du carboxylate correspondant. Dans ce dernier cas, les liaisons hydrogène et les interactions de coordination gouvernent l'empilement moléculaire conduisant aux gels (Figure 12).

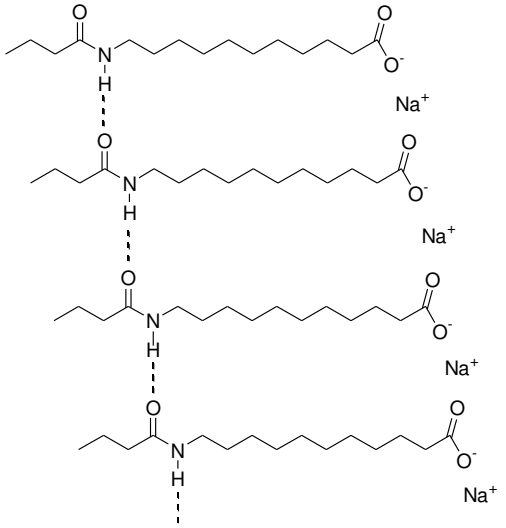


Figure 12 : mode d'empilement du sel de sodium d'un acide aminé acylé faisant intervenir liaisons hydrogène et interactions de coordination métallique.

II.2.3.4 Bisamides

L'étude des organogélateurs de type α,ω bisamides permet de mettre en évidence deux modes d'association moléculaire de type antiparallèle et parallèle en fonction de la parité du nombre de méthylènes du bras espaceur séparant les deux fonctions amides.[58-60] Ainsi, un nombre pair de méthylènes conduit à un empilement antiparallèle et inversement, un nombre impair de méthylènes conduit à un empilement de type parallèle (Figure 13).

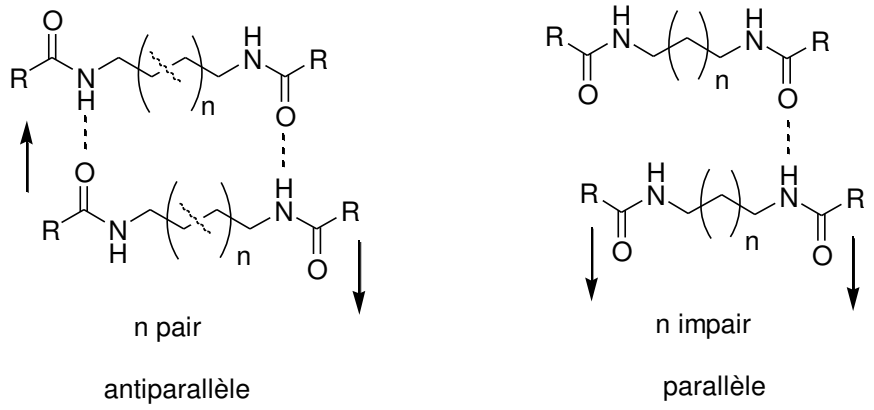


Figure 13 : mode d'empilement d'α,ω-bisamides.

Pour obtenir une meilleure force de gélation, l'étude des concentrations critiques de gélation a mis en évidence qu'il est plus important d'avoir un nombre pair de méthylènes plutôt qu'un nombre important de méthylènes. En d'autres termes et sans surprise, les liaisons hydrogène favorisent la gélation plus que les interactions de van der Waals.

II.2.3.5 Acides α-aminés

Certains acides α-aminés dont l'atome d'azote fait partie d'un lien amide (Figure 14a) ou reste en amine libre (Figure 14b) sont gélateurs des milieux aqueux et organiques à la fois. Selon la nature des substituants, l'efficacité du gélateur varie considérablement.[61-64] De façon générale, cela dépend de la structure du résidu : les mélanges racémiques sont souvent non gélateurs, et plus il y a de résidus acides aminés par molécule plus le gel est fort. Un autre facteur intervenant dans la gélation est l'équilibre entre les caractères hydrophobe de la chaîne alkyle (R', Figure 14a) et hydrophile de la partie amide (R", Figure 14a) en rapport avec des effets solvophobes comme décrits plus loin en II.2.4 (page 30).

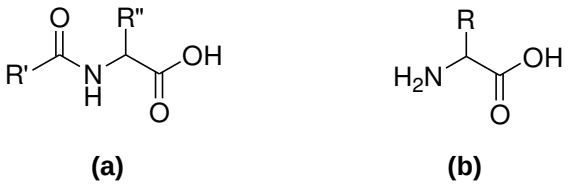


Figure 14 : exemples d'acides aminés, dérivés ou non.

L'exemple d'un gélateur dérivé d'acides α-aminés efficace est le cas du *n*-octadécylamide *N*-benzyloxycarbonyl-*L*-valyl-*L*-valine (Figure 15). Ce gélateur est capable d'immobiliser alcanes, alcools, esters, cétones, solvants aromatiques et huiles minérales ou comestibles.[65]

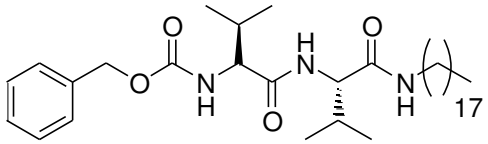


Figure 15 : *n*-octadécylamide *N*-benzyloxycarbonyl-*L*-valyl-*L*-valine.

La stéréochimie a un aspect fondamental sur le caractère gélateur des molécules. Deux exemples illustrent parfaitement ce propos : (a) le cas de l'acide bis(phénylalanine)-maléique (Figure 16)[66] dont le dérivé *Z* est inapte à la gélation contrairement à son isomère *E* ; (b) le cas du produit de condensation d'une alanine et d'un aldéhyde (Figure 17)[67] dont l'isomère (*R*,*S*,*R*) cristallise et l'isomère (*R*,*R*,*R*) forme des gels.

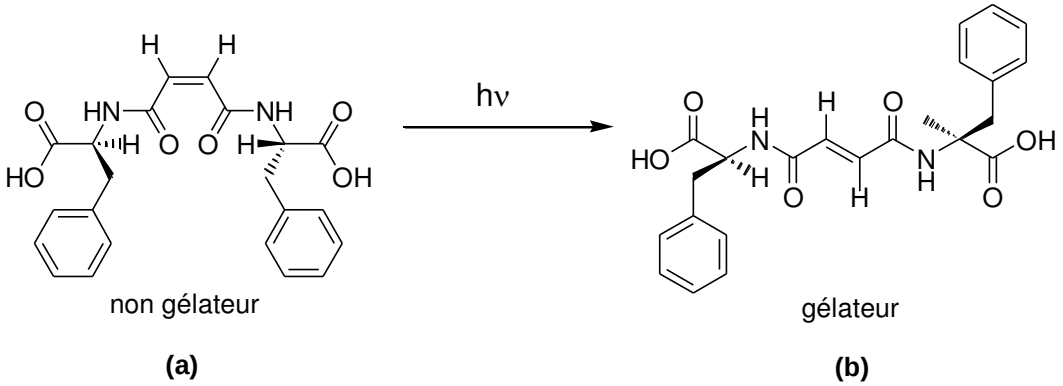


Figure 16 : acide bis(phénylalanine)-maléique, stéréoisomères a) *Z* et b) *E*.

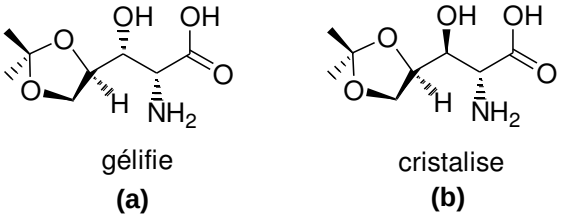


Figure 17 : stéréoisomères a) (*R*,*R*,*R*) et b) (*R*,*S*,*R*) aux comportements opposés.

II.2.3.6 Urées

La Figure 18 met en lumière le réseau de liaisons hydrogène bifides commun à tous les gélateurs dérivés de l'urée.

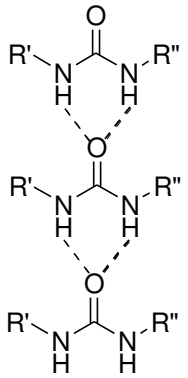


Figure 18 : réseau α de liaisons hydrogène formé par des dérivés urées *N*,*N'*-disubstitués.

En fait, il n'y a que quelques cas décrits dans la littérature concernant les dérivés mono urées et thiourées.[68-70] Ces cas incluent le *N*,*N'*-diméthylurée (80 g.mol^{-1}), le gélateur de masse molaire la plus faible actuellement connue.[70] Quand un gélateur possède plus d'un motif urée, la force du réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires augmente par l'augmentation du nombre de ces interactions. Un bon exemple est le cas de gélateurs bis-urées dérivés du cyclohexane (Figure 19) dont les spectres IR en solution et dans les xérogels montrent qu'un réseau de liaisons hydrogène s'établit dans les gels entre les NH et les CO.[71-75] Selon la nature des groupements R' et R" (Figure 18), il est possible que la force de gélation augmente grâce à une contribution d'interactions de π-π stacking.

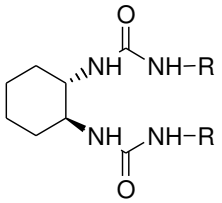


Figure 19 : motif bis-urée dérivé du cyclohexane.

II.2.3.7 Uréthanes

Les uréthanes (R-NH-(C=O)-O-R'), comme les amides et les urées, peuvent s'assembler au travers de liaisons hydrogène comme le confirment les études IR, et selon les groupements annexes par des interactions de π-π stacking et/ou de van der Waals. Maitra *et al.* ont étudié un OGFPM dérivé du pyrène (Figure 20). Les spectres d'absorption UV ont révélé un effet hypsochrome lors de la formation du gel qui traduit l'empilement des unités pyrènes par π-π stacking. De plus, la présence d'une chiralité au niveau du gélateur confère aux empilements une structure hélicoïdale révélée par dichroïsme circulaire, les énantiomères conduisant à des hélices de sens opposé l'une de l'autre.[76]

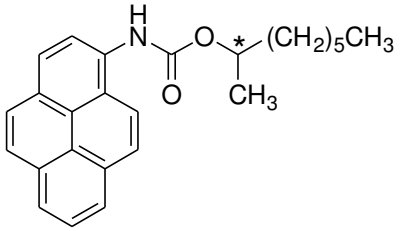


Figure 20 : uréthane dérivé du pyrène possédant un centre asymétrique.

II.2.3.8 Stéroïdes

Dans des proportions de 1 à 10% en masse, l'amine *D*-homostéroïdique (STNH, Figure 21) forme des gels très stables dans les hydrocarbures liquides.[1]

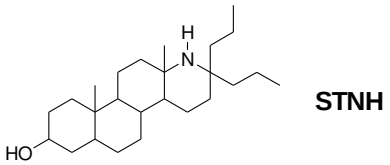


Figure 21 : amine *D*-homostéroïdique.

Les anthracènes et anthraquinones substitués par un groupement stéroïde tels le CAB et le CAQ (Figure 22) révèlent des propriétés organogélatrices dans les alcanes, alcools, aldéhydes, esters, amines et même dans l'huile de silicone.[77, 78] Comme bien d'autres gélateurs, ils développent un réseau fibrillaire dans les solvants immobilisés.

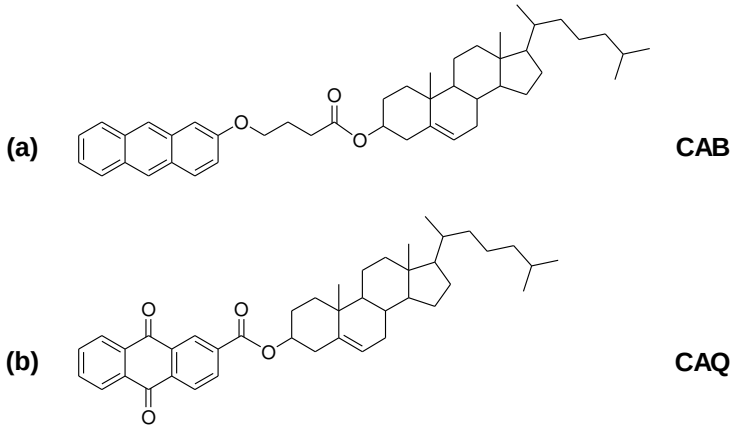


Figure 22 : cholesteryl 4-(2-anthryloxy)butanoate (a) et cholesteryl anthraquinone-2-carboxylate.

Il est intéressant de noter que si les groupements carbonyles du CAQ sont remplacés par des groupements méthoxyles, le composé obtenu n'est pas gélateur. Encore une fois, de petites modifications peuvent conduire à la perte des propriétés gélatrices.

De manière générale, les dérivés stéroïdes s'empilent uni-dimensionnellement avec une structure en hélice que la spectroscopie de dichroïsme circulaire permet d'analyser.[5]

II.2.4 OGFPM et interactions solvophobes

Il existe presque toujours des interactions solvophobes dans un gel. Elles sont plus ou moins importantes mais la plupart du temps, si le solvant gélifié n'avait pas d'interactions répulsives avec les molécules gélatrices, ces dernières seraient solubilisées et le phénomène de gélation ne pourrait avoir lieu.

Il arrive parfois que ces interactions dominent les autres interactions dans le phénomène de gélation. Le cas se rencontre par exemple dans l'étude de gels obtenus à partir d'un gélateur bis-urée dérivé du cyclohexane (Figure 23). Brinksma *et al.* ont examiné ce gélateur dans différents solvants en particulier dans des alcools primaires linéaires.[73] Intuitivement, ils pensaient que les liaisons hydrogène étaient la force motrice dominante du phénomène de gélation de leur système. Ils s'attendaient donc à ce qu'une polarité accrue du solvant diminue la stabilité thermique du gel. Or, c'est le contraire, ils ont constaté que lorsque la polarité de l'alcool augmente (chaîne carbonée plus courte), la stabilité thermique du gel augmente. Ils en ont conclu que la force motrice de gélation est la répulsion entre molécules de solvant et

molécules gélatrices, répulsion attribuée à la présence des deux chaînes dodécyles au niveau du gélateur.

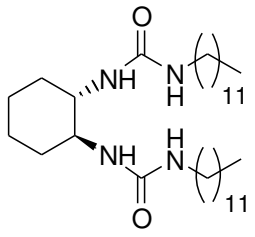


Figure 23 : bis-urée dérivée du cyclohexane.

II.2.5 Les gélateurs polymérisables

Les gélateurs polymérisables correspondent à une catégorie particulière d'OGFPM. En effet, une polymérisation rend le processus de gélation irréversible par la création de liaisons covalentes. Ces gélateurs se distinguent donc des OGFPM décrits jusqu'à présent dans ce chapitre.

La polymérisation des gels accroît normalement leurs stabilités thermique et temporelle. Les gélateurs possédant, en plus de leur motif de base, un groupe diacéthylène peuvent à l'état gel subir une réaction d'addition 1,4 suivie par spectroscopie UV si les triples liaisons ont la bonne orientation et le bon espacement (Figure 24). De plus, cette réaction n'affecte en rien la morphologie initiale du gel. Il est intéressant de noter que les gels ainsi polymérisés peuvent changer réversiblement de couleur, du bleu au rouge, avec la température.[79]

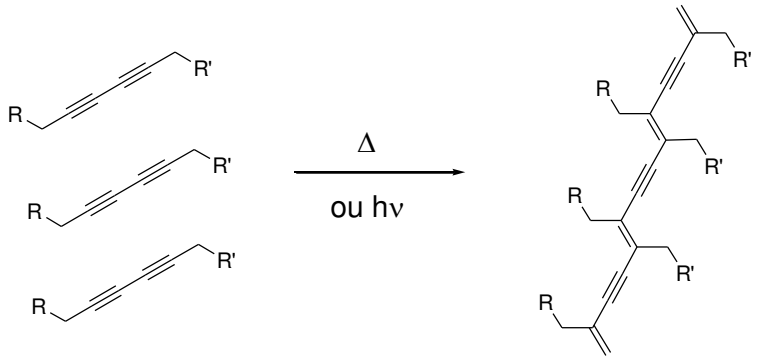


Figure 24 : polymérisation : addition 1,4 entre groupements diacéthylènes portés par des molécules gélatrices.

II.3 Découverte d'un nouveau motif organogélateur

La découverte fortuite d'un nouveau motif organogélateur a eu lieu en 2001 pendant le stage d'un étudiant en DEA. C'est au cours d'une synthèse organique qu'un intermédiaire réactionnel (Figure 25) a révélé des propriétés organogélatrices.

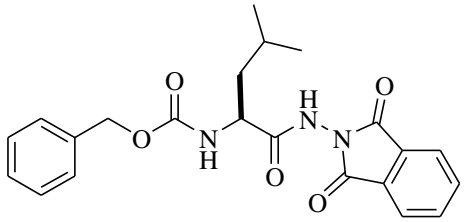


Figure 25 : premier organogélateur étudié au LCPM.

La réaction qui a donné ce produit, un dérivé d'acide aminé, se fait à reflux dans le toluène. Le refroidissement du mélange réactionnel a alors conduit à la formation d'un gel, un organogel.

A mon arrivée au LCPM, deux articles avaient déjà été publiés traduisant l'avancée des travaux sur le sujet, l'un en 2004[80], l'autre en 2008[81].

Compte tenu de la nature de cet organogélateur présentant plusieurs points de diversité structurale, il nous était facile d'envisager la synthèse d'une série d'analogues de ce premier composé permettant ainsi une étude rationnelle du phénomène de gélation. Et ce d'autant plus que la méthode de synthèse des ces composés est simple à mettre en œuvre, peu coûteuses (les réactifs et les solvants sont bon marché) et parfaitement maîtrisées par le LCPM.

III

Synthèse Rationnelle de Nouveaux Gélateurs
et Caractérisations Physico-Chimiques Non-Spectroscopiques

Synthèse Rationnelle de Nouveaux Gélateurs et Caractérisations Physico-Chimiques Non-Spectroscopiques

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but d'identifier les éléments structuraux des composés étudiés impliqués dans le phénomène de gélation. Pour ce faire, nous allons réaliser la synthèse d'une série de molécules analogues à l'organogélateur leader défini précédemment, et tester leur pouvoir gélateur sur diverses catégories de solvants.

A partir des différents points de diversité que nous offre le type de molécules étudiées, nous décrirons la synthèse des différents composés et comparerons leur pouvoir gélateur. Les nouveaux candidats OGFPM obtenus seront caractérisés de façon macroscopique (concentrations critiques de gélation, températures de transition sol-gel) et microscopique (diamètres de fibres).

Nous nous sommes ensuite attachés à analyser les paramètres des solvants étudiés afin de permettre l'établissement d'une corrélation gélateurs/solvants.

III.2 Etude de la structure de l'organogélateur leader

L'organogélateur découvert au laboratoire en 2001 est un dérivé de la leucine protégé du côté N-terminal par une fonction Z et possédant un motif hydrazino-phtalimide côté C-terminal (Figure 25, page 32). Compte tenu des travaux décrits dans la littérature et de la structure de notre molécule leader, plusieurs éléments structuraux étaient susceptibles d'être à l'origine du phénomène de gélation. Ainsi, la présence de groupements NH et CO peuvent être à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène, les noyaux aromatiques peuvent contribuer à l'organisation moléculaire en interagissant par π-π stacking. Enfin, la configuration absolue du carbone asymétrique peut également avoir une influence sur le phénomène de gélation. La méthode de synthèse mis en œuvre pour obtenir le composé modèle permet d'envisager plusieurs points de diversité (Figure 26) :

- Le groupement protecteur en N-terminal, P_N
- Le groupement protecteur en C-terminal, P_C
- La nature de la chaîne latérale R^i
- Le nombre i de résidus
- La configuration absolue des carbones asymétriques portant les chaînes R^i

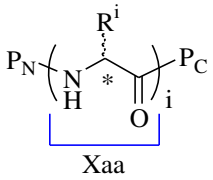


Figure 26 : motif organogélateur.

Nous avions donc la possibilité de synthétiser un grand nombre de molécules analogues et de tester leur pouvoir gélateur dans le but d'identifier les paramètres structuraux responsables du phénomène de gélation. Pour des facilités de synthèse, nous avons choisi de limiter notre étude à des molécules possédant un groupement P_N de type benzyloxycarbonyle (Z) ou tert-butyloxycarbonyle (Boc). Un groupement hydrazino-naphtalimide (NH-Napht) a été choisi en lieu et place du groupement hydrazino-phtalimide comme groupement P_C (Figure 27) afin de permettre l'analyse des différents composés en spectroscopie de fluorescence.

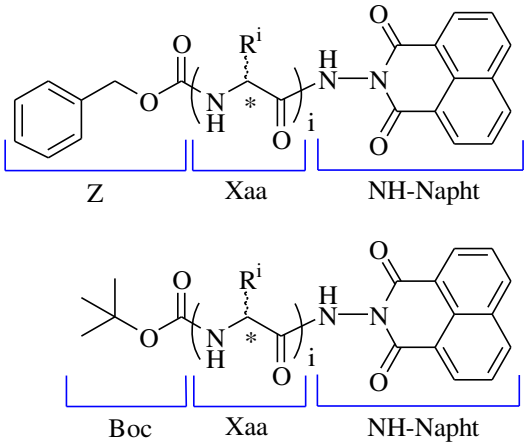


Figure 27 : motifs organogélateurs principalement exploités.

Pour ce qui concerne les chaînes latérales, nous avons choisi principalement des chaînes aliphatiques non fonctionnalisées correspondant aux acides aminés leucine ($CH_2CH(CH_3)_2$), alanine (CH_3), valine ($CH(CH_3)_2$) et isoleucine ($CH(CH_3)CH_2CH_3$) afin de ne pas perturber le

réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires éventuel. Nous avons également envisagé les chaînes latérales aromatiques associées aux acides aminés phénylalanine (CH_2-Ph) et tryptophane (CH_2-Indole) pour leur caractère aromatique susceptible d'interagir par π-π stacking en renforçant ainsi le gel.

Enfin, nous avons fait varier la chiralité du carbone asymétrique, ainsi que le nombre de résidus afin de connaître l'importance du nombre de liaisons hydrogène sur le pouvoir gélateur et sur la force du gel.

III.3 Synthèse

III.3.1 Synthèse des dérivés monopeptidiques

La synthèse des organogélateurs à un résidu acide aminé a été décrite en 2004 au LCPM[80]. Elle s'effectue en trois étapes (Schéma 1).

Pour la première étape, il est possible de partir de l'acide aminé commercial sous forme d'ester méthylique (H-Xaa-OMe) que l'on protège par un groupement benzyloxycarbonyle (Z) pour obtenir le composé Z-Xaa-OMe. L'autre possibilité exploitée, selon la disponibilité des produits au laboratoire, est de partir de l'acide aminé déjà protégé en Z afin d'obtenir l'ester méthylique correspondant.

La deuxième étape est la formation de l'hydrazide Z-Xaa-NH-NH_2 par réaction de l'ester avec l'hydrate d'hydrazine.

Enfin, la troisième et dernière étape est la condensation de l'anhydride naphtalique sur l'hydrazide qui conduit au composé final Z-Xaa-NH-Napht.

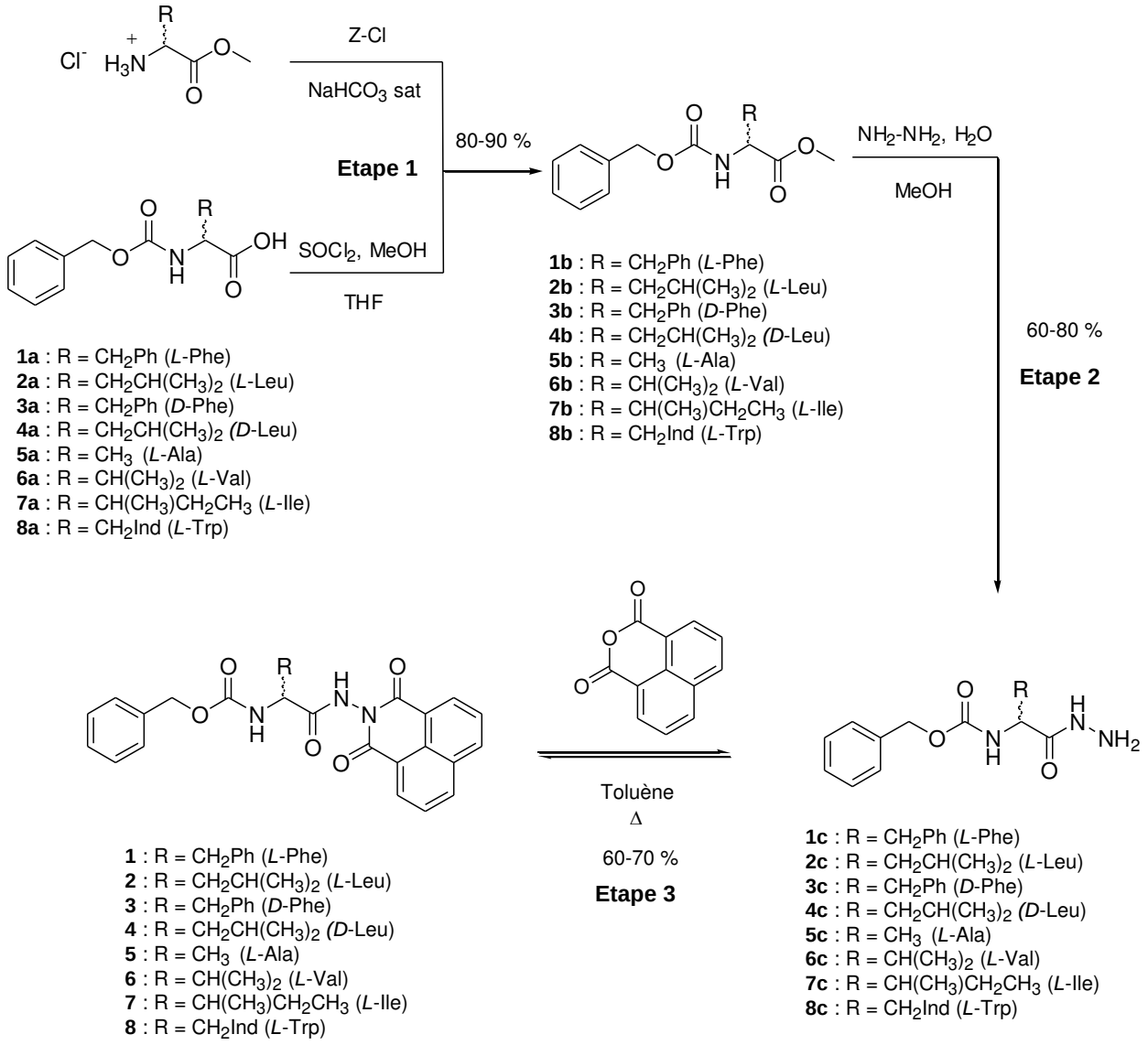


Schéma 1 : synthèse des gélateurs Z-Xaa-NH-Napht.

Le même schéma réactionnel a été retenu pour l'analogue Boc-Xaa-NH-Napht (Schéma 2). Les résultats contenus dans les schémas 1 et 2 montrent que la synthèse de ces dérivés monopeptidiques est généralisable et permet d'obtenir un nombre important de molécules analogues avec de bons rendements.

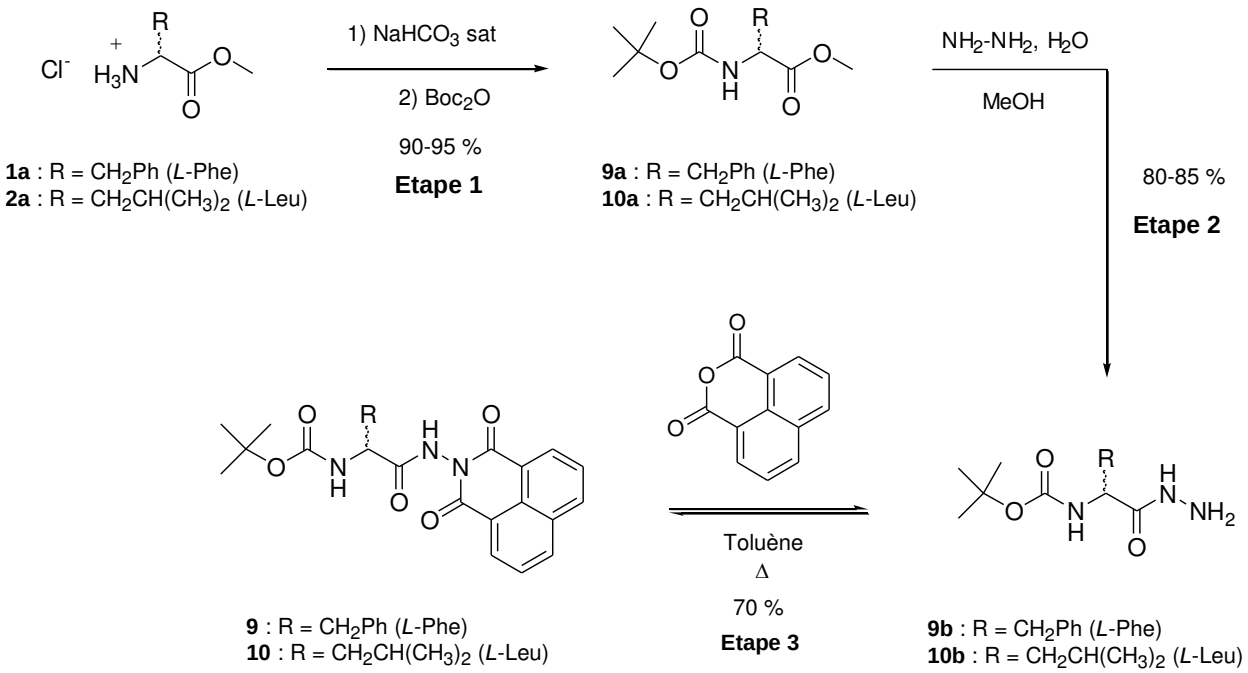


Schéma 2 : synthèse des gélateurs Boc-Xaa-NH-Napht.

III.3.2 Synthèse des dérivés dipeptidiques

La synthèse des organogélateurs à deux résidus s'effectue en deux étapes (Schéma 3) à partir des gélateurs **9** et **10** obtenus précédemment (Schéma 2).

Après déprotection de l'amine des composés **9** ou **10** (étape 1) les acides aminés sont couplés en utilisant la méthode EDC, HOBT.

Le schéma 3 met en évidence les excellents rendements de synthèse qui ont permis d'obtenir sans difficulté neuf nouveaux gélateurs potentiels.

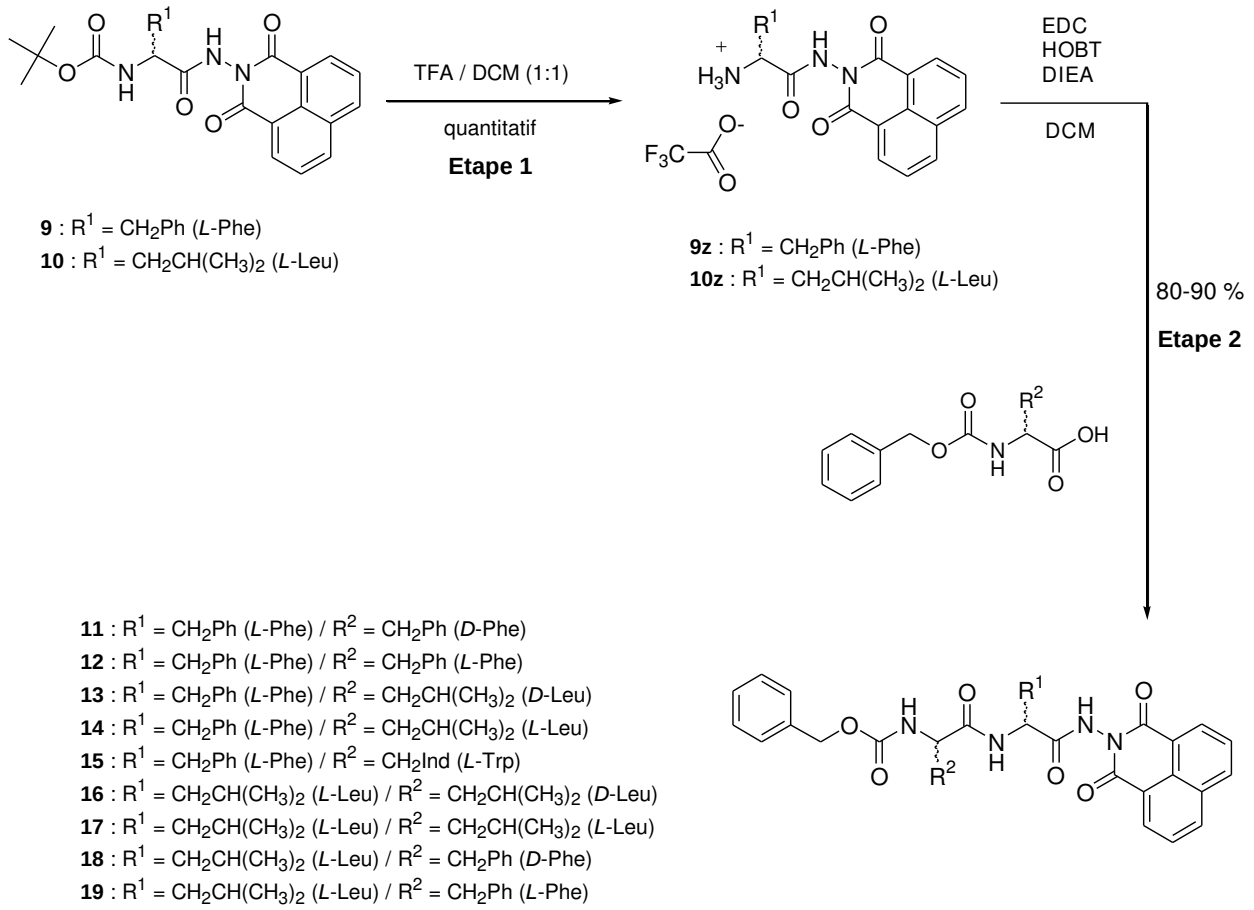


Schéma 3 : synthèse des gélateurs Z-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht.

III.3.3 Synthèse des dérivés tripeptidiques

La synthèse des organogélateurs à trois résidus s'effectue en trois étapes (Schéma 4) à partir des intermédiaires **9z** et **10z** (Schéma 3).

Une réaction de couplage en milieu basique en présence d'agents de couplage permet l'obtention d'un dipeptide protégé en N-terminal par un groupement Boc. Cette protection est ensuite éliminée en milieu acide libérant la fonction amine terminale qui peut être engagée dans une deuxième réaction de couplage.

Deux nouveaux gélateurs potentiels ont pu être obtenus avec de bons rendements en utilisant ce schéma de synthèse (Schéma 4).

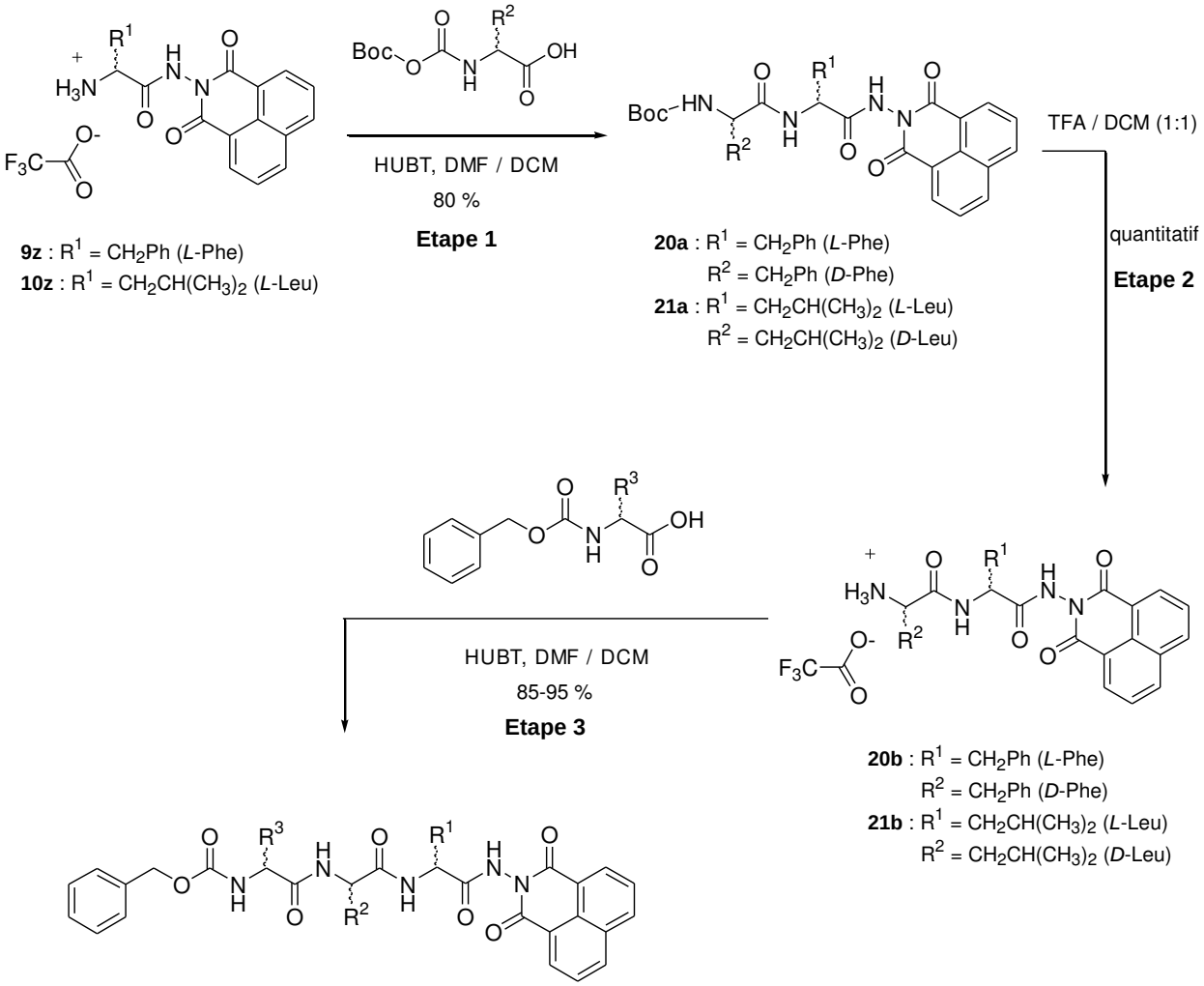


Schéma 4 : synthèse des gélateurs Z-Xaa_3-Xaa_2-Xaa_1-NH-Napht.

III.3.4 Bilan des synthèses

Les synthèses des dérivés mono, di et tripeptidiques ne posent aucun problème particulier et nous ont permis d'obtenir 21 candidats organogélateurs. Plus précisément, nous avons isolé à ce stade de notre étude dix candidats monopeptidiques, neuf candidats dipeptidiques et deux candidats tripeptidiques.

III.4 Essais de gélation et caractérisations macroscopiques des gels

III.4.1 Essais de gélation

Nous avons vu au chapitre précédent que le pouvoir gélateur d'une molécule pouvait être perturbé très facilement par des variations mêmes minimes de sa structure. Nous avons donc identifié parmi les molécules synthétisées celles qui possédaient le pouvoir de gélifier un solvant organique.

L'identification des gélateurs consiste très simplement à dissoudre à chaud une quantité connue de candidat organogélateur dans un solvant organique choisi. Après refroidissement du mélange à la température du réfrigérateur, environ 4°C, le système est qualifié de gel si l'ensemble du solvant est emprisonné, c'est-à-dire si l'on peut retourner le tube sans observer l'écoulement du solvant.

Le gel peut être ensuite caractérisé de façon macroscopique par sa concentration critique de gélation et ses températures de transition sol-gel.

III.4.2 Concentration critique de gélation

Lorsqu'un gel est observé à partir d'une concentration connue (5 $mg.ml^{-1}$ se sont révélés bien souvent suffisants) d'organogélateur dans un solvant donné, la CCG est déterminée comme étant la concentration minimale de gélateur permettant la gélification du solvant. Une méthode efficace pour déterminer la CCG est la méthode par dilution.

Bien que la force de gélation puisse être évaluée, entre autres, par la CCG, cette dernière dépend de la masse molaire du gélateur quand elle est exprimée en molaire ou de la densité du

solvant quand elle est exprimée en pourcentage massique. Pour être plus explicite, on peut choisir de convertir la concentration critique de gélation en nombre de gélation qui correspond au nombre de molécules de solvant gélifiées par molécule de gélateur à la CCG.[82]

III.4.3 Températures de transition sol-gel

Pour une concentration donnée en gélateur, la température de transition sol-gel (Tg) est la température à laquelle le système passe de l'état gel à l'état solution. Plusieurs techniques plus ou moins élaborées permettent de définir cette température de transition.

La méthode de la bille est de loin la plus simple mais également l'une des moins précises.[83] Elle consiste à déposer une bille en acier (4 mm de diamètre et 0,26 g) sur un gel préalablement coulé dans un tube à essai. Par un bain d'huile, le gel est progressivement chauffé jusqu'à ce que la bille, par gravité, tombe au fond du tube à essai. La température à laquelle tombe la bille est la Tg. Par souci de reproductibilité, la manipulation est répétée trois fois.

Cette méthode est approximative par sous-estimation de la Tg. En effet, à l'approche de la Tg, le poids de la bille est suffisant pour rompre le réseau du gel qui se trouve sous elle. La bille se crée ainsi un parcours jusqu'au fond du tube sans que le système soit pour autant devenu solution.

Dans un premier temps, nous avons défini des Tg approximatives par ce biais mais nous verrons que pour les gels les plus intéressants nous avons précisé les valeurs de Tg en utilisant d'autres méthodes telles que la RMN.

III.4.4 Essais de gélation des dérivés monopeptidiques

Le pouvoir de gélation de l'ensemble des dérivés monopeptidiques énantiomériquement purs Z-Xaa-NH-Napht et Boc-Phe-NH-Napht synthétisés précédemment (Figure 28) a été étudié dans différents types de solvants (Tableau 1, page 46) : solvants aromatiques, alcanes, solvants chlorés, alcools, esters, éthers, cétones et autres. Au total, trente-deux solvants ont été testés.

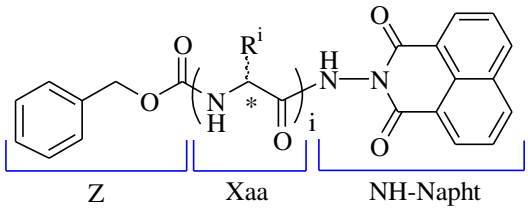
Dans le tableau 1, quatre comportements possibles ont été reportés :

G(x/y) pour les dérivés conduisant à la formation d'un gel dans le solvant désigné. Les nombres x et y entre parenthèses correspondent respectivement à la CCG en pourcentage massique et en nombre de gélation (NG) ;

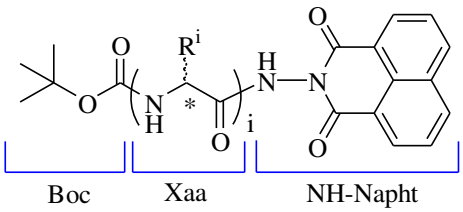
S pour les dérivés parfaitement solubles ;

I pour les dérivés insolubles aussi bien à chaud qu'à froid ;

P pour les dérivés solubles à chaud mais insolubles à froid.



1 : R = CH_2Ph (*L*-Phe)
2 : R = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu)
3 : R = CH_2Ph (*D*-Phe)
4 : R = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*D*-Leu)
5 : R = CH_3 (*L*-Ala)
6 : R = $CH(CH_3)_2$ (*L*-Val)
7 : R = $CH(CH_3)CH_2CH_3$ (*L*-Ile)
8 : R = CH_2Ind (*L*-Trp)



9 : R = CH_2Ph (*L*-Phe)
10 : R = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu)

Figure 28 : dérivés monopeptidiques Z-Xaa-NH-Napht et Boc-Xaa-NH-Napht étudiés.

L'analyse du Tableau 1 montre que sur les dix composés testés, six présentent un pouvoir gélateur : les composés **1**, **2**, **3**, **4**, **9** et **10**. On peut remarquer que ces six composés sont des dérivés de la phénylalanine ou de la leucine. Les autres composés, dérivés de la *L*-alanine, de la *L*-valine, de la *L*-isoleucine et du *L*-tryptophane, ne sont pas gélateurs des solvants testés.

Ce résultat confirme la difficulté de prédiction du pouvoir gélateur de nouveaux composés. En effet, de petits changements de structure entraînent un comportement de gélation complètement opposé. Par exemple, le dérivé protégé par un groupement Z de la *L*-leucine (**2**) a la capacité de former des gels alors que celui de la *L*-isoleucine (**7**) ne gélifie aucun solvant. Nous attendions d'autres résultats. En fait, nous attendions des variations sur les CCG par exemple, mais pas l'absence totale de gélation pour les composés de **5** à **8**. Nous n'avons ainsi pas su avancer d'hypothèse sur la relation entre gélation et structure du groupement R du gélateur. Il se pourrait cependant, que l'encombrement stérique des différents dérivés, qui n'est pas le même, entraîne ces différences de comportement.

Un deuxième résultat important tiré de l'analyse du tableau concerne la nature des solvants gélifiés. En effet, onze solvants différents ont pu être gélifiés. Neuf solvants sont aromatiques (benzène, toluène, *p*-xylène, éthylbenzène, *p*-diéthylbenzène, *o*-diéthylbenzène, chlorobenzène, tétraline et 1-méthylnaphtalène) et deux solvants sont chlorés (tétrachlorure de carbone et tétrachloroéthylène). On peut ajouter que le 1-méthylnaphtalène n'est gélifié que par les gélateurs **1** et **3** (énantiomères l'un de l'autre) et que le tétrachlorure de carbone n'est gélifié que par les gélateurs **2** et **4** (énantiomères l'un de l'autre). Dans les autres solvants testés les gélateurs étudiés sont solubles (nitrobenzène, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, chloroforme, méthanol, éthanol, acétate de méthyle, acétate d'éthyle, propionate d'éthyle, tétrahydrofurane, acétone 4-méthyl-pentan-2-one, cyclopentanone, diméthylsulfoxyde, acétonitrile et diméthylformamide) ou insolubles (*n*-octane, cyclohexane, éther diéthylique, éther diisopropylique et eau). Exceptionnellement, certains des gélateurs précipitent dans les solvants cités ci-devant.

Finalement, la plupart des solvants gélifiés sont aromatiques, ce qui suggère que le pouvoir de gélation des composés est en partie relié à la possibilité d'établir des interactions de π-π stacking entre le solvant et le gélateur.

Ici, nous précisons qu'au début de mes travaux de thèse un gel dans le toluène du composé **1** a été placé dans un tube RMN scellé pour prévenir tout changement de composition du système. Le gel est resté stable pendant ces trois dernières années.

Tableau 1 : comportement des gélateurs monopeptidiques dans différents solvants.[a]

Classe de solvant	Solvants	*L*-Phe (**1**)	*L*-Leu (**2**)	*D*-Phe (**3**)	*D*-Leu (**4**)	*L*-Ala (**5**)	*L*-Val (**6**)	*L*-Ile (**7**)	*L*-Trp (**8**)	*L*-Phe (**9**)	*L*-Leu (**10**)
Aromatiques	Benzène	**G** (0,16 / 3951)	**G** (0,66 / 884)	**G** (0,16 / 3951)	**G** (0,66 / 884)	I	I	P	I	**G** (0,57 / 1025)	**G** (1,63 / 329)
	Toluène	**G** (0,17 / 3136)	**G** (0,30 / 1650)	**G** (0,17 / 3136)	**G** (0,30 / 1650)	P	I	P	I	**G** (0,46 / 1078)	**G** (1,43 / 318)
	p-Xylène	**G** (0,18 / 2603)	**G** (0,25 / 1717)	**G** (0,18 / 2603)	**G** (0,25 / 1717)	I	P	P	P	**G** (0,35 / 1232)	**G** (0,63 / 632)
	Ethylbenzène	**G** (0,18 / 2539)	**G** (0,42 / 1028)	**G** (0,18 / 2539)	**G** (0,42 / 1028)	I	I	I	I	N.C.	N.C.
	p-diéthylbenzène	**G** (0,12 / 3058)	**G** (0,11 / 3058)	**G** (0,12 / 3058)	**G** (0,11 / 3058)	I	I	I	I	N.C.	N.C.
	o-diéthylbenzène	**G** (0,30 / 1214)	**G** (0,5 / 683)	**G** (0,30 / 1214)	**G** (0,5 / 683)	I	I	I	I	N.C.	N.C.
	Chlorobenzène	**G** (0,6 / 728)	**G** (>2 / < 196)	**G** (0,6 / 728)	**G** (>2 / < 196)	P	P	P	S	**G** (0,81 / 499)	**G** (1,79 / 207)
	Tétraline	**G** (0,18 / 2085)	**G** (0,3 / 1158)	**G** (0,18 / 2085)	**G** (0,3 / 1158)	P	P	I	P	**G** (0,35 / 989)	**G** (1,04 / 306)
	1-Méthylnaphtalène	**G** (1,3 / 266)	S	**G** (1,3 / 266)	S	P	P	P	P	S	S
	Nitrobenzène	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Alcanes	n-Octane	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
	Cyclohexane	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Chlorés	Tétrachlorure de carbone	I	**G** (0,2 / 1498)	I	**G** (0,2 / 1498)	I	I	I	I	P	P
	Tétrachloroéthylène	**G** (0,06 / 4894)	**G** (0,05 / 5437)	**G** (0,06 / 4894)	**G** (0,05 / 5437)	I	I	I	I	**G** (0,12 / 2303)	**G** (0,25 / 1024)
	1,2-dichloroéthane	P	S	P	S	P	P	P	I	N.C.	N.C.
	Dichlorométhane	S	S	S	S	S	S	S	I	S	S
	Chlorforme	S	S	S	S	S	S	S	I	S	S
Alcools	Méthanol	S	S	S	S	S	S	S	S	P	S
	Ethanol	S	S	S	S	S	S	S	S	N.C.	N.C.
Esters	Acétate de méthyle	S	S	S	S	S	S	S	S	N.C.	N.C.
	Acétate d'éthyle	S	S	S	S	S	S	S	I	S	S
	Propionate d'éthyle	S	S	S	S	S	S	S	I	N.C.	N.C.
Ethers	Ether diéthylique	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
	Ether diisopropylique	I	I	I	I	I	I	I	I	N.C.	N.C.
	Tétrahydrofurane	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Cétones	Acétone	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	4-Méthyl-pentan-2-one	S	S	S	S	S	S	S	I	N.C.	N.C.
	Cyclopentanone	S	S	S	S	S	S	S	S	N.C.	N.C.
Autres	Diméthylsulfoxide	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	Acétonitrile	S	S	S	S	S	S	S	P	N.C.	N.C.
	Diméthylformamide	S	S	S	S	S	S	S	S	N.C.	N.C.
	Eau	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I

[a] G(x / y): Gel (CCG en % en masse / nombre de gélation), S: Soluble, I: Insoluble, P: Précipité, N.C.: Non Connu.

Du Tableau 1, nous avons extrait les quatre tableaux suivants classant par ordre décroissant les NG des gélateurs obtenus dans différents solvants gélifiés.

Tableau 2 : NG par ordre décroissant des gélateurs **1** et **3** dans différents solvants.

Solvants	*L*-Phe (**1**)	*D*-Phe (**3**)
Tétrachloroéthylène	**4894**	**4894**
Benzène	**3951**	**3951**
Toluène	**3136**	**3136**
p-diéthylbenzène	**3058**	**3058**
p-Xylène	**2603**	**2603**
Ethylbenzène	**2539**	**2539**
Tétraline	**2085**	**2085**
o-diéthylbenzène	**1214**	**1214**
Chlorobenzène	**728**	**728**
1-Méthylnaphtalène	**266**	**266**
Tétrachlorure de carbone	-	-

Tableau 3 : NG par ordre décroissant des gélateurs **2** et **4** dans différents solvants.

Solvants	*L*-Leu (**2**)	*D*-Leu (**4**)
Tétrachloroéthylène	**5437**	**5437**
p-diéthylbenzène	**3058**	**3058**
p-Xylène	**1717**	**1717**
Toluène	**1650**	**1650**
Tétrachlorure de carbone	**1498**	**1498**
Tétraline	**1158**	**1158**
Ethylbenzène	**1028**	**1028**
Benzène	**884**	**884**
o-diéthylbenzène	**683**	**683**
Chlorobenzène	**< 196**	**< 196**
1-Méthylnaphtalène	-	-

Les Tableau 2 et Tableau 3, dans lesquelles sont inventoriés les NG des gélateurs **1**, **2**, **3** et **4** dans les différents solvants de gélation, mettent en évidence les comportements identiques des énantiomères entre eux. Ce résultat est sans surprise du fait de l'utilisation de solvants achiraux. Nous verrons un peu plus loin le comportement du mélange d'énantiomères **1+3** dans le toluène. Par ailleurs, sauf dans le cas du tétrachloroéthylène, les NG du gélateur **1** (ou **3**), dérivé de la phénylalanine, sont supérieurs à ceux du gélateur **2** (ou **4**), dérivé de la leucine. Ce résultat laisse à penser que la chaîne latérale aromatique du gélateur **1** participe à des interactions de π-π stacking qui stabilisent le gel.

Tableau 4 : NG par ordre décroissant du gélateur **9** dans différents solvants.

Solvants	*L*-Phe (**9**)
Tétrachloroéthylène	**2303**
p-Xylène	**1232**
Toluène	**1078**
Benzène	**1025**
Tétraline	**989**
Chlorobenzène	**499**
Ethylbenzène	N.C.
p-diéthylbenzène	N.C.
o-diéthylbenzène	N.C.
1-Méthylnaphtalène	-
Tétrachlorure de carbone	**-**

N.C.: Non Connu

Tableau 5 : NG par ordre décroissant du gélateur **10** dans différents solvants.

Solvants	*L*-Leu (**10**)
Tétrachloroéthylène	**1024**
p-Xylène	**632**
Benzène	**329**
Toluène	**318**
Tétraline	**308**
Chlorobenzène	**207**
Ethylbenzène	N.C.
p-diéthylbenzène	N.C.
o-diéthylbenzène	N.C.
1-Méthylnaphtalène	-
Tétrachlorure de carbone	**-**

N.C.: Non Connu

De la même façon, nous expliquons la supériorité des NG du gélateur **9** par rapport au gélateur **10** (Tableau 4 *versus* Tableau 5) par des interactions de π-π stacking au niveau de la chaîne latérale.

Enfin, la comparaison des NG des composés protégés par un groupement Z et des composés protégés par un groupement Boc (Tableau 2 et Tableau 3 *versus* Tableau 4 et Tableau 5) montre que le groupement Z contribue favorablement au phénomène de gélation plus que le groupement Boc. En effet, pour chaque solvant, les NG des composés **1** (ou **3**) et **2** (ou **4**) sont très supérieurs à ceux des composés **9** et **10**. Encore une fois, nous attribuons ce résultat à des interactions de π-π stacking stabilisatrices du gel par l'intermédiaire des groupements Z.

Compte tenu des résultats préliminaires obtenus décrits ci-dessus, nous avons choisi de continuer nos recherches en nous limitant à l'étude des composés **1** et **2** possédant respectivement un motif phénylalanine et leucine ainsi qu'une protection Z en N-terminal, un groupement naphtalimide chromophore en C-terminal et une configuration absolue S du carbone alpha.

Les énantiomères **3** et **4** seront toutefois utilisés au chapitre suivant dans l'unique but de tester l'influence de la chiralité du carbone alpha sur la chiralité et la morphologie des édifices supramoléculaires.

Nous bornerons aussi notre étude des composés **1** et **2** aux gels qu'ils forment dans deux solvants : un solvant aromatique et un solvant chloré.

Le solvant aromatique sélectionné est le toluène qui est moins toxique que le benzène et dont la température d'ébullition relativement basse (110,6°C) nous permettra de l'extraire aisément de l'architecture supramoléculaire par CO_2 supercritique pour l'obtention d'aérogel (Partie B. Chapitre II.).

Quant au solvant chloré, nous avons sélectionné le tétrachloroéthylène, seul solvant non aromatique gélifié par les deux composés.

III.4.5 Influence de la chiralité du gélateur : essais de gélation d'un mélange d'énantiomères

Nous avons vu que la nature de la configuration absolue du carbone asymétrique n'influençait pas le pouvoir gélateur de nos composés. En effet, les gélateurs de configuration S ou R présentent des pouvoirs gélateurs identiques et ce vis-à-vis des mêmes solvants. Des expériences complémentaires ont cependant permis de montrer que le pouvoir gélateur de nos molécules était complétement inhibé lorsqu'elles étaient utilisés dans des proportions racémiques. Ainsi, par exemple, le mélange 50:50 des molécules énantiomères **1** et **3** précipite dans le toluène alors que pris séparemment, ces composés sont de bons gélateurs du solvant. Afin de mieux comprendre cette différence de résultats, nous avons testé le comportement de différents mélanges vis-à-vis du toluène. Les proportions suivantes : 1, 5, 10, 15, 20, 25 et 30% en gélateur **3** ont été étudiées.

Ces essais ont permis de mettre en évidence que jusqu'à des proportions de 25% en gélateur **3**, la totalité du mélange **1+3** est soluble dans le toluène. De plus, si la concentration

totale en gélateurs est supérieure à la CCG (0,17% en masse), le mélange conduit à la gélation du toluène.

Quand la proportion en gélateur **3** est comprise entre 25 et 50%, le phénomène de gélation est encore observé mais cependant, une partie du mélange précipite à froid. La filtration d'un mélange faiblement concentré ne conduisant pas à la formation d'un gel a permis de récupérer le précipité formé et de montrer que son pouvoir rotatoire était nul. Nous en avons donc conclu que le précipité était composé d'un mélange racémique des deux énantiomères. Le même résultat est obtenu en raisonnant sur la proportion critique de 25% en gélateur **1**.

Ces expériences nous ont permis de tirer les conclusions suivantes : utilisées en mélange racémique les molécules **1** et **3** précipitent intégralement dans le toluène. Lorsque les proportions en gélateur **1** ou **3** sont inférieures à 25% par rapport au mélange global, l'ensemble est soluble dans le solvant et pour des quantités totales en solution des gélateurs supérieure à la CCG (0,17% en masse), un gel est formé. Dans les cas intermédiaires, à savoir pour des proportions de **1** ou **3** comprises entre 25 et 50 %, une partie du mélange précipite dans des proportions relatives de 1 pour 1. Cette précipitation permet d'obtenir des solutions contenant des proportions de **1** ou **3** égales à 25% par rapport à la masse globale qui si la concentration le permet conduit à la gélification du solvant après chauffage.

Le schéma ci-dessous résume ce que l'on vient d'exposer :

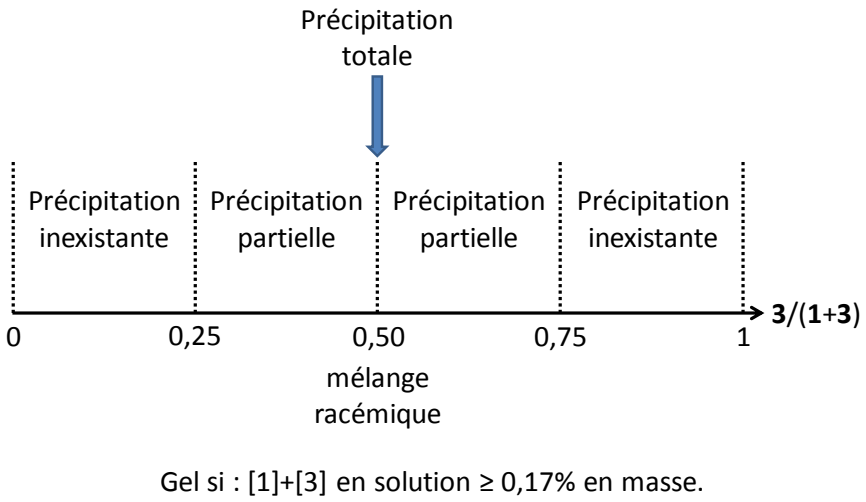


Schéma 5 : comportement et condition de gélation des mélanges d'énantiomères **1** et **3** dans le toluène.

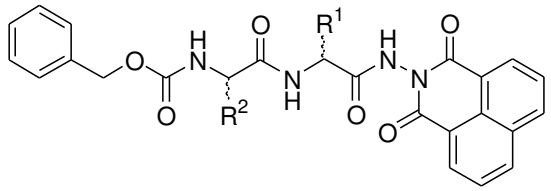
Ces résultats permettent de conclure que le phénomène de gélation tolère un apport maximum de molécules énantiomériquement inverses du gélateur dans des proportions

inférieures à 25%. Bien que très intéréssants, ces résultats ne nous permettent cependant pas de conclure sur l'implication ou non de ces molécules dans l'organisation moléculaire responsable du phénomène de gélation. Comme nous le verrons par la suite, les gels que nous avons obtenus font parti de la classe des gels dits mouillés, ce qui signifie qu'une partie des molécules d'organogélateurs restent à l'état libre dans le gel et ne participent pas à sa formation. Il est possible de penser à ce stade de l'étude que l'apport de molécules énantiomères dans des proportions données certes ne perturbe pas l'organisation moléculaire mais qu'elles resteraient à l'état libre.

III.4.6 Essais de gélation des dérivés di et tripeptidiques

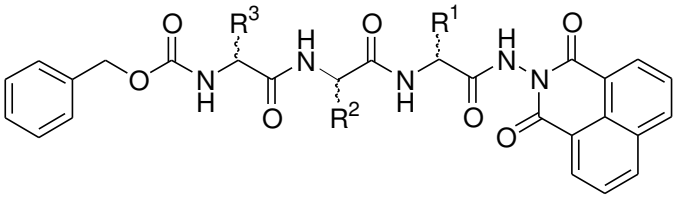
Nous avons pu synthétiser neuf composés dipeptidiques Z-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht (Figure 29) et deux composés tripeptidiques Z-Xaa$_3$-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht (Figure 30).

Il est à noter que les composés homochiraux **12**, **14**, **17** et **19** sont les diastéréoisomères respectifs des composés hétérochiraux **11**, **13**, **16** et **18**. Ensuite, lorsque le squelette peptidique est déplié, les chaînes latérales des composés hétérochiraux sont du même côté du squelette alors que celles des composés homochiraux sont de part et d'autre du squelette.



11 : R^1 = CH_2Ph (*L*-Phe) / R^2 = CH_2Ph (*D*-Phe)
12 : R^1 = CH_2Ph (*L*-Phe) / R^2 = CH_2Ph (*L*-Phe)
13 : R^1 = CH_2Ph (*L*-Phe) / R^2 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*D*-Leu)
14 : R^1 = CH_2Ph (*L*-Phe) / R^2 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu)
15 : R^1 = CH_2Ph (*L*-Phe) / R^2 = CH_2Ind (*L*-Trp)
16 : R^1 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu) / R^2 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*D*-Leu)
17 : R^1 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu) / R^2 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu)
18 : R^1 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu) / R^2 = CH_2Ph (*D*-Phe)
19 : R^1 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu) / R^2 = CH_2Ph (*L*-Phe)

Figure 29 : dérivés dipeptidiques Z-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht.



20 : R^1 = CH_2Ph (*L*-Phe) / R^2 = CH_2Ph (*D*-Phe) / R^3 = CH_2Ph (*L*-Phe)
21 : R^1 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu) / R^2 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*D*-Leu) / R^3 = $CH_2CH(CH_3)_2$ (*L*-Leu)

Figure 30 : dérivés tripeptidiques Z-Xaa$_3$-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht.

Ici, nous avons simplement examiné le pouvoir gélateur des dérivés di et tripeptidiques dans le toluène et le tétrachloroéthylène (Tableau 6).

En ce qui concerne les dérivés dipeptidiques, nous avons remarqué que les quatre composés hétérochiraux gélifient le toluène et le tétrachloroéthylène. Tandis que sur les cinq composés homochiraux, deux seulement présentent des propriétés gélatrices : le composé **14** (Z-*L*-Phe-*L*-Leu-NH-Napht) qui est gélateur du toluène et du tétrachloroéthylène, et le composé **17** (Z-*L*-Leu-*L*-Leu-NH-Napht) qui est gélateur du toluène uniquement. Ainsi, l'hétérochiralité semble favorable au phénomène de gélation.

En revanche aucun des deux composés tripeptidiques ne forme de gel dans le toluène et le tétrachloroéthylène. Le composé **20** est insoluble dans ces deux solvants et le composé **21** y précipite. Par la suite, nous avons testé un grand nombre de solvants dont un seul a pu être gélifié : l'acétonitrile. A l'issu de ces tests préliminaires, il semblerait que l'apport de centres donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène ne favorise pas le phénomène de gélation. Nous supposons que l'organisation moléculaire nécessite une rigidité minimum qui se perd lorsque le squelette de la molécule est plus long.

Tableau 6 : comportement des gélateurs di et tripeptidiques dans différents solvants.[a]

Solvants	*L*-Phe *D*-Phe (**11**)	*L*-Phe *L*-Phe (**12**)	*L*-Phe *D*-Leu (**13**)	*L*-Phe *L*-Leu (**14**)	*L*-Phe *L*-Trp (**15**)	*L*-Leu *D*-Leu (**16**)	*L*-Leu *L*-Leu (**17**)	*L*-Leu *D*-Phe (**18**)	*L*-Leu *L*-Phe (**19**)	*L*-Phe *D*-Phe *L*-Phe (**20**)	*L*-Leu *D*-Leu *L*-Leu (**21**)
Toluène	**G**	I	**G**	**G**	I	**G**	**G**	**G**	P	I	P
Tétrachloroéthylène	**G**	I	**G**	**G**	I	**G**	P	**G**	P	I	P
Acétonitrile										**G**	**G**

[a] G : Gel, P : Precipite, I : Insoluble.

III.4.7 Etude rhéologique de l'organogel obtenu à partir du gélateur 1 dans le toluène

Un gel est caractérisé entre autre par un comportement rhéologique de solide, c'est-à-dire que son module de conservation ou module élastique (G') est supérieur à son module de perte ou module visqueux (G").[21] Ces modules sont exprimés en pascal (Pa).

G' quantifie l'aptitude du matériau à emmagasiner et à restituer instantanément de l'énergie mécanique. La valeur de ce module est liée au nombre de chaînes engagées dans un ou

plusieurs points de jonctions formés par les associations hydrophobes intermoléculaires, et de la force de ces interactions.

G" quantifie l'aptitude du gel à dissiper de l'énergie mécanique de manière irréversible. Ce module est caractéristique du volume effectif du réseau formé, et représente ainsi la part du matériau qui répond par des frottements visqueux à la déformation.

Ainsi, pour vérifier que les gels de notre étude avaient bien un comportement « solide », des mesures de rhéologie ont été faites en collaboration avec Dominique COLLIN de l'Institut Charles Sadron à Strasbourg dans le cadre de l'ANR Mulowa.

Plus précisément, les modules G' et G" d'un organogel du gélateur **1** à 0,5% en masse dans le toluène ont été mesurés en fonction de la fréquence (Figure 31). Sur la plage de fréquences balayée, le module élastique est supérieur d'un ordre de grandeur au module visqueux. L'organogel étudié a effectivement un comportement rhéologique de solide.

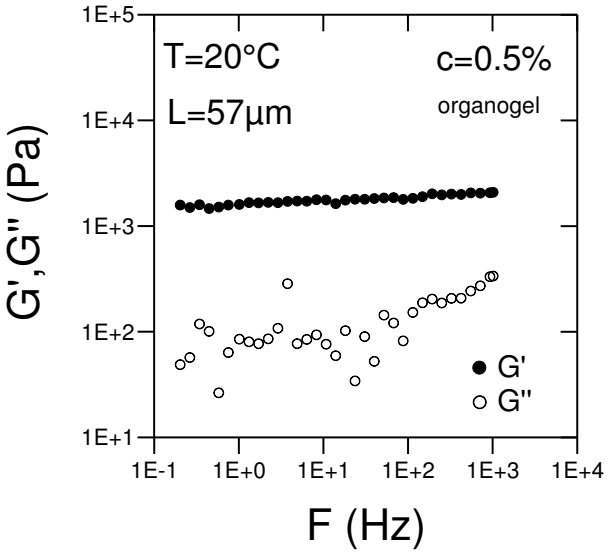


Figure 31 : Modules G' et G**"** d'un gel du gélateur **1** à 0,5% en masse dans le toluène à 20°C en fonction de la fréquence (épaisseur de l'échantillon L = 57 µm).

III.4.8 Détermination des températures de transition sol-gel des gélateurs 1 et 2 dans le toluène et le tétrachloroéthylène

Pour poursuivre notre étude, nous avons déterminé puis comparé les Tg des gels obtenus à partir de **1** et **2** à différentes concentrations dans le toluène et le tétrachloroéthylène.

Le gélateur **1** a une CCG de 0,17% en masse (3,0 mM) dans le toluène et le gélateur **2** de 0,30% en masse (5,7 mM). Le gélateur **1** est donc meilleur gélateur du toluène que le gélateur **2**,

ce qui se traduit de façon cohérente sur la courbe des Tg par des températures de transition plus élevées pour **1** que pour **2** à une même concentration (par exemple, à 2% en masse : Tg(**1**) = 81°C et Tg(**2**) = 58°C, Figure 32 a).

De même, les gélateurs **1** et **2** forment des gels de force à peu près équivalente dans le tétrachloroéthylène, les CCG étant de 0,06% en masse (2,0 mM) et 0,05% en masse (1,8 mM) respectivement. Ce qui se traduit, de façon cohérente encore une fois, par des courbes de Tg quasi identiques pour les deux gélateurs à une même concentration (par exemple, à 0,23% en masse : Tg(**1**) = Tg(**2**) = 80°C, Figure 32 b).

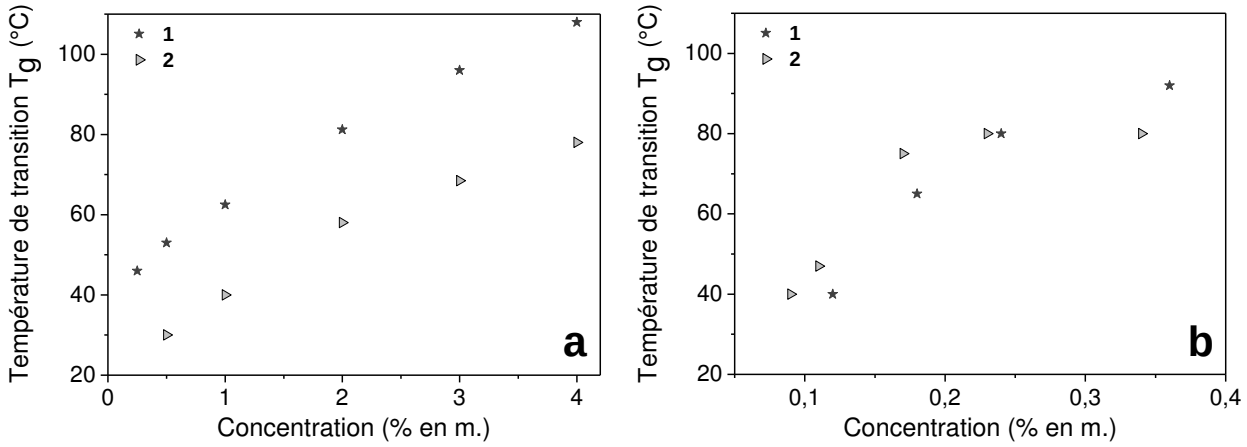


Figure 32 : courbe des températures de transition sol-gel (Tg) des gélateurs **1** et **2** a) dans le toluène et b) dans le tétrachloroéthylène.

III.5 Caractérisation microscopique des gels

Les Microscopies Electroniques en Balayage ou en Transmission (MEB ou MET) et la Microscopie à Force Atomique (AFM) permettent de révéler *de visu* la morphologie supramoléculaire des gels. Nombreux sont les travaux scientifiques révélant l'utilisation d'au moins l'une de ces techniques dans l'étude des gels [9, 17, 58, 63, 68, 71, 73, 84-111]

Un xérogel est un organogel séché en condition subcritique dont la structure s'est effondrée du fait des forces capillaires qui s'y exercent durant l'évaporation du solvant.[112] Des photos des xérogels ont été obtenues par MEB à partir du gélateur **1** dans le toluène ou le tétrachloroéthylène (Figure 33) et à partir du gélateur **2** dans le toluène ou le tétrachloroéthylène (Figure 34).

Premièrement, nous pouvons remarquer que malgré l'effondrement de leur structure, les xérogels obtenus sont tous formés d'un réseau fibrillaire tridimensionnel hautement enchevêtré. Dans aucun cas, le réseau n'a été détruit pendant le séchage à cause de la polarité du solvant[82] ou des forces capillaires[88, 90, 108] et les fibres font entre 100 et 200 nm de diamètre.

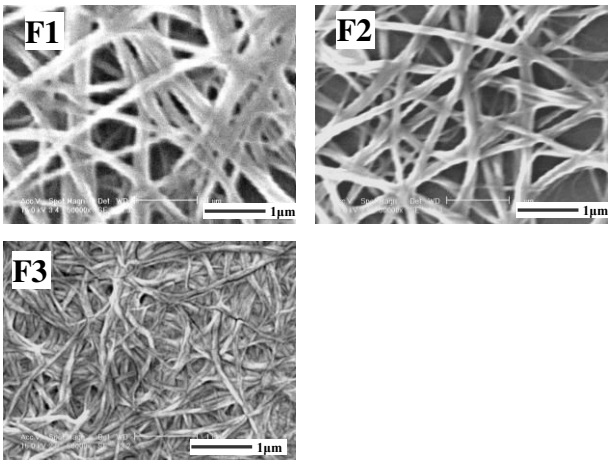


Figure 33 : photos de xérogels obtenus depuis différents organogels de **1** : F1) dans le toluène à 0,23% en masse ; F2) dans le toluène à 1% en masse ; F3) dans le tétrachloroéthylène à 0,07% en masse.

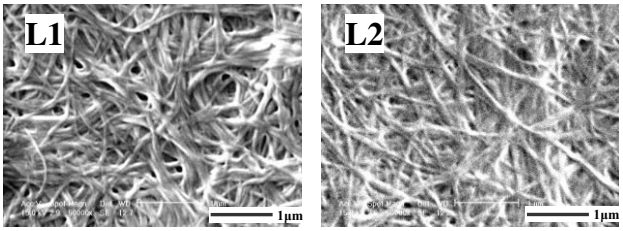


Figure 34 : photos de xérogels obtenus depuis différents organogels de **2** : L1) dans le toluène à 0,36% en masse ; L2) dans le tétrachloroéthylène à 0,06% en masse.

Nous remarquons ensuite que la concentration ne paraît pas influencer les diamètres des fibres. Ces derniers seraient plutôt intrinsèques au système gélateur/solvant. En effet, la comparaison des photos F1 et F2 obtenues pour des concentrations initiales en gélateur **1** dans le toluène de 0,23% en masse et de 1% en masse respectivement, soit un rapport de quatre entre les deux concentrations, montre que les diamètres sont similaires et de l'ordre de 150 à 200 nm.

III.6 Essais de corrélation entre les paramètres des solvants et le caractère gélateur des dérivés monopeptidiques

Suite aux comportements des gélateurs **1** et **2** (ou **3** et **4**, leurs énantiomères respectifs), nous avons essayé de comprendre pourquoi certains solvants ont les propriétés adéquates pour la formation de gels tandis que d'autres ne les ont pas.

Dans un premier temps, nous avons analysé le comportement des gélateurs en fonction de sept propriétés des solvants : non seulement leur constante diélectrique, leur moment dipolaire, leur température d'ébullition et leur masse volumique mais également les trois paramètres solvatochromes décrits par Kamlet *et al.*[113]. Les valeurs de ces propriétés ont été reportées pour information dans le Tableau 7.

Malheureusement, aucune valeur, ou aucune plage de valeurs, de ces propriétés n'a pu être associée à un comportement spécifique des gélateurs (gel, soluble, insoluble, précipité). En particulier, les paramètres décrits par Kamlet *et al.* pouvaient paraître *a priori* très intéressants puisqu'ils prennent en compte le pouvoir donneur et accepteur de liaisons hydrogène : nos gélateurs ayant eux-mêmes des sites donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. Mais ces paramètres ont sans doute le défaut pour notre étude de distinguer le pouvoir donneur et le pouvoir accepteur de liaisons hydrogène. Il aurait sans doute fallu qu'ils puissent être regroupés afin de tenir compte d'un effet perturbateur global du solvant dans l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène entre molécules gélatrices.

Dès lors, nous nous sommes penchés avec attention sur la littérature afin d'exploiter les éventuels travaux de recherche traitant de l'influence des propriétés des solvants sur le phénomène de gélation.

Tableau 7 : comportement des gélateurs **1**-**4** dans différents solvants[a] et quatre propriétés de solvants.[b, c, d, e]

Classe de solvant	Solvants	*L*-Phe (**1**)	*L*-Leu (**2**)	*D*-Phe (**3**)	*D*-Leu (**4**)	ε[b]	μ[c] (D)	Téb[d] (°C)	ρ[e] (g.ml^{-1})	α [f]	β [g]	π* [h]
Aromatiques	Benzène	**G** (3951)	**G** (884)	**G** (3951)	**G** (884)	2,28	0	80,1	0,88	0,00	0,10	0,59
	Toluène	**G** (3136)	**G** (1650)	**G** (3136)	**G** (1650)	2,38	0,37	110,6	0,87	0,00	0,11	0,54
	p-Xylène	**G** (2603)	**G** (1717)	**G** (2603)	**G** (1717)	2,27	0	138,4	0,86	0,00	0,00	0,43
	Ethylbenzène	**G** (2539)	**G** (1028)	**G** (2539)	**G** (1028)	2,45	0,59	136,2	0,86	N.C.	N.C.	N.C.
	p-diéthylbenzène	**G** (3058)	**G** (3058)	**G** (3058)	**G** (3058)	2,26	N.C.	183,7	0,86	N.C.	N.C.	N.C.
	o-diéthylbenzène	**G** (1214)	**G** (683)	**G** (1214)	**G** (683)	2,59	N.C.	184	0,88	N.C.	N.C.	N.C.
	Chlorobenzène	**G** (728)	**G** (<196)	**G** (728)	**G** (<196)	5,69	1,69	131,7	1,11	0,00	0,07	0,71
	Tétraline	**G** (2085)	**G** (1158)	**G** (2085)	**G** (1158)	2,77	0	207,6	0,96	N.C.	N.C.	N.C.
	1-Méthylnaphtalène	**G** (266)	S	**G** (266)	S	2,92	0	244,7	1,02	N.C.	N.C.	N.C.
	Nitrobenzène	S	S	S	S	35,6	4,22	210,8	1,2	0,00	0,39	1,01
Alcanes	n-Octane	I	I	I	I	1,95	0	125,7	0,7	0,00	0,00	-0,08
	Cyclohexane	I	I	I	I	2,02	0	80,7	0,77	0,00	0,00	0,00
Chlorés	Tétrachlorure de carbone	I	**G** (1498)	I	**G** (1498)	2,24	0	76,8	1,59	0,00	0,00	0,28
	Tétrachloroéthylène	**G** (4894)	**G** (5437)	**G** (4894)	**G** (5437)	2,27	0	121,3	1,62	0,00	0,00	0,28
	1,2-dichloroéthane	P	S	P	S	10,42	1,8	83,5	1,25	0,00	0,00	0,81
	Dichlorométhane	S	S	S	S	8,93	1,6	40	1,33	0,30	0,00	0,82
	Chlorforme	S	S	S	S	4,81	1,04	61,2	1,48	0,44	0,00	0,58
Alcools	Méthanol	S	S	S	S	33,0	1,70	64,6	0,79	0,93	0,62	0,60
	Ethanol	S	S	S	S	25,3	1,69	78,3	0,79	0,83	0,77	0,54
Esters	Acétate de méthyle	S	S	S	S	7,07	1,72	56,9	0,93	0,00	0,42	0,60
	Acétate d'éthyle	S	S	S	S	6,08	1,78	77,1	0,9	0,00	0,45	0,55
	Propionate d'éthyle	S	S	S	S	5,76	1,74	99,1	0,88	0,00	0,42	0,47
Ethers	Ether diéthylique	I	I	I	I	4,27	1,15	34,5	0,71	0,00	0,47	0,27
	Ether diisopropylique	I	I	I	I	3,8	1,13	68,4	0,72	0,00	0,49	0,27
	Tétrahydrofurane	S	S	S	S	7,52	1,75	65	0,88	0,00	0,55	0,58
Cétones	Acétone	S	S	S	S	21,01	2,88	56,1	0,78	0,08	0,48	0,71
	4-Méthyl-pentan-2-one	S	S	S	S	13,11	N.C.	116,5	0,8	N.C.	N.C.	N.C.
	Cyclopentanone	S	S	S	S	13,58	3,3	130,6	0,95	0,00	0,52	0,76
Autres	Diméthylsulfoxide	S	S	S	S	47,24	3,96	189	1,1	0,00	0,76	1,00
	Acétonitrile	S	S	S	S	36,64	3,92	81,7	0,79	0,19	0,31	0,75
	Diméthylformamide	S	S	S	S	38,25	3,82	153	0,94	0,00	0,69	0,88
	Eau	I	I	I	I	80,1	1,85	100	1	1,17	0,18	1,09

[a] G(x): Gel (nombre de gélation), S: Soluble, I: Insoluble, P: Précipité, N.C.: Non Connu ; [b]: constante diélectrique ;
[c]: moment dipolaire ; [d]: Température d'ébulition ; [e]: masse volumique ; [f]: capacité à donner des liaisons H ;
[g] : capacité à accepter des liaisons H ; [h] : indice de dipolarité/polarisabilité.

III.6.1 Paramètres de Hildebrand et de Hansen

Suite à cette analyse dont les résultats sont particulièrement peu probants, nous avons tenté d'utiliser les paramètres de Hildebrand et de Hansen des solvants pour établir cette corrélation. L'effet des solvants sur le phénomène de gélation a été étudié par différents groupes de chercheurs.[82, 87, 107, 114-118] Notamment, les nombreuses études menées sur les systèmes polymère/solvant par approches thermodynamiques ont permis de référencer les paramètres de Hildebrand et de Hansen pour un grand nombre de solvants et de polymères.

Définition :

Le paramètre de Hildebrand (δ) exprime la solubilité totale et peut s'écrire comme fonction des trois paramètres de solubilité de Hansen selon la forme :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad \textbf{Équation 1}$$

où δ_d reflète les interactions dispersives (London), δ_p les interactions dipôle permanent-dipôle permanent (Keesom) et δ_h les liaisons hydrogène.

Notons que le paramètre de Hansen δ_p est relié à la constante diélectrique (ε) et au moment dipolaire (μ).[119]

Voici ce que l'on peut lire à propos du paramètre de solubilité de Hildebrand dans le *Polymer Handbook* : la miscibilité complète est attendue pour un système à deux composants si le paramètre de Hildebrand de chacun des composants est similaire, de même que leur degré de partage de liaisons hydrogène.[119] Or, le phénomène d'organogélation étant un équilibre solubilité-insolubilité complexe entre le gélateur et le solvant, il semblait effectivement intéressant d'examiner cet aspect du phénomène.

Ainsi, on peut s'attendre à ce que le paramètre de solubilité d'un gélateur soit voisin de celui d'un solvant s'il y est soluble. Et inversement, on peut s'attendre à ce que ce paramètre en soit éloigné si un gélateur y est insoluble. Enfin si le paramètre du gélateur n'est ni trop proche, ni trop éloigné, sans dire dans quelle mesure, de celui du solvant, on peut s'attendre à ce qu'un gel soit formé.

A notre connaissance, aucune étude n'a été menée à ce jour pour définir les paramètres de Hildebrand et de Hansen pour des molécules autres que des solvants et des polymères. Pour transposer cette étude à notre série, nous ne disposions donc que des paramètres de solubilité des solvants.[119]

Nous ne pouvions donc pas comparer directement les valeurs des paramètres des solvants avec celles des gélateurs.

Nous avons donc décidé d'utiliser les paramètres des solvants afin de déterminer un domaine de gélation le plus étroit possible. Il est défini comme étant une plage de valeurs de l'un des paramètres de solubilité de solvant pour lesquelles le phénomène de gélation est observé à

partir des molécules gélatrices étudiées (Tableau 8). Ce domaine est donc délimité par les valeurs extrêmes de l'un des paramètres de solubilité de solvant conduisant à la formation de gels.

Pour la suite de notre étude, le comportement des gélateurs **1** et **2** a été réduit de quatre à trois entrées possibles : insoluble, soluble et gel. En effet, un seul précipité a été observé, dans le 1,2-dichloroéthane pour **1**, comportement reclassé pour la suite « insoluble ».

III.6.2 Essai de corrélation avec le paramètre de Hildebrand : δ

La Figure 35 rapporte le comportement des gélateurs **1** et **2** selon la valeur du paramètre δ de chacun des solvants.

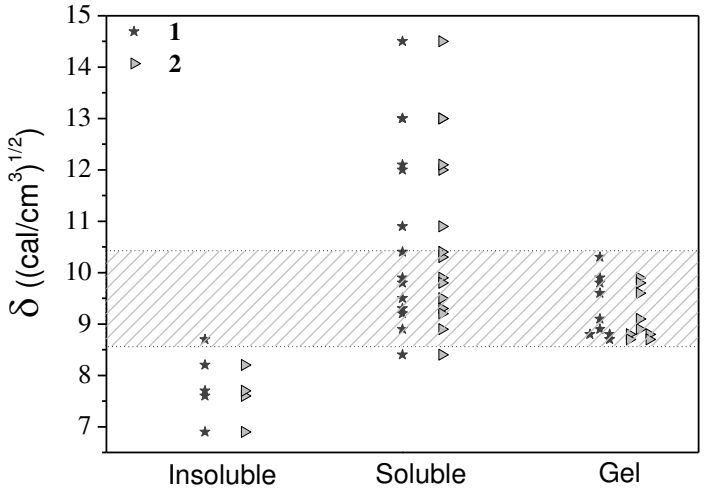


Figure 35 : comportement des gélateurs **1** et **2** selon la valeur du paramètre δ des solvants.

Cette figure met en évidence un domaine favorable à la gélation assez restreint compris entre 8,5 et 10,5 $(cal/cm^3)^{1/2}$. En d'autres termes, si un solvant a son paramètre δ compris entre 8,5 et 10,5 $(cal/cm^3)^{1/2}$, le gélateur **1** ou **2** devrait pouvoir gélifier ce solvant. Cependant, dans ce domaine, on trouve également plusieurs solvants dans lesquels **1** et **2** sont solubles. Ainsi, le seul paramètre de Hildebrand des solvants ne semble pas suffire pour expliquer le comportement des deux gélateurs.

Tableau 8 : comportement des gélateurs **1**-**4** dans différents solvants[a] et paramètres de solubilité[b, c, d, e].

Classe de solvant	Solvants	*L*-Phe (**1**)	*L*-Leu (**2**)	*D*-Phe (**3**)	*D*-Leu (**4**)	$\delta^{[b]}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_d^{[c]}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_p^{[d]}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_h^{[e]}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$
Aromatiques	Benzène	**G** (3951)	**G** (884)	**G** (3951)	**G** (884)	9,1	9	0	1
	Toluène	**G** (3136)	**G** (1650)	**G** (3136)	**G** (1650)	8,9	8,8	0,7	1
	p-Xylène	**G** (2603)	**G** (1717)	**G** (2603)	**G** (1717)	8,8	N.C.	N.C.	N.C.
	Ethylbenzène	**G** (2539)	**G** (1028)	**G** (2539)	**G** (1028)	8,7	8,7	0,3	0,7
	p-diéthylbenzène	**G** (3058)	**G** (3058)	**G** (3058)	**G** (3058)	8,8	8,8	0	0,3
	o-diéthylbenzène	**G** (1214)	**G** (683)	**G** (1214)	**G** (683)	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	Chlorobenzène	**G** (728)	**G** (<196)	**G** (728)	**G** (<196)	9,6	9,3	2,1	1
	Tétraline	**G** (2085)	**G** (1158)	**G** (2085)	**G** (1158)	9,8	9,6	1	1,4
	1-Méthylnaphtalène	**G** (266)	S	**G** (266)	S	10	10	0,4	2,3
	Nitrobenzène	S	S	S	S	10,9	9,8	4,2	2
Alcanes	n-Octane	I	I	I	I	7,6	7,6	0	0
	Cyclohexane	I	I	I	I	8,2	8,2	0	0,1
Chlorés	Tétrachlorure de carbone	I	**G** (1498)	I	**G** (1498)	8,7	8,7	0	0,3
	Tétrachloroéthylène	**G** (4894)	**G** (5437)	**G** (4894)	**G** (5437)	9,9	9,3	3,2	1,4
	1,2-dichloroéthane	P	S	P	S	10,2	9,3	3,6	2
	Dichlorométhane	S	S	S	S	9,9	8,9	3,1	3
	Chlorforme	S	S	S	S	9,3	8,7	1,5	2,8
Alcools	Méthanol	S	S	S	S	14,5	7,4	6	10,9
	Ethanol	S	S	S	S	13	7,7	4,3	9,5
Esters	Acétate de méthyle	S	S	S	S	9,2	7,6	3,5	3,7
	Acétate d'éthyle	S	S	S	S	8,9	7,7	2,6	3,5
	Propionate d'éthyle	S	S	S	S	8,4	N.C.	N.C.	N.C.
Ethers	Ether diéthylique	I	I	I	I	7,7	7,1	1,4	2,5
	Ether diisopropylique	I	I	I	I	6,9	N.C.	N.C.	N.C.
	Tétrahydrofurane	S	S	S	S	9,5	8,2	2,8	3,9
Cétones	Acétone	S	S	S	S	9,8	7,6	5,1	3,4
	4-Méthyl-pentan-2-one	S	S	S	S	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	Cyclopentanone	S	S	S	S	10,4	N.C.	N.C.	N.C.
Autres	Diméthylsulfoxide	S	S	S	S	13	9	8	5
	Acétonitrile	S	S	S	S	12	7,5	8,8	3
	Diméthylformamide	S	S	S	S	12,1	8,5	6,7	5,5
	Eau	I	I	I	I	23,4	7,6	7,8	20,7

[a] G(x / y): Gel (CCG en % en masse / nombre de gélation), S: Soluble, I: Insoluble, P: Précipité, N.C.: Non Connu ; [b]: paramètre d'Hildebrand ;
[c]: paramètre de Hansen de dispersion ; [d]: paramètre de Hansen d'interactions dipôle permanent-dipôle permanent ;
[e]: paramètre de Hansen de liaisons hydrgène.

Intéressons-nous maintenant aux trois paramètres de Hansen qui composent le paramètre de Hildebrand. La décomposition de ce paramètre va permettre d'analyser les interactions prises en compte les unes après les autres de façon indépendante.

III.6.3 Essai de corrélation avec les paramètres de Hansen δ_d et δ_p

L'analyse des comportements des gélateurs **1** et **2** selon les paramètres de Hansen δ_d et δ_p conduit aux mêmes conclusions que pour celle du paramètre de Hildebrand. En effet, les domaines favorables à la gélation (8,7 à 10 $(cal/cm^3)^{1/2}$ pour δ_d et 0 à 3,2 $(cal/cm^3)^{1/2}$ pour δ_p, Figure 36 et Figure 37 respectivement) comprennent des solvants dans lesquels **1** et **2** sont solubles ou insolubles.

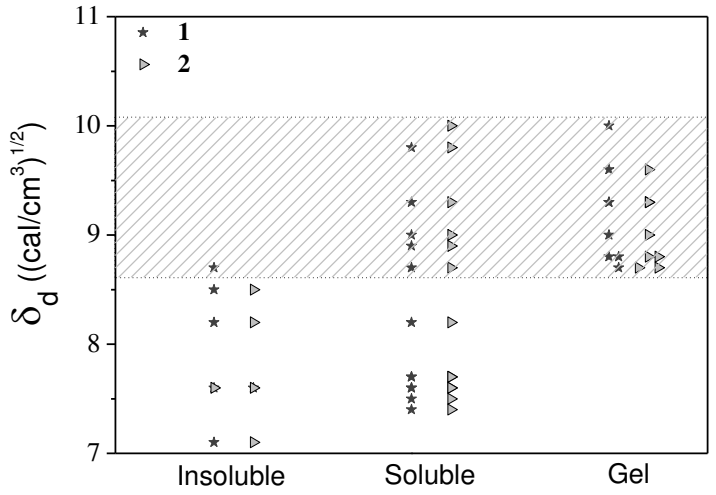


Figure 36 : comportement des gélateurs **1** et **2** selon la valeur du paramètre δ_d des solvants.

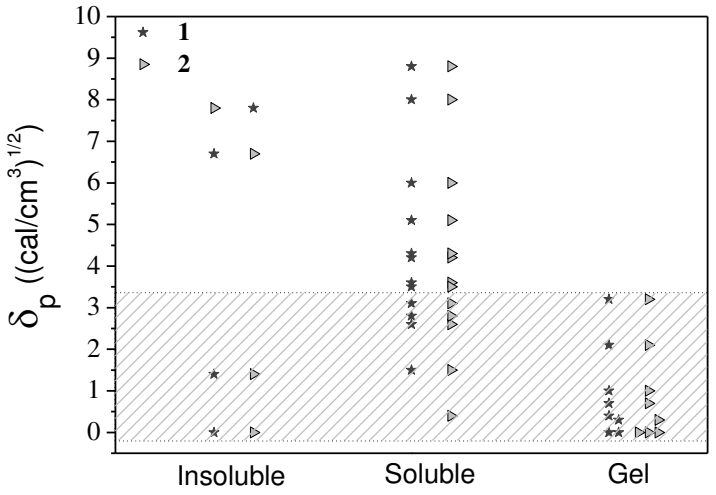


Figure 37 : comportement des gélateurs **1** et **2** selon la valeur du paramètre δ_p des solvants.

Les paramètres de Hansen δ_d et δ_p ne suffisent donc pas non plus à expliquer le comportement des deux gélateurs.

III.6.4 Essai de corrélation avec le paramètre de Hansen δ_h

Pour finir, nous avons analysé l'influence du dernier paramètre de Hansen, δ_h, sur le phénomène de gélation. La Figure 38 met en évidence un domaine favorable à la gélation, très fin et très faible en valeurs, situé entre 0,2 et 1,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$. On peut noter que dans ce domaine ne sont compris que les solvants gélifiés par **1** et **2**.

Le paramètre δ_h traduit en fait la capacité du solvant à partager des liaisons hydrogène. Ainsi, une petite valeur de δ_h se traduit logiquement par une faible interaction solvant-gélateur d'un point de vue liaison hydrogène. Nous supposons donc que dans le domaine de δ_h compris entre 0,2 et 1,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$, le gélateur n'est pas contraint de partager de liaisons hydrogène, ou peu, avec le solvant. Pour que les molécules gélatrices puissent s'empiler il faut, semble-t-il au vu de ces résultats, qu'elles partagent le moins de liaisons hydrogène possibles avec les molécules de solvant. Le phénomène permettant la gélation, la force motrice de gélation, doit donc être l'établissement de liaisons hydrogène.

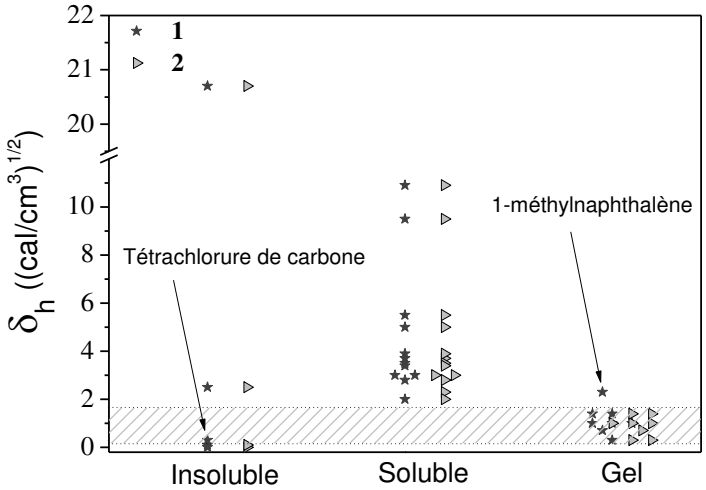


Figure 38 : comportement des gélateurs **1** et **2** selon la valeur du paramètre δ_h des solvants.

A ce stade, nous pouvons supposer que dans les solvants hydrophobes examinés, l'organisation moléculaire du gélateur consiste en un regroupement de ces parties hydrophiles au travers d'un réseau de liaisons hydrogène, ne laissant au solvant l'accès qu'aux groupements hydrophobes (aromatiques ou alkyles).

Deux exceptions sont cependant à noter dans l'analyse. La première concerne le cas du tétrachlorure de carbone situé dans le domaine favorable à la gélation (δ_h = 0,3 $(cal/cm^3)^{1/2}$) et la seconde, le cas du 1-méthylnaphtalène situé hors du domaine (δ_h = 2,3 $(cal/cm^3)^{1/2}$). Plus précisément, le gélateur **1** est insoluble dans le tétrachlorure de carbone (**2** y forme un gel) et il forme un gel dans le 1-méthylnaphtalène (**2** y est soluble).

Si nous ne savons pas encore expliquer le comportement de **1** dans le tétrachlorure de carbone, nous pouvons avancer une hypothèse pour le cas particulier du 1-méthylnaphtalène situé hors du domaine favorable à la gélation. Nous supposons que ce solvant, par sa haute valeur de δ_h comparée aux autres solvants gélifiés, perturbe l'établissement de liaisons hydrogène mais qu'à plus forte concentration (CCG = 1,3% en masse) l'augmentation d'interactions favorables de π-π stacking entre les molécules de gélateur permet finalement la gélation grâce à leurs trois groupements aromatiques.

Précédemment, nous avons constaté que les domaines favorables à la gélation dessinés par les paramètres δ, δ_d et δ_p ne suffisaient pas à expliquer le comportement des gélateurs **1** et **2**. En d'autres termes, il ne suffit pas qu'un solvant appartienne au domaine favorable de gélation de δ, δ_d ou δ_p pour former un gel. Par contre, il est nécessaire et suffisant qu'il appartienne au domaine favorable de gélation de δ_h pour pouvoir être gélifié.

Ainsi, le paramètre δ_h semble être le paramètre de référence pour déterminer l'aptitude des solvants à être gélifiés par les gélateurs **1** et **2**.

Nous avons ensuite tenté de définir une hiérarchie dans le domaine δ_h favorable à la gélation afin d'établir une corrélation entre la valeur de ce paramètre et la capacité de gélation représentée dans ce qui suit par le nombre de gélation (NG).

III.6.5 Hiérarchie des nombres de gélation dans le domaine de gélation défini par le paramètre de Hansen δ_h.

Nous avons reporté, Figure 39, la valeur des NG en fonction du paramètre de Hansen δ_h. Il semblerait que les NG ne soient pas corrélés aux valeurs des paramètres de Hansen δ_h. En effet, les NG semblent distribués aléatoirement le long de l'axe δ_h.

En 2006, Zhu et Dordick ont reporté qu'une augmentation du paramètre de Hildebrand δ entraînait une meilleure solvatation de leurs gélateurs polaires dérivés du tréhalose étudiés dans différents solvants.[82] Cette solvatation gêne l'établissement des liaisons hydrogène gélateur-gélateur responsables de la gélation et conduit à une diminution du NG.

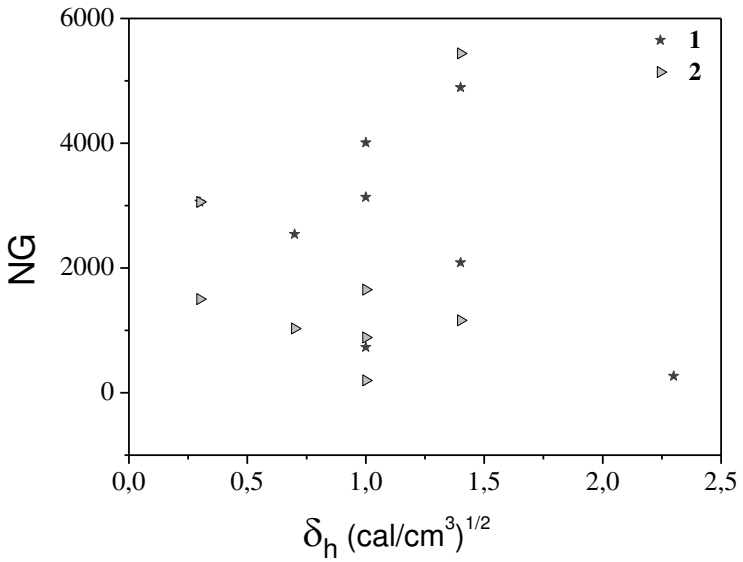


Figure 39 : influence de la valeur du paramètre de Hansen δ_h sur le nombre de gélation (NG).

Hirst et Smith ont reporté un comportement similaire mais en basant leur réflexion sur la diminution de la Tg à mesure que le paramètre δ_a augmente ($\delta_a^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2$, combinaison de deux paramètres de Hansen)[107] ou que le paramètre solvatochrome α augmente (capacité du solvant à donner des liaisons hydrogène)[120]. Une telle tendance ne paraît pas valable dans notre cas pour le paramètre de Hansen δ_h. De plus, les plus grands NG ont été obtenus pour chacun des deux gélateurs dans le tétrachloroéthylène qui ne possède pas la plus petite valeur de δ_h. Finalement, l'étude des paramètres de solubilité ne permet pas de décrire entièrement et parfaitement le comportement de gélation.

III.7 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre la synthèse de différents candidats OGFPM. Les résultats de tentatives de gélation de différents solvants ont montré que seuls les dérivés de phénylalanine (gélateurs **1** et **3**) ou de leucine (gélateurs **2** et **4**) étaient capables de conduire à des gels. De plus, les organogélateurs **1** à **4** conduisent à des gels dans les mêmes types de solvants, les solvants aromatiques et les solvants chlorés uniquement. Pour chacun des gels formés nous avons déterminé la concentration critique de gélation et le nombre de gélation associé (respectivement 0,11% en masse et 5437 pour le meilleur gel). La microscopie électronique nous a permis de constater que les réseaux supramoléculaires formés sont constitués de fibres de 150 à 200 nm de diamètre.

Parmi les paramètres de solvants étudiés, le paramètre de Hansen δ_h nous a permis d'établir une corrélation entre la valeur de ce paramètre et la capacité du solvant à être gélifié par nos molécules. Nous avons établi un domaine extrêmement faible de δ_h auquel doit appartenir le solvant (entre 0,2 et 1,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$). Le paramètre de Hansen δ_h étant relié au pouvoir donneur et accepteur de liaisons hydrogène, cela nous renseigne sur l'organisation moléculaire au sein du gel. En effet, les interactions de liaisons hydrogène nécessairement faibles (< 1,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$) entre le gélateur et le solvant informeraient sur la force motrice de gélation : l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène entre molécules gélatrices.

En revanche, nous n'avons pas pu établir de hiérarchie de la capacité de gélation dans le domaine favorable de gélation. En fait, nous décrivions en introduction du chapitre précédent (page 17) les différentes interactions susceptibles d'être mises en jeu dans l'auto-assemblage supramoléculaire des organogels. De toute évidence, les paramètres de solubilité ne décrivent pas l'ensemble de ses interactions[121], ils ne décrivent pas les interactions de Debye (dipôle permanent-dipôle induit) et surtout les interactions de π-π stacking qui au vu de la structure des gélateurs étudiés nécessiteraient d'être prises en compte pour résoudre de façon plus affine la question de l'influence du solvant sur le phénomène de gélation.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons principalement aux gélateurs **1** et **2** afin de vérifier, en les caractérisant, les interactions intermoléculaires menant à la formation de gels. Nous chercherons à identifier le réseau de liaisons hydrogène supposé jusqu'alors, ainsi que l'existence d'interactions aromatiques dans le gel. Pour cette étude, nous avons choisi d'étudier

les gels formés dans le toluène, solvant aromatique de référence depuis le départ, et le tétrachloroéthylène, seul solvant non aromatique gélifié par les composés de l'étude.

IV

Caractérisations Physico-Chimiques Spéctroscopiques :
Détermination de la Structure des Gels des Dérivés
de la Phénylalanine et de la Leucine dans le Toluène et le Tétrachloroéthylène

Caractérisation Physico-Chimiques Spectroscopiques : Détermination de la Structure des Gels des Dérivés de la Phénylalanine et de la Leucine dans le Toluène et le Tétrachloroéthylène

IV.1 Introduction

Les organogélateurs dérivés de la leucine et de la phénylalanine protégés par un groupement Z en N-terminal et portant un groupement hydrazino-naphtalimide en C-terminal (Figure 40) ont conduit aux meilleurs gels de notre étude en particulier dans le toluène et le tétrachloroéthylène. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de mettre en évidence les preuves des interactions moléculaires responsables du phénomène de gélation dans ces deux solvants de nature différente.

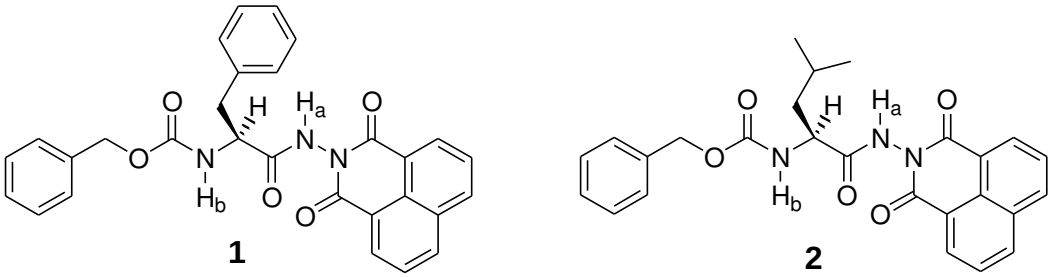


Figure 40 : structure moléculaire des gélateurs dérivés de la phénylalanine (**1**) et de la leucine (**2**).

Nous avons voulu dans ce chapitre identifier l'organisation supramoléculaire responsable de ce phénomène de gélation. Pour ce faire, les gels ont été caractérisés par plusieurs méthodes spectroscopiques : InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN), dichroïsme circulaire et fluorescence.

IV.2 Spectroscopie IR

Lorsqu'un gélateur possède un groupement accepteur et un groupement donneur de liaisons hydrogène, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour mettre en évidence l'établissement de ces liaisons lors de la formation du gel considéré par superposition de spectres effectués à différentes concentrations ou à différentes températures.

Les mouvements de vibration électronique d'une molécule, qui s'accompagnent d'une modification soit en amplitude, soit en direction, de son moment dipolaire électrique, sont à l'origine d'absorption de type vibrationnel dans le domaine des ondes infrarouges.

Deux vibrateurs sont particulièrement regardés, les vibrateurs N-H et C=O. Parmi les nombreuses bandes de vibration du lien amide on n'en retient le plus souvent et n'en exploite que deux en tant que sondes conformationnelles dans les domaines :

3500-3200 cm^{-1} : élongation de la liaison N-H, bande amide A notée ν(N-H)

1800-1600 cm^{-1} : élongation de la liaison C=O, bande amide I notée ν(C=O)

Ces deux vibrateurs sont particulièrement utiles dans la mise en évidence de liaisons hydrogène de type N-H$^{\cdots}$O=C, qui entraînent une diminution de la fréquence d'élongation des deux vibrateurs concernés. Nous précisons que le nombre d'onde 3400 cm^{-1} représente la frontière entre NH liés (> 3400 cm^{-1}) et NH libres (< 3400 cm^{-1}).

L'utilisation de cette technique est aujourd'hui facilitée par l'existence des spectromètres à transformée de Fourier qui réduisent le temps d'analyse d'un échantillon à quelques minutes et offrent une meilleurs sensibilité. Cependant, la multiplicité et le chevauchement des vibrateurs N-H et C=O dans leur région propre rendent parfois difficile l'attribution complète des différentes bandes. Mais un outil complémentaire, l'ajustement spectral, permet de déconvoluer le spectre initial complexe en une somme des bandes individualisées.

Compte tenu de la structure des organogélateurs et des corrélations mises en évidence entre leur pouvoir gélateur et le paramètre de Hansen δ_h des solvants, nous pouvions supposer l'intervention de liaisons hydrogène dans la construction supramoléculaire. Nous avons donc naturellement soumis les gels à une étude IR afin de mettre en évidence le réseau de liaisons hydrogène. Nous avons alors enregistré des spectres à différentes concentrations et températures afin de comparer les signaux des NH et des CO en solution et à l'état gel et dans les deux solvants de gélation toluène et tétrachloroéthylène pour voir si l'arrangement dépend du solvant. Nous avons aussi étudié les deux gélateurs (**1** et **2**) dans le chloroforme, qui n'est pas un solvant de gélation, dans le but d'identifier les vibrateurs NH et CO de ces composés dans leur état libre.

IV.2.1 Etude dans le chloroforme – identification des vibrateurs libres

Les spectres d'absorption IRTF du gélateur **1**, et les spectres des dérivées secondes correspondantes, enregistrés dans le chloroforme à l'état liquide isotrope pour des concentrations

de 0,025, 0,5 et 0,1% en masse (Figure 41) indiquent clairement l'absence de liaisons hydrogène. En effet, dans le domaine d'élongation des vibrateurs NH (bandes amide A), deux bandes se trouvent au-dessus de la limite de 3400 cm^{-1} des NH-liés, à 3411 et 3432 cm^{-1} (Figure 41c, dérivées secondes). Ces bandes donnent lieu à une bande large unique à 3417 cm^{-1} dans le spectre direct (Figure 41a).

A température ambiante, trois bandes de vibration dans le domaine d'élongation des CO sont observées dans le spectre direct (1697,1712 et 1737 cm^{-1}, Figure 41b) et dans celui des dérivées secondes (1694, 1712 et 1738 cm^{-1}, Figure 41d) attribuées respectivement à l'hydrazide, à l'uréthane et au naphtalimide. Comme les NH ne sont pas liés, on peut attribuer ces dernières bandes aux vibrateurs CO dans leur état libre : elles deviennent des valeurs de référence.

Il est à noter qu'aucun changement significatif sur le positionnement des bandes n'a été observé en chauffant ces solutions jusqu'à 50°C confirmant le caractère libre des bandes observées.

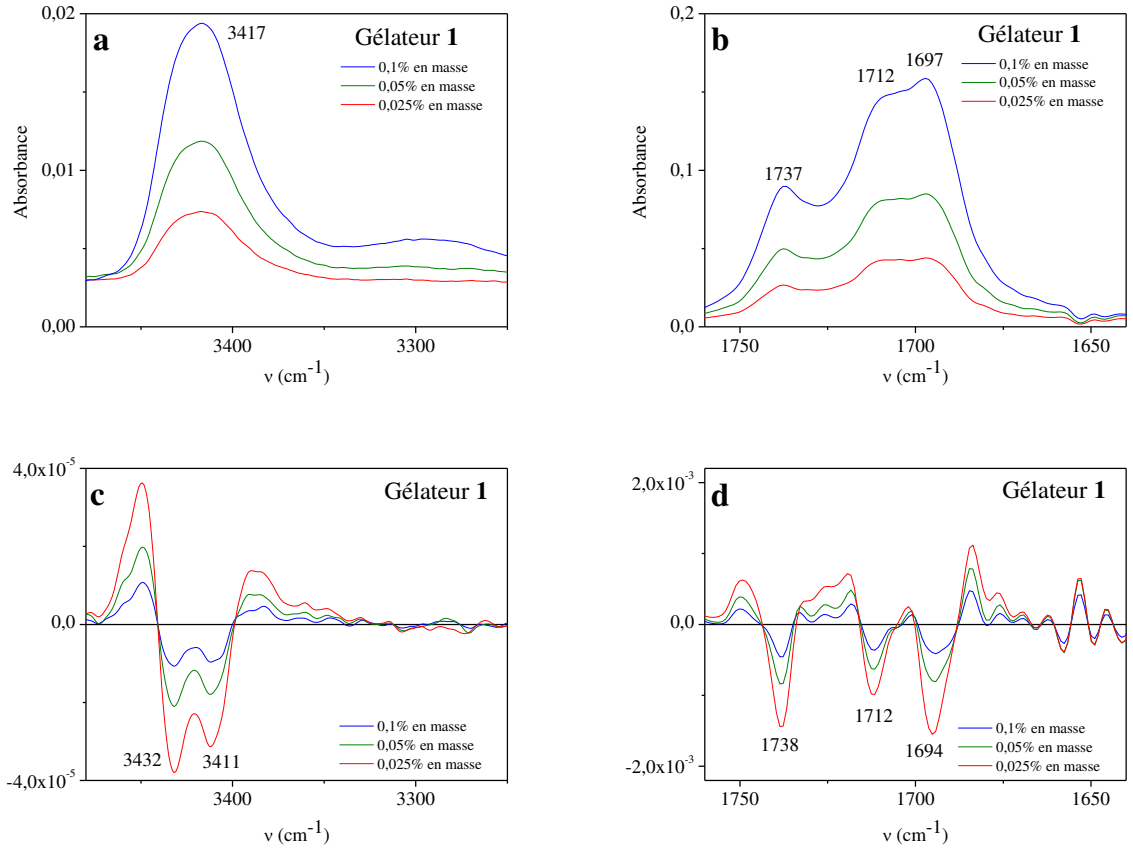


Figure 41 : spectres IRTF directs non-normalisés (**a** et **b**) et des dérivées secondes (**c** et **d**) du gélateur **1** dans le chloroforme en solution à 0,025% en masse (courbe rouge), 0,05% en masse (courbe verte) et 0,1% en masse (courbe bleue) à température ambiante.

Dans le cas du gélateur **2**, des spectres équivalents ont été obtenus avec des bandes situées à 1696, 1714, 1735, 1739 cm^{-1} pour les CO et 3412 et 3434 cm^{-1} pour les NH (Figure 42).

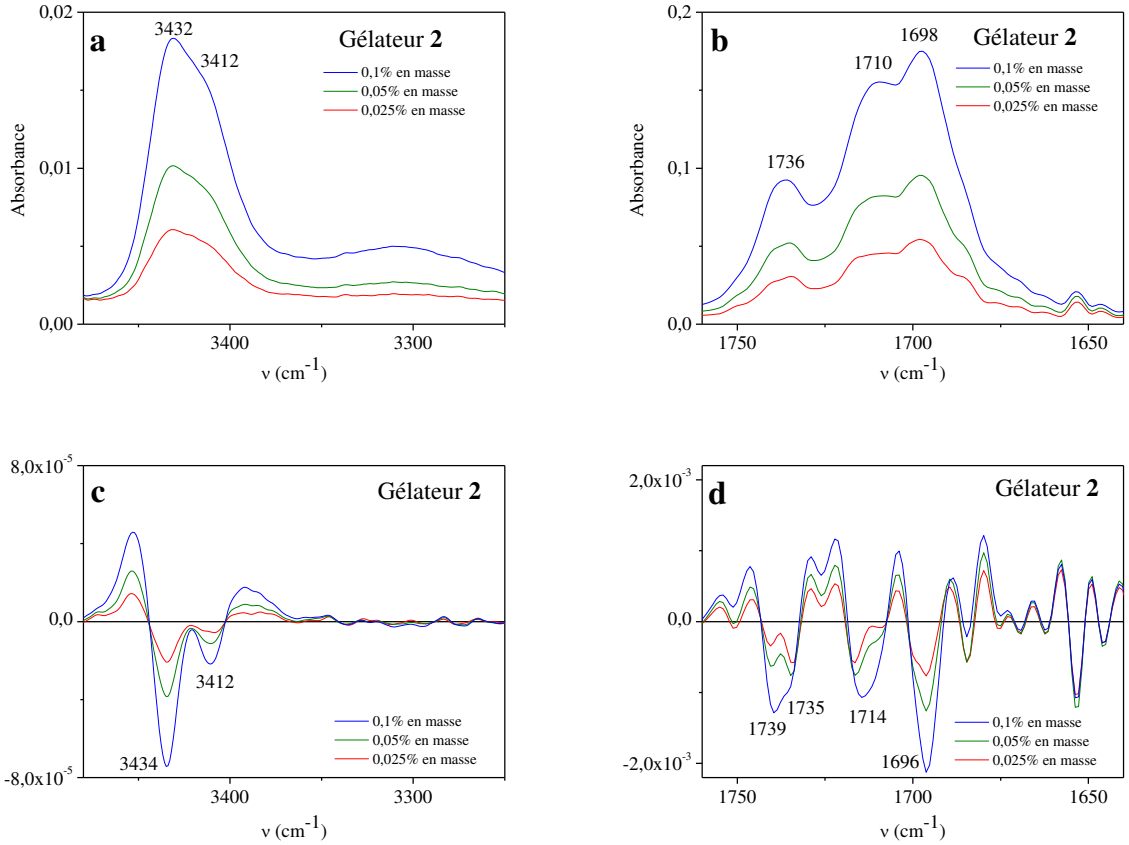


Figure 42 : spectres IRTF directs non-normalisés (**a** et **b**) et des dérivées secondes (**c** et **d**) du gélateur **2** dans le chloroforme en solution à 0,025% en masse (courbe rouge), 0,05% en masse (courbe verte) et 0,1% en masse (courbe bleue) à température ambiante.

IV.2.2 Etude dans le toluène

IV.2.2.1 Solutions isotropes dans le toluène

Le toluène-*h8* gêne l'analyse des spectres par la présence de bandes d'absorption dans la région amide A. Afin d'obtenir un décalage bathochrome (vers les petits nombres d'onde) qui porte hors de la région amide A ces signaux, nous avons utilisé du toluène-*d8* pour l'étude IR.[122]

Comme le montre la Figure 43, les spectres dans le domaine d'élongation des CO ne sont pas très affectés par le changement de solvant si ce n'est un effet hypsochrome[123] (vers les grands nombres d'onde) de 2 à 6 cm^{-1} (Figure 43b). En revanche, dans la région amide A, les

spectres directs et des dérivées secondes diffèrent notablement. Dans le toluène-*d8*, quatre bandes d'absorption apparaissent à 3361, 3389, 3418 et 3450 cm^{-1} (Figure 43c). Les valeurs des bandes CO dans le toluène-*d8* sont comparables à celles des bandes CO libres de références obtenues dans le chloroforme. Aucun effet bathochrome n'est ainsi observé. Compte tenu de ces informations, nous privilégions l'hypothèse de la présence d'interactions NH-π dues à la solvatation des NH par le solvant aromatique.[124, 125]

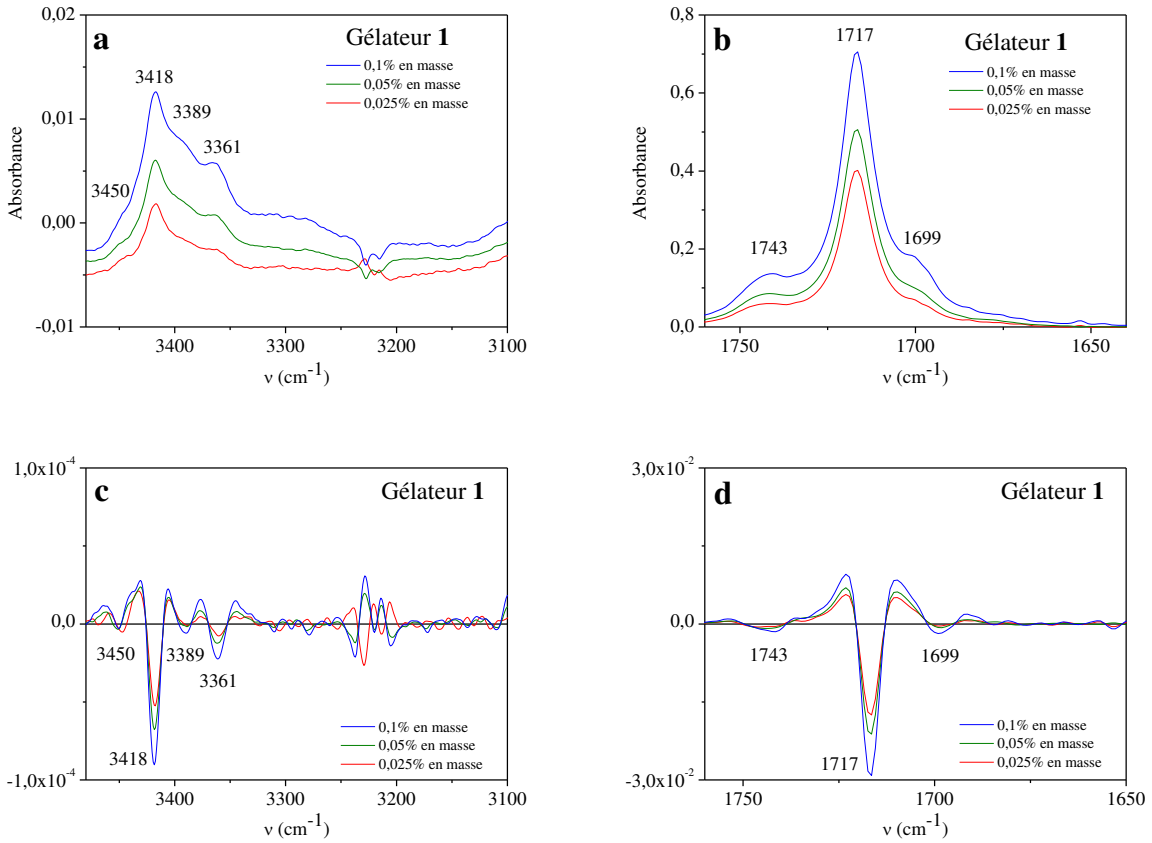


Figure 43 : spectres IRTF directs non-normalisés (**a** et **b**) et des dérivées secondes (**c** et **d**) du gélateur **1** dans le toluène-*d8* en solution à 0,025% en masse (courbe rouge), 0,05% en masse (courbe verte) et 0,1% en masse (courbe bleue) à température ambiante.

Seuls quelques changements mineurs, dus à l'agitation thermique, sont observés sur les spectres IRTF quand les solutions sont chauffées jusqu'à 100°C. Cela confirme la présence de molécules gélatrices libres dans les solutions isotropes de toluène-*d8*. Les bandes observées (1699, 1717, 1743, 3361, 3389, 3418 et 3450 cm^{-1}) correspondent sans ambiguïté à des vibrateurs NH et CO libres dans le toluène-*d8*.

Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas du gélateur **2**. Les vibrateurs libres se situent à 1699, 1717, 1743 cm^{-1} pour les CO et 3366, 3393,3418 et 3448 cm^{-1} pour les NH (Figure 44c et Figure 44d).

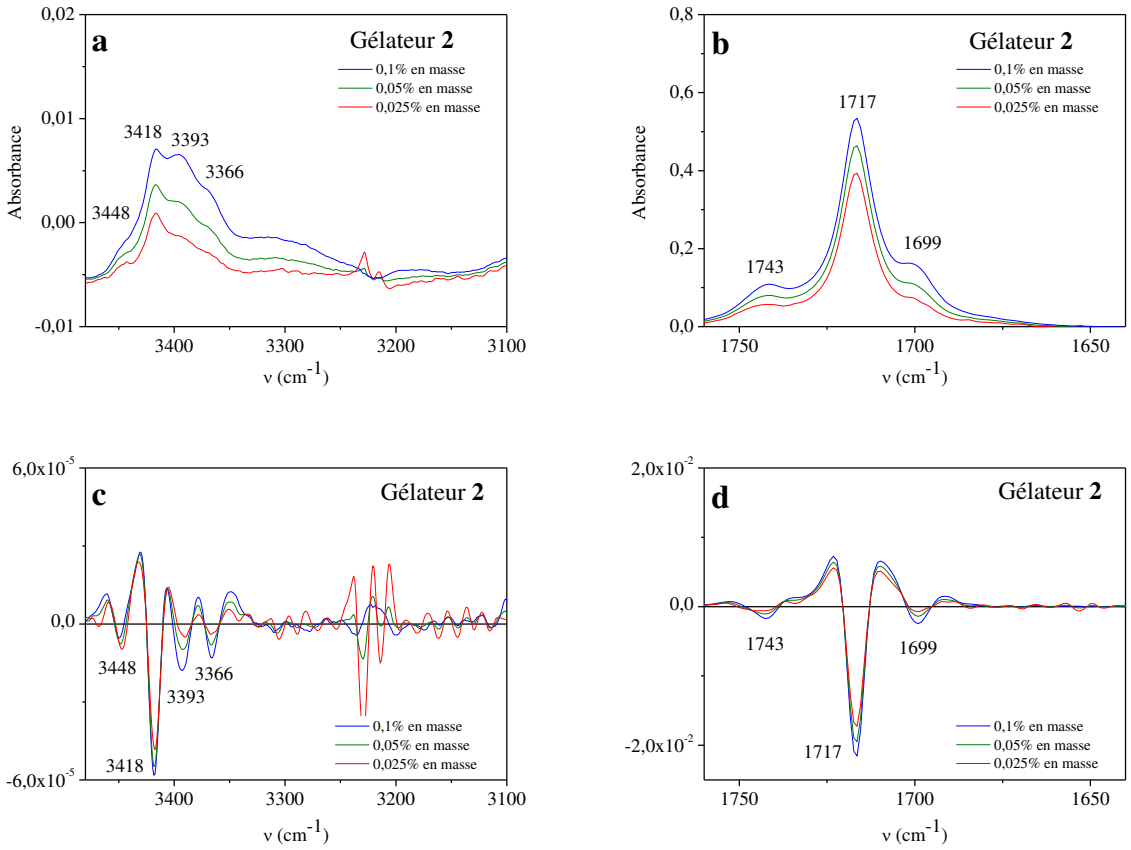


Figure 44 : spectres IRTF directs non-normalisés (**a** et **b**) et des dérivées secondes (**c** et **d**) du gélateur **2** dans le toluène-*d8* en solution à 0,025% en masse (courbe rouge), 0,05% en masse (courbe verte) et 0,1% en masse (courbe bleue) à température ambiante.

IV.2.2.2 Effet de la concentration dans le toluène

Les spectres IR ont été enregistrés à des concentrations plus élevées qui conduisent à la formation du gel. On peut constater que le passage d'une solution (0,1% en masse) à un fluide visqueux (0,23% en masse) et à un gel (0,5% en masse) conduit à des variations dans les nombres d'onde des bandes NH et CO (Figure 45 et Figure 46).

Dans la zone de vibration des NH, nous remarquons que plus la concentration est importante, plus les intensités des NH libres ou solvatés par le toluène diminuent au profit de nouvelles bandes situées bien en-dessous de 3400 cm^{-1}. Ainsi, dans le cas du gélateur **1** (Figure

45), dans la région amide A, une bande NH lié apparaît à 3281 cm^{-1} pour le fluide visqueux et deux bandes apparaissent à 3311 et 3198 cm^{-1} pour le gel.

Dans la région amide I, le passage d'une solution à un fluide visqueux permet d'observer une diminution du nombre d'onde de la bande à 1717 cm^{-1} du carbonyle libre de l'uréthane et un élargissement de la bande à 1699 cm^{-1} du carbonyle libre de l'hydrazide. A l'état gel, cette bande disparaît complètement pour faire place à deux nouvelles bandes visibles au niveau de la dérivée seconde (Figure 45d) à 1696 et 1705 cm^{-1}. Deux autres nouvelles bandes sont également observées : l'une à 1731 cm^{-1} correspondant à une vibration des carbonyles du naphtalimide qui vient s'ajouter à celle présente à 1743 cm^{-1}, et l'autre à 1674 cm^{-1} correspondant au carbonyle de l'hydrazide lié par liaison hydrogène.

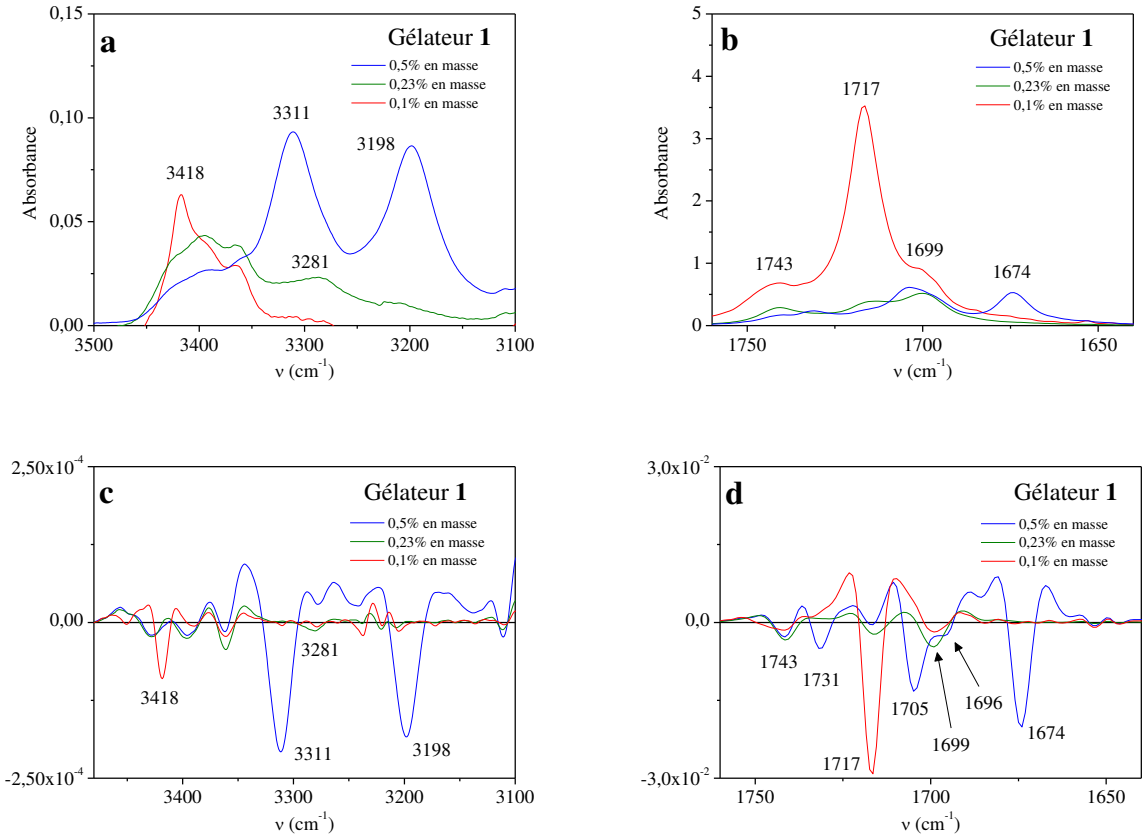


Figure 45 : spectres IRTF directs normalisés (**a** et **b**) et des dérivées secondes (**c** et **d**) du gélateur **1** dans le toluène-*d8* en solution à 0,1% en masse (courbe rouge), en fluide visqueux à 0,23% en masse (courbe verte) et en gel à 0,5% en masse (courbe bleue) à température ambiante.

Le comportement du gélateur **2** (Figure 46) est similaire à celui du gélateur **1** : la position des bandes observées est quasiment identique (avec un décalage au maximum de 2 cm^{-1} pour les CO et de 5 cm^{-1} pour les NH). Néanmoins, deux légères différences sont à noter, à savoir : une

bande NH lié supplémentaire apparaît à 3329 cm^{-1} comme un épaulement au niveau de la dérivée seconde du gel, et la proportion de NH libres et de CO libres est plus importante dans le cas du gélateur **2**. Ces résultats pourraient justifier que la Tg du gélateur **2** est plus faible que celle du gélateur **1** dans le toluène (III.4.8, page 53).

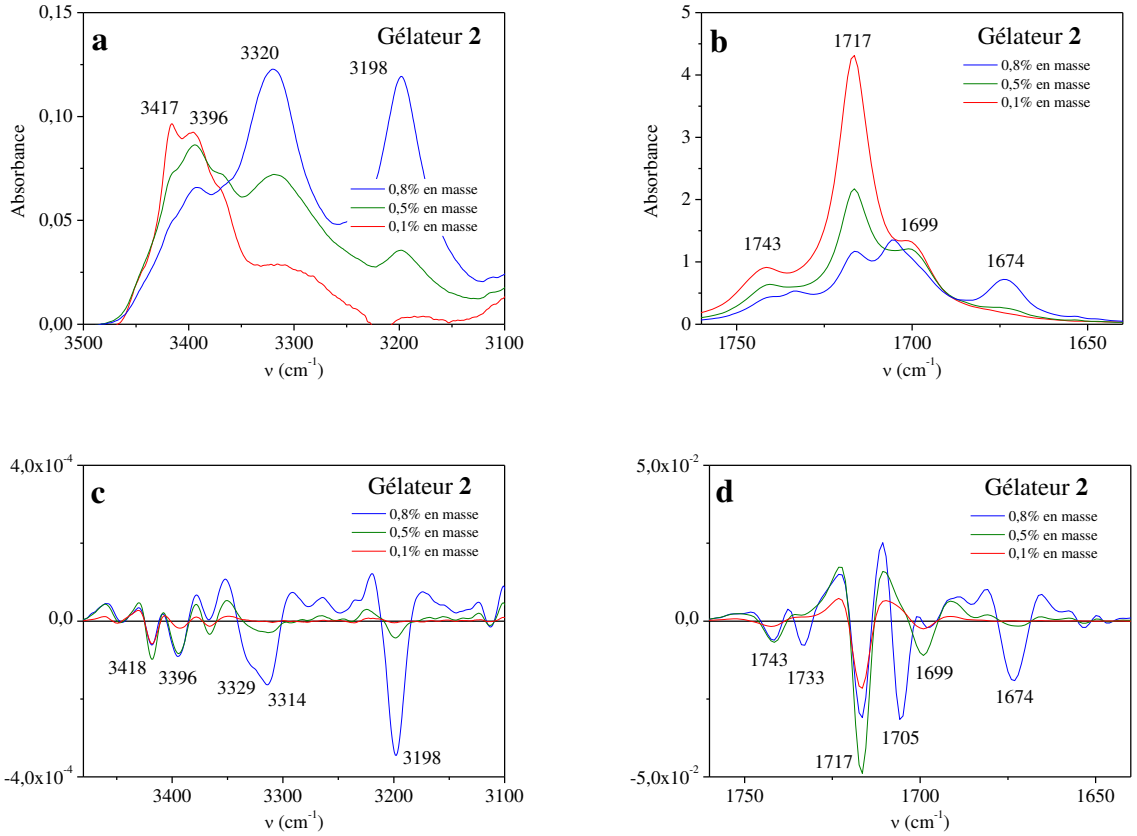


Figure 46 : spectres IRTF directs normalisés (**a** et **b**) et des dérivées secondes (**c** et **d**) du gélateur **2** dans le toluène-*d8* en solution à 0,1% en masse (courbe rouge), en fluide visqueux à 0,5% en masse (courbe verte) et en gel à 0,8% en masse (courbe bleue) à température ambiante.

IV.2.2.3 Effet de la température dans le toluène

En chauffant les gels de 30°C à 90 ou 100°C, les bandes des NH liés et des CO liés s'effondrent progressivement en faveur des bandes libres comme le montrent les Figure 47 et Figure 50. Ce comportement est cohérent avec la rupture du réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires responsable du phénomène de gélation. Toutes ces observations suggèrent une fois de plus que les groupes NH et CO sont impliqués dans des liaisons hydrogène intermoléculaires qui stabilisent les fibres du gel. Il est important de noter qu'au passage de la

Tg, entre 82 et 92% des liaisons hydrogène sont encore présentes pour les gélateurs **1** et **2** (Figure 48 et Figure 49). Nous remarquons cependant que les évolutions d'intensité des vibrateurs NH du gélateurs **2** ne sont pas identiques, contrairement au cas du gélateur **1**. En effet, l'intensité du vibrateur NH lié à 3198 cm^{-1} s'effondre beaucoup plus rapidement que celle du vibrateur NH lié à 3320 cm^{-1}. Ce résultat confirme la force de gélation moindre du gélateur **2** par rapport au gélateur **1** dans le toluène.

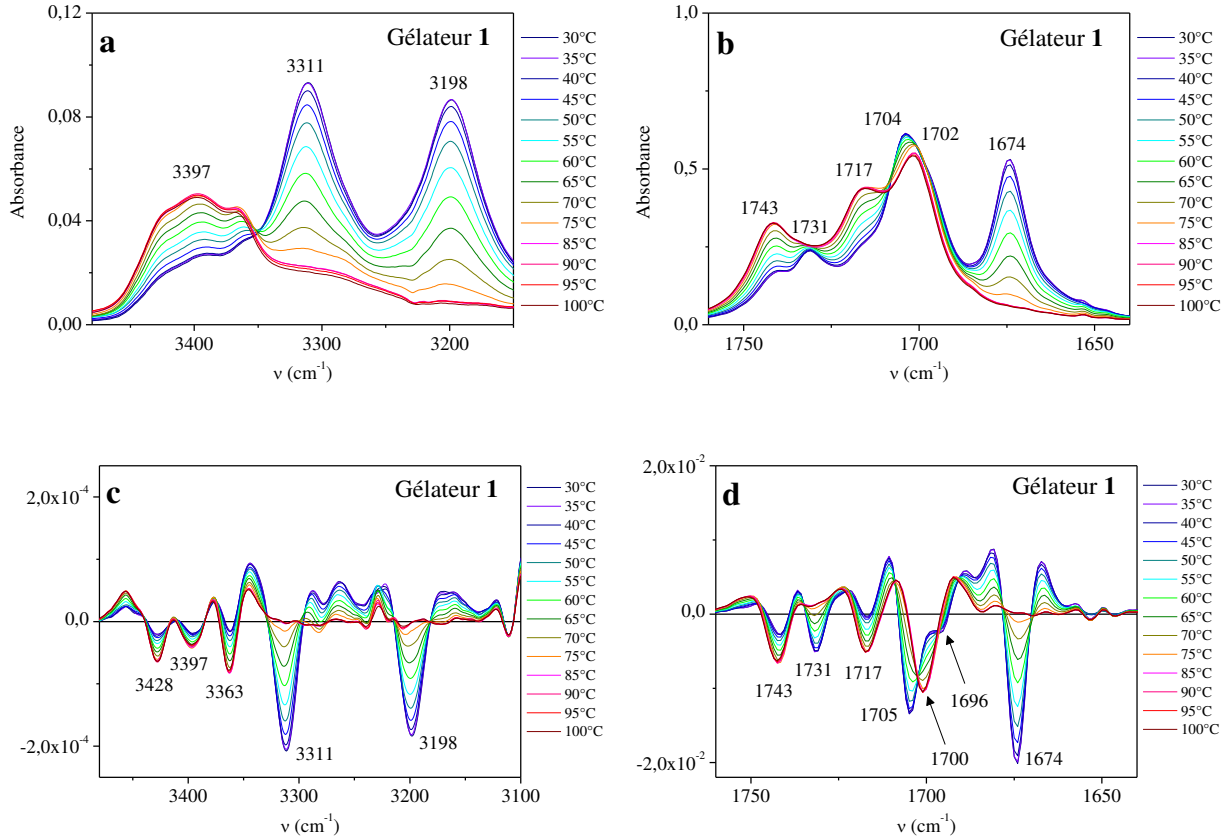


Figure 47 : spectres IRTF directs et dérivées secondes correspondantes du gélateur **1** à 0,5% en masse dans le toluène-*d8* (état gel à 30°C) à différentes températures (30-100°C).

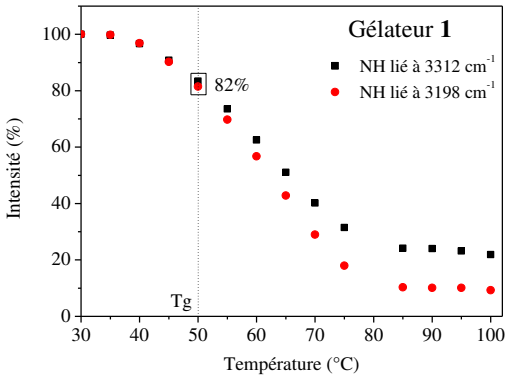


Figure 48 : évolution de l'intensité, en fonction de la température, des vibrateurs NH du gélateur **1** à 0,5% en masse dans le toluène-*d8* dans la région amide A des spectres IRTF.

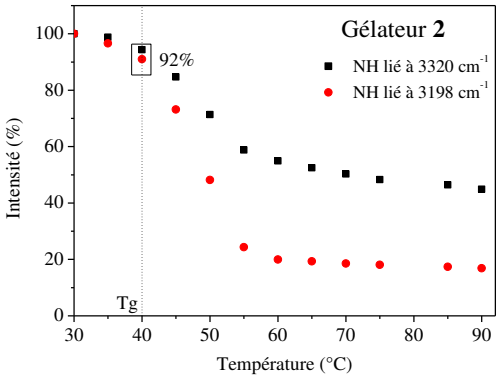


Figure 49 : évolution de l'intensité, en fonction de la température, des vibrateurs NH du gélateur **2** à 0,8% en masse dans le toluène-*d8* dans la région amide A des spectres IRTF.

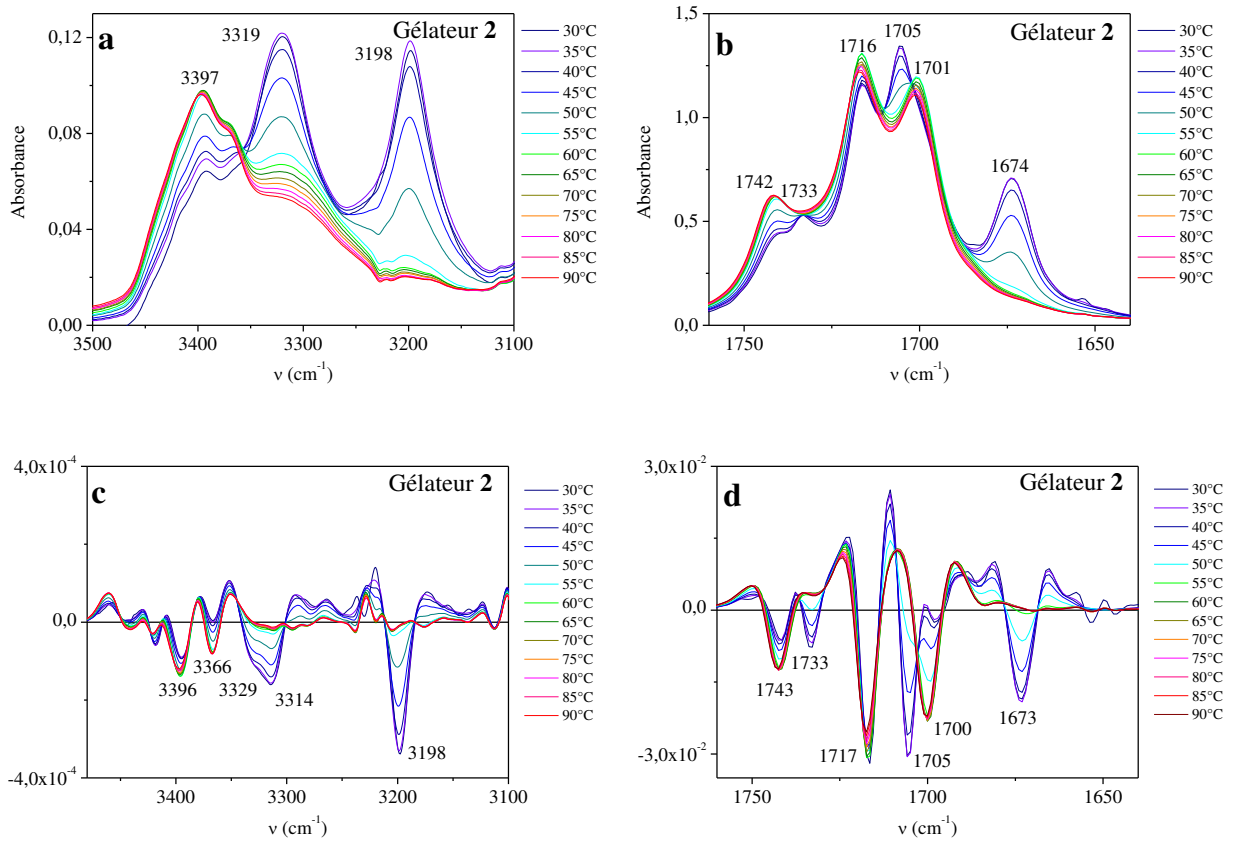


Figure 50 : spectres IRTF directs et dérivées secondes correspondantes du gélateur **2** à 0,8% en masse dans le toluène-*d8* à l'état gel (état gel à 30°C) à différentes températures (30-90°C).

IV.2.3 Etude dans le tétrachloroéthylène

Des expériences IRTF ont été menées sur les gélateurs **1** et **2** à 0,12% en masse dans le tétrachloroéthylène à différentes températures (Figure 51 et Figure 53). Ces systèmes sont à l'état gel en dessous de 30°C.

Par les études menées dans le chloroforme et dans le toluène-*d8*, nous venons de voir l'attribution des différents vibrateurs CO et NH dans leur état libre ou lié (IV.2.1 et IV.2.2). En partant de ces résultats, nous avons pu comparer les spectres des gélateurs **1** et **2** dans le toluène-*d8* aux spectres des gélateurs **1** et **2** dans le tétrachloroéthylène et interpréter ainsi ces derniers spectres en construisant le Tableau 9.

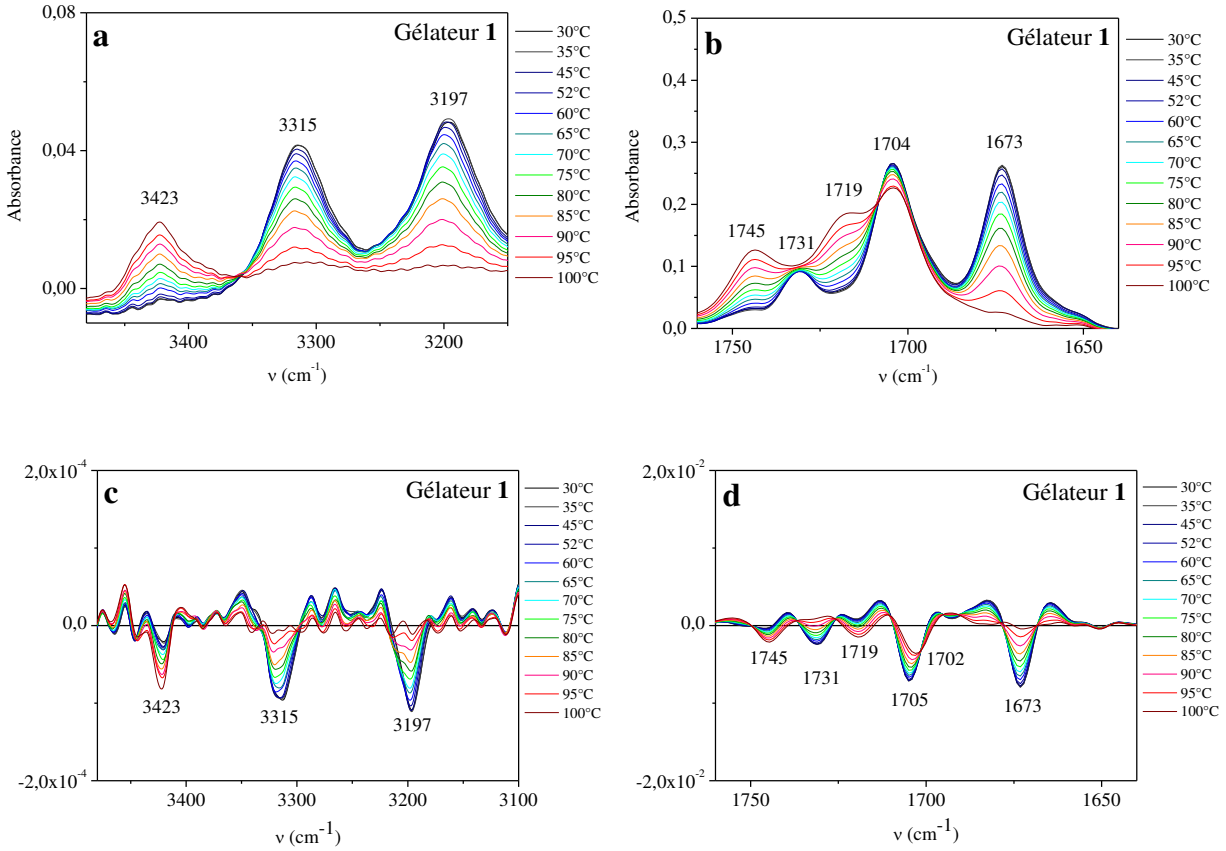


Figure 51 : spectres IRTF directs et dérivées secondes correspondantes du gélateur **1** à 0,12% en masse dans le tétrachloroéthylène (état gel à 30°C) à différentes températures (30-100°C).

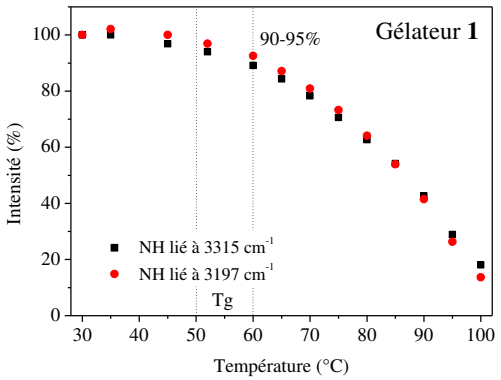


Figure 52 : évolution de l'intensité, en fonction de la température, des vibrateurs NH du gélateur **1** à 0,12% en masse dans le tétrachloroéthylène dans la région amide A des spectres IRTF.

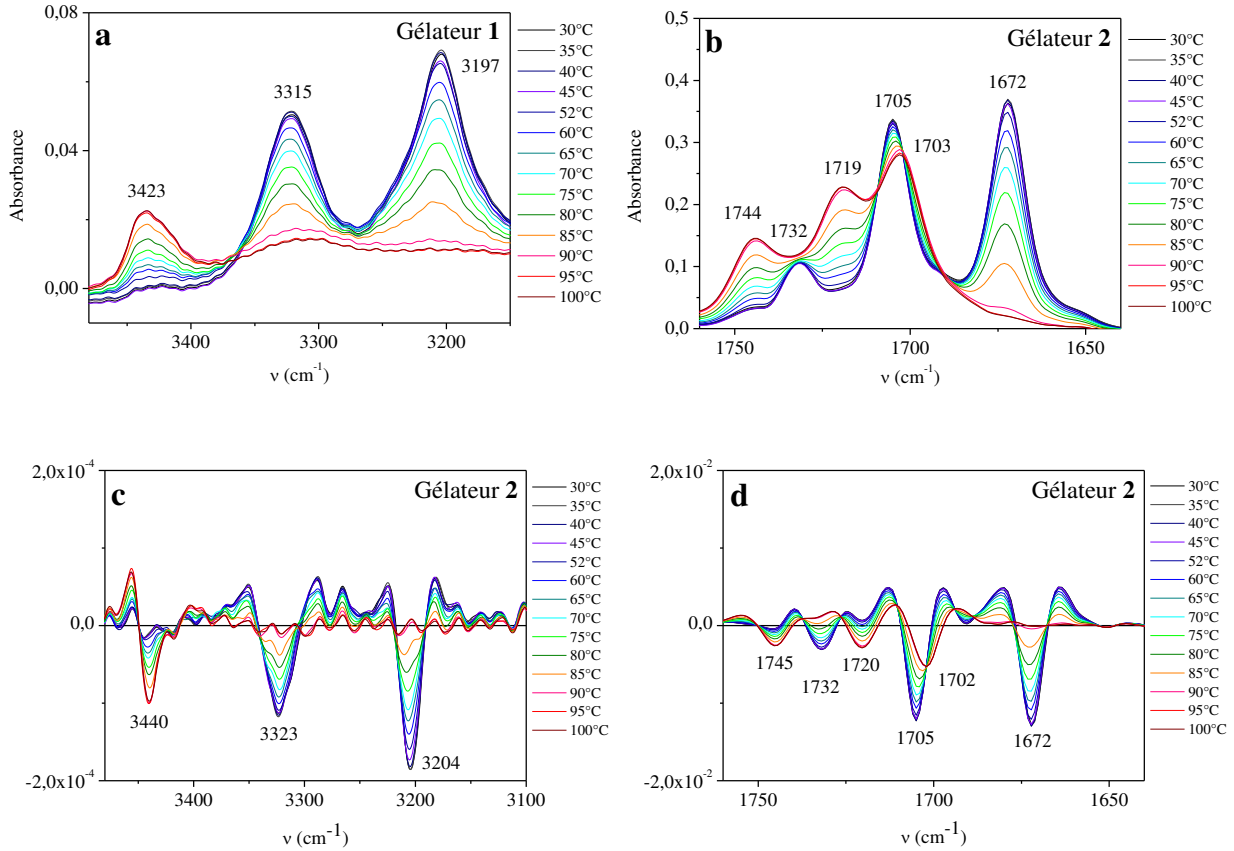


Figure 53 : spectres IRTF directs et dérivées secondes correspondantes du gélateur **2** à 0,12% en masse dans le tétrachloroéthylène (état gel à 30°C) à différentes températures (30-100°C).

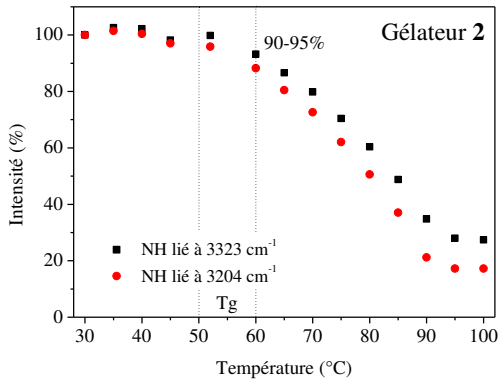


Figure 54 : évolution de l'intensité, en fonction de la température, des vibrateurs NH du gélateur **2** à 0,12% en masse dans le tétrachloroéthylène dans la région amide A des spectres IRTF.

Tableau 9 : récapitulatif des bandes d'absorption observées pour les expériences IRTF en température des gélateurs **1** et **2** dans le toluène-*d8* et le tétrachloroéthylène.

	Gélateur **1**				Gélateur **2**			
	Toluène-*d8*		Tétrachloroéthylène		Toluène-*d8*		Tétrachloroéthylène	
	Libre (100°C)	Lié (30°C)	Libre (100°C)	Lié (30°C)	Libre (100°C)	Lié (30°C)	Libre (100°C)	Lié (30°C)
CO		1674		1673		1674		1673
	1702		1702		1700		1702	
		1704		1705		1705		1705
	1717		1719		1717		1719	
		1731		1731		1733		1731
	1743		1745		1743		1745	
NH		3198		3197		3198		3204
		3311		3315		3314 3329		3323
		3363				3366		
		3397				3396		
	3428		3423		3418		3440	

Absorption en cm^{-1}

D'un point de vue IR, ce tableau met en évidence une quasi-identité entre les gels du toluène-*d8* et les gels du tétrachloroéthylène, et entre les gels du gélateur **1** et les gels du gélateur **2**. Néanmoins, dans la région amide A, une différence est à souligner : l'absence de bandes d'absorption dans la zone 3400-3360 cm^{-1} pour les gélateurs dans le tétrachloroéthylène. Ces bandes avaient été attribuées à des interactions NH-π entre les molécules gélatrices et les molécules de toluène-*d8*, interactions qui n'ont pas lieu d'être dans le tétrachloroéthylène.

Les Figure 52 et Figure 54 représentent respectivement l'évolution de l'intensité des vibrateurs NH des gélateurs **1** et **2** dans le tétrachloroéthylène en fonction de la température. Aux environs de 50°C, à la Tg (déterminée par la méthode de la bille, Figure 32b page 54), entre 90 et 95% des liaisons hydrogène subsistent. Pour les deux gélateurs, les deux vibrateurs NH suivent la même évolution. Ce résultat confirme que les deux gélateurs ont des forces de gélation comparables dans le tétrachloroéthylène.

Ces résultats nous laissent alors envisager que le réseau de liaisons hydrogène n'est pas très différent d'un gélateur à l'autre et que ce réseau reste le même quand on passe du toluène-*d8* au tétrachloroéthylène.

IV.3 Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN est un outil donnant accès à de nombreuses informations quant à la structure conformationnelle des molécules dans le gel et quant à l'architecture supramoléculaire de ces molécules. En plus des interactions gélateur-gélateur, il est possible d'obtenir des informations sur les interactions solvant-gélateur. Et les outils d'analyse sont aussi variés que les déplacements chimiques, les constantes de couplage, les effets Overhauser nucléaires ou les temps de relaxation par exemple.

Quelques détails sur l'effet Overhauser : l'une des expériences associées est la séquence NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY). L'effet Overhauser repose sur les couplages dipolaires entre noyaux à travers l'espace. Ces couplages dipolaires ne sont observables que pour des distances interprotoniques inférieures à 5 Å. Cette technique renseigne sur les distances interatomiques de groupements interagissant sans covalence, ce qui peut permettre d'argumenter sur la manière dont s'empilent les molécules dans le gel.[111]

IV.3.1 Etude dans le toluène

IV.3.1.1 Effet de la concentration

Dans la plupart des cas reportés dans la littérature, les signaux RMN des gélateurs disparaissent complètement à l'état gel alors qu'ils sont présents à l'état liquide.[84, 126] Cela peut s'expliquer en considérant les fibres de ces gels comme un cristal de gélateur. Dans ce cas, la mobilité des molécules dans le cristal est très limitée et les molécules de solvant sont exclues des fibres.

La disparition des signaux RMN a été décrite comme un critère de reconnaissance des « gels secs ». Ainsi, par exemple, certains des organogels étudiés par Weiss *et al.* sont composés de fibres cristallines pour lesquelles l'assemblage moléculaire est le même qu'à l'état cristallin.[39, 127] A l'opposé de ces observations, les Figure 55 et Figure 56 montrent qu'à l'état gel à 25°C à 1% en masse dans le toluène-*d8*, les signaux correspondant aux gélateurs **1** et **2** sont toujours visibles et bien résolus. Ce résultat suggère que les molécules gélatrices gardent une bonne mobilité dans les fibres et il semble cohérent avec la notion de « gel mouillé » dans lequel les molécules de solvant sont incorporées dans les fibres[84, 87, 101]. La question que l'on pouvait se poser à ce stade de l'étude était de savoir à quelle fraction du gel correspondaient les signaux

du gélateur visibles à 1% en masse. Nous avons tout d'abord réalisé les spectres RMN en présence d'une quantité fixe de diphénylméthane supposé ne pas intervenir dans la formation du gel.[128, 129]

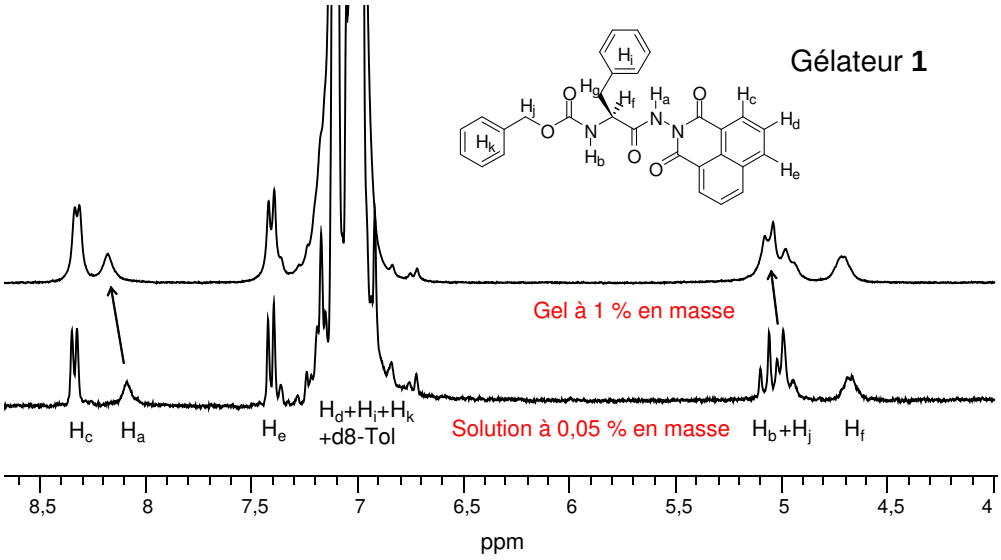


Figure 55 : spectres RMN ^{1}H à 25°C du gélateur **1** dans le toluène-*d8* en solution à 0,05% en masse et à l'état gel à 1% en masse.

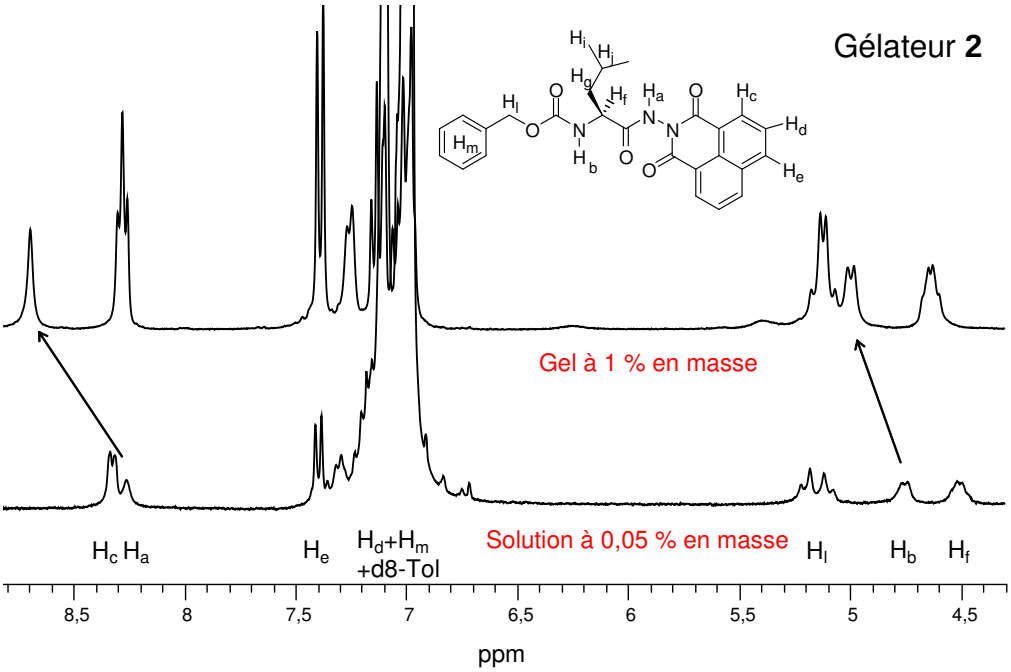


Figure 56 : spectres RMN ^{1}H à 25°C du gélateur **2** dans le toluène-*d8* en solution à 0,05% en masse et à l'état gel à 1% en masse.

En fait, quand on trace la concentration apparente dans le toluène-*d8* du gélateur **2** (le même résultat est observé pour le gélateur **1**, Figure 57a) en fonction de la concentration totale présente dans l'échantillon, on obtient une courbe de saturation (Figure 57b).[128, 129] Nous pouvons remarquer que pour les solutions diluées (1,89 à 5,67 mM) la concentration apparente est égale à la concentration totale. Par contre, quand la concentration augmente (> 5,67 mM), la concentration apparente devient inférieure à la concentration totale. Finalement, la courbe converge en un plateau, le réseau fibreux est désormais formé : 60 à 64% des molécules gélatrices sont silencieuses à saturation (Figure 57). Par la suite, augmenter la concentration totale du gélateur n'affecte plus l'intensité des signaux RMN. Selon Escuder *et al.*[128], les signaux RMN observés correspondent à des molécules discrètes non associées, les molécules associées seraient, elles, invisibles.

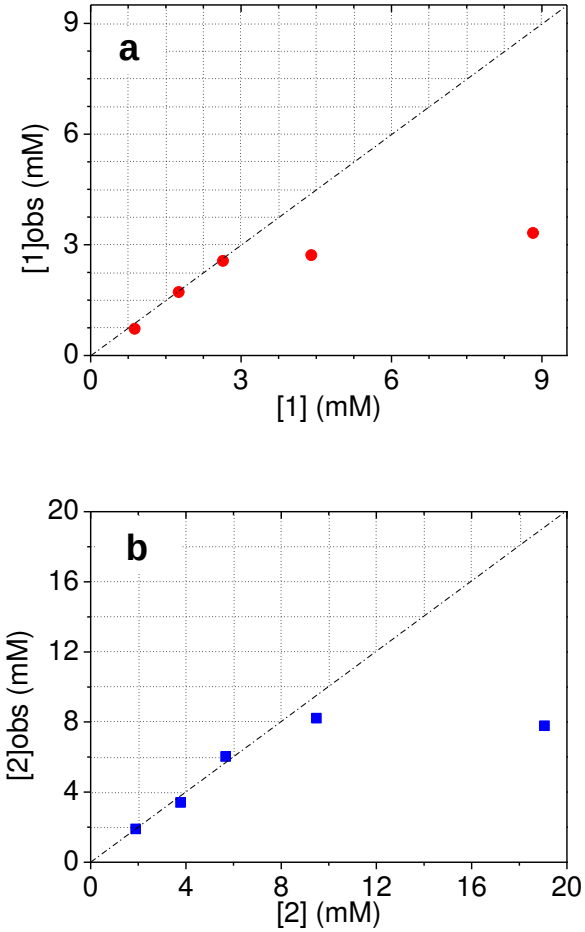


Figure 57 : concentrations observées des gélateurs a) **1** et b) **2** à 30°C dans le toluène-*d8*, mesurées par RMN ^{1}H en utilisant du diphénylméthane comme étalon interne, en fonction des concentrations totales présentes dans les échantillons. La bissectrice correspond au cas où la concentration observée égale la concentration totale.

Ces conclusions ne semblent cependant pas en adéquation avec le phénomène observé. En effet, dans notre cas, comme le montre la Figure 56, les signaux des protons NH du gélateur **2** subissent un déblindage (de 8,32 à 8,70 ppm pour H_a et de 4,77 à 5,00 ppm pour H_b) et un élargissement du signal quand la concentration passe de 0,05% en masse (état molécules libres) à 1% en masse (état gel). Cet effet, moins prononcé, est aussi observé dans le cas du gélateur **1** dont les déplacements chimiques varient de 8,11 à 8,18 ppm pour H_a et 5,00 à 5,06 pour H_b (Figure 55). Ces observations indiquent de façon indirecte que les signaux observés en RMN à l'état gel correspondent à des molécules associées par liaisons hydrogène.[83, 86, 100, 111, 130-132]

De plus, un changement de morphologie des signaux correspondant aux protons H_c, les protons *ortho* du groupement naphtalimide, a été observé pour les deux gélateurs. Dans le cas du gélateur **2** (Figure 58), les spectres du gélateur à l'état gel réalisés sur un spectromètre à 300 MHz semblent montrer que les deux protons H_c ne sont pas équivalents. En effet, leur signal à 8,28 ppm correspond à deux doublets se chevauchant. En solution (0,1% en masse), ces protons semblent coalescer et équivalents puisqu'ils apparaissent sous forme d'un seul doublet à 8,32 ppm.

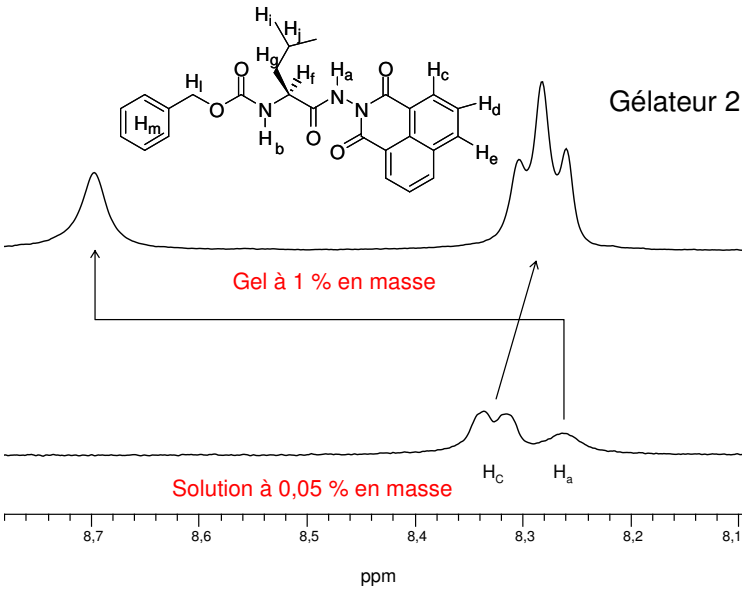


Figure 58 : comparaison de la morphologie des signaux des protons H_c du gélateur 2, à 25°C dans le toluène-*d8*, entre l'état solution (0,05% en masse) et l'état gel (1% en masse). Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre à 300 MHz.

En ce qui concerne le gélateur **1**, la même observation a été faite lors d'expériences effectuées sur un spectromètre à 400 MHz (Figure 59). Nous pouvons donc faire l'hypothèse que

les signaux observés dans le gel correspondent à un état associé où la rotation des groupements naphtalimides autour de la liaison N-N est empêchée ou ralentie par rapport à l'état liquide. Les deux protons H_c ne sont donc plus dans le même environnement et apparaissent sous forme de deux signaux. Des interactions de π-π stacking pourraient expliquer ce phénomène.

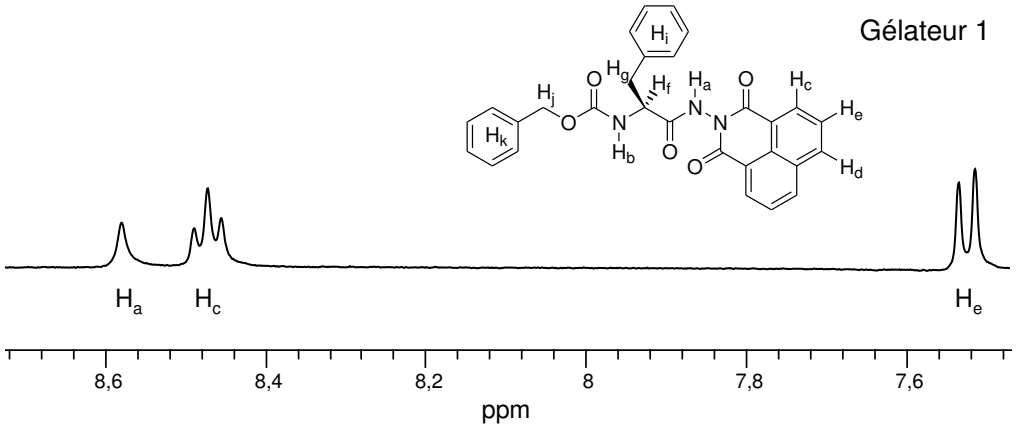


Figure 59 : spectre RMN ^{1}H à 10°C du gélateur **1** à 0,5% en masse dans le toluène-*d8*. Le spectre a été enregistré sur un spectromètre à 400 MHz.

IV.3.1.2 Effet de la température

Des spectres des gélateurs **1** et **2** ont été enregistrés dans le toluène-*d8* à différentes températures comprises entre 25°C (état gel) et 100°C (état solution) pour analyser l'évolution des signaux des protons quand on passe du gel à la solution. Du diphénylméthane introduit dans l'échantillon comme référence interne a permis de suivre l'évolution de l'aire des signaux. Comme le montre la Figure 60 pour le gélateur **2**, deux remarques importantes peuvent être formulées à propos des spectres ainsi obtenus : (1) l'élargissement et/ou le changement de morphologie des signaux ; (2) la variation des déplacements chimiques de certains signaux.

A mesure que la température augmente, on observe une amélioration progressive de la résolution spectrale accompagnée d'une augmentation d'aire (comparée à l'aire fixe de la référence **CH_2** du diphénylméthane) et d'un affinement significatif des signaux juste après 50°C qui traduisent un comportement « liquide » des molécules gélatrices. De plus, la coalescence précédemment décrite des protons *ortho* du naphtalimide en passant de l'état gel à l'état solution par effet de dilution est également observée pendant la montée en température des gels (Figure 61). Nous pouvons aussi ajouter que les protons NH (H_a et H_b) de deux gélateurs, tout comme les

protons *para* du naphtalimide (H_e) se blindent ou se déblindent significativement pendant l'élévation de température.

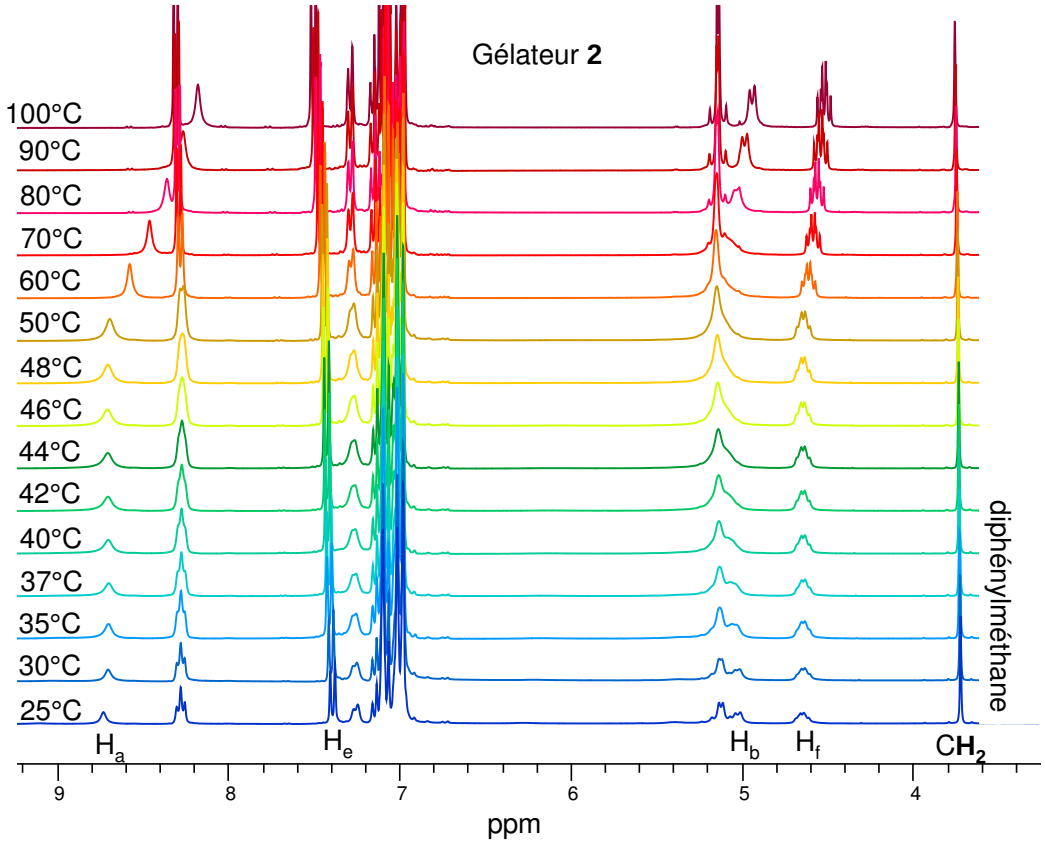


Figure 60 : superposition des spectres RMN ^{1}H à différentes températures du gélateur **2** à 1% en masse dans le toluène-*d8*. Le signal du CH_2 du diphénylméthane, servant d'étalon interne, permet de normaliser l'aire des signaux des protons du gélateur.

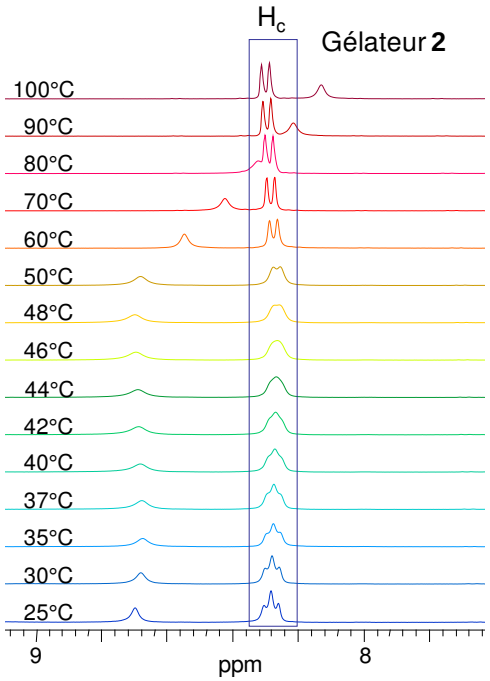


Figure 61 : changement de morphologie des protons *ortho* du naphtalimide (H_c) au cours de la montée en température pour le gélateur **2** à 1% en masse dans le toluène-*d8*. Les intensités des signaux ont été égalisées pour une meilleure compréhension.

Les Figure 62 (Gélateur **1**) et Figure 63 (Gélateur **2**) montrent l'évolution du déplacement chimique de certains protons sous l'effet de la température. Dans le cas du gélateur **1** à 1% en masse, l'évolution du déplacement chimique du proton H_a est presque nulle de 25 à 70°C, à partir de 70°C le proton subit alors un blindage ($\Delta\delta$ = 0,24 ppm, Figure 62a). Quand les spectres des solutions diluées sont enregistrés dans les mêmes conditions, le proton H_a se blinde continument de façon presque linéaire ($\Delta\delta$ = 0,36, 0,33 et 0,30 ppm à 0,1, 0,05 et 0,025% en masse respectivement, Figure 62a), ce qui reflète sa sensibilité au solvant aromatique ; cette sensibilité avait déjà été remarquée dans l'étude IRTF avec les bandes d'absorption attribuées à des interactions NH-π. Dans le cas du proton H_b, un déblindage est d'abord observé de 25 à 70°C puis un blindage à partir de 70°C jusqu'à 100°C ($\Delta\delta$ = 0,12 puis 0,13 ppm, Figure 62b).

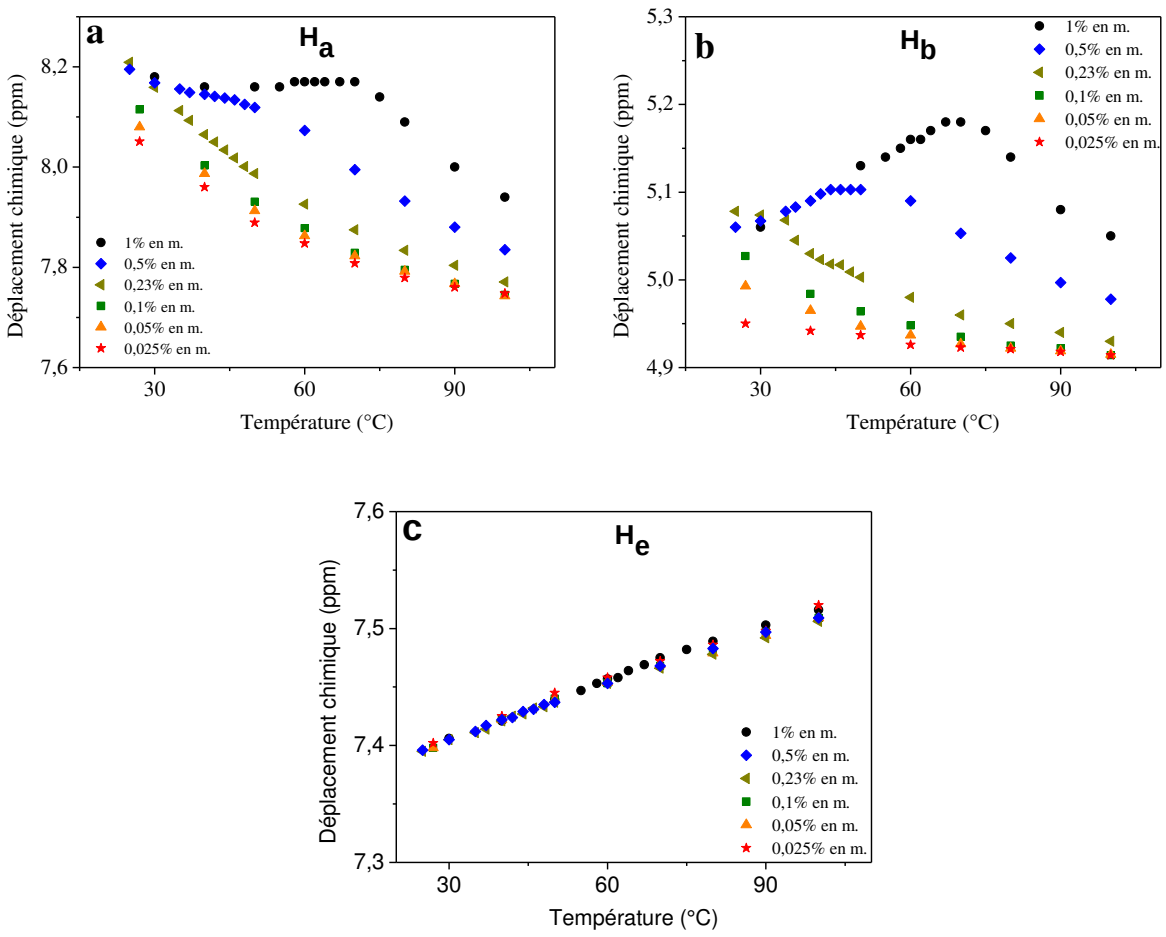


Figure 62 : mobilité de certains protons du gélateur **1** pendant la montée en température à différentes concentrations. a) NH du groupement naphtalimide, H_a, b) NH du groupement Z, H_b, c) CH-*para* du groupement naphtalimide, H_e.

Ce phénomène a déjà été décrit pour des gélateurs dérivés de bis(amino alcool)oxalimides par Makarevic *et al.*.[100] Dans leur cas, les auteurs supposent que le déblindage observé aux plus faibles températures est en lien avec un désassemblage favorable en énergie de l'édifice supramoléculaire en petits agrégats dans lesquels les protons sont moins blindés. Nous pouvons donc supposer, en ce qui nous concerne, qu'un certain réarrangement intervient dans la première phase de chauffe. Pour les solutions diluées (Figure 62b), le comportement de H_b est similaire à H_a mais de façon moins prononcée suggérant une sensibilité plus faible pour H_b envers le solvant aromatique. Enfin, pendant la montée en température, les protons *para* du naphtalimide se blindent linéairement d'environ 0,10 ppm indépendamment de la concentration, qu'on parte d'un gel ou d'une solution diluée (Figure 62c).

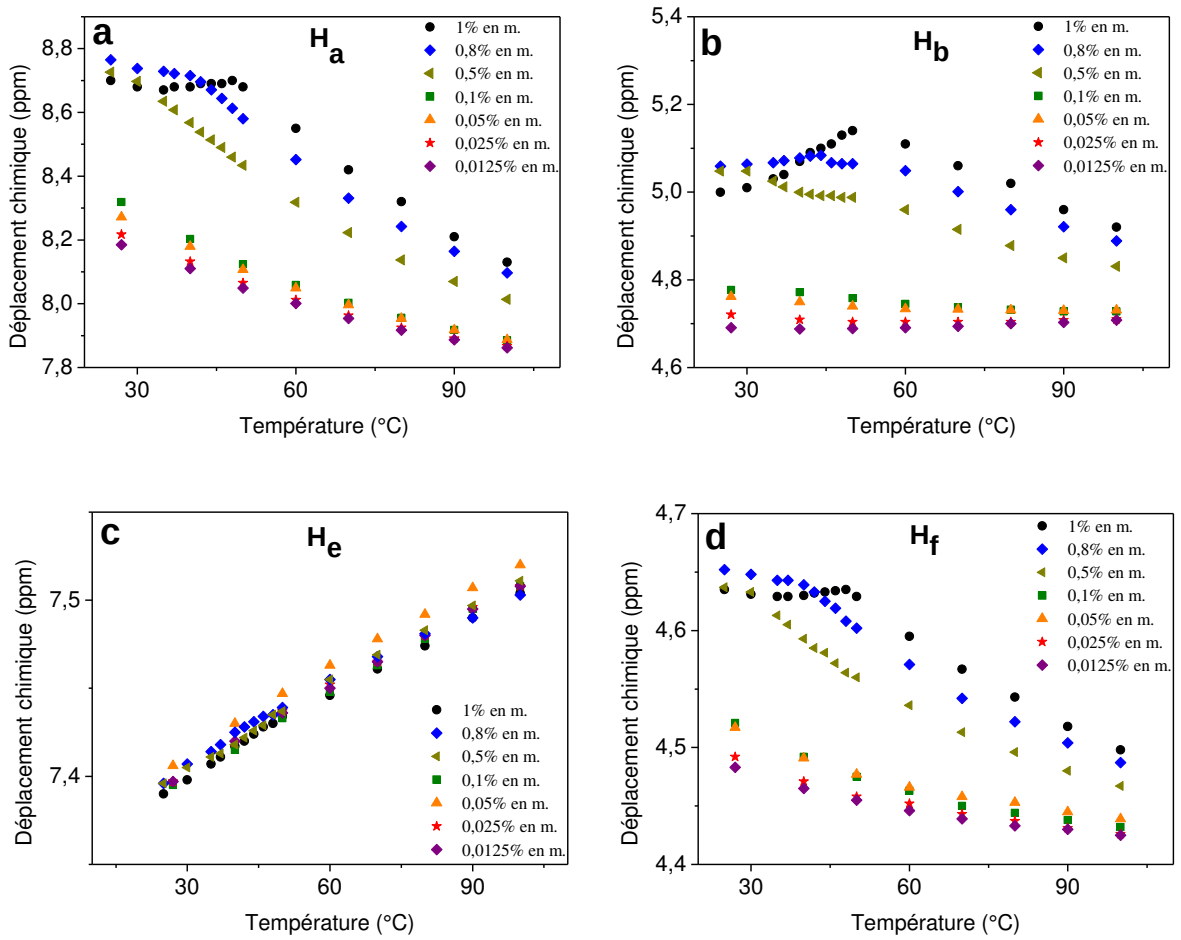


Figure 63 : mobilité de certains protons du gélateur **2** pendant la montée en température à différentes concentrations. a) NH du groupement naphtalimide, H_a, b) NH du groupement Z, H_b, c) CH-*para* du groupement naphtalimide, H_e (d) CHα, Hf.

Comme pour le gélateur **1**, les deux NH (H_a et H_b) ainsi que les protons *para* du naphtalimide (H_e) du gélateur **2** connaissent une évolution de leur déplacement chimique pendant la montée en température (Figure 63). Pour le gel à 1% en masse, le proton H_a est quasiment invariant jusqu'à 50°C puis se blinde à partir de ce point (Figure 63a). Quant au second NH, il se déblinde jusqu'à 50°C puis se blinde au-delà (Figure 63b), phénomène attribué à un désassemblage en petits oligomères favorable en énergie comme observé dans le cas du gélateur **1**. Enfin, les H_e se déblindent linéairement avec la température (Figure 63c). Sans l'expliquer, nous pouvons noter que, dans le cas du gélateur **2**, l'évolution du CHα suit la même allure que celle du proton H_a (Figure 63d).

Pour finir, nous pouvons ajouter que, pour chacun des deux gélateurs, les différents signaux font apparaître une même transition dans l'évolution de leur déplacement chimique ou de leur morphologie. Pour le gélateur **1** à 1% en masse, cette transition se situe à 70°C et pour le gélateur **2**, à 50°C. Nous pouvons alors conclure que ces protons sont directement impliqués

dans l'édifice supramoléculaire et que 70°C et 50°C correspondent aux transitions sol-gel des gélateurs **1** et **2**. Ces valeurs sont plus élevées que celles trouvées par la méthode de la bille. Cependant, la méthode de la bille est connue pour sous-estimer la température de transition sol-gel (Tg). Ainsi, nous pouvons considérer que les ruptures de pente dans les déplacements chimiques des H_a ou les maxima atteints par les H_b dans leur évolution correspondent à des valeurs plus précises de Tg.

L'ensemble des résultats obtenus précédemment par spectroscopie IRTF cumulés aux résultats obtenus ici par spectroscopie RMN nous laisse suggérer que les gélateurs **1** et **2** s'assemblent de la même manière au cours du procédé de gélation. Les spectres obtenus par dilution ou par chauffage indiquent qu'à l'état gel les deux NH ainsi que les carbonyles de l'uréthane et de l'hydrazide sont engagés dans un réseau de liaisons hydrogène. A mesure que la concentration en organogélateur augmente, les molécules libres de ce dernier peuvent s'associer ensemble grâce à l'établissement de liaisons hydrogène.

Pour les peptides, deux modes d'empilement peuvent être considérés : les empilements parallèles ou tête-à-tête[133] et les empilements antiparallèles ou tête-à-queue[134, 135] (Figure 64). Lors de l'étude de la coalescence des protons *ortho* du groupement naphtalimide du gélateur **2**, nous avons remarqué que ce phénomène apparaissait à la Tg (Figure 61). Cela signifie qu'avant la gélation, le groupement naphtalimide est libre de rotation. En d'autres termes, les empilements qui existent avant la gélation n'empêchent pas la libre rotation de ce groupement. En fait, si l'on considère un empilement tête-à-tête des molécules gélatrices par liaisons hydrogène, la distance intermoléculaire entre deux molécules gélatrices (0,4-0,5 nm) apparaît faible comparée à la taille du groupement naphtalimide (0,75 nm). Ainsi, une association tête-à-tête empêcherait la libre rotation du groupement naphtalimide du fait de la proximité des molécules gélatrices les unes par rapport aux autres dans l'empilement.

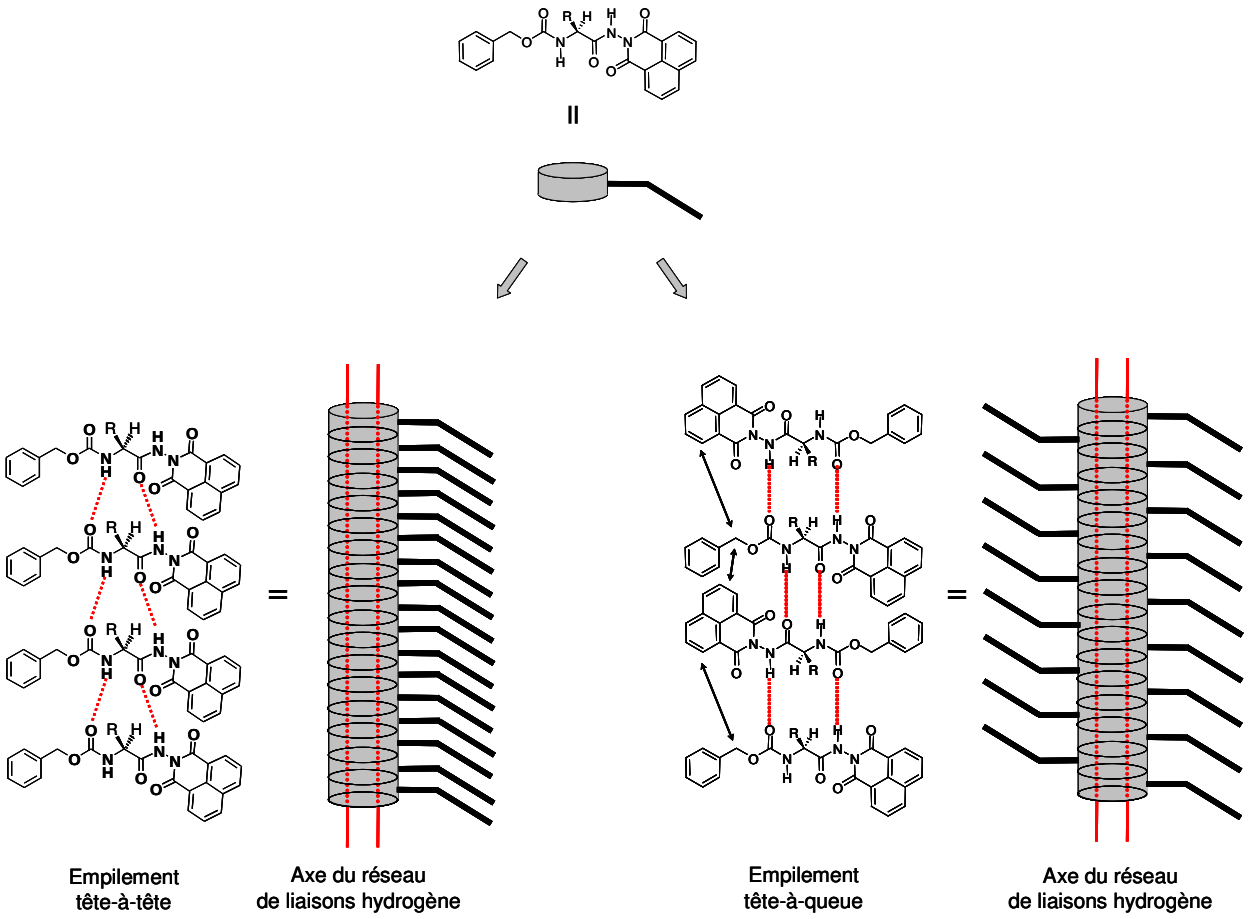


Figure 64 : Modes d'empilement unidimensionnel par liaisons hydrogène envisageables pour les gélateurs.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences RMN ^{1}H 2D de NOESY dans le toluène-*d8* pour les deux gélateurs avec des temps de mélange différents (80, 100, 200, 300 et 400 ms) afin de mettre en évidence des interactions longue distance intermoléculaire. Des effets NOE entre les CH_2 du Z et les protons aromatiques du naphtalimide ont pu être observés à température ambiante pour le gélateur **1**. La courbe de NOE en fonction du temps de mélange (Figure 65) montre que l'étude a été menée dans le domaine linéaire de l'effet NOE, c'est-à-dire que les corrélations observées ne sont pas dues à une diffusion de spin mais bien à un effet NOE.

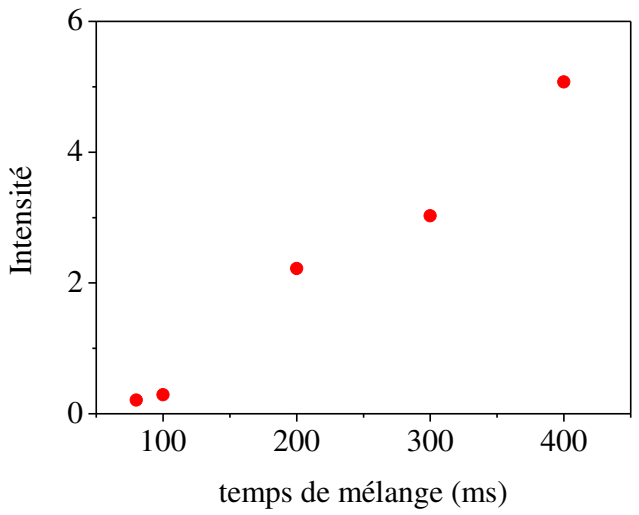


Figure 65 : courbe de construction de l'effet NOE en fonction du temps de mélange du gélateur **1** à 1% en masse dans le toluène-*d8* en travaillant sur un instrument à 600 MHz.

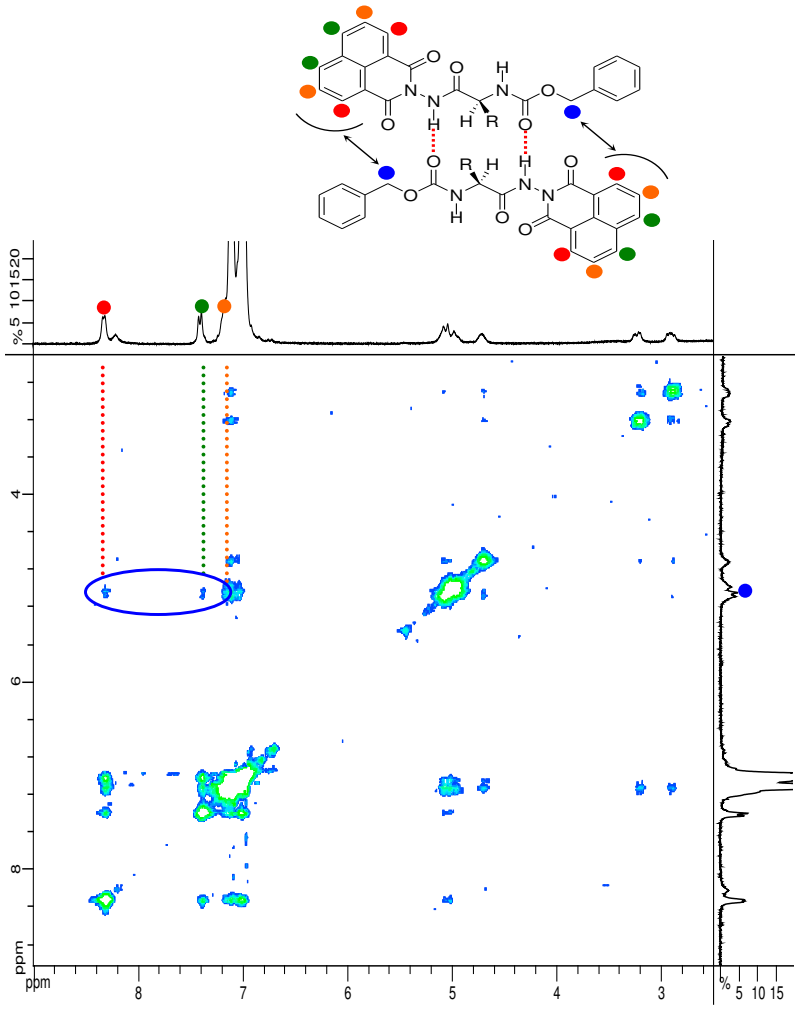


Figure 66 : spectre NOESY du gélateur 1 (R = CH_2-Ph) à 1% en masse dans le toluène-*d8* obtenu sur un instrument à 300 MHz.

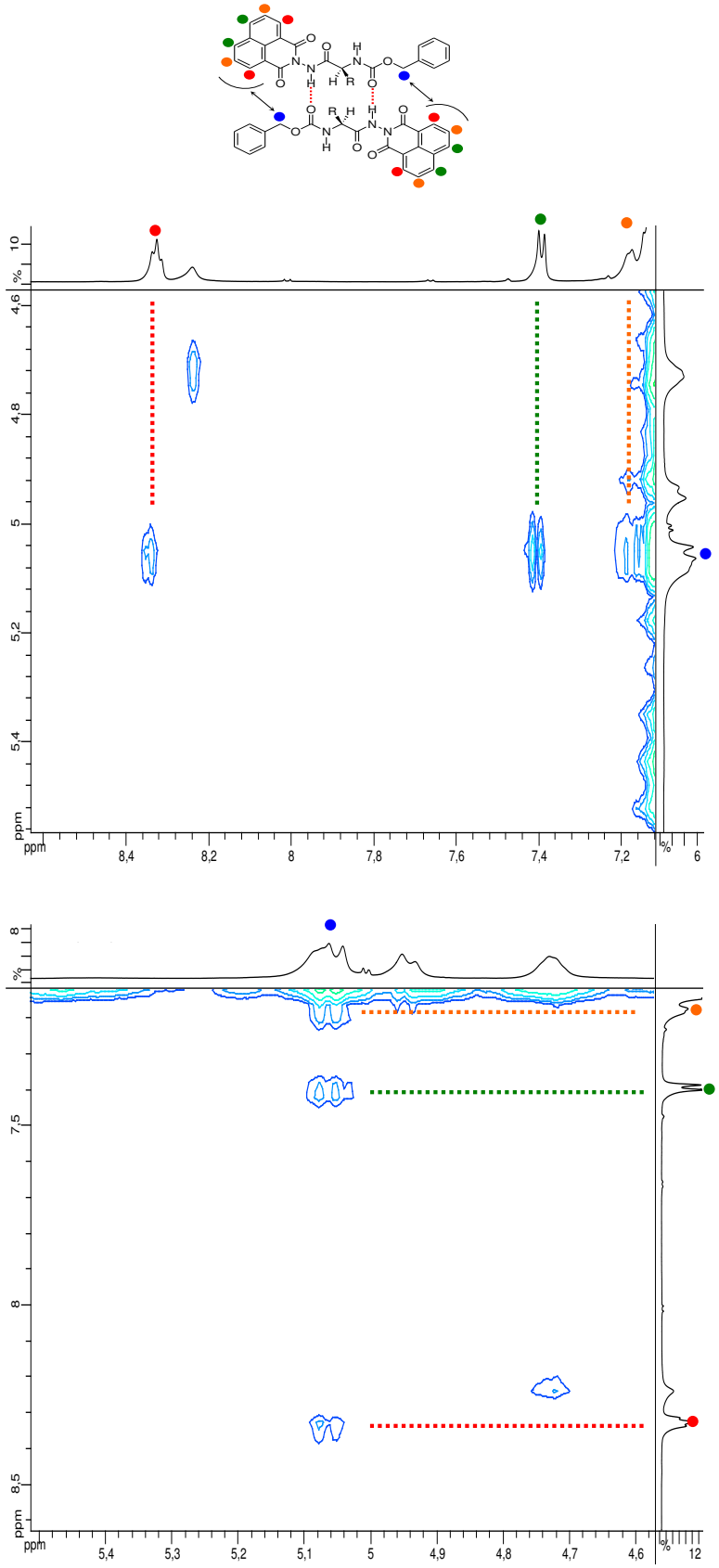


Figure 67 : corrélations symétriques du spectre NOESY du gélateur **1** (R = CH_2-Ph) à 1% en masse dans le toluène-*d8* obtenu sur un instrument à 300 MHz.

Dans le cas du gélateur **2**, il a fallu réaliser ces expériences à -15°C pour observer les mêmes effets (Figure 68). Ainsi, pour avoir une organisation moléculaire du gélateur **2** suffisamment importante dans le toluène et pour observer des effets NOE, nous supposons qu'il faille atteindre cette température de -15°C. En fait, la disparition des effets NOE à température ambiante pourrait résulter de mouvements browniens trop importants entre les molécules dans les empilements. Ce résultat est en parfaite concordance avec les différences de Tg trouvées entre les deux gélateurs dans le toluène : le gélateur **2** est moindrement ordonné par rapport au gélateur **1**, ce qui conduit à des gels plus faibles. En conclusion, ces expériences ont permis de mettre en lumière des interactions intermoléculaires entre les protons CH_2 du groupement Z et les protons aromatiques du groupement naphtalimide (Figure 66, Figure 67) qui confirment l'empilement tête-à-queue des molécules gélatrices (Figure 64).

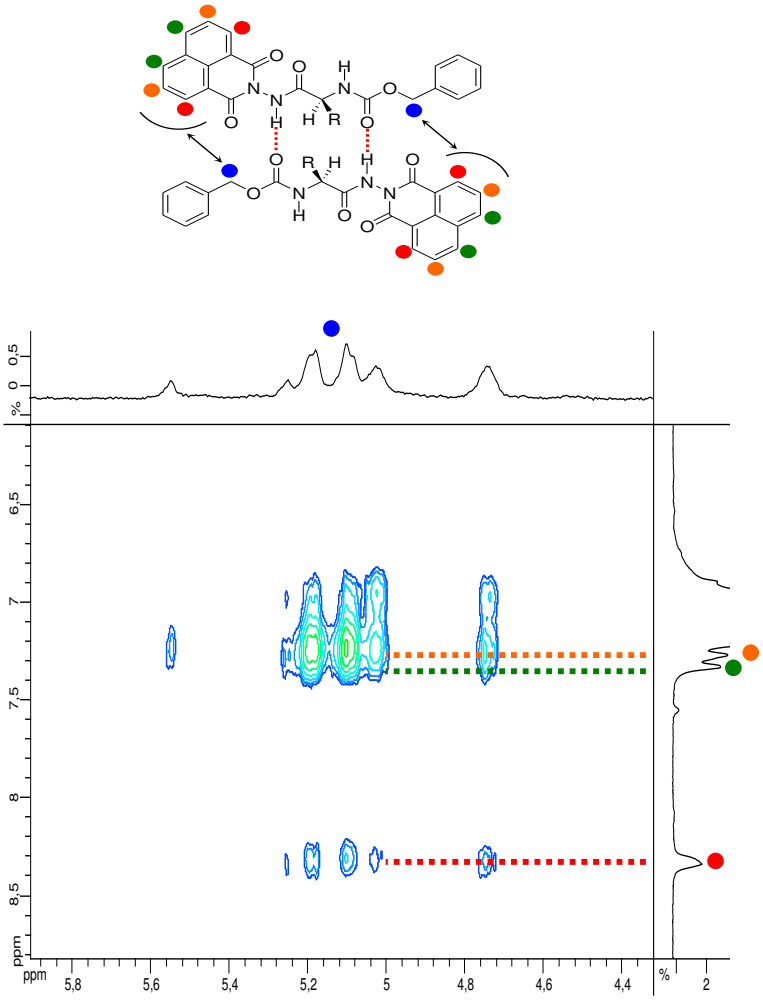


Figure 68 : corrélations du spectre NOESY du gélateur **2** (R = CH_2-$CH(CH_3)_2$) à 2% en masse dans le toluène-*d8* à -15°C obtenu sur un instrument à 600 MHz.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mode d'empilement, nous avons effectué des calculs thermodynamiques en nous basant sur le modèle d'association coopérative. Le modèle coopératif suppose que toutes les constantes d'association d'un empilement sont identiques (K), exceptée celle de la première étape de dimérisation (K_2).[74, 128, 136-138]

L'étude a été menée en se servant des données de déplacement chimique des protons NH des gélateurs qui sont engagés dans le réseau de liaisons hydrogène (Figure 62 et Figure 63). En effet, le déplacement chimique de protons NH dépend de la concentration en gélateur et cette dépendance peut s'écrire sous la forme de l'Équation 2 et mène aux résultats reportés dans le Tableau 10.

Équation 2 : modèle d'association coopérative.

$$\frac{(1-P_t)^{1/2}}{(2P_t-1)c^{1/2}} = K_2^{1/2} + K\frac{P_t[(1-P_t)c]^{1/2}}{2P_t-1}$$

avec : $P_t = \frac{\delta_a - \delta_{obs}}{\delta_a - \delta_f}$

K_2 : constante de dimérisation
K : constante d'association successive après dimérisation
c : concentration totale en gélateur
δ_a : déplacement chimique du gélateur entièrement associé
δ_{obs} : déplacement chimique observé du gélateur
δ_f : déplacement chimique du gélateur libre

Tableau 10 : constantes d'associations calculées à 50°C en utilisant le modèle coopératif.

Gélateur	K_2 [M^{-1}]	K [M^{-1}]	K/K_2
1	76 (1)[a]	287 (20)	4
2	24 (6)	320 (40)	13

[a] Les nombres entre parenthèses indiquent l'erreur associée

Nous remarquons que la constante d'association K est plus grande que la constante de dimérisation K_2. Ce résultat semble indiquer que les gélateurs **1** et **2** s'auto-associent de manière coopérative comme d'autres systèmes de gélation reportés dans la littérature.[74, 128]

IV.3.1.3 Conclusion

Nous savons que les molécules gélatrices s'empilent unidimensionnellement tête-à-queue en un réseau de liaisons hydrogène. Nous savons également qu'à l'état gel, il existe dans l'édifice supramoléculaire des interactions de π-π stacking.

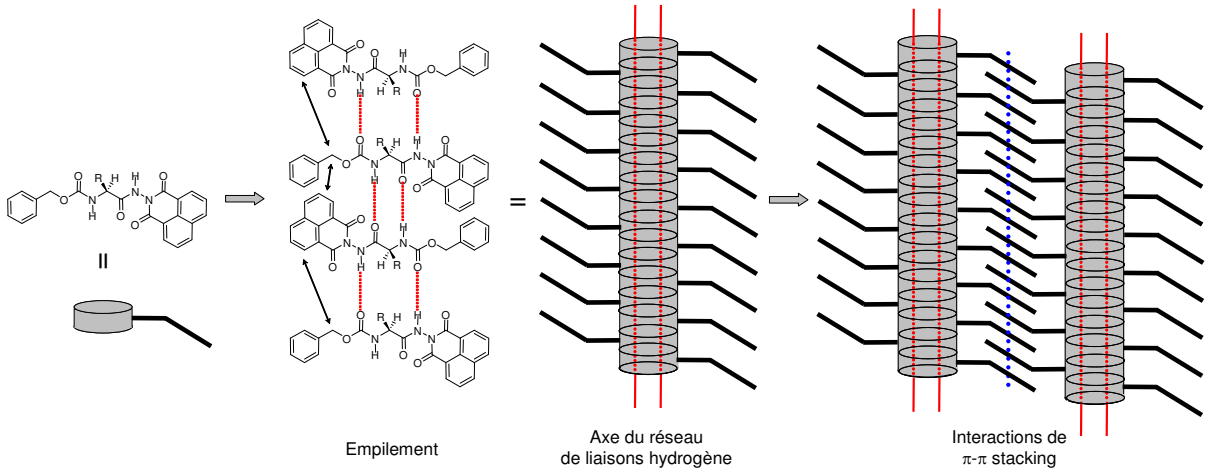


Figure 69 : représentation schématique de l'assemblage colonnaire 1D et 2D des gélateurs. Les lignes rouges schématisent les liaisons hydrogène et la ligne bleue les interactions de π-π stacking. Les flèches doubles noires représentent les corrélations observées en RMN 2D.

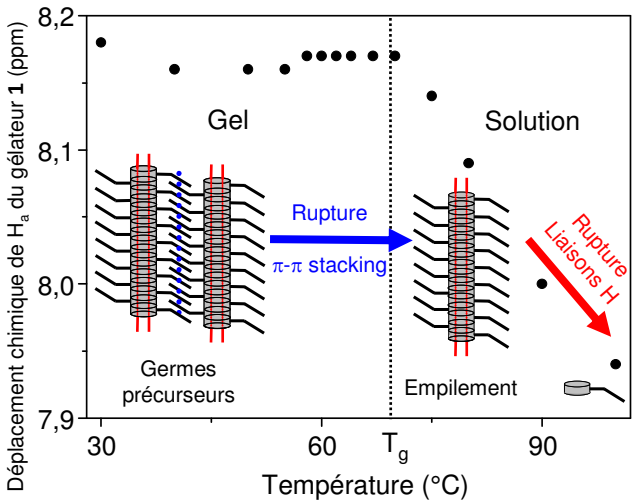


Figure 70 : interprétation schématique de la partie visible en RMN du gel au travers du $\delta(H_a)$ du gélateur **1** à 1% en masse dans le toluène-*d8* au cours de la montée en température.

Ainsi, quand la concentration critique de gélation est atteinte, nous supposons que l'assemblage colonnaire des molécules gélatrices est en concentration suffisante pour former de petits agrégats, des germes précurseurs du gel[130], au travers d'interactions de π-π stacking

(Figure 69). Ces précurseurs seraient alors la source des fibres qui piègent le solvant en un réseau tridimensionnel établi par interactions non-covalentes. Cependant, il existerait toujours une concentration en précurseur dans la partie « liquide » du gel. Finalement, nous pensons que la partie visible du gel en RMN correspond à ces germes précurseurs (Figure 70).

Le phénomène de coalescence observé à la Tg pour les protons *ortho* du groupement naphtalimide traduit la libre rotation de la liaison N-N et peut être relié à la rupture des interactions de π-π stacking supposées responsables de la formation des germes précurseurs. Lorsque la température dépasse la Tg, le blindage des protons NH (Figure 62a, b et Figure 63a, b) serait alors dû à la rupture des liaisons hydrogène conduisant *in fine* à des molécules gélatrices libres (Figure 70).

Enfin, un travail sur la relaxation et la diffusion du toluène dans un gel à 0,5% en masse du gélateur **1**, en collaboration avec l'équipe de méthodologie RMN de Daniel CANET à Vandœuvre-lès-Nancy dans le cadre de l'ANR Mulowa, a permis d'apporter des résultats importants.[139]

Tout d'abord, environ 40 % des molécules de toluène sont en contact avec la structure supramoléculaire des molécules gélatrices. Egalement, il a été prouvé que malgré ce contact, le toluène n'interagissait pas significativement avec la structure et n'en fait clairement pas partie. Ainsi, le solvant de première importance lors de la formation du gel devient essentiellement passif par la suite : il n'est pas responsable de la cohésion du gel mais remplit plutôt les espaces libres créés dans le volume de la structure supramoléculaire.

IV.3.2 Etude dans le tétrachloroéthylène

Une étude RMN identique à la précédente a été menée dans le tétrachloréthylène sur le gélateur **1** afin de mettre en évidence d'éventuelles différences d'association supramoléculaires relatives au changement de solvant.

D'un point de vue pratique, cette étude a nécessité l'utilisation d'un capillaire de DMSO-*d6* comme source de deutérium. Ce capillaire introduit dans les échantillons à étudier permet le réglage du spectromètre sans pour autant perturber l'analyse du gel.

IV.3.2.1 Effet de la concentration

Les spectres du gélateur **1** dans le tétrachloroéthylène enregistrés à 30°C et à différentes concentrations mettent en évidence la conservation d'un signal bien résolu à l'état gel comme à l'état solution (Figure 71). Le résultat est de ce point de vue comparable à celui obtenu lors de l'étude réalisée précédemment dans le toluène-*d8*.

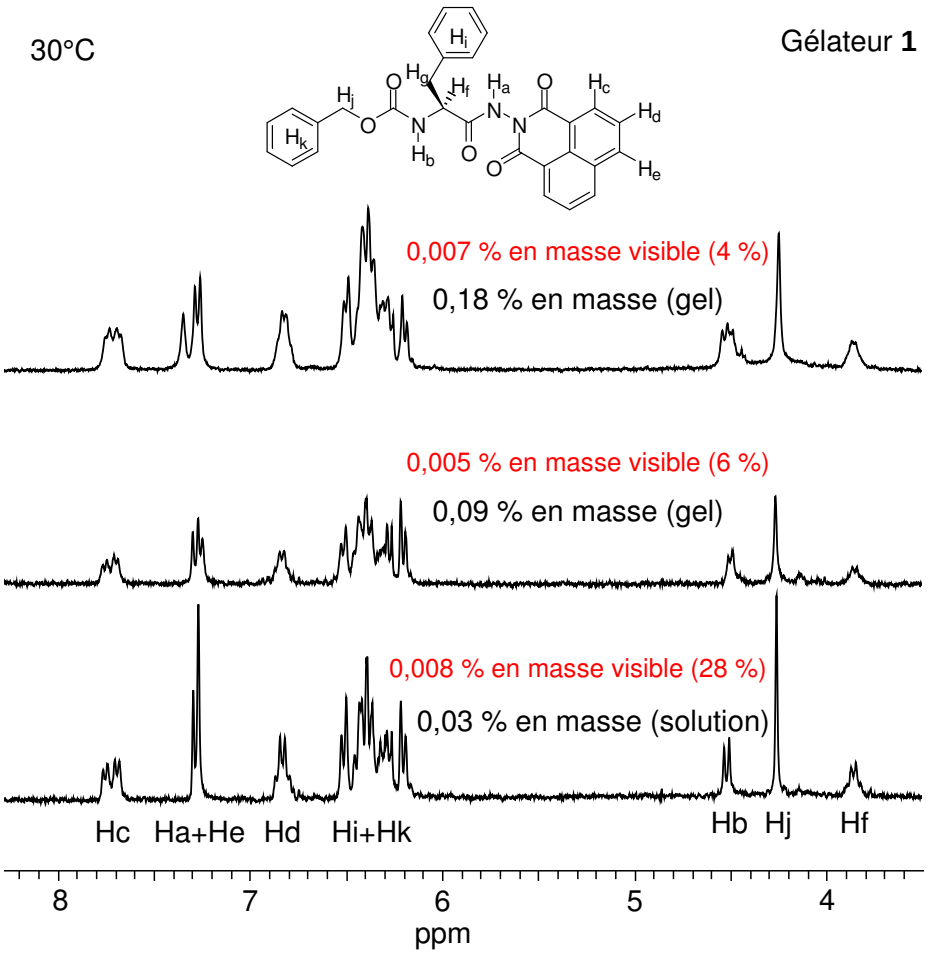


Figure 71 : comparaison des spectres RMN ^{1}H du gélateur **1** à 30°C dans le tétrachloroéthylène à 0,03% en masse (état solution), à 0,09% en masse (état gel) et à 0,18% en masse (état gel).

Cependant, à 30°C, l'analyse du signal correspondant aux protons *ortho* du naphtalimide (H_c) montre que ces protons ne sont équivalents ni à l'état gel ni à l'état solution. En d'autres termes, à « basse température », la libre rotation de la liaison N-N du naphtalimide n'est pas assurée que ce soit à l'état gel ou à l'état solution. Ainsi, nous supposons que dans le tétrachloroéthylène des interactions de π-π stacking entre unités naphtalimides s'établissent avant même la formation du gel.

Deux possibilités peuvent expliquer ce résultat à basse concentration : soit les molécules gélatrices s'empilent tête-à-tête et les interactions de π-π stacking se justifient par l'existence d'empilements avant la formation du gel, soit les molécules gélatrices s'empilent tête-à-queue et ces interactions se justifient par l'existence de germes précurseurs des fibres avant la formation du gel.

IV.3.2.2 Effet de la température

Une étude en température a été menée sur le gélateur **1** à 0,03, 0,09 et 0,18% en masse dans le tétrachloroéthylène. L'eau présente en quantité fixe dans le capillaire de DMSO-*d6* a permis d'utiliser le signal associé comme référence interne pour suivre l'évolution de l'intensité des signaux visibles en RMN (Figure 72) aux différentes concentrations étudiées en fonction de la température et en faisant l'hypothèse que 100 % des molécules gélatrices sont visibles à 100°C (Figure 73).

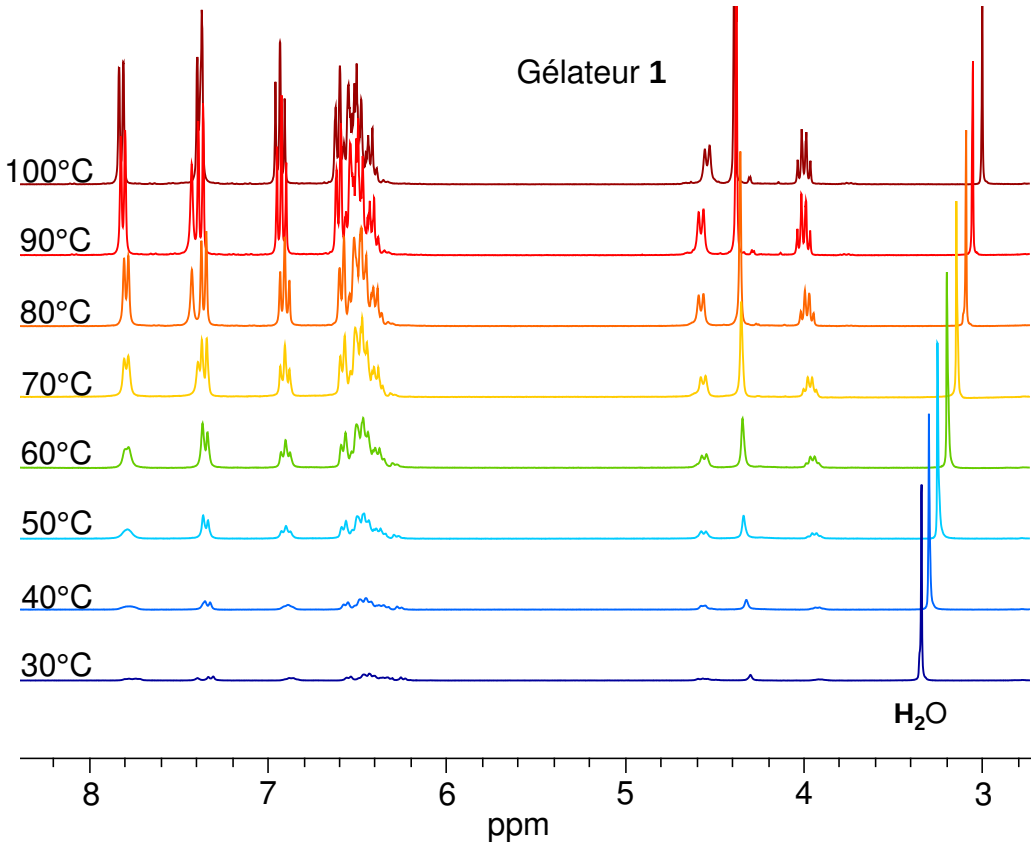


Figure 72 : superposition des spectres RMN ^{1}H à différentes températures du gélateur **1** à 0,18% en masse dans le tétrachloroéthylène. Le signal des hydrogènes de l'eau présents dans le capillaire de DMSO-*d6*, servant d'étalon interne, permet de normaliser l'intensité des signaux des protons du gélateur.

Ainsi, à 30°C et à 0,03% en masse dans le tétrachloroéthylène (état solution), seulement 28 % des molécules gélatrices sont visibles en RMN.

De même, à 30°C et à 0,09 ou 0,18% en masse dans le tétrachloroéthylène (état gel), environ 5 % des molécules gélatrices sont visibles en RMN.

Nous rappelons que dans le toluène-*d8* à 30°C et pour des concentrations équivalentes, 100 % des molécules gélatrices sont visibles à l'état solution et 36 % à l'état gel (Figure 57a, page 85). Nous pensons donc que les gels dans le tétrachloroéthylène ont un caractère plus « sec » que les gels dans le toluène (IV.3.1.1, page 83).

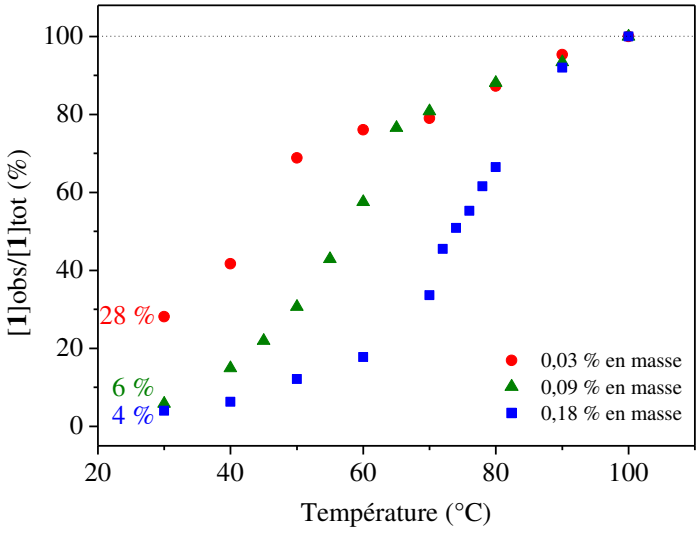


Figure 73 : évolution de l'intensité (%) des signaux visibles en RMN du gélateur **1** dans le tétrachloroéthylène en fonction de la concentration et de la température.

De plus, comme le montre la Figure 74, il y a un changement de morphologie des signaux de certains protons, en particulier ceux des protons *ortho* (H_c) et *meta* (H_d) du groupement naphtalimide. En s'intéressant spécifiquement au signal des protons *ortho*, on s'aperçoit qu'il y a une coalescence du signal aux environs de 70°C. Au-delà de cette température, la libre rotation de la liaison N-N est à nouveau assurée, phénomène attribué à la rupture des interactions de π-π stacking.

D'un autre côté, l'analyse du déplacement chimique du proton NH du groupement naphtalimide (H_a) du gélateur **1** à 0,18% en masse dans le tétrachloroéthylène (Figure 75) met en évidence une variation quasi nulle en fonction de la température. Nous traduisons cette variation négligeable comme étant équivalente à celle du même proton du gélateur **1** à 1% en masse dans le toluène-*d8* dans la première phase de chauffe (Figure 62a, page 90), c'est-à-dire pendant la

phase où les liaisons hydrogène constitutives des germes précurseurs du gel, visibles en RMN, ne sont pas affectées.

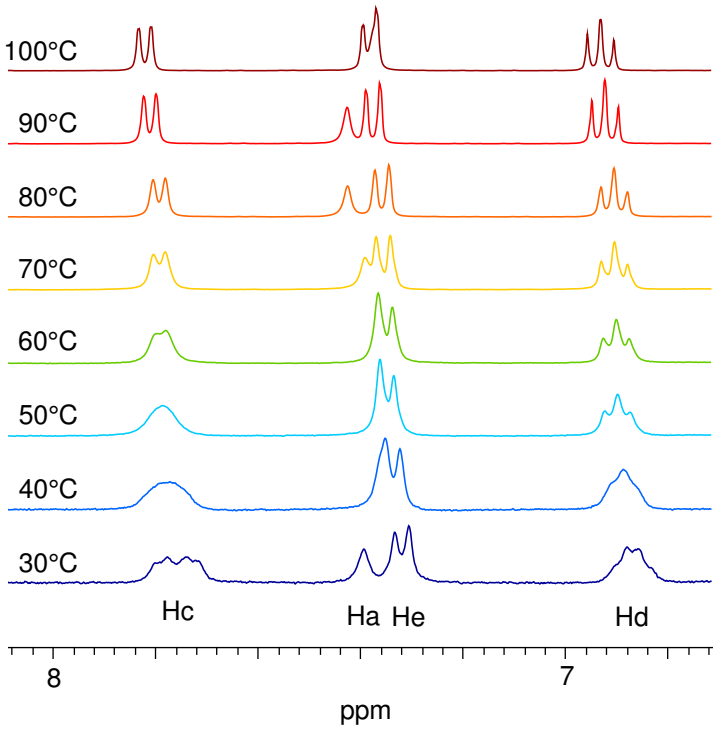


Figure 74 : changement de morphologie des protons *ortho* (H_c) du naphtalimide au cours de la montée en température pour le gélateur **1** à 0,18% en masse dans le tétrachloroéthylène. Les intensités des signaux ont été égalisées pour une meilleure compréhension.

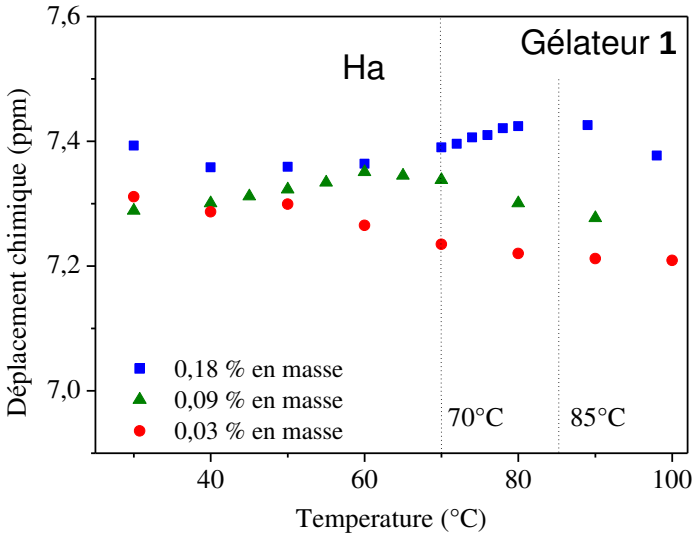


Figure 75 : mobilité du proton NH du groupement naphtalimide (Ha) du gélateur **1** dans le tétrachloroéthylène pendant la montée en température à différentes concentrations.

Ainsi, dans le tétrachloroéthylène, il y a rupture des interactions de π-π stacking entre unités naphtalimides avant rupture des liaisons hydrogène constitutives des empilements de molécules gélatrices. Ce résultat est donc cohérent avec l'existence d'empilements tête-à-queue associés ensemble par π-π stacking en germes précurseurs (Figure 69, page 98).

De plus, nous expliquons les 28 % de signal visible à 0,03% en masse à 30°C par l'existence de fibres, silencieuses en RMN (72 %), avant la formation du gel.

Finalement, la coexistence de germes précurseurs et de fibres à basse concentration s'explique par des interactions solvophobes importantes dans le tétrachloroéthylène favorisant les interactions gélateur-gélateur. En augmentant la concentration en gélateur, la concentration en fibres augmente et permet la formation du gel où environ 5 % seulement du gélateur est visible par RMN à 30°C.

Pour résumer, nous pensons qu'à l'instar des gels formés dans le toluène, des interactions solvophobes conduisent les molécules gélatrices à isoler leurs parties hydrophiles (NH et CO) du tétrachloroéthylène en s'empilant tête-à-queue par liaisons hydrogène. Cependant et contrairement aux gels formés dans le toluène, les empilements ainsi créés ne peuvent pas être solubilisés à basse concentration du fait de l'absence d'interactions favorables de π-π stacking entre empilements et molécules de solvant. En conséquence, les empilements isolent par interactions solvophobes leurs groupements aromatiques du tétrachloroéthylène par la formation de germes précurseurs en établissant des interactions de π-π stacking intercolonnaires.

IV.4 Spectroscopie de dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire est une technique efficace pour étudier l'orientation chirale des molécules gélatrices au sein du gel. En général, il y a une corrélation directe entre la région d'absorption d'un chromophore et la région du spectre où le signal dichroïque n'est pas nul.

Etant donné le carbone asymétrique des gélateurs, nous pouvions *a priori* envisager une induction chirale de ce dernier sur l'architecture supramoléculaire. Il nous semblait donc intéressant de mener une étude de dichroïsme circulaire sur nos systèmes.

Quand les chromophores des molécules gélatrices s'orientent de façon chirale les uns par rapport aux autres, un exciton se forme et donne lieu à un effet Cotton observé sur le spectre et le maximum d'absorption en longueur d'onde correspond plus ou moins à une intensité nulle du signal dichroïque. Lors de la formation d'un gel par des gélateurs chiraux, l'obtention d'un tel spectre est courant du fait de l'empilement hélicoïdal des molécules gélatrices.[5] Ainsi, en

solution isotrope, le signal dichroïque est plat tandis qu'à l'état gel, apparaît un signal non nul dû à l'exciton.

IV.4.1 Etude dans le toluène

Les spectres de dichroïsme circulaire, affichés en ellipticité molaire ([θ]) en fonction de la longueur d'onde, du gélateur **1** dans le toluène à différentes températures sont présentés Figure 76. Les valeurs λ_{max} d'absorption UV apparaissent autour de 365 nm, ce qui correspond à une transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ du groupement naphtalimide.[140, 141] Or, sur les spectres dichroïques, $\lambda_{[\theta]=0}$ se situe à 370 nm. Nous pouvons donc attribuer l'allure des spectres dichroïques à la formation d'un exciton dû à l'orientation chirale des groupements naphtalimides les uns par rapport aux autres.

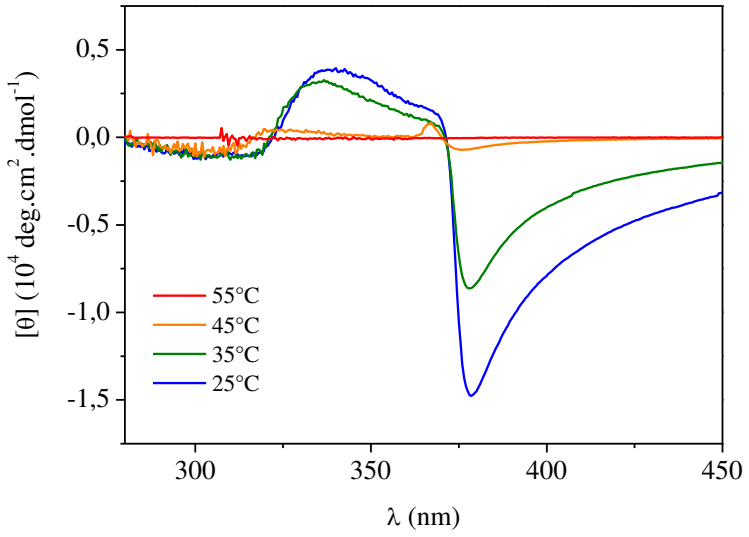


Figure 76 : spectres de dichroïsme circulaire du gélateur **1** à 0,2% en masse (1,7 mg.ml^{-1}) dans le toluène à différentes températures.

A 25°C, à l'état gel, les spectres dichroïques des gélateurs **1** et **2** dans le toluène manifestent un premier effet Cotton de signe négatif ($[\theta]_{378}$ = -1,48 10^4 deg.cm^2.dmol^{-1} et $[\theta]_{379}$ = -0,37 10^4 deg.cm^2.dmol^{-1} pour les gélateurs **1** et **2** respectivement, Figure 77) indiquant que les moments dipolaires des chromophores sont orientés dans le sens antihoraire en une hélice à pas gauche.[71, 89, 110]

L'effet Cotton manifesté par ces deux gélateurs dans le toluène n'existe qu'à l'état gel. En effet, jusqu'à leur concentration critique de gélation (0,17 et 0,30% en masse pour **1** et **2**

respectivement), l'intensité du signal est nulle. De plus, l'intensité du signal décroit avec l'augmentation de la température suggérant une destruction progressive de l'architecture supramoléculaire. Les effets Cotton disparaissent à 45°C quand le gel est devenu solution. La disparition du signal indique que les effets dichroïques proviennent de la structure chirale du gel et non de la conformation du gélateur lui-même.[142]

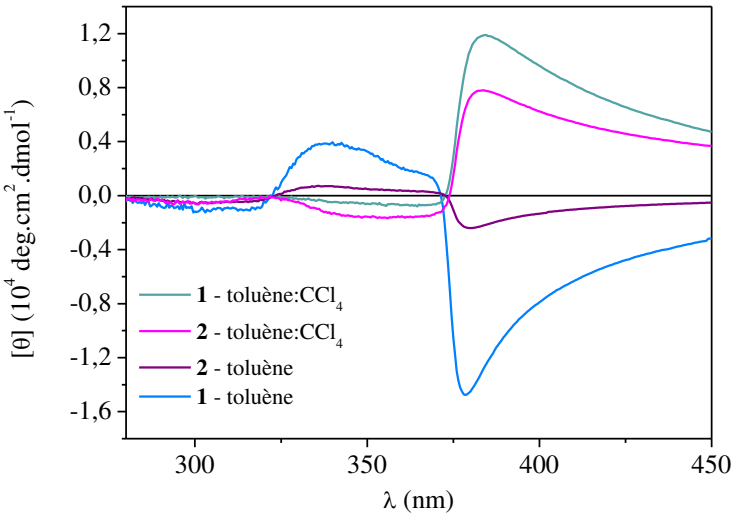


Figure 77 : spectres de dichroïsme circulaire des gélateurs **1** et **2** dans le toluène et dans le mélange toluène:CCl_4 (v:v / 1:1) à 25°C.

D'autre part, à l'état gel à température ambiante, les spectres dichroïques des gélateurs **1** et **2** dans un mélange toluène:tétrachlorure de carbone (toluène:CCl_4, v:v / 1:1) montrent un changement de signe quant au premier effet Cotton ($[\theta]_{381}$ = 1,33 10^4 deg.cm^2.$dmol^{-1}$ et $[\theta]_{383}$ = 0,98 10^4 deg.cm^2.$dmol^{-1}$ pour **1** et **2** respectivement, Figure 77). De plus, des tests sur le gélateur **1** avec des mélanges toluène:CCl_4 à différentes proportions ont montré que le premier effet Cotton change de signe progressivement en fonction du mélange (Figure 78).

Selon les connaissances reportées dans la littérature,[114, 143] le solvant joue parfois un rôle important dans l'allure des spectres. Dans certains cas, les solvants polaires, comme le méthanol, peuvent former des liaisons hydrogène avec le chromophore étudié. De plus, Moscowitz *et al.* ont reporté l'effet de la constante diélectrique du solvant sur l'effet Cotton.[144] Mais dans notre étude, les solvants ont des constantes diélectriques relativement faibles (à 25°C, ε = 2,4 et 2,2 pour le toluène et pour le tétrachlorure de carbone respectivement) et ne forment pas de liaisons hydrogène avec les gélateurs étudiés (δ_h = 1 et 0,3 $(cal/cm^3)^{1/2}$ pour le toluène et pour le tétrachlorure de carbone respectivement). Finalement, le changement de chiralité des édifices supramoléculaires au passage du toluène pur à un mélange toluène:CCl_4 pourrait s'expliquer par

le fait que le toluène est aromatique et le CCl_4 non-aromatique. A notre connaissance, un tel changement de chiralité induit par un solvant achiral n'a jamais été reporté dans une étude d'organogel de faible poids moléculaire. Dans le domaine des gels polymères, peu d'articles exposent la possibilité de passer d'une hélice à pas gauche à une hélice à pas droit par des effets de solvant ou de température par exemple.[145, 146] Des auteurs proposent que la présence d'une autre classe de solvant puisse influencer l'entropie des deux conformations possibles pour une hélice (gauche ou droite). Le mécanisme exact d'inversion de chiralité reste très peu compris.

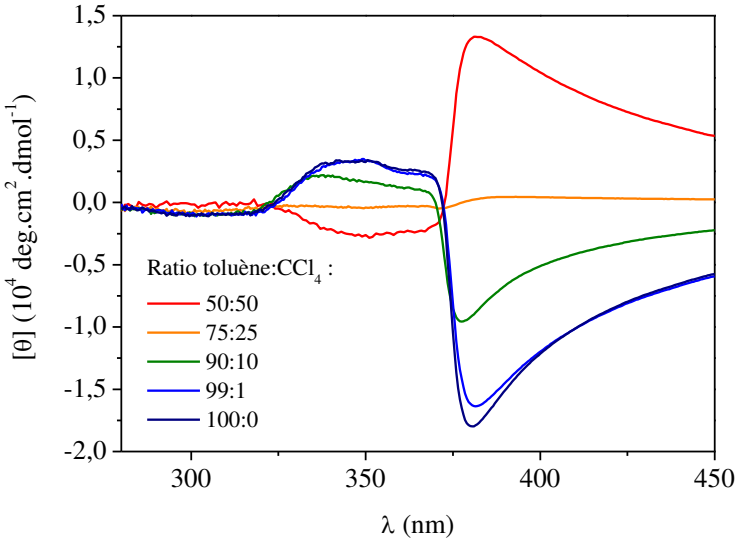


Figure 78 : spectres de dichroïsme circulaire du gélateur **1** à 1,7 mg.ml^{-1} dans des mélanges toluène:CCl_4 en différentes proportions à 25°C.

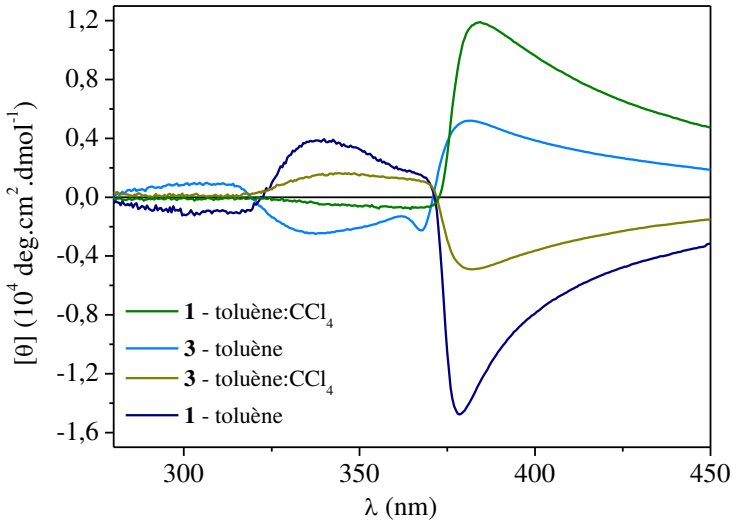


Figure 79 : spectres de dichroïsme circulaire des gélateurs **1** et **3**, énantiomères l'un de l'autre, à 1,7 mg.ml^{-1} dans le toluène et le mélange toluène:CCl4 (v:v / 1:1) à 25°C.

Si de façon inattendue la chiralité des édifices supramoléculaires dépend de la nature du solvant achiral de gélation, elle dépend également de la chiralité même du gélateur. En effet, le passage de l'énantiomère *L* du dérivé de la phénylalanine (gélateur **1**) à l'énantiomère *D* (gélateur **3**) induit une inversion de la chiralité des édifices supramoléculaires (Figure 79).

IV.4.2 Etude dans le tétrachloroéthylène

Les spectres de dichroïsme circulaire des gels des gélateurs **1** et **2** dans le tétrachloroéthylène affiche un premier effet Cotton négatif ($[\theta]_{387}$ = -0,57 10^4 deg.cm^2.dmol^{-1} et $[\theta]_{388}$ = -1,79 10^4 deg.cm^2.dmol^{-1} pour **1** et **2** respectivement). Comme dans le toluène, les groupements naphtalimides des gélateurs **1** et **2** sont orientés dans le tétrachloroéthylène dans le sens antihoraire en une hélice à pas gauche. Egalement, le passage de l'énantiomère *L* du dérivé de la phénylalanine (gélateur **1**) à l'énantiomère *D* (gélateur **3**) conduit à une inversion de chiralité des édifices supramoléculaires (Figure 81).

Cependant, contrairement à l'étude dans le toluène, un signal dichroïque apparaît dans le tétrachloroéthylène dès les plus faibles concentrations (0,01% en masse), bien avant la CCG (0,06 et 0,05% en masse pour **1** et **2** respectivement). Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse formulée précédemment sur l'existence de germes précurseurs dans le tétrachloroéthylène à basse concentration.

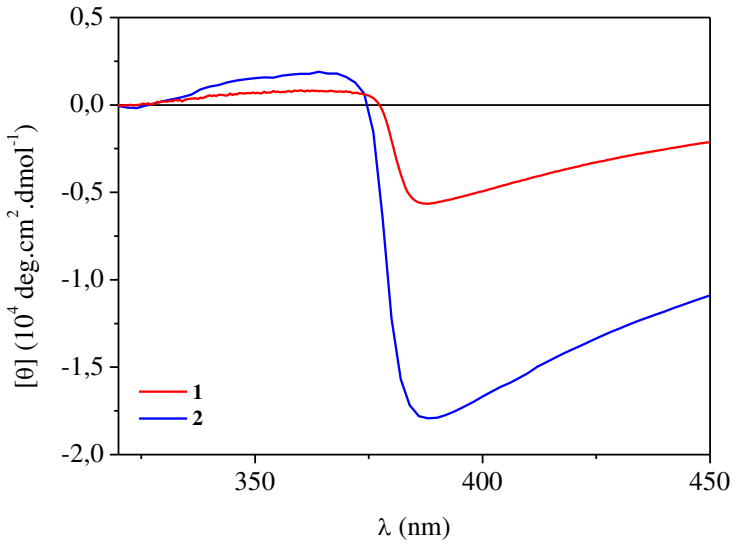


Figure 80 : spectres de dichroïsme circulaire des gélateurs **1** et **2** à 0,12% en masse dans le tétrachloroéthylène à 25°C.

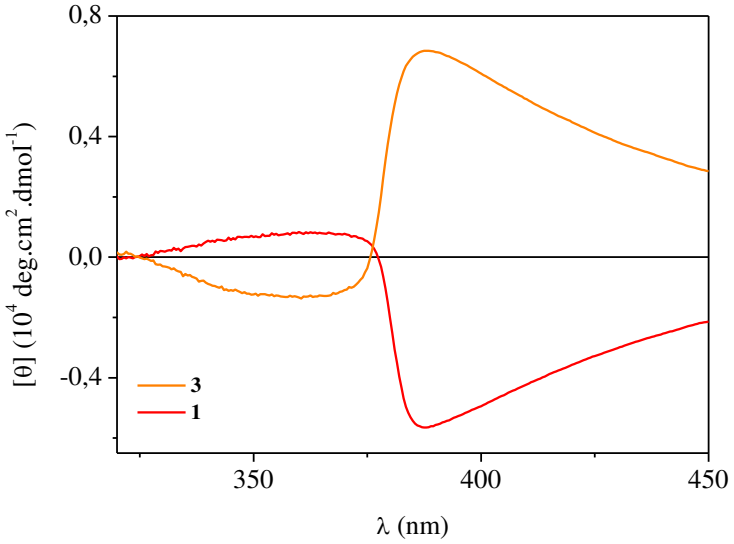


Figure 81 : spectres de dichroïsme circulaire des gélateurs **1** et **3** énantiomères l'un de l'autre à 0,12% en masse dans le tétrachloroéthylène à 25°C.

IV.5 Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence est une méthode optique qui convient parfaitement à l'étude des molécules quant à leur organisation en milieu aqueux ou organique pour peu qu'elles portent un fluorophore.[5, 96, 147] Il a déjà été montré que l'émission de fluorescence dépend de la morphologie des empilements tels que ceux de type H et de type J.[148] Les empilements de type H correspondent aux fluorophores associés les uns aux autres à la manière des barreaux d'une échelle, tandis que les empilements de type J correspondent aux fluorophores associés les uns aux autres à la manière des marches d'un escalier (Figure 82).

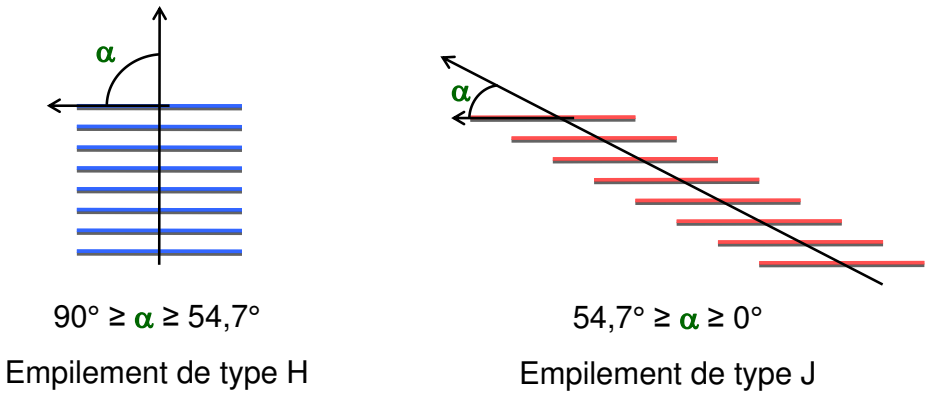


Figure 82 : modes d'empilement des fluorophores.

Par définition, les empilements de type H se manifestent par un effet hypsochrome (décalage vers les longueurs d'onde plus courtes) au niveau du maximum d'absorption par rapport au fluorophore libre et par un processus de désactivation non-radiatif dû à des interactions intermoléculaires fortes entraînant une diminution de l'intensité de fluorescence. Au contraire et toujours par définition, les empilements de type J se manifestent par un effet bathochrome (décalage vers les longueurs d'onde moins courtes) au niveau du maximum d'absorption par rapport au fluorophore libre et par un accroissement de l'intensité de fluorescence.

IV.5.1 Etude dans le toluène

IV.5.1.1 Effet de la concentration

Avant d'effectuer les mesures de fluorescence, des spectres UV-vis ont été enregistrés afin de déterminer la longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) et de pouvoir corriger l'intensité d'émission de fluorescence. Les spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur **1** dans le toluène à 25°C (λ_{exc} = 378 nm) à différentes concentrations de 0,05% en masse (état solution) à 0,25% en masse (état gel) sont donnés Figure 83.

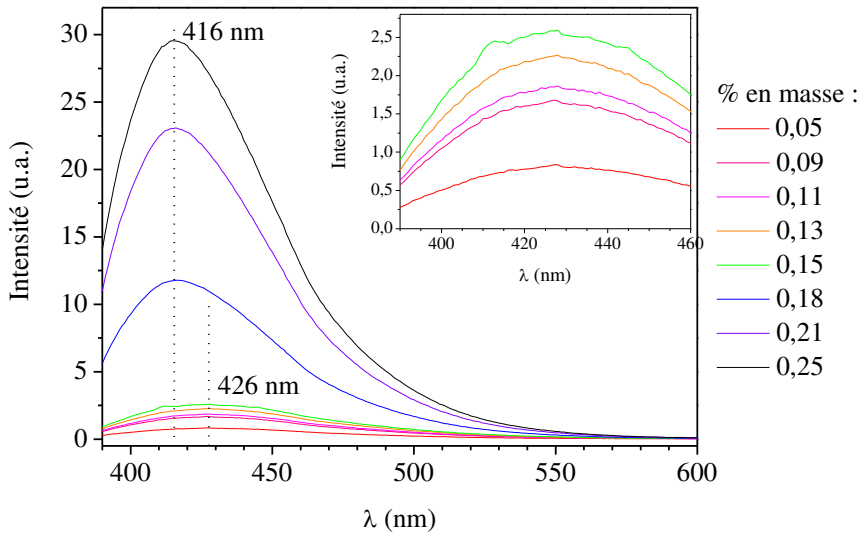


Figure 83 : spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur 1 dans le toluène à 25°C à différentes concentrations.

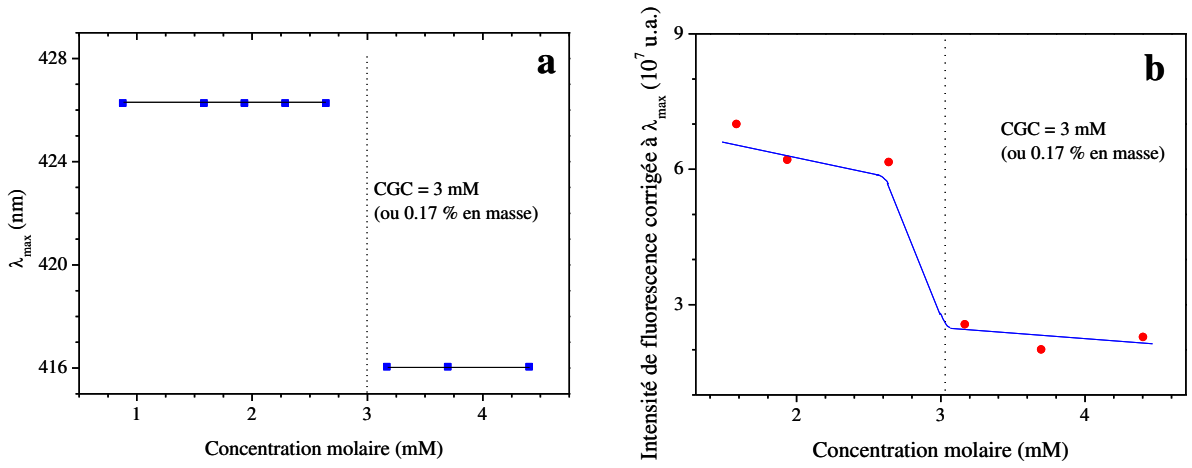


Figure 84 : variations a) de la longueur d'onde du maximum d'émission de fluorescence et b) de l'intensité de fluorescence corrigée du gélateur **1** dans le toluène à 25°C à différentes concentrations.

De la Figure 83 a pu être construite la Figure 84 qui représente la variation en longueur d'onde du maximum de fluorescence et la variation de l'intensité de fluorescence corrigée. Cette dernière figure permet de mettre en évidence un effet hypsochrome de 10 nm et une diminution du maximum de fluorescence corrigée aux environs de 3 mM (CCG) dans le sens de formation du gel.

Le groupement naphtalimide semble donc contribuer au phénomène de gélation dans des empilements de type H. Le résultat a été renforcé par l'étude d'une molécule modèle non-gélatrice, un *N*-acylaminonaphtalimide (Figure 85), étudiée dans le toluène, qui manifeste une émission de fluorescence invariante avec la concentration.

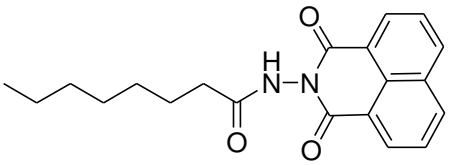


Figure 85 : molécule de référence pour les études de fluorescence.

IV.5.1.2 Effet de la température

Des spectres de fluorescence du gélateur **1** à 0,21% en masse dans le toluène ont été enregistrés à différentes températures (Figure 86). Le maximum d'émission de fluorescence subit un effet bathochrome de 10 nm quand la température dépasse 40°C et dans le même temps,

l'intensité de fluorescence augmente. Ces résultats suggèrent que le gel se transforme en solution à cette température. Cette observation est en accord avec le travail en fluorescence de Terech *et al.* qui ont observé un effet bathochrome de 20 nm sur des expériences menées sur le 2,3-di-*n*-decyloxy-6,7-dichloroanthracène dans le butyronitrile entre -70 et 18°C.[149] L'effet est donc hypsochrome dans le sens de formation du gel, c'est-à-dire, des hautes vers les basses températures, suggérant des empilements de type H pour les chromophores du gélateur **1** dans le toluène. Ce résultat est en accord avec l'étude en concentration. De même, l'énantiomère du gélateur **1**, le gélateur **3**, entraîne la formation d'empilements de type H (Figure 87). La chiralité du gélateur n'influence donc pas la morphologie d'empilement des chromophores.

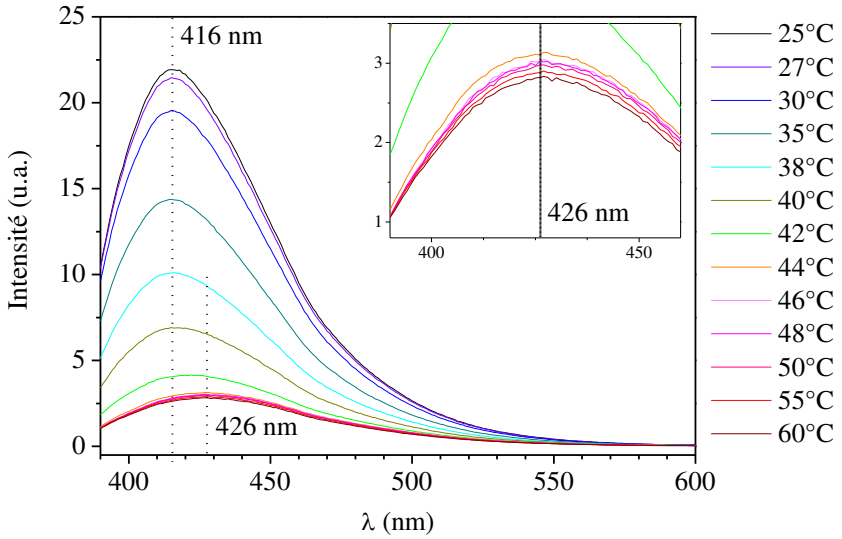


Figure 86 : spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur **1** à 0,21% en masse dans le toluène à différentes températures.

De façon surprenante, dans le cas du gélateur **2** dans le toluène, le maximum d'émission de fluorescence subit un effet opposé (Figure 88). Ainsi, dans le sens de formation du gel, des hautes vers les basses températures, il y a un effet bathochrome et une augmentation de l'intensité de fluorescence. Ce résultat indiquerait la présence d'empilements de type J.

La première fois que nous avons eu ces résultats, nous pouvions penser que la différence de morphologie des empilements entre les gélateurs **1** et **2** pouvait être attribuée à des empilements de nature opposée (empilements tête-à-queue *versus* empilements tête-à-tête). Cependant, les résultats IR et RMN apportent suffisamment de preuves du contraire.

Finalement, nous pensons que cette différence peut être due à un empilement des chromophores selon un degré d'inclinaison oscillant autour de la valeur frontière α = 54,7° (Figure 82, page 109).

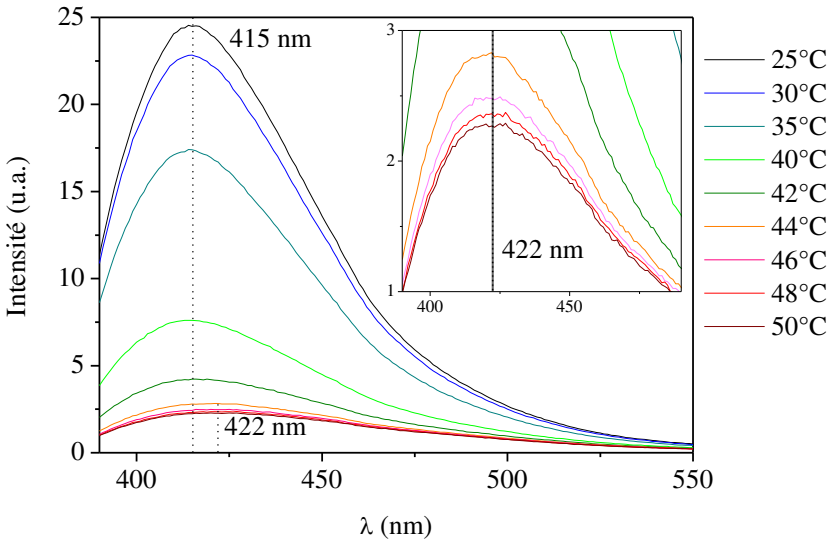


Figure 87 : spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur **3** à 0,2% en masse dans le toluène à différentes températures.

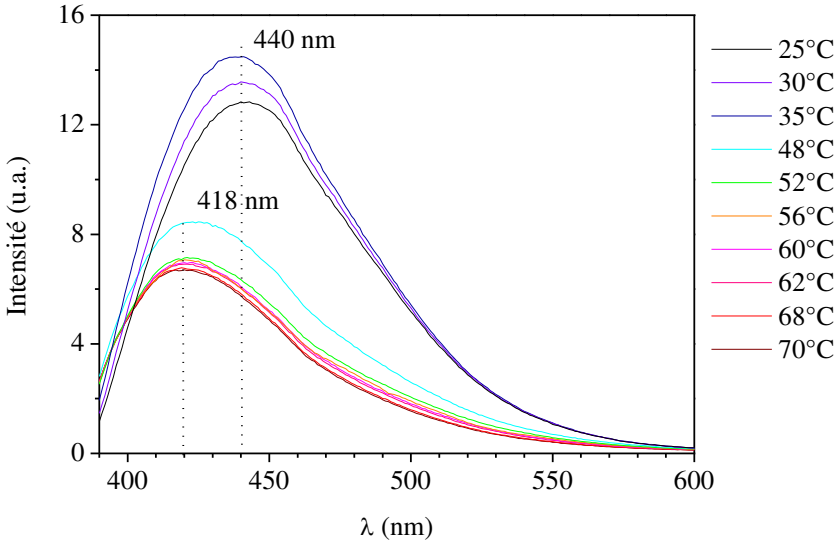


Figure 88 : spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur **2** à 0,8% en masse dans le toluène à différentes température.

IV.5.2 Etude dans le tétrachloroéthylène

IV.5.2.1 Effet de la concentration

Les gélateurs **1** et **2** ont été étudiés par fluorescence à concentration variable dans le tétrachloroéthylène allant de 0,01 à 0,10% en masse (Figure 89 et Figure 90). Les spectres enregistrés présentent une émission de fluorescence à 416 nm et ce quelle que soit la concentration étudiée. En effet, aucun décalage n'est observé au passage de l'état solution à l'état gel. Cette longueur d'onde correspond à celle du maximum d'émission de fluorescence observée pour le gélateur **1** dans le toluène à l'état gel. Ce résultat montre d'une part que le naphthalimide ne subit aucun changement d'environnement au cours de la formation du gel et que d'autre part, ils sont associés par des interactions de π-π stacking même à l'état solution. Ce résultat est en parfaite accord avec l'hypothèse émise lors des études RMN (IV.3.2, page 99) et de dichroïsme circulaire (IV.4.2, page 108) postulant pour la présence de germes précurseurs.

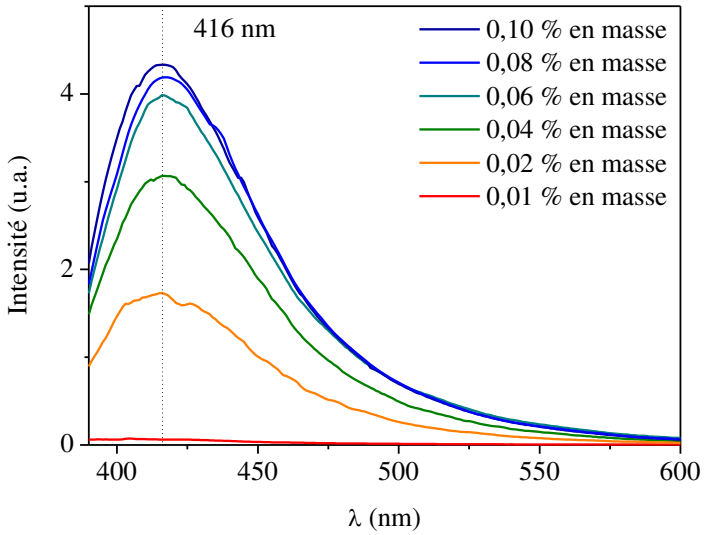


Figure 89 : spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur **1** à différentes concentrations dans le tétrachloroéthylène à 25°C.

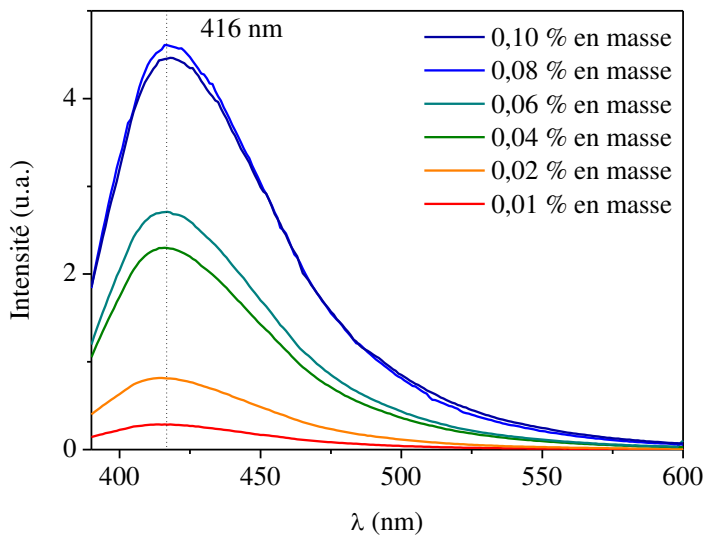


Figure 90 : spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur **2** à différentes concentrations dans le tétrachloroéthylène à 25°C.

IV.5.2.2 Effet de la température

Nous avons examiné l'influence de la température sur le gélateur **1** à la CCG à 0,06% en masse dans le tétrachloroéthylène.

L'objectif était de mettre en évidence la rupture des interactions de π-π stacking afin d'obtenir des renseignements sur le mode d'empilement des chromophores. Les résultats obtenus montrent cependant que jusqu'à la température de 55°C, aucun décalage en fluorescence n'est observé et laisse à penser que les interactions entre chromophores sont maintenues jusque là.

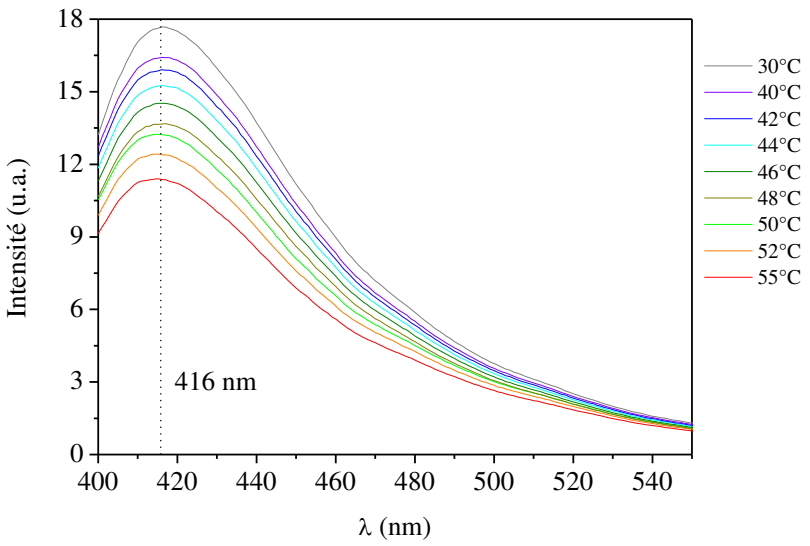


Figure 91 : spectres de fluorescence non-corrigée du gélateur **1** à la CCG à 0,06% en masse dans le tétrachloroéthylène à différentes températures.

IV.6 Conclusion

Nous avons pu résoudre dans ce chapitre une partie de la structure des gels formés par les gélateurs dérivés de la phénylalanine (**1** et **3**, énantiomères l'un de l'autre) et de la leucine (**2** et **4**, énantiomères l'un de l'autre) dans deux solvants de nature différente : le toluène et le tétrachloroéthylène.

Nous avons montré par les études IR et RMN que dans ces deux solvants, les gélateurs s'empilent unidimensionnellement tête-à-queue grâce à l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires.

Nous avons pu montrer également par les études RMN que ces empilements s'associent par des interactions intercolonnaires de π-π stacking entre unités naphtalimides pour donner des germes précurseurs de fibres.

De plus, les résultats de dichroïsme circulaire permettent de conclure que dans les deux solvants, les chromophores s'orientent de façon chirale dans les fibres en une hélice à pas gauche pour les gélateurs de la série *L* (**1** et **2**) ou en une hélice à pas droit pour les gélateurs de la série *D* (**3** et **4**). Enfin, l'ajout de tétrachlorure de carbone dans le toluène induit une inversion de chiralité des édifices supramoléculaires visible en dichroïsme circulaire mais qui reste encore inexpliquée à ce jour.

En outre, dans le toluène, les empilements de chromophores, caractérisés en fluorescence, sont de type H pour les dérivés de la phénylalanine (**1** et **3**) et de type J pour les dérivés de la leucine (**2** et **4**). Cette différence peut être attribuée à une inclinaison de l'axe d'empilement des chromophores qui oscille autour de l'angle frontière séparant les deux types H et J. Enfin, dans le tétrachloroéthylène, les empilements de chromophores sont sans doute de type H pour l'ensemble des gélateurs.

En dépit de ces similitudes, les études RMN, de dichroïsme circulaire et de fluorescence concourent toutes à mettre en évidence une différence notable de comportement des gélateurs d'un solvant à l'autre.

En effet, nous avons pu montrer que des empilements de petite taille existaient en solution dans le toluène avant la formation du gel, étant sans doute stabilisés par des interactions de type π-π stacking favorables entre gélateur et solvant. Les germes précurseurs de fibres n'existent cependant qu'au point de gélation quand la concentration augmente (ou que la température diminue).

En revanche, dans le tétrachloroéthylène, les empilements de petite taille semblent s'associer immédiatement par des interactions intercolonnaires de π-π stacking entre unités naphtalimides puis en fibres, et ce en solution bien avant le point de gélation. Ces associations peuvent s'expliquer par des interactions solvophobes plus importantes dans le tétrachloroéthylène que dans le toluène. Le phénomène de gélation survient alors dans ce cas lorsque la concentration en fibre en suffisante.

Partie B

Les Aérogels

I

Introduction

Introduction

I.1 Contexte

Les aérogels sont généralement définis comme des gels séchés possédant une grande porosité. Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de gels mouillés, comme les organogels, soumis à un séchage supercritique. Par opposition aux xérogels, obtenus par évaporation, les aérogels élaborés le plus souvent par un procédé supercritique gardent la texture poreuse qu'ils avaient dans leur état mouillé. Les aérogels sont également définis comme des solides secs de densité apparente très faible, ayant une grande surface spécifique et possédant la plupart du temps une structure amorphe.[18]

Les aérogels sont souvent divisés en deux catégories selon leur aspect après séchage : les aérogels monolithiques qui correspondent à des aérogels obtenus sans fissuration de leur structure au cours du séchage et les aérogels cotonneux qui, à l'opposé, présentent une structure largement fissurée. En ce qui concerne leur structure chimique, les aérogels monolithiques sont généralement composés de polymères inorganiques ou organiques. Les premiers aérogels, des aérogels monolithiques de silice, ont été obtenus par Kistler *et al.* en 1932 en contournant le point critique du liquide contenu dans la porosité du gel.[150] La technique a ensuite été étendue à des systèmes chimiques autres que la silice comme la cellulose, le polyuréthane, le polyisocyanate, le polyacrylonitrile ou les aérogels de carbone dérivés des aérogels organiques nommés ci-devant. Quant aux aérogels cotonneux, ce sont souvent des oxydes comme ceux d'aluminium dont le réseau n'est pas constitué de liaisons covalentes (fortes) uniquement mais aussi de liaisons hydrogène (faibles), ce qui rend la structure tridimensionnelle extrêmement fragile. Les aérogels obtenus ont alors la plupart du temps une consistance non-monolithique qualifiée de cotonneuse.[18]

Du fait de leur nature hautement divisée (surface spécifique comprise entre 0,1 et 2600 $m^2.g^{-1}$), les aérogels ont des propriétés chimiques et physiques très intéressantes et prennent leur place dans de nombreux domaines d'applications.[18, 151] En technologie de pointe, les aérogels peuvent être utiles dans le domaine spatial comme collecteur de poussières cosmiques par exemple.[151] D'autres aérogels ont trouvé une place de super isolants dans le domaine de l'isolation thermique.[152, 153]

Notre équipe a montré que les gels obtenus dans le toluène à partir des organogélateurs de l'étude pouvaient être séchés sous conditions supercritiques permettant ainsi l'élaboration d'aérogels de faible poids moléculaire (AGFPM) constitués d'un réseau fibreux monolithique, mais fragile, ayant l'aspect d'un « chamallow ».[80] A notre connaissance, uniquement deux cas d'AGFPM ont été décrits dans la littérature.[17, 154] Finalement, ces remarques nous ont laissés penser que cette nouvelle catégorie d'AGFPM pouvait constituer un matériau original présentant de nouvelles propriétés intéressantes à exploiter.

Les rares études menées à bien sur la mesure des propriétés super isolantes[155-158] ont montré qu'en présence d'air, la conductivité thermique des tels matériaux pouvait descendre jusqu'à 0,022 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à pression atmosphérique et jusqu'à 0,005 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1 mbar. L'ordre de grandeur de ces valeurs a été confirmé par des simulations de transferts thermiques conductifs et radiatifs. Dans le but de valoriser nos organogels de faible poids moléculaire, nous nous sommes intéressés à l'obtention d'aérogels correspondants dans le but d'une part de les caractériser et d'autre part de faire une étude de leur propriétés super isolantes. Les résultats présentés dans ce chapitre sont le fruit d'une collaboration étroite entre notre équipe et deux autres équipes de recherche de Nancy ; l'équipe de D. BARTH pour la partie séchage et A. DEGIOVANNI pour la partie mesure de conductivité thermique. Bien que n'étant pas le principal acteur de ces travaux j'y ai apporté une forte contribution. Les résultats fort intéressants obtenus dans ce domaine seront ainsi décrits mais de manière relativement sommaire. Dans les deux chapitres suivants, nous décrirons tout d'abord l'élaboration des AGFPM et les contraintes liés à l'obtention d'aérogels analysables en conductivité thermique puis leur caractérisation en particulier dans le domaine de l'isolation thermique.

II

Elaboration des Aérogels

Elaboration des Aérogels

II.1 Introduction

Dans le cadre de l'ANR Mulowa, le séchage des organogels a été effectué au LRGP à Nancy en collaboration avec le professeur Danielle BARTH. L'équipe de recherche en fluide supercritique a développé des procédés depuis plus de 20 ans à l'échelle pilote comme à l'échelle laboratoire, en particulier, les séparateurs cyclones utilisés dans le procédé de séchage des AGFPM de notre étude ont été mis au point et brevetés par Michel PERRUT en 1987.[159]

L'obtention d'aérogels nécessitait tout d'abord de maîtriser le procédé de séchage : nous devions être reproductibles aussi bien dans la qualité du gel séché que dans la récupération du solvant de gélation extrait.

De plus, une contrainte supplémentaire associée au séchage est apparue quant à la forme bien définie que devait avoir les échantillons pour permettre la réalisation d'un ensemble de mesures thermiques. En effet, ces derniers devaient posséder deux faces parfaitement planes et parallèles. Il nous fallait connaître aussi la concentration minimale de l'organogel à sécher permettant la production d'aérogels suffisamment forts mécaniquement pour être monolithiques. Enfin, les aérogels obtenus devaient pouvoir être caractérisés en termes de diamètres des fibres, de surface spécifique ou de porosité.

Dans ce chapitre nous présentons le procédé de séchage utilisé pour la préparation d'AGFPM ainsi que les différents essais effectués pour la préparation d'aérogels à deux faces parfaitement planes et parallèles utilisables pour la mesure des propriétés thermiques. Nous décrirons dans ce contexte l'obtention d'aérogels moulés où la surface en contact avec le CO_2 supercritique est limitée et celle d'aérogels libres où cette surface de contact est optimale. Ces essais ont été réalisés à partir d'organogels préparés dans deux solvants différents : le toluène et la tétraline.

II.2 Description du procédé de séchage supercritique

Lorsque l'on essaie de chasser le liquide d'un gel par évaporation sous vide ou à pression atmosphérique, on observe un effondrement de la structure du gel. Cet effondrement est le résultat de multiples interfaces liquide-vapeur qui se créent à l'intérieur des pores du gel. La pression capillaire qui s'exerce sur les parois des pores peut alors provoquer sa rupture, et participe de la sorte à l'effondrement d'une partie du gel. La structure alors formée, nettement moins poreuse que celle du gel qui ne contiendrait pas de liquide, est appelée xérogel.

Pour éviter la formation de ces contraintes capillaires, il existe deux alternatives :

- Le séchage par cryodessiccation qui permet de sublimer le solvant préalablement gelé dans le réseau du gel ;[18]
- Le séchage par fluide supercritique.

Nous avons choisi pour notre part d'utiliser la technique de séchage par fluide supercritique compte tenu de la présence sur notre site de recherche d'une équipe spécialisée dans ce domaine. C'est donc cette technique que nous décrirons en détail dans ce qui suit.

II.2.1 Fluides supercritiques

Les fluides supercritiques présentent des propriétés particulières (Tableau 11) : leur masse volumique est voisine de celle des liquides, leur viscosité est à peine supérieure à celle des gaz, et leur diffusivité est comprise entre celle des liquides et celle des gaz.

Tableau 11 : Propriétés physiques de gaz, liquides et fluides supercritiques.[160]

domaine	masse volumique kg/m^3	diffusivité m^2/s	viscosité kg/m/s
Gazeux (P = 1 bar ; T = 21°C)	1	10^{-5}	10^{-5}
Liquide (P = 1 bar ; T = 15-30°C)	1000	$<10^{-9}$	10^{-3}
Supercritique (P > Pc ; T > Tc)	400-800	10^{-7} -10^{-8}	10^{-5} - 10^{-4}

Les fluides supercritiques présentent trois grands avantages :

- Leur pouvoir solvant peut être modulé en jouant sur les valeurs de la pression et de la température. En particulier, une augmentation de pression induit une augmentation de densité, donc une augmentation du pouvoir solvant.[161]
- Leurs faibles viscosités, associées à des coefficients de diffusion moléculaire élevés, favorisent les transferts de matière.
- Enfin en conditions supercritiques, il n'y a plus de liquide ni de vapeur, donc plus de contraintes capillaires se développant au sein du gel lors du séchage.

Le produit issu d'un tel séchage, appelé aérogel, est un réseau très poreux (> 90%).[162] Comparés aux xérogels, les aérogels ont des surfaces spécifiques plus grandes, des pores plus larges, et des densités plus faibles.

II.2.2 Principe du séchage par CO_2 supercritique

Les aérogels de silice peuvent être préparés en utilisant un procédé sol-gel à deux étapes en partant d'une solution alcoolique de tétraéthoxysilane.[163] Pour obtenir l'aérogel, l'alcool doit être extrait du squelette de silice. Ceci peut être effectué en portant le gel mouillé au-delà de la température critique de l'alcool, température à partir de laquelle les interactions entre l'alcool et le squelette de silice sont fortement réduites. Ainsi, l'alcool peut être retiré sans provoquer la fissuration du matériau du fait de la diminution des tensions capillaires. Une autre manière de procéder est de sécher le matériau en remplaçant l'alcool par du CO_2 puis d'extraire le CO_2 du réseau en se plaçant à une température supérieure au point critique du CO_2. Les auteurs ont montré qu'il était également possible d'obtenir des aérogels monolithiques de silice par extraction de l'alcool avec du CO_2 supercritique. L'avantage de cette dernière méthode est la température à utiliser qui est bien plus basse.

Au LRGP, la méthode retenue de séchage est l'extraction du solvant de gélation par CO_2 supercritique en régime dynamique. En fait, les aérogels étudiés ont été élaborés en suivant le chemin thermodynamique ABCD du Schéma 6. Bien que le séchage s'effectue pour un mélange binaire CO_2/solvant, le chemin ABCD est représenté dans le diagramme de phase d'un corps pur quelconque pour faciliter la compréhension.

Le principe du séchage est le suivant :

- Initialement, le système situé au point A est transformé de manière isotherme jusqu'au point B en augmentant la pression au-dessus de la pression critique du mélange binaire.
- Puis, le système est transformé de manière isobare jusqu'au point C en augmentant la température au-dessus de la température critique du mélange binaire.
- Le système est alors en condition supercritique sans avoir franchi l'interface liquide-gaz. Le séchage a lieu par diffusion du toluène dans le CO_2 hors du réseau du gel.
- Le système est ensuite dépressurisé à pression atmosphérique et refroidi à température ambiante.

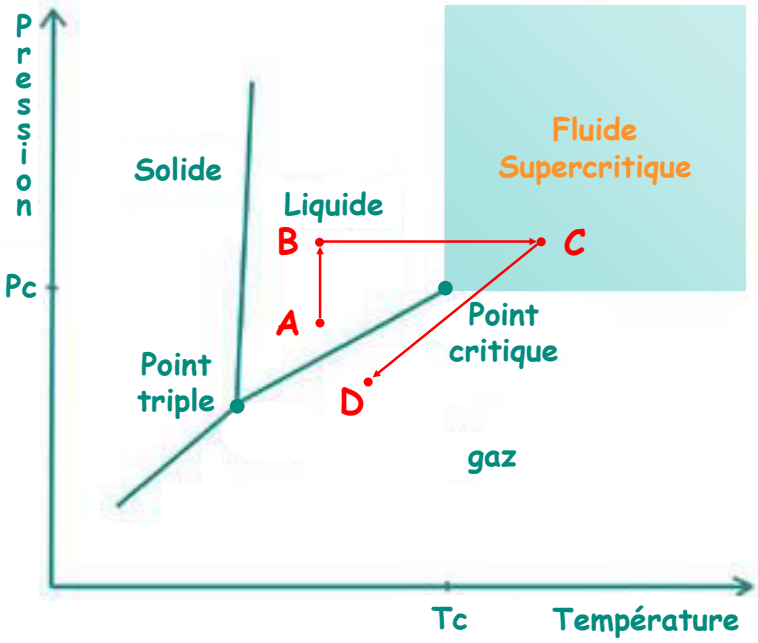


Schéma 6 : chemin thermodynamique suivi pendant le séchage et représenté dans le diagramme de phase (P, T) d'un corps pur.

Bien que le séchage supercritique permette d'éliminer les contraintes capillaires qui s'exercent sur un gel lors d'un séchage évaporatif sous vide ou à pression atmosphérique, deux autres sources de contrainte et de déformation persistent lors de l'utilisation de ce procédé :

- La dilatation thermique du liquide contenu dans les pores est différente de celle du solide constituant l'architecture du gel. Ainsi durant le séchage dans l'autoclave, si la vitesse de chauffage est trop importante des contraintes de déformation locale se créent, induisant l'effondrement du gel lorsqu'elles dépassent le module de rupture du gel.
- En outre, si la dépressurisation de l'autoclave est trop rapide, le fluide à l'intérieur du gel n'a pas le temps de s'en échapper, et tend à se dilater, ce qui, là encore, entraîne des destructions locales du réseau du gel.

Les conditions de température et de pression de séchage sont données par l'analyse de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2/solvant (Figure 92 et Figure 93).[164]

Elles sont de 45°C et 90 bar pour le système CO_2/toluène et de 45°C et 180 bar pour le système CO_2/tétraline. Sur les figures 92 et 93 sont représentées les courbes de bulle et de rosée qui sont respectivement le point d'apparition de la première bulle de vapeur et le point d'apparition de la première goutte de liquide. Le point où les courbes de bulle et de rosée se rencontrent est le point critique du système.

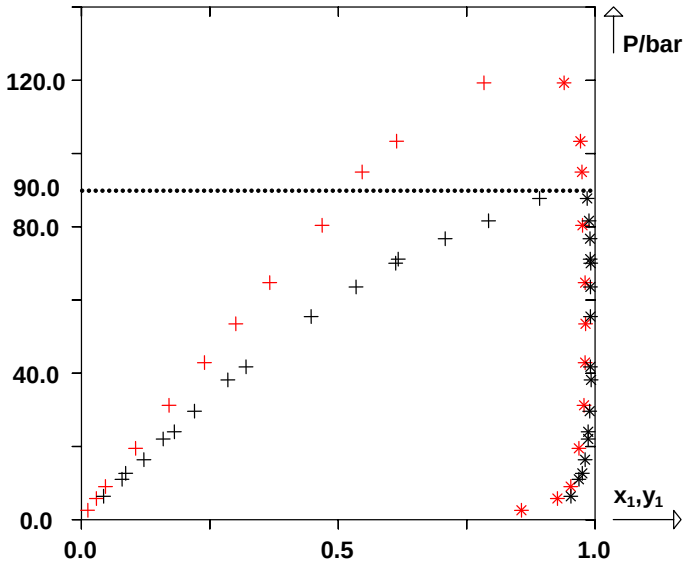


Figure 92 : courbes de bulle (+) et de rosée (*) isothermes expérimentales du mélange binaire CO_2 (1) – Toluène (2) à 50°C (points noirs) et à 80°C (points rouges).

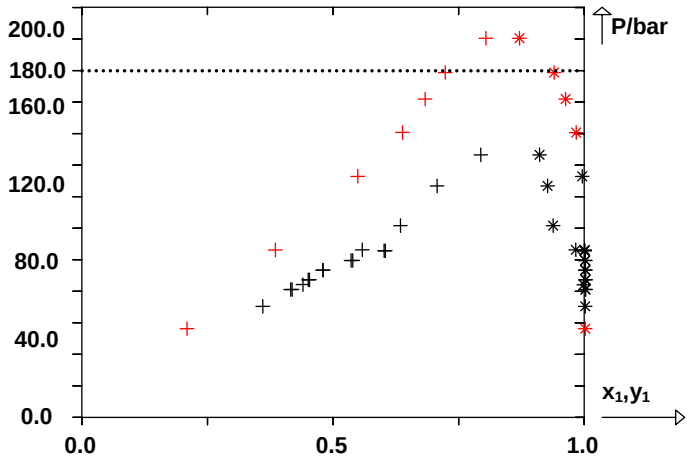


Figure 93 : courbes de bulle (+) et de rosée (*) isothermes expérimentales du mélange binaire CO_2 (1) – Tétraline (2) à 40°C (points noirs) et à 71°C (points rouges).

II.2.3 Le procédé

Le procédé de séchage utilisé au LRGP est composé de trois zones principales : la ligne d'alimentation en CO_2, l'autoclave et la ligne d'évacuation du CO_2/solvant interstitiel (Schéma 7, Figure 94 et Figure 95). Le solvant interstitiel est le solvant contenu dans la porosité du gel. Afin de sécuriser l'ensemble du procédé sous pression, trois disques de rupture ont été installés en différents endroits.

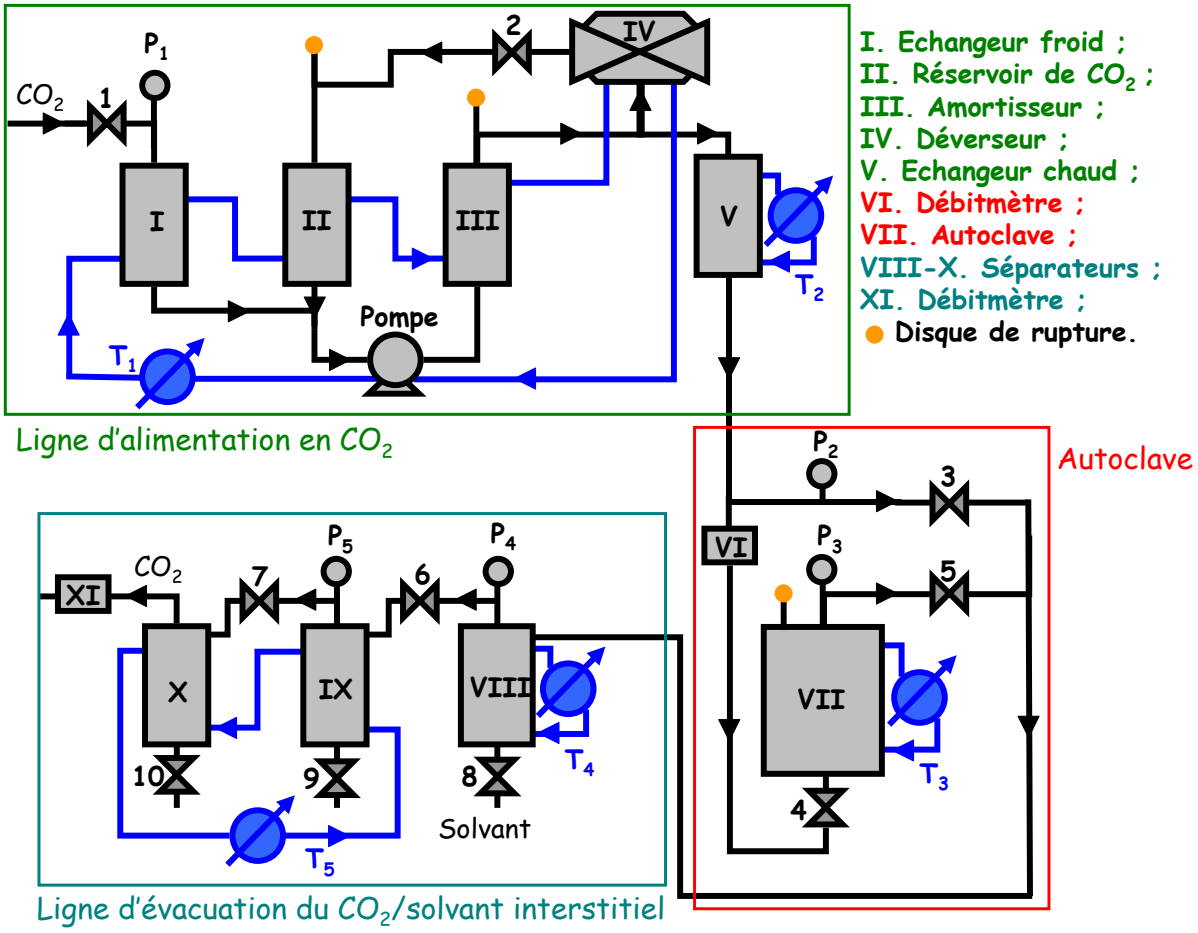


Schéma 7 : procédé général de séchage des organogels par CO_2 supercritique.

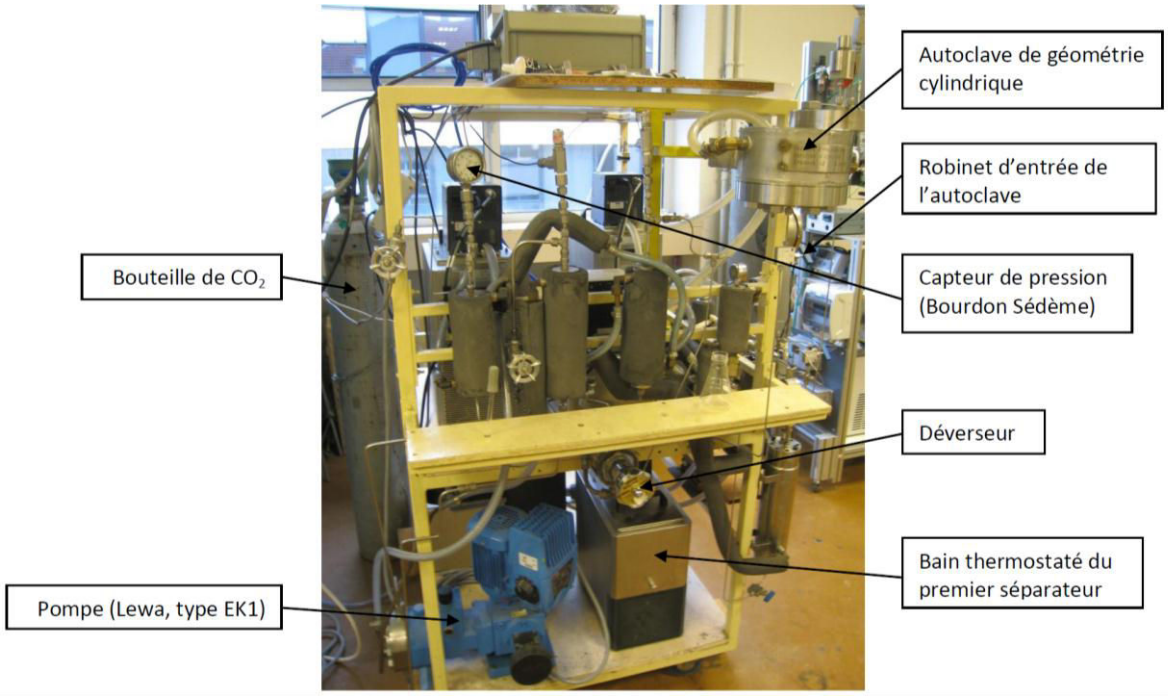


Figure 94 : procédé de séchage, vue n°1.

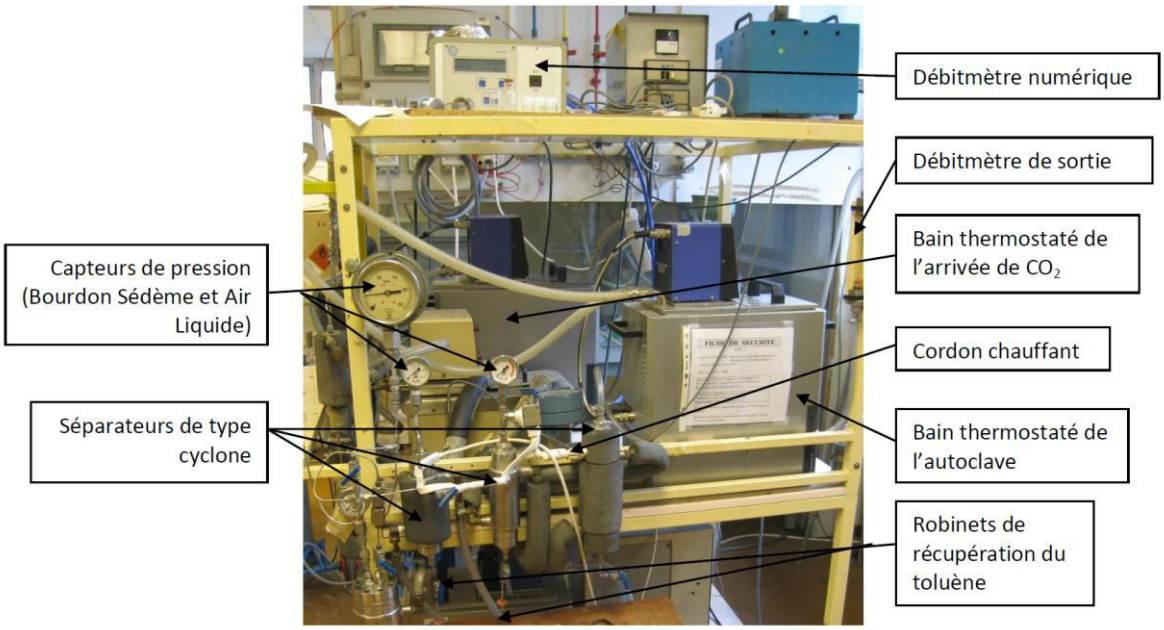


Figure 95 : procédé de séchage, vue n°2.

II.2.3.1 Ligne d'alimentation en CO_2

Le CO_2 gazeux sous pression (bouteille conditionnée à 50-60 bar) est acheminé dans le procédé par ouverture de la vanne n°1. La pression en entrée se lit sur le manomètre (P_1).

Le fluide est alors refroidi dans l'échangeur froid à T_1 = 4°C (I, Figure 96) et devient liquide.

En sortie de pompe, le liquide est à 200 bar.

Le CO_2 entre alors dans l'amortisseur (III) qui évite la propagation des fluctuations de la pompe dans le reste du procédé et permet donc d'avoir une pression et un débit constant pour le séchage.

Le débit de CO_2 est alors divisé en deux flux grâce au déverseur (IV). Il permet d'alimenter à une pression constante de 90 bar précisément dans le cas du toluène (ou de 180 bar dans le cas de la tétraline) l'échangeur chaud régulé à 40°C (V) qui alimentera de son côté la suite du procédé. Quant au second flux, il retourne en amont de la pompe par l'intermédiaire du réservoir de CO_2 (II).

A la sortie de l'échangeur chaud, le CO_2 quitte la zone d'alimentation à l'état supercritique, à 40°C et 90 bar (ou 180 bar).

II.2.3.2 Autoclave

Le séchage de l'organogel dans l'autoclave s'effectue en mode dynamique, c'est-à-dire avec une circulation de CO_2.

Tout d'abord, l'échantillon d'organogel est introduit dans l'autoclave (Figure 97), initialement régulé à T_2 = 15°C, avec un volume de solvant de gélation pur (libre) afin d'éviter une évaporation prématurée du solvant contenu dans le gel au moment de la mise en route.

La vanne n°4 est ouverte tandis que la vanne n°5 est maintenue fermée, ce qui permet de remplir l'autoclave avec le CO_2 rendu liquide (15°C, 90 ou 180 bar) qui rentre en contact avec l'organogel et le solvant de gélation libre. Ce régime statique dure 15 minutes.

Puis un régime dynamique est mis en route par une circulation de CO_2 à un débit d'environ 300 g/h (VI) qui est maintenue pendant 15 minutes par ouverture de la vanne n°5.

Ensuite, le réacteur est isolé du reste du procédé par fermeture des vannes n°4 et n°5. La température est régulée en moins de 10 minutes à T_2 = 45°C. Le système est alors en condition supercritique. Le régime statique est maintenu pendant 10 minutes au cours desquelles des phénomènes de diffusion du solvant interstitiel dans le CO_2 commencent.

Les deux vannes fermées précédemment sont rouvertes et le régime dynamique de séchage à un débit d'environ 300 g/h de CO_2 commence gouverné par les mêmes phénomènes de diffusion. La circulation est maintenue pendant environ 2 heures.

Une fois le séchage terminé, l'autoclave est dépressurisé. L'aérogel produit est alors récupéré pour être analysé.

II.2.3.3 Ligne d'évacuation du CO_2/solvant interstitiel

La ligne d'évacuation est composée de trois séparateurs cyclones régulés en température (T_4 = T_5 = 25°C) qui servent de séparateurs CO_2/solvant interstitiel (Figure 98). La vanne n°5 en sortie d'autoclave et les vannes n°6 et n°7 sont réglées de telle sorte que le débit souhaité (environ 300 g/h) soit assuré et que les pressions P_4 = 60 bar et P_5 = 45 bar soient fixées. Une détente étant endothermique, il y a un risque de formation de carboglace. La détente progressive vers la pression atmosphérique évite alors la formation de carboglace et donc l'obturation des tuyaux.

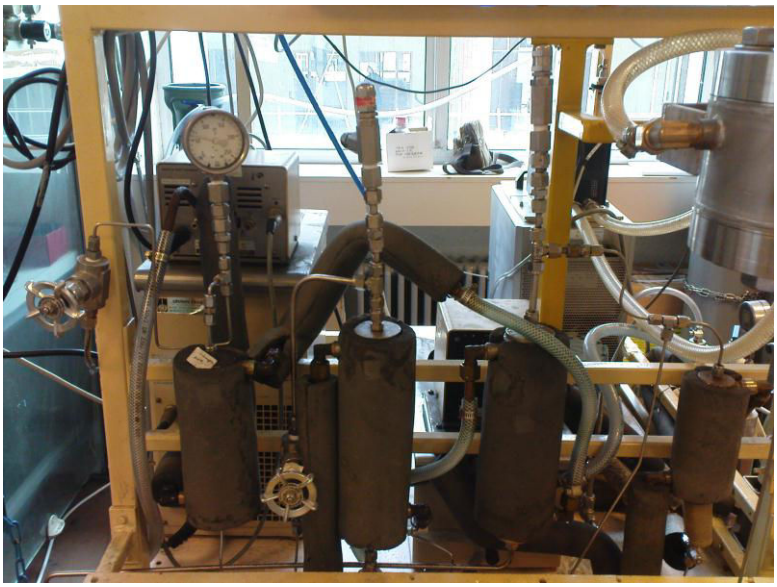


Figure 96 : ligne d'alimentation en CO_2.

Figure 97 : autoclave.

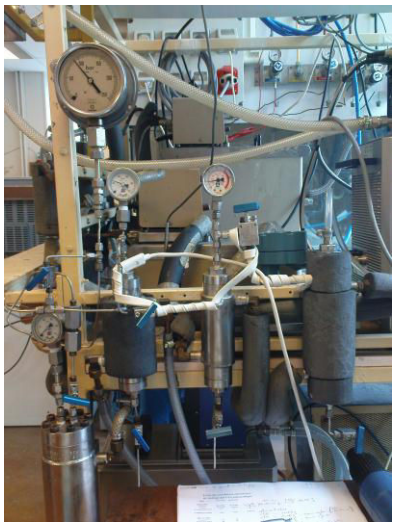


Figure 98 : ligne d'évacuation CO_2/solvant interstitiel.

Les vannes n°8, n°9 et n°10 permettent de récupérer le solvant extrait du gel et de suivre ainsi l'évolution du séchage.

Un débimètre (XI) en fin de ligne permet de suivre qualitativement l'évacuation du CO_2.

II.3 Bilan des séchages

II.3.1 Obtention d'aérogels non moulés

Les premiers essais de séchage ont été réalisés à partir d'organogels dans le toluène formés à partir du gélateur 1. D'un point de vue pratique, des organogels de concentration variant entre 0,5 et 3% en masse ont été introduits dans l'autoclave à l'aide d'une spatule et soumis à un séchage à 45°C et 90 bar. Quelle que soit la concentration étudiée, ces séchages ont permis d'obtenir les aérogels correspondants dans de bonnes conditions et de façon reproductible.

Des essais de temps de séchage effectués entre 1 heure à 4 heures ont permis de définir un temps idéal de séchage égal à deux heures correspondant à l'obtention d'un aérogel dépourvu de solvant. Ainsi, nous avons pu obtenir des échantillons d'aérogels libres de tout moulage qui ont été utilisés par la suite pour les études de caractérisations, autre que l'analyse thermique.

Nous avons étendu nos essais à d'autres organogels et notamment à ceux obtenus dans la tétraline. Ces organogels avaient été formés dans le cadre de l'ANR Mulowa, pour permettre les mesures de piézorhéologie effectuées par Dominique COLLIN de l'Institut Charles Sadron à Strasbourg. La tétraline moins volatile que le toluène permettait en effet de limiter les effets d'évaporation lors des mesures de piézorhéologie. En plaçant cette fois les conditions de température et de pression respectivement à 45°C et 180 bar, nous avons pu obtenir les aérogels correspondants sans difficulté et ce à partir d'organogels de concentration variable.

II.3.2 Obtention d'aérogels moulés

Compte tenu de leur forme éléatoire, les échantillons non moulés obtenus précédemment n'étaient pas utilisables pour les mesures de conductivité thermique qui nécessitent des matéraiux possédant deux faces parfaitement planes et parallèles. Afin d'obtenir des échantillons adéquats pour ce type de mesure, nous avons tout d'abord imaginé sécher directement l'aérogel dans une cellule de mesure, réalisée à cet effet.

Ainsi, la première idée pour obtenir un aérogel de la forme souhaitée a été de mouler l'organogel entre deux disques de laiton maintenus entre eux par trois plots d'une colle polymère, l'un des deux disques étant percé de multiples trous pour augmenter la surface d'échange avec le CO_2 (Figure 99). L'organogel est alors coulé à chaud dans cette cellule placée elle-même dans un cristallisoir et refroidi au réfrigérateur pendant une nuit avant séchage. Un des avantages supplémentaires de cette technique est d'introduire dans l'autoclave, l'organogel en un seul bloc qui n'a pas subi de manipulations après sa formation. Deux soucis se sont alors présentés. Tout d'abord, le séchage dans ces conditions n'est pas reproductible et conduit à des aérogels d'aspects différents. Enfin, les cellules construites pour l'occasion se sont avérées inutilisables pour les mesures de conductivité thermique : les plots de colle jouent en fait un rôle de ponts thermiques et faussent l'analyse.

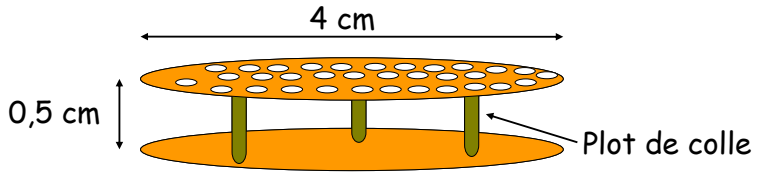


Figure 99 : premier type de cellule utilisée pour le moulage des organogels/aérogels.

Cet échec nous a conduits à envisager un autre système permettant de maintenir les disques de laiton à l'écartement souhaité grâce à une bague réalisée tout d'abord en aluminium, puis en téflon, percée, à travers laquelle des pattes métalliques pouvaient supporter les deux disques (Figure 100). Cette cellule exempte des plots de colle précédemment décrits devait permettre de supprimer les ponts thermiques. Bien que nous ayons pu obtenir les aérogels souhaités parfaitement moulés entre les deux disques de laiton, cette technique n'a pas été retenue. En effet, après séchage, le problème majeur de l'utilisation de cette cellule réside sa séparation d'avec la bague en téflon qui l'entoure. La présence d'organogels au niveau des trous de la bague conduit généralement à l'effritement de l'aérogel.

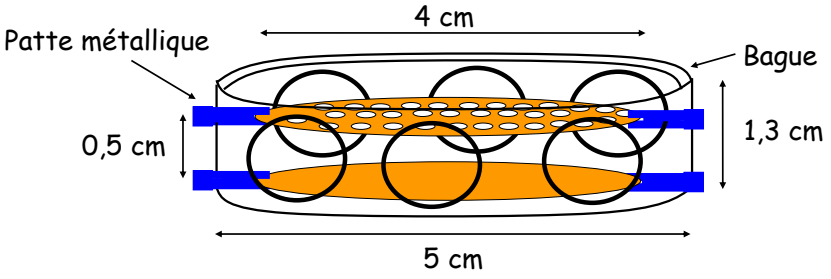


Figure 100 : deuxième type de cellule utilisée pour le moulage des organogels/aérogels.

Finalement, pour éviter cet inconvénient, nous avons simplement moulé l'organogel sur un disque de laiton placé au fond d'un cristallisoir. Cette technique permettait d'obtenir un organogel présentant deux faces planes et parallèles : la première reposant sur le disque préalablement posé de niveau et la deuxième le devenant par gravité. L'usage d'un cristallisoir de diamètre plus grand que celui du disque est de plus nécessaire afin d'éviter les effets de bord qui contribuent à la déformation de la surface du liquide lors du moulage. Cette technique s'est révélée très efficace, permettant l'obtention des aérogels correspondants de façon reproductible après deux heures de séchage. Comme attendu, les aérogels présentent une surface plane côté libre ce qui permet d'envisager la mise en place de la deuxième plaque de laiton indispensable pour effectuer les mesures de conductivité thermique.

II.3.3 Essai de récupération du solvant interstitiel

Comme nous venons de le voir, la formation des aérogels non moulés ou moulés ne posent *a priori* aucun problème. Un point important restant à étudier concerne la récupération du solvant interstitiel. En effet, dans l'hypothèse d'une utilisation industrielle de nos matériaux, il était intéressant de pouvoir récupérer la totalité du solvant organique nécessaire à la formation du gel. Différentes expériences de séchage visant à faire varier le débit de CO_2 ainsi que les températures des séparateurs ont été effectuées. Les résultats obtenus sont très différents en focnction des solvants utilisés. Ainsi, quelles que soient les conditions opératoires utilisées, il n'a pas été possible de récupérer plus de 50 à 60% du toluène. Par contre, les premiers essais réalisés pour la tétraline sont plus prometteurs et montrent qu'au moins 90% de la tétraline peuvent être récupérés dans les conditions classiques d'utilisation. Ces résultats préliminaires semblent démontrer que la quantité de solvant récupéré est principalement liée à la volatilité du solvant D'autres essais sont en cours pour confirmer cette hypothèse.

III

Caractérisations des Aérogels

Caractérisations des Aérogels

III.1 Introduction

Afin de décrire au mieux les aérogels précédemment obtenus et de pouvoir les comparer avec d'autres aérogels décrits dans la littérature, nous avons dans un premier temps choisi de les identifier selon des critères à la fois macroscopiques et microscopiques. De plus, nous avons également testé ces matériaux dans le domaine de l'isolation thermique. Les résultats qui suivent concernent les aérogels élaborés à partir des organogels du gélateur **1** (Z-Phe-NH-Napht, Figure 101) dans le toluène ou la tétraline.

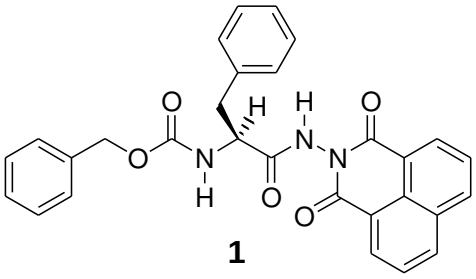


Figure 101 : gélateur **1**, Z-Phe-NH-Napht.

III.2 Caractérisations macroscopiques et microscopiques

Avant toutes mesures, nous nous sommes assuré que les échantillons utilisés étaient parfaiement secs. La présence de solvant résiduel a été testée par chromatographie en phase gazeuse après dissolution dans le THF. Dans la limite de détection de l'appareil, aucune trace de solvant n'a pu être détectée.

III.2.1 Apparence et hydrophobicité

Tous les AGFPM élaborés dans ce projet sont blancs et souples à la manière d'un chamallow (Figure 102) et présentent une résistance mécanique très faible.

Figure 102 : photos d'un aérogel élaboré à partir d'un organogel du gélateur **1** à 1% en masse dans le toluène.

Un autre constat concerne l'hydrophobicité de ces matériaux. Ces résultats ne font appel à aucune mesure scientifique, néanmoins nous pensons que les aérogels élaborés manifestent une grande hydrophobicité. En effet, déposé à la surface d'un volume d'eau contenu dans un bécher, un de ces aérogels s'y déplace spontanément du centre du récipient vers sa périphérie jusqu'à entrer en contact avec la paroi en verre afin de minimiser son contact avec l'eau (Figure 103). Un film de cette expérience a par ailleurs été réalisé. Ce résultat est aussi cohérent avec le caractère insoluble du gélateur dans l'eau. Ces résultats méritent cependant d'être confirmés par des essais de mouillabilité.

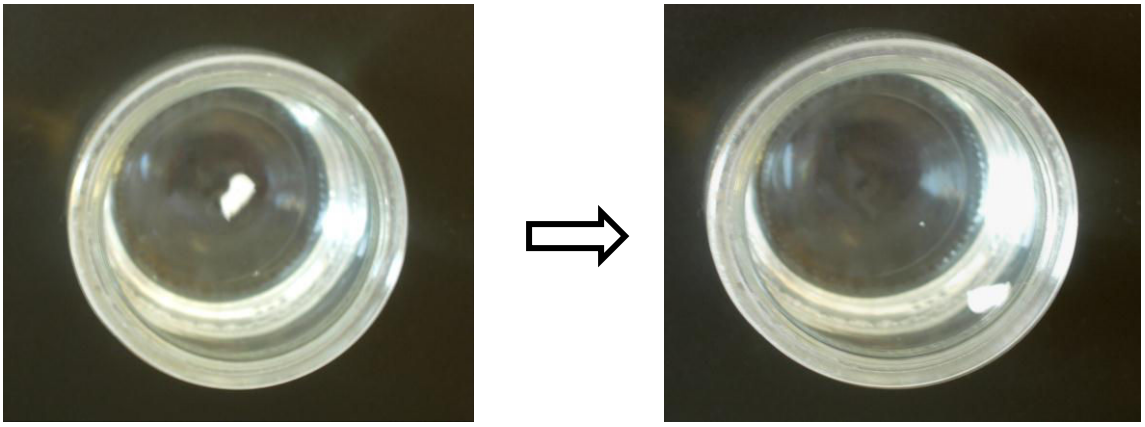
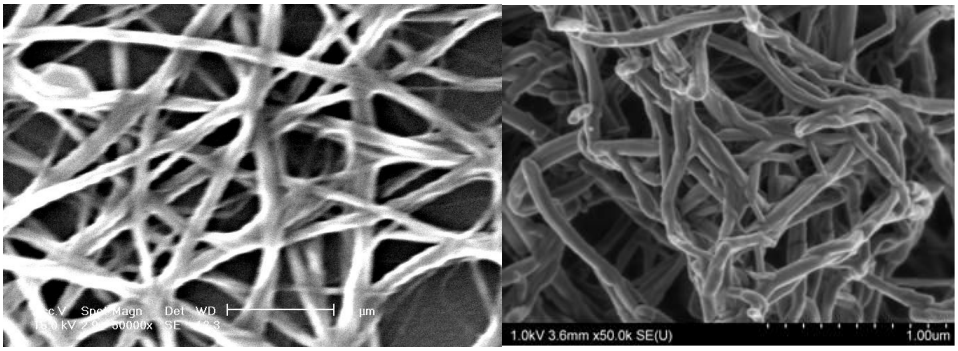


Figure 103 : manifestation de l'hydrophobicité de AGFPM.

III.2.2 Diamètres des fibres

Les structures d'organogels, du gélateur **1** à 1% en masse dans le toluène, séchés par évaporation (xérogel, partie A/chapitre III) ou par CO_2 supercritique (aérogel) ont été comparées

en Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous constatons sur les clichés de la Figure 104 que les réseaux des deux gels séchés sont fibrillaires. Le diamètre des fibres est cependant légèrement différent entre l'aérogel et le xérogel. Ainsi, l'aérogel est composé de fibres de diamètre compris entre 40 et 130 nm alors que les fibres du xérogel sont d'un diamètre supérieur compris entre100 et 200 nm.

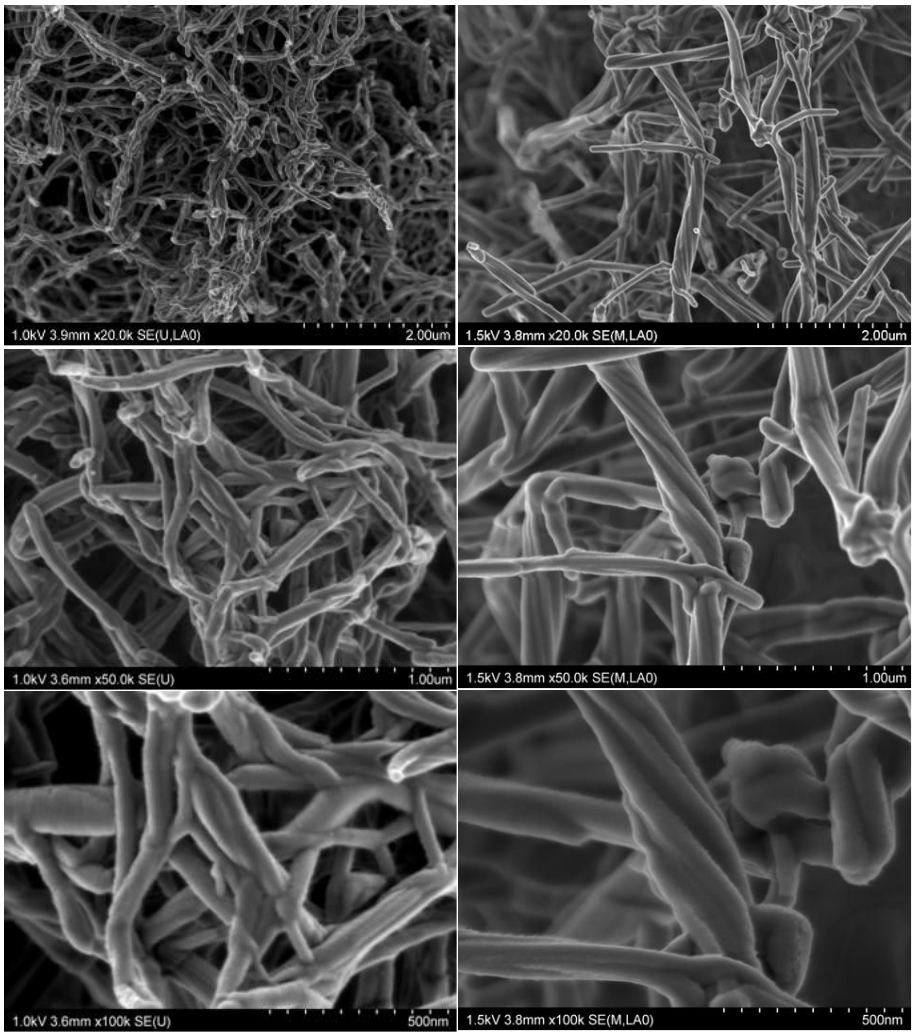


a) b)

Figure 104 : images MEB a) d'un xérogel et b) d'un aérogel élaborés à partir d'organogels du gélateur **1** à 1% en masse dans le toluène. Grossissement x50 000.

En accord avec la littérature à propos de la comparaison entre aérogels et xérogels[17, 162], cette différence de taille pourrait s'expliquer par un phénomène d'aggrégation des petites fibres lors du séchage évaporatif qui n'a pas lieu lors du séchage supercritique.

Nous avons également voulu comparer les clichés MEB d'aérogels issus d'organogels de toluène (1 % en masse) avec ceux issus de tétraline (0,5 % en masse) (Figure 105). Bien que nous ne soyons pas à des concentrations identiques nous pensons que cette comparaison à un sens, en effet si l'on se réfère aux résultats obtenus sur les xérogels (Partie A, § III.5 page 54) la concentration de départ n'influence pas le diamètre des fibres. Nous pouvons supposer qu'il en est de même pour les aérogels. Nous constatons que le diamètre des fibres varie de 40 à 130 nm dans le cas du toluène et de 110 à 220 nm dans le cas de la tétraline.



a) b)

Figure 105 : images MEB d'aérogels élaborés à partir d'organogels du gélateur **1** a) à 1% en masse dans le toluène et b) à 0,5% en masse dans la tétraline. Grossissement x5000, x50 000 et x100 000.

Visuellement, une différence notable vient de l'hélicité apparente des fibres. En effet, dans le cas de la tétraline, les fibres manifestent une hélicité plus prononcée que dans le cas du toluène. Or, une étude comparative très récente des deux systèmes a permis de mettre en évidence un comportement piézorhéologique différent pour ces deux systèmes avec un G' respectif de l'ordre 10^5 et de l'ordre 10^6 Pa pour l'aérogel issu du toluène et pour celui issu de la tétraline ce qui traduit un comportement solide plus marqué pour ce dernier. La tenue mécanique dix fois plus importante des aérogels issus des organogels de la tétraline que celle des aérogels issus des organogels du toluène pourrait être due à la nature vrillée des fibres leur conférant sans doute une plus grande élasticité.

III.2.3 Densité, porosité et surface spécifique

Nous avons mesuré la densité apparente de nos matériaux en établissant le rapport de la masse du gélateur constituant l'aérogel et le volume d'enveloppe de l'aérogel correspondant. Le volume d'enveloppe de l'aérogel est estimé à celui du volume initial d'organogel. Le Tableau 12 présente la densité apparente des aérogels étudiés en fonction de la concentration de l'organogel initial en pourcentage massique. Les densités varient de 4,3 à 26,8 $kg.m^{-3}$ pour des concentrations comprises entre 0,5 à 3% en masse. Nous pouvons donc constater que les aérogels de notre projet sont des matériaux très légers si on les compare notamment aux aérogels de silice dont la densité apparente varie de 3 à 350 $kg.m^{-3}$[162, 165, 166], à celle des aérogels cotonneux de DDOA étudiés par Placin *et al.* qui varie de 2 à 6 $kg.m^{-3}$[17] et à celle du polystyrène extrudé qui vaut 35 $kg.m^{-3}$.

Nous avons par la suite estimé la densité du squelette des aérogels par pycnométrie à l'hélium à 1,346 ± 0,002 $g.cm^{-3}$, soit 1346 $kg.m^{-3}$ (Tableau 12).

La connaissance des densités apparentes et de celle du squelette nous a alors permis de définir la très grande porosité des aérogels qui varie de 98,0 à 99,7% (Tableau 12).

Tableau 12 : quelques caractéristiques des aérogels étudiés selon la concentration de l'organogel initial.

Concentration de l'organogel (% en masse)	Densité apparente de l'organogel ($kg.m^{-3}$)	Densité du squelette de l'aérogel ($kg.m^{-3}$)	Porosité de l'aérogel	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
0,5	4,3	1346	99,7	N.C.
1	8,7		99,4	N.C.
2	17,7		98,7	90,5
3	26,8		98	N.C.

N.C. : Non Connu

La surface spécifique d'un des aérogels étudiés (organogel initial à 2% en masse) a été mesurée par adsorption de N_2 par la méthode BET. Cette surface vaut 90,5 $m^2.g^{-1}$. Ce résultat confère bien à ces AGFPM une nature hautement divisée. Cette surface est cependant plus faible que celles des aérogels de silice qui varient de 500 à 1000 $m^2.g^{-1}$[162, 165, 166] mais plus grande que

celle de l'aérogel de DDOA, l'unique AGFPM décrit dans la littérature en dehors du nôtre, qui est de l'ordre de 10 $m^2.g^{-1}$.[17]

III.3 Conductivité thermique

Les résultats de conductivité thermique, obtenus dans le cadre de l'ANR Mulowa, sont le fruit du travail de Vincent FELIX actuellement en thèse au LEMTA à Vandœuvre-lès-Nancy sous la direction du professeur Alain DEGIOVANNI.

Parmi les différentes méthodes existantes pour mesurer la conductivité thermique des matériaux, on peut citer notamment les méthodes transitoires à contact classiques telles que les méthodes « plan chaud » ou « fil chaud ». Ces méthodes n'ont cependant pas permis de mesurer la conductivité thermique de nos matériaux pour les raisons suivantes :

- La capacité thermique et la résistance thermique de l'élément chauffant (souvent hétérogène) ne sont pas connues avec précision et ne sont pas négligeables par rapport à celles du matériau.
- La sensibilité de la température mesurée est mauvaise du fait de la faible capacité thermique de l'échantillon (de faible densité).
- La conductivité thermique de l'élément chauffant est plus grande que celle du matériau isolant. Ainsi, le transfert thermique longitudinal dans l'élément chauffant (parallèle à la surface de contact entre l'élément chauffant et l'échantillon) qui n'est pas pris en compte dans le modèle peut conduire à des erreurs d'estimation.

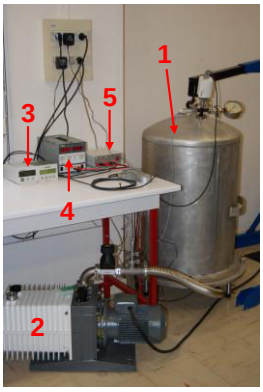
La méthode Flash quant à elle est difficile à utiliser pour les raisons suivantes :

- Les matériaux isolants légers sont souvent semi-transparents aux radiations de la lampe Flash.
- Il est très difficile de mesurer précisémment la température de surface de matériaux de faible densité.

L'équipe de thermique du LEMTA a mis au point une méthode spécifique appelée « méthode tricouche » permettant de résoudre ces problèmes et de mesurer correctement la conductivité thermique de nos aérogel.[167]

Dans cette méthode, l'échantillon est maintenu entre deux plaques conductrices. Il est donc possible de mesurer exactement les températures de surface des deux plaques qui ne présentent aucun gradient de température. Ces mesures précises sont l'atout majeur de cette nouvelle méthode.

Les expériences sur les aérogels ont été menées à pression atmosphérique et sous vide. Pratiquement, les mesures ont donc été effectuées sous une cloche à vide (Figure 106) et sur un échantillon d'aérogel de surface et d'épaisseur connues placé entre deux disques de laiton de même surface (Figure 107).



1. Cloche à vide
2. Pompe à vide (5.10^{-3} mbar)
3. Manomètre (précision : 30%)
4. Générateur de tension continue (30V)
5. Amplificateur et filtre du signal thermocouple (type K)

Figure 106 : banc expérimental.

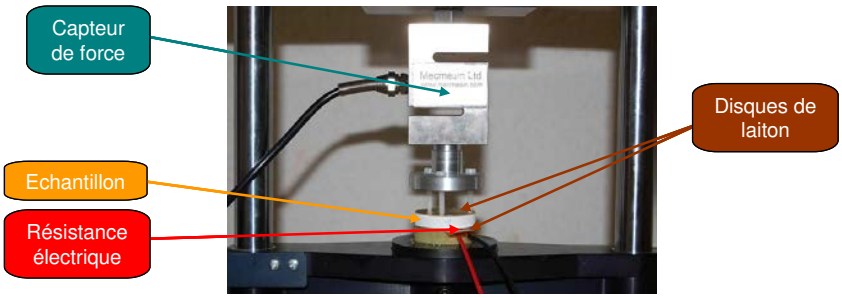


Figure 107 : dispositif inséré dans la cloche à vide.

Dans les conditions ambiantes (température ambiante et pression atmosphérique), l'aérogel issu de l'organogel initial du gélateur **1** à 3 % en masse dans le toluène a une conductivité thermique $\lambda = 0{,}027\ W.m^{-1}.K^{-1}$. C'est un bon résultat puisque cette conductivité est proche de celle de l'air ($\lambda_{air} = 0{,}026\ W.m^{-1}.K^{-1}$) et inférieure à celle d'un polystyrène extrudé, isolant thermique très répandu, mesurée également par la méthode tricouche ($\lambda_{polystyrène} = 0{,}035\ W.m^{-1}.K^{-1}$).

De manière plus remarquable, l'équipe du LEMTA a pu montrer que sous pression réduite à 0,015 mbar, l'aérogel présente une conductivité extrêmement faible de l'ordre de 0,003 $W.m^{-1}.K^{-1}$,[168, 169] ceci étant dû au caractère très diffusif du matériau par rapport au rayonnement infrarouge.

III.4 Conclusion

Nous avons réussi à obtenir pour la première fois des aérogels d'aspect monolithique par séchage au CO_2 supercritique d'organogels de faible poids moléculaire. Les matériaux ainsi obtenus se présentent sous forme d'un réseau fibrillaire extrêmement poreux (98 à 99,7%) composé de fibres de diamètres compris entre 40 et 220 nm), mais de faible résistance mécanique. Certaines propriétés de ces matériaux sont remarquables : ils sont extrêmement légers avec une densité comprise entre 4,3 et 26,8 $kg.m^{-3}$. Contrairement aux aérogels de silice, ils sont hydrophobes et de ce fait, ne semblent pas être sensibles à une dégradation humide. Enfin, ce sont de très bons isolants thermiques sous pression atmosphérique, un des échantillons présente une conductivité thermique de 0,027 $W.m^{-1}.K^{-1}$, et de super isolants thermiques sous vide (0,015 mbar), le même échantillon présente une conductivté thermique de 0,003 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a présenté l'étude physico-chimique d'organogels et d'aérogels de faible poids moléculaire dérivés d'acides aminés. Le motif organogélateur étudié est un peptide protégé par un groupement benzyloxycarbonyle (Z) ou tert-butyloxycarbonyle (Boc) en son extrémité N-terminal et un motif hydrazino-naphtalimide (NH-Napht) à son extrémité C-terminal.

A partir d'une synthèse mise au point au laboratoire, nous avons pu élaborer facilement et à faible coût un nombre important de candidats organogélateurs dérivés d'acides aminés. Parmi les candidats étudiés, seuls les dérivés de la leucine et de la phénylalanine présentent un pouvoir gélateur intéressant et ce vis-à-vis d'un nombre restreint de solvants. Ces résultats nous ont permis d'établir une relation entre le pouvoir gélateur et la nature du solvant gélifié ; ainsi, nous avons pu définir un domaine de valeurs faibles du paramètre de Hansen δ_h des solvants favorable à la gélation. Dans ce domaine, les interactions par liaisons hydrogène entre le gélateur et le solvant sont faibles ce qui favorisent l'établissement de liaisons hydrogène entre molécules gélatrices, force motrice de gélation des systèmes analysés.

Les études spectroscopiques (IR, RMN, dichroïsme circulaire et fluorescence) des gels des gélateurs Z-Xaa-NH-Napht dans le toluène et dans le tétrachloroéthylène ont permis de mettre en évidence un ensemble d'interactions responsables du phénomène de gélation.

Ainsi, dans le toluène et dans le tétrachloroéthylène, les molécules gélatrices s'empilent unidimensionnellement tête-à-queue par l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène. Ces empilements s'associent grâce à des interactions de type π-π stacking intercolonnaires entre unités naphtalimides favorisées par l'intervention d'interactions solvophobes. Les gels obtenus sont dits mouillés puisqu'ils possèdent un pourcentage important de molécules de solvants en contact avec la structure du gel mais non structurantes.

Nous avons observé une différence de dynamique de formation du gel en fonction de la nature du solvant gélifié.

Dans le toluène, le réseau de gélation est le résultat de l'association d'empilements libres de petite taille formant des germes précurseurs de fibres par interactions de π-π stacking où les unités naphtalimides sont orientées en hélice.

Dans le tétrachloréthylène, les germes précurseurs de fibres préexistent avant le point de gélation, même à basse concentration, du fait d'interactions solvophobes importantes qui ne

permettent pas de stabiliser des empilements libres comme dans le toluène et qui favorisent donc les interactions intercolonnaires.

Ces organogels ont pu être séchés par extraction du solvant de gélation au CO_2 supercritique et conduire pour la première fois à des aérogels de faible poids moléculaire d'aspect monolithique. Ces nouveaux matériaux présentent des propriétés particulières telles qu'une densité extrêmement faible, une très grande hydrophobicité et des propriétés thermiques sous vide remarquables. Ils présentent cependant une très faible résistance mécanique. Néanmoins, la possibilité de mouler ces matériaux permet d'envisager diverses applications concrètes dans le domaine de l'isolation thermique.

Au cours cette thèse, l'étude des organogels a fait l'objet de trois publications :

Florent Allix, Pasquale Curcio, Quoc Nghi Pham, Guillaume Pickaert, Brigitte Jamart-Grégoire **"Evidence of Intercolumnar π-π Stacking Interactions in Aminoacid-Based Low Molecular Weight Organogels".** *Langmuir* **2010**, 26, (22), 16818-16827.

Mehdi Yemloul, Emilie Steiner, Anthony Robert, Sabine Bouguet-Bonnet, Florent Allix, Brigitte Jamart-Grégoire, Daniel Canet **"Solvent Dynamical Behavior in an Organogel Phase as Studied by NMR Relaxation and Diffusion Experimpents".** *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, (11), 2511-2517.

Pasquale Curcio, Florent Allix, Guillaume Pickaert, Brigitte Jamart-Grégoire **"Favourable Narrow δ_h Hansen Parameter Domain for Gelation of Low-Molecular-Weight Amino Acid Derivatives".** *Chemistry – A European Journal* **2011** (en soumission)

Partie expérimentale

Experimental part

***

General methods

Starting materials were purchased from Aldrich, Acros Organics, Merck, Fluka, Senn Chemicals, Novabiochem, etc… and used without any purification. THF was dried and distilled over sodium and benzophenone, methanol over sodium, dichloromethane over P_2O_5 or $LiAlH_4$.

Reactions were monitored by Thin Layer Chromatography (TLC) using aluminium-backed silica gel plates Kieselgel 60 with fluorescent indicator UV_{254} (purchased from Merck or Marcherey-Nagel). Detection was performed by UV or/and by heating the plate after treatment with a staining solution of phosphomolybdic acid, ninhydrin or potassium permanganate.

Column chromatographies were performed using silica gel 60 (40-63 µm). All yields have been calculated from pure isolated products.

NMR spectra were recorded on a BRUKER AVANCE spectrometer operating at 300 MHz or 600 MHz, in deuterated ($CDCl_3$), deuterated dimethylsulfoxide (*d6*-DMSO) or deuterated toluene (*d8*-Toluene). Chemicals shifts are given in ppm regarding tetramethysilane (TMS) as internal standard in $CDCl_3$ (δ=0 ppm for TMS). Following abbreviations are used: s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet, br=broad, arom=aromatic.

Infrared spectra were recorded on a BRUKER TENSOR 27 spectrometer equipped with a thermostated cell compartment and a liquid nitrogen cooled MCT detector over 32 scans. The samples were analysed in a 500 µm optic path length CaF_2 cell and the resolution of spectra is 2 cm^{-1}.

Fluorescence spectra were recorded on a SPEX Fluorolog-3 spectrofluorimeter (Jobin Yvon, Longjumeau, France) equipped with a thermostated cell compartment, using a 450 W xenon lamp. The samples were directly prepared in 2 or 10 mm optic path length quartz cells.

Circular dichroism spectra were recorded on a BioLogic Stopped Flow SFM-3 MOS 450 spectrometer at the “Service Commun de Biophysicochimie des Interactions Moléculaires” of

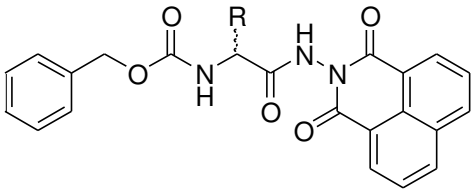
Université Henri Poincaré, Nancy-Université, France. The samples were directly prepared in 10 mm optic path length quartz cells.

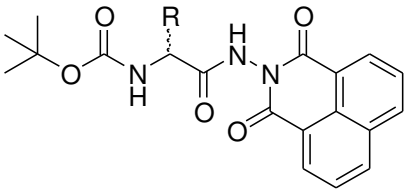
Electron spray ionization mass spectra (ESI-MS) were recorded on a BRUKER MicroTof-Q HR spectrometer at the “Service Commun de Spectrométrie de Masse” of Faculté des Sciences et Techniques, Nancy-Université, France.

The uncorrected melting points were obtained on a hot-stage apparatus (Köfler bank) previously standardized thanks to known melting points of pure products.

Synthesis of monopeptides derivatives

Z-Xaa-NH-Napht **Boc-Xaa-NH-Napht**





General procedure for P-Xaa-OMe synthesis, P = Z or Boc.

1) N-Benzyloxycarbonylation / N-tert-Butoxycarbonylation

H-Xaa-OMe (1 eq.) was dissolved in aqueous saturated $NaHCO_3$ solution at pH=8 and benzylchlorocarbonate [ZCl] or di-tert-butyl dicarbonate [Boc_2O] (1 eq.) was added under vigorous stirring. Stirring was continued overnight. The solution was extracted with ether (three times). The combined organic layers were washed with HCl 1N, dried under $MgSO_4$, and concentrated at reduced pressure. The product was purified by column chromatography (Petroleum ether → EtOAc/petroleum ether 2:3) to give a pure product.

2) Methylesterification

P-Xaa-OH (1 eq.) was dissolved in THF and MeOH (10 eq.) was added under stirring. Then, the $SOCl_2$ (1.2 eq.) was added to the resulting solution at 0-5°C and stirred vigorously overnight at room temperature. The crude product was concentrated at reduced pressure and dissolved afterwards in ether. The organic layer was washed with an aqueous saturated $NaHCO_3$ solution (three times), dried under $MgSO_4$ and concentrated at reduced pressure to give a pure product.

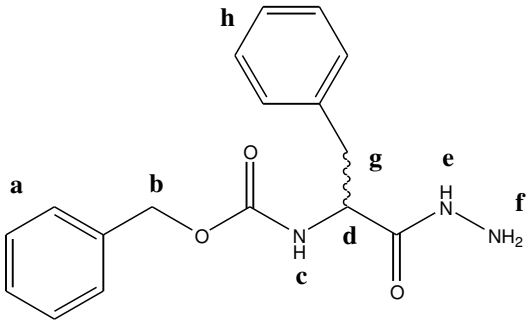
General procedure for P-Xaa-NH-NH_2 synthesis, P = Z or Boc.

Hydrazinolysis

P-Xaa-OMe (1 eq.) was dissolved in methanol. Hydrazine monohydrate (2 eq.) was added to the resulting solution at 0-5°C and stirred vigorously at room temperature until a precipitate appeared. The white solid was filtered, washed with the minimum volume of anhydrous diethylether and dried at reduced pressure.

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*L*)Phenylalanine hydrazide: Z-Phe-NH-NH_2 (1c)

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*D*)Phenylalanine hydrazide: Z-(*D*)Phe-NH-NH_2 (3c)



Formula: $C_{17}H_{19}N_3O_3$ **Molecular weight:** 313.35 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

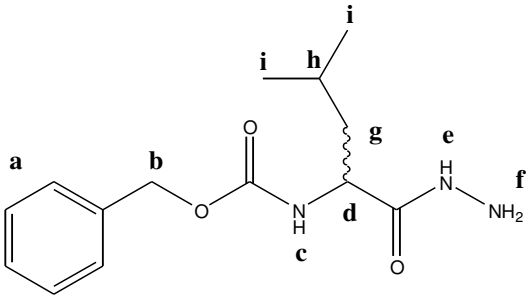
Melting Point: 168-170°C

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO) : δ = 9.20 (s, 1H, He), 7.50 (d, 1H, J = 8.2 Hz, Hc), 7.31-7.26 (m, 10H, Ha + Hh), 4.93 (s, 2H, Hb), 4.21 (br, 1H, Hd + Hf), 2.94-2.73 (m, 2H, Hg).

MM-ESI (*m/z*): 314.05 $[M+H]^+$.

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*L*)Leucine hydrazide: Z-Leu-NH-NH_2 (2c)

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*D*)Leucine hydrazide: Z-(*D*)Leu-NH-NH_2 (4c)



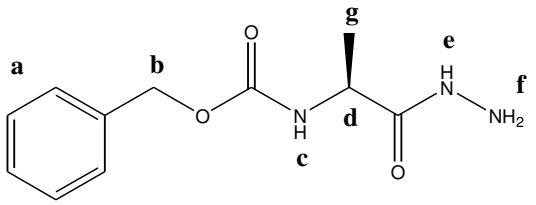
Formula: $C_{14}H_{21}N_3O_3$ **Molecular weight:** 279.33 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

Melting Point: 103-105°C

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 9.07 (s, 1H, He), 7.29 (br, 6H, Ha + Hc), 4.95 (s, 2H, Hb), 4.14 (br, 2H, Hf), 3.94 (d, 1H, J = 5.2 Hz, Hd), 1.51-1.30 (m, 3H, Hg + Hh), 0.82-0.77 (m, 6H, Hi).

MM-ESI (*m/z*): 280.05 $[M+H]^+$.

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*L*)Alanine hydrazide: Z-Ala-NH-NH$_2$ (5c)



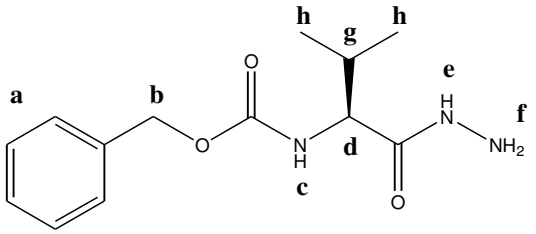
Formula: $C_{11}H_{15}N_3O_3$ **Molecular weight:** 237.26 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

Melting Point: 123-125°C

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 9.05 (s, 1H, He), 7.38-7.26 (m, 6H, Ha + Hc), 4.98 (s, 2H, Hb), 4.19 (br, 2H, Hf), 4.01-3.97 (m, 1H, Hd), 1.16 (d, 3H, J = 7.1 Hz, Hg).

MM-ESI (*m/z*): 238.05 $[M+H]^+$.

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*L*)Valine hydrazide: Z-Val-NH-NH$_2$ (6c)



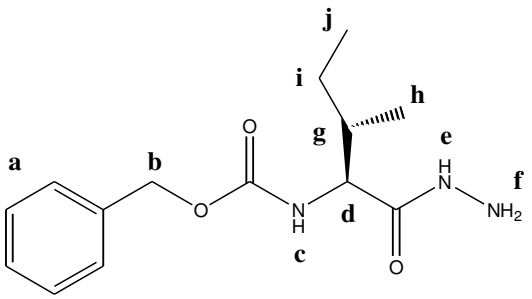
Formula: $C_{13}H_{19}N_3O_3$ **Molecular weight:** 265.31 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

Melting Point: 178-180°C

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 9.10 (s, 1H, He), 7.35-7.24 (m, 6H, Ha + Hc), 5.02 (s, 2H, Hb), 4.22 (br, 2H, Hf), 3.77-3.72 (m, 1H, Hd), 1.93-1.86 (m, 1H, Hg), 0.85-0.81 (m, 6H, Hh).

MM-ESI (*m/z*): 266.05 $[M+H]^+$.

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*L*)Isoleucine hydrazide: Z-Ile-NH-NH$_2$ (7c)



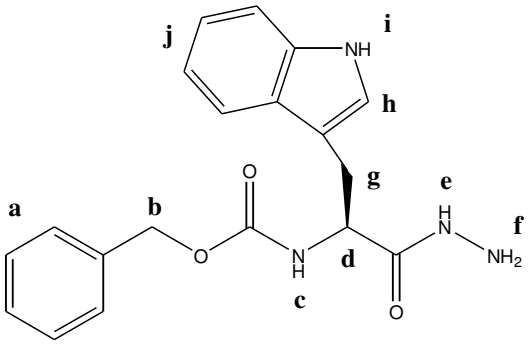
Formula: $C_{14}H_{21}N_3O_3$ **Molecular weight:** 279.33 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

Melting Point: 170-172°C

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 9.14 (s, 1H, He), 7.32-7.29 (m, 6H, Ha + Hc), 4.99 (s, 2H, Hb), 4.22 (br, 2H, Hf), 3.80-3.75 (m, 1H, Hd), 1.67-1.65 (m, 1H, Hi), 1.41-1.39 (m, 1H, Hi), 1.11-1.02 (m, 1H, Hg), 0.77-0.75 (m, 6H, Hh + Hj).

MM-ESI (*m/z*): 280.05 [M+H]$^+$.

N-[(phenylmethoxy)carbonyl]-(*L*)Tryptophane hydrazide: Z-Trp-NH-NH$_2$ (8c)



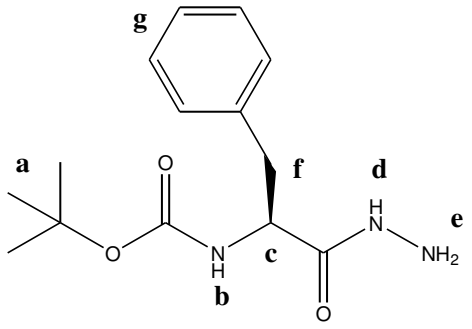
Formula: $C_{19}H_{20}N_4O_3$ **Molecular weight:** 352.39 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

Melting Point: 210-212°C

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 10.79 (s, 1H, Hi), 9.24 (s, 1H, He), 7.63 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Hc), 7.40-6.95 (m, 9H, Ha + Hh + Hj), 4.99 (s, 2H, Hb), 4.32-4.22 (m, 3H, Hd + Hf), 3.09-2.89 (m, 2H, Hg).

MM-ESI (*m/z*): 353.05 [M+H]$^+$.

N-[tert-butoxycarbonyl]-(*L*)Phenylalanine hydrazide: Boc-Phe-NH-NH$_2$ (9b)

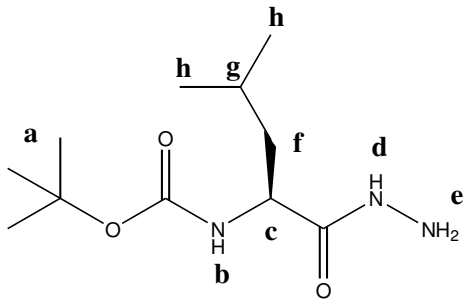


Formula: $C_{14}H_{21}N_3O_3$ **Molecular weight:** 279.33 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

^{1}H-NMR(300.1 MHz, CDCl$_3$): δ = 7.52 (s, 1H, Hd), 7.32-7.16 (m, 5H, Hg), 5.19 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Hb), 4.32 (dd, 1H, J = 7.3 Hz, J = 7.8 Hz, Hc), 3.65 (br, 2H, He), 3.10-2.97 (m, 2H, Hf), 1.93 (s, 9H, Ha).

MM-ESI (*m/z*): 180.00 [M-Boc+2H]$^+$.

N-[tert-butoxycarbonyl]-(*L*)Leucine hydrazide: Boc-Leu-NH-NH$_2$ (10b)



Formula: $C_{11}H_{23}N_3O_3$ **Molecular weight:** 245.32 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

^{1}H-NMR (300.1 MHz, CDCl$_3$): δ = 8.41 (s, 1H, Hd), 5.51 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Hb), 4.11 (d, 1H, J = 6.3 Hz, Hc), 3.73 (br, 2H, He), 1.62-1.36 (m, 12H, Ha + Hf+ Hg), 0.88-0.85 (m, 6H, Hh).

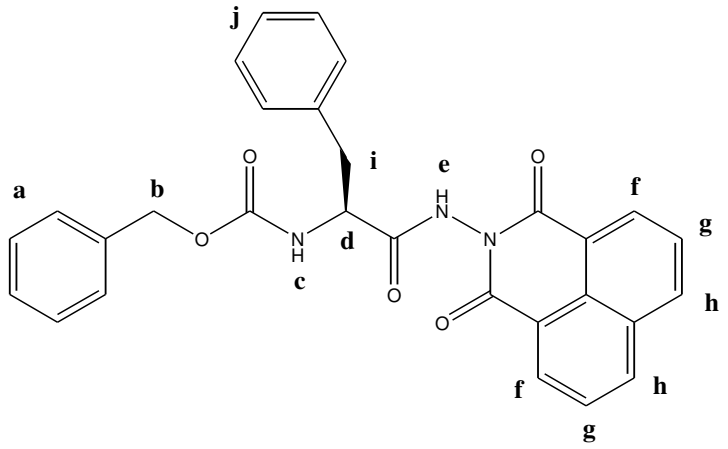
MM-ESI (*m/z*): 146.00 [M-Boc+2H]$^+$.

General procedure for P-Xaa-NH-Napht synthesis, P = Z or Boc.

Naphthaloylation

P-Xaa-NH-NH_2 (1 eq.) was added to a suspension of naphthalic anhydride (1 eq.) in toluene and the resulting mixture was refluxed for 18h. The water formed during the course of the reaction was trapped in a Dean-Stark receiver. The reaction was cooled to room temperature and quickly transformed into a gelatinous mass which was evaporated in vacuo to dryness. The crude product was dissolved in the minimum amount of CH_2Cl_2 and a large amount of petroleum ether was added to the previous solution, leading to the precipitation of the expected compound. The latter was filtered and washed with anhydrous diethylether and dried under reduced pressure.

N-[(1S)-benzyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-Phe-NH-Napht (1)



Formula: $C_{29}H_{23}N_3O_5$ **Molecular weight:** 493.51 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

Melting Point: 188-190°C $[\alpha]_D^{20}$: -27.9° (0.067 g.mL^{-1} in DMSO)

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 11.07 (s, 1H, He), 8.58-8.52 (m, 4H, Hf + Hh), 7.96-7.90 (m, 2H, Hg), 7.74 (d, 1H, J = 9.0 Hz, Hc), 7.42-7.22 (m, 10H, Ha + Hj), 4.97 (d, 2H, J = 3.8 Hz, Hb), 4.70-4.63 (m, 1H, Hd), 3.32-3.28 (m, 1H, Hi), 2.95-2.87 (m, 1H, Hi).

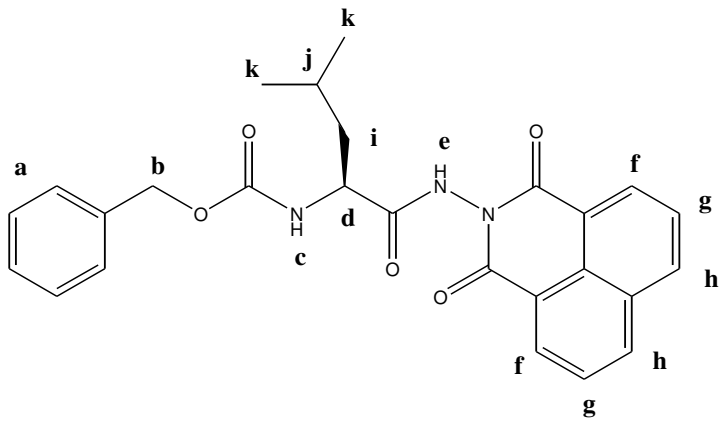
^{13}C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 170.8, 161.7, 161.5, 155.8, 137.9, 137.0, 135.2, 131.54, 131.47, 129.3, 128.3, 128.1, 127.6, 127.44, 127.36, 127.2, 126.4, 121.8, 65.2, 54.8, 37.8.

IR (ATR): 3315, 3283, 3068, 3029, 2932, 1725, 1687, 1589, 1544, 1515, 1379, 1357, 1264, 1240, 1185 cm^{-1}.

HRMS (ESI) $[M+Na]^+$ m/z calculated for $C_{29}H_{23}N_3NaO_5$: 516.1535, found: 516.1530.

Anal. calculated for $C_{29}H_{23}N_3O_5$: C, 70.58; H, 4.70; N, 8.51; found: C, 70.28; H, 4.72; N, 8.46.

N-[(1S)-isobutyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-Leu-NH-Napht (2)



Formula: $C_{26}H_{25}N_3O_5$ **Molecular weight:** 459.49 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

Melting Point: 164-166°C $[\alpha]_D^{20}$: -17.7° (0.067 g.mL^{-1} in DMSO)

^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 10.89 (s, 1H, He), 8.55-8.50 (m, 4H, Hf + Hh), 7.93-7.88 (m, 2H, Hg), 7.62 (d, 1H, J = 8.9 Hz, Hc), 7.44-7.29 (m, 5H, Ha), 5.08 (d, 2H, J = 1.9 Hz, Hb), 4.51-4.43 (m, 1H, Hd), 1.84-1.59 (m, 3H, Hi + Hj), 0.97-0.94 (m, 6H, Hk).

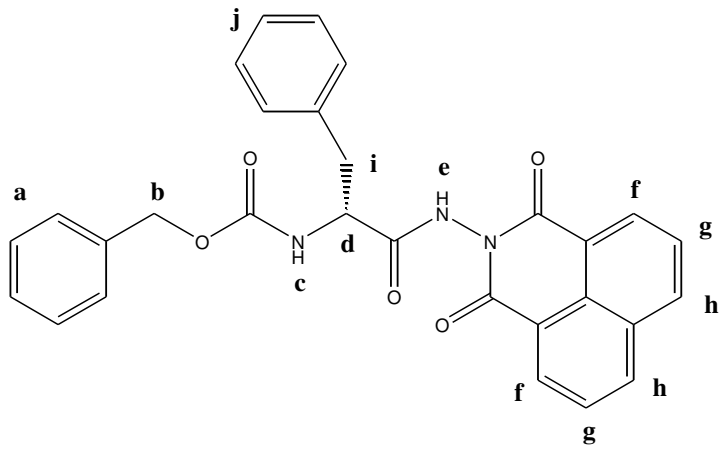
^{13}C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 171.4, 161.6, 161.4, 155.9, 137.0, 135.1, 131.5, 131.4, 128.3, 127.8, 127.7, 127.4, 127.2, 121.7, 65.5, 51.6, 41.1, 24.2, 23.1, 21.5.

IR (ATR): 3277, 3067, 3031, 2959, 2927, 1723, 1678.83, 1590, 1546, 1530, 1377, 1358, 1260, 1237, 1191 cm^{-1}.

HRMS (ESI) $[M+Na]^+$ m/z calculated for $C_{26}H_{25}N_3NaO_5$: 482.1692, found: 482.1686.

Anal. calculated for $C_{26}H_{25}N_3O_5$: C, 67.69; H, 4.48; N, 9.14. Found: C, 68.05; H, 4.62; N, 9.46%.

N-[(1R)-benzyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*D*)Phe-NH-Napht (3)



Formula: $C_{29}H_{23}N_3O_5$ **Molecular weight:** 493.51 g.mol^{-1} **Aspect:** white solid

Melting Point: 188-190°C $[\alpha]_D^{20}$: +27.9° (0.067 g.mL^{-1} in DMSO)

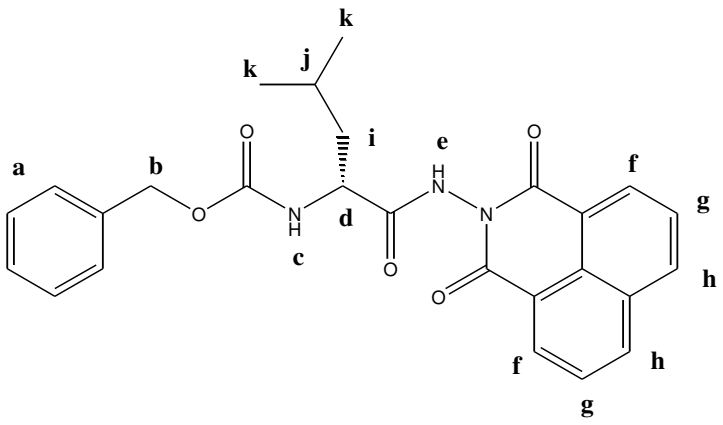
^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 11.07 (s, 1H, He), 8.58-8.52 (m, 4H, Hf + Hh), 7.96-7.90 (m, 2H, Hg), 7.74 (d, 1H, J = 9.0 Hz, Hc), 7.42-7.22 (m, 10H, Ha + Hj), 4.97 (d, 2H, J = 3.8 Hz, Hb), 4.70-4.63 (m, 1H, Hd), 3.32-3.28 (m, 1H, Hi), 2.95-2.87 (m, 1H, Hi).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 170.8, 161.7, 161.5, 155.8, 137.9, 137.0, 135.2, 131.54, 131.47, 129.3, 128.3, 128.1, 127.6, 127.44, 127.36, 127.2, 126.4, 121.8, 65.2, 54.8, 37.8.

IR (ATR): 3315, 3283, 3068, 3029, 2932, 1725, 1687, 1589, 1544, 1515, 1379, 1357, 1264, 1240, 1185 cm^{-1}.

HRMS (ESI) [M+Na]$^+$ m/z calculated for $C_{29}H_{23}N_3NaO_5$: 516.1535, found: 516.1530.

N-[(1R)-isobutyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*D*)Leu-NH-Napht (4)



Formula: $C_{26}H_{25}N_3O_5$ **Molecular weight:** 459.49 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

Melting Point: 164-166°C $[\alpha]_D^{20}$: +17.7° (0.067 g.mL^{-1} in DMSO)

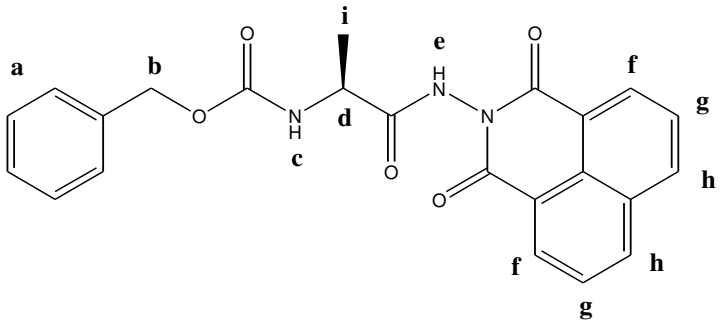
^{1}H-NMR (300.1 MHz, DMSO): δ = 10.89 (s, 1H, He), 8.55-8.50 (m, 4H, Hf + Hh), 7.93-7.88 (m, 2H, Hg), 7.62 (d, 1H, J = 8.9 Hz, Hc), 7.44-7.29 (m, 5H, Ha), 5.08 (d, 2H, J = 1.9 Hz, Hb), 4.51-4.43 (m, 1H, Hd), 1.84-1.59 (m, 3H, Hi + Hj), 0.97-0.94 (m, 6H, Hk).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, DMSO): δ = 171.4, 161.6, 161.4, 155.9, 137.0, 135.1, 131.5, 131.4, 128.3, 127.8, 127.7, 127.4, 127.2, 121.7, 65.5, 51.6, 41.1, 24.2, 23.1, 21.5.

IR (ATR): 3277, 3067, 3031, 2959, 2927, 1723, 1678.83, 1590, 1546, 1530, 1377, 1358, 1260, 1237, 1191 cm^{-1}.

HRMS (ESI) [M+Na]$^+$ m/z calculated for $C_{26}H_{25}N_3NaO_5$: 482.1692, found: 482.1686.

N-[(1S)-methyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-Ala-NH-Napht (5)



Formula: $C_{23}H_{19}N_3O_5$ **Molecular weight:** 417.41 g.mol^{-1} **Aspect:** light brown solid

Melting Point: 124-126°C $[\alpha]_D^{20}$: -25.8° (0.057 g.mL^{-1} in DMSO)

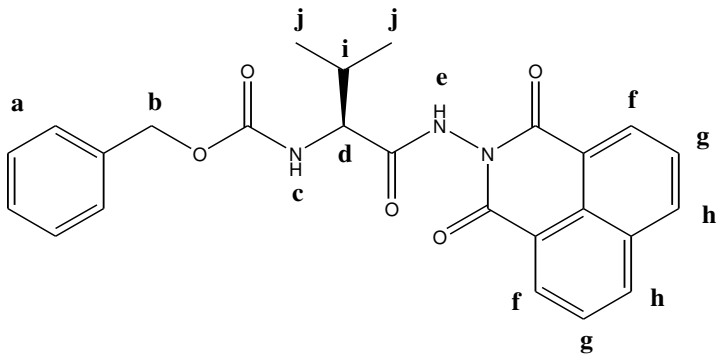
^{1}H NMR (300.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 10.81 (s, 1H, He), 8.53-8.46 (m, 4H, Hf + Hh), 7.91-7.86 (m, 2H, Hg), 7.66 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Hc), 7.38-7.28 (m, 5H, Ha), 5.12-5.02 (m, 2H, Hb), 4.50-4.45 (m, 1H, Hd), 1.45 (d, 3H, J = 7.6 Hz, Hi).

^{13}C NMR (75.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = 171.6, 161.6, 161.4, 155.6, 137.0, 135.0, 131.5, 131.4, 128.3, 127.8, 127.4, 127.1, 121.7, 65.5, 48.7, 18.6.

IR (ATR): 3277, 3248, 3212, 3067, 3029, 2988, 2939, 1725, 1694, 1674, 1589, 1546, 1452, 1376, 1360, 1307, 1261, 1235, 1215, 1185 cm^{-1}.

HRMS (ESI) $[M+Na]^+$ m/z calculated for $C_{23}H_{19}N_3NaO_5$: 440.1222, found: 440.1217.

N-[(1S)-isopropyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-Val-NH-Napht (6)



Formula: $C_{25}H_{23}N_3O_5$ **Molecular weight:** 445.47 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

Melting Point: 178-180°C $[\alpha]_D^{20}$: -17.4° (0.067 g.mL^{-1} in DMSO)

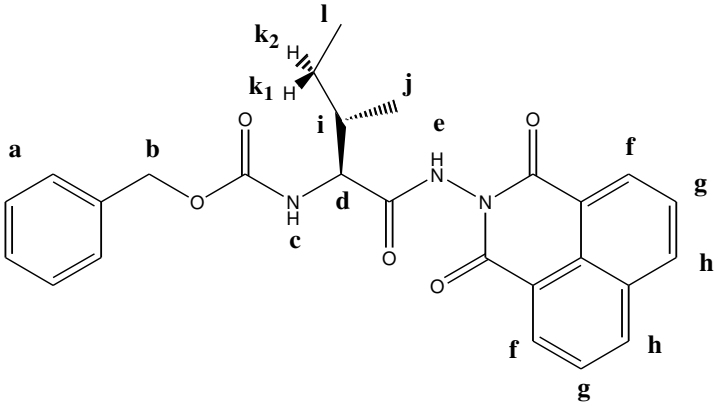
^{1}H-NMR (300.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 10.88 (s, 1H, He), 8.56-8.52 (m, 4H, Hf + Hh), 7.95-7.90 (m, 2H, Hg), 7.48-7.32 (m, 6H, Ha + Hc), 5.10 (s, 2H, Hb), 4.31-4.26 (m, 1H, Hd), 2.19-2.12 (m, 1H, Hi), 1.07-0.98 (m, 6H, Hj).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = 169.9, 161.5, 161.4, 156.1, 137.0, 135.1, 131.4, 128.3, 127.7, 127.6, 127.4, 127.2, 121.7, 65.4, 58.6, 30.8, 19.1, 17.9.

IR (ATR): 3292, 3246, 3221, 3055, 3036, 2965, 1730, 1687, 1672, 1591, 1535, 1370, 1350, 1287, 1235, 1196 cm^{-1}.

HRMS (ESI) [M+Na]$^+$ m/z calculated for $C_{25}H_{23}N_3NaO_5$: 468.1535, found: 468.1530.

N-[(1S)-[(1S)-methyl]-propyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-Ile-NH-Napht (7)



Formula: $C_{26}H_{25}N_3O_5$ **Molecular weight:** 459.49 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

Melting Point: 170-172°C $[\alpha]_D^{20}$: -23.7° (0.067 g.mL^{-1} in DMSO)

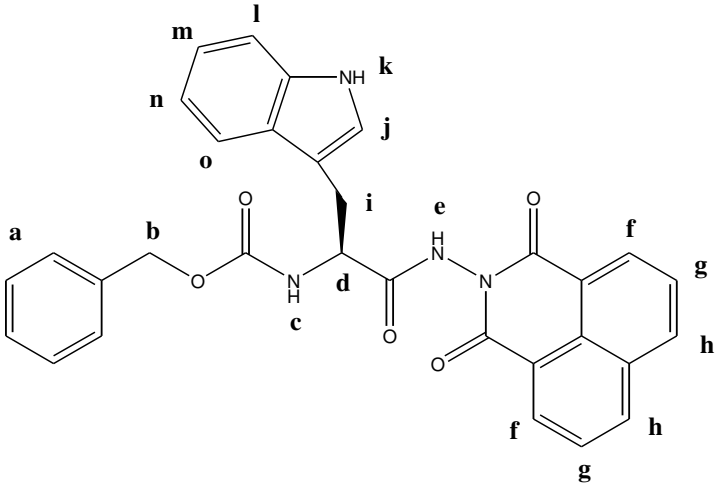
^{1}H-NMR (300.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 10.89 (s, 1H, He), 8.55-8.50 (m, 4H, Hf + Hh), 7.94-7.88 (m, 2H, Hg), 7.49 (d, 1H, J = 9.0 Hz, Hc) , 7.42-7.30 (m, 5H, Ha), 5.10 (s, 2H, Hb), 4.34-4.28 (m, 1H, Hd), 1.94-1.85 (m, 1H, Hk_1), 1.63-1.56 (m, 1H, Hk_2), 1.32-1.17 (m, 1H, Hi), 1.06 (d, 3H, J = 6.8 Hz, Hj), 0.89 (t, 3H, J = 7.4 Hz, Hl).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = 170.0, 161.5, 161.4, 156.0, 137.1, 135.1, 131,5, 131.44, 131.41, 128.3, 127.7, 127.6, 127.4, 127.2, 121.7, 65.4, 57.7, 36.9, 24.2, 15.2, 11.0.

IR (ATR): 3281, 3244, 3216, 3038, 2967, 1730, 1690, 1671, 1591, 1539, 1374, 1354, 1277, 1252, 1232, 1196 cm^{-1}.

HRMS (ESI) $[M+Na]^+$ m/z calculated for $C_{26}H_{25}N_3NaO_5$: 482.1692, found: 482.1686.

N-[(1S)-(1*H*-Indol-3-ylmethyl)-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1*H*-benz[de]isoquinolin-2(3*H*)-yl)amino]-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-Trp-NH-Napht (8)



Formula: $C_{31}H_{24}N_4O_5$ **Molecular weight:** 532.55 g.mol^{-1} **Aspect:** yellow solid

Melting Point: 184-186°C $[\alpha]_D^{20}$: -42.3° (0.067 g.mL^{-1} in DMSO)

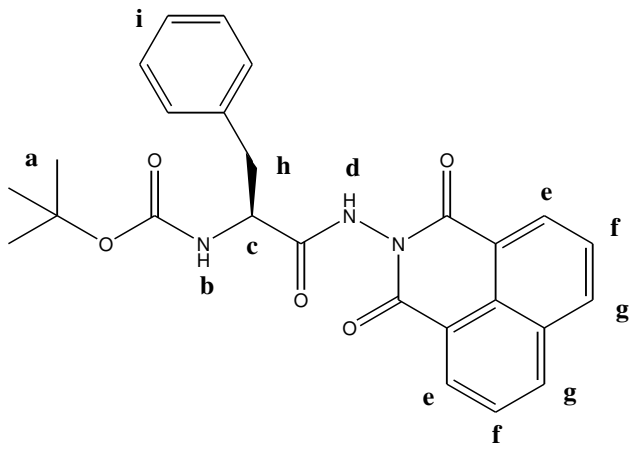
^{1}H-NMR (300.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 11.11 (s, 1H, He), 10.86 (s, 1H, Hk), 8.59-8.53 (m, 4H, Hf + Hh), 7.96-7.91 (m, 2H, Hg), 7.78 (d, 1H, J = 7.7 Hz, Hl), 7.60 (d, 1H, J = 9.0 Hz, Hc), 7.39-7.02 (m, 9H, Ha + Hj + Hm + Hn + Ho), 4.97 (s, 2H, Hb), 4.72-4.67 (m, 1H, Hd), 3.44-3.39 (m, 1H, Hi), 3.12-3.04 (m, 1H, Hi).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = 171.1, 161.6, 161.5, 155.8, 136.9, 136.1, 135.1, 131.5, 131.4, 128.2, 127.6, 127.4, 127.2, 124.0, 121.7, 120.8, 118.5, 118.2, 111.3, 109.9, 65.2, 54.1, 28.2.

IR (ATR): 3405, 3281, 3054, 3031, 1727, 1695, 1673, 1590, 1536, 1517, 1457, 1435, 1372, 1358, 1267,1254, 1232, 1188 cm^{-1}.

HRMS (ESI) [M+Na]$^+$ m/z calculated for $C_{31}H_{24}N_4NaO_5$: 555.1644, found: 555.1639.

N-[(1S)-benzyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid tert-butylester: Boc-Phe-NH-Napht (9)



Formula: $C_{26}H_{25}N_3O_5$ **Molecular weight:** 459.49 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

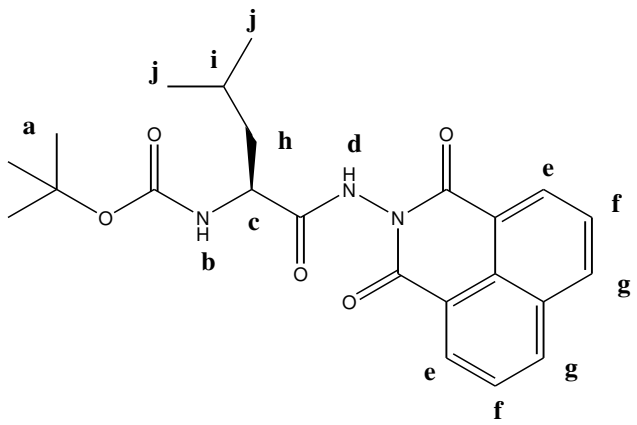
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.79 (s, 1H, Hd), 8.57 (br, 2H, He), 8.22 (d, 2H, J = 8.2 Hz, Hg), 7.73 (br, 2H, Hf), 7.37-7.22 (m, 5H, Hi), 5.22 (d, 2H, J = 7.6 Hz, Hb), 4.76 (br, 1H, Hc), 3.40-3.12 (m, 2H, Hh), 1.42 (s, 9H, Ha).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 171.3, 162.6 (2C), 156.8, 137.2, 135.4, 132.7, 132.5, 130.3, 129.3, 128.8, 127.7 (2C), 123.0, 81.6, 55.0, 38.2, 28.9.

IR (ATR): 3347, 3213, 3023, 2982, 1737, 1726, 1693, 1675, 1590, 1514, 1499, 1454, 1439, 1392, 1371, 1359, 1293, 1265, 1252, 1236, 1197, 1185, 1165 cm^{-1}.

ESI-HRMS [M+Na]$^+$ m/z calculated for $C_{26}H_{25}N_3NaO_5$: 482.1692, found: 482.1686.

N-[(1S)-isobutyl-2-oxo-2[(1,3-dioxo-1H-benz[de]isoquinolin-2(3H)-yl)amino]ethyl]-carbamic acid tert-butylester: Boc-Leu-NH-Napht (10)



Formula: $C_{23}H_{27}N_3O_5$ **Molecular weight:** 425.48 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.78 (s, 1H, Hd), 8.65 (br, 2H, He), 8.24 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Hg), 7.83-7.72 (m, 2H, Hf), 5.0 (d, 1H, J = 8.5 Hz, Hb), 4.48 (br, 1H, Hc), 1.93-1.85 (m, 2H, Hh), 1.68-1.51 (m, 10H, Ha + Hi), 1.04-0.99 (m, 6H, Hj).

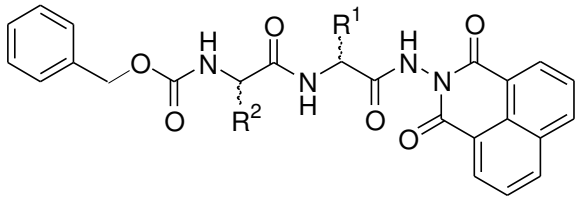
^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 171.8, 162.1, 162.0, 156.4, 135.5, 134.7, 133.5, 131.9, 131.8, 128.1, 127.6, 127.0, 122.4, 118.9, 80.6, 51.4, 40.5, 28.5, 24.8, 23.2, 22.2.

IR (ATR): 3335, 3213, 3023, 1777, 1733, 1698, 1673, 1653, 1621, 1589, 1559, 1541, 1516, 1494, 1474, 1457, 1437, 1393, 1370, 1313, 1291, 1256, 1236, 1187, 1167, 1124 cm^{-1}.

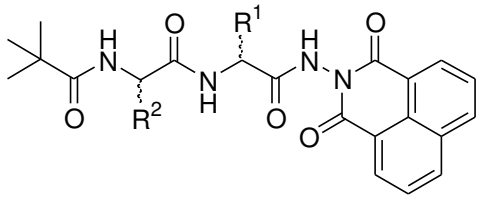
ESI-HRMS $[M+Na]^+$ m/z calculated for $C_{23}H_{27}N_3Na_1O_5$: 448.1848, found: 448.1830.

Synthesis of di- and tripeptides derivatives

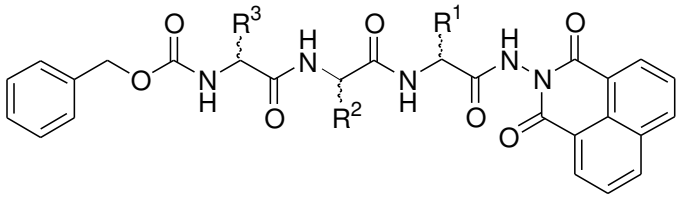
Z-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht



Boc-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht



Z-Xaa$_3$-Xaa$_2$-Xaa$_1$-NH-Napht



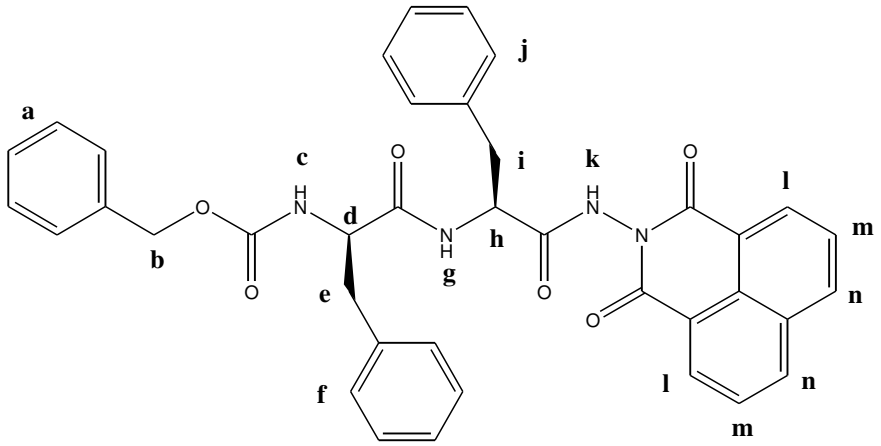
General procedure for P-(Xaa$_i$)$_n$-NH-Napht synthesis,

P = Z or Boc, n = 2 or 3 and i = 1 to n.

***N*-terminal Boc deprotection and coupling reaction using EDC/HOBt method**

Boc-(Xaa$_i$)$_n$-NH-Napht (1 eq.) was dissolved in a solution of TFA (30 eq.) in DCM (1:1, v/v). The resulting mixture was stirred at room temperature for 2h. Next, the quantitative reaction was dried under reduced pressure to give (CF_3-COO^-, $^+H_2$-(Xaa$_i$)$_n$-NH-Napht). The latter product (1 eq.) was dissolved in DCM. In the resulting stirred mixture, EDC (1.2 eq.), HOBt (1.2 eq.), DIEA (2.5 eq.) and then, P-Xaa$_n$-OH (1 eq.) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The reaction was washed successively with HCl 1N, $NaHCO_3$ sat. (x2), NaCl sat. (x2). The organic layer was dried over $MgSO_4$, concentrated to dryness and purified by column chromatography.

[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-2-phenyl-ethylcarbamoyl]-2-phenyl-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*D*)Phe-(*L*)Phe-NH-Napht (11)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 640.68 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

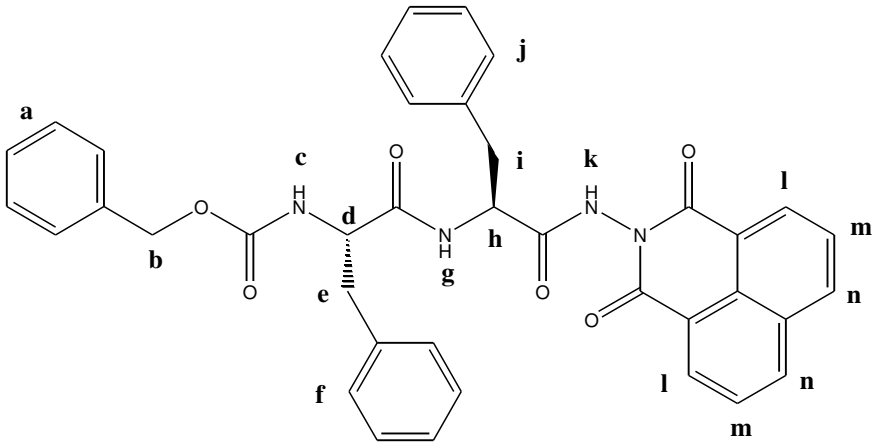
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ **=** 9.13 (s, 1H, Hk), 8.62-8.47 (m, 2H, Hl), 8.24-8.21 (m, 2H, Hn), 7.72-7.70 (m, 2H, Hm), 7.39-7.10 (m, 15H, Ha + Hf + Hj), 6.93 (s, 1H, Hg), 5.59 (d, 1H, J = 7.2 Hz, Hc), 5.14-5.12 (m, 1H, Hh), 4.99 (s, 2H, Hb), 4.47-4.40 (m, 1H, Hd), 3.24-2.94 (m, 4H, He + Hi).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 172.6, 170.6, 162.3 (2C), 157.1, 137.0, 136.9, 136.7, 135.3, 132.7, 132.4, 130.2, 130.0, 129.3, 129.1, 128.7, 128.6, 127.7, 123.0, 67.9, 57.3, 53.4, 38.5, 37.1.

IR (ATR): 3268, 3064, 3031, 1729, 1693, 1657, 1651, 1632, 1589, 1546, 1537, 1530, 1513, 1496, 1453, 1441, 1378, 1359, 1271, 1260, 1236, 1196, 1182 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 639.15 $[M-H]^-$.

[(1S)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-2-phenyl-ethylcarbamoyl] -2-phenyl-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*L*)Phe-(*L*)Phe-NH-Napht (12)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 640.68 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

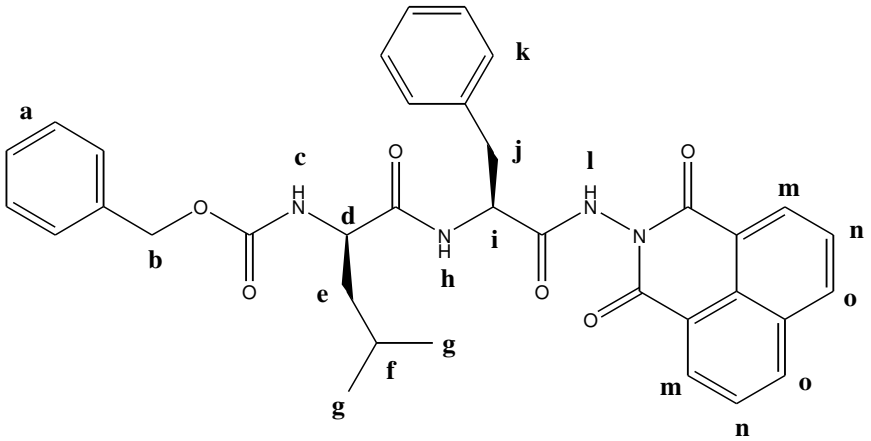
^{1}H-NMR (300.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 11.10 (s, 1H, Hk), 8.57-8.54 (m, 4H, Hl + Hn), 8.29 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Hg), 7.96-7.91 (m, 2H, Hm), 7.41-7.09 (m, 16H, Ha + Hc + Hf + Hj), 4.97-4.92 (m, 3H, Hb + Hh), 4.29 (m, 1H, Hd), 3.31-2.64 (m, 4H, He + Hi).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = 171.4, 170.3, 161.6, 161.5, 155.6, 138.0, 137.3, 137.0, 135.1, 131.5, 129.4, 129.2, 128.2, 128.1, 128.0, 127.6, 127.4, 127.3, 126.4, 126.2, 121.7, 65.1, 56.0, 53.3, 52.3, 38.7, 38.1, 37.6.

IR (ATR): 3300, 3260, 3065, 2975, 1728, 1704, 1693, 1675, 1660, 1590, 1544, 1521, 1498, 1454, 1438, 1377, 1350, 1319, 1303, 1282, 1266, 1237, 1206, 1184 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 639.10 [M-H]$^-$.

[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-2-phenyl-ethylcarbamoyl] -3-methyl-butyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*D*)Leu-(*L*)Phe-NH-Napht (13)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 606.67 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

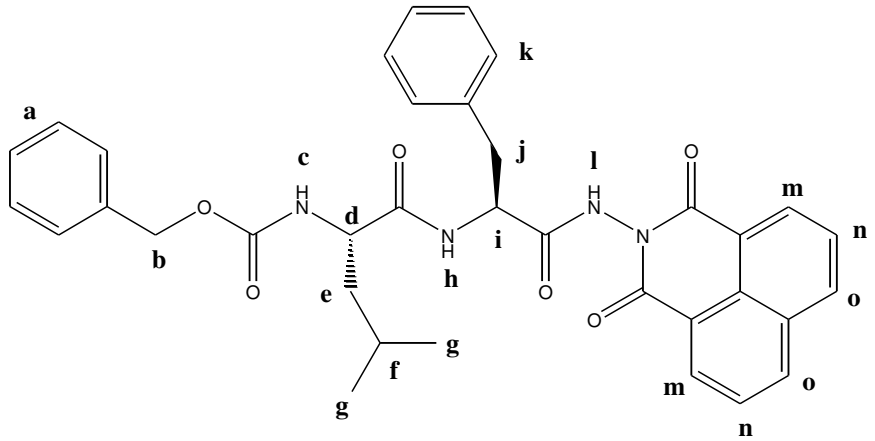
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.16 (s, 1H, Hl), 8.59-8.50 (m, 2H, Hm), 8.22 (d, 2H, J = 8.1 Hz, Ho), 7.74-7.70 (m, 2H, Hn), 7.34-7.23 (m, 10H, Ha + Hk), 6.73 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Hh), 5.29 (d, 1H, J = 7.5 Hz, Hc), 5.12-5.01 (m, 3H, Hb + Hi), 4.11-4.08 (m, 1H, Hd), 3.45-3.10 (m, 2H, Hj), 1.66-1.40 (m, 3H, He + Hf), 0.84-0.80 (m, 6H, Hg).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.8, 171.0, 162.3 (2C), 157.3, 137.3, 136.8, 135.1, 132.5, 130.1, 129.1, 129.0, 128.5, 127.4, 122.9, 68.0, 54.5, 53.5, 41.6, 37.5, 25.1, 23.2, 22.9.

IR (ATR): 3270, 3038, 2957, 1732, 1713, 1694, 1651, 1590, 1558, 1538, 1521, 1509, 1494, 1472, 1456, 1376,1261, 1236, 1186 1155 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 605.10 [M-H]$^-$.

[(1S)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-2-phenyl-ethylcarbamoyl] -3-methyl-butyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*L*)Leu-(*L*)Phe-NH-Napht (14)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 606.67 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

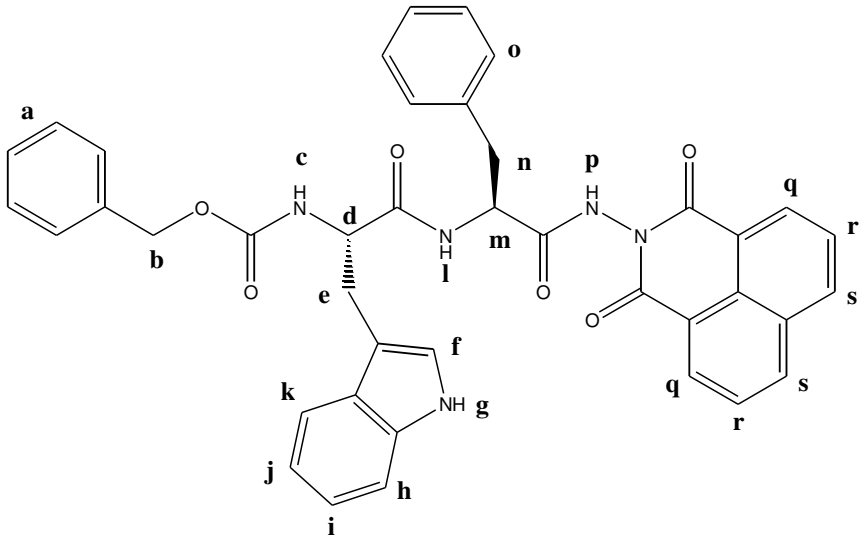
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.86 (s, 1H, Hl), 8.62-8.54 (m, 2H, Hm), 8.25-8.22 (m, 2H, Ho), 7.75 (br, 2H, Hn), 7.31-7.18 (m, 10H, Ha + Hk), 6.73 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Hh), 5.11-5.05 (m, 4H, Hb + Hc + Hi), 4.19-4.17 (m, 1H, Hd), 3.41-3.13 (m, 2H, Hj), 1.65-1.38 (m, 3H, He + Hf), 0.92-0.87 (m, 6H, Hg).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 171.5, 170.7, 162.0 (2C),155.5, 137.1, 136.8, 135.3, 132.8, 132.4, 130.2, 129.3, 129.2, 128.9, 127.6, 123.0, 68.0, 54.7, 53.5, 41.5, 37.6, 25.3, 23.5, 22.5.

IR (ATR): 3291, 3248, 3060, 3031, 2959, 1734, 1692, 1657, 1591, 1544, 1535, 1513, 1502, 1453, 1377, 1356, 1283, 1247, 1235, 1182, 1155 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 605.10 [M-H]$^-$.

[(1S)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-2-phenyl-ethylcarbamoyl]-2-(1*H*-indol-3-yl)-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*L*)Trp-(*L*)Phe-NH-Napht (15)



.

Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 679.72 g.mol^{-1} **Aspect:** heavy yellow solid

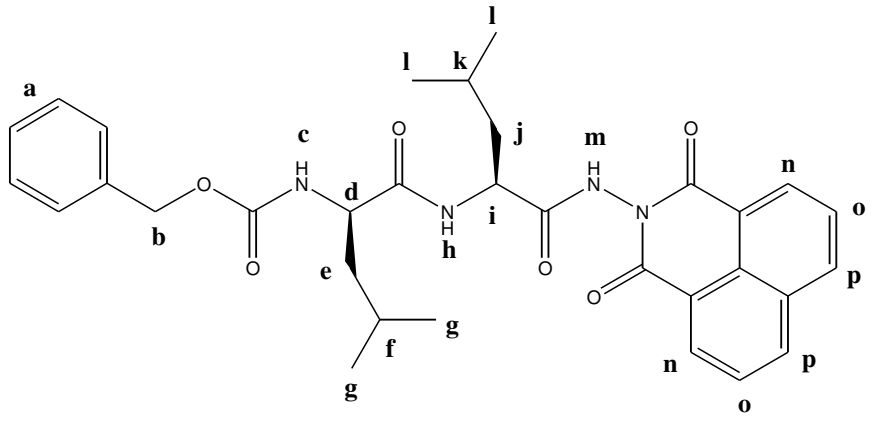
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.09 (s, 1H, Hp), 10.76 (s, 1H, Hg), 8.60-8.55 (m, 2H, Hq+Hs), 8.26 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Hl), 7.97-7.92 (m, 2H, Hr), 7.61-6.96 (m, 16H, Ha + Hc + Hf + Hk + Hh + Hi + Hj + Hk + Ho), 5.00-4.92 (m, 3H, Hb + Hm), 4.32 (m, 1H, Hd), 3.30-2.79 (m, 4H, He + Hn).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 172.8, 171.5, 162.8, 162.7, 156.7, 138.5, 138.1, 137.2, 136.3, 132.7, 130.6, 129.4, 129.2, 128.6, 128.5, 127.5, 124.8, 122.9, 121.9, 119.6, 119.3, 112.4, 111.3, 66.4, 56.7, 53.4, 39.3, 29.1.

IR (ATR): 3401, 3283, 3029, 2974, 2848, 2720, 2488, 1729, 1692, 1650, 1591, 1545, 1536, 1499, 1463, 1454, 1437, 1401, 1377, 1357, 1335, 1285, 1264, 1238, 1199, 1188, 1157 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 678.05 $[M-H]^-$.

[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-3-methyl-butylcarbamoyl] -3-methyl-butyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*D*)Leu-(*L*)Leu-NH-Napht (16)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 572.65 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

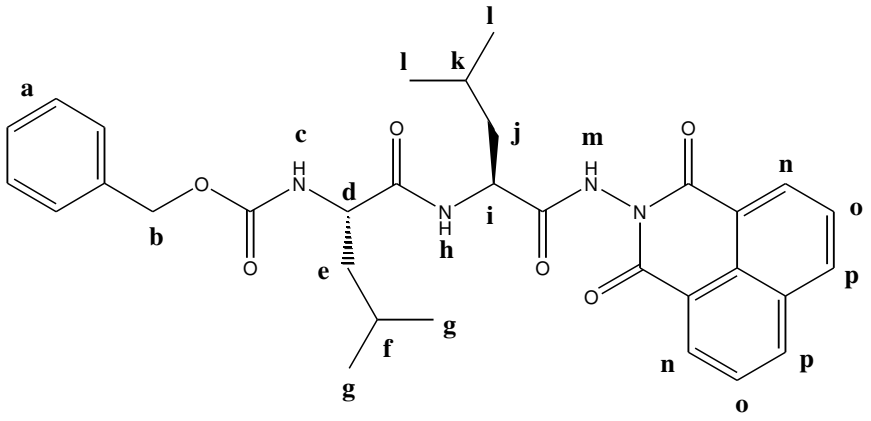
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.35 (s, 1H, Hm), 8.54-8.35 (dd, 2H, J = 50.9 Hz, J = 6.8 Hz, Hn), 8.15 (br, 2H, Hp), 7.72-7.56 (m, 2H, Ho), 7.27-7.21 (m, 5H, Ha), 6.89 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Hh), 5.66 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Hc), 5.10-5.04 (m, 2H, Hb), 4.91-4.88 (m, 1H, Hi), 4.31 (br, 1H, Hd), 1.94-1.58 (m, 6H, He + Hf + Hj + Hk), 1.03-0.86 (m, 12H, Hg + Hl).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.2, 170.9, 161.9, 156.6, 136.3, 134.6, 132.0, 131.84, 131.77, 128.6, 128.2, 128.0, 127.0, 126.9, 122.4, 67.2, 53.9, 50.5, 41.2, 40.0, 24.9, 24.8, 23.1, 23.0, 22.2, 22.0.

IR (ATR): 3241, 2965, 2873, 1733, 1700, 1677, 1653, 1591, 1573, 1558, 1539, 1518, 1494, 1471, 1457, 1436, 1370, 1297, 1264, 1237, 1200, 1185, 1155 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 571.10 $[M-H]^-$.

[(1S)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-3-methyl-butylcarbamoyl] -3-methyl-butyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*L*)Leu-(*L*)Leu-NH-Napht (17)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 572.65 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

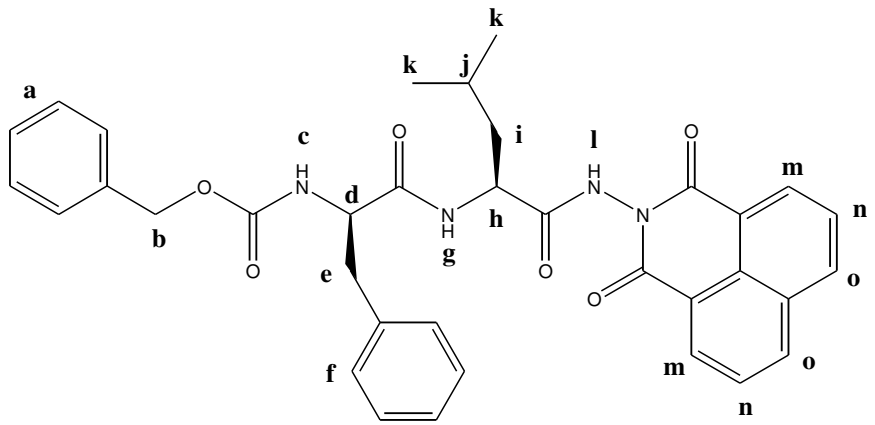
^{1}H-NMR (300.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 10.96 (s, 1H, Hm), 8.53-8.48 (m, 4H, Hn + Hp), 8.02 (d, 1H, J = 8.7 Hz, Hh), 7.91-7.86 (m, 2H, Ho), 7.43 (d, 1H, J = 8.6 Hz, Hc), 7.34-7.26 (m, 5H, Ha), 5.04 (s, 2H, Hb), 4.77-4.76 (m, 1H, Hi), 4.14-4.13 (m, 1H, Hd), 1.68-1.47 (m, 6H, He + Hf + Hj + Hk), 0.98-0.86 (m, 12H, Hg + Hl).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = 172.1, 171.0, 161.6, 161.3, 155.9, 137.1, 135.1, 131.5, 131.4, 128.2, 127.6, 127.5, 127.4, 127.1, 121.7, 65.3, 53.1, 49.2, 41.6, 40.8, 40.3, 24.2, 24.0, 23.0, 21.7, 21.4.

IR (ATR): 3261, 2963, 2873, 1731, 1699, 1686, 1656, 1589, 1558, 1539, 1521, 1510, 1472, 1456, 1437, 1374, 1344, 1263, 1236, 1186, 1155 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 571.05 [M-H]$^-$.

[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-3-methyl-butylcarbamoyl] -2-phenyl-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*D*)Phe-(*L*)Leu-NH-Napht (18)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 606.67 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

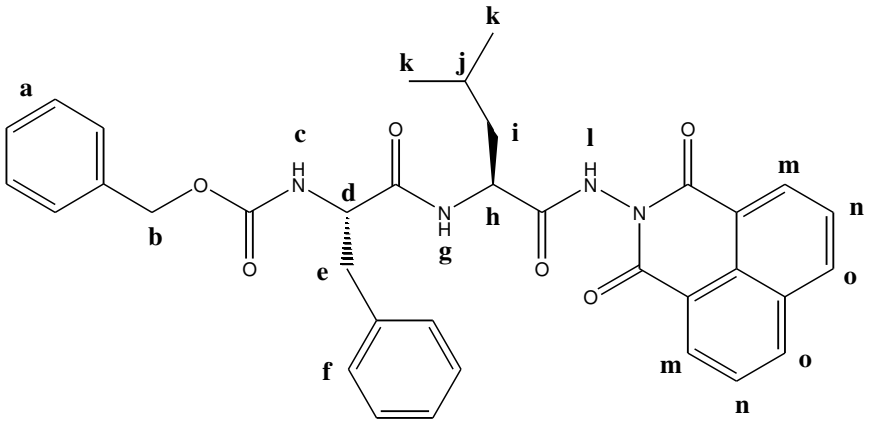
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.05 (s, 1H, Hl), 8.52 (dd, 2H, J = 44.0 Hz, J = 6.9 Hz, Hm), 8.21 (d, 2H, J = 8.1 Hz, Ho), 7.74-7.67 (m, 2H, Hn) 7.30-7.20 (m, 10H, Ha + Hf), 6.44 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 5.56 (d, 1H, J = 7.5 Hz, Hc), 5.03 (s, 2H, Hb), 4.78-4.76 (m, 1H, Hh), 4.48-4.46 (m, 1H, Hd), 3.21-3.10 (m, 2H, He), 1.81-1.26 (m, 3H, Hi + Hj), 0.91-0.86 (m, 6H, Hk).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 172.6, 171.2, 162.6, 162.4, 157.0, 137.1, 136.7, 135.3, 132.7, 132.6, 132.5, 130.0, 129.5, 129.3, 129.2, 128.8, 128.7, 127.7, 127.2, 127.0, 123.1, 123.0, 104.4, 68.0, 57.8, 57.7, 50.9, 39.8, 38.7, 38.6, 25.1, 23.6, 22.5,10.0, 5.0, 0.7.

IR (ATR): 3280, 3222, 3046, 2957, 1733, 1717, 1696, 1684, 1670, 1646, 1590, 1557, 1538, 1510, 1494, 1472, 1458, 1436, 1393, 1376, 1342, 1261, 1235, 1200, 1185 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 605.10 [M-H]$^-$.

[(1S)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-3-methyl-butylcarbamoyl] -2-phenyl-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*L*)Phe-(*L*)Leu-NH-Napht (19)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 606.67 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

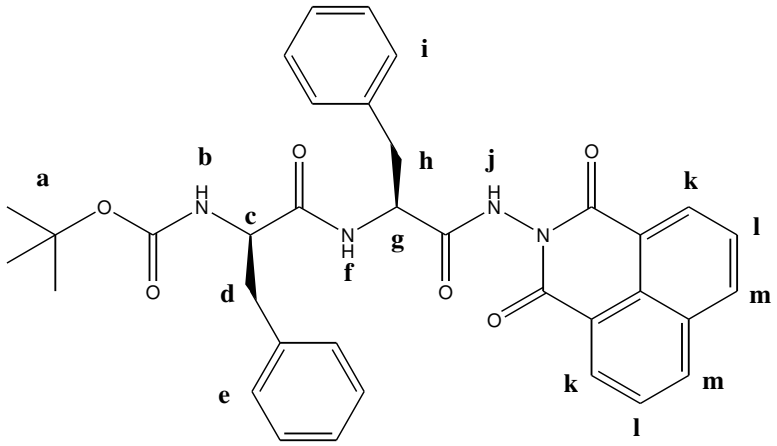
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.68 (s, 1H, Hl), 8.57 (dd, 2H, J = 28.4 Hz, J = 6.7 Hz, Hm), 8.23 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ho), 7.78-7.68 (m, 2H, Hn), 7.32-7.13 (m, 10H, Ha + Hf), 6.43 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Hg), 5.45 (d, 1H, J = 6.0 Hz, Hc), 5.06 (s, 2H, Hb), 4.86-4.80 (m, 1H, Hh), 4.56-4.49 (m, 1H, Hd), 3.25-3.12 (m, 2H, He), 1.90-1.25 (m, 3H, Hi + Hj), 0.95-0.88 (m, 6H, Hk).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 172.4, 171.0, 162.6, 162.4, 157.0, 137.0, 136.7, 135.4, 132.8, 132.6, 132.5, 130.1, 129.6, 129.2, 128.9, 128.8, 127.8, 127.7, 123.1, 123.0, 68.0, 57.3, 51.0, 40.3, 38.8, 30.4, 25.3, 23.6, 22.6, 0.7.

IR (ATR): 3269, 2952, 1733, 1715, 1696, 1672, 1648, 1558, 1539, 1521, 1509, 1494, 1455, 1393, 1373, 1264, 1233, 1198, 1185 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 605.10 $[M-H]^-$.

[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-2-phenyl-ethylcarbamoyl]-2-phenyl-ethyl]-carbamic acid tert-butylester: Boc-(*D*)Phe-(*L*)Phe-NH-Napht (20a)



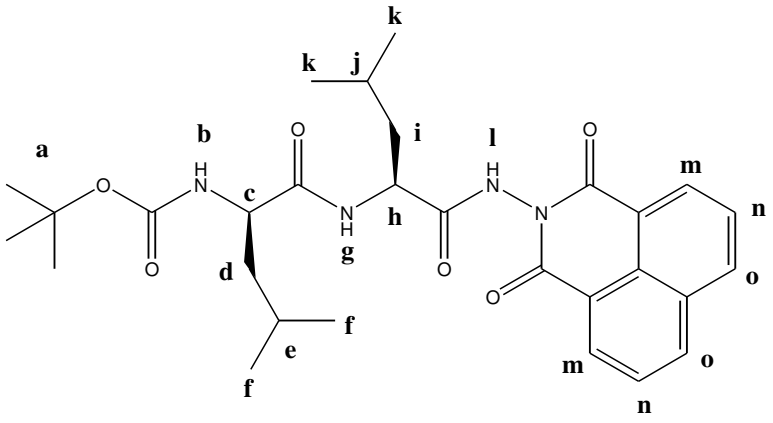
Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 606.67 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

^{1}H-NMR (300.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 11.05 (s, 1H, Hj), 8.58-8.51 (m, 5H, Hf + Hk + Hm), 7.94-7.89 (m, 2H, Hl), 7.40-7.04 (m, 10H, He + Hi), 6.57-6.55 (m, 1H, Hb), 5.00-4.90 (m, 1H, Hg), 4.23-4.18 (m, 1H, Hc), 3.37-3.30. (m, 1H, Hh), 2.98-2.91 (m, 1H, Hh), 2.66-2.63 (m, 1H, Hd), 2.46-2.43 (m, 1H, Hd), 1.33-1.17 (m, 9H, Ha).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = 171.2, 170.3, 161.5, 161.4, 154.9, 137.9, 137.3, 135.0, 131.5, 131.4, 129.3, 129.1, 127.9, 127.7, 127.3, 127.2, 126.3, 125.9, 121.7, 55.1, 52.2, 28.0.

IR (ATR): 3310, 3235, 3021, 2923, 2849, 1732, 1695, 1678, 1664, 1591, 1544, 1527, 1515, 1498, 1455, 1438, 1391, 1378, 1367, 1340, 1287, 1261, 1237, 1216, 1186, 1177, 1166 cm^{-1}.

[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-3-methyl-butylcarbamoyl]-3-methyl-butyl]-carbamic acid tert-butylester: Boc-(*D*)Leu-(*L*)Leu-NH-Napht (21a)



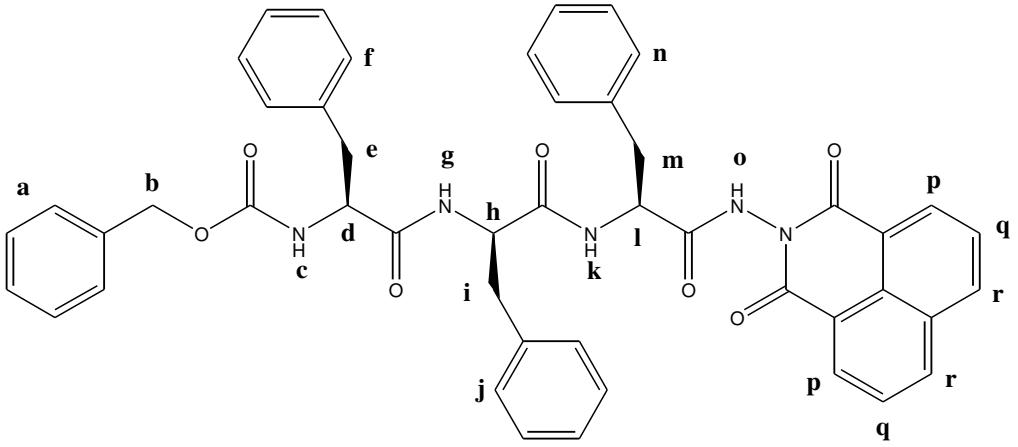
Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 538.64 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.18 (s, 1H, Hl), 8.57 (dd, 2H, J = 27.0 Hz, J = 6.9 Hz, Hm), 8.23 (d, 2H, Ho), 7.78-7.70 (m, 2H, Hn), 6.74 (d, 1H, J = 7.5 Hz, Hg), 5.05 (d, 1H, J = 7.5 Hz, Hb), 4.87-4.81 (m, 1H, Hh), 4.22-4.14 (m, 1H, Hc), 1.93-169 (m, 6H, Hd + He + Hi + Hj), 1.39 (s, 9H, Ha), 1.01-0.95 (m, 12H, Hf + Hk).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 174.2, 171.6, 162.6, 162.2, 156.7, 135.1, 132.5, 132.4, 132.2, 128.6, 127.6, 127.4, 122.9, 122.8, 54.2, 50.8, 41.3, 40.3, 28.9, 25.4, 25.3, 23.7, 23.6, 22.6, 22.5.

IR (ATR): 3307, 3225, 3021, 2958, 2894, 1733, 1694, 1650, 1633, 1594, 1559, 1539, 1510, 1472, 1457, 1433, 1383, 1366, 1306, 1274, 1235, 1187, 1160 cm^{-1}.

[(1S)[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-2-phenyl-ethylcarba-moyl]-2-phenyl-ethylcarbamoyl]-2-phenyl-ethyl]-carbamic acid benzylester: Z-(*L*)Phe-(*D*)Phe-(*L*)Phe-NH-Napht (20)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 787.86 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

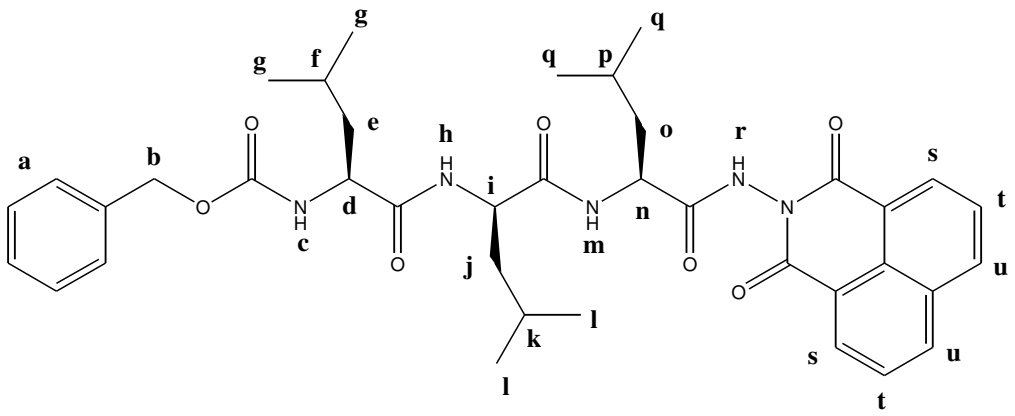
^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.84 (s, 1H, Ho), 8.61-8.47 (m, 2H, Hp), 8.23 (d, 2H, J = 8.1 Hz, Hr), 7.74-7.57 (m, 2H, Hq), 7.36-7.04 (m, 20H, Ha + Hf + Hj + Hn), 6.90 (br, 1H, Hk), 6.71 (d, 1H, J = 8.4 Hz, Hg), 5.73 (d, 1H, J = 7.2 Hz, Hc), 5.09-4.92 (m, 3H, Hb + Hl), 4.66-4.63 (m, 1H, Hh), 4.41-4.39 (m, 1H, Hd), 3.29-2.85 (m, 6H, He + Hi + Hm).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 183.9, 183.6, 183.0, 172.0, 171.9, 171.7, 169.8, 136.6, 136.4, 136.1, 134.9, 132.3, 131.9, 129.5, 129.4, 128.7, 128.6, 128.2, 128.1, 127.1, 126.7, 125.4, 122.4, 122.34, 122.28, 122.2, 67.3, 56.8, 54.5, 53.1, 37.9, 36.6, 36.0, 29.9.

IR (ATR): 3277, 3297, 2851, 1731, 1716, 1692, 1671, 1647, 1592, 1555, 1540, 1522, 1502, 1458, 1380, 1285, 1262, 1236, 1185, 1155 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 786.10 $[M-H]^-$.

[(1S)[(1R)-[(1S)-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ylcarbamoyl)-3-methyl-butyl-carbamoyl]-3-methyl-butylcarbamoyl]-3-methyl-butyl]-carbamic acid benzylester : Z-(*L*)Leu-(*D*)Leu-(*L*)Leu-NH-Napht (21)



Formula: $C_{38}H_{32}N_4O_6$ **Molecular weight:** 685.81 g.mol^{-1} **Aspect:** light yellow solid

^{1}H-NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.08 (s, 1H, Hr), 8.62-8.51 (m, 2H, Hs), 8.24-8.22 (m, 2H, Hu), 7.78-7.59 (m, 2H, Ht), 7.32-7.19 (m, 5H, Ha), 6.96-6.84 (m, 2H, Hi + Hn), 5.78 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Hc), 5.19-5.02 (m, 2H, Hb), 4.79-4.73 (m, 1H, Hn), 4.62-4.59 (m, 1H, Hi), 4.23-4.20 (m, 1H, Hd), 1.94-1,42 (m, 9H, He + Hf + Hj + Hk + Ho + Hp), 1.05-0.82 (m, 18H, Hg + Hl + Hq).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.9, 173.5, 171.3, 162.9, 162.5, 157.3, 136.8, 135.3, 132.6, 132.4, 132.2, 129.1, 128.7, 128.5, 127.6, 122.8, 122.7, 67.7, 54.6, 52.3, 51.4, 41.6, 40.5, 40.0, 25.4, 23.5, 22.6.

IR (ATR): 3272, 3167, 2958, 2921, 1734, 1715, 1696, 1671, 1643, 1622, 1590, 1558, 1540, 1523, 1511, 1493, 1472, 1457, 1436, 1374, 1340, 1263, 1235, 1187 cm^{-1}.

MM-ESI (*m/z*): 684.15 $[M-H]^-$.

Références bibliographiques

[1] Terech, P.; Weiss, R. G., Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. *Chemical Reviews* **1997,** 97, (8), 3133-3160.
[2] Abdallah, D. J.; Weiss, R. G., Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators. *Advanced Materials* **2000,** 12, (17), 1237-1247.
[3] Fages, F.; Vögtle, F.; Žinic, M., Systematic Design of Amide- and Urea-Type Gelators with Tailored Properties. In *Low Molecular Mass Gelator*, Springer Berlin / Heidelberg: 2005; Vol. 256, pp 77-131.
[4] van Esch, J. H.; Feringa, B. L., New Functional Materials Based on Self-Assembling Organogels: From Serendipity towards Design. *Angewandte Chemie International Edition* **2000,** 39, (13), 2263-2266.
[5] Weiss, R. G.; Terech, P., *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*. Springer: Dordrecht, 2006.
[6] Llusar, M.; Sanchez, C., Inorganic and Hybrid Nanofibrous Materials Templated with Organogelators. *Chemistry of Materials* **2008,** 20, (3), 782-820.
[7] Sangeetha, N. M.; Maitra, U., Supramolecular gels: Functions and uses. *Chemical Society Reviews* **2005,** 34, (10), 821-836.
[8] Vintiloiu, A.; Leroux, J.-C., Organogels and their use in drug delivery -- A review. *Journal of Controlled Release* **2008,** 125, (3), 179-192.
[9] Ayabe, M.; Kishida, T.; Fujita, N.; Sada, K.; Shinkai, S., Binary organogelators which show light and temperature responsiveness. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003,** 1, (15), 2744-2747.
[10] J. H. Hafkamp, R.; P. A. Kokke, B.; M. Danke, I.; P. M. Geurts, H.; E. Rowan, A.; C. Feiters, M.; J. M. Nolte, R., Organogel formation and molecular imprinting by functionalized gluconamides and their metal complexes. *Chemical Communications* **1997**, (6), 545-546.
[11] Liang, G.; Yang, Z.; Zhang, R.; Li, L.; Fan, Y.; Kuang, Y.; Gao, Y.; Wang, T.; Lu, W. W.; Xu, B., Supramolecular Hydrogel of a d-Amino Acid Dipeptide for Controlled Drug Release in Vivo. *Langmuir* **2009,** 25, (15), 8419-8422.
[12] Murata, K.; Aoki, M.; Nishi, T.; Ikeda, A.; Shinkai, S., New cholesterol-based gelators with light- and metal-responsive functions. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, (24), 1715-1718.
[13] Piepenbrock, M.-O. M.; Lloyd, G. O.; Clarke, N.; Steed, J. W., Metal- and Anion-Binding Supramolecular Gels. *Chemical Reviews* **2010,** 110, (4), 1960-2004.
[14] de Jong, J. J. D.; Lucas, L. N.; Kellogg, R. M.; van Esch, J. H.; Feringa, B. L., Reversible Optical Transcription of Supramolecular Chirality into Molecular Chirality. *Science* **2004,** 304, (5668), 278-281.
[15] Gunnar, B.; Martinus, C. F.; Roeland, J. M. N.; Karl Heinz, D., A Metal-Carbene Carbohydrate Amphiphile as a Low-Molecular-Mass Organometallic Gelator13. *Angewandte Chemie International Edition* **2003,** 42, (22), 2494-2497.
[16] Pouget, E.; Dujardin, E.; Cavalier, A.; Moreac, A.; Valéry, C.; Marchi-Artzner, V.; Weiss, W.; Renault, A.; Paternostre, M.; Franck, A., Hierarchical architectures by synergy between dynamical template self-assembly and biomineralization. *Nature Materials* **2007,** 6, (6), 434-439.
[17] Placin, F.; Desvergne, J. P.; Cansell, F., Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids. *Journal of Materials Chemistry* **2000,** 10, (9), 2147-2149.
[18] Pierre, A. C.; Pajonk, G. r. M., Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews* **2002,** 102, (11), 4243-4266.

[19] Lloyd, D. J., The Problem of Gel Structure. In *Colloid Chemistry*, Alexander, J., Ed. The Chemical Catalog Co.: New York, 1926; Vol. 1, pp 767-782.
[20] Flory, P. J., Introductory lecture. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1974,** 57, 7-18.
[21] Winter, H. H., The Critical Gel The Universal Material State between Liquid and Solid. In *99 NATO ASI Meeting*, Les Houches, France, 2000.
[22] Pierre, A. C., *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic: Boston, 1998.
[23] Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press: New York, 1990.
[24] Ebelmen, M., *Ann. Chim. Phys.* **1846,** 16, 129.
[25] Ebelmen, M., *C. R. Acad. Sci.* **1847,** 25, 854.
[26] Estroff, L. A.; Hamilton, A. D., Water Gelation by Small Organic Molecules. *Chemical Reviews* **2004,** 104, (3), 1201-1218.
[27] Zhang, X.; Huang, J.; Chang, P. R.; Li, J.; Chen, Y.; Wang, D.; Yu, J.; Chen, J., Structure and properties of polysaccharide nanocrystal-doped supramolecular hydrogels based on Cyclodextrin inclusion. *Polymer* **2010,** 51, (19), 4398-4407.
[28] Lee, K. Y.; Mooney, D. J., Hydrogels for Tissue Engineering. *Chemical Reviews* **2001,** 101, (7), 1869-1880.
[29] Zheng, J. N.; Xie, H. G.; Yu, W. T.; Liu, X. D.; Xie, W. Y.; Zhu, J.; Ma, X. J., Chitosan-g-MPEG-Modified Alginate/Chitosan Hydrogel Microcapsules: A Quantitative Study of the Effect of Polymer Architecture on the Resistance to Protein Adsorption. *Langmuir* **2010,** 26, (22), 17156-17164.
[30] Lee, F.; Chung, J. E.; Kurisawa, M., An injectable hyaluronic acid-tyramine hydrogel system for protein delivery. *J. Controlled Release* **2009,** 134, (3), 186-193.
[31] Choi, D. H.; Park, C. H.; Kim, I. H.; Chun, H. J.; Park, K.; Han, D. K., Fabrication of core-shell microcapsules using PLGA and alginate for dual growth factor delivery system. *J. Controlled Release* **2010,** 147, (2), 193-201.
[32] Lv, S.; Liu, L.; Yang, W., Preparation of soft hydrogel nanoparticles with PNIPAm hair and characterization of their temperature-induced aggregation. *Langmuir* **2009,** 26, (3), 2076-2082.
[33] Bergeret-Galley, C.; Latouche, X.; Illouz, Y.-G., The Value of a New Filler Material in Corrective and Cosmetic Surgery: DermaLive and DermaDeep. *Aesthetic Plastic Surgery* **2001,** 25, (4), 249-255.
[34] Alvord, L.; Court, J.; Davis, T.; Morgan, C. F.; Schindhelm, K.; Vogt, J.; Winterton, L., Oxygen Permeability of a New Type of High Dk Soft Contact Lens Material. *Optometry & Vision Science* **1998,** 75, (1), 30-36.
[35] Sagle, A. C.; Ju, H.; Freeman, B. D.; Sharma, M. M., PEG-based hydrogel membrane coatings. *Polymer* **2009,** 50, (3), 756-766.
[36] Sekine, S.; Ido, Y.; Miyake, T.; Nagamine, K.; Nishizawa, M., Conducting Polymer Electrodes Printed on Hydrogel. *J. Am. Chem. Soc.* **2010,** 132, (38), 13174-13175.
[37] Sanchez, C.; Ribot, F., Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized via Sol-Gel Chemistry. *New Journal of Chemistry* **1994,** 18, (10), 1007-1047.
[38] Abdallah, D. J.; Weiss, R. G., n-Alkanes Gel n-Alkanes (and Many Other Organic Liquids). *Langmuir* **2000,** 16, (2), 352-355.
[39] Abdallah, D. J.; Sirchio, S. A.; Weiss, R. G., Hexatriacontane Organogels. The First Determination of the Conformation and Molecular Packing of a Low-Molecular-Mass Organogelator in Its Gelled State. *Langmuir* **2000,** 16, (20), 7558-7561.
[40] Prasad, A.; Marand, H.; Bheda, M.; Gibson, H. W., Thermoreversible gelation of 60-crown-20 macrocycles. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1991,** 32, (3), 469.

[41] Brotin, T.; Utermöhlen, R.; Fages, F.; Bouas-Laurent, H.; Desvergne, J. P., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 416.
[42] Pozzo, J. L.; Desvergne, J. P.; Clavier, G. M.; Bouas-Laurent, H.; Jones, P. G.; Perlstein, J., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction 2* **2001**, 824.
[43] Placin, F.; Desvergne, J.-P.; Belin, C.; Buffeteau, T.; Desbat, B.; Ducasse, L.; Lassègues, J.-C., Molecular Arrangement in the Gel Fibers of 2,3-Didecyloxyanthracene (DDOA): A Spectroscopic and Theoretical Approach. *Langmuir* **2003,** 19, (11), 4563-4572.
[44] Thomas, P.; Sibi, M., *Comptes Rendus* **1926,** 183, 282.
[45] Beginn, U.; Keinath, S.; Möller, M., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998,** 199, 2379.
[46] Ilzhoefer, J. R.; Spontak, R. J., Effect of Polymer Composition on the Morphology of Self-Assembled Dibenzylidene Sorbitol. *Langmuir* **1995,** 11, (9), 3288-3291.
[47] Watase, M.; Nakatani, Y.; Itagaki, H., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999,** 103, (2366).
[48] van Nostrum, C. F.; Picken, S. J.; Schouten, A.-J.; Nolte, R. J. M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics. *Journal of the American Chemical Society* **1995,** 117, (40), 9957-9965.
[49] Liu, Q.; Wang, Y.; Li, W.; Wu, L., Structural Characterization and Chemical Response of a Ag-Coordinated Supramolecular Gel. *Langmuir* **2007,** 23, (15), 8217-8223.
[50] Abdallah, D. J.; Weiss, R. G., The Influence of the Cationic Center, Anion, and Chain Length of Tetra-n-alkylammonium and -phosphonium Salt Gelators on the Properties of Their Thermally Reversible Organogels. *Chemistry of Materials* **2000,** 12, (2), 406-413.
[51] Aoki, M.; Murata, K.; Shinkai, S., Calixarene-Based Gelators of Organic Fluids. *Chemistry Letters* **1991,** 20, (10), 1715.
[52] Aoki, M.; Nakashima, K.; Kawabata, H.; Tsutsui, S.; Shinka, S., Molecular design and characterizations of new calixarene-based gelators of organic fluids. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction 2* **1993**, 347.
[53] Xing, B.; Choi, M. F.; Xu, B., A stable metal coordination polymer gel based on a calix[4]arene and its "uptake" of non-ionic organic molecules from the aqueous phase *Chemical Communications* **2002**, 362.
[54] Tachibana, T.; Mori, T.; Hori, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1980,** 53, 1714.
[55] Tachibana, T.; Mori, T.; Hori, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1981,** 54, 73.
[56] Terech, P.; Pasquier, D.; Bordas, V.; Rossat, C., Rheological Properties and Structural Correlations in Molecular Organogels. *Langmuir* **2000,** 16, (10), 4485-4494.
[57] Mieden-Gundert, G.; Klein, L.; Fischer, M.; Vögtle, F.; Heuzé, K.; Pozzo, J. L.; Vallier, M.; Fages, F., *Angewandte Chemie International Edition* **2001,** 40, 3164.
[58] Jung, J. H.; Shinkai, S.; Shimizu, T., Spectral Characterization of Self-Assemblies of Aldopyranoside Amphiphilic Gelators: What is the Essential Structural Difference Between Simple Amphiphiles and Bolaamphiphiles? *Chemistry – A European Journal* **2002,** 8, (12), 2684-2690.
[59] Luo, X.; Li, C.; Liang, Y., *Chemical Communications* **2000**, 2091.
[60] Liu, X. Y.; Sawant, P. D., *Adv. Mater.* **2002,** 14, 421.
[61] Hanabusa, K.; Okui, K.; Karaki, K.; Koyama, T.; Shirai, H., A small molecular gelling agent for organic liquids: N-benzyloxycarbonyl-L-alanine 4-hexadecanoyl-2-nitrophenyl ester. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (18), 1371-1373.
[62] Makarevic, J.; Jokic, M.; Frkanec, L.; Katalenic, D.; inic, M., Gels with exceptional thermal stability formed by bis(amino acid) oxalamide gelators and solvents of low polarity. *Chemical Communications* **2002**, (19), 2238-2239.

[63] Makarević, J.; Jokić, M.; Perić, B.; Tomišić, V.; Kojić-Prodić, B.; Žinić, M., Bis(Amino Acid) Oxalyl Amides as Ambidextrous Gelators of Water and Organic Solvents: Supramolecular Gels with Temperature Dependent Assembly/Dissolution Equilibrium. *Chemistry – A European Journal* **2001,** 7, (15), 3328-3341.
[64] Suzuki, M.; Nigawara, T.; Yumoto, M.; Kimura, M.; Shirai, H.; Hanabusa, K., New gemini organogelators linked by oxalyl amide: organogel formation and their thermal stabilities. *Tetrahedron Letters* **2003,** 44, (36), 6841-6843.
[65] Hanabusa, K.; Tange, J.; Taguchi, Y.; Koyama, T.; Shirai, H., Small molecular gelling agents to harden organic liquids: alkylamide of N-benzyloxycarbonyl-L-valyl-L-valine. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, (4), 390-392.
[66] Frkanec, L.; Jokic, M.; Makarevic, J.; Wolsperger, K.; Zinic, M., Bis(PheOH) Maleic Acid Amide Fumaric Acid Amide Photoizomerization Induces Microsphere-to-Gel Fiber Morphological Transition: The Photoinduced Gelation System. *Journal of the American Chemical Society* **2002,** 124, (33), 9716-9717.
[67] Vassilev, V. P.; Wood, M. R.; Wong, C.-H., Enzymatic synthesis of a chiral gelator with remarkably low molecular weight. *Chemical Communications* **1998**, (17), 1865-1866.
[68] Wang, G.; Hamilton, A. D., Synthesis and Self-Assembling Properties of Polymerizable Organogelators. *Chemistry – A European Journal* **2002,** 8, (8), 1954-1961.
[69] George, M.; Weiss, R. G., Primary Alkyl Amines as Latent Gelators and Their Organogel Adducts with Neutral Triatomic Molecules. *Langmuir* **2003,** 19, (4), 1017-1025.
[70] George, M.; Tan, G.; John, V. T.; Weiss, R. G., Urea and Thiourea Derivatives as Low Molecular-Mass Organogelators. *Chemistry – A European Journal* **2005,** 11, (11), 3243-3254.
[71] Jung, J. H.; Ono, Y.; Shinkai, S., Sol-Gel Polycondensation in a Cyclohexane-Based Organogel System in Helical Silica: Creation of both Right- and Left-Handed Silica Structures by Helical Organogel Fibers. *Chemistry – A European Journal* **2000,** 6, (24), 4552-4557.
[72] Hanabusa, K.; Shimura, K.; Hirose, K.; Kimura, M.; Shirai, H., Formation of Organogels by Intermolecular Hydrogen Bonding between Ureylene Segment. *Chemistry Letters* **1996,** 25, 885-886.
[73] Brinksma, J.; Feringa, B. L.; Kellogg, R. M.; Vreeker, R.; van Esch, J., Rheology and Thermotropic Properties of Bis-Urea-Based Organogels in Various Primary Alcohols. *Langmuir* **2000,** 16, (24), 9249-9255.
[74] de Loos, M.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L., Chiral Recognition in Bis-Urea-Based Aggregates and Organogels through Cooperative Interactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2001,** 40, (3), 613-616.
[75] van Esch, J. H.; Schoonbeek, F.; de Loos, M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L., Cyclic Bis-Urea Compounds as Gelators for Organic Solvents. *Chemistry – A European Journal* **1999,** 5, (3), 937-950.
[76] Maitra, U.; Kumar Potluri, V.; Sangeetha, N. M.; Babu, P.; Raju, A. R., Helical aggregates from a chiral organogelator. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001,** 12, (3), 477-480.
[77] Lin, Y. C.; Weiss, R. G., *Macromolecules* **1987,** 20, 414.
[78] Smith, J. M.; Katsoulis, D. E., *Journal of Materials Chemistry* **1995,** 5, 1899.
[79] Wegner, G., *Makromolecular Chemie* **1971,** 145, 85.
[80] Brosse, N.; Barth, D.; Jamart-Grégoire, B., A family of strong low-molecular-weight organogelators based on aminoacid derivatives. *Tetrahedron Letters* **2004,** 45, (52), 9521-9524.
[81] Pham, Q. N.; Brosse, N.; Frochot, C.; Dumas, D.; Hocquet, A.; Jamart-Gregoire, B., Influence of the gelator structure and solvent on the organisation and chirality of self-assembling fibrillar networks. *New Journal of Chemistry* **2008,** 32, (7), 1131-1139.
[82] Zhu, G.; Dordick, J. S., Solvent Effect on Organogel Formation by Low Molecular Weight Molecules. *Chemistry of Materials* **2006,** 18, (25), 5988-5995.

[83] Terech, P.; Rossat, C.; Volino, F., On the Measurement of Phase Transition Temperatures in Physical Molecular Organogels. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000,** 227, (2), 363-370.
[84] Geiger, C.; Stanescu, M.; Chen, L.; Whitten, D. G., Organogels Resulting from Competing Self-Assembly Units in the Gelator: Structure, Dynamics, and Photophysical Behavior of Gels Formed from Cholesterol-Stilbene and Cholesterol-Squaraine Gelators. *Langmuir* **1999,** 15, (7), 2241-2245.
[85] Hanabusa, K.; Matsumoto, M.; Kimura, M.; Kakehi, A.; Shirai, H., Low Molecular Weight Gelators for Organic Fluids: Gelation Using a Family of Cyclo(dipeptide)s. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000,** 224, (2), 231-244.
[86] Schoonbeek, F. S.; van Esch, J. H.; Hulst, R.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L., Geminal Bis-ureas as Gelators for Organic Solvents: Gelation Properties and Structural Studies in Solution and in the Gel State. *Chemistry – A European Journal* **2000,** 6, (14), 2633-2643.
[87] Wang, R.; Geiger, C.; Chen, L.; Swanson, B.; Whitten, D. G., Direct Observation of Sol-Gel Conversion: The Role of the Solvent in Organogel Formation. *Journal of the American Chemical Society* **2000,** 122, (10), 2399-2400.
[88] Kölbel, M.; Menger, F. M., Materials Based on Glycoluril. *Advanced Materials* **2001,** 13, (14), 1115-1119.
[89] Jung, J. H.; Kobayashi, H.; Masuda, M.; Shimizu, T.; Shinkai, S., Helical Ribbon Aggregate Composed of a Crown-Appended Cholesterol Derivative Which Acts as an Amphiphilic Gelator of Organic Solvents and as a Template for Chiral Silica Transcription. *Journal of the American Chemical Society* **2001,** 123, (36), 8785-8789.
[90] Kolbel, M.; Menger, F. M., Hierarchical structure of a self-assembled xerogel. *Chemical Communications* **2001**, (3), 275-276.
[91] Placin, F.; Desvergne, J. P.; Lassègues, J. C., Organogel Electrolytes Based on a Low Molecular Weight Gelator: 2,3-Bis(n-decyloxy)anthracene. *Chemistry of Materials* **2001,** 13, (1), 117-121.
[92] Aggeli, A.; Nyrkova, I. A.; Bell, M.; Harding, R.; Carrick, L.; McLeish, T. C. B.; Semenov, A. N.; Boden, N., Hierarchical self-assembly of chiral rod-like molecules as a model for peptide beta -sheet tapes, ribbons, fibrils, and fibers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001,** 98, (21), 11857-11862.
[93] Carré, A.; Le Grel, P.; Baudy-Floc'h, M., Hydrazinoazadipeptides as aromatic solvent gelators. *Tetrahedron Letters* **2001,** 42, (10), 1887-1889.
[94] Becerril, J.; Burguete, M. I.; Escuder, B.; Luis, S. V.; Miravet, J. F.; Querol, M., Minimalist peptidomimetic cyclophanes as strong organogelators. *Chemical Communications* **2002**, (7), 738-739.
[95] Ihara, H.; Sakurai, T.; Yamada, T.; Hashimoto, T.; Takafuji, M.; Sagawa, T.; Hachisako, H., Chirality Control of Self-Assembling Organogels from a Lipophilic l-Glutamide Derivative with Metal Chlorides *Langmuir* **2002,** 18, (19), 7120-7123.
[96] Sagawa, T.; Fukugawa, S.; Yamada, T.; Ihara, H., Self-Assembled Fibrillar Networks through Highly Oriented Aggregates of Porphyrin and Pyrene Substituted by Dialkyl l-Glutamine in Organic Mediaâ€ *Langmuir* **2002,** 18, (19), 7223-7228.
[97] Setnicka, V.; Urbanová, M.; Pataridis, S.; Král, V.; Volka, K., Sol-gel phase transition of brucine-appended porphyrin gelator: a study by vibrational circular dichroism spectroscopy. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002,** 13, (24), 2661-2666.
[98] Babu, P.; Sangeetha, N. M.; Vijaykumar, P.; Maitra, U.; Rissanen, K.; Raju, A. R., Pyrene-Derived Novel One- and Two-Component Organogelators. *Chemistry – A European Journal* **2003,** 9, (9), 1922-1932.

[99] Bühler, G.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M.; Dötz, K. H., A Metal–Carbene Carbohydrate Amphiphile as a Low-Molecular-Mass Organometallic Gelator. *Angewandte Chemie International Edition* **2003,** 42, (22), 2494-2497.
[100] Makarević, J.; Jokić, M.; Raza, Z.; Štefanić, Z.; Kojić-Prodić, B.; Žinić, M., Chiral Bis(amino alcohol)oxalamide Gelators—Gelation Properties and Supramolecular Organization: Racemate versus Pure Enantiomer Gelation. *Chemistry – A European Journal* **2003,** 9, (22), 5567-5580.
[101] Sakurai, K.; Jeong, Y.; Koumoto, K.; Friggeri, A.; Gronwald, O.; Sakurai, S.; Okamoto, S.; Inoue, K.; Shinkai, S., Supramolecular Structure of a Sugar-Appended Organogelator Explored with Synchrotron X-ray Small-Angle Scattering. *Langmuir* **2003,** 19, (20), 8211-8217.
[102] Shirakawa, M.; Fujita, N.; Shinkai, S., [60]Fullerene-Motivated Organogel Formation in a Porphyrin Derivative Bearing Programmed Hydrogen-Bonding Sites. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** 125, (33), 9902-9903.
[103] Shirakawa, M.; Kawano, S.-i.; Fujita, N.; Sada, K.; Shinkai, S., Hydrogen-Bond-Assisted Control of H versus J Aggregation Mode of Porphyrins Stacks in an Organogel System. *The Journal of Organic Chemistry* **2003,** 68, (13), 5037-5044.
[104] Suzuki, M.; Nakajima, Y.; Yumoto, M.; Kimura, M.; Shirai, H.; Hanabusa, K., Effects of Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions on Organogelation Using Designed Low-Molecular-Weight Gelators and Gel Formation at Room Temperature. *Langmuir* **2003,** 19, (21), 8622-8624.
[105] Wang, G.; Hamilton, A. D., Low molecular weight organogelators for water. *Chemical Communications* **2003**, (3), 310-311.
[106] An, B.-K.; Lee, D.-S.; Lee, J.-S.; Park, Y.-S.; Song, H.-S.; Park, S. Y., Strongly Fluorescent Organogel System Comprising Fibrillar Self-Assembly of a Trifluoromethyl-Based Cyanostilbene Derivative. *Journal of the American Chemical Society* **2004,** 126, (33), 10232-10233.
[107] Hirst, A. R.; Smith, D. K., Solvent Effects on Supramolecular Gel-Phase Materials: Two-Component Dendritic Gel. *Langmuir* **2004,** 20, (25), 10851-10857.
[108] John, G.; Jung, J. H.; Masuda, M.; Shimizu, T., Unsaturation Effect on Gelation Behavior of Aryl Glycolipids. *Langmuir* **2004,** 20, (6), 2060-2065.
[109] Okabe, S.; Ando, K.; Hanabusa, K.; Shibayama, M., Dynamic light scattering and small-angle neutron scattering studies on organogels formed with a gelator. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004,** 42, (10), 1841-1848.
[110] Sugiyasu, K.; Fujita, N.; Shinkai, S., Visible-Light-Harvesting Organogel Composed of Cholesterol-Based Perylene Derivatives. *Angewandte Chemie International Edition* **2004,** 43, (10), 1229-1233.
[111] Sureshan, K.; Yamaguchi, K.; Sei, Y.; Watanabe, Y., Probing Gelation at the Molecular Level: Head-to-Tail Hydrogen-Bonded Self-Assembly of an Inositol-Based Organogelator. *European Journal of Organic Chemistry* **2004,** 2004, (22), 4703-4709.
[112] Hüsing, N.; Schubert, U., Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **1998,** 37, (1-2), 22-45.
[113] Kamlet, M. J.; Abboud, J.-L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W., Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, π^*, α, β, and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *Journal of Organic Chemistry* **1983,** 48, 2877-2887.
[114] Jeong, Y.; Hanabusa, K.; Masunaga, H.; Akiba, I.; Miyoshi, K.; Sakurai, S.; Sakurai, K., Solvent/Gelator Interactions and Supramolecular Structure of Gel Fibers in Cyclic Bis-Urea/Primary Alcohol Organogels. *Langmuir* **2005,** 21, (2), 586-594.

[115] Bielejewski, M.; Lapinski, A.; Luboradzki, R.; Tritt-Goc, J., Solvent Effect on 1,2-O-(1-Ethylpropylidene)-α-D-glucofuranose Organogel Properties. *Langmuir* **2009,** 25, (14), 8274-8279.
[116] Bielejewski, M.; Tritt-Goc, J., Evidence of Solvent-Gelator Interaction in Sugar-Based Organogel Studied by Field-Cycling NMR Relaxometry. *Langmuir* **2010,** 26, (22), 17459-17464.
[117] Caplar, V.; Frkanec, L.; Vujicic, N. S.; Zinic, M., Positionally Isomeric Organic Gelators: Structure-Gelation Study, Racemic versus Enantiomeric Gelators, and Solvation Effects. *Chemistry - A European Journal* **2010,** 16, (10), 3066-3082.
[118] Zhu, P.; Yan, X.; Su, Y.; Yang, Y.; Li, J., Solvent-Induced Structural Transition of Self-Assembled Dipeptide: From Organogels to Microcrystals. *Chemistry – A European Journal* **2010,** 16, (10), 3176-3183.
[119] Grulke, E. A., *Polymer Handbook (4th Edition)*. John Wiley & Sons: 1999; p 675.
[120] Edwards, W.; Lagadec, C. A.; Smith, D. K., Solvent-gelator interactions-using empirical solvent parameters to better understand the self-assembly of gel-phase materials. *Soft Matter* **2011,** 7, (1), 110-117.
[121] Hansen, C. M., *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient Their Importance In Surface Coating Formulation*. Copenhagen Danish Technical Press: 1967; p 28.
[122] Housecroft, C. E.; Sharp, A. G., *Inorganic Chemistry*. 3rd ed.; Pearson ED: 2008; p 69-70.
[123] Reichardt, C., *Solvents and Solvents Effects in Orgnanic Chemistry*. VCH 2nd Ed: Marburg, 1988; p 313-319.
[124] Nikolic, A. D.; Kobilarov, N. L.; Brzic, A. N., N---H...π hydrogen bonding: Infrared study of N-cyclohexylformamide-aromatic donor systems. *Journal of Molecular Structure* **1983,** 99, (3-4), 179-188.
[125] Nikolic, A.; Petrovic, S.; Antonovic, D.; Gobor, L., N---H...π hydrogen bonding: FTIR study of N-butylpropionamides-aromatic donor systems. *Journal of Molecular Structure* **1997,** 408-409, 355-357.
[126] Cassin, G.; de Costa, C.; van Duynhoven, J. P. M.; Agterof, W. G. M., Investigation of the Gel to Coagel Phase Transition in Monoglyceride-Water Systems. *Langmuir* **1998,** 14, (20), 5757-5763.
[127] George, M.; Weiss, R. G., Chemically Reversible Organogels: Aliphatic Amines as Latent Gelators with Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society* **2001,** 123, (42), 10393-10394.
[128] Escuder, B.; Llusar, M.; Miravet, J. F., Insight on the NMR Study of Supramolecular Gels and Its Application to Monitor Molecular Recognition on Self-Assembled Fibers. *The Journal of Organic Chemistry* **2006,** 71, (20), 7747-7752.
[129] Hirst, A. R.; Coates, I. A.; Boucheteau, T. R.; Miravet, J. F.; Escuder, B.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Smith, D. K., Low-Molecular-Weight Gelators: Elucidating the Principles of Gelation Based on Gelator Solubility and a Cooperative Self-Assembly Model. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** 130, (28), 9113-9121.
[130] Duncan, D. C.; Whitten, D. G., 1H NMR Investigation of the Composition, Structure, and Dynamics of Cholesterolâˆ'Stilbene Tethered Dyad Organogels. *Langmuir* **2000,** 16, (16), 6445-6452.
[131] Král, V.; Pataridis, S.; Setnicka, V.; Záruba, K.; Urbanová, M.; Volka, K., New chiral porphyrin-brucine gelator characterized by methods of circular dichroism. *Tetrahedron* **2005,** 61, (23), 5499-5506.
[132] Huang, X.; Terech, P.; Raghavan, S. R.; Weiss, R. G., Kinetics of 5α-Cholestan-3β-yl N-(2-Naphthyl)carbamate/n-Alkane Organogel Formation and Its Influence on the Fibrillar Networks. *Journal of the American Chemical Society* **2005,** 127, (12), 4336-4344.

[133] Yabuuchi, K.; Tochigi, Y.; Mizoshita, N.; Hanabusa, K.; Kato, T., Self-assembly of carbazole-containing gelators: alignment of the chromophore in fibrous aggregates. *Tetrahedron* **2007,** 63, (31), 7358-7365.
[134] Iqbal, S.; Miravet, J. F.; Escuder, B., Biomimetic Self-Assembly of Tetrapeptides into Fibrillar Networks and Organogels. *European Journal of Organic Chemistry* **2008,** 2008, (27), 4580-4590.
[135] Mizoshita, N.; Kutsuna, T.; Kato, T.; Hanabusa, K., Smectic liquid-crystalline physical gels. Anisotropic self-aggregation of hydrogen-bonded molecules in layered structures. *Chemical Communications* **1999**, (9), 781-782.
[136] Smulders, M.; Nieuwenhuizen, M.; de Greef, T.; van der Schoot, P.; Schenning, A.; Meijer, E., How to Distinguish Isodesmic from Cooperative Supramolecular Polymerisation. *Chemistry – A European Journal* **2010,** 16, (1), 362-367.
[137] Martin, R. B., Comparisons of Indefinite Self-Association Models. *Chemical Reviews* **1996,** 96, (8), 3043-3064.
[138] Akiyama, M.; Ohtani, T., Hydrogen bonding of N-methylacetamide in CDCl3 solution studied by NMR and IR spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1994,** 50, (2), 317-324.
[139] Yemloul, M.; Steiner, E.; Robert, A.; Bouguet-Bonnet, S.; Allix, F.; Jamart-Grégoire, B.; Canet, D., Solvent Dynamical Behavior in an Organogel Phase as Studied by NMR Relaxation and Diffusion Experiments. *Journal of Physical Chemistry B* **2011,** 115, (11), 2511-2517.
[140] Demeter, A.; Berces, T.; Biczok, L.; Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J., Comprehensive Model of the Photophysics of N-Phenylnaphthalimides: The Role of Solvent and Rotational Relaxation. *The Journal of Physical Chemistry* **1996,** 100, (6), 2001-2011.
[141] Martín, E.; Coronado, J. L. G.; Camacho, J. J.; Pardo, A., Experimental and theoretical study of the intramolecular charge transfer on the derivatives 4-methoxy and 4-acetamide 1,8-naphthalimide N-substituted. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005,** 175, (1), 1-7.
[142] Hanabusa, K.; Kobayashi, H.; Suzuki, M.; Kimura, M.; Shirai, H., Organogel from L-leucine-containing surfactant in nonpolar solvents. *Colloid & Polymer Science* **1998,** 276, (3), 252-259.
[143] Crabbé, P., *Applications de la Dispersion Rotatoire Optique et du Dichroïsme Circulaire Optique*. Gauthier-Villars: Paris, 1968; p 317-358.
[144] Moscowitz, A.; Wellman, K. M.; Djerassi, C., *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* **1963,** 50, 799.
[145] Morino, K.; Maeda, K.; Yashima, E., Helix-Sense Inversion of Poly(phenylacetylene) Derivatives Bearing an Optically Active Substituent Induced by External Chiral and Achiral Stimuli. *Macromolecules* **2003,** 36, (5), 1480-1486.
[146] Nakako, H.; Nomura, R.; Masuda, T., Helix Inversion of Poly(propiolic esters). *Macromolecules* **2001,** 34, (5), 1496-1502.
[147] Nouvel, C. c.; Frochot, C. l.; Sadtler, V. r.; Dubois, P.; Dellacherie, E.; Six, J.-L., Polylactide-Grafted Dextrans: Synthesis and Properties at Interfaces and in Solution. *Macromolecules* **2004,** 37, (13), 4981-4988.
[148] An, B. K.; Kwon, S. K.; Jung, S. D.; Park, S. Y., Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** 124, (48), 14410-14415.
[149] Terech, P.; Meerschaut, D.; Desvergne, J. P.; Colomes, M.; Bouas-Laurent, H., 2,3-di-n-decyloxy-6,7-dichloroanthracene (Cl2DDOA), a new low-molecular-mass fluorescent organogelator: physical properties and structures. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003,** 261, (2), 441-450.

[150] Masmoudi, Y. Etude du Séchage au CO2 Supercritique pour l'Elaboration de Matériaux Nanostructurés : Application aux Aérogels de Silice Monolithiques. Thèse d'université, Ecole des Mines, Paris, 2006.
[151] Pajonk, G. M., Some applications of silica aerogels. *Colloid & Polymer Science* **2003,** 281, (7), 637-651.
[152] Wittwer, V., *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992,** 145, 233-236.
[153] Stangl, R.; Platzer, W.; Wittwer, V., IR Emission Spectroscopy of Silica Aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995,** 186, 256-263.
[154] Shi, C.; Huang, Z.; Kilic, S.; Xu, J.; Enick, R. M.; Beckman, E. J.; Carr, A. J.; Melendez, R. E.; Hamilton, A. D., The gelation of CO_2: a sustainable route to the creation of microcellular materials. *Science* **1999,** 286
(5444), 1540-1543.
[155] Duer, K.; Svendsen, S., Monolithic silica aerogel in superinsulating glazings. *Solar Energy* **1998,** 63, (4), 259-267.
[156] Rigacci, A.; Marechal, J. C.; Repoux, M.; Moreno, M.; Achard, P., Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004,** 350, 372-378.
[157] Ge, D.; Yang, L.; Li, Y.; Zhao, J., Hydrophobic and thermal insulation properties of silica aerogel/epoxy composite. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009,** 355, (52-54), 2610-2615.
[158] Rigacci, A. Matériaux de Type Aérogels Pour l'Energétique. Habilitation à Diriger la Recherche, Université de Nice - Sophia Antipolis, 2008.
[159] Perrut, M. Dispositif pour la mise en oeuvre de procédés d'extraction-séparation-fractionnement par fluides supercritiques. 1987.
[160] Scondo, A. La réaction phosphine imide en milieu CO2 supercritique. Thèse, INPL, Nancy, 2008.
[161] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J., *Chimie Analytique*. 1ère ed.; de boeck: Bruxelles, 2002.
[162] Gesser, H. D.; Goswami, P. C., Aerogels and related porous materials. *Chem. Rev.* **1989,** 89, 765-788.
[163] Van Bommel, M. J.; B., d. H. A., Drying of Silica aerogels with supercritical carbon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995,** 186, 78-82.
[164] Vitu, S. Développement d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng–Robinson et mesures d'équilibres liquide – vapeur de systèmes contenant du CO2. Thèse, INPL, Nancy, 2007.
[165] Tang, Q.; Wang, T., Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying. *The Journal of Supercritical Fluids* **2005,** 35, (1), 91-94.
[166] Novak, Z.; Habulin, M.; Krmelj, V.; Knez, Z., Silica aerogels as supports for lipase catalyzed esterifications at sub- and supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids* **2003,** 27, (2), 169-178.
[167] Jannot, Y.; Degiovanni, A.; Payet, G., Thermal conductivity measurement of insulating materials with a three layers device. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2009,** 52, (5-6), 1105-1111.
[168] Jamart-Grégoire, B.; Brosse, N.; Pham, Q. N.; Barth, D.; Scondo, A.; Degiovanni, A. utilisation d'aérogel pour la préparation de matériau pour l'isolation thermique. 2009.
[169] Jamart-Grégoire, B.; Brosse, N.; Pham, Q. N.; Barth, D.; Scondo, A.; Degiovanni, A. utilisation d'aérogel pour la préparation de matériau pour l'isolation thermique. 2010.

Annexes

Publications

Florent Allix, Pasquale Curcio, Quoc Nghi Pham, Guillaume Pickaert, Brigitte Jamart-Grégoire **"Evidence of Intercolumnar π-π Stacking Interactions in Aminoacid-Based Low Molecular Weight Organogels".** *Langmuir* **2010**, 26, (22), 16818-16827.

Mehdi Yemloul, Emilie Steiner, Anthony Robert, Sabine Bouguet-Bonnet, Florent Allix, Brigitte Jamart-Grégoire, Daniel Canet **"Solvent Dynamical Behavior in an Organogel Phase as Studied by NMR Relaxation and Diffusion Experimpents".** *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, (11), 2511-2517.

Pasquale Curcio, Florent Allix, Guillaume Pickaert, Brigitte Jamart-Grégoire **"Favourable Narrow δ_h Hansen Parameter Domain for Gelation of Low-Molecular-Weight Amino Acid Derivatives".** *Chemistry – A European Journal* **2011** (en soumission)

Communications orales et par affiche

CO : *communication orale*

CA : *communication par affiche*

CA.

F.Allix, Q.N.Pham, C.Frochot, B.Jamart-Grégoire
Study of gelator parameters and solvent propertiesin self-assembled fibrillar networks (organogels)
Period III, Seminar E, GRK 532 – Avril 2008, Pétange Luxembourg

CA./CO.

F.Allix, Q.N.Pham, C.Frochot, B.Jamart-Grégoire
Study of gelator structure and solvent nature in organogels
Seminar 3x3 years, GRK 532 – Juin 2008, Perl-Nennig Allemagne

CA./CO.

F.Allix, B.Jamart-Grégoire
Study of gelator parameters in self-assembled fibrillar networks Organogels
Period III, Seminar F, GRK 532 – Novembre 2008, Losheim Allemagne

CA.

F.Allix, C.Frochot, B.Jamart-Grégoire
Etude de paramètres de gélateurs de faible poids moléculairedans des réseaux fibrillaires auto-assemblés (organogels)
16ème congrès du GFPP - Mai 2009, Albé France

CO.

F.Allix, G.Pickaert, B.Jamart-Grégoire
Molecular organization in organogels
Period IV, Seminar B, GRK 532 – Septembre 2009, Überherrn Allemagne

CO.

F.Allix, V.Félix, G.Pickaert, D.Barth, B.Jamart-Grégoire
Molecular organization in organogels Towards Aerogels: thermal superinsulators
5th EEIGM/AMASE International Conference – Novembre 2009, Nancy France

CA.

F.Allix, C.Frochot, B.Jamart-Grégoire
Etude de paramètres de gélateurs de faible poids moléculaire dans des réseaux fibrillaires auto-assemblés (organogels)
Séminaire RP2E – Janvier 2010, Vandœuvre-lès-nancy France

CA.

F.Allix, V.Félix, D.Barth, A.Degiovanni, B.Jamart-Grégoire
Organogels towards Aerogels: thermal superinsulators
Period IV, Seminar C, GRK 532 – Mars 2010, Nancy France

CO.

F.Allix, P.Curcio, G.Pickaert, B.Jamart-Grégoire
Evidence of NMR observed signals for organogels based on aminoacid derivatives towards Aerogels: thermal superinsulators
Period IV, Seminar C, GRK 532 – Mars 2010, Nancy France

CO.

F.Allix, P.Curcio, G.Pickaert, B.Jamart-Grégoire
Etude physico-chimique d'organogélateurs de faible poids moléculaire dérivés d'acides aminés

Séminaire RP2E – Janvier 2011, Vandœuvre-lès-nancy France

CO.

F.Allix, P.Curcio, G.Pickaert, B.Jamart-Grégoire
Etude physico-chimique d'organogélateurs de faible poids moléculaire dérivés d'acides aminés

17ème congrès du GFPP - Février 2011, Aussois France

Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean-Pierre DESVERGNE, Directeur de Recherche, Institut des Sciences Moléculaires, TALENCE

Monsieur Philippe LE GREL, Maître de Conférences, UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ALLIX Florent

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude Physico-Chimique d'Organogels et d'Aérogels de Faible Poids Moléculaire Dérivés d'Acides Aminés. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 13 mai 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

2 av. de la Forêt de Haye | BP 3
54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55