

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Par

Gabin GBABODE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : LASERS ET MATIERE DENSE

**ETUDE DU POLYMORPHISME ET DE LA MISCIBILITE A
L'ETAT SOLIDE DANS LA SERIE DES ACIDES GRAS
SATURES**

Soutenu le : 21 juillet 2005

Après avis de MM.

T. CALVET, Professeur

Rapporteurs

R. CEOLIN, Professeur

J. LI. TAMARIT, Professeur

Devant la commission d'examen constituée de :

M. **D. CHASSEAU**, Professeur, Université Bordeaux I

Président

M. **C. COURSEILLE**, Professeur, Université Bordeaux I

Rapporteur

M. **A. D. BOND**, Maître de Conférences, Université du Sud Danemark

Examineurs

Mme **T. CALVET**, Professeur, Université de Barcelone

M. **R. CEOLIN**, Professeur, Université Paris V

Mme **D. MONDIEIG**, Maître de Conférences, Université Bordeaux I

M. **J. LI. TAMARIT**, Professeur, Université Polytechnique de Barcelone

*A Judith
A mon père, A ma mère
A Gervais et Gérard, mes frères
A Gaëlle et Patty, mes sœurs
A Lenny et Janelle*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (C. P. M. O. H.) de l'Université Bordeaux I, dans l'équipe "Alliages Moléculaires et Stockage d'Énergie" dirigée par Madame Denise MONDIEIG.

*Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma gratitude à Messieurs **Claude Tullière**, **Fabrice Vallée** et **Jean-Marie Turlet** qui se sont succédés à la direction du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne depuis mon année de D. E. A. à la fin de ma thèse. Je vous remercie de m'avoir donné l'opportunité d'intégrer le laboratoire, d'y évoluer sereinement, et finalement d'aboutir à la rédaction du présent manuscrit.*

Je voudrais ensuite témoigner toute ma reconnaissance aux membres de l'équipe "Alliages Moléculaires et Stockage d'Énergie" avec lesquels j'ai collaboré pendant ces années de thèse :

*Madame **Denise Mondieig**, qui m'a encadré tout au long de ma thèse. Sa disponibilité (malgré ses nombreuses fonctions) ainsi que ses qualités humaines m'ont énormément aidé dans la réalisation de ce manuscrit. Je garderai toujours en mémoire nos longues discussions tardives tant professionnelles que personnelles.*

*Monsieur **Philippe Négrier** qui m'a assisté dans toute la partie expérimentale de mon travail. J'ai vraiment apprécié les compétences indéniables, la disponibilité et la bonne humeur dont tu as fait preuve tout au long de ma thèse.*

*Monsieur **Alain Marbeuf** pour ses conseils avisés lors de nos quelques discussions concernant les acides gras.*

Je tiens à remercier les membres de mon Jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et d'assister à ma soutenance à une période de l'année qui ne s'y prêtait guère :

*Monsieur **Daniel Chasseau**, Professeur à Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour avoir accepté de présider le jury et pour l'intérêt qu'il a porté à mon manuscrit.*

*Madame **Teresa Calvet**, Professeur à l'Université de Barcelone, pour avoir suivi mon travail depuis le début et avoir accepté sans hésitation de le critiquer en tant que rapporteur.*

*Monsieur **René Céolin**, Professeur à la Faculté de Pharmacie de l'Université Paris V, pour avoir assuré la fonction de rapporteur malgré un emploi du temps chargé et un temps court pour lire le manuscrit et rendre le rapport.*

*Monsieur **Josep Lluis Tamarit**, Professeur à l'Université Polytechnique de Barcelone, pour s'être intéressé à mon travail avec toute la rigueur et l'esprit critique qui le caractérisent. Merci d'avoir accepté d'être mon 3^e rapporteur malgré une demande un peu tardive.*

*Monsieur **Christian Courseille**, Professeur à l'Unité de Biophysique Structurale de l'Université Bordeaux I, pour le temps et l'attention qu'il a consacrés à la lecture de mon manuscrit.*

*Monsieur **Andrew Bond**, Maître de Conférences à l'Université du Sud Danemark, pour n'avoir pas hésité à faire le déplacement jusqu'à Bordeaux et à partager ses connaissances sur les structures des phases solides d'acides gras.*

Je souhaite adresser toute ma gratitude aux membres du Réseau Européen sur les Alliages Moléculaires et tout particulièrement :

A Monsieur **Miquel Àngel Cuevas-Diarte** pour m'avoir accueilli et encadré lors de mes nombreux séjours à Barcelone. Tes idées et suggestions, toujours pertinentes, ont beaucoup contribué à l'avancement de ce travail. Merci également à **Mercedes Aguilar Jimenez, Marius Ramirez, Lourdes Ventolà, Valérie Métivaud, Raquel Cordobillas et Evelyn Moreno Calvo** avec qui j'ai travaillé et qui m'ont toujours si bien reçu. **Evelyn**, je te souhaite beaucoup de courage pour la rédaction et la présentation de ta thèse à venir.

Aux membres de l'équipe de **Josep Lluís Tamarit** : **Maria Barrio, David O. Lopez, Josep Salud, Lluís Carlos Pardo et Maria Angeles Rute**, pour m'avoir accueilli avec tant de gentillesse lors de mes passages au bâtiment de l'Université Polytechnique.

J'adresse toute mon amitié à mes collègues du 5^e étage (même si tu papotes trop **Marion...**), du CPMOH, du CELIA et de la PALA (dédicace à **Nelly** la superstar !) et globalement à tous les permanents, thésards et moniteurs que j'ai rencontré durant mes années de thèse et mon année d'ATER.

Je remercie tous les stagiaires avec qui j'ai travaillé ou que j'ai encadré : **Hugo Maillos, Pierre Lartigue, Mathieu Aubréjat, Eugène Djamany, Julien Lahoudère et Lavinia Nicula**, qui ont énormément contribué à ce travail et avec qui j'ai passé de très bons moments.

Pour finir, je voudrais remercier **mes parents** ainsi que **mes frères et sœurs** qui ont toujours été là pour moi (je vous aime trop !!), **mes tontons et tatas**, tous "**mes potes et potesses**" de **Lormont** (Représente le 33310 !!), le **coach Ferron** et **mes coéquipiers** de l'équipe de Castelnau Médoc, **Léa et Janelle** qui ont apporté l'ambiance à la maison et bien sûr toi **Judith**, mon amour, qui m'a constamment soutenu tout au long de cette épreuve difficile qu'est la thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

<p style="text-align: center;">PREMIERE PARTIE PRESENTATION DES MATERIAUX ET DES METHODES EXPERIMENTALES</p>

CHAPITRE I : BILAN BIBLIOGRAPHIQUE	3
---	----------

I-1- POLYMORPHISME DES COMPOSES PURS	3
---	----------

I-2- POLYMORPHISME DES ECHANTILLONS MIXTES	11
---	-----------

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	17
---	-----------

II-1- PRESENTATION DES ECHANTILLONS UTILISES	17
---	-----------

II-1-1- Composés purs	17
------------------------------------	-----------

II-1-2- Echantillons mixtes	18
--	-----------

II-2- L'ANALYSE THERMIQUE	19
--	-----------

II-2-1- Principe	19
-------------------------------	-----------

II-2-2- Mode opératoire	20
--------------------------------------	-----------

II-2-3- Exploitation des résultats	20
II-2-3-1- Détermination des températures de transition	21
a) Cas d'une transition isotherme (corps purs)	21
b) Cas d'une transition non isotherme (échantillons mixtes)	24
II-2-3-2- Détermination des enthalpies de transition	25
II-3- DIFFRACTION DES RAYONS X	26
II-3-1- Le diffractomètre Siemens D500	26
II-3-2- La chambre de Guinier-Simon	28
II-3-3- Le diffractomètre à compteur courbe Inel CPS 120	30
II-3-4- Détermination des paramètres de maille des phases solides	30
II-3-4-1- Méthode par analogie à une phase solide isomorphe	31
II-3-4-2- Méthodes directes	32
II-3-4-3- Affinement des paramètres de maille	34
II-3-5- Détermination de la structure cristalline des phases solides	35
II-3-5-1- Description de la méthode	36
II-3-5-2- Affinement des structures	37
II-4- Spectroscopie vibrationnelle	38

<p style="text-align: center;">DEUXIEME PARTIE</p> <p style="text-align: center;">POLYMORPHISME ET METHODES DE PREPARATION</p>
--

INTRODUCTION 41

CHAPITRE III : LE C₁₃H₂₅OOH ET LE C₁₅H₂₉OOH TRES PUR 43

III-1- PRODUITS BRUTS 43

III-1-1- Phases basse température 43

III-1-2- Phases haute température 50

III-1-3- Evolution des phases solides lors d'un cycle thermique 53

III-1-3-1- Le C₁₃H₂₅OOH 53

III-1-3-2- Le C₁₅H₂₉OOH très pur 57

III-2- PRODUITS DISSOUS 60

III-2-1- Phases basse et haute température 60

III-2-2- Evolution des phases solides en fonction de la température 62

CHAPITRE IV- LES ACIDES GRAS IMPAIRS DU C₁₅H₂₉OOH AU C₂₃H₄₅OOH 65

IV-1- PRODUITS BRUTS 65

IV-1-1- Phases basse température 65

IV-1-2- Phases haute température 70

IV-1-2-1- Caractérisation énergétique	70
IV-1-2-2- Caractérisation cristallographique	73
IV-1-2-3- Comportement des phases C' au refroidissement à partir du liquide	75
IV-1-3- Evolution des diverses phases solides en fonction de la température	77
IV-1-3-1- Disparition de la phase D' avec la température	77
IV-1-3-2- Comportement des phases solides lors d'un cycle thermique	79
IV-2- PRODUITS DISSOUS	81
IV-2-1- Phases basse température	81
IV-2-2- Evolution des phases solides en fonction de la température	87
IV-2-2-1- Le C ₁₇ H ₃₃ OOH dissous dans l'isooctane	87
IV-2-2-2- Le C ₂₃ H ₄₅ OOH dissous dans l'éther	89
<hr/>	
CHAPITRE V- LE C₁₆H₃₁OOH	91
<hr/>	
V-1- PRODUITS BRUTS	91
V-1-1- Phases basse et haute température	91
V-1-2- Evolution de la phase C lors d'un cycle thermique	95
V-2- PRODUITS DISSOUS	96
V-2-1- Phases basse température	96
V-2-2- Echantillons dissous dans l'éther (évaporation rapide)	98

V-2-3- Echantillons dissous dans le chloroforme (évaporation lente)	103
---	-----

**CHAPITRE VI : BILAN SUR LE POLYMORPHISME ET STABILITE
DES DIVERSES PHASES SOLIDES** 107

VI-1- BILAN SUR LE POLYMORPHISME DES ACIDES GRAS	107
--	-----

VI-2- STABILITE RELATIVE DES DIVERSES PHASES SOLIDES	113
--	-----

VI-2-1- Cas des phases solides du $C_{13}H_{25}OOH$	113
---	-----

VI-2-2- Cas des phases solides du $C_{15}H_{29}OOH$	115
---	-----

VI-2-3- Cas des phases solides des acides gras impairs plus longs	118
---	-----

VI-2-4- Cas des phases solides du $C_{16}H_{31}OOH$	119
---	-----

CONCLUSION	125
------------------	-----

<p style="text-align: center;">TROISIEME PARTIE</p> <p style="text-align: center;">STRUCTURES DES DIVERSES PHASES SOLIDES</p>

INTRODUCTION	127
--------------------	-----

**CHAPITRE VII : STRUCTURES DES PHASES BASSE
TEMPERATURE** 129

VII-1- STRUCTURE DE LA PHASE A'_h DU $C_{13}H_{25}OOH$	129
--	-----

VII-1-1- Présentation de la structure	129
VII-1-2- Empilement des chaînes carbonées	130
VII-1-3- Empilement des groupes carboxyles	131
VII-1-4- Empilement des groupes méthyles	133
VII-2- STRUCTURES DE LA PHASE B' DU C₁₅H₂₉OOH ET DU C₁₉H₃₇OOH	134
VII-2-1- Présentation des structures	134
VII-2-2- Empilement des chaînes carbonées	138
VII-2-3- Empilement des groupes carboxyles	140
VII-2-4- Empilement des groupes méthyles	142
VII-3- COMPARAISON DES STRUCTURES DES PHASES A'_h ET B'	143
VII-3-1- Bilan énergétique	143
VII-3-2- Bilan structural	144

**CHAPITRE VIII : STRUCTURES DES PHASES HAUTE
TEMPERATURE**

VIII-1- STRUCTURES DE LA PHASE C'' DU C₁₃H₂₅OOH ET DU C₁₅H₂₉OOH	147
VIII-1-1- Présentation des structures	147

VIII-1-2- Empilement des chaînes carbonées	149
VIII-1-3- Empilement des groupes carboxyles	150
VIII-1-4- Empilement des groupes méthyles	152
VIII-2- STRUCTURES DE LA PHASE C' DES ACIDES GRAS IMPAIRS PLUS LONGS	154
VIII-2-1- Présentation des structures	154
VIII-2-2- Empilement des chaînes carbonées	156
VIII-2-3- Empilement des groupes carboxyles	157
VIII-2-4- Empilement des groupes méthyles	159
VIII-3- BILAN SUR LES STRUCTURES DES PHASES HAUTE TEMPERATURE DES ACIDES GRAS IMPAIRS	161
VIII-3-1- Bilan énergétique	161
VIII-3-2- Bilan structural	163
VIII-3-3- Effets de la température	163
CONCLUSION	167

QUATRIEME PARTIE
ETUDE DE LA MISCIBILITE A L'ETAT SOLIDE.
PRESENTATION DES DIAGRAMMES DE PHASES DES
SYSTEMES BINAIRES

INTRODUCTION 169

CHAPITRE IX : SYSTEMES BINAIRES A $\Delta n=2$ ENTRE ACIDES GRAS
IMPAIRS 171

IX-1- ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ 171

IX-1-1- Présentation du diagramme de phases 171

IX-1-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes 173

IX-1-2-1- Mesures isothermes 173

a) A température ambiante (293 K) 173

b) A haute température (320 K) 173

IX-1-2-2- Mesures isoplètes..... 176

IX-1-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes 179

IX-1-3-1- Equilibres $[L_1 + L_2 + C'']$ et $[L_2 + C'' + H_1]$ 179

IX-1-3-2- Equilibres $[L_2 + B'_{17} + H_2]$ et $[L_2 + H_2 + H_1]$ 180

IX-1-3-3- Equilibres solide-liquide des échantillons riches
en $C_{17}H_{33}OOH$ 180

IX-1-4- Caractérisation des solutions solides intermédiaires 184

IX-1-4-1- Les phases L_1 et L_2 184

IX-1-4-2- Les phases H_1 et H_2 185

a) Paramètres de maille des phases solides H_1 et H_2	185
b) Modèle structural pour la phase H_2	185
IX-2- ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$	188
IX-2-1- Présentation du diagramme de phases	188
IX-2-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes	190
IX-2-2-1- Mesures isothermes	190
a) A température ambiante (293 K)	190
b) A haute température (330 K)	192
IX-2-2-2- Mesures isoplètes	192
IX-2-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes	195
IX-2-3-1- Equilibres $[B'_{17} + L_3 + C'_{17}]$ et $[L_3 + L_4 + C'_{17}]$	195
IX-2-3-2- Equilibres $[L_4 + B'_{19} + H_3]$, $[B'_{19} + H_3 + Liq]$	
et $[B'_{19} + C'_{19} + Liq]$	196

Chapitre X : SYSTEMES BINAIRES A $\Delta n=1$ 201

X-1- ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$	201
X-1-1- Présentation du diagramme de phases	201
X-1-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes	203
X-1-2-1- Mesures isothermes	203
a) A température ambiante (293 K)	203
b) A haute température (323 K)	204
X-1-2-2- Mesures isoplètes	204
X-1-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes	207

X-1-3-1- Equilibres $[B_2 + B' + C'']$, $[B_2 + B_1 + C'']$ et $[B_1 + C'' + C_1]$	207
X-1-3-2- Equilibres $[B_1 + E_0 + C_1]$ et $[E_0 + C_1 + C]$	208
X-1-3-3- Equilibres $[C'' + C_1 + Liq]$ et $[C_1 + C + Liq]$	209
X-1-4- Caractérisation des phases solides intermédiaires	212
X-2- ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$	214
X-2-1- Présentation du diagramme de phases	214
X-2-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes	216
X-2-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes	217
<hr/>	
CHAPITRE XI : BILAN SUR LA MISCIBILITE	219
<hr/>	
XI-1- BILAN SUR LES SYSTEMES BINAIRES ENTRE ACIDES GRAS IMPAIRS AVEC $\Delta n=2$	219
XI-1-1- A basse température	219
XI-1-2- A haute température	219
XI-2- BILAN SUR LES SYSTEMES BINAIRES AVEC $\Delta n=1$	220
XI-2-1- Le système $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$	220
XI-2-1-1- A basse température	220
XI-2-1-2- A haute température	221
XI-2-2- Le système $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$	221

XI-3- DISCUSSION SUR LA MISCIBILITE DES ACIDES GRAS ALLANT DU C₁₅H₂₉OOH AU C₁₉H₃₇OOH	221
CONCLUSION GENERALE	225
ANNEXE A : DIFFERENCES D'INDEXATION DES PICS DE DIFFRACTION X ENTRE LES PHASES C' ET C'' DANS LE DOMAINE ANGULAIRE EN 2θ [25°-32°]	229
ANNEXE B : POSITIONS FRACTIONNAIRES DES ATOMES DANS LES STRUCTURES DES PHASES BASSE TEMPERATURE	235
ANNEXE C : POSITIONS FRACTIONNAIRES DES ATOMES DANS LES STRUCTURES DES PHASES HAUTE TEMPERATURE	239
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Cette thèse a été effectuée au C.P.M.O.H. dans l'équipe "Alliages moléculaires et Stockage d'Énergie" dirigée par le Dr D. Mondieig. Elle s'insère dans le cadre plus général des recherches menées au sein du R.E.A.L.M., le Réseau Européen sur les Alliages Moléculaires, dont fait partie notre équipe. Ce groupe est constitué de trois autres équipes, deux à Barcelone dirigées par les professeurs M. A. Cuevas-Diarte et J. Ll. Tamarit, et une aux Pays-Bas dirigée par le professeur H. A. J. Oonk. Les travaux du R.E.A.L.M. s'alignent sur deux axes principaux de recherche : l'étude de la syncrystallisation dans des séries cohérentes de composés organiques et la valorisation de certains alliages moléculaires. Ces deux pôles de recherche ont donné lieu au cours des dix dernières années à de nombreux travaux de thèse, les uns à thématiques plutôt fondamentales visant à dégager des lois comportementales quand à la syncrystallisation dans des familles de composés comme ceux de F. Michaud (1994) sur les dérivés benzéniques et naphthaléniques, de F. Rajabalee (1998) sur les alcanes, de J. S. Puig (1999) sur les phases plastiques des néopentanes ou de L. C. Pardo (2002) sur les méthylchlorométhanes ; les autres à thématiques plutôt appliquées tels ceux de L. Roblès (1995) et de mon prédécesseur dans l'équipe V. Métivaud (1999), qui portent sur les alcanes, ou encore ceux de L. Ventolà (2001) sur les alcanols. Ces dernières études ont montré les grandes potentialités des alcanes et des alcanols pour des applications en protection thermique et stockage d'énergie dans des domaines divers et variés comme les télécommunications, la médecine ou même la restauration.

C'est dans la continuité de ces travaux qu'est né mon propre sujet de thèse qui concerne les acides gras saturés ($C_nH_{2n}O_2$) dans la gamme de $C_{13}H_{26}O_2$ à $C_{23}H_{46}O_2$. Les acides gras sont des dérivés d'alcanes au même titre que les alcanols, dans lesquels un groupe acide carboxylique (COOH) remplace un des deux groupes méthyles terminaux. Ils seront notés $C_nH_{2n-1}OOH$ dans la suite de ce manuscrit. Il a paru intéressant d'étudier ces matériaux ainsi que leurs alliages moléculaires afin de caractériser le polymorphisme et d'analyser la syncrystallisation dans cette famille de composés puis de comparer les comportements observés avec ceux obtenus pour les alcanes et les alcanols. A plus long terme, l'étude du polymorphisme des composés purs et des divers échantillons mixtes peut nous permettre de dégager une systématique comportementale décrivant la syncrystallisation au sein de cette famille de composés à chaînes linéaires, et de voir si à l'instar des alcanes ou des alcanols, les

acides gras ainsi que les alliages moléculaires d'acides gras possèdent de bonnes propriétés pour les applications en protection thermique et stockage d'énergie.

Le présent manuscrit est structuré comme suit :

Dans la première partie, nous ferons un résumé des travaux antérieurs concernant le polymorphisme et la miscibilité dans la famille des acides gras afin de situer l'état de l'art au début de nos propres travaux. Nous décrirons ensuite les techniques ainsi que les méthodes expérimentales utilisées afin de mener à bien notre étude.

La deuxième partie sera dédiée à l'étude du polymorphisme des composés purs : les acides gras avec un nombre impair d'atomes de carbone compris entre 13 et 23 et l'acide hexadécanoïque ($C_{16}H_{31}OOH$). Nous étudierons notamment pour chacun de ces matériaux l'influence sur le polymorphisme des méthodes de préparation des échantillons. Les diverses phases solides et transitions de phases mises en évidence seront caractérisées par analyse thermique et par diffraction des rayons X. A partir des résultats obtenus, la stabilité relative des phases solides sera étudiée pour chaque matériau.

La troisième partie s'orientera exclusivement sur la présentation et l'analyse des structures des phases solides d'acides gras résolues au cours de ce travail de thèse. La grande majorité de ces structures a été déterminée à partir de spectres de diffraction X de poudre, à l'aide du logiciel MATERIAL STUDIO d'Accelrys que nous nous sommes procurés en octobre 2003. L'empilement des molécules au sein de chaque phase solide sera examiné en détail et les interactions moléculaires responsables de l'organisation structurale seront dégagées.

La quatrième partie sera consacrée à l'étude de la miscibilité à l'état solide à l'aide des mélanges binaires réalisés sur les systèmes $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$, $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$, $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$, qui regroupent les trois possibilités de systèmes binaires envisageables entre acides gras dont un au moins a un nombre impair d'atomes de carbone : mélanges impair-impair, impair-pair et pair-impair. Les diagrammes de phases établis pour ces 4 systèmes binaires seront présentés. L'allure de ces derniers sera commentée en tenant compte des résultats obtenus sur le polymorphisme des corps purs dans les parties précédentes. Quelques traits caractéristiques de la miscibilité à l'état solide dans la série des acides gras considérée seront finalement dégagés.

PREMIERE PARTIE

Présentation des matériaux et des méthodes expérimentales

Chapitre I

Bilan Bibliographique

Chapitre I

Bilan Bibliographique

Ce chapitre a pour but de faire la synthèse des travaux antérieurs concernant le polymorphisme et la miscibilité dans la série des acides gras saturés. Il est divisé en deux parties l'une concernant les données relatives aux composés purs et la deuxième axée sur les échantillons mixtes. Chaque partie est structurée de manière chronologique afin de bien mettre en évidence l'évolution des pensées et des méthodes au fil des années mais également de souligner les découvertes importantes qui ont façonné l'état des connaissances au commencement de notre étude. Par la même occasion, cet exposé va nous permettre de présenter pour chaque partie les principales zones d'ombre persistant après ces travaux et ainsi de poser les problématiques qui furent le fil conducteur de ces trois années de recherche.

I-1- Polymorphisme des composés purs

Les avancées sur la description du polymorphisme ont souvent suivi les progrès technologiques. Les premiers résultats sur le polymorphisme datent des années 30, soit une vingtaine d'années après les premières études de cristaux par diffraction des rayons X. F. Francis, S. H. Piper et T. Malkin (1930) ont pour la première fois mis en évidence l'existence de quatre phases solides différentes dans la série des acides gras saturés, qu'ils ont alors nommées A, B, C et D. Ces phases purent être différenciées par la mesure par diffraction X, de la distance réticulaire entre les plans 001 qui varie selon la phase considérée, et furent d'ailleurs dénommées ainsi par valeur décroissante de cette distance. Des travaux entrepris précédemment par différents chercheurs tels De Broglie (1923) ou Müller (1923) sur les composés à longues chaînes hydrocarbonées, avaient montré que ces matériaux donnaient en diffraction X des réflexions correspondant à une famille de plans très éloignés, la distance entre ces plans évoluant de manière linéaire avec la longueur de la chaîne carbonée. Les chercheurs supposaient que les acides gras devaient s'organiser à l'état solide en couches de molécules, alternant groupes carboxyle et groupes méthyle même si aucune structure n'avait encore été résolue. Cette distance fut communément appelée "long spacing", que nous traduirons en français par "distance inter-couches", et fut attribuée à la distance réticulaire d_{001} .

L'évolution des distances inter-couches en fonction de la longueur de la chaîne pour une même phase solide montra qu'il fallait distinguer les phases A, B, C et D des acides gras avec un nombre pair d'atomes de carbone, des phases A, B, C et D de ceux contenant un nombre

impair d'atomes de carbone (F. Francis, S. H. Piper et T. Malkin, 1930). Un tel comportement était également observé par les mêmes auteurs pour la température de fusion des acides gras qui en fonction du nombre d'atomes de carbone décrit deux courbes distinctes, une pour les acides gras avec un nombre impair d'atomes de carbone et une seconde pour ceux avec un nombre pair d'atomes de carbone. On utilisera fréquemment par la suite les dénominations "acides gras pairs" et "acides gras impairs" par abus de langage, pour distinguer ces deux groupes de molécules.

En réalité, seules les phases B et C étaient connues ou du moins la manière de les obtenir. En effet, les phases B que ce soit pour les pairs ou les impairs étaient dites stables à température ambiante et pouvaient être obtenues par recristallisation à partir de solutions (Francis *et al.*, 1930). Les phases C étaient quand à elles obtenues par recristallisation après fusion pour les pairs comme pour les impairs mais dans ce dernier cas lors du refroidissement jusqu'à l'ambiante, la phase B était recréée contrairement aux pairs où seule la phase C persistait (De Boer, 1927). Dans le cas des impairs, une recristallisation rapide après fusion amenait à la coexistence des phases B et C à température ambiante (Francis *et al.*, 1930). Les phases B et C furent mises en évidence par Francis *et al.* (1930) pour les acides avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 12 et 30. L'existence de la phase A fut révélée pour les acides tridécanoïque ($C_{13}H_{25}OOH$), pentadécanoïque ($C_{15}H_{29}OOH$), hexadécanoïque ($C_{16}H_{31}OOH$) et octadécanoïque ($C_{18}H_{35}OOH$), celle de la phase D uniquement pour les acides gras impairs tridécanoïque, pentadécanoïque et heptadécanoïque ($C_{17}H_{33}OOH$). Toutefois, en ce qui concerne ces deux phases aucune indication n'était donnée quand à la manière de les obtenir.

Ces auteurs avaient donc déjà bien posé les bases du polymorphisme des acides gras bien que les structures de ces phases solides n'aient pas encore été déterminées.

C'est au cours des années 50, que la description du polymorphisme des acides gras saturés se précisa réellement avec notamment la résolution des premières structures (souvent incomplètes) de phases solides d'acides gras. Les contributions de T. R. Lomer (1951), E. Stenhagen (1953) et de E. V. Sydow (1953-1955) sont à souligner au cours de cette période. Ce dernier notamment, a énormément apporté au niveau de la caractérisation des phases solides rencontrées dans les acides gras et également concernant leurs conditions de formation ainsi que leur stabilité relative. Il est à l'origine de leur appellation, encore utilisée de nos jours : les phases des pairs sont nommées A, B et C reprenant la dénomination de Francis *et al.*, et les phases des impairs A', B', C' et D'.

Il montra que les phases C et C' étaient les seules phases en équilibre avec le liquide lors de la fusion, les autres n'existant qu'à plus basse température (E. Stenhagen, E. V. Sydow, 1953 ; E. V. Sydow, 1955). C'est ainsi que nous appellerons souvent dans ce manuscrit C et C' les "phases haute température" et les autres les "phases basse température" par opposition. Il est bien clair que les phases haute température ne sont pas toujours obtenues à haute température, de même que les phases basse température à basse température. On peut citer par exemple l'acide undécanoïque ($C_{11}H_{21}OOH$) pour lequel la phase C' est présente à température ambiante étant donné que la température de fusion se situe juste au dessus de cette température (E. V. Sydow, 1955). Stenhagen et Sydow observèrent que la transformation en phase C s'opère de manière irréversible alors que celle en phase C' est réversible, cette dernière n'étant, de plus, stable que sur un étroit domaine de température précédant la fusion. Ces observations coïncident avec celles effectuées par Francis *et al.* (1930).

En ce qui concerne les phases basse température, les deux auteurs montrèrent que la phase A' pouvait être obtenue à température ambiante par recristallisation après dissolution de l'acide dans des solvants, tels que l'acide acétique glacé ou le naphta léger. Ils observèrent que plus la longueur de la chaîne augmentait et plus la phase B' était créée préférentiellement. Typiquement, la phase A' fut obtenue seule pour les acides tridécanoïque et pentadécanoïque, en coexistence avec la phase B' (B' étant majoritaire) pour les acides heptadécanoïque et nonadécanoïque ($C_{19}H_{37}OOH$) et enfin fut inexistante (phase B' seule) pour les acides gras impairs à chaînes plus longues. Sydow compléta et confirma ce travail (E. V. Sydow, 1955) par l'étude par diffraction des rayons X d'échantillons d'acides tridécanoïque, pentadécanoïque et heptadécanoïque dissous dans une dizaine de solvants différents à des températures de 292 K et 259 K. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau **I-1**. Les proportions relatives des diverses phases en coexistence, quand tel est le cas, sont indiquées de manière qualitative. Lorsque plusieurs combinaisons sont données (séparées par des virgules) pour un même échantillon, c'est que les mesures de diffraction X sur les échantillons polycristallins piochés à divers endroits du cristalliseur donnaient des résultats différents.

Sydow et Stenhagen mirent également en évidence l'existence d'une transformation $A' \rightarrow B'$ avec l'augmentation de la température pour les acides pentadécanoïque et nonadécanoïque et observèrent également que dans le cas de l'acide tridécanoïque, la phase B' n'était jamais observée et que la transition $A' \rightarrow C'$ s'effectuait directement. Sydow conclut (E. V. Sydow, 1955) de toutes ces observations ainsi que des structures des phases déterminées à l'époque (voir plus loin tableau **I-4**), que la phase A' devait être la plus stable à température ambiante

pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$ alors que la phase B' l'était pour les acides gras impairs à plus longues chaînes.

n	T (K)	solvants								
		Pentane	Dioxyde d'éthyle	Ethanol	Acétone	Acétate d'éthyle	Benzène	Disulfure de carbone	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme
13	292	A'	A'	A'	A'	A'	A'	A'	A'	A'
	259	A'	A'	A'	A'	A'	-	A'	A'	A'
15	292	A'	A'	A'	$A' \geq B'$	A'	A'	A'	A'	A'
	259	A'	A'	A'	A'	A'	-	A'	A'	A'
17	292	B'	B'	B'	B'	B'	B'	B'	B'	B'
	259	B'	$B' > A'$, $A' > B'$, A'	B'	B'	$B' \geq A'$	-	$A' \geq B'$	$B' \geq A'$	$B' \geq A', A'$

Tableau I-1 : Phases obtenues pour les acides gras impairs avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 13 et 17, après dissolution dans divers solvants à deux températures différentes : $T=292\text{ K}$ et $T=259\text{ K}$ (E. V. Sydow, 1955).

La phase D', quand à elle, ne fut pas observée par Sydow mais il admit tout de même son existence suite aux résultats de Francis *et al.* (1930).

Les travaux de Sydow (E. V. Sydow, 1955) montrèrent également pour les acides gras pairs que les phases A, B et C pouvaient toutes trois être obtenues à température ambiante par recristallisation après dissolution du matériau dans un solvant. Les phases étaient obtenues soit seules soit en coexistence deux à deux (la coexistence A+B étant plus rare), selon le solvant utilisé et la température à laquelle l'expérience avait été réalisée (tableau I-2). Néanmoins quelle que soit la (ou les) phase (s) basse température, la transition irréversible en phase C avait toujours lieu avant la fusion du matériau, sauf si la phase C était déjà la phase présente à basse température, dans ce cas aucune transition solide-solide n'était observée jusqu'à la fusion. Malgré un polymorphisme très varié selon les conditions expérimentales, Sydow postula que la phase A devrait être la phase stable pour les acides gras avec un nombre

d'atomes de carbone inférieur ou égal à 22, et la phase B pour ceux ayant une chaîne plus longue.

n	T (K)	solvants								
		Pentane	Dioxyde d'éthyle	Ethanol	Acétone	Acétate d'éthyle	Benzène	Disulfure de carbone	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme
12	292	C	C	C	C	C	C>>A	A	C>>A	A≥C
	259	A	A>>C	A≥C, A	A	A≥C	-	A	C≥A, A>>C	A≥C
14	292	C, A	C, A≥C	C	A≥C	C	C	A	C	C≥A
	259	A	A>C, C>A	C, A>>C	A>>C	A	-	A≥C	A	A
16	292	C	C≥A, A	C≥A,	C≥A,	C, A≥C	C>>A	C≥A	C>>A	C>>A
	259	A≥C	B	B	B	B	-	A≥B	C	A
18	292	C≥A	C, C≥B	C	C	C≥B	C≥B	C>>B	A≥C	C>B, B>C, B
	259	A≥C	C≥B	B	C	B	-	A≥C	A≥C	C≥B
20	292	C	C>>B, B	B≥C	C, C≥B	C≥B	C≥B	C≥B	C>>B, C≥B	B≥C
	259	C	B≥C	C≥B	C	C≥B	-	A≥C	A≥C	C≥B
22	292	C	C	C	C	C	C	C	C≥B	C≥B
	259	C	C≥B	C	C	C	-	C>>B	C	C
24	292	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	259	C	C	C	C	C	-	C	C	C
26	292	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	259	C	C	C	C	C	-	C	C	C

Tableau I-2 : Phases obtenues pour les acides gras pairs avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 12 et 26, après dissolution dans divers solvants à deux températures différentes : T=292 K et T=259 K (E. V. Sydow, 1955).

Durant cette période, la structure de certaines phases solides d'acides gras ont été résolues pour quelques acides mais la plupart du temps de manière bidimensionnelle, souvent en raison de la mauvaise qualité des cristaux (peu épais). Les tableaux **I-3** et **I-4** rassemblent toutes les

structures qui avaient été résolues au commencement de ce travail de thèse respectivement pour les pairs et les impairs. L'organisation des molécules est décrite sous forme de bi-couches, des dimères étant créés par des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupes carboxyles des molécules se faisant face comme De Broglie (1923) ou encore Müller (1923) l'avaient prédit 30 ans plus tôt.

Phase	C _n	Groupe d'espace	Références	Observations
C	12	Monoclinique P2 ₁ /a Z=4	V. Vand, W. M. Morley, T. R. Lomer, Acta Cryst. , 4, 324-329 (1951)	Structure complète
A	12	Triclinique P $\bar{1}$ Z=12	E. V. Sydow, Acta Chem. Scand. , 10, 1-8 (1956)	Structure incomplète
A ₁	12	Triclinique P $\bar{1}$ Z=2	T. R. Lomer, Acta Cryst. , 16, 984-988 (1963)	Structure complète
B	18	Monoclinique P2 ₁ /a Z=4	K. Larsson, E.V. Sydow, Acta Chem. Scand. , 20, 1203-1207 (1966)	Structure incomplète
C	18	Monoclinique P2 ₁ /a Z=4	V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti, A.F. Martelli, J. Chem. Soc. (B) , 548-553 (1971)	Structure complète
A-super	12	Triclinique P $\bar{1}$ Z=12	M. Goto, E. Asada, Bull. Chem. Soc. , 51 (1), 70-74 (1978)	Structure complète
B _m	18	Monoclinique P2 ₁ /a Z=4	M. Goto, E. Asada, Bull. Chem. Soc. , 51 (9), 2456-2459 (1978)	Structure complète
E _m	18	Monoclinique P2 ₁ /a Z=4	F. Kaneko, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, Acta Cryst. , C46, 1490-1492 (1990)	Structure complète
B _o	18	Orthorhombique Pbca Z=8	F. Kaneko, H. Sakashita, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, M. Suzuki, Acta Cryst. , C50, 245-247 (1994)	Structure complète
E _o	18	Orthorhombique Pbca Z=8	F. Kaneko, H. Sakashita, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, M. Suzuki, Acta Cryst. , C50, 247-250 (1994)	Structure complète

Tableau I-3 : Structures publiées pour les acides gras à nombre pair d'atomes de carbone

Phase	C _n	Groupe d'espace	Références	Observations
A _h '	15	Triclinique P $\bar{1}$ Z=2	E. V. Sydow, Acta. Cryst , 7, 529-532 (1954) /8, 845-846 (1955) (correction)	Structure incomplète
B'	15	Triclinique P $\bar{1}$ Z=4	E. V. Sydow, Acta. Cryst , 7, 823-826 (1954) /8, 845-846 (1955) (correction)	Structure incomplète
C'	11	Monoclinique P2 ₁ /a Z=4	E. V. Sydow, Acta. Cryst , 8, 810-813 (1955)	Structure incomplète
A _h '	13	Triclinique P $\bar{1}$ Z=2	M. Goto, E. Asada, Bull. Chem. Soc. Jpn , 53, 2111-2113 (1980)	Structure complète
B'	17	Triclinique P $\bar{1}$ Z=4	M. Goto, E. Asada, Bull. Chem. Soc. Jpn , 57, 1145-1146 (1984)	Structure complète

Tableau I-4 : Structures publiées pour les acides gras à nombre impair d'atomes de carbone

Toutefois, une exception fut mise en évidence par Sydow (1956) pour la phase A de l'acide dodécanoïque (C₁₂H₂₃OOH), pour laquelle la structure présentait des groupes carboxyles et méthyles dans une même couche. Néanmoins cette structure n'avait, encore une fois, été résolue que bi-dimensionnellement.

C'est en fait à partir des années 70-80 notamment, avec les progrès réalisés au niveau de l'appareillage (focalisation des rayons X, détecteurs), que quelques structures complètes de phases solides d'acides gras furent déterminées. En particulier, des chercheurs japonais tels M. Goto, E. Asada, M. Kobayashi ou encore F. Kaneko, se sont intéressés à ces matériaux et sont à l'origine de la plupart des résultats récents concernant le polymorphisme des acides gras. Ces chercheurs ont également montré l'importance de la spectroscopie vibrationnelle pour la caractérisation de ces matériaux à longues chaînes et ont permis en couplant cette technique à la diffraction des rayons X, de préciser l'organisation et la conformation des acides gras à l'état solide.

La phase E fut notamment découverte pour les acides gras pairs (F. Kaneko, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, 1990). Cette phase a une structure comparable à celle de la phase B mais ne présente pas, contrairement à cette dernière, de défaut gauche dans la conformation des chaînes carbonées (M. Goto, E. Asada, 1978). Pour chacune de ces phases deux polytypes

c'est-à-dire deux modes différents d'empilement des couches moléculaires, furent distingués : l'un monoclinique (nommé E_m ou B_m), et l'autre orthorhombique de maille double par rapport au premier (nommé E_o ou B_o). De tels comportements ont également été cités pour d'autres composés à longues chaînes carbonées comme les alcanes (M. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Itoh, Y. Chatani, H. Tadokoro, 1980) ou, plus récemment, pour les acides gras non saturés (F. Kaneko, M. Kobayashi, K. Sato, M. Suzuki, 1997).

Au cours de cette période, des précisions sur la phase A des pairs furent également apportées, et montrèrent qu'il fallait plutôt distinguer non pas une, mais plusieurs phases A qui furent dénommées, en accord avec certaines structures résolues dans les décennies précédentes, A-super (M. Goto, E. Asada, 1978), A_1 (T.R. Lomer, 1963), A_2 et A_3 (T. Kobayashi, M. Kobayashi, H. Tadokoro, 1984). Ces phases sont toutes tricliniques mais les deux premières furent exclusivement observées pour l'acide dodécanoïque ($C_{12}H_{23}OOH$) et les deux dernières pour les acides tétradécanoïque ($C_{14}H_{27}OOH$) et hexadécanoïque ($C_{16}H_{31}OOH$).

En ce qui concerne les acides gras impairs, une transition réversible peu énergétique fut mise en évidence aux alentours de 293 K pour des échantillons d'acide pentadécanoïque présentant la phase A' à température ambiante (F. Kaneko, H. Tsujiuchi, J. Yano, K. Tashiro, M. Suzuki, 1998). Les phases A'_l ("A' low") et A'_h ("A' high") furent ainsi introduites afin de rendre compte de cette transition révélée uniquement pour la phase A' .

Malgré toutes ces avancées, il apparaît tout de même si on regarde les tableaux **I-3** et **I-4** que peu de structures ont été résolues, surtout dans la famille des acides gras impairs où seules les structures des phases A'_h de l'acide tridécanoïque (M. Goto, E. Asada, 1980) et B' de l'acide heptadécanoïque (M. Goto, E. Asada, 1984) l'ont été entièrement. Il est tout de même à noter que les acides gras pairs sont beaucoup plus communs dans la nature que les impairs et par conséquent sont plus faciles à synthétiser (et donc moins chers !) à partir notamment de graisses animales ou d'huiles végétales (l'acide arachidique $C_{20}H_{39}OOH$ est un constituant de l'huile d'arachide par exemple). Ceci peut en partie expliquer pourquoi les phases des acides gras pairs ont plus souvent été étudiées dans la littérature que celles des impairs. De plus, les phases haute température n'ont été que très peu étudiées, plus particulièrement encore une fois pour les impairs puisque ces phases ne sont présentes que dans des domaines de température étroits proches de la température de fusion. La structure de la phase C' de l'acide undécanoïque a tout de même été déterminée (selon une seule projection) mais nous verrons

dans ce manuscrit qu'elle n'est pas représentative des phases haute température de tous les acides gras impairs.

Un deuxième point, concernant l'obtention des phases à température ambiante, également mérite d'être éclairci. En effet, la création des phases solides dépend beaucoup des conditions expérimentales (température, solvant) et, de ce fait, la stabilité relative des phases énoncée par Sydow peut être contestée et mérite d'être confirmée ou infirmée. De plus, vu le grand nombre de phases mises en évidence, il apparaît important d'établir une systématique permettant de relier conditions expérimentales et phases observées afin d'être capable par la suite de déterminer les modes opératoires conduisant aux phases stables.

I-2- Polymorphisme des échantillons mixtes

Contrairement aux composés purs, peu de travaux ont été entrepris sur le polymorphisme des échantillons mixtes d'acides gras. Les premières études remontent aux années 30, avec encore une fois la contribution de F. Francis, S. H. Piper et T. Malkin (1930). Ces trois auteurs ont étudié les compositions équimolaires des mélanges binaires pair-pair, impair-impair avec $\Delta n=2$, pair-impair et impair-pair avec $\Delta n=1$ et également des mélanges ternaires pair-impair-pair et impair-pair-impair avec $\Delta n=1$ pour des acides gras avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 14 et 26. Ils furent les premiers à vanter les mérites d'une étude conjointe des résultats d'analyse thermique et de diffraction des rayons X pour caractériser le polymorphisme des échantillons mixtes.

En outre, ils montrèrent pour les systèmes binaires à $\Delta n=1$, que les températures de fusion des compositions équimolaires décrivaient en fonction de la longueur de la chaîne deux courbes distinctes l'une comportant les mélanges binaires dont l'acide le plus court est impair, l'autre ceux dont l'acide le plus court est pair.

Les échantillons mixtes furent préparés d'après les connaissances acquises sur le polymorphisme des composés purs. Deux méthodes furent employées : la dissolution dans un solvant ou bien le mélange en phase liquide des deux composés en égales proportions molaires. Il était ainsi attendu que les échantillons issus de la première méthode donneraient des phases du type phase B alors que dans le deuxième cas, on aurait plutôt des phases du type phase C. Les mesures des distances inter-couches confirmèrent effectivement cette hypothèse, et montrèrent pour les mélanges binaires d'acides gras avec $\Delta n=1$ une évolution particulière. Il fut observé pour les compositions équimolaires, que les distances inter-couches mesurées se situaient alternativement sur les deux courbes montrant l'évolution des distances

inter-couches des phases B (échantillons préparés par dissolution) ou C (échantillons préparés par fusion) des composés purs à équidistance en composition des deux constituants du mélange. Il s'est en fait avéré que les distances inter-couches des compositions équimolaires se plaçaient sur la courbe de la phase C du constituant le plus court dans le cas des échantillons préparés par fusion et sur celle de la phase B du constituant le plus long pour les échantillons préparés par dissolution. F. Francis, S. H. Piper et T. Malkin en déduisirent que dans les mélanges binaires avec $\Delta n=1$, la phase présentée par la composition équimolaire était soit du type de la phase B de l'acide gras à plus longue chaîne soit du type de la phase C de l'acide gras à chaîne plus courte, selon les deux procédés de mélange employés.

Quelle que soit la méthode de préparation des échantillons mixtes, ces auteurs ont mentionné l'existence d'une phase unique à la composition équimolaire.

Les trois chercheurs constatèrent également pour les compositions équimolaires des mélanges ternaires de type $C_nH_{2n-1}OOH-C_{n+1}H_{2n+1}OOH-C_{n+2}H_{2n+3}OOH$ préparés par fusion, que la distance inter-couches de la phase solide observée, était comparable à celle de la phase C de l'acide gras intermédiaire soit $C_{n+1}H_{2n+1}OOH$.

Les travaux effectués par ces chercheurs sur les échantillons mixtes étaient encore une fois précurseurs car ils avaient déjà soulevé plusieurs points importants. En premier lieu, une étude des données cristallographiques et thermiques est nécessaire pour caractériser correctement le polymorphisme des échantillons mixtes. Le deuxième point important est que la méthode de préparation des échantillons mixtes est déterminante pour l'obtention des phases présentées par ces derniers. Malgré cela, très peu d'études suivant ces principes furent entreprises concernant les systèmes binaires ou ternaires d'acides gras jusqu'à nos jours

F. B. Slagle et E. Ott (1933) se sont intéressés aux mélanges d'acides gras toujours par mesure de distances inter-couches mais, cette fois-ci, pour différentes compositions. Ils constatèrent en particulier dans le cas du système $C_{10}H_{19}OOH-C_{11}H_{21}OOH$ qu'une seule série de raies 00ℓ était observée pour chaque composition et que les distances déterminées se situaient toutes sur la droite joignant les distances inter-couches des composés purs. Ils conclurent que ce système présentait une continuité de solutions solides, ce qui correspond donc à une miscibilité totale des deux composés.

Or, nous avons vu dans la partie précédente que les deux constituants de ce mélange présentent un polymorphisme différent puisqu'ils ne sont pas de même parité en nombre d'atomes de carbone. Ainsi, les phases des constituants n'étant pas semblables, leur mélange

binaire ne peut pas entraîner une miscibilité des deux composés en toutes proportions. Les résultats obtenus par Slagle et Ott sont donc contestables.

Deux décennies plus tard, M. Fieldes et L. Hartman (1955) étudièrent les mélanges d'acides gras pairs $C_{12}H_{23}OOH-C_{14}H_{27}OOH$, $C_{14}H_{27}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{16}H_{31}OOH-C_{18}H_{35}OOH$, leur but était de statuer sur l'existence ou non d'un composé défini à la composition équimolaire, vus les résultats obtenus par Francis *et al.* et Slagle et Ott sur les mélanges binaires d'acides gras. Ils mesurèrent à l'instar de Slagle et Ott, les distances inter-couches pour plusieurs compositions mais également les distances réticulaires d_{010} et d_{100} . Ils mirent en évidence une inflexion dans l'évolution de la distance inter-couches en fonction de la concentration au niveau des compositions centrales avec un minimum vers 40% molaire de l'acide le plus long. Il s'avérait pour les trois systèmes étudiés, que la distance inter-couches mesurée pour cette composition se trouvait être proche de la moyenne arithmétique de celles des constituants comme dans le cas des mélanges $C_nH_{2n-1}OOH-C_{n+1}H_{2n+1}OOH$ étudiés par Francis *et al.* (1930) et par Slagle et Ott (1933). Les distances réticulaires d_{100} mesurées pour les compositions centrales étaient très différentes de celles des composés purs, alors que pour les compositions proches des constituants elles étaient plutôt similaires aux distances d_{100} de ces derniers. Les distances d_{010} , quand à elles, restaient quasiment constantes sur tout le domaine de compositions. Ils conclurent donc que la possibilité d'un composé défini tout comme d'une solution solide à la composition équimolaire n'était pas écartée, mais par contre la miscibilité en toutes proportions des deux constituants, énoncée par Slagle et Ott pour le système $C_{10}H_{19}OOH-C_{11}H_{21}OOH$ (1933), n'avait pas lieu pour les mélanges binaires pair-pair étudiés, vue l'évolution des distances d_{001} et d_{100} en fonction de la composition. Bien que ces travaux relèvent l'idée intéressante de la formation de solutions solides intermédiaires ou de composés définis dans les mélanges binaires d'acides gras, ils ne se basent toutefois que sur la diffraction des rayons X.

C'est en 1972, que parut l'article de Y. Moroi, T. Hiraharu, S. Yoshino et R. Matuura dans lequel était présentée la première étude complète sur les mélanges binaires d'acides gras. Les systèmes binaires $C_{14}H_{27}OOH-C_{18}H_{35}OOH$ et $C_{12}H_{23}OOH-C_{18}H_{35}OOH$, préparés par fusion-trempe, furent examinés en couplant les résultats d'analyse thermique et de diffraction des rayons X. Les diagrammes de phases des deux systèmes binaires furent établis à partir des mesures effectuées à l'aide de ces deux techniques sur une vingtaine de compositions pour chaque système. L'existence d'un composé défini fut révélée à la composition équimolaire

pour les deux systèmes. L'existence d'un deuxième composé défini fut également indiquée pour le mélange $C_{12}H_{23}OOH-C_{18}H_{35}OOH$, aux alentours de la composition 12% en acide le plus long. Un tel complexe, se situant dans les compositions riches en l'acide le plus court, n'avait jusqu'alors jamais été observé dans les mélanges d'acides gras. Il pourrait correspondre à une proportion de 1 molécule de $C_{18}H_{35}OOH$ pour 7 molécules de $C_{12}H_{23}OOH$ (12.5%) ou de 1 molécule de $C_{18}H_{35}OOH$ pour 8 molécules de $C_{12}H_{23}OOH$ (11.1%). A notre connaissance aucun autre diagramme de phases aussi complet ne fut publié depuis.

Notons tout de même les contributions de D. Feldman, M. M. Shapiro, D. Banu, C. J. Fuks (1988) qui s'intéressèrent à des mélanges binaires d'acides gras pairs ($C_{10}H_{19}OOH-C_{12}H_{23}OOH$, $C_{16}H_{31}OOH-C_{18}H_{35}OOH$, $C_{12}H_{23}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{12}H_{23}OOH-C_{18}H_{35}OOH$) pour des applications en stockage d'énergie thermique. Leur étude se basait sur des mesures d'analyse thermique et également de spectroscopie infrarouge. Ils établirent pour chaque système, l'évolution de la température de liquidus en fonction de la composition, à partir des mesures calorimétriques effectuées sur une vingtaine de compositions. Ils mirent en évidence l'existence d'un équilibre eutectique pour chaque mélange, les compositions eutectiques se situant respectivement à 27%, 27.5%, 20% et 15% en l'acide le plus long (en suivant l'ordre d'énumération des quatre systèmes binaires, adopté plus haut). Ils déduisirent des analyses par spectroscopie infrarouge des constituants et des compositions eutectiques que ces dernières n'étaient pas composées d'un mélange des phases des constituants, les amenant à la conclusion qu'il se formait un composé défini. Toutefois, aucune mesure de diffraction X ne fut entreprise dans ce travail pour corroborer les résultats d'analyse thermique et de spectroscopie infrarouge.

La dernière étude que nous citerons est celle de H. D. Dörfler et N. Pietschmann (1990) qui s'intéressaient aux systèmes binaires d'acides gras et de leurs ester méthyles. Ils étudièrent en particulier le système $C_{14}H_{27}OOH-C_{15}H_{29}OOH$ par analyse thermique uniquement, les échantillons mixtes étant obtenus par fusion-trempe. Ils proposèrent un diagramme de phases à miscibilité totale. Ce comportement est contestable de la même manière que dans le cas du mélange binaire $C_{10}H_{19}OOH-C_{11}H_{21}OOH$ présenté par F. B. Slagle et E. Ott, car les phases des constituants ne sont pas isomorphes.

En résumé, dans la majorité des travaux cités, les diagrammes de phases sont incomplets et le polymorphisme des constituants du mélange n'est que rarement pris en compte. Seuls les

diagrammes de phase des systèmes binaires $C_{14}H_{27}OOH-C_{18}H_{35}OOH$ et $C_{12}H_{23}OOH-C_{18}H_{35}OOH$ préparés par fusion-trempe furent établis en combinant les résultats d'analyse thermique et de diffraction X. Les systèmes binaires d'acides gras impairs n'ont, à notre connaissance, pas du tout été abordés dans la littérature.

Chapitre II
Matériel et Méthodes

Chapitre II

Matériel et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons de manière générale les matériaux auxquels nous nous sommes intéressés durant ce travail de thèse ainsi que les méthodes expérimentales employées pour l'étude du polymorphisme des composés purs et des échantillons mixtes. La caractérisation du polymorphisme des acides gras s'est essentiellement basée sur la confrontation des résultats d'analyse thermique et de diffraction des rayons X (sur poudre) et également dans certains cas de spectroscopie vibrationnelle, nous permettant ainsi de mettre en relation les propriétés macroscopiques (températures et énergies de transition) aux propriétés microscopiques (structures des molécules, conformation des chaînes) de ces matériaux. Notre but, ici, n'est pas de présenter des descriptions détaillées de tous les appareils utilisés au cours de la thèse mais plutôt de souligner les protocoles expérimentaux que nous avons adoptés au cours des expériences effectuées. En effet, nous avons vu au chapitre précédent, que ceux-ci ont une influence non négligeable sur les résultats obtenus. Nous essaierons au maximum de justifier nos choix de conditions expérimentales par des exemples appropriés.

II-1- Présentation des échantillons utilisés

II-1-1- Composés purs

Notre travail s'est porté sur l'étude du polymorphisme et de la miscibilité principalement dans la série des acides gras avec un nombre impair d'atomes de carbone. Les acides tridécanoïque ($C_{13}H_{25}OOH$), pentadécanoïque ($C_{15}H_{29}OOH$), heptadécanoïque ($C_{17}H_{33}OOH$), nonadécanoïque ($C_{19}H_{37}OOH$), hénéicosanoïque ($C_{21}H_{41}OOH$) et tricosanoïque ($C_{23}H_{45}OOH$) ont été particulièrement examinés. Conjointement, la série des acides gras pairs a été étudiée par l'équipe du professeur M. A. Cuevas-Diarte à Barcelone, avec le travail de thèse en cours d'Evelyn Moreno. Toutefois, le polymorphisme de l'acide hexadécanoïque ($C_{16}H_{31}OOH$) a également été considéré dans ce travail, car il apparaît dans les deux systèmes binaires impair-pair et pair-impair que nous aborderons dans la dernière partie de cette thèse.

Tous ces composés proviennent du commerce, ils se présentent sous forme de poudre plus ou moins fine, et leur pureté est estimée supérieure ou égale à 99% par le fournisseur, pour la majorité d'entre eux. Nous avons tout de même tenu à vérifier ces puretés et avons donc effectué des tests par chromatographie en phase gazeuse. Ces expériences ont été menées au département Chimie de l'Université de Barcelone. Le tableau **II-1** relate les provenances de

chaque produit, les puretés estimées par le fournisseur ainsi que celles qui ont été mesurées. Les puretés mesurées sont en accord avec les puretés annoncées par les divers fournisseurs à l'exception peut être de l'acide pentadécanoïque dont la pureté mesurée est un peu plus faible. Les impuretés les plus souvent détectées dans ces acides gras sont leurs ester méthyles de formule $C_nH_{2n-1}OOCH_3$, provenant sûrement de la méthode employée pour les synthétiser. Dans le cas du $C_{15}H_{29}OOH$ un résidu d'alcane (l'octacosane) a également été quantifié. Vu ces résultats, nous nous sommes également procurés un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ de plus grande pureté ($\geq 99.5\%$, voir tableau **II-1**), que nous nommerons souvent par la suite " $C_{15}H_{29}OOH$ très pur" et dont le polymorphisme sera également caractérisé par la suite.

Composé	Fournisseur	Pureté Fournisseur	Pureté mesurée	Impuretés détectées
$C_{13}H_{25}OOH$	Fluka	$\geq 98\%$	$> 99\%$	Traces non quantifiables
$C_{15}H_{29}OOH$	Fluka	$\geq 99\%$	98.7%	0.6% ester méthyle ($C_{15}H_{29}OOCH_3$) 0.7% Octacosane ($C_{28}H_{58}$)
$C_{15}H_{29}OOH$	Fluka	$\geq 99.5\%$	/	/
$C_{16}H_{31}OOH$	Aldrich	99%	$> 99\%$	Traces non quantifiables
$C_{17}H_{33}OOH$	Fluka	99%	99%	1.0% ester méthyle ($C_{17}H_{33}OOCH_3$)
$C_{19}H_{37}OOH$	Acros Organics	99%	/	/
$C_{21}H_{41}OOH$	Acros Organics	99%	/	/
$C_{23}H_{45}OOH$	Acros Organics	99%	/	/

Tableau II-1 : Provenance et pureté des échantillons étudiés

II-1-2- Echantillons mixtes

Les échantillons mixtes étudiés au cours de cette thèse sont de type $(1-x)A + xB$, B représentant l'acide gras de masse molaire la plus grande et donc possédant la chaîne carbonée la plus longue, et x la fraction molaire de ce dernier. Deux méthodes furent testées pour la fabrication de ces échantillons mixtes : la fusion-trempe soit le mélange en phase liquide des deux matériaux dans les proportions molaires souhaitées suivi d'une re-solidification rapide par trempe dans de l'azote liquide, et la dissolution-évaporation qui consiste en la dissolution des deux matériaux (toujours dans les proportions molaires voulues)

dans un solvant, suivie de la recristallisation rapide du mélange sous flux d'azote gazeux. La première méthode fut très rapidement écartée, car il s'est avéré (et nous le verrons dans la deuxième partie de ce manuscrit) que pour les acides gras impairs la recristallisation à partir du liquide amène à une co-existence à température ambiante des phases basse et haute température. Les divers échantillons mixtes ont donc été préparés par la méthode de dissolution-évaporation dans du dioxyde d'éthyle (éther), car ce solvant dissout rapidement ces matériaux et de plus s'évapore rapidement, permettant d'éviter les phénomènes de ségrégation entre les deux constituants. Les compositions ainsi préparées sont laissées au repos sous hotte aspirante pendant 1 à 2 jours avant toute analyse pour assurer la complète évaporation du solvant.

II-2- L'Analyse thermique

La mise en évidence des divers événements énergétiques présentés par les échantillons en fonction de la température ainsi que la quantification précise des valeurs de température et d'énergie de ces événements ont été effectuées par Analyse Enthalpique Différentielle (AED).

II-2-1- Principe

Un analyseur Perkin Elmer DSC-7 pouvant opérer sur une plage de température allant de 110 K à 950 K fut utilisé pour nos expériences d'analyse thermique. Le schéma de principe de cet appareil est donnée à la figure **II-1**. Il est constitué de deux enceintes, chacune contenant un four, ces deux derniers étant contrôlés indépendamment l'un de l'autre. On insère dans chaque four une capsule, l'une contenant le produit à analyser et l'autre, dite de référence, étant vide. La différence de température entre les deux capsules est maintenue égale à zéro tout au long de l'expérience. L'AED va donc fournir une puissance égale, en valeur absolue, à la puissance calorifique consommée (phénomène endothermique) ou fournie (phénomène exothermique) par l'échantillon lors d'une transformation, afin de maintenir les deux fours à la même température. Le signal obtenu ou thermogramme représentera donc la puissance échangée par l'échantillon en fonction de la température. La régulation de la température des fours est assurée par un bloc réfractaire de forte masse englobant les deux enceintes. Pour les expériences à basse température (<318 K environ), dites "à froid", le bloc est refroidi par de l'azote liquide dont le flux est régulé par une électrovanne. Un gaz vecteur est alors introduit entre les enceintes et le bloc, pour favoriser le transfert de chaleur par convection.

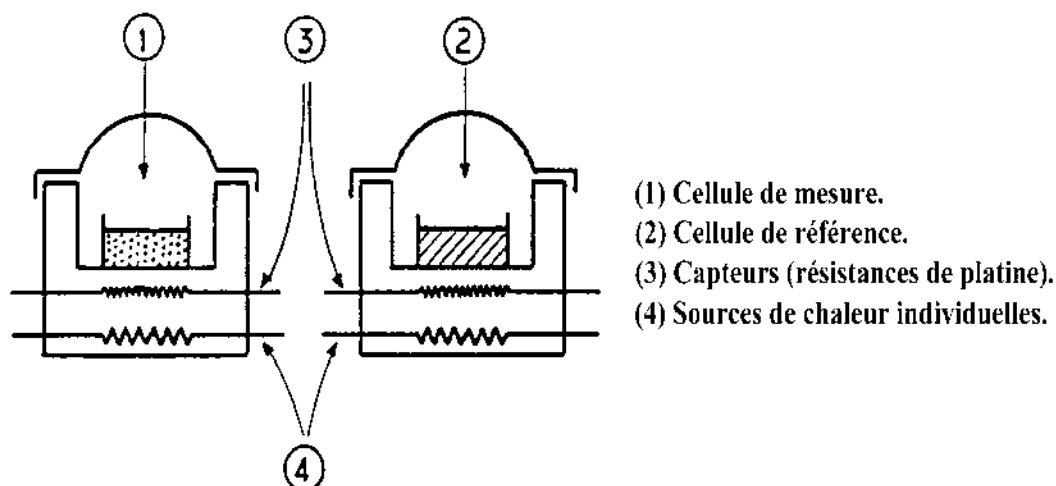


Figure II-1 : Schéma de principe de l'Analyseur Enthalpique Différentielle (AED)

II-2-2- Mode opératoire

Les expériences d'analyse thermique ont essentiellement été effectuées avec le bloc froid car les domaines de température sondés se situent toujours entre 173 K et 363 K environ. Nous avons maintenu le bloc à une température de 133 K et l'azote gazeux a été utilisé comme gaz vecteur. Une masse de 4.0 ± 0.1 mg de produit, est introduite dans des capsules en aluminium de 30 μL ou parfois 50 μL , qui sont ensuite serties. Ces capsules sont pesées avant et après chaque analyse afin de vérifier si une perte de produit a eu lieu. Si tel est le cas (perte de plus de 0.01 mg), les fours sont alors portés à 873 K, afin que toute trace de matériau soit évaporée de manière à ne pas perturber les mesures suivantes. Un minimum de 7 thermogrammes pour les composés purs et 6 pour les échantillons mixtes ont été enregistrés afin d'obtenir des grandeurs thermodynamiques précises. La première mesure est effectuée à une vitesse de chauffe de 10 K min^{-1} entre 173 K et environ 10 K au dessus de la température de fusion du matériau, de manière à repérer ses diverses transitions de phase. Une vitesse de chauffe de 2 K min^{-1} est ensuite adoptée pour les mesures suivantes. Des vitesses plus lentes (0.5 K min^{-1} , 0.2 K min^{-1} , 0.1 K min^{-1}) ont également été employées pour distinguer des phénomènes ayant lieu à des températures proches. L'AED est calibré en température et énergie à l'aide de composés de haute pureté comme l'indium, l'eau distillée ou le naphthalène dont les températures et enthalpies de transition de phase sont parfaitement connues.

II-2-3- Exploitation des résultats

Les diverses transitions (du premier ordre) que subit le matériau au cours du traitement thermique sont matérialisées sur les thermogrammes par l'apparition de pics de puissance

s'élevant par rapport à la ligne de base. L'analyse de ces pics va permettre de dégager les valeurs des températures et énergies de ces évènements.

II-2-3-1- Détermination des températures de transition

a) Cas d'une transition isotherme (corps purs)

Les pics obtenus à l'AED pour un corps pur, ont une certaine largeur en raison du caractère dynamique des mesures. Cette largeur illustre la réponse de l'analyseur, les transitions de phase d'un corps pur étant isothermes. Ainsi, deux températures peuvent être définies T_o (T_{onset}) et T_{fin} qui vont caractériser ces transitions. T_o est définie comme étant l'intersection entre la ligne de base prise au début du signal et la tangente au front montant du pic et T_{fin} correspond à l'intersection entre la ligne de base prise à la fin du signal et la tangente au front descendant du pic (figure II-2).

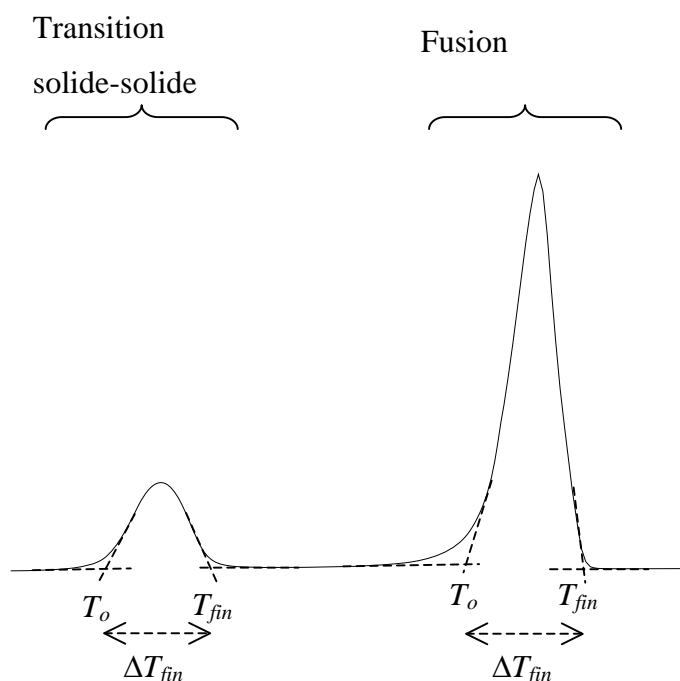


Figure II-2 : Détermination des températures caractéristiques d'un composé pur. Exemple du signal AED obtenu pour le $C_{13}H_{25}OOH$.

Ces deux grandeurs vont permettre d'en définir une troisième, caractéristique de la transition concernée, que nous appellerons le facteur de forme ΔT_{fin} (R. Courchinoux, N.B. Chanh, Y. Haget, T. Calvet, E. Estop, M.A. Cuevas-Diarte, 1989) :

$$\Delta T_{fin} = T_{fin} - T_o$$

Le facteur de forme varie en fonction des matériaux (pureté, conductivité thermique, diffusivité...) et également des conditions expérimentales (température du bloc, vitesse de chauffe, masse de l'échantillon,...). Néanmoins, cette grandeur varie peu, pour des conditions expérimentales identiques, au sein d'une même famille de matériaux. La température T de la transition pourra ainsi être déterminée de deux manières différentes :

$$T = T_o \quad \text{ou} \quad T = T_{fin} - \Delta T_{fin}$$

pour peu que le facteur de forme ait été déterminé avec précision pour la famille de matériaux considérée. Nous avons dans notre cas, utilisé la première relation pour déterminer les températures des transitions de phase des composés purs en faisant la moyenne sur plusieurs mesures (≥ 6).

Les incertitudes sur ces grandeurs sont évaluées comme étant la somme d'une erreur aléatoire $\Delta T_{aléa}$ variant en fonction du nombre de mesures indépendantes réalisées, et de l'incertitude relatant la précision de l'étalonnage, estimée à 0.2 K. L'erreur aléatoire est estimée par la méthode de Student :

$$\Delta T_{aléa} = \frac{t_{n-p} \cdot \sigma}{\sqrt{n}}$$

où t_{n-p} est le coefficient de Student correspondant à un intervalle de confiance de 95%, n le nombre de mesures indépendantes réalisées, p le nombre de paramètres à déterminer ($p=1$ dans notre cas) et σ l'écart-type de la population. Pour illustration, le coefficient t_{n-1} est égal à 2.571 pour un ensemble de 6 mesures indépendantes, 2.776 pour 5 mesures indépendantes.

Il arrive souvent pour les acides gras que la température de transition solide-solide soit proche de la température de fusion du matériau et qu'ainsi les pics représentant ces transitions s'interpénètrent, rendant la mesure de la température de fusion difficile à réaliser. Dans ce cas précis, un protocole spécial a été adopté. Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à un cycle comprenant une première montée en température jusqu'à la fusion du matériau, un refroidissement jusqu'à la température de début de la première chauffe et enfin une seconde chauffe jusqu'à, encore une fois, la fusion de l'échantillon (figure **II-3**). On vérifie bien que les températures de transition lors des deux chauffes sont similaires aux erreurs de mesure près. Ayant bien noté les températures des transitions liquide-solide et solide-solide lors du refroidissement, on effectuera pour les échantillons suivants un cycle similaire mais en stoppant le refroidissement avant la transition solide-solide. Ainsi, seul le pic de fusion sera présent en deuxième montée de température, nous permettant ainsi de déterminer la température de fusion du matériau (figure **II-4**). Dans le cas où la transition solide-solide et la

fusion sont encore plus proches et donc que les deux pics sont quasiment indiscernables, une vitesse de chauffe plus lente est employée (0.5 K min^{-1} ou 0.2 K min^{-1} typiquement) de manière à bien séparer les deux phénomènes. La calibration est vérifiée par l'analyse de capsules d'indium à la même vitesse afin d'éventuellement corriger les températures mesurées.

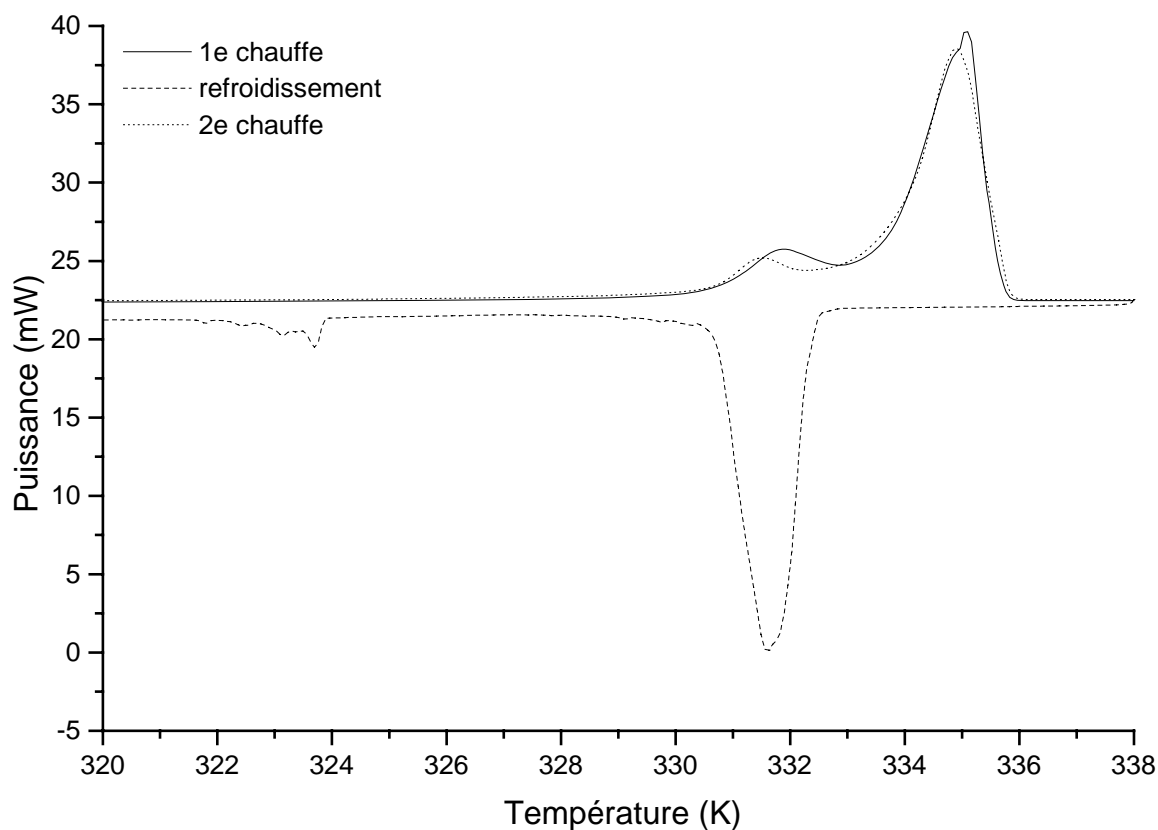


Figure II-3 : Signal AED obtenu pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ soumis à un cycle chauffe - refroidissement - 2^e chauffe, à une vitesse de 2 K min^{-1} .

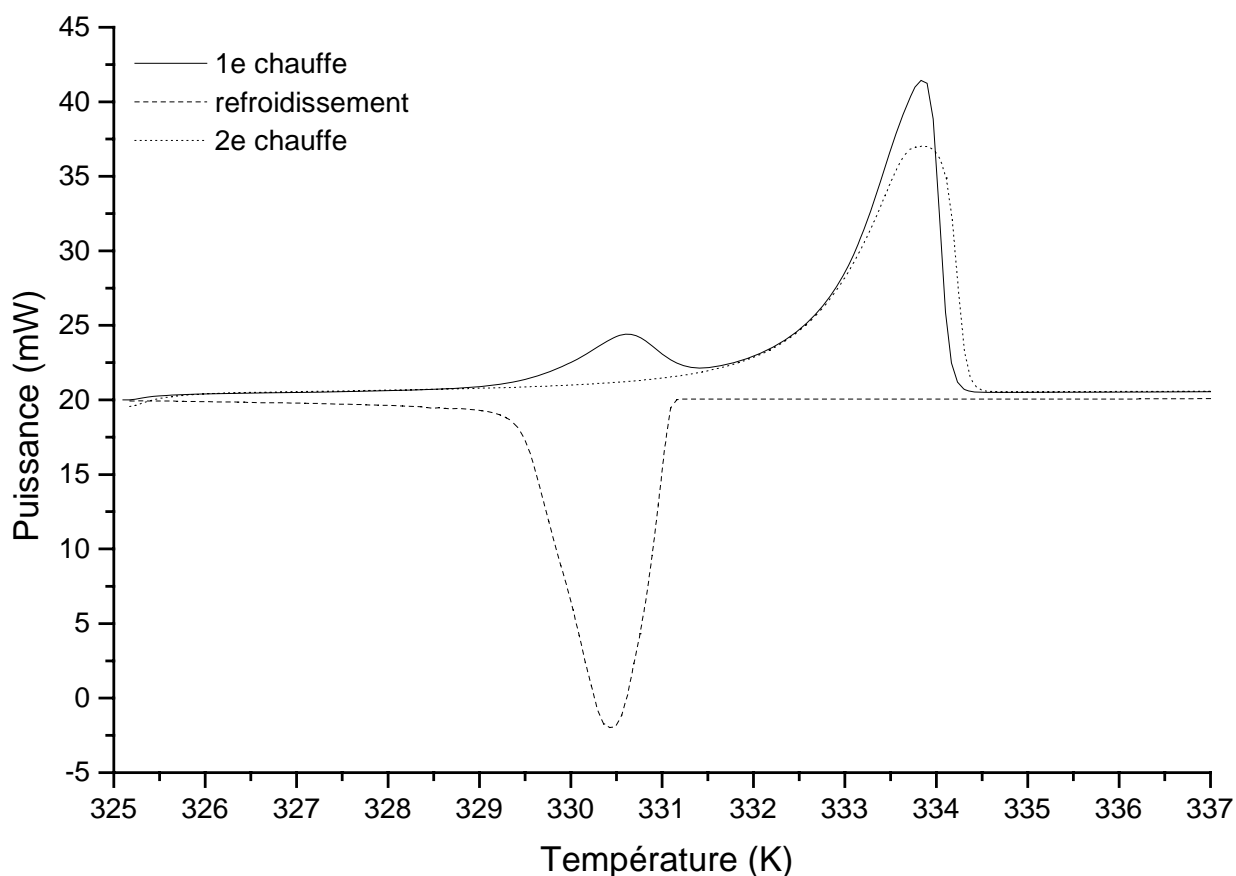


Figure II-4 : Signal AED obtenu pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ soumis à un cycle chauffe - refroidissement - 2^e chauffe modifiée (elle commence avant la recristallisation de la phase basse température), à une vitesse de 2 K min^{-1} .

b) Cas d'une transition non isotherme (échantillons mixtes)

Pour les échantillons mixtes, les transitions ne se font généralement plus de manière isotherme, mais s'étalent continûment sur un domaine de température délimité par les températures de début (solvus inférieur ou solidus) et de fin (solvus supérieur ou liquidus) de transition.

La température de début de transition est de la même manière que pour un corps pur, accessible par l'évaluation de T_o . La température de fin de transition quand à elle, est déterminée en retranchant de la température T_{fin} mesurée sur le thermogramme, le facteur de forme déterminé préalablement pour les corps purs (figure II-5).

Le fait que les acides gras présentent souvent des transitions solide-solide et solide-liquide proches a pour conséquence que le facteur de forme des transitions solide-solide n'est souvent pas connu et par conséquent, les températures de solvus supérieur ne peuvent pas être déterminées. De plus, la proximité des transitions est aussi rencontrée au niveau des échantillons mixtes ce qui rend de même la mesure de la température de solidus souvent

difficile à effectuer. En pratique, les températures de solvus inférieur et de liquidus sont mesurées avec précision, en prenant garde toutefois pour les premières, de bien tracer la tangente à la première pente ascendante du pic afin de s'approcher au mieux de la température de début de phénomène (figure II-5).

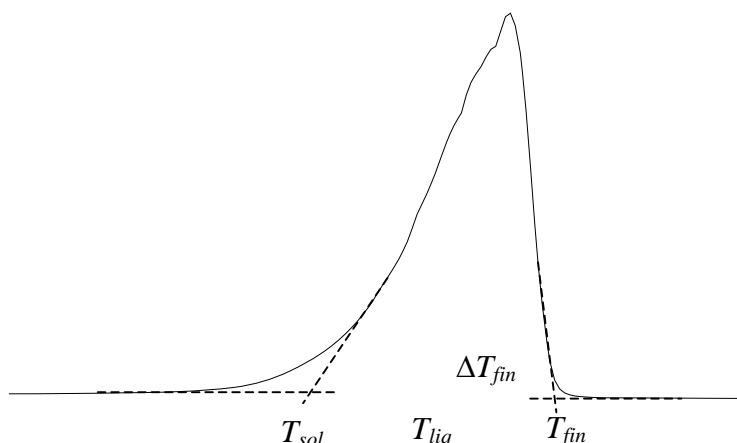


Figure II-5 : Détermination des températures de solidus T_{sol} et de liquidus T_{liq} caractérisant la fusion d'un échantillon mixte. Exemple du signal AED obtenu à une vitesse de 2 K min^{-1} pour la composition $x=0.50$ du système binaire $(1-x)\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{OOH}-x\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{OOH}$.

II-2-3-2- Détermination des enthalpies de transition

Les enthalpies de transition sont déterminées par intégration des pics observés sur les signaux AED et en faisant la moyenne sur plusieurs mesures. Elles sont données par le logiciel d'acquisition en J g^{-1} , la masse de l'échantillon étant mesurée au microgramme près. L'incertitude sur cette grandeur comporte de la même manière que pour les températures, une partie rendant compte du caractère aléatoire des mesures, déterminé par la méthode de Student, et une autre modélisant les erreurs dues à l'étalonnage, évaluée à 1% de la valeur de l'enthalpie déterminée.

Pour mesurer les enthalpies de transitions proches, nous avons procédé de la même manière que pour la détermination des températures, en analysant les thermogrammes obtenus selon les méthodes décrites plus haut. Dans le cas de la première méthode, les enthalpies de fusion sont déterminées lors de la deuxième chauffe sur le pic de fusion seul, et celles de la transition solide-solide en retranchant cette valeur de l'enthalpie totale des deux transitions déterminée lors de la première chauffe.

II-3- Diffraction des rayons X

Trois appareils, le diffractomètre à balayage automatique Siemens D500, la chambre de Guinier-Simon et le diffractomètre à compteur courbe Inel CPS 120, sont utilisés pour la caractérisation cristallographique des acides gras tout au long de ce travail de thèse. La raie $K\alpha_1$ du cuivre (1.5406 Å) est sélectionnée comme rayon incident par un monochromateur constitué par un cristal de quartz pour la chambre de Guinier-Simon et l'Inel CPS 120. Dans le cas du Siemens D500, la raie $K\alpha_2$ est séparée de la raie $K\alpha_1$ au niveau du détecteur par un monochromateur arrière constitué d'un cristal de graphite. La contribution de la raie $K\alpha_2$ est tout de même visible sur les spectres obtenus. Elle est finalement supprimée à l'aide du logiciel d'exploitation.

Les trois appareils sont équipés de systèmes permettant de faire varier et de contrôler la température de l'échantillon, afin de pouvoir mettre en relation les résultats obtenus par analyse thermique et les résultats de diffraction X. L'évolution avec la température se déroule par paliers dans le cas du Siemens D500 et de l'Inel CPS 120 et de manière continue dans le cas de la chambre de Guinier-Simon.

La chambre de Guinier-Simon et le Siemens D500 ont été essentiellement utilisés dans ce travail pour observer les diverses phases solides présentées par les composés purs et les échantillons mixtes et également pour mettre en évidence leur évolution en fonction de la température. Les paramètres de maille, le groupe d'espace et les structures des phases ont été déterminées à partir de spectres de diffraction mesurés à l'Inel CPS 120.

II-3-1- Le diffractomètre Siemens D500

Cet appareil fonctionne en mode réflexion selon la géométrie Bragg-Brentano, avec un couplage θ - 2θ du porte échantillon et du détecteur (figure II-6). Les données sont collectées de manière continue par le détecteur à scintillation avec un pas de 0.02° en 2θ et un temps d'acquisition de 6 secondes, pour une masse d'environ 45 mg de produit étalé sur le porte-échantillon. Un temps plus long, 12 secondes, a également été utilisé dans certains cas où seulement très peu de produit (<15 mg) n'avait pu être placé sur le porte-échantillon. Ce dernier est de forme rectangulaire de dimension 15 mm x 10 mm et la poudre analysée est déposée sur sa face supérieure.

Les pics obtenus au D500 sont assez fins et bien définis et leur position angulaire peut être mesurée à quelques centièmes de degrés près en 2θ . Néanmoins, la position des pics de

diffraction dépend fortement de la disposition du produit sur le porte échantillon, notamment de son état de surface, car il peut être la cause de décalages de zéro. Pour cela, la surface du produit est lissée à l'aide d'une lame de verre de manière à la rendre bien plane. Cependant, cette méthode a pour effet d'augmenter l'orientation préférentielle des cristallites car ces derniers auront tendance à s'orienter plutôt selon le plan de lissage, et ainsi la diffraction aux petits angles des plans 00ℓ s'en trouve exacerbée. Cette propriété va être exploitée pour la distinction des phases solides des composés purs mais aussi des échantillons mixtes car comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la distance entre ces plans est caractéristique de la phase solide considérée.

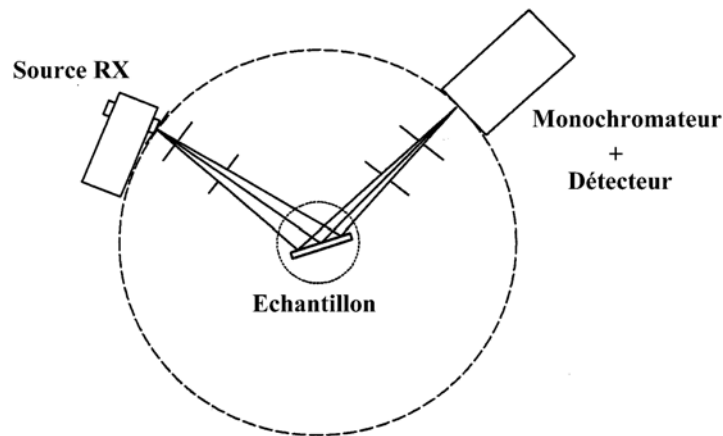


Figure II-6 : Schéma de principe du diffractomètre à balayage automatique Siemens D500.

Pour un échantillon donné, les mesures sont effectuées dans les domaines angulaires en 2θ [1.6° - 14°] et [19° - 25°], qui regroupent les réflexions les plus intenses pour nos matériaux. Le premier domaine contient les réflexions correspondant aux plans 00ℓ , et le deuxième celles liées aux plans réticulaires rendant compte de l'organisation des chaînes carbonées de molécules adjacentes. En pratique, on va souvent s'intéresser à la raie 003 pour distinguer les diverses phases solides co-existant au sein du matériau analysé. En effet, cette réflexion est assez intense et de plus les raies 003 des différentes phases solides sont bien séparées.

L'erreur globale commise sur la position des pics correspondant aux raies 003 a été majorée à 0.04° par comparaison avec la position des pics 003 des phases solides dont les structures ont été résolues.

La mise en température de l'échantillon est assurée par une résistance chauffante et le contrôle de la température par une résistance de platine. Ce dispositif nous a permis d'obtenir des spectres de diffraction à des températures comprises entre environ 298 K et 353 K par pas de 1 K en général. Les transitions de phase pouvant s'effectuer à des températures très proches pour les acides gras et leurs échantillons mixtes, une plaque de cuivre d'environ 0.5 mm d'épaisseur a été intercalée entre le porte échantillon et le matériau de manière à minimiser le gradient de température au niveau de l'échantillon.

II-3-2- La chambre de Guinier-Simon

Ce diffractogramme fonctionne en mode transmission (figure II-8), la poudre étant introduite dans un capillaire en verre transparent aux rayons X (tube de Lindemann) de 0.5 mm de diamètre. Le tube est collé sur une tige en téflon à l'aide d'un adhésif céramique résistant à de hautes températures, l'ensemble étant animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe du capillaire afin de minimiser les effets d'orientations préférentielles. Un système d'autocollimation permet de s'assurer que l'échantillon tourne parfaitement autour de son axe de façon à ce qu'il soit pénétré par le faisceau de rayons X de manière continue. Les rayons diffractés vont impressionner un film placé derrière l'échantillon et animé d'un mouvement de translation (1 mm h^{-1} typiquement) parallèlement à l'axe de ce dernier. L'échantillon est quant à lui, soumis à un traitement thermique à une vitesse constante de 2 K h^{-1} . Le film obtenu va ainsi représenter l'évolution continue des raies de diffraction en fonction de la température.

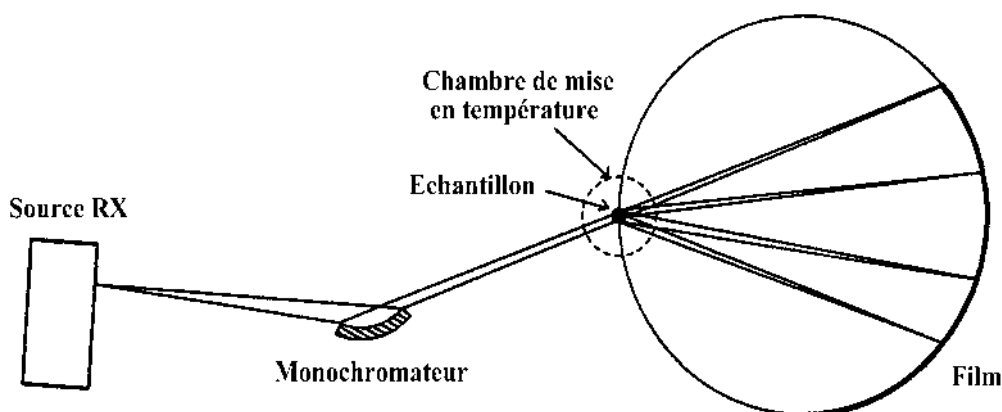


Figure II-7 : Schéma de principe de la chambre de Guinier-Simon.

Le traitement thermique est assuré par le cryostat Cryostream 600 de Oxford Cryosystems, utilisant un flux d'azote liquide (figure II-9). L'azote liquide est conduit par la pompe diaphragme à travers le tuyau d'approvisionnement jusque dans la tête du cryostat, où il est porté à l'état de gaz par l'évaporateur. Le gaz obtenu est ensuite dirigé le long de la première voie de l'échangeur de chaleur dans la pompe diaphragme puis dans le filtre, permettant l'élimination de toute trace de liquide dans le gaz, pour aboutir au contrôleur de température. Une fois dans le contrôleur, le flux d'azote est régulé (5 L min^{-1}) puis réinjecté dans la tête du cryostat où il est refroidi dans la seconde voie de l'échangeur de chaleur. Le gaz va finalement être acheminé vers le bec de sortie, à l'extrémité duquel se trouve l'échantillon, où il est porté à la température désirée à l'aide d'une bobine chauffante et d'un thermocouple. Le vide est effectué à l'intérieur de la tête du cryostat ainsi que dans le tuyau d'approvisionnement à chaque début d'expérience.

Ce cryostat permet d'opérer dans des domaines de température situés entre 80 K et 375 K avec un contrôle de la température à 0.1 K près. Le tube de Lindemann ayant une certaine longueur (1.2 à 1.5 cm), on observe un léger gradient de température au niveau de l'échantillon. En pratique, un cycle chauffe - refroidissement - seconde chauffe, le plus souvent entre la température ambiante et la fusion du matériau, est effectuée pour les composés purs et une simple chauffe pour les échantillons mixtes.

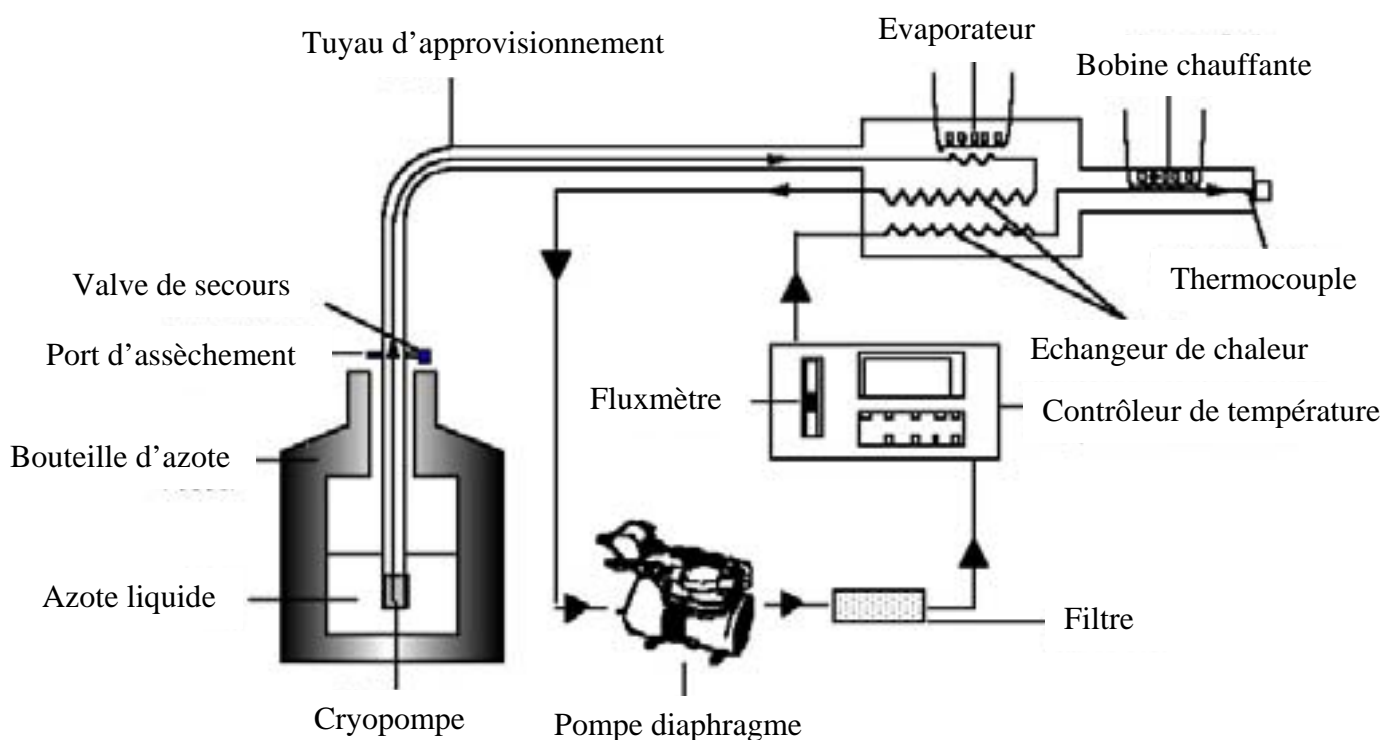


Figure II-8 : Schéma de principe du cryostat Cryostream 600 (Oxford Cryosystems).

II-3-3- Le diffractomètre à compteur courbe Inel CPS 120

L'Inel CPS 120 présente la même géométrie que la chambre de Guinier-Simon, la poudre à analyser étant également introduite dans un tube de Lindemann monté sur une tige en téflon. L'ensemble est placé sur un goniomètre permettant d'ajuster l'échantillon en rotation et en translation afin que ce dernier soit bien centré sur le faisceau des rayons X. L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe pour minimiser les orientations préférentielles. Les photons X diffractés sont collectés simultanément sur 120° à l'aide d'un compteur courbe multicanal par ionisation de gaz (mélange Argon-Ethane sous pression). Une feuille d'aluminium est intercalée entre l'échantillon et le détecteur dans le prolongement du faisceau direct afin d'éviter que celui-ci ne détériore le détecteur tout en permettant la mesure de sa position pour les calibrations. Ce dispositif permet de "masquer" le faisceau direct et d'autoriser l'acquisition de pics de diffraction aux très petits angles (1° à 2° en 2θ), ce qui est très intéressant pour nos matériaux dont les plans 001 sont très éloignés.

Les valeurs des canaux sont converties en valeurs d'angle en utilisant les réflexions d'un mélange de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ et de bécénate d'argent, deux standards utilisés pour l'indexation des spectres de diffraction X sur poudre (M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, 1993 et T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, Y. Wu, 1993). Le bécénate d'argent présente notamment de nombreux pics de diffraction dans le domaine $[1.5^\circ-20^\circ]$ en 2θ , permettant ainsi une bonne calibration aux petits angles.

Pour les expériences en fonction de la température, le cryostat Oxford 600 est également utilisé mais cette fois-ci, les analyses sont effectuées par paliers isothermes comme avec le diffractomètre à balayage automatique. Après chaque changement de température, un temps de maintien de 5 minutes est respecté afin d'assurer une bonne homogénéisation de la température sur tout l'échantillon.

En général, des acquisitions de 1 à 2 heures sont suffisantes pour obtenir des spectres de diffraction exploitables. Toutefois, pour la détermination de structure, des acquisitions de 6 heures sont effectuées afin d'obtenir un bon compromis entre intensités relatives des pics de diffraction correctes et apparition d'artefacts dans le bruit de fond dus à un trop long temps de comptage.

II-3-4- Détermination des paramètres de maille des phases solides

Les positions angulaires des pics de diffraction obtenus à l'Inel sont pointées à l'aide du logiciel DIFFRACTINEL en adoptant un profil des raies de type Pseudo-Voigt (*PV*). Ce dernier résulte de la moyenne pondérée des fonctions lorentziennes (*L*) et gaussiennes (*G*) :

$$PV = \eta \cdot L + (1-\eta) \cdot G$$

le paramètre η indiquant la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne. Pour les pics de diffraction aux bas angles (1° - 15°), une fonction dénommée Split Pseudo-Voigt est utilisée pour tenir compte de l'asymétrie des raies aux petits angles. Cette fonction est en fait une fonction Pseudo-Voigt dissymétrique, pour laquelle le paramètre η et la largeur à mi-hauteur sont affinés indépendamment de part et d'autre du sommet du pic. Les positions des pics ayant été correctement pointées, deux méthodes ont été utilisées pour déterminer les paramètres de maille et le groupe d'espace des phases solides analysées : la méthode d'analogie par rapport à une phase solide isomorphe et les méthodes directes.

II-3-4-1- Méthode par analogie à une phase solide isomorphe

Cette méthode consiste à utiliser une phase que l'on suppose isomorphe à celle considérée, dont les paramètres de maille et le groupe d'espace sont connus. Le logiciel Win_CRISDR (http://fazil.rajabalee.free.fr/delphi_an.htm) permet, connaissant ces paramètres de maille, d'obtenir la position en 2θ de toutes les réflexions hkl possibles dans un domaine angulaire prédéfini. Le spectre de diffraction de poudre de la phase solide servant de modèle est ainsi indexé, en tenant compte bien entendu des extinctions systématiques imposées par le groupe d'espace. Ce spectre de diffraction est ensuite comparé à celui obtenu pour la phase recherchée et les réflexions intenses de ce dernier sont indexées de la même manière que celles se trouvant à des positions similaires dans le spectre de diffraction étalon.

A partir des paramètres de maille de la phase isomorphe ainsi que des positions et indexations de quelques raies du spectre de la phase solide de maille inconnue, les paramètres de maille pour lesquels la différence entre les positions des réflexions hkl calculées et celles entrées en paramètre est minimale, sont calculés à l'aide du logiciel Win_CELREF (http://fazil.rajabalee.free.fr/delphi_an.htm). On utilise ensuite le logiciel Win_CRISDR pour indexer, à l'aide de cette maille, d'autres réflexions du spectre de la phase dont la maille est recherchée, et leurs positions et indexations sont à leur tour rentrées dans le programme Win_CELREF pour affiner la maille déterminée au premier calcul. Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que toutes les raies du spectre soient indexées.

Pour qu'une première solution de paramètres de maille soit trouvée par Win_CELREF, il faut connaître au minimum la position et l'indexation de 6 réflexions indépendantes pour une maille triclinique, 4 pour une maille monoclinique et ainsi de suite. Si une maille satisfaisante n'est pas trouvée lors du premier calcul, c'est que l'indexation des raies du spectre de la phase

dont la maille est recherchée a été mal faite au départ ou bien que cette dernière n'est tout simplement pas isomorphe à la phase connue. Il faut dans ce dernier cas, avoir recours à des méthodes plus directes pour déterminer ses paramètres de maille et son groupe d'espace.

II-3-4-2- Méthodes directes

Si la méthode par analogie ne donne pas de bons résultats ou n'est tout simplement pas possible car aucune phase isomorphe n'est connue, des logiciels de recherche de maille sont utilisés, nécessitant uniquement les positions angulaires d'un certain nombre de réflexions (de 20 à 30) provenant du spectre de diffraction de poudre de la phase solide considérée. Au cours de ce travail de thèse, deux logiciels ont été essentiellement utilisés : DICVOL (A. Boulton, 1991) et X-CELL (M. Neumann, 2003), ce dernier étant contenu dans l'application MATERIAL STUDIO MODELING.

DICVOL utilise la méthode de la dichotomie successive pour trouver les paramètres de maille à partir des positions des réflexions du spectre de diffraction. L'espace de recherche est scindé en plusieurs petits volumes égaux, à l'intérieur desquels les positions angulaires des pics sont calculées et comparées aux positions expérimentales. Si la différence entre les grandeurs calculées et observées est inférieure à un écart angulaire prédéfini, le volume est divisé en sous volumes et l'opération est répétée pour chacun d'eux. Dans le cas contraire, le volume de départ est rejeté et le calcul est effectué pour un autre volume.

Le logiciel donne finalement une liste de solutions de paramètres de maille classés par ordre décroissant de figure de mérite. Cette grandeur est inversement proportionnelle à la moyenne des écarts entre positions calculées et observées et elle est donc d'autant plus élevée que la solution est satisfaisante. Le logiciel Win_CRISDR est ensuite utilisé à partir des paramètres de maille de la meilleure solution pour vérifier l'indexation de toutes les réflexions du spectre. Si toutes les raies de diffraction du spectre ne sont pas indexables, les autres solutions sont examinées une à une.

Les paramètres nécessaires à la résolution sont les positions angulaires d'une vingtaine de pics bien définis du spectre expérimental, le système cristallographique de recherche, les valeurs maximales des paramètres de maille ainsi que les bornes inférieures et supérieures du volume de la maille, et enfin l'écart maximal toléré entre angles calculés et observés. Une valeur minimale de la figure de mérite peut également être imposée pour limiter le nombre de solutions.

L'avantage de DICVOL est la rapidité de calcul, la solution, s'il elle est trouvée, est obtenue rapidement. Néanmoins, son principal défaut est que les extinctions systématiques dues au

groupe d'espace ne sont pas prises en compte dans le calcul, limitant ainsi dans certains cas (maille multiple par exemple) son champ d'action. Il est de plus peu performant pour les résolutions de maille dans le système triclinique surtout pour des mailles cristallines possédant de grands paramètres comme c'est le cas pour les acides gras (longueur des chaînes).

Le logiciel X-CELL est également basé sur une résolution par dichotomies successives, mais cette fois-ci les extinctions systématiques sont incluses dans le calcul. A partir de la position d'une trentaine de réflexions judicieusement choisies, une liste de solutions est établie, ces dernières étant classée par ordre décroissant de figure de mérite. Chaque solution est composée des paramètres de maille, du groupe d'espace et du décalage de zéro correspondant à l'écart moyen entre les angles de diffraction calculés et observés.

Les paramètres entrés pour le calcul sont le système cristallographique ainsi que la valeur de l'écart toléré entre positions angulaires calculées et observées. Un niveau d'impuretés peut également être admis par le programme, permettant ainsi de considérer un certain nombre de pics du spectre, comme provenant d'une autre phase (phénomène assez fréquent dans la diffraction X de poudre) et donc n'intervenant pas dans le calcul de la maille. Le nombre de pics d'impuretés pris en compte est défini comme suit :

- niveau 0 : aucun pic d'impureté pris en compte
- niveau 1 : 1 pic jusqu'à 20° en 2θ, 2 jusqu'à 40° en 2θ...
- niveau 2 : 1 pic jusqu'à 10° en 2θ, 2 jusqu'à 20° en 2θ, 3 jusqu'à 40° en 2θ...
- niveau 3 : 2 pics jusqu'à 10° en 2θ, 3 jusqu'à 20° en 2θ, 4 jusqu'à 30° en 2θ...
- ...

Le niveau 6 est le niveau maximal, mais seuls les niveaux 0 et 1 furent en tout et pour tout utilisés dans le cadre de ce travail.

L'avantage de ce logiciel est qu'une solution satisfaisante est quasiment toujours trouvée si les pics du spectre expérimental ont été correctement choisis. Il est facile à utiliser et ne demande que très peu de paramètres pour lancer son calcul. Les solutions obtenues proposent un groupe d'espace, ce qui est dans certains cas un avantage par rapport à DICVOL. Le principal défaut de X-CELL réside, comme DICVOL, dans son faible rendement pour la résolution dans le système triclinique pour les grandes mailles. Il s'avère d'ailleurs que toutes les mailles tricliniques qui seront présentées dans ce travail, ont été déterminées par analogie à une phase isomorphe.

II-3-4-3- Affinement des paramètres de maille

Quelque soit la méthode employée pour déterminer les paramètres de maille, ces derniers sont affinés par une méthode de type Pawley (G. S. Pawley, 1981) visant à maximiser l'accord entre spectre calculé à partir des paramètres de maille et du groupe d'espace déterminés, et spectre expérimental. Cette procédure a été effectuée à l'aide de l'option "Pattern Matching" du programme FULLPROF (J. Rodriguez-Carvajal, 1990) ou également du module "Powder Refinement" du logiciel MATERIAL STUDIO. Dans les deux cas, la qualité de l'affinement est mesurée par les facteurs d'accord R_{wp} et R_p :

$$R_{wp} (\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i})^2}}$$

$$R_p (\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

y_{obs_i} et y_{calc_i} étant respectivement les intensités observées et calculées au pas angulaire i , et w_i le poids attribué à l'intensité au pas angulaire i . Les paramètres de maille, les fonctions de profil des raies de diffraction et le bruit de fond sont optimisés par rapport au spectre expérimental de manière à minimiser les facteurs d'accord. L'expression de l'intensité calculée au pas i est donnée par la relation suivante :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \cdot \Phi(2\theta_k - 2\theta_i)$$

y_{b_i} est l'intensité du bruit de fond continu estimée au pas angulaire i , I_k l'intensité observée pour la raie de Bragg calculée k , et $\Phi(2\theta_k - 2\theta_i)$ est la fonction décrivant le profil des raies. La somme s'étend sur les $(k_2 - k_1 + 1)$ raies de diffraction calculées contribuant à l'intensité observée au pas angulaire i .

Le bruit de fond est paramétré par un polynôme de degré élevé de la forme :

$$y_{b_i} = \sum_{m=0} B_m \cdot (2\theta)^m$$

Les coefficients B_m sont déterminés à partir du spectre expérimental. Le degré du polynôme est fixé à 25 pour le logiciel MS MODELING, alors qu'il est égal au nombre de points (moins

un) de bruits de fond relevés manuellement (une vingtaine en général) sur le spectre expérimental dans le programme FULLPROF. Dans ce cas-là, les coefficients B_m sont déterminés à partir des points de bruits de fond sélectionnés.

On a vu plus haut que la forme des pics de diffraction peut être décrite par la fonction Pseudo-Voigt :

$$PV = \eta \cdot L + (1-\eta) \cdot G$$

Il y a ainsi deux grandeurs à affiner par rapport au spectre expérimental, le coefficient η rendant compte de la proportion relative des fonctions lorentzienne et gaussienne, et la largeur à mi-hauteur H des raies. Le paramètre η varie de manière linéaire avec l'angle de diffraction, les pics aux petits angles étant plutôt de forme gaussienne, alors qu'aux angles élevés ils sont plutôt de forme lorentzienne. On a ainsi :

$$\eta(\theta) = N_A + N_B \cdot 2\theta$$

N_A et N_B sont les paramètres à affiner.

La largeur des pics est quand à elle modélisée par la relation de Caglioti *et al* (G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, 1958) rendant compte de l'élargissement angulaire des pics de diffraction dû à l'instrumentation (divergence du faisceau, largeur des fentes) :

$$H = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W}$$

Les paramètres U , V , et W sont affinés à partir des réflexions du spectre expérimental.

L'asymétrie des pics ainsi que le décalage du zéro du spectre sont également corrigés pendant l'affinement. Les fonctions utilisées pour rendre compte de l'asymétrie des pics, plus prononcée aux petits angles ($< 14^\circ$ en 2θ), sont celles de Berar-Baldinozzi (J. Baldinozzi, J. F. Berar, 1993) pour le programme FULLPROF, qui comprend 4 paramètres à affiner et celle de Finger-Cox-Jephcoat pour MS MODELING (L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, 1994) avec 2 paramètres à affiner.

II-3-5- Détermination de la structure cristalline des phases solides

Même si un bon accord est obtenu après un affinement Pawley, la solution comprenant les paramètres de maille et le groupe d'espace n'est validée que par la résolution de la structure cristalline de la phase solide considérée. Dans ce travail, les structures ont essentiellement été déterminées à partir des spectres de diffraction X sur poudre obtenus à l'Inel, à l'aide du module Powder Solve du logiciel MATERIAL STUDIO.

II-3-5-1- Description de la méthode

La molécule étudiée est dans un premier temps dessinée en 3D avec des distances et angles atomiques arbitraires. La géométrie de cette molécule est ensuite optimisée par minimisation d'énergie à l'aide du logiciel FORCITE (inclus dans MATERIAL STUDIO) en utilisant le champ de force COMPASS, afin d'obtenir une molécule comportant des distances et angles atomiques corrects. Ce champ de force a été développé par H. Sun (H. Sun, 1998) et validé pour des dérivés benzéniques et d'alcane. Son expression est la suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b K_2 \cdot (b - b_0)^2 + K_3 \cdot (b - b_0)^3 + K_4 \cdot (b - b_0)^4 \\
 & + \sum_{\theta} H_2 \cdot (\theta - \theta_0)^2 + H_3 \cdot (\theta - \theta_0)^3 + H_4 \cdot (\theta - \theta_0)^4 \\
 & + \sum_{\phi} V_1 \cdot [1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + V_2 \cdot [1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + V_3 \cdot [1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)] \\
 & + \sum_{\chi} K_{\chi} \cdot \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} \cdot (b - b_0) \cdot (b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} \cdot (\theta - \theta_0) \cdot (\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} \cdot (b - b_0) \cdot (\theta - \theta_0) + \sum_b \sum_{\phi} (b - b_0) \cdot (V_1 \cdot \cos \phi + V_2 \cdot \cos 2\phi + V_3 \cdot \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{b'} \sum_{\phi} (b' - b'_0) \cdot (V_1 \cdot \cos \phi + V_2 \cdot \cos 2\phi + V_3 \cdot \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) \cdot (V_1 \cdot \cos \phi + V_2 \cdot \cos 2\phi + V_3 \cdot \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} \sum_{\phi} K_{\theta\theta'\phi} \cdot (\theta - \theta_0) \cdot (\theta' - \theta'_0) \cdot \cos \phi + \sum_{i>j} \frac{q_i \cdot q_j}{\epsilon \cdot r_{ij}} + \sum_{i>j} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right)
 \end{aligned}$$

Les 3 premières sommes représentent les termes diagonaux de l'énergie potentielle de valence due aux déplacements par rapport à une position d'équilibre des longueurs de liaison (b), angles de liaison (θ) et torsions (ϕ). La quatrième somme décrit la contribution à l'énergie potentielle des déplacements des liaisons hors du plan. Elle est négligeable dans le cas des acides gras. Les 6 double sommes suivantes ainsi que la triple somme constituent les termes croisés de l'énergie potentielle de valence, qui rendent compte des couplages entre les déplacements des longueurs, angles et torsions. Les deux derniers termes de l'énergie potentielle totale représentent les interactions intermoléculaires avec respectivement les interactions électrostatiques modélisées par un potentiel coulombien et les forces de van der Waals illustrées par un potentiel Lennard-Jones 9-6. Ces deux contributions ne sont pas prises en compte dans le cas de la molécule isolée. Les divers paramètres intervenant dans le calcul de l'énergie potentielle totale sont donnés dans l'article de Sun.

La molécule est ensuite définie en tant que bloc rigide, l'angle de torsion entre le groupe carboxyle et la chaîne carbonée étant tout de même laissé libre, car il est déterminant du bon

établissement de la liaison hydrogène entre groupes carboxyle se faisant face. Le bloc rigide possède ainsi 7 degrés de liberté, les 3 translations et les 3 rotations du bloc rigide et l'angle de torsion. Le bloc rigide est alors inséré dans la maille dont les dimensions ont été préalablement déterminées, et ses homologues dus aux éléments de symétrie du groupe d'espace, sont positionnés automatiquement dans la maille. Le bloc rigide ainsi que ses homologues sont déplacés dans la maille en faisant varier les 7 degrés de libertés à l'aide d'une simulation de type Monte-Carlo sur plusieurs cycles. Les intensités calculées à partir des positions atomiques, sont à chaque pas de calcul comparées aux intensités du spectre expérimental et la configuration moléculaire pour laquelle l'accord est le meilleur est sélectionnée à chaque fin de cycle. Une bonne structure sera retrouvée quasiment à chaque fin de cycle.

II-3-5-2- Affinement des structures

La solution de structure trouvée est affinée en utilisant la méthode de Rietveld (H. M. Rietveld, 1969). L'affinement Rietveld consiste à l'instar de l'affinement Pawley à maximiser l'accord entre spectres calculés et mesurés, mais cette fois-ci, en tenant compte des intensités des réflexions de Bragg. Celles-ci sont liées par définition à la structure, donc aux positions des atomes dans la maille, mais dépendent également de facteurs expérimentaux, tels l'agitation thermique et les orientations préférentielles. L'agitation thermique est modélisée par un facteur de température isotropique global U_{iso} , affiné à l'aide du spectre expérimental, la contribution T_k à l'intensité des réflexions k étant donné par :

$$T_k = e^{-\frac{8\pi^2 \cdot U_{iso} \cdot \sin^2 \theta_k}{\lambda^2}}$$

L'effet des orientations préférentielles P_k sur l'intensité de la réflexion k est quand à lui illustré par la fonction dite de Rietveld-Toraya (H. M. Rietveld, 1969 et H. Toraya, F. Marumo, 1981) :

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \cdot e^{(G_1 \cdot \alpha^2)}$$

où α est l'angle entre la réflexion de Bragg k et la direction de l'orientation préférentielle et G_1 et G_2 sont des paramètres à affiner. G_2 en particulier varie entre 0 et 1 et rend compte de la proportion de cristallites ne suivant pas l'orientation préférentielle ($G_2=1$, pas d'orientation préférentielle). Finalement, l'affinement Rietveld va porter sur les paramètres entrant en jeu dans l'affinement Pawley, les 3 translations et les 3 rotations du bloc rigide, la torsion du groupe carboxyle, le facteur de température global et l'orientation préférentielle. En général,

les paramètres de maille ne sont plus affinés dans l'affinement Rietveld, car on considère qu'ils ne varient plus significativement une fois la structure trouvée.

Une minimisation d'énergie est ensuite effectuée en utilisant le champ de force COMPASS, comme dans le cas de la molécule isolée, mais cette fois-ci en tenant compte des interactions inter-moléculaires. Il est à noter que du point de vue de la minimisation d'énergie, les divers molécules de la maille ne sont plus considérées comme des blocs rigides, contrairement à l'affinement Rietveld, car celles-ci ainsi que les atomes les constituant, vont être bougés de manière à optimiser les interactions intra et inter-moléculaires, afin d'atteindre la configuration la plus favorable en énergie.

Ces deux méthodes sont complémentaires mais dissymétriques. En effet, l'affinement Rietveld a pour but de minimiser les facteurs d'accord mais sans tenir compte des interactions moléculaires, alors que la minimisation d'énergie vise à positionner les molécules de manière à avoir des interactions moléculaires parfaites mais au détriment de l'accord entre spectres calculés et observés. C'est pourquoi, l'affinement Rietveld et la minimisation d'énergie sont alternés plusieurs fois jusqu'à ce que les facteurs d'accord et l'énergie potentielle totale convergent tous les deux vers un minimum. Dans la majorité des structures résolues, cette convergence a été observée. Cependant, dans les cas de léger conflit, l'accord entre les spectres de diffraction X était privilégié.

L'énergie totale déterminée pour la structure étudiée après minimisation d'énergie, correspond à la somme des interactions intra et inter-moléculaires pour les Z molécules de la maille cristalline. Dans ce manuscrit, les énergies données seront toujours ramenées à une molécule afin de pouvoir être comparées pour des structures différentes. A partir de ces valeurs, il est possible de calculer l'énergie de réseau de la forme cristalline en ôtant la contribution énergétique d'une molécule isolée. Celle-ci peut être déterminée à l'aide du logiciel FORCITE. L'énergie de réseau peut ensuite être comparée à l'enthalpie de sublimation déterminée à une température standard de 298.15 K, à partir des grandeurs thermodynamiques expérimentales (températures et enthalpies de fusion et de transition solide-solide) et provenant de la littérature (capacités calorifiques à pression constante, enthalpies de vaporisation) comme décrit dans la thèse de M. Ramirez (2002).

II-4- Spectroscopie vibrationnelle

Quoique la spectroscopie vibrationnelle a été peu utilisée au cours de ce travail, elle a tout de même servi à confirmer les observations déjà faites à l'aide des deux techniques décrites précédemment mais a également été utile à la caractérisation du polymorphisme de certaines

phases solides. Cette technique est très puissante et permet d'obtenir des informations auxquelles la diffraction des rayons X n'a pas accès (conformation des chaînes, conformation du groupe carboxyle, effet de la température sur les chaînes...) et il est regrettable que cette technique n'ait pas pu être d'avantage exploitée dans ce travail de thèse par manque de temps.

La spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier a été essentiellement utilisée. Les mesures ont été réalisées à l'Université de Barcelone à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bomem DA3 utilisant la méthode d'absorption du rayonnement infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT). Cette technique est très appropriée à l'étude des échantillons sous forme de poudre car elle nécessite très peu de produit (quelques dizaines de milligrammes suffisent) et les spectres sont obtenus en quelques secondes. Les données sont enregistrées sur un domaine spectral s'étalant de 400 à 4000 cm^{-1} , avec une précision sur les fréquences de 4 cm^{-1} . Le schéma de principe du spectromètre utilisé est détaillé à la figure **II-9**.

Le rayonnement infrarouge produit par la source (un tube en carbure de silicium ou globalar) est dirigé, après avoir été filtré et collimaté, vers l'entrée d'un Interféromètre de Michelson constitué d'une lame séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. Un signal dépendant du temps ou interférogramme est obtenu en sortie de l'interféromètre, résultant des interférences constructives de toutes les composantes spectrales du rayonnement infrarouge incident. Le faisceau modulé en temps est ensuite acheminé alternativement vers deux directions à l'aide d'un miroir pivotant, l'une passant par l'échantillon et l'autre par la référence. Le signal transmis par l'échantillon (par réflexion diffuse) ou la référence est collecté par un détecteur MCT (Mercure-Cadmium-Tellure), et est par la suite reconverti en signal spectral par transformée de Fourier. Les deux trajets effectués par le faisceau, du miroir pivotant au détecteur, sont identiques. Cette séparation de faisceau permet lors du traitement des données, de soustraire du signal émis par l'échantillon celui de la référence, qui est en général l'air ambiant, de manière à s'affranchir des absorptions du rayonnement infrarouge lors de son trajet dans le milieu environnant.

La poudre analysée est finement broyée puis placée dans un porte-échantillon circulaire creux d'environ 0.5 cm de diamètre pouvant contenir environ 50 mg de produit, la surface de l'échantillon étant bien plane. Toutes les mesures sont effectuées à température ambiante (293 K). L'acquisition d'un spectre correspond en général à une moyenne sur cent balayages ("100 scans") du domaine spectral, de manière à ce que les divers pics obtenus soient bien définis. Néanmoins, pour les acides gras à chaînes courtes ($\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OOH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{OOH}$), présentant des transitions de phase à plus basse température, des acquisitions ne comportant que 5 balayages ("5 scans") sont également effectuées pour limiter le temps d'exposition du

matériau au rayonnement infrarouge. En effet, un temps d'exposition trop long pourrait entraîner la transition vers la phase haute température voire même la fusion du matériau. Ces spectres sont par la suite comparés à ceux obtenus à des expositions plus longues pour mettre en évidence les éventuels changements. Dans le cas où aucune différence n'est soulignée, l'exploitation des résultats est faite à partir des acquisitions longues.

L'attribution des modes de vibration est réalisée à l'aide des fréquences caractéristiques tabulées ainsi que des analyses par spectroscopie infrarouge effectuées sur les acides gras, disponibles dans la littérature (C. Vogel-Weill, J. Corset, 1995 ; C. Vogel-Weill, A. Gruger, 1996).

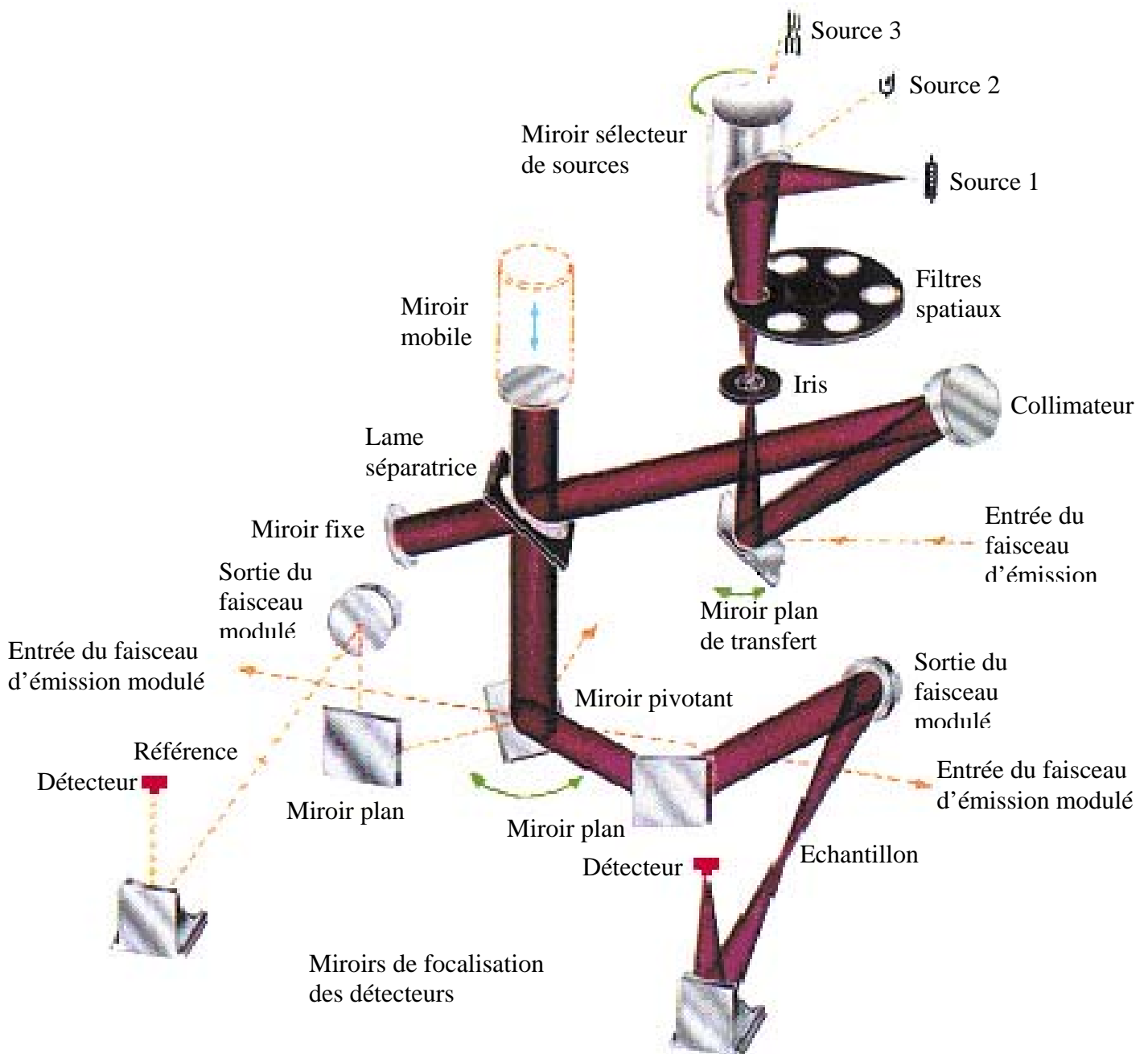


Figure II-9 : Schéma de principe du spectromètre à transformée de Fourier Bomem DA3

DEUXIEME PARTIE

Polymorphisme et méthodes de préparation

Introduction

Cette partie est consacrée à la description du polymorphisme observé pour les sept acides gras considérés dans ce travail. Nous avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit que les phases A', B', C' et D' peuvent être présentées par les acides gras avec un nombre impair d'atomes de carbone et les phases A, B, C et E par les acides gras avec un nombre pair d'atomes de carbone. Selon le traitement imposé au matériau (chauffage, dissolution, broyage), les différentes phases citées peuvent être obtenues, plusieurs phases pouvant même co-exister au sein d'un même échantillon. Néanmoins, pour une méthode de préparation identique, deux échantillons différents peuvent présenter un polymorphisme similaire et ainsi les matériaux peuvent être classés par groupes de composés présentant le même polymorphisme en fonction des méthodes de préparation des échantillons. L'étude de la stabilité relative des diverses phases pourra être menée conjointement pour les acides gras appartenant à un même groupe à l'aide des résultats acquis par Analyse Enthalpique Différentielle, Diffraction des rayons X et Spectroscopie Infrarouge sur les échantillons soumis aux divers traitements physico-chimiques énoncés.

Cette partie va donc être composée de quatre chapitres. Les trois premiers sont axés sur la description du polymorphisme observé au sein des trois groupes de matériaux que nous avons constitués à savoir le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$ très pur, puis les acides gras impairs compris entre le $C_{15}H_{29}OOH$ et le $C_{23}H_{45}OOH$ et enfin le $C_{16}H_{31}OOH$, le seul acide gras pair considéré dans ce travail. Chaque chapitre est scindé en plusieurs sous-chapitres, dans lesquels seront exposés tous les résultats expérimentaux relatifs aux divers traitements administrés aux matériaux et les séquences de phases observées en fonction de la température, seront notamment dégagées. Le quatrième et dernier chapitre fera le bilan sur le polymorphisme des acides gras et la stabilité relative des diverses phases solides sera étudiée, à partir des résultats présentés dans les trois premiers chapitres mais également d'autres résultats expérimentaux (évolution des diffractogrammes au cours du temps en particulier). Les séquences polymorphiques impliquant les phases stables seront finalement dégagées pour chacun des matériaux.

Chapitre III

Le C₁₃H₂₅OOH et le C₁₅H₂₉OOH très pur

Chapitre III

Le C₁₃H₂₅OOH et le C₁₅H₂₉OOH très pur

Ces deux acides gras ont été regroupés dans ce chapitre car ils présentent tous les deux la phase A' à température ambiante, si aucun traitement n'est administré au matériau. Par la suite, nous qualifierons souvent de "brut" les échantillons sortis directement du flacon et n'ayant subi aucun traitement et de "dissous", ceux obtenus par dissolution-évaporation dans un solvant. En montée de température, la phase A' transite en phase C'' juste avant la fusion. Cette dernière n'a pas été introduite dans la première partie de ce manuscrit car elle fut mise en évidence en cours de thèse. Sa structure a été résolue par Bond (A. D. Bond, 2004) à partir de monocristaux pour le C₁₃H₂₅OOH et le C₁₅H₂₉OOH et également par notre équipe par diffraction de poudre pour les mêmes composés (article en cours). La structure de cette phase solide sera analysée plus en détail dans la troisième partie de ce mémoire. L'évolution du polymorphisme des deux matériaux en fonction de la température pour les produits bruts ainsi que les échantillons dissous va être présentée au cours de ce chapitre.

III-1- Produits bruts

III-1-1- Phases basse température

Les produits bruts de C₁₃H₂₅OOH et de C₁₅H₂₉OOH très pur présentent la phase A' à température ambiante. En fait, il faut plutôt parler de phases A'_ℓ ("A' low") et A'_h ("A' high") car Kaneko et ses collaborateurs ont mis en évidence une transition réversible peu énergétique aux alentours de la température ambiante pour des échantillons de C₁₅H₂₉OOH en phase A' (F. Kaneko, H. Tsujiuchi, J. Yano, K. Tashiro, M. Suzuki, 1998).

Nous montrons l'existence de cette transition pour les échantillons de C₁₃H₂₅OOH et de C₁₅H₂₉OOH très pur (figures III-1 et III-2). Concernant le C₁₅H₂₉OOH très pur, les échantillons présentent à température ambiante une petite quantité de phase B' en co-existence avec la phase A'. L'enthalpie mesurée en AED est par conséquent inférieure à celle d'un échantillon monophasé. Les températures et enthalpies mesurées pour cette transition sont données dans le tableau III-1 ainsi que celles déterminées par Kaneko et *al.* pour le C₁₅H₂₉OOH. Notre valeur de température est en accord avec celle de Kaneko et *al.* pour le C₁₅H₂₉OOH et en ce qui concerne l'enthalpie de fusion, la valeur de Kaneko et *al.* est beaucoup plus élevée que la nôtre (1.4 kJ mol⁻¹ contre 0.27 kJ mol⁻¹). Il est à noter que cette transition de phase est peu énergétique pour les 2 acides.

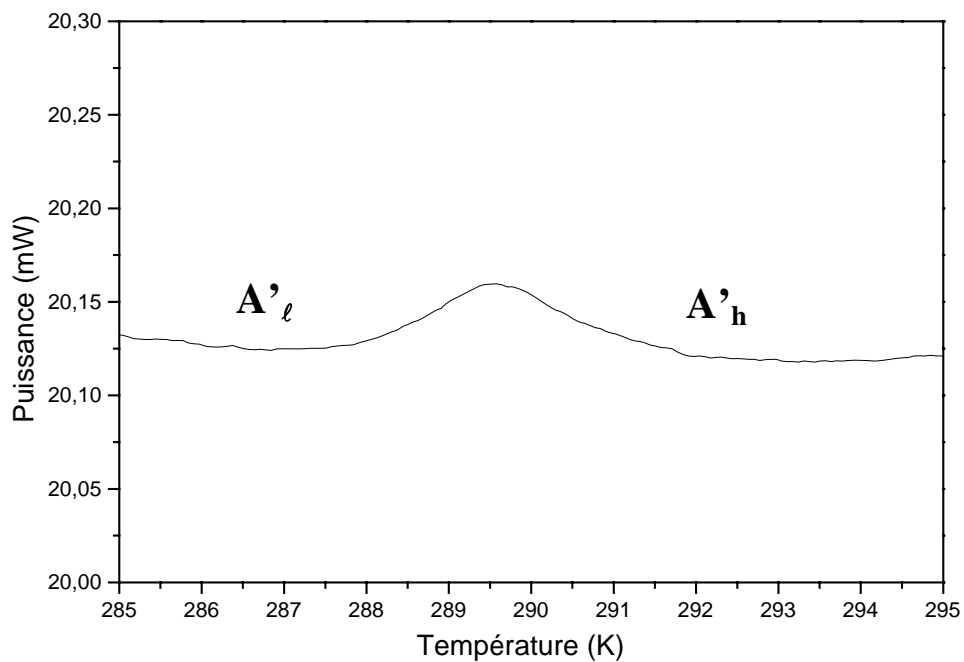


Figure III-1 : Signal AED du $C_{13}H_{25}OOH$ entre 285 K et 295 K mettant en évidence la transition entre les phases A'_ℓ et A'_h .

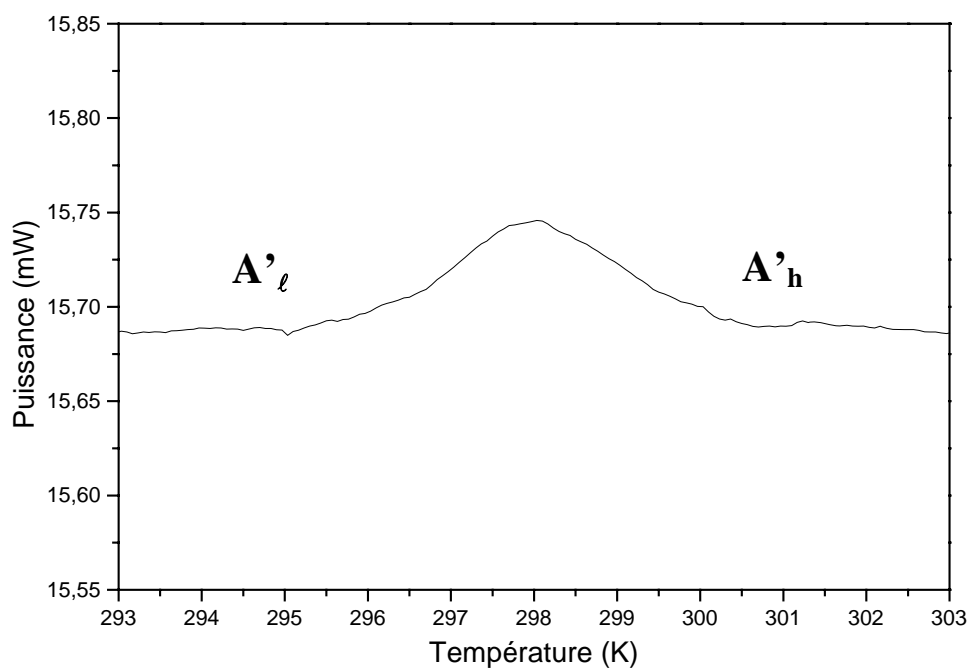


Figure III-2 : Signal AED du $C_{15}H_{29}OOH$ très pur entre 293 K et 303 K mettant en évidence la transition entre les phases A'_ℓ et A'_h .

	$T_{A'_\ell \rightarrow A'_h}$ (K)	$\Delta H_{A'_\ell \rightarrow A'_h}$ (kJ mol ⁻¹)	Références
C ₁₃ H ₂₅ OOH	287.7 ± 0.6	0.06 ± 0.01	Ce travail
C ₁₅ H ₂₉ OOH	295.5 ± 0.5	0.27 ± 0.07 (*)	Ce travail
	296.3	1.4	Kaneko et al. (1998)

(*) valeur sous-estimée en raison de la présence de phase B'

Tableau III-1 : Températures et enthalpies de la transition

$A'_\ell \rightarrow A'_h$ déterminées pour les échantillons de C₁₃H₂₅OOH et de

C₁₅H₂₉OOH très pur.

La phase A'_h du C₁₃H₂₅OOH est triclinique de groupe d'espace P $\bar{1}$ et contient 2 molécules par maille. Les paramètres de maille déterminés sont rassemblés dans le tableau **III-2** avec ceux disponibles dans la littérature (M. Goto, E. Asada, 1980). Le spectre de diffraction X de cette phase solide est présenté à la figure **III-3** dans les domaines angulaires en 2 θ [1°-25°] et [25°-46°]. Les indexations des pics intenses sont indiquées sur le spectre de diffraction X. Les pics intenses du spectre de la phase A'_h se situent dans le premier domaine angulaire soit entre 1° et 25° en 2 θ . Dans le domaine des raies 00 ℓ (entre 1° et 13° en 2 θ), les réflexions correspondant aux plans réticulaires d'ordre pair sont très peu intenses, seule la raie 002 est visible. Les raies 00 ℓ avec ℓ impair sont quand à elles bien observées, leur intensité diminuant avec l'augmentation de la valeur du paramètre ℓ .

La raie 001 a en particulier une intensité très forte mais celle-ci est faussée par sa proximité avec le faisceau direct. Ceci entraîne également une très nette déformation du pic aux très petits angles. En pratique pour toutes les phases solides des acides gras, seulement la position de ce pic sera considérée et contribuera donc à la détermination de la maille cristalline. Pour les affinements des paramètres de maille et de la structure, ce pic de diffraction ne sera plus pris en compte.

Dans le domaine angulaire en 2 θ [19°-25°], les raies 010 et $\bar{1}10$, situées respectivement vers 19° et 24° en 2 θ ont des intensités très fortes. Des réflexions d'intensité moyenne sont également visibles entre 22° et 24° en 2 θ . La disposition des pics dans ce domaine est caractéristique de la phase A'_h.

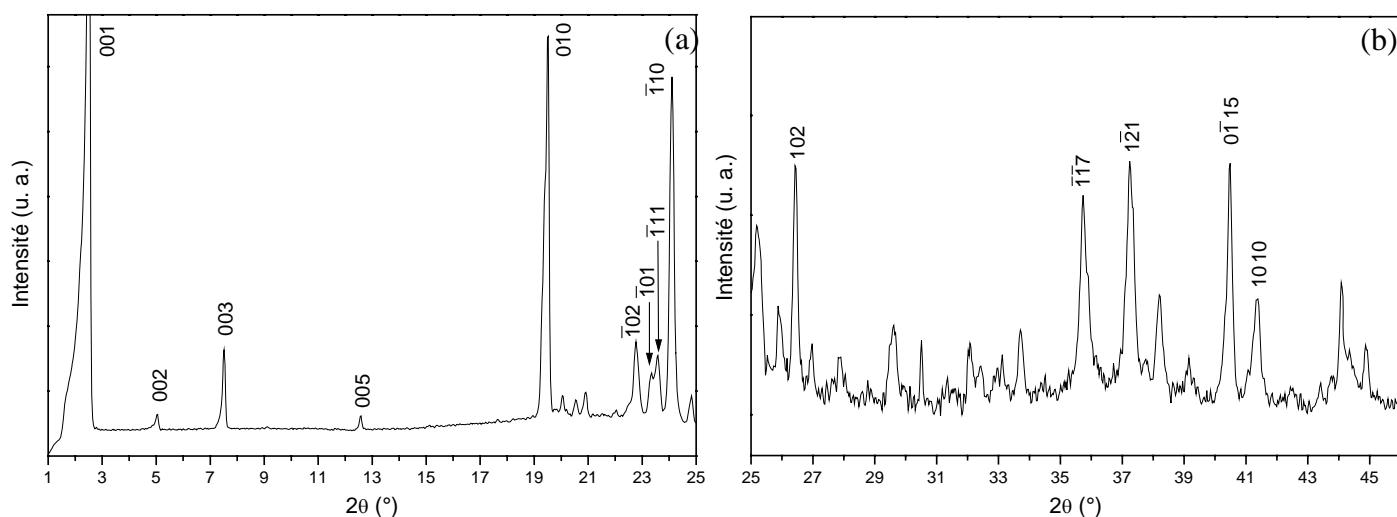


Figure III-3 : Spectre de diffraction X de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$ obtenu à 293 K
(a) entre 1° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 46° en 2θ (grossi 15 fois).

n	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Références
13	293	4.273 (1)	4.974 (1)	37.58 (1)	90.34 (2)	109.31 (2)	112.54 (1)	Ce travail
		4.273 (1)	4.972 (1)	37.69 (1)	90.36 (1)	109.44 (2)	112.43 (2)	Goto <i>et al.</i> (1980)

Tableau III-2 : Paramètres de maille déterminées à 293 K pour la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$. Comparaison avec ceux donnés dans la littérature.

Les paramètres de maille obtenus pour la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$ sont en très bon accord avec ceux déterminés par Goto et Asada (1980).

La maille cristalline de la phase A'_h du $C_{15}H_{29}OOH$ très pur n'a pas pu être résolue. Le spectre de diffraction X de cette phase (acquis à 303 K) est exposé à la figure III-4. Il ressemble nettement à celui de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$. L'agencement des pics intenses dans le domaine angulaire en 2θ [19° - 25°] est notamment similaire à celui observé dans le spectre de diffraction X de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$. Néanmoins, la méthode d'analogie ainsi que les recherches directes à l'aide des logiciels n'ont pas donné de solutions de paramètres de maille permettant l'indexation de tous les pics du spectre.

Dans le cas des phases A'_l , aucune donnée cristallographique n'a été trouvée dans la littérature et ainsi seules les méthodes directes ont pu être testées, sans succès.

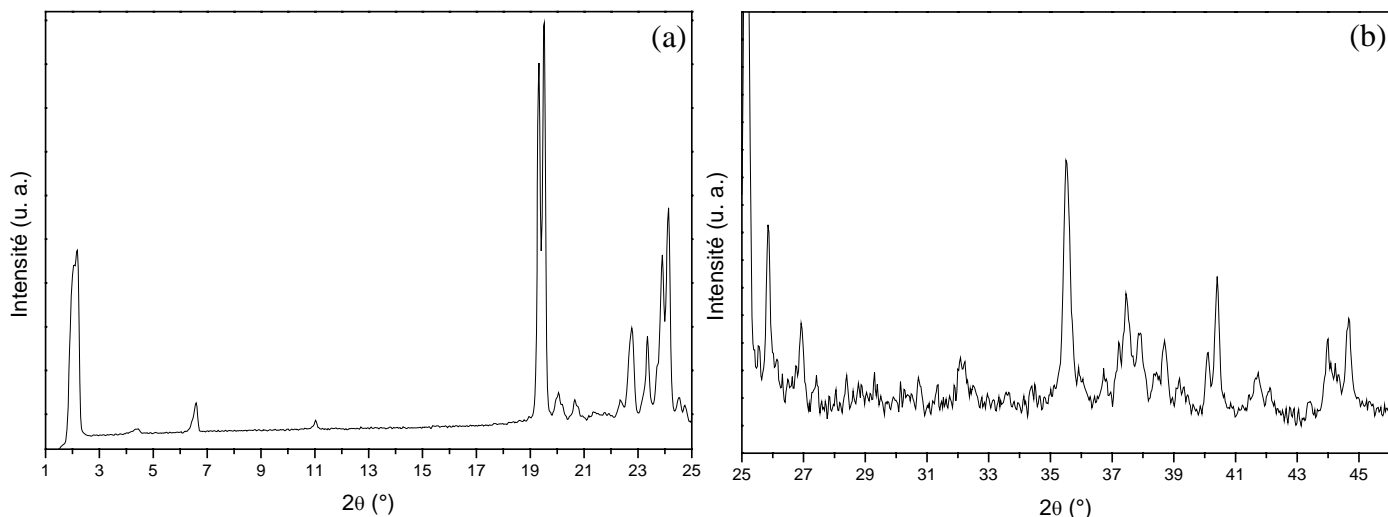


Figure III-4 : Spectre de diffraction X acquis à 303 K pour le $C_{15}H_{29}OOH$ très pur (a) entre 1° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 46° en 2θ (grossi 17 fois).

Afin de visualiser les différences entre les phases A'_ℓ et A'_h pour les deux échantillons, l'évolution de leurs diffractogrammes en fonction de la température autour de la température de transition est présentée dans les figures III-5 et III-6. Les figures III-5 (a), (b) et (c) représentent la superposition des spectres de diffraction X enregistrés entre 283 K et 293 K par pas de 2 K pour le $C_{13}H_{25}OOH$, respectivement dans les trois domaines angulaires en 2θ [3° - 15°], [18° - 22°] et [22° - 27°]. Les positions et intensités des raies 00ℓ (figures III-5 (a)) ne sont pas modifiées lors de la transition (à environ 288 K), ce qui implique que les distances inter-couches des phases A'_ℓ et A'_h sont similaires. Dans les deux autres domaines angulaires, les spectres coïncident presque parfaitement, mais les réflexions situées à 20.4° en 2θ (figure III-5 (b)) et également à 23.5° et 25.3° en 2θ (figure III-5 (c)) à 283 K, disparaissent entre 287 K et 289 K, soit aux alentours de la transition. Aux plus grands angles, d'autres modifications sont décelées mais elles sont à la limite du bruit de fond car les pics sont moins intenses.

Les figures III-6 (a), (b) et (c) présentent les spectres de diffraction X obtenus pour le $C_{15}H_{29}OOH$ très pur à des températures variant entre 273 K et 303 K par pas de 5 K respectivement dans les domaines angulaires en 2θ [3° - 18°], [18° - 22°] et [22° - 26°]. De la même manière que pour le $C_{13}H_{25}OOH$, les positions et intensités des raies 00ℓ ne sont pas

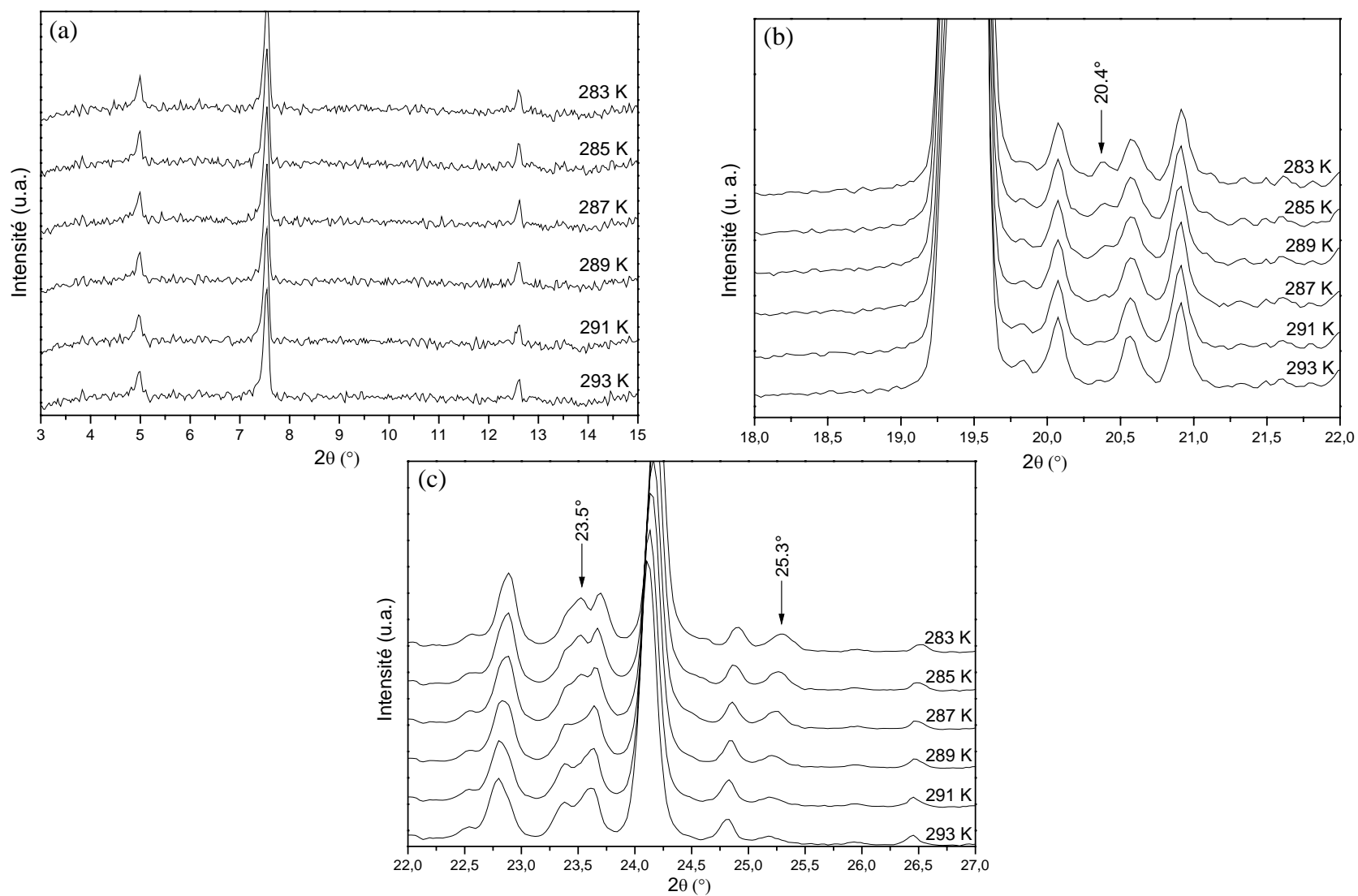


Figure III-5 : Evolution en fonction de la température entre 283 K et 293 K, des spectres de diffraction X du $C_{13}H_{25}OOH$ dans les domaines angulaires en 2θ [3° - 15°] (a), [18° - 22°] (b) et [22° - 27°] (c).

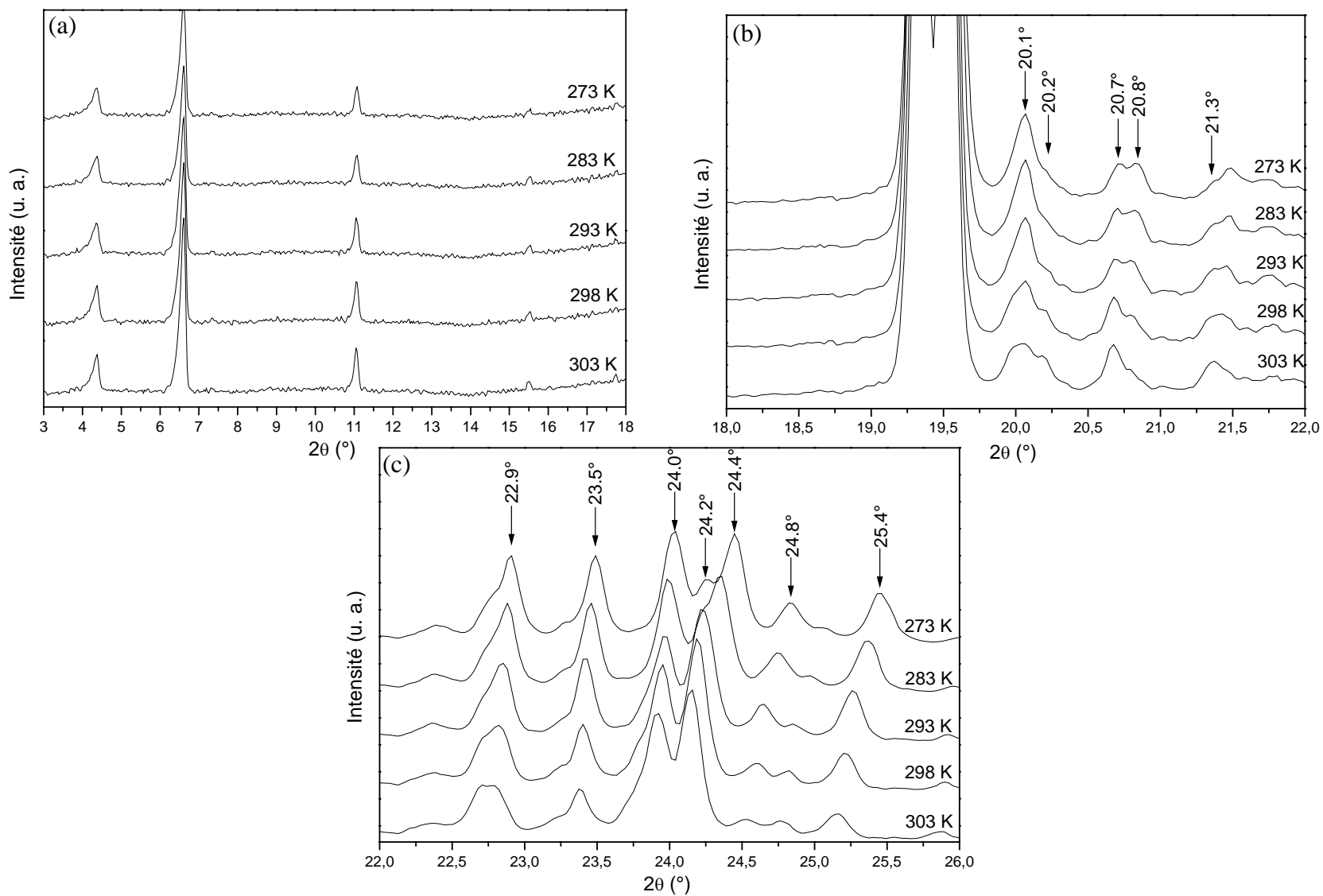


Figure III-6 : Evolution en fonction de la température entre 273 K et 303 K, des spectres de diffraction X du $C_{15}H_{29}OOH$ très pur dans les domaines angulaires en 2θ [3° - 18°] (a), [18° - 22°] (b) et [22° - 26°] (c).

altérées par la transition de phase s'effectuant vers 295 K (voir tableau **III-1**). Les distances inter-couches des phases A'_ℓ et A'_h sont donc similaires. Dans les deux autres domaines (figures **III-6** (b) et (c)), de nombreuses modifications du spectre (disparition ou apparition de pics de diffraction, modification des intensités de certaines réflexions) sont mises en évidence entre 293 K et 298 K.

Finalement, les distances inter-couches des phases A'_ℓ et A'_h sont similaires, ce qui est bien en accord avec les faibles enthalpies de transition de phase déterminées (tableau **III-1**). De plus, il est notable que dans le cas du $C_{15}H_{29}OOH$ très pur, la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$ entraîne des modifications plus importantes du spectre (figures **III-6** (b) et (c)), ce qui concorde avec la plus forte enthalpie de la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$ relevée pour le $C_{15}H_{29}OOH$ très pur.

En ce qui concerne le $C_{13}H_{25}OOH$, pour lequel nous avons déterminé la maille cristalline de la phase A'_h , il a pu être vérifié que les réflexions qui disparaissent lors de la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$ (figures **III-5** (b) et (c)), ne sont pas indexables dans la maille de la phase A'_h .

Pour finir, des monocristaux sont en cours de croissance pour les échantillons de $C_{13}H_{25}OOH$ et de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur. Ces derniers permettraient la résolution des structures des phases A'_ℓ et A'_h , si toutefois il nous est possible d'obtenir la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$ sans détériorer les cristaux (ce qui est envisageable vu la ressemblance de ces phases).

III-1-2- Phases haute température

En montée de température, les échantillons d'acide tridécanoïque et pentadécanoïque très pur, transitent en phase C'' à respectivement 309.1 ± 0.4 K et 320.8 ± 0.3 K quelques degrés en dessous de la fusion de chaque matériau. Cette phase est monoclinique de groupe d'espace $A2/a$ avec un $Z=8$. Les paramètres de maille déterminés pour les phases C'' des deux échantillons sont en bon accord avec les valeurs de Bond (2004) (tableau **III-3**).

Les figures **III-7** et **III-8** présentent les spectres de diffraction X de ces phases collectés respectivement à 313 K pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et 324 K pour le $C_{15}H_{29}OOH$ très pur. Les pics intenses se situent de la même manière que pour les phases basse température dans les domaines angulaires en 2θ [1° - 15°] et [19° - 25°] pour les deux spectres de diffraction. Le second est caractéristique de la phase C'' avec la raie 111 très intense située à environ 21.6° en 2θ et 4 à 5 réflexions assez intenses se répartissant de part et d'autre de celle-ci entre 20° et

21° et 22° et 25°. Aux angles de diffraction plus élevés, des réflexions d'intensité moyenne se concentrent dans les deux domaines angulaires [25°-32°] et [36°-42°].

n	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	Références
13	313	9.854 (1)	4.940 (1)	73.66 (1)	125.95 (1)	Ce travail
	310	9.812 (1)	4.943 (1)	73.74 (1)	125.88 (1)	Bond (2004)
15	324	9.723 (2)	4.951 (1)	84.01 (3)	125.30 (1)	Ce travail
	320	9.720 (1)	4.956 (1)	84.02 (1)	125.29 (1)	Bond (2004)

Tableau III-3 : Paramètres de maille déterminés pour les phases C'' du $C_{13}H_{25}OOH$ et du $C_{15}H_{29}OOH$ très pur. Comparaison avec ceux donnés dans la littérature par Bond (2004).

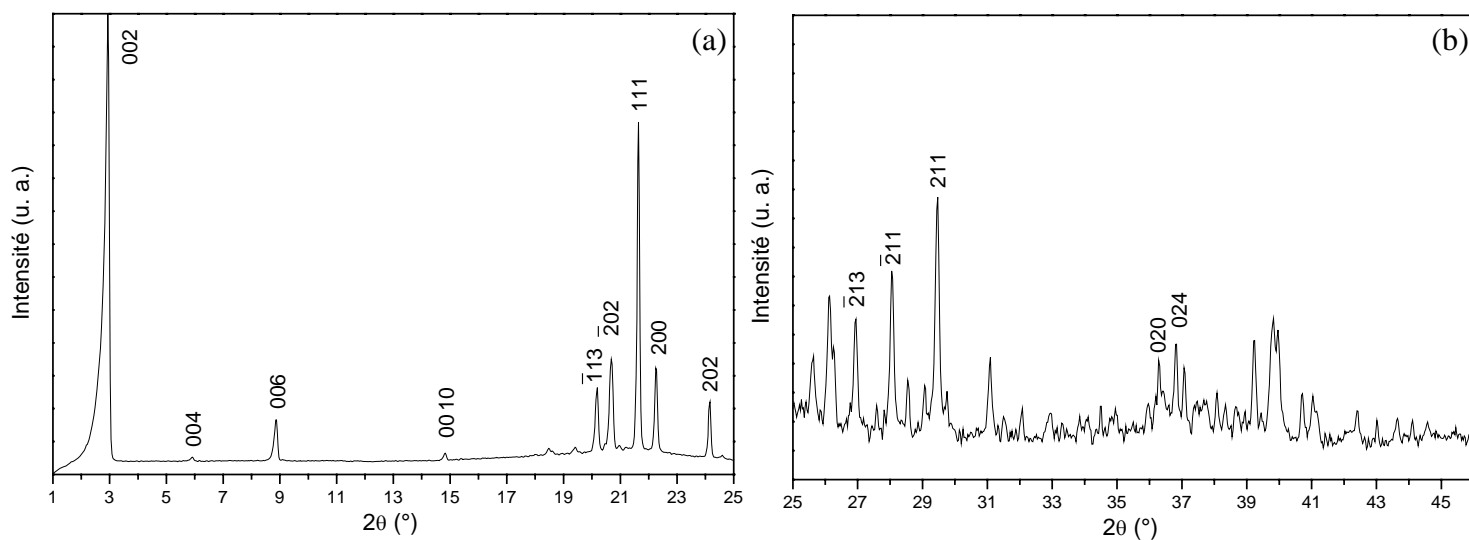


Figure III-7 : Spectre de diffraction X de la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$ acquis à 313 K (a) entre 1° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 46° en 2θ (grossi 20 fois).

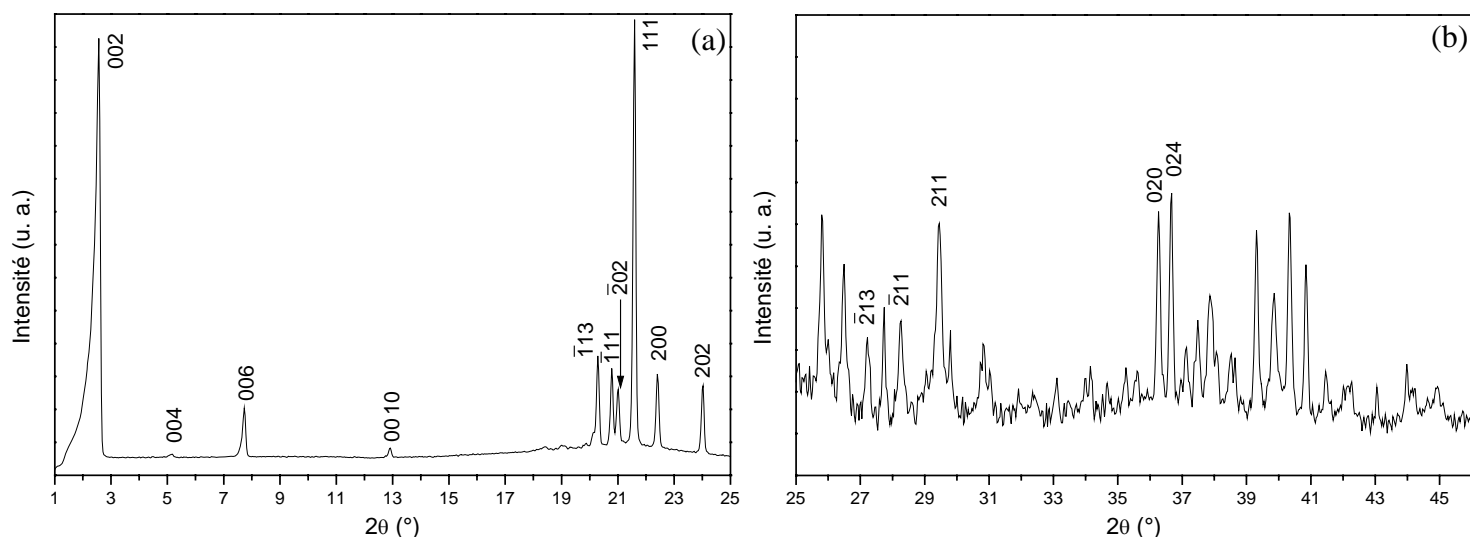


Figure III-8 : Spectre de diffraction X de la phase C'' du C₁₅H₂₉OOH très pur acquis à 324 K (a) entre 1° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 46° en 2θ (grossi 30 fois).

En refroidissant lentement le matériau à partir du liquide, la phase C'' est recristallisée et se maintient sur un domaine de température en général plus large que lors de la chauffe, avant de transiter en phase basse température. L'acquisition des spectres de diffraction X des phases recristallisées juste après la fusion a été effectuée, en tirant profit de ce comportement, à une température de 311 K pour le C₁₃H₂₅OOH (figure III-9) et 323 K (figure III-10) pour le C₁₅H₂₉OOH très pur. La position des diverses réflexions ne change pas entre ces spectres et ceux obtenus pour les phases C'' avant fusion. Par contre, l'intensité relative des pics de diffraction est modifiée. Dans le cas du C₁₃H₂₅OOH, les changements d'intensité sont très significatifs avec en particulier la diminution notable de l'intensité des raies 200 et 202 .

Ces modifications d'intensité sont dues à la réorganisation dans le tube de Lindemann lors de la recristallisation du matériau qui entraîne des orientations différentes des cristallites par rapport à la première montée de température, dont certaines sont adoptées préférentiellement vue l'exacerbation de certains pics. Dans le spectre de la phase C'' "après fusion" du C₁₃H₂₅OOH notamment, quatre pics ont une intensité très importante entre 4° et 25° en 2θ par rapport à tous les autres pics du spectre (les pics entre 25° et 45° 2θ ont été grossi 50 fois !).

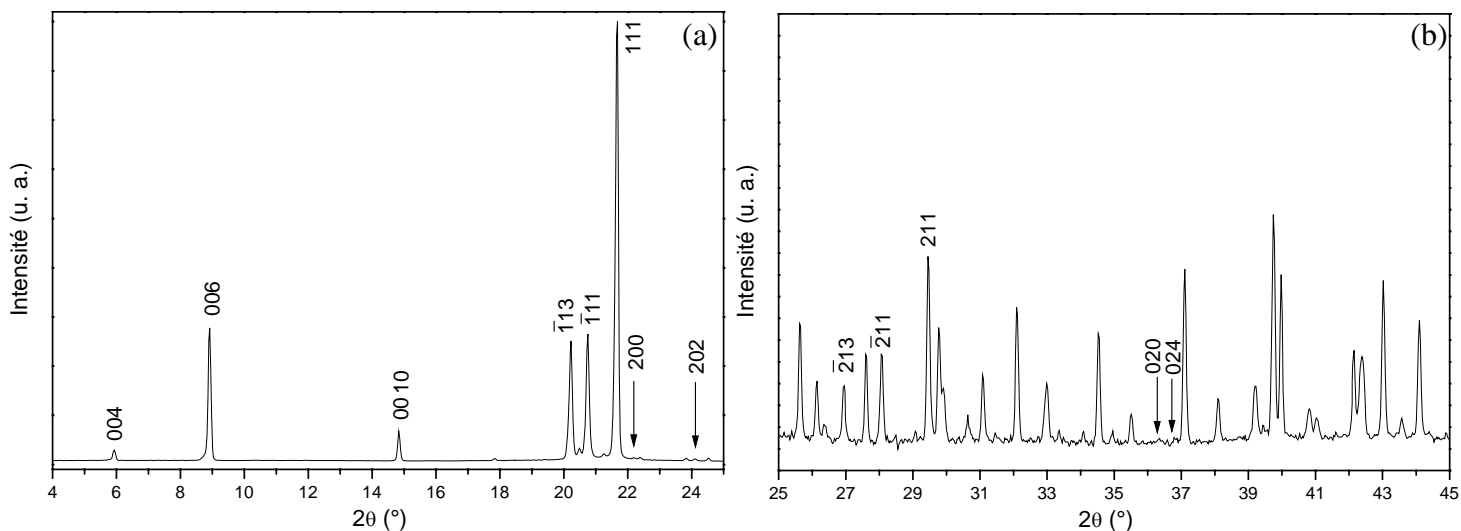


Figure III-9 : Spectre de diffraction X de la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$ obtenu à 311 K après refroidissement lent à partir du liquide (a) entre 4° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 45° en 2θ (grossi 50 fois).

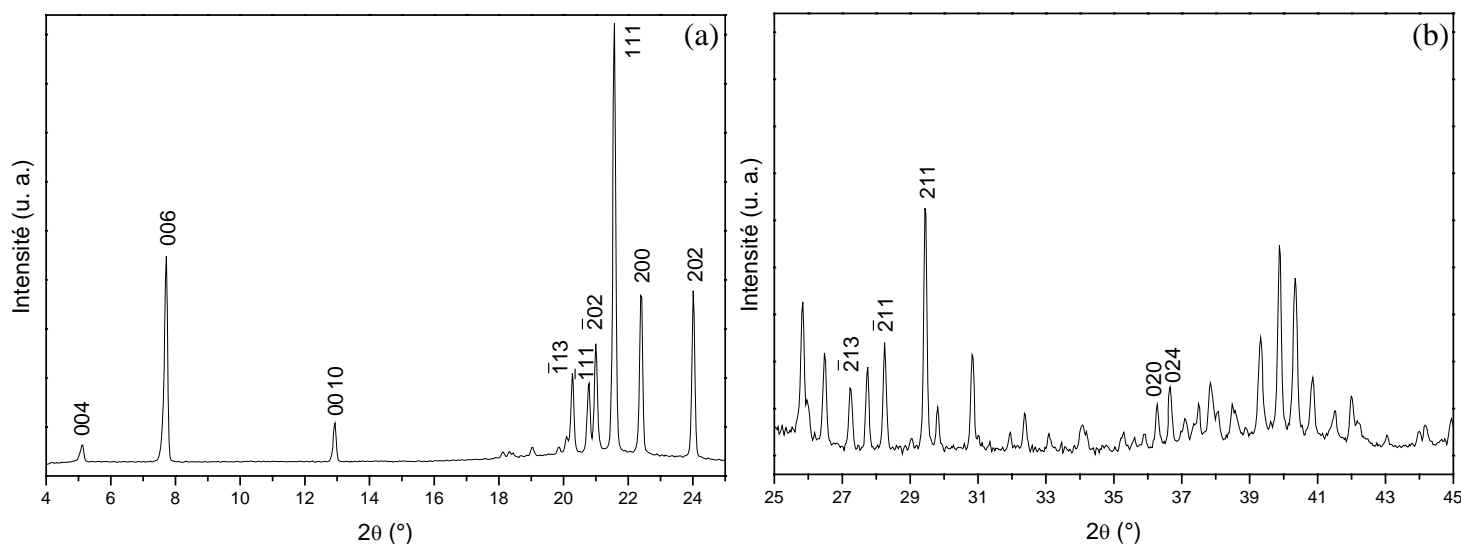


Figure III-10 : Spectre de diffraction X de la phase C'' du $C_{15}H_{29}OOH$ très pur obtenu à 323 K après refroidissement lent à partir du liquide (a) entre 4° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 45° en 2θ (grossi 10 fois).

III-1-3- Evolution des phases solides lors d'un cycle thermique

III-1-3-1- Le $C_{13}H_{25}OOH$

La figure III-11 montre le signal AED complet de l'acide tridécanoïque soumis à un cycle chauffe – refroidissement – 2° chauffe entre 273 K et 323 K à une vitesse de 2 K min^{-1} , avec également un zoom sur la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$. Les diverses transitions de phase présentées par

le matériau sont mises en évidence, soient les transitions $A'_\ell \rightarrow A'_h$, $A'_h \rightarrow C''$ et $C'' \rightarrow L$ (Liquide) lorsque la température augmente de 273 K à 323 K. A la deuxième chauffe, la fusion s'effectue à la même température qu'en première montée de température, ce qui implique bien la présence de la même phase haute température en équilibre avec le liquide (phase C''). Par contre au niveau des transitions solide-solide, les thermogrammes de première et deuxième montée sont différents. D'une part, la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$ n'apparaît pas en deuxième chauffe et d'autre part, la transition en phase C'' s'effectue à une température plus basse. Ce comportement à la deuxième montée de température est également observé si les échantillons de $C_{13}H_{25}OOH$ sont amenés en phase C'' puis refroidis à une vitesse de 2 K min^{-1} avant de passer en phase liquide (figure III-12).

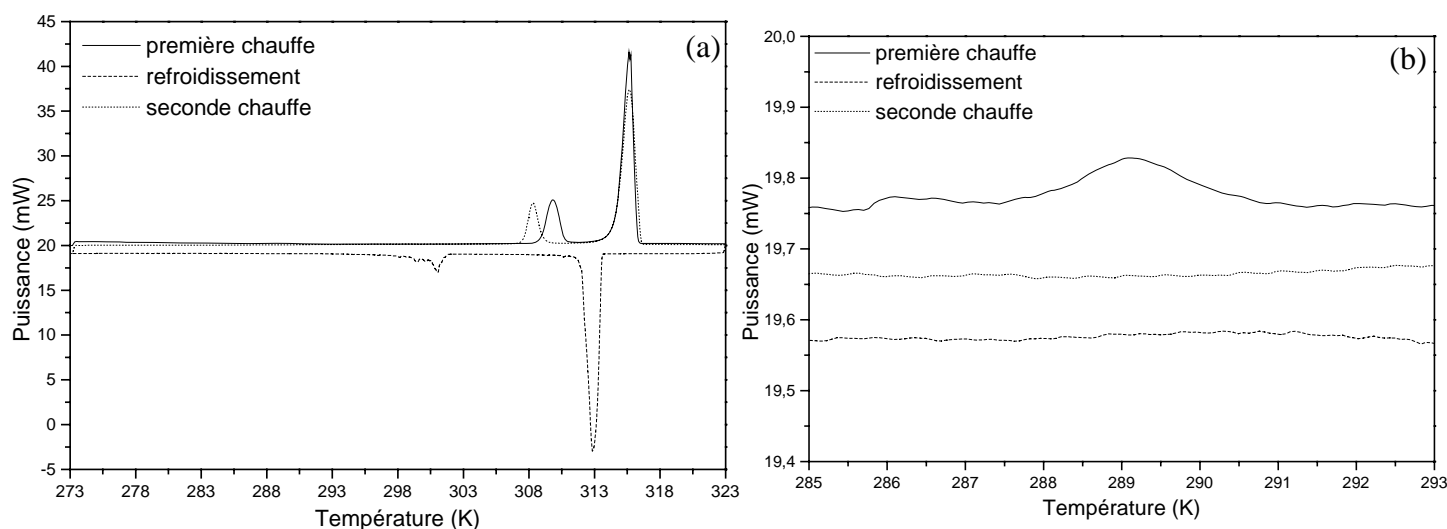


Figure III-11 : Signal AED obtenu pour un échantillon de $C_{13}H_{25}OOH$ soumis à un cycle chauffe – refroidissement – 2^e chauffe entre 273 K et 323 K à une vitesse de 2 K min^{-1} . (a) signal complet (b) zoom sur la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$.

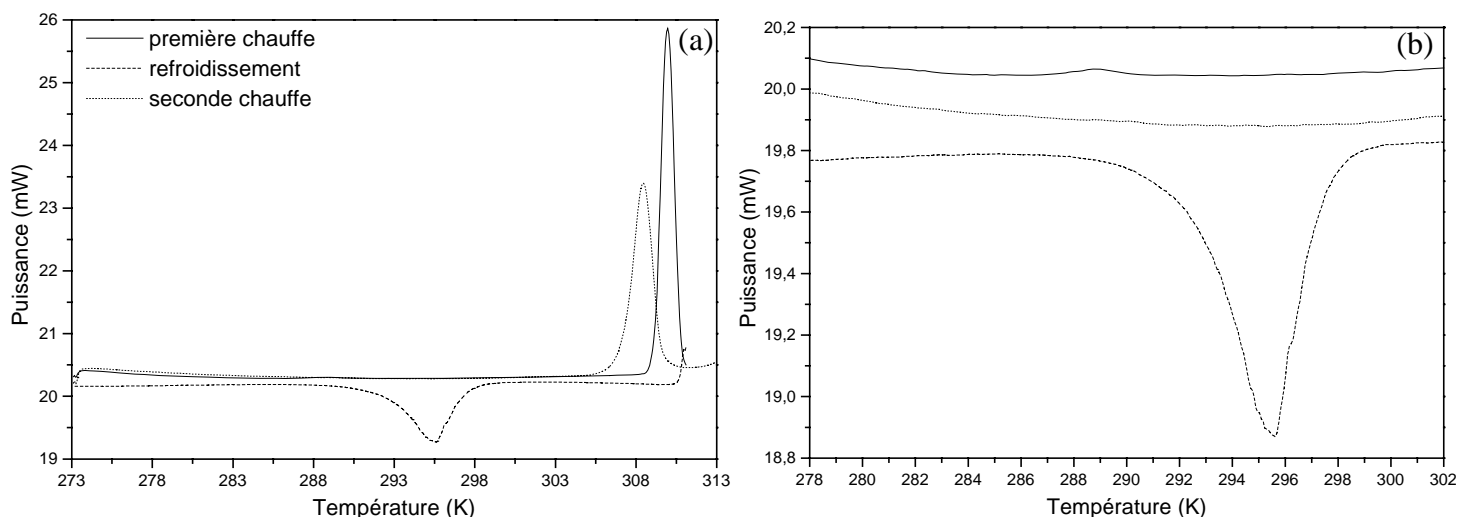


Figure III-12 : Signal AED obtenu pour un échantillon de $C_{13}H_{25}OOH$ soumis à un cycle chauffe – refroidissement – 2^e chauffe entre 263 K et 311 K à une vitesse de 2 K min^{-1} . (a) signal complet (b) zoom sur la transition $A'_{\ell} \rightarrow A'_h$.

En fait, lorsque le matériau est refroidi lentement (2 K min^{-1} typiquement), la phase B' est créée à température ambiante en co-existence avec les phases A' et C'', et est largement majoritaire par rapport à ces deux phases (figure III-13). Néanmoins, après un jour de maintien à température ambiante, les proportions des phases A' et B' sont quasiment égales et la quantité de phase C'' diminue (figure III-13). Les phases B' et C'' se transforment ensuite lentement en phase A'. Au bout de 40 jours, C'' n'est plus observée et B' n'est présente qu'en petite quantité par rapport à A' qui est largement majoritaire.

Il est à noter que le refroidissement rapide à partir du liquide d'échantillons de $C_{13}H_{25}OOH$ jusqu'à la température ambiante (trempe dans le milieu ambiant) amène à la recristallisation de la phase A' avec une petite quantité de phase C''. Cette dernière disparaît avec le temps (environ un mois) si l'échantillon est maintenu à température ambiante. Il semble donc qu'un refroidissement lent favorise la création préférentielle de phase B' alors qu'un refroidissement rapide privilégie plutôt la formation de phase A'.

Finalement, les températures et enthalpies des divers transitions observées pour le $C_{13}H_{25}OOH$ (mis à part la transition $A'_{\ell} \rightarrow A'_h$ qui a déjà été présentée) sont données dans le tableau III-4 ainsi que celles trouvées dans la littérature. En ce qui concerne la fusion, les températures et enthalpies déterminées en première et seconde montée de température sont en très bon accord entre elles ainsi qu'avec celles données dans la littérature.

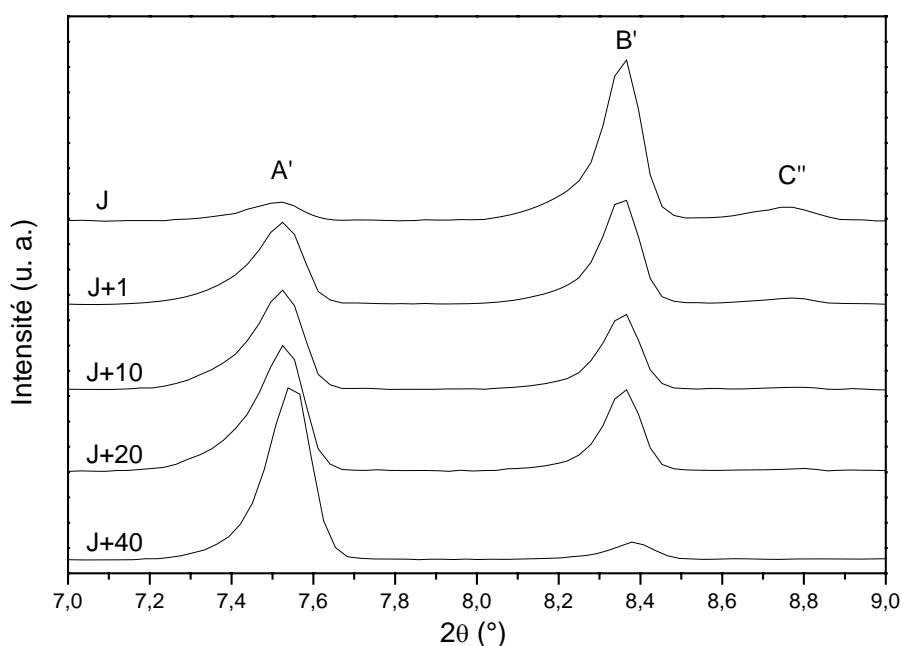


Figure III-13 : Evolution au cours du temps, des raies 003 observées pour un échantillon de $C_{13}H_{25}OOH$ fondu puis refroidi jusqu'à température ambiante à une vitesse de $2 K min^{-1}$ (J), et maintenu plusieurs jours à cette température (J+ i).

1e montée de température	Transition solide-solide		fusion		Références
	$T_{A_h' \rightarrow C''}$ (K)	$\Delta H_{A_h' \rightarrow C''}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{C'' \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{C'' \rightarrow L}$ (kJ mol ⁻¹)	
$C_{13}H_{25}OOH$	309.1 ± 0.4	8.5 ± 0.3	314.6 ± 0.5	33 ± 1	Ce travail
	307.1 ± 0.1	8.73 ± 0.04	315.01 ± 0.01	33.7 ± 0.1	Schaake et al. (1982)
	308.3 ± 0.1	8.9 ± 0.4	315.1 ± 0.1	34 ± 1	Adriaanse et al. (1983)
	/	/	314.5 ± 0.3	31.4 ± 0.6	Berchiesi et al. (1976)
2e montée de température	$T_{B' \rightarrow C''}$ (K)	$\Delta H_{B' \rightarrow C''}$ (*) (kJ mol ⁻¹)	$T_{C'' \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{C'' \rightarrow L}$ (kJ mol ⁻¹)	Références
$C_{13}H_{25}OOH$	307.6 ± 0.4	6.8 ± 0.1	314.5 ± 0.3	33.7 ± 0.4	Ce travail

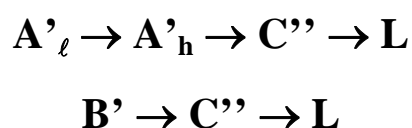
(*) valeur sous-estimée en raison de la présence de phase A' et C''

Tableau III-4 : Températures et enthalpies des transitions de phase observées pour les échantillons de $C_{13}H_{25}OOH$ en première et deuxième montée de température. Comparaison avec celles disponibles dans la littérature.

Les températures de transition solide-solide données dans la littérature sont toujours beaucoup plus basses que celles que nous avons déterminées en première montée de température (transition $A'_h \rightarrow C''$), mais par contre elles se rapprochent plus de la température de transition $B' \rightarrow C''$ observée en deuxième montée. Il est probable que les échantillons utilisés dans les expériences de nos prédécesseurs présentaient une quantité non négligeable de phase B' qui pourrait expliquer ces températures de transition plus basses.

La valeur que nous avons obtenue pour l'enthalpie de la transition $B' \rightarrow C''$ est sous-estimée car les phases A' et C'' sont en co-existence avec la phase B' avant la transition.

Les séquences de phases mises en évidence pour les échantillons bruts de $C_{13}H_{25}OOH$ sont donc les suivantes :



III-1-3-2- Le $C_{15}H_{29}OOH$ très pur

Le signal AED obtenu pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur soumis à un cycle chauffe – refroidissement – deuxième chauffe entre 273 K et 333 K est représenté en figure **III-14**. Lors de la première chauffe, le pic de transition en phase C'' présente un épaulement à son extrémité droite, illustrant l'existence d'un autre événement beaucoup moins énergétique à une température un peu plus élevée que la transition $A'_h \rightarrow C''$ (vers 321 K). A une vitesse plus lente (0.5 K min^{-1}), la déconvolution des deux pics est bien effectuée et la transition $B' \rightarrow C''$ est mise en évidence (figure **III-15**) vers 322 K. Ainsi, les échantillons de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur doivent présenter à température ambiante la phase A'_h accompagnée d'une faible quantité de phase B' qui, en montée de température, transitent chacune en phase C'' . Si on se réfère au diffractogramme du $C_{15}H_{29}OOH$ très pur à température ambiante exposé à la figure **III-4**, il est clair qu'une seule famille de raies 00ℓ est observée et celle-ci correspond à la phase A'_h . Cependant le spectre de diffraction X de la phase B' présente un pic très intense à environ 21.4° en 2θ (voir chapitre IV). Un zoom sur le domaine angulaire $[19^\circ-25^\circ]$ en 2θ (figure **III-16**), montre l'existence d'un pic autour de 21.4° qui pourrait bien indiquer la présence d'une faible quantité de phase B' .

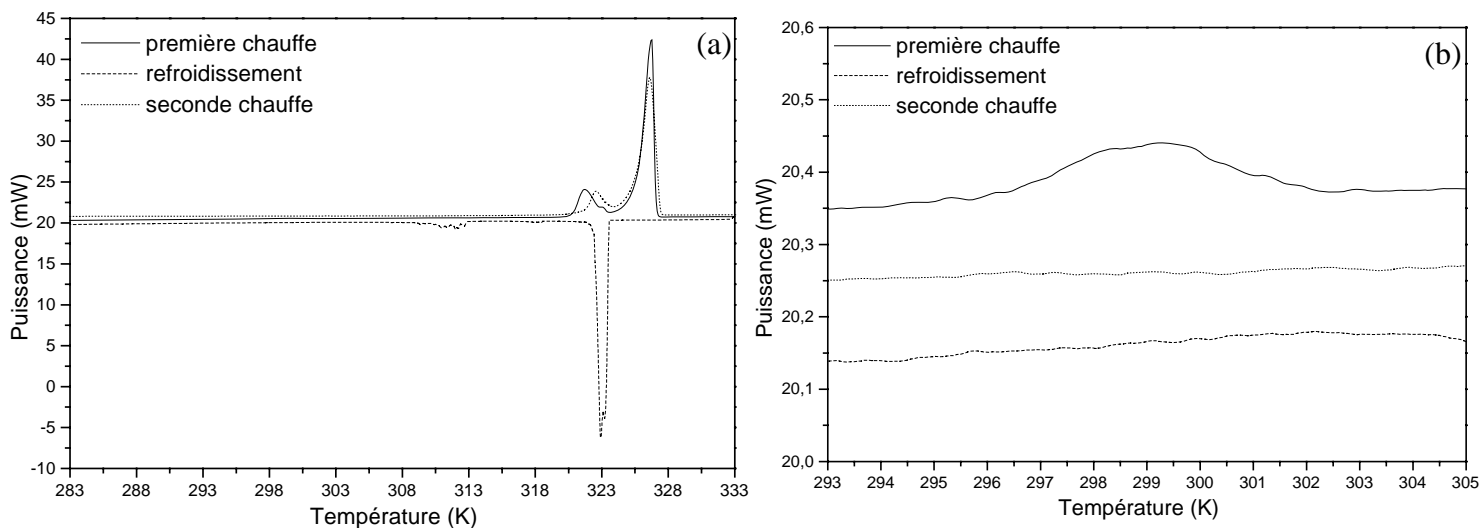


Figure III-14 : Signal AED obtenu pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur soumis à un cycle chauffe – refroidissement – 2^e chauffe entre 273 K et 333 K à une vitesse de 2 K min^{-1}
 (a) signal complet (représenté à partir de 283 K) (b) zoom sur la transition $A'_h \rightarrow A'_h$.

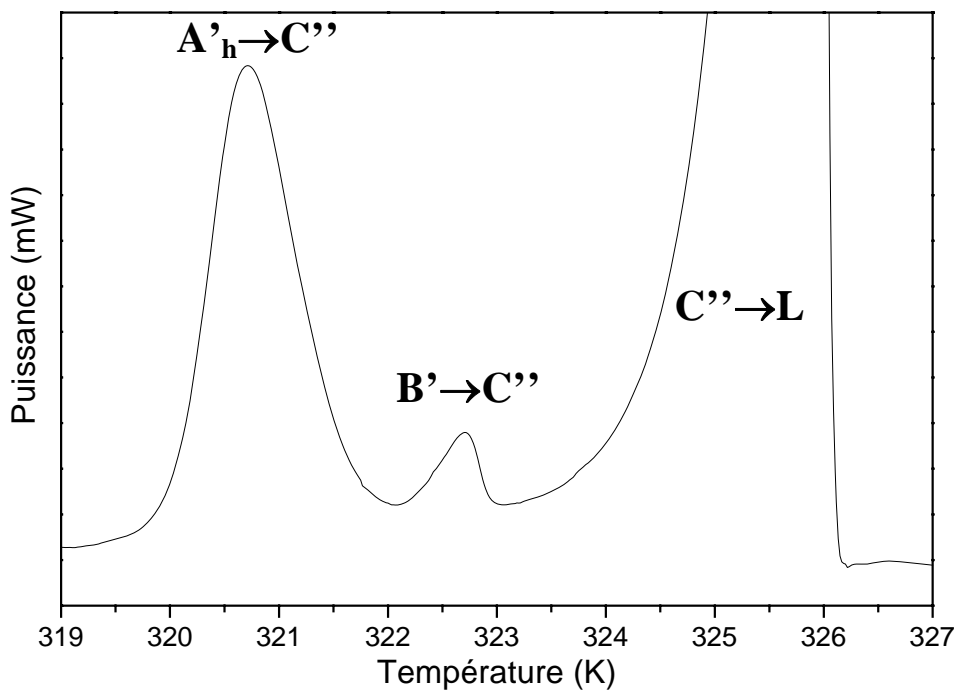


Figure III-15 : Signal AED enregistré à une vitesse de 0.5 K min^{-1} pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur soumis à une chauffe de 319 K à 327 K.

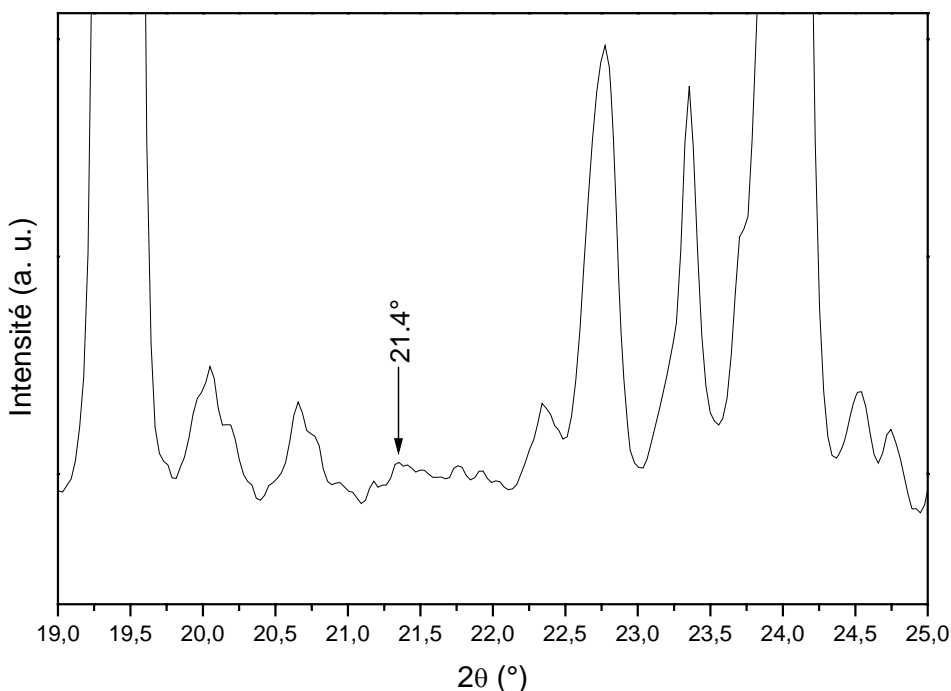


Figure III-16 : Zoom sur le domaine angulaire en 2θ [19° - 25°] du spectre de diffraction X acquis à une température de 303 K pour le $C_{15}H_{29}OOH$ très pur.

En seconde montée de température, la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$ n'est pas observée en deuxième montée et la transition vers la phase haute température a lieu à une température plus élevée. La fusion, quand à elle, s'effectue à la même température lors des deux chauffes.

La recristallisation après fusion amène pour les échantillons de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur à la co-existence des phases B' et C'' à température ambiante. La figure III-17 montre à titre d'illustration, les raies 003 présentées à température ambiante par un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur avant et après fusion (refroidissement rapide). La phase C'' est complètement transformée en phase B' au bout d'un certain temps (1 mois environ) de maintien à température ambiante. La présence de phase B' à température ambiante après refroidissement du liquide, coïncide bien avec le signal observé en deuxième montée de température. En effet, la transition solide-solide a lieu vers 322 K, soit à la température de la transition $B' \rightarrow C''$. De plus, comme la phase A' n'est plus recristallisée, la transition $A'_\ell \rightarrow A'_h$ n'est plus visible.

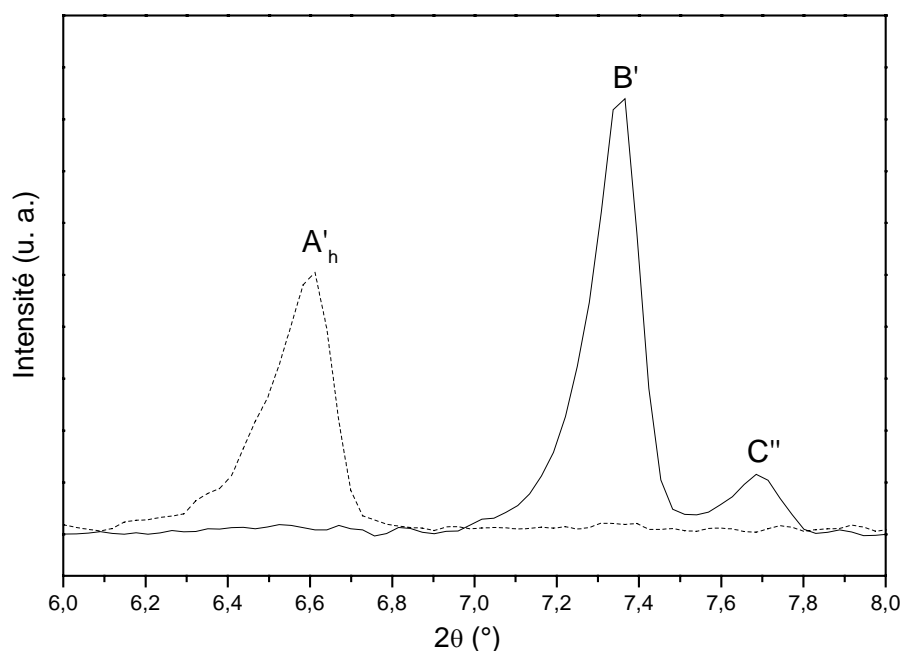
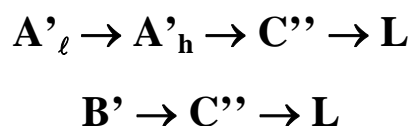


Figure III-17 : *Superposition des spectres de diffraction X entre 6° et 8° en 2θ, acquis à 300 K pour les échantillons de C₁₅H₂₉OOH très pur avant (pointillés) et après fusion (trait plein).*

Les séquences polymorphiques observées pour les échantillons bruts de C₁₅H₂₉OOH très pur sont donc les suivantes :



III-2- Produits dissous

III-2-1- Phases basse et haute température

Les échantillons de C₁₃H₂₅OOH et de C₁₅H₂₉OOH très pur ont été soumis à des dissolutions dans du dioxyde d'éthyle (éther) suivies d'une recristallisation rapide des composés à température ambiante (293 K) sous flux d'azote gazeux. La co-existence des phases A' et B' est observée à température ambiante dans chaque cas mais dans des proportions différentes pour le C₁₃H₂₅OOH et le C₁₅H₂₉OOH très pur.

Dans le cas de l'acide tridécanoïque, la phase B' est créée en très faible quantité, mais celle-ci est tout de même décelable par diffraction des rayons X, par l'apparition d'un pic supplémentaire à 21.4° en 2θ dans le spectre de la phase A'_h (figure III-18). Pour l'acide pentadécanoïque très pur, la phase B' est créée sensiblement dans les mêmes proportions que la phase A' (figure III-19).

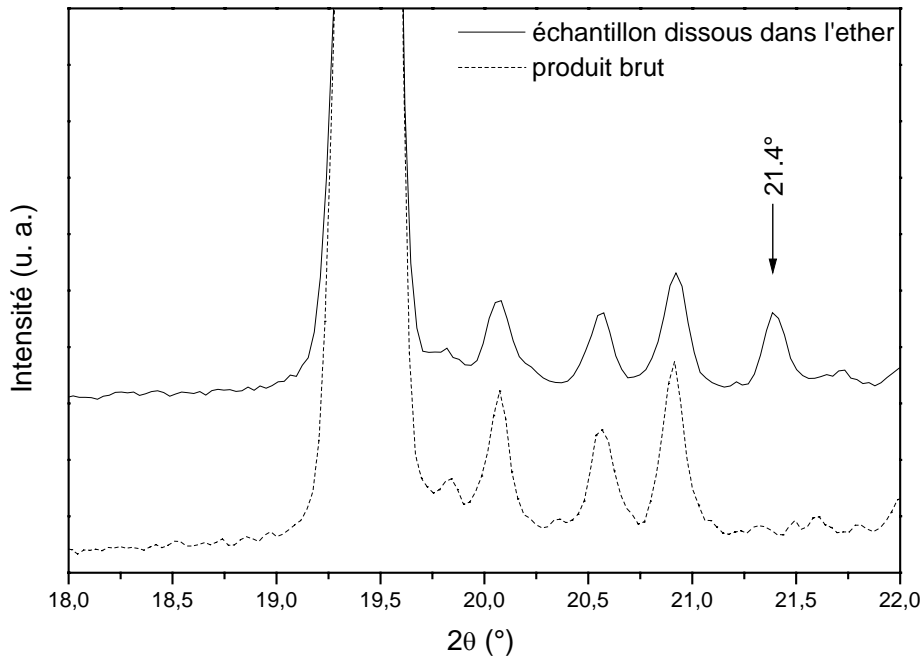


Figure III-18 : Superposition des spectres de diffraction X entre 18° et 22° en 2θ , obtenus à 293 K pour les échantillons de $C_{13}H_{25}OOH$ brut et dissous dans l'éther.

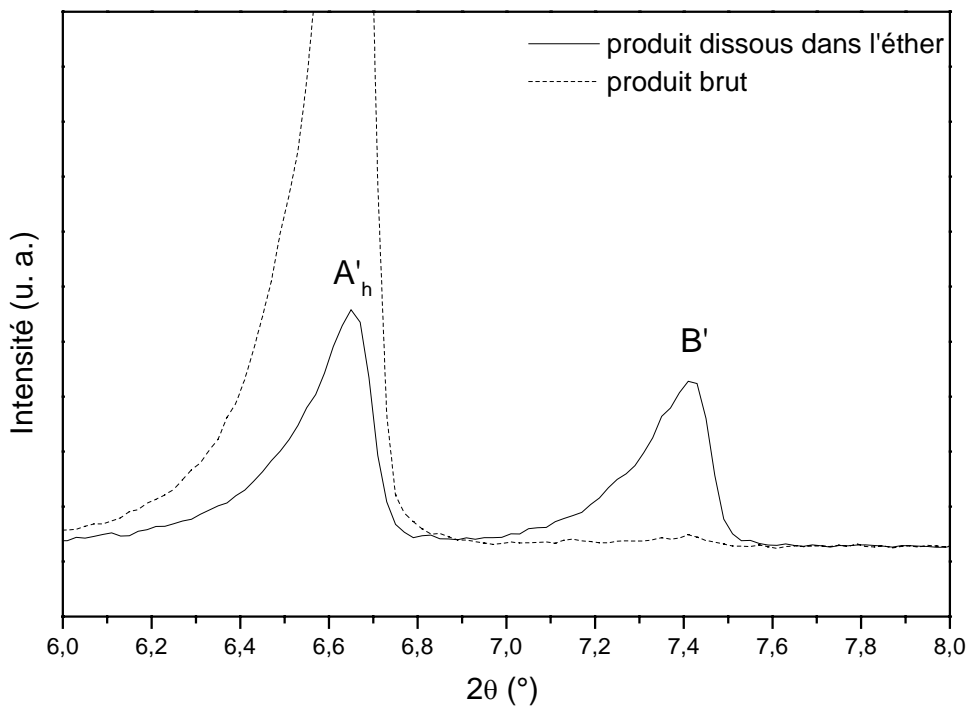


Figure III-19 : Superposition des spectres de diffraction X entre 6° et 8° en 2θ , obtenus à 300 K pour les échantillons de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur brut et dissous dans l'éther.

III-2-2- Evolution des phases solides en fonction de la température

La figure **III-20** présente les diffractogrammes collectés pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur dissous dans l'éther dans le domaine angulaire en 2θ [5° - 8°], pour des températures allant de 297 K à 324 K.

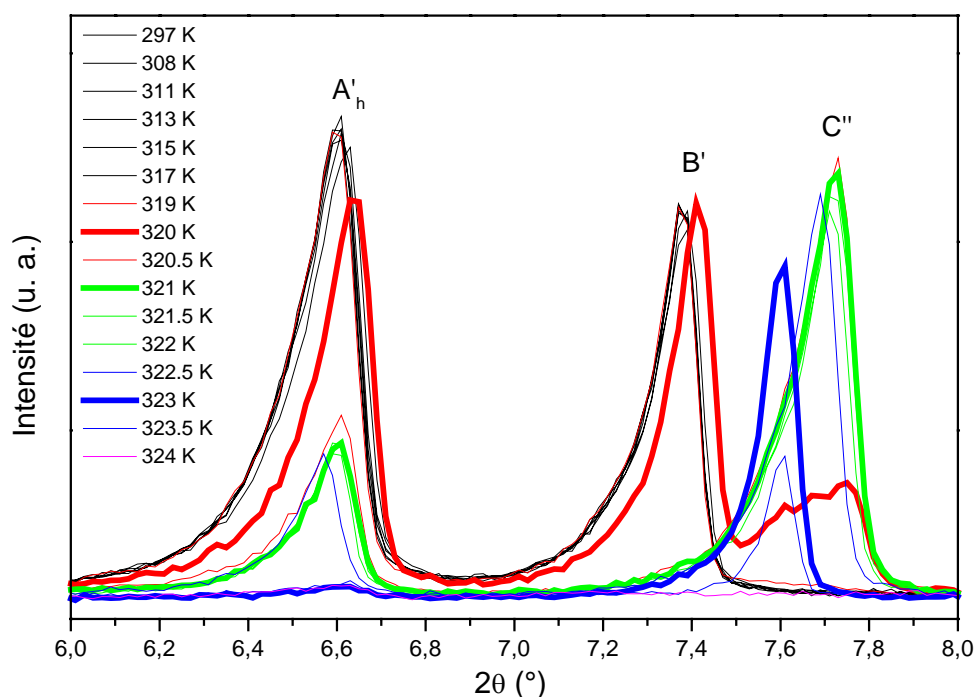
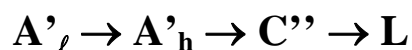


Figure III-20 : Evolution des raies 003 en fonction de la température entre 297 K et 324 K pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur dissous dans l'éther.

Les raies 003 des phases A'_h et B' sont présentes à 297 K. Lorsque la température augmente, les intensités des deux pics restent inchangées jusqu'à une température de 319 K à laquelle une diminution de l'intensité du pic à $6,6^\circ$ en 2θ (phase A'_h) est observée accompagnée de l'apparition d'un pic à $7,7^\circ$ en 2θ (phase C''). A 320 K (en trait gras rouge sur la figure), l'intensité du pic à $6,6^\circ$ en 2θ continue à diminuer et celle du pic à $7,7^\circ$ en 2θ à augmenter, sans tout de même que l'intensité du pic à $7,4^\circ$ en 2θ (phase B') ne soit modifiée. Ainsi la transition $A'_h \rightarrow C''$ a lieu avant la transition $B' \rightarrow C''$ comme pour les produits bruts de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur. Cette dernière a lieu, juste 1 K au dessus, à une température de 321K (en trait gras vert sur la figure) à laquelle la raie 003 de la phase B' disparaît totalement au profit de la raie de la phase C'' . En revanche, la transformation de la phase A'_h en phase C'' n'est pas effectuée complètement à cette température, une quantité de phase A'_h reste en co-existence avec la phase C'' jusqu'à 323 K (en trait gras bleu sur la figure), juste avant la

fusion du matériau. Cette observation laisse supposer que la transition $A'_h \rightarrow C''$ a une cinétique plus lente que la transition $B' \rightarrow C''$.

Certains auteurs tels Sydow et Stenhagen (E. Stenhagen, E. V. Sydow, 1953) ou plus récemment Sato et Kobayashi (H. Morishita, M. Kobayashi, M. Suzuki, K. Sato, 1987) et Prasad (P. B. V. Prasad, 1991) ont observé par des techniques différentes (respectivement diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et microscopie à polarisation) l'existence d'une transition irréversible $A'_h \rightarrow B'$ en montée de température entre 317 K et 319 K pour l'acide pentadécanoïque avant la transition en phase haute température. Dans l'ensemble de nos analyses (produits bruts et dissous), une telle transition n'a jamais été mise en évidence pour les échantillons de $C_{13}H_{25}OOH$ et de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur. Les phases A'_h et B' transitent chacune en phase C'' . Ainsi, les séquences polymorphiques observées pour les produits dissous sont finalement les mêmes que pour les produits bruts :



Chapitre IV

Les acides gras impairs du C₁₅H₂₉OOH au C₂₃H₄₅OOH

Chapitre IV

Les acides gras impairs du $C_{15}H_{29}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$

Ce chapitre est consacré au polymorphisme des 5 acides gras suivants : le $C_{15}H_{29}OOH$, le $C_{17}H_{33}OOH$, le $C_{19}H_{37}OOH$, le $C_{21}H_{41}OOH$, et enfin le $C_{23}H_{45}OOH$. Ces matériaux présentent tous à température ambiante la phase B' si aucun traitement particulier ne leur est administré. En montée de température, la phase B' se transforme en phase C' pour les 4 acides gras à plus longue chaîne, soit du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$, alors que dans le cas du $C_{15}H_{29}OOH$ elle transite en phase C'' comme il a été vu au chapitre précédent. Le polymorphisme de ces 5 acides gras va être étudié en fonction des méthodes de préparation des échantillons et également du traitement thermique. Les séquences polymorphiques observées en fonction de la température seront dégagées selon les divers traitements physico-chimiques subis par ces matériaux.

IV-1- Produits bruts

IV-1-1- Phases basse température

A température ambiante, la phase B' est observée pour les cinq acides gras. Elle est triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ avec 4 molécules dans la maille. Les paramètres de maille que nous avons déterminés, sont donnés dans le tableau IV-1 avec ceux récupérés dans la littérature et le spectre de diffraction X de la phase B' du $C_{23}H_{45}OOH$ est montré à titre d'illustration à la figure IV-1. Les paramètres de maille obtenus pour le $C_{15}H_{29}OOH$ et le $C_{17}H_{33}OOH$ sont en assez bon accord avec ceux issus de la littérature.

La phase B' est très bien reconnaissable sur les diffractogrammes de poudre par l'agencement particulier d'un certain nombre de réflexions intenses notamment dans le domaines angulaires en 2θ [1° - 15°] et [21° - 25°]. Entre 1° et 15° en 2θ , la périodicité des raies 00ℓ avec ℓ impair est bien mise en évidence, avec la présence assez distincte des raies 001 à 009 . Bien entendu, les raies 00ℓ d'ordre élevé sont bien distinguées dans le cas du $C_{23}H_{45}OOH$ vu sa grande longueur de chaîne.

Dans le domaine angulaire en 2θ [21° - 25°], la raie 110 très intense est située vers 21.5° en 2θ suivie des trois réflexions $1\bar{1}2$, $0\bar{2}2$, et 020 également intenses mais dans une moindre mesure, à respectivement 22.1° , 23.3° et 24.3° en 2θ . Ces réflexions sont caractéristiques de la phase B'. La figure IV-2 montre à titre d'illustration la superposition des spectres de

diffraction X de la phase B' des cinq acides gras dans le domaine angulaire en 2θ [21° - 25°] et le tableau IV-2 regroupe la position angulaire des quatre réflexions intenses. On retrouve notamment la position angulaire de la raie 110 à 21.41° en 2θ pour le $C_{15}H_{29}OOH$ qui nous a permis dans le chapitre précédent de mettre en évidence la présence de faible quantité de phase B' pour les échantillons de $C_{13}H_{25}OOH$ et de $C_{15}H_{29}OOH$. très pur.

n	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Références
15	293	5.552 (1)	8.045 (1)	42.84 (1)	114.78 (1)	114.76 (1)	80.05 (1)	Ce travail
	/	5.54 (1)	8.06 (3)	42.6 (1)	114.3 (2)	114.2 (2)	80.6 (1)	Sydow (1954)
17	293	5.547 (1)	8.036 (1)	47.89 (1)	114.37 (2)	114.91 (2)	80.18 (1)	Ce travail
		5.561 (1)	8.018 (1)	47.90 (1)	114.18 (1)	114.96 (1)	80.22 (1)	Goto et al. (1984)
19	293	5.537 (1)	7.991 (1)	53.10 (1)	114.04 (1)	114.85 (1)	80.29 (1)	Ce travail
21	293	5.561 (1)	7.967 (1)	58.11 (1)	113.37 (1)	115.32 (1)	80.49 (1)	Ce travail
23	293	5.563 (1)	7.947 (1)	63.13 (1)	113.09 (1)	115.49 (1)	80.53 (1)	Ce travail

Tableau IV-1 : Paramètres de maille déterminés à 293 K pour la phase B' des acides gras impairs allant du $C_{15}H_{29}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$. Comparaison avec ceux donnés dans la littérature.

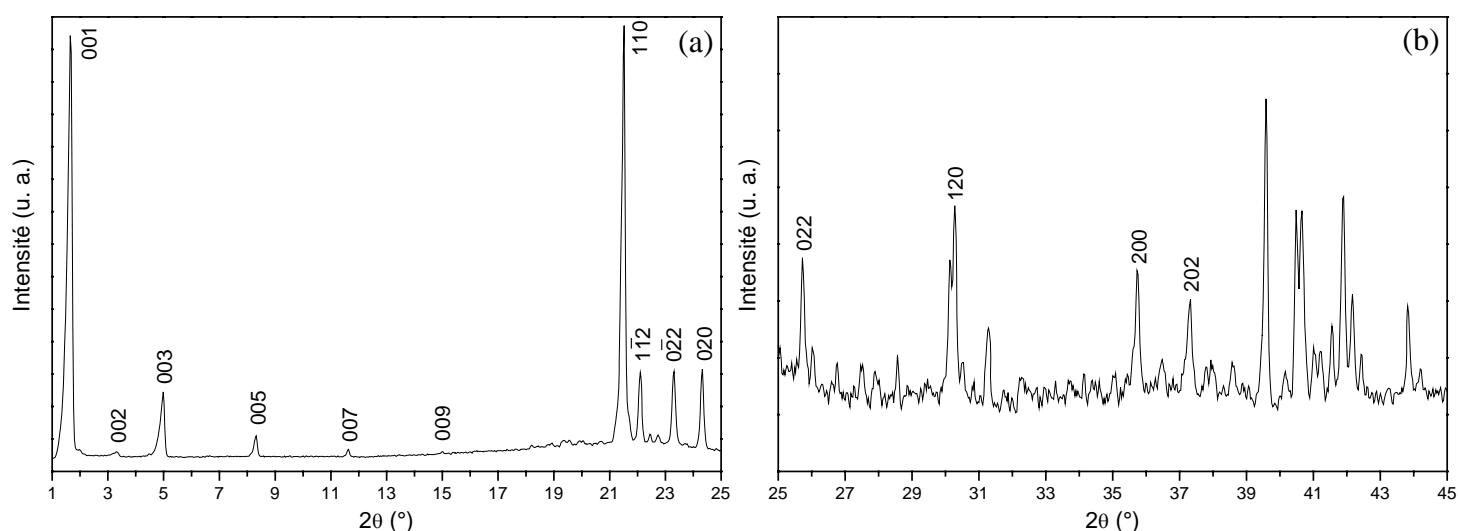


Figure IV-1 : Spectre de diffraction X de la phase B' du $C_{23}H_{45}OOH$ acquis à 293 K (a) entre 1° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 45° en 2θ (grossi 18 fois).

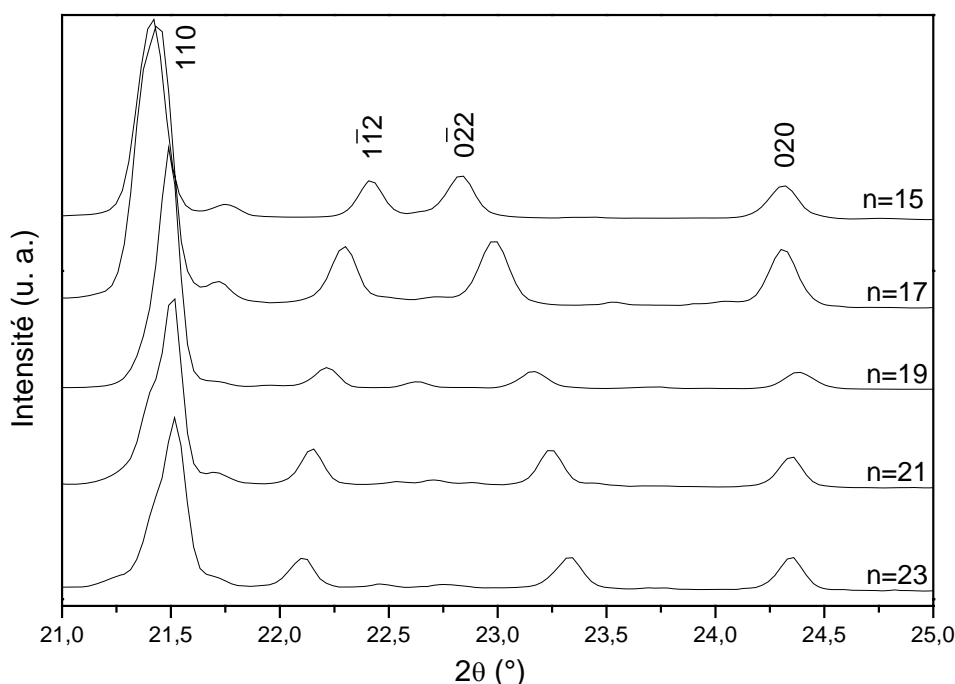


Figure IV-2 : *Superposition entre 21° et 25° en 2θ, des spectres de diffraction X de la phase B' des cinq acides gras obtenus à 293 K.*

Positions des pics en 2θ (°) (±0.03)				
n	110	112	022	020
15	21.41	22.41	22.84	24.33
17	21.39	22.22	22.92	24.26
19	21.48	22.21	23.16	24.38
21	21.51	22.16	23.25	24.36
23	21.52	22.10	23.33	24.35

Tableau IV-2 : *Positions angulaires et indexations des réflexions intenses du spectre de la phase B' situées dans le domaine angulaire en 2θ [21°-25°].*

Si l'on amplifie l'intensité autour de la raie 001 de la phase B', on s'aperçoit qu'une réflexion beaucoup moins intense que cette dernière est visible à un angle de diffraction un peu plus élevé (figure IV-3). Elle correspond à la raie 001 de la phase D' que seuls Francis et *al.* (1930) avaient pu observer pour le C₁₅H₂₉OOH et le C₁₇H₃₃OOH sans mentionner toutefois la manière dont ils avaient obtenu cette phase solide.

Il s'avère que lorsque le matériau est soumis à une contrainte mécanique, une petite quantité de phase B' se transforme en cette phase D'. Cette phase est d'ailleurs toujours observée sur les spectres de diffraction X de la phase B' car la poudre est un peu tassée lorsqu'elle est

introduite dans le tube de Lindemann (Inel ou chambre de Guinier-Simon) ou étalée sur le porte-échantillon (D500).

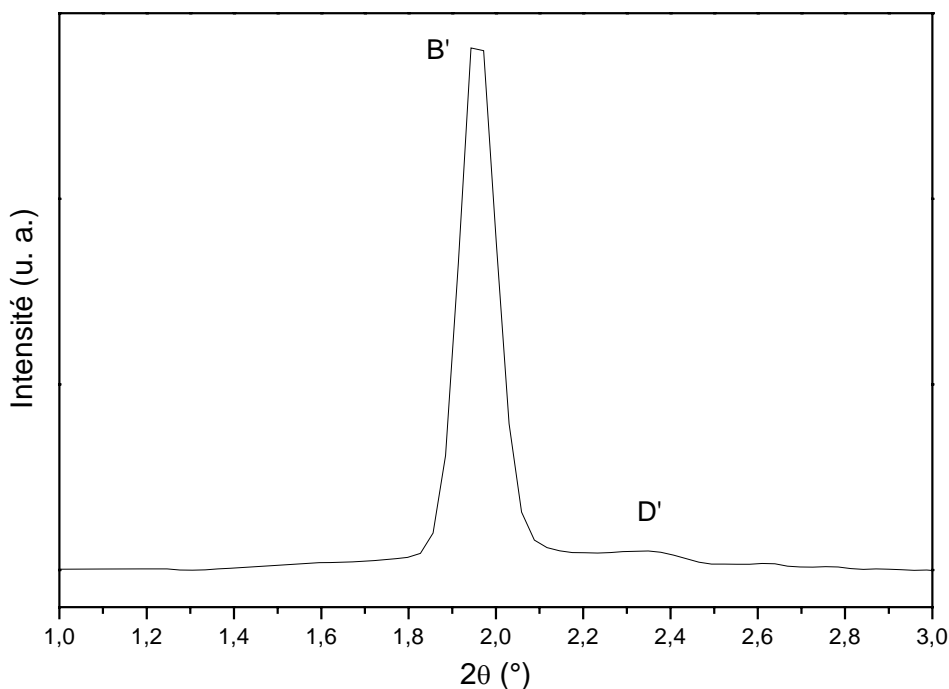


Figure IV-3 : Spectre de diffraction X entre 1.0° et 3.0° en 2θ , obtenu à 293 K pour le $C_{19}H_{37}OOH$ mettant en évidence l'existence de la phase D' en co-existence avec la phase B'.

L'évolution du polymorphisme d'un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ en fonction de la contrainte mécanique est montrée aux figures **IV-4** et **IV-5**. Les échantillons ont été pressés à température ambiante (293 K) à l'aide d'une plaque de verre puis analysés par diffraction X, puis pressés de nouveau et encore analysés par diffraction X et ainsi de suite jusqu'à ce que la poudre ne puisse plus être déposée correctement sur le porte-échantillon en raison des effets électrostatiques induits par le tassage intensif du matériau. Les spectres de diffraction X obtenus pour les trois premiers tests de broyage sont exposés à la figure **IV-4** et ceux relatifs aux tests suivants à la figure **IV-5**. Pour ces derniers, l'intensité est amplifiée ($\times 2$), car les intensités des pics sont plus faibles en raison de la plus petite quantité de poudre disponible sur le porte-échantillon.

Lorsque les échantillons de $C_{15}H_{29}OOH$ sont soumis à une contrainte mécanique importante, les phases A', B' et D' sont en coexistence, la phase B' étant majoritaire. En effet, trois pics de diffraction sont visibles dans la figure **IV-4** à 6.6° , 7.4° et 9.0° en 2θ correspondant respectivement aux raies 003 des phases A', B' et D'. Avec l'augmentation de la contrainte, l'intensité des raies 003 relatives aux phases A' et D' augmente, impliquant que

la proportion de ces deux phases par rapport à la phase B' s'accroît. Les intensités relatives des raies 003 correspondant aux trois phases finissent par se stabiliser pour les tests suivants (figure IV-5). Les échantillons de $C_{15}H_{29}OOH$ présentent alors la phase A' en grande proportion par rapport aux deux autres, ces dernières apparaissant toutes deux en proportion quasiment égale.

Ces observations vont dans le sens des expérimentations faites par Kaneko *et al.* (F. Kaneko, J. Yano, H. Tsujiuchi, K. Tashiro, M. Suzuki, 1998), qui avaient montré l'existence de la transition $B' \rightarrow A'_h$ induite par contrainte mécanique (qualifiée par ces auteurs de transition martensitique) lorsque le matériau est initialement en phase B'. Dans le cas présent, cette transition n'a pas pu être observée complètement, puisqu'une quantité de phase B' subsiste encore après une contrainte mécanique importante (figure IV-5). En revanche, l'apparition de la phase D' et son évolution en fonction de l'intensité de la contrainte mécanique, amènent à penser à l'existence simultanée d'une transition martensitique $B' \rightarrow D'$, qui n'a pas été mentionnée par Kaneko et ses collaborateurs.

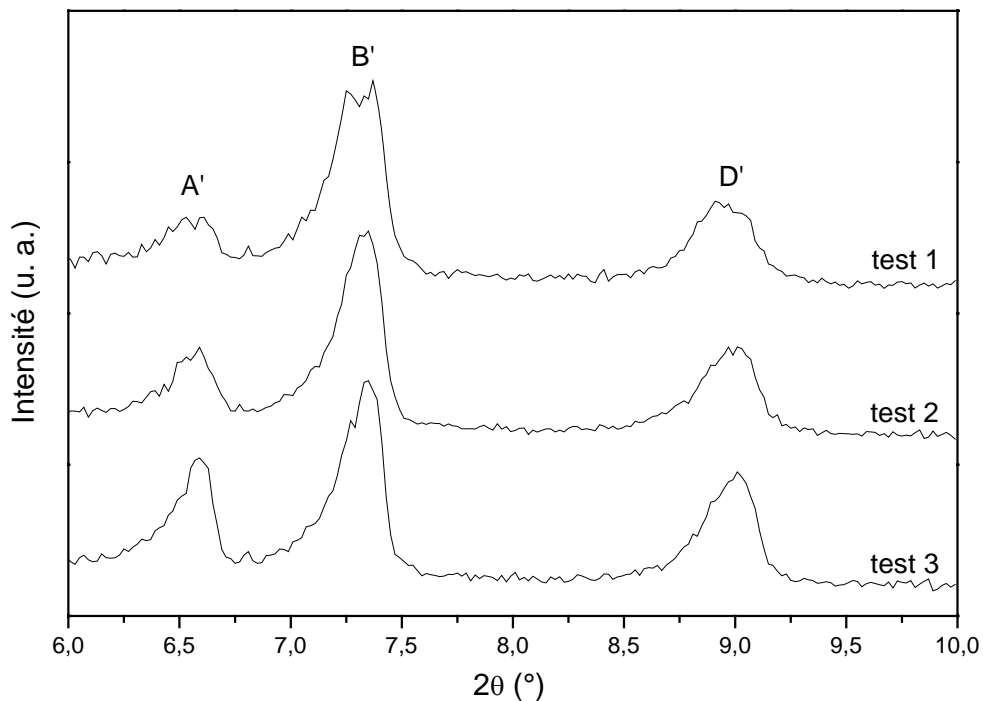


Figure IV-4 : Evolution des raies 003 observées à température ambiante (293 K) pour le $C_{15}H_{29}OOH$ en fonction de la contrainte mécanique (3 premiers tests).

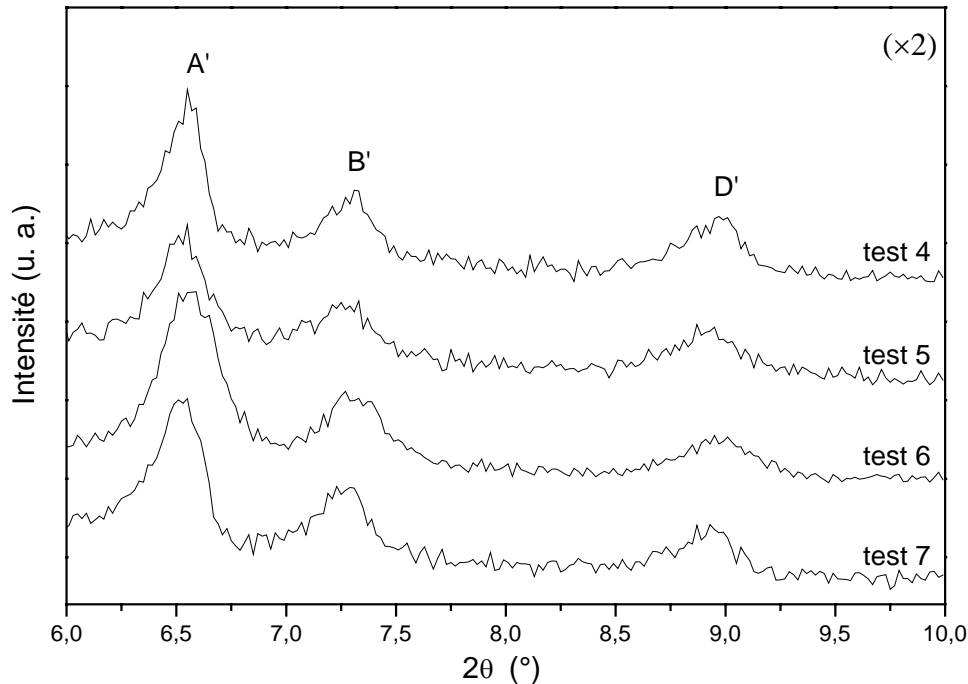


Figure IV-5 : Evolution des raies 003 observées à température ambiante (293 K) pour le C₁₅H₂₉OOH en fonction de la contrainte mécanique (tests suivants).

IV-1-2- Phases haute température

IV-1-2-1- Caractérisation énergétique

Les 5 acides gras impairs, présentent en montée de température une transition solide-solide quelques degrés avant la fusion du matériau (figure IV-6), correspondant à la transition de la phase B' en phase haute température. Deux phases haute température différentes sont mises en évidence pour ces matériaux : le C₁₅H₂₉OOH présente la phase C'' à haute température et les 4 acides gras impairs allant du C₁₇H₃₃OOH au C₂₃H₄₅OOH, la phase C'. Les températures et enthalpies des diverses transitions de phase déterminées pour chaque matériau sont rassemblées dans le tableau IV-3 avec également celles relevées dans la littérature.

En ce qui concerne la fusion, nos valeurs et celles de la littérature sont en accord à part peut-être dans le cas de l'acide heptadécanoïque pour lequel nos valeurs de température et d'enthalpie de fusion sont plus basses que celles de Schaake et *al.* et d'Adriaanse et *al.* En revanche, elles concordent avec les données de Berchiesi et *al.* Au niveau de la transition solide-solide, nos températures sont systématiquement supérieures à celles mesurées par les autres équipes. En fait, aucun de ces travaux ne décrit la phase solide présente avant la transition solide-solide. Nous ne pouvons donc pas certifier qu'il s'agit effectivement des

transitions $B' \rightarrow C'$ (ou $B' \rightarrow C''$) qui sont caractérisées dans ces publications, ce qui pourrait expliquer les différences observées.

D'après nos résultats (ainsi que ceux de la littérature), le domaine de température compris entre la transition solide-solide et la fusion se restreint avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. L'écart minimal entre les deux transitions est de 1.4 K pour le $C_{19}H_{37}OOH$. De plus, ces deux températures augmentent également avec le nombre d'atomes de carbone.

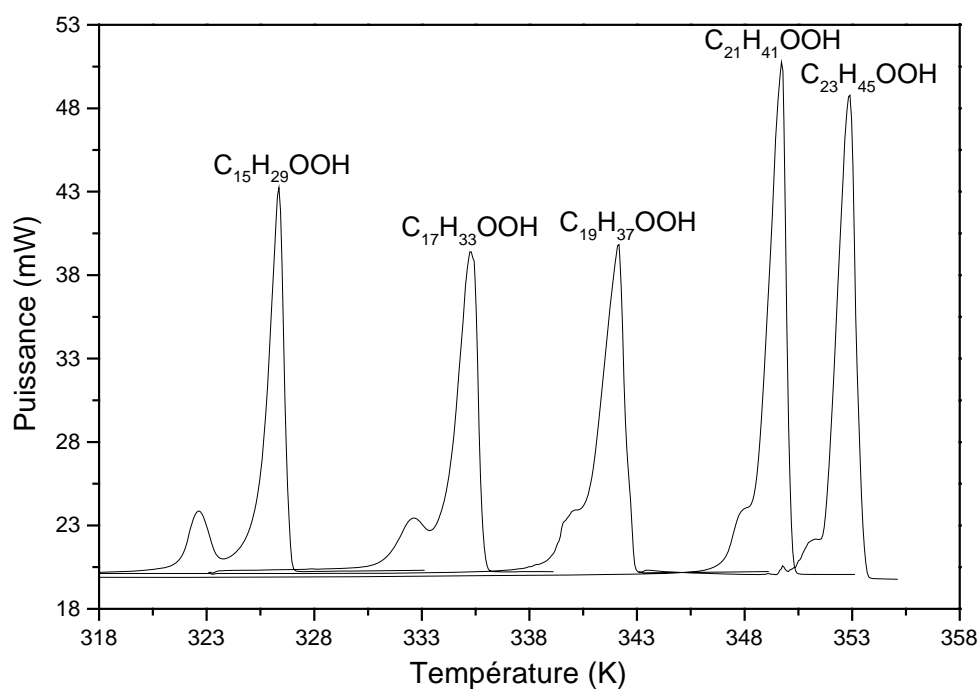


Figure IV-6 : Superposition entre 318 K et 358 K, des signaux AED des acides gras impairs allant du $C_{15}H_{29}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ enregistrés à une vitesse de $2 K min^{-1}$.

	Transition solide-solide		fusion		Références
	$T_{B' \rightarrow C''}$ (K)	$\Delta H_{B' \rightarrow C''}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{C'' \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{C'' \rightarrow L}$ (kJ mol ⁻¹)	
C ₁₅ H ₂₉ OOH	321.9 ± 0.4	8.2 ± 0.6	325.5 ± 0.4	40.4 ± 0.6	Ce travail
	318.7 ± 0.1	8.12 ± 0.05	325.68 ± 0.01	41.5 ± 0.1	Schaake <i>et al.</i> (1982)
	319.2 ± 0.1	7.3 ± 0.3	325.8 ± 0.1	42 ± 2	Adriaanse <i>et al.</i> (1983)
	/	/	324.9 ± 0.3	40.2 ± 0.8	Berchiesi <i>et al.</i> (1976)
	$T_{B' \rightarrow C'}$ (K)	$\Delta H_{B' \rightarrow C'}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{C' \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{C' \rightarrow L}$ (kJ mol ⁻¹)	
C ₁₇ H ₃₃ OOH	331.2 ± 0.5	7.5 ± 0.9	333.5 ± 0.5	46.5 ± 0.9	Ce travail
	329.2 ± 0.2	7.44 ± 0.09	334.25 ± 0.01	51.3 ± 0.1	Schaake <i>et al.</i> (1982)
	329.6 ± 0.1	7.3 ± 0.3	334.4 ± 0.1	52 ± 2	Adriaanse <i>et al.</i> (1983)
	/	/	333.0 ± 0.3	46.4 ± 0.9	Berchiesi <i>et al.</i> (1976)
C ₁₉ H ₃₇ OOH	339.0 ± 0.4	7.4 ± 0.6	340.4 ± 0.3	57 ± 1	Ce travail
	338.0 ± 0.1	9.2 ± 0.2	341.23 ± 0.01	57.6 ± 0.3	Schaake <i>et al.</i> (1982)
	337.6 ± 0.1	9.9 ± 0.4	341.3 ± 0.1	58 ± 2	Adriaanse <i>et al.</i> (1983)
C ₂₁ H ₄₁ OOH	344.6 ± 0.4	5 ± 1	346.7 ± 0.5	63 ± 3	Ce travail
	/	/	348 ± 2	/	Kimura <i>et al.</i> (1958)
C ₂₃ H ₄₅ OOH	349.9 ± 0.4	2.5 ± 0.6	352.0 ± 0.5	75 ± 3	Ce travail
	/	/	352 ± 2	/	Kimura <i>et al.</i> (1958)

Tableau IV-3 : Températures et enthalpies des transitions de phase observées pour les acides gras impairs allant du C₁₅H₂₉OOH au C₂₃H₄₅OOH. Comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

IV-1-2-2- Caractérisation cristallographique

La phase C' est monoclinique de groupe d'espace $P2_1/a$ avec 4 molécules dans la maille. Le diffractogramme de la phase C' du $C_{21}H_{41}OOH$ est donné à titre d'illustration à la figure IV-7 avec celui de la phase C'' du $C_{15}H_{29}OOH$ à titre de comparaison. Le tableau IV-4 regroupe les paramètres de maille et la densité déterminés pour la phase C' des acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ ainsi que ceux déterminés pour la phase C'' (de groupe d'espace $A2/a$ et $Z=8$) du $C_{13}H_{25}OOH$ et du $C_{15}H_{29}OOH$ (chapitre III). Les diffractogrammes des phases C' et C'' se ressemblent beaucoup. Les pics intenses sont situés à des positions comparables dans les deux domaines angulaires. De plus, nombre d'entre eux ont la même indexation dans les 2 mailles cristallines. Toutefois, certaines différences subsistent. On voit notamment que la raie 200 n'est pas positionnée au même endroit dans les deux spectres. De plus, la différence des groupes d'espace amène à des conditions d'extinctions différentes et certains pics de diffraction ne sont donc indexables que dans l'un des deux types de maille cristalline (pics entre 25° et 32° en 2θ notamment).

A notre connaissance, aucune donnée bibliographique ne concerne les structures des phases C' des 4 acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$. A. D. Bond (2004) a montré que la phase C' est présente avant la fusion pour les acides gras impairs allant du $C_7H_{13}OOH$ au $C_{11}H_{21}OOH$ et la phase C'' par le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$. Nous démontrons ici que la phase C'' n'est présentée que par ces deux acides gras, alors que tous les autres appartenant à la série des acides gras impairs allant du $C_7H_{13}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ transitent en phase C' avant la fusion.

La densité diminue légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée traduisant une augmentation des effets de la température.

Si l'on compare les paramètres de maille des phases C' et C'', il s'avère que l'évolution des paramètres a et b en fonction de la longueur de la chaîne est similaire : b est quasiment constant alors que a décroît continûment du $C_{13}H_{25}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$. Ces observations sont en faveur d'un empilement des chaînes similaire pour ces deux phases solides.

n	Phase	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	Volume (Å ³)	Densité (g cm ⁻³)
13	C''	313	9.854 (1)	4.940 (1)	73.66 (1)	125.95 (1)	2903 (2)	0.981 (1)
15	C''	324	9.723 (2)	4.951 (1)	84.01 (3)	125.30 (1)	3301 (3)	0.975 (1)
17	C'	333	9.634 (2)	4.953 (1)	50.03 (1)	129.44 (1)	1844 (1)	0.974 (1)
19	C'	340	9.575 (1)	4.953 (1)	54.99 (1)	128.72 (1)	2035 (1)	0.974 (1)
21	C'	346.4	9.526 (1)	4.957 (1)	60.18 (1)	128.10 (1)	2236 (1)	0.970 (1)
23	C'	351.7	9.488 (1)	4.957 (1)	65.23 (1)	127.63 (1)	2430 (1)	0.969 (1)

Tableau IV-4 : Paramètres de maille et densité déterminés pour les phases C' et C'' des acides gras impairs allant du C₁₃H₂₅OOH au C₂₃H₄₅OOH.

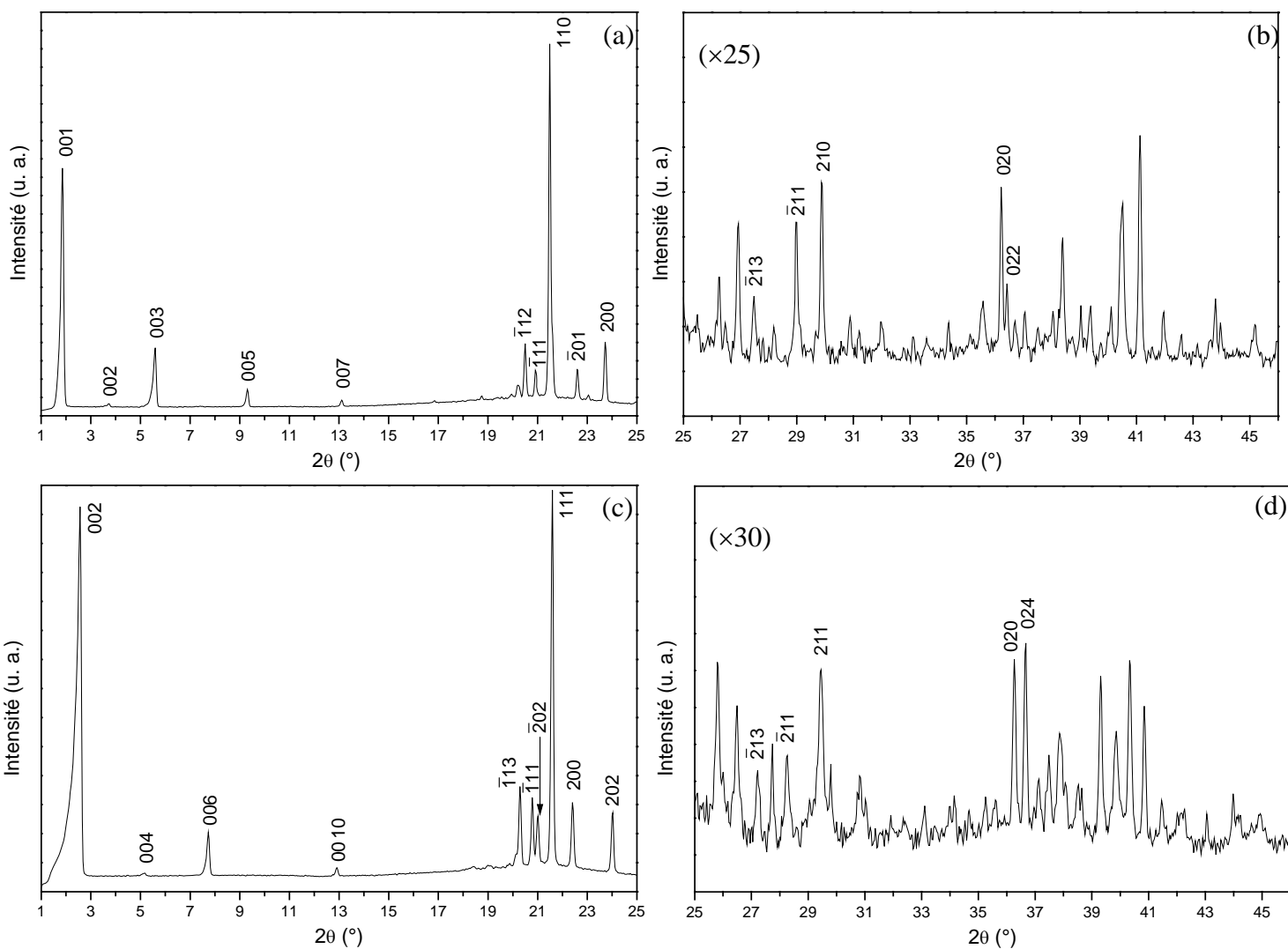


Figure IV-7 : Spectres de diffraction X des phases C' du C₂₁H₄₁OOH obtenu à 346.4 K (a, b) et C'' du C₁₅H₂₉OOH obtenu à 324.0 K (c, d) représentés dans les domaines angulaires en 2θ [1°-25°] et [25°-46°].

IV-1-2-3- Comportement des phases C' au refroidissement à partir du liquide

Lorsque les acides gras impairs compris entre le $C_{17}H_{33}OOH$ et le $C_{23}H_{45}OOH$ sont refroidis lentement après fusion, la phase C' est cristallisée puis maintenue jusqu'à la transition en phase basse température (figure IV-8). Le domaine d'existence de la phase haute température est plus large lors du refroidissement que lors de la première chauffe.

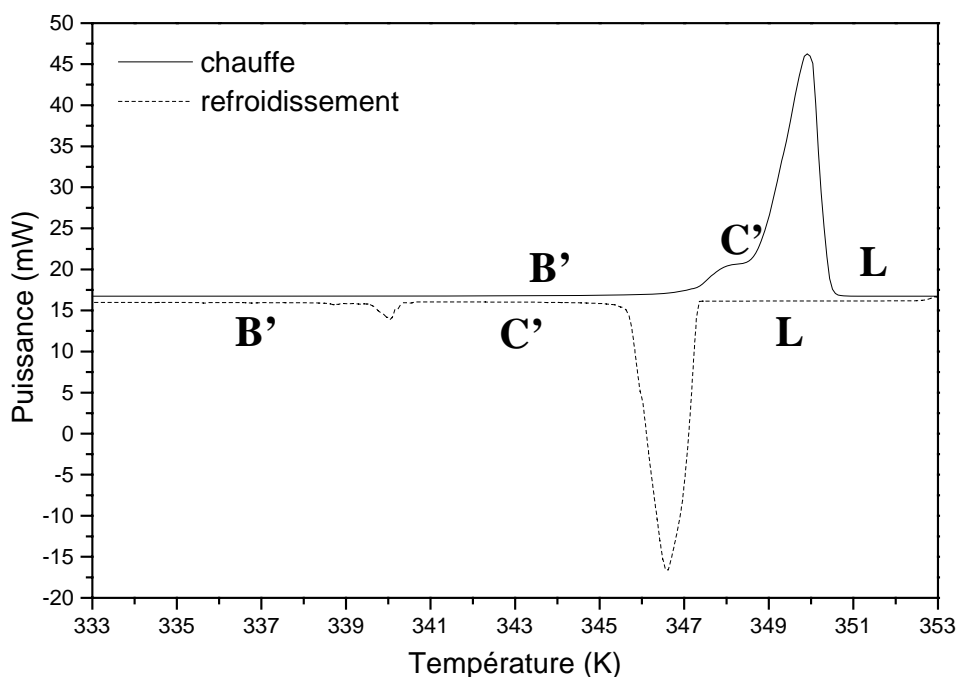


Figure IV-8 : Signal AED enregistré à une vitesse de 2 K min^{-1} pour un échantillon de $C_{23}H_{45}OOH$, relatif à une chauffe suivie d'un refroidissement entre 333 K et 353 K.

Les spectres de diffraction X de la phase C' du $C_{17}H_{33}OOH$ et du $C_{19}H_{37}OOH$ acquis à respectivement 333 K et 340 K lors d'un refroidissement lent (1 K min^{-1}) à partir du liquide, sont présentés aux figures IV-9 et IV-10. Les intensités relatives des pics de ces deux spectres sont très différentes de celles observées dans les spectres obtenus avant fusion. De plus, l'orientation préférentielle des cristallites est bien mise en évidence notamment dans le spectre de la phase C' "après fusion" du $C_{17}H_{33}OOH$, pour lequel les réflexions de la famille des plans 20ℓ et $\bar{2}0\ell$ sont très intenses. Néanmoins, la position des réflexions ne changent pas et il s'agit bien de la même phase qui est observée à haute température avant et après fusion.

Ainsi, bien que la recristallisation après fusion présente l'avantage de maintenir la phase haute température du matériau sur un intervalle de température non négligeable, les spectres de diffraction X des phases haute température obtenus après fusion ne peuvent pas servir à la

détermination des structures cristallines car les intensités mesurées sont entachées des effets d'orientations préférentielles. Ils ont en fait surtout été utilisés pour la vérification des paramètres de maille et également par pur souci d'observation des orientations particulières adoptées par les cristallites après la fusion.

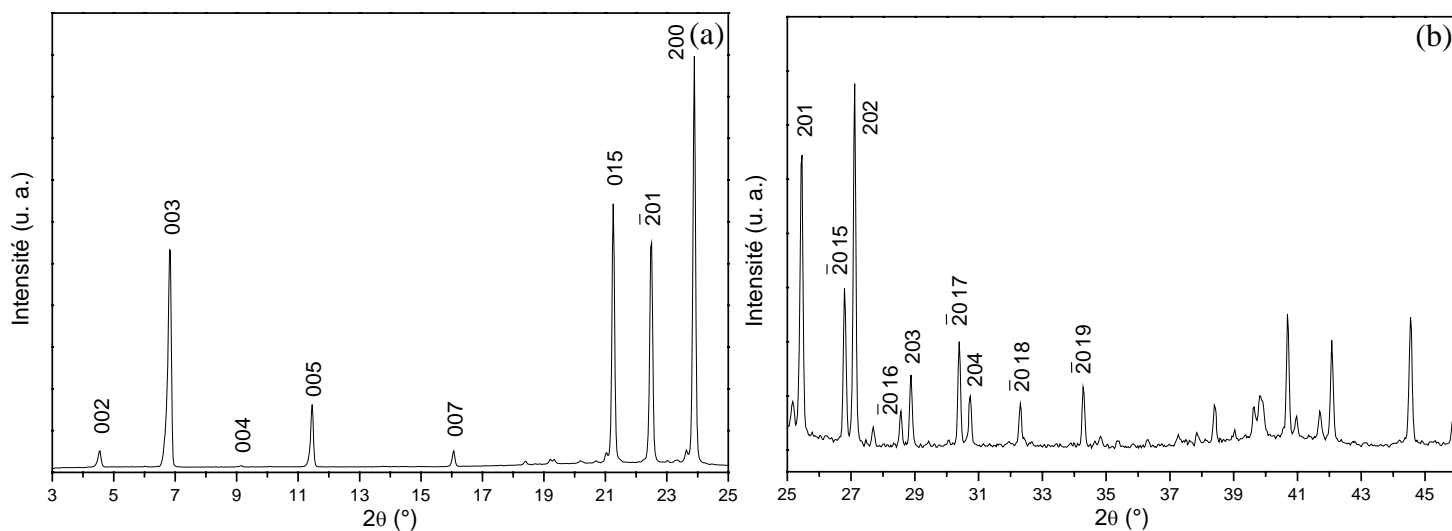


Figure IV-9 : Spectre de diffraction X de la phase C' du $C_{17}H_{33}OOH$ obtenu à 333 K après refroidissement lent à partir du liquide (a) entre 3° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 46° en 2θ .

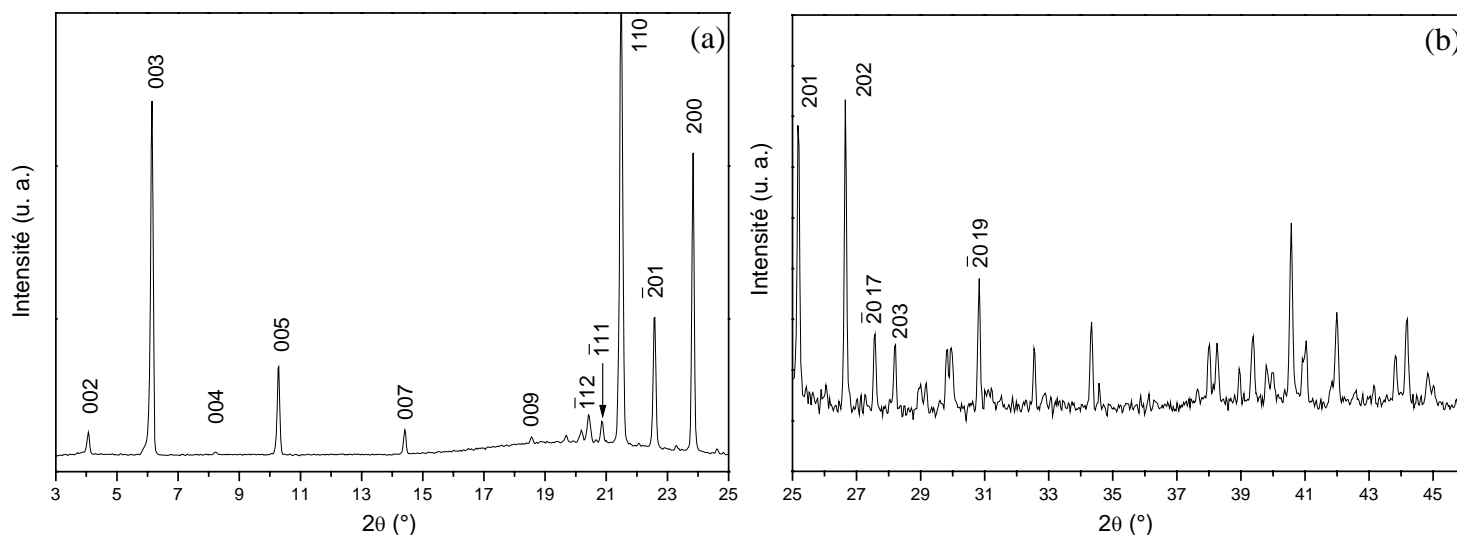


Figure IV-10 : Spectre de diffraction X de la phase C' du $C_{19}H_{37}OOH$ obtenu à 340 K par recristallisation lente à partir du liquide, (a) entre 3° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 46° en 2θ .

IV-1-3- Evolution des diverses phases solides en fonction de la température

IV-1-3-1- Disparition de la phase D' avec la température

Nous avons vu que les acides gras compris entre le $C_{15}H_{29}OOH$ et le $C_{23}H_{45}OOH$ présentent à température ambiante les phases B' et D' en co-existence, la phase B' étant largement majoritaire, si toutefois le matériau n'a pas été exagérément pressé. Lorsque ces échantillons sont chauffés, la phase D' se transforme en phase B' avant la transition en phase haute température. Le tableau **IV-5** regroupe pour les cinq acides gras impairs, les températures de disparition de la phase D' observées en diffraction X en même temps que les températures de transition en phase haute température (présentées un peu plus haut).

Lors du retour à la température ambiante, la phase D' n'est plus présente dans les échantillons. La disparition de la phase D' est non seulement visible au niveau des raies 001, mais aussi par la disparition d'un certain nombre de réflexions situées entre 18° et 21° en 2θ .

n	Température de disparition de la phase D' (K)	Température de transition en phase haute température (K)
15	318 ± 2	321.9 ± 0.4
17	324 ± 2	331.2 ± 0.5
19	333 ± 5	339.0 ± 0.4
21	338 ± 5	344.6 ± 0.4
23	343 ± 5	349.9 ± 0.4

Tableau IV-5 : *Températures de disparition de la phase D' observées par diffraction X. Comparaison avec les températures de transition en phase haute température.*

Les spectres de diffraction X obtenus à température ambiante avant et après la température de disparition de la phase D', sont superposés à titre d'illustration aux figures **IV-11** et **IV-12** respectivement pour le $C_{21}H_{41}OOH$ au niveau des raies 001 et le $C_{17}H_{33}OOH$ entre 17.8° et 20.8° en 2θ . La position des pics entre 18° et 21° en 2θ , varie peu pour les 5 acides gras et peuvent être considérées comme caractéristiques de la phase D'. En outre, les paramètres de maille de la phase B' donnés au début de ce chapitre ont été déterminés à partir des diffractogrammes obtenus après disparition de la phase D'.

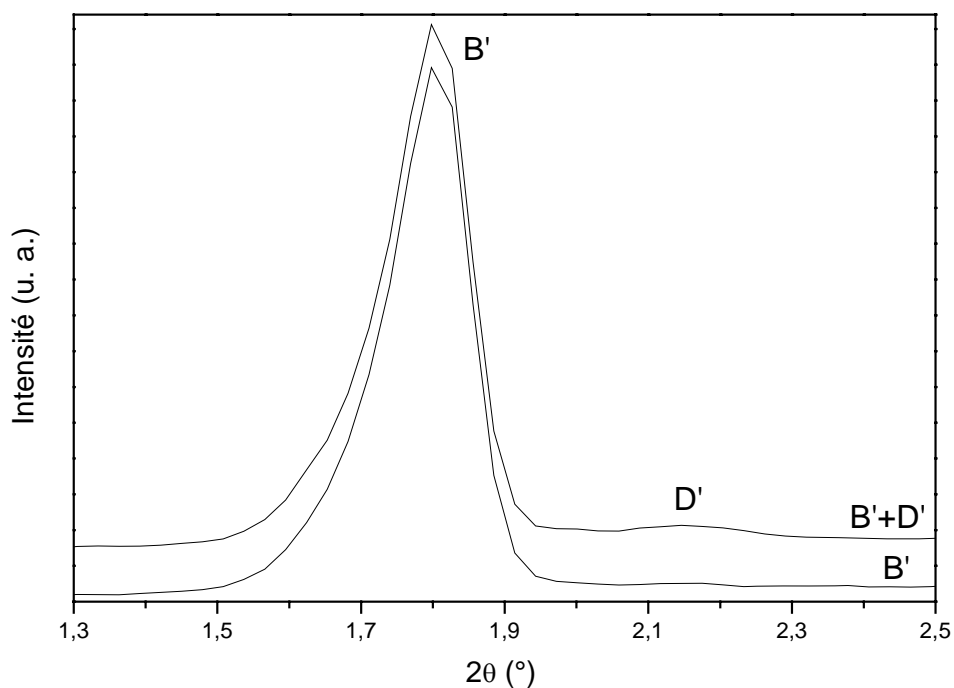


Figure IV-11 : Superposition entre 1.3° et 2.5° en 2θ , des spectres de diffraction X obtenus à température ambiante (293 K) pour des échantillons de $C_{21}H_{41}OOH$ avant (spectre du haut) et après (spectre du bas) la transformation $D' \rightarrow B'$.

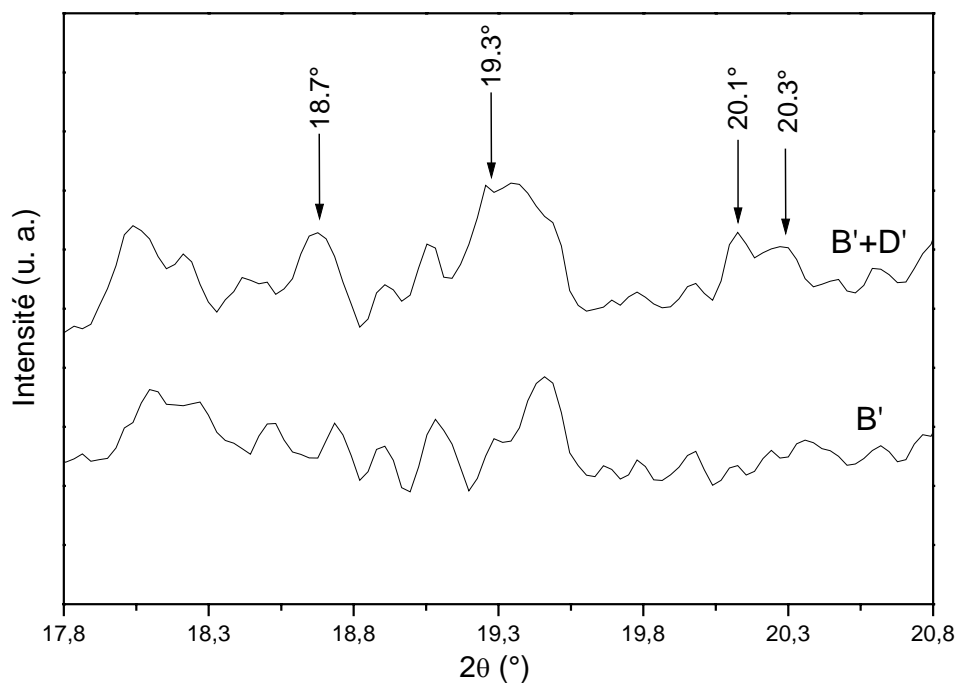


Figure IV-12 : Superposition entre 17.8° et 20.8° en 2θ , des spectres de diffraction X obtenus à température ambiante (293 K) pour des échantillons de $C_{17}H_{33}OOH$ avant (spectre du haut) et après (spectre du bas) la transition $D' \rightarrow B'$.

IV-1-3-2- Comportement des phases solides lors d'un cycle thermique

La figure IV-13 montre le thermogramme obtenu pour le $C_{17}H_{33}OOH$ décrivant un cycle chauffe –refroidissement – seconde chauffe à une vitesse de 2 K min^{-1} entre 318 K et 338 K. Les transitions entre les phases basse et haute température ainsi qu'entre les phases haute température et liquide ont lieu aux mêmes températures en première et deuxième montées, ce qui indique bien que les phases basse et haute température sont les mêmes lors des deux traitements thermiques. Néanmoins, l'intensité du pic AED relatif à la transition $B' \rightarrow C'$ en deuxième montée est plus faible qu'en première montée. Ceci est en fait dû à la présence de phase haute température en co-existence avec la phase B' lors de la seconde chauffe.

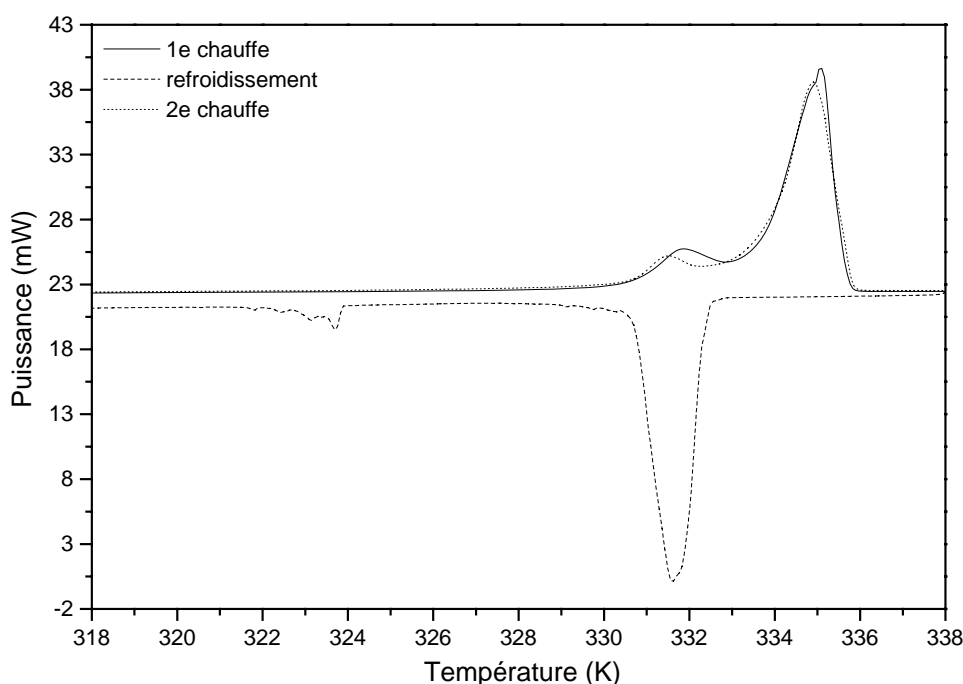


Figure IV-13 : Signal AED enregistré à une vitesse de 2 K min^{-1} pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$, représentant un cycle chauffe - refroidissement - 2^e chauffe entre 318 K et 338 K.

Le cliché de Guinier-Simon, présentant l'évolution des raies de diffraction du $C_{15}H_{29}OOH$ au cours d'un cycle chauffe –refroidissement – seconde chauffe entre 283 K et 333 K effectué à une vitesse de 2 K h^{-1} , est reproduit à la figure IV-14 afin de montrer ce comportement. A température ambiante, les phases A' et D' sont présentes en co-existence avec la phase B' majoritaire. En effet, la poudre avait été finement broyée avant d'être introduite dans le tube de Lindemann. En montée de température, les raies de diffraction de la phase D' s'estompent dans un premier temps. Celles de la phase A' disparaissent à leur tour à une température un peu plus élevée alors que les réflexions de la phase B' commencent à disparaître au profit de

celles de la phase C''. Les phases A' et D' ne sont plus observées lors du refroidissement et de la seconde chauffe.

Lors du refroidissement à partir de la phase liquide la phase C'' est tout d'abord recristallisée puis transite en phase B', la température continuant à diminuer. Cette dernière transformation ne s'effectue pas de manière complète puisque les raies de diffraction correspondant à la phase C'' persistent en co-existence avec celles relatives à la phase B' tout au long du refroidissement et de la seconde chauffe, jusqu'à la transition de la phase B' en phase C'' suivie par la fusion de cette dernière.

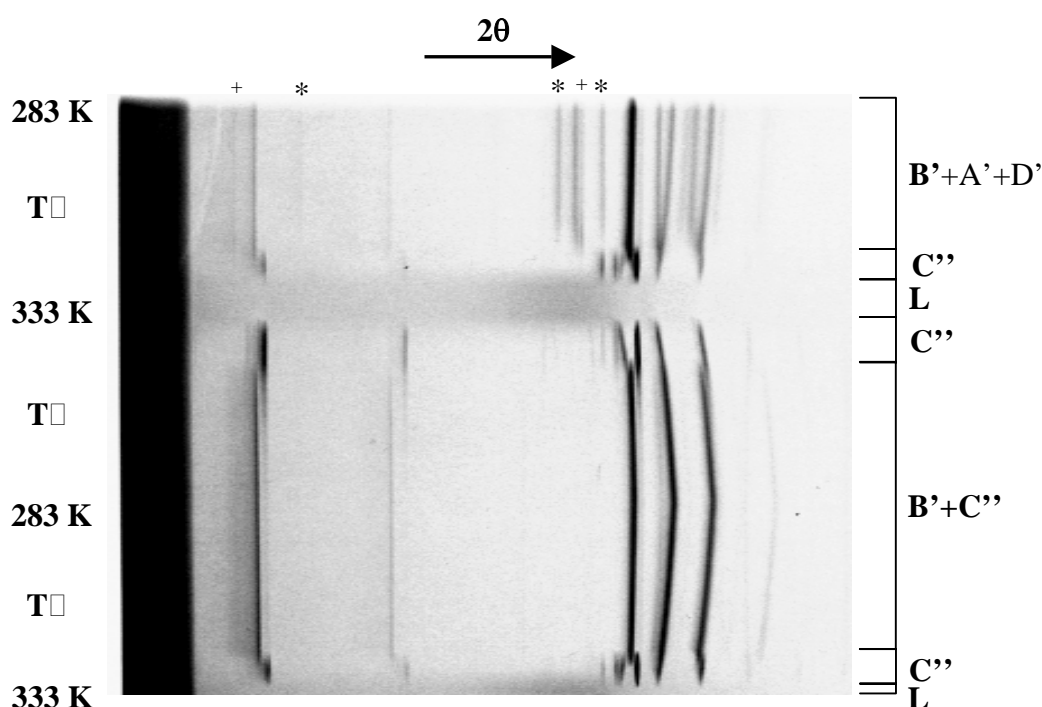
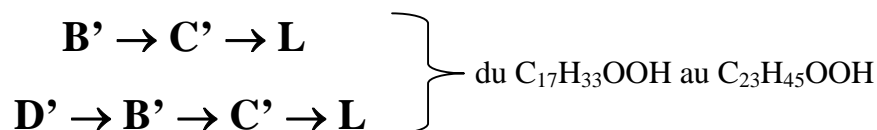
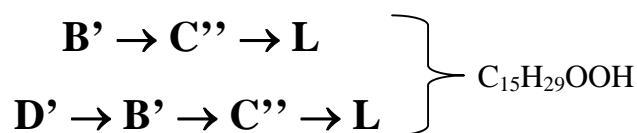


Figure IV-14 : Cliché de Guinier-Simon, représentant l'évolution des raies de diffraction en fonction de la température d'un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ soumis à un cycle chauffe – refroidissement – 2^e chauffe entre 283 K et 333 K à une vitesse de $2 K h^{-1}$. (*) réflexions de la phase D' (+) réflexions de la phase A'.

Lors d'un refroidissement rapide à température ambiante, la co-existence entre les phases basse et haute température est également observé pour les cinq acides gras impairs. La phase haute température se transforme totalement en phase B' au bout d'un certain temps (1 mois environ) si le matériau est maintenu à température ambiante.

Finalement, les séquences polymorphiques en fonction de la température observées pour les produits bruts sont les suivantes :



L'évolution en fonction de la température de la phase A', mise en évidence pour des échantillons de C₁₅H₂₉OOH très broyés, a déjà été décrite dans le chapitre précédent. Pour les acides gras impairs, les séquences polymorphiques impliquant la phase A' vont être abordées par l'analyse des produits dissous.

IV-2 Produits dissous

IV-2-1- Phases basse température

Les cinq acides gras impairs, en particulier les acides pentadécanoïque et heptadécanoïque, ont été soumis à des tests de dissolution à température ambiante (293 K) dans divers solvants. Lorsque le matériau est entièrement dissous dans le solvant, la solution obtenue est ensuite placée sous flux d'azote gazeux permettant l'évaporation rapide du solvant. Les échantillons recristallisés sont ensuite analysés par diffraction des rayons X. Les résultats de ces analyses sont donnés au tableau **IV-6**. Un des buts de ces analyses était, de déterminer le solvant adéquat pour la préparation des échantillons mixtes de C₁₅H₂₉OOH et de C₁₇H₃₃OOH, sachant que la préparation par fusion-trempe amène à la co-existence des phases basse et haute température à température ambiante. Il s'est avéré que le solvant le plus approprié est le dioxyde d'éthyle (éther), c'est la raison pour laquelle les cinq acides gras ont tous été au moins dissous dans ce solvant.

Dans le tableau **IV-6**, les solvants sont classés de gauche à droite du plus volatil (l'éther) au moins volatil (l'isooctane). Les échantillons analysés montrent l'apparition de phase A' en co-existence avec la phase B' en plus ou moins grande quantité ou bien la phase B' seule, selon le solvant utilisé. Sydow (E. V. Sydow, 1955), avait remarqué que la phase A' avait une vitesse de cristallisation plus lente que la phase B'. Ainsi, pour les solvants les plus volatils, la phase A' devrait être plus difficilement créée. C'est effectivement le cas pour les tests de dissolution effectués dans l'acétone ou le chloroforme dont les spectres de diffraction X sont représentés dans le domaine des raies 003 dans les figures **IV-15** à **IV-17**. Dans ce

paragraphe, les diffractogrammes obtenus seront régulièrement présentés au niveau des raies 003, car celles-ci permettent de distinguer aisément les différentes phases en présence.

n	solvants					
	Dioxyde d'éthyle	Acétone	Chloroforme	n-hexane	Acétonitrile	Isooctane
15	B' > A'	B' >> A'	/	B' > A'	B'	B' ≥ A'
17	B' > A'	B'	B' >> A'	B' > A'	/	A' > B'
19	B'	/	/	/	/	/
21	B' >> A'	/	/	/	/	/
23	B' > A'	/	/	/	/	/

Tableau IV-6 : Phases obtenues pour les 5 acides gras impairs avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 15 et 23, après dissolution à température ambiante (293 K) dans divers solvants et recristallisation rapide des matériaux sous flux d'azote gazeux.

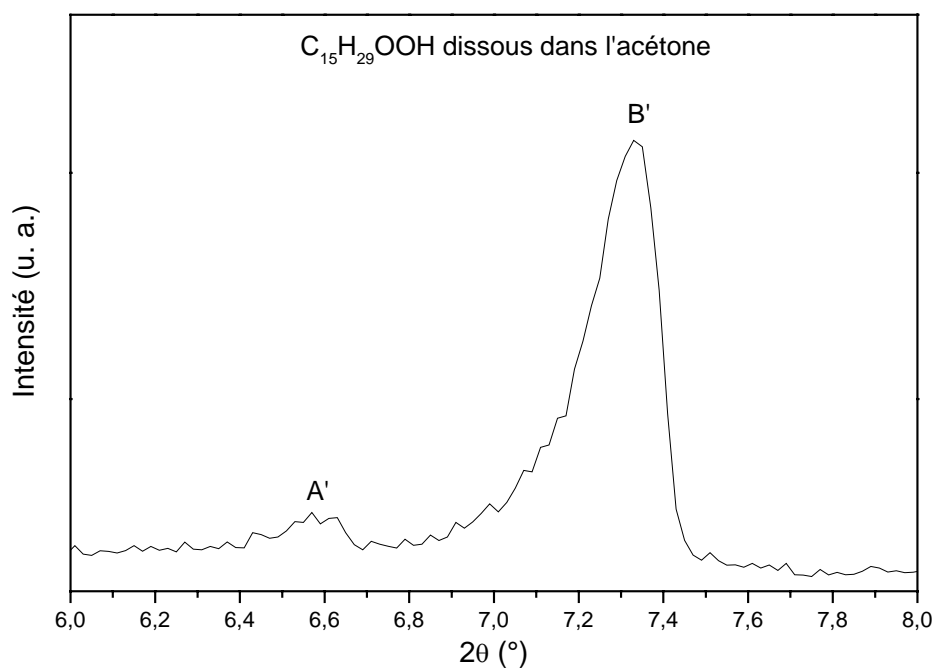


Figure IV-15 : Spectre de diffraction X entre 6.0° et 8.0° en 2θ , obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ dissous dans de l'acétone.

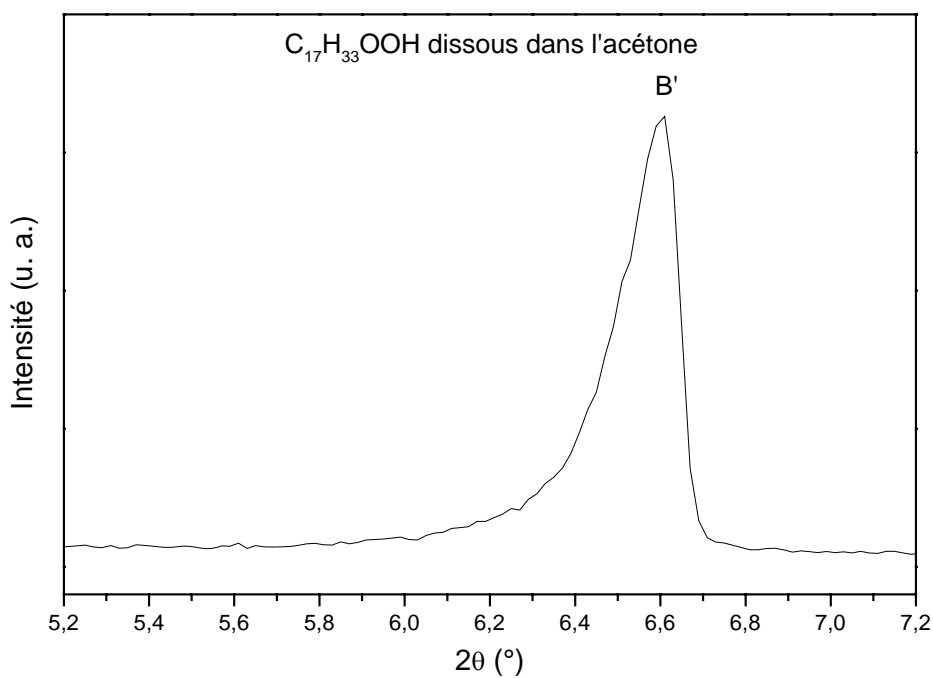


Figure IV-16 : Spectre de diffraction X entre 5.2° et 7.2° en 2θ , obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans de l'acétone.

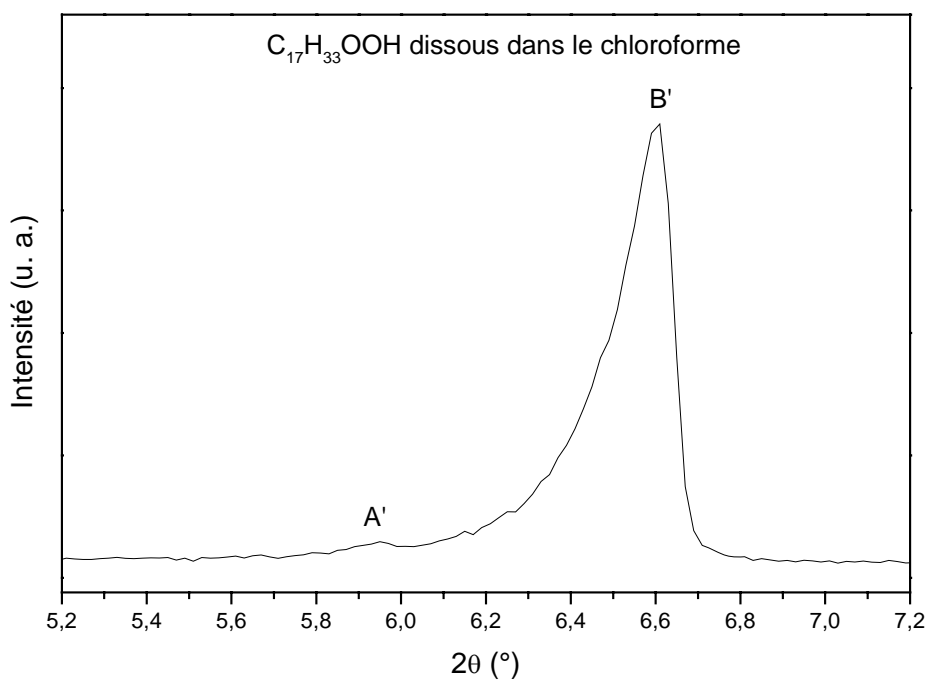


Figure IV-17 : Spectre de diffraction X entre 5.2° et 7.2° en 2θ , obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans du chloroforme.

La phase A' n'apparaît dans ces trois diffractogrammes qu'en très faible quantité et dans le cas des échantillons de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'acétone, elle est même inexistante.

Néanmoins, les tests de dissolution effectués dans l'éther, le solvant le plus volatil parmi les six solvants présentés ici, amènent à la création d'une quantité non négligeable de phase A' dans le cas du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{17}H_{33}OOH$ (figures **IV-18** et **IV-19**).

En fait, ces deux acides gras sont très solubles dans l'éther, ce qui en fait d'ailleurs, comme nous l'avons annoncé plus haut, un solvant de choix pour la préparation des échantillons mixtes. Cette propriété peut expliquer la formation de phase A' malgré la grande volatilité de ce solvant. En effet, ces échantillons étant plus solubles dans l'éther que dans l'acétone ou le chloroforme également très volatils, une plus petite quantité d'éther est nécessaire pour la dissolution des matériaux, les dissolutions étant effectuées à saturation pour chaque solvant. Sachant que d'après la loi de Raoult relative aux solutions idéales, l'abaissement de la tension de vapeur d'un solvant est proportionnel à la fraction molaire du soluté dans la solution, il apparaît que la tension de vapeur de l'éther sera plus significativement diminuée vue la plus grande fraction molaire de l'acide dans la solution, favorisant ainsi la formation de phase A'.

Cette hypothèse permet également d'expliquer les résultats obtenus pour les dissolutions effectuées dans l'isooctane. En effet, ce solvant est peu volatil et de plus le $C_{15}H_{29}OOH$ et le $C_{17}H_{33}OOH$ y sont aisément solubles, le rendant très propice à la formation de phase A'. Les échantillons de $C_{15}H_{29}OOH$ et $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane présentent d'ailleurs, parmi tous les tests de dissolution effectués, les plus grandes proportions de phase A' (figures **IV-20** et **IV-21**). Dans le cas du $C_{17}H_{33}OOH$, la phase A' apparaît même en proportion beaucoup plus importante que la phase B' (figure **IV-21**).

Les propriétés montrées par l'isooctane en font un solvant adéquat pour la préparation de monocristaux puisqu'il permet une croissance cristalline lente. Un monocristal de la phase B' de l'acide nonadécanoïque a notamment pu être obtenu par dissolution dans de l'isooctane suivie par une évaporation lente du solvant (le cristalliseur contenant la solution étant couvert d'un film plastique), qui nous a permis de résoudre la structure cristalline de cette phase. Elle sera présentée dans la troisième partie de ce manuscrit.

Les échantillons de $C_{23}H_{45}OOH$ dissous dans l'éther présentent également une quantité non négligeable de phase A' en co-existence avec la phase B' (figure **IV-22**).

Il reste à noter que toutes les dissolutions ont été réalisées à température ambiante, et ainsi les conclusions qui ont été faites dans ce paragraphe doivent être restreintes à des températures proches de la température ambiante. En effet, la solubilité des acides dans les divers solvants ainsi que le temps d'évaporation de ces derniers peuvent varier en fonction de

la température, et le polymorphisme des échantillons dissous peut ainsi différer selon la température à laquelle les dissolution-évaporations sont effectuées.

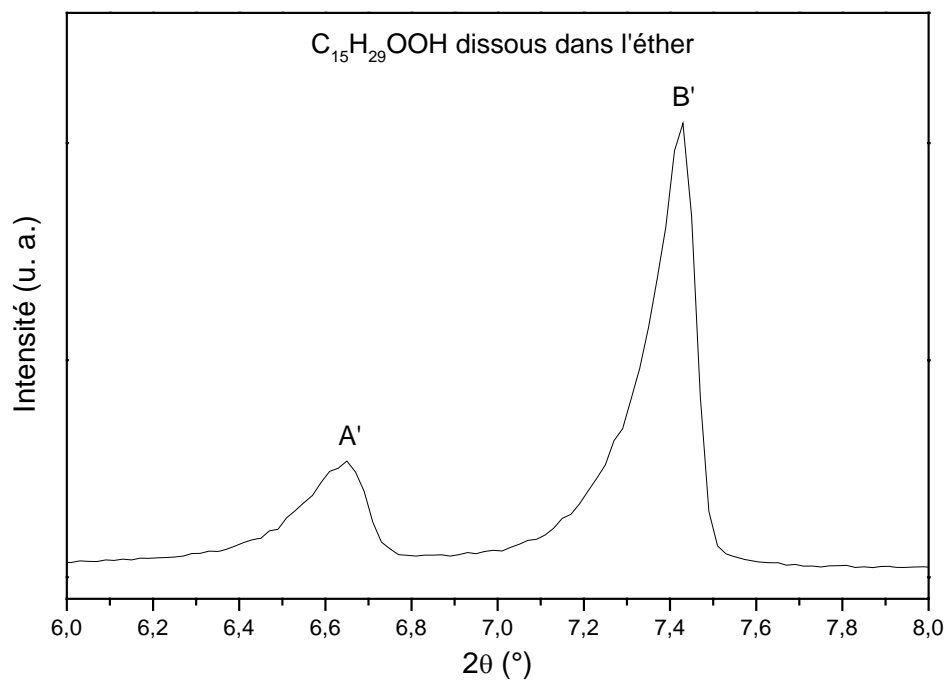


Figure IV-18 : Spectre de diffraction X entre 6.0° et 8.0° en 2θ , obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ dissous dans du dioxyde d'éthyle (éther).

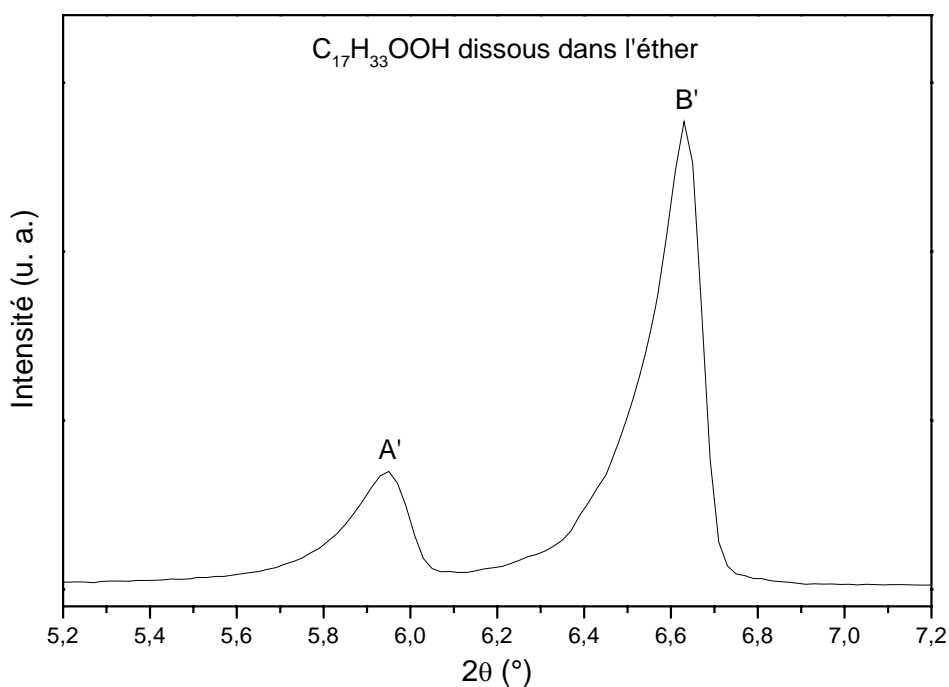


Figure IV-19 : Spectre de diffraction X entre 5.2° et 7.2° en 2θ , obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans du dioxyde d'éthyle (éther).

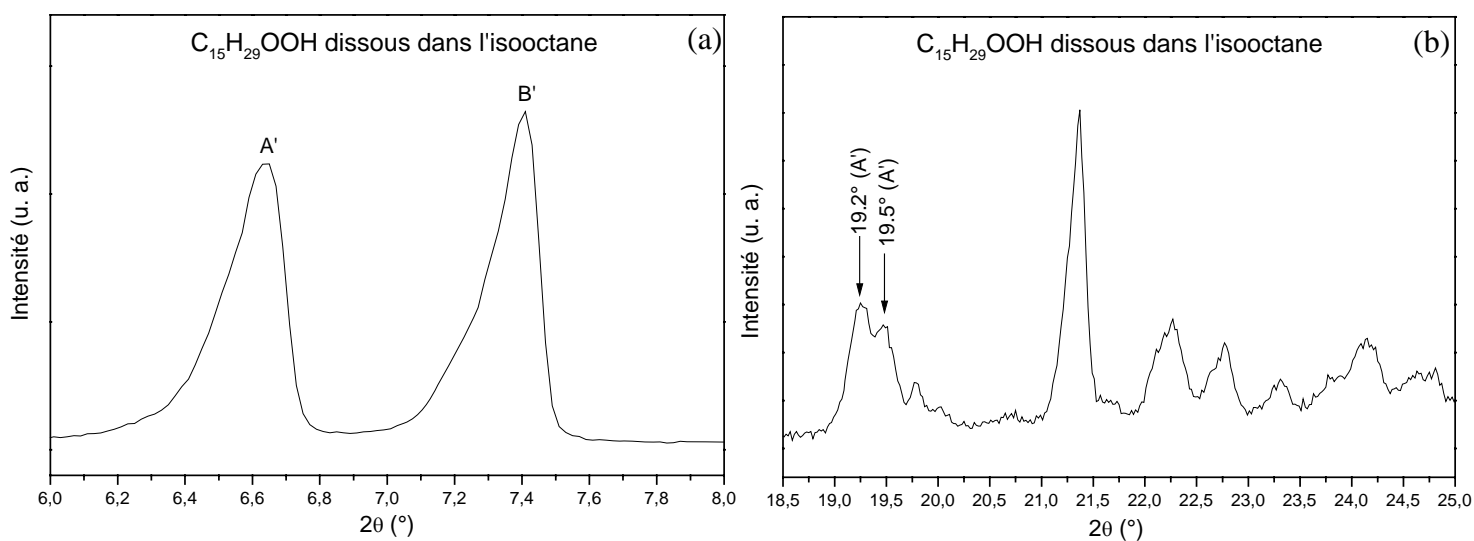


Figure IV-20 : Spectre de diffraction X obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{15}H_{29}OOH$ dissous dans de l'isooctane (a) entre 6.0° et 8.0° en 2θ (b) entre 18.5° et 25.0° en 2θ .

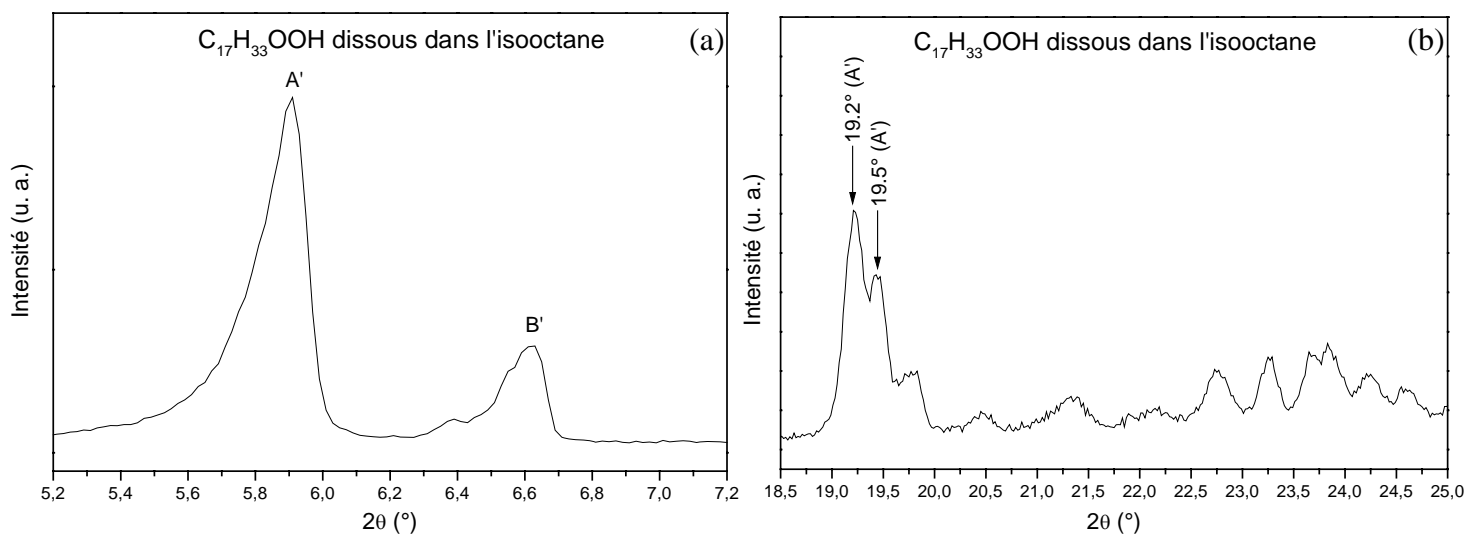


Figure IV-21 : Spectre de diffraction X obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans de l'isooctane (a) entre 5.2° et 7.2° en 2θ (b) entre 18.5° et 25.0° en 2θ .

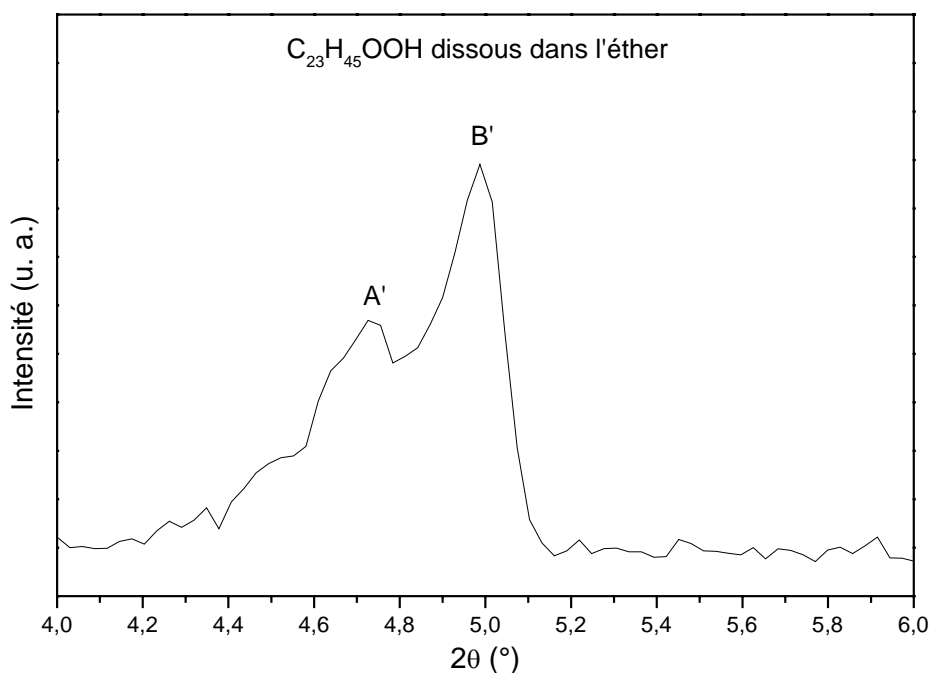


Figure IV-22 : Spectre de diffraction X entre 4.0° et 6.0° en 2θ , obtenu à température ambiante (293 K) pour un échantillon de $C_{23}H_{45}OOH$ dissous dans du dioxyde d'éthyle (éther).

IV-2-2- Evolution des phases solides en fonction de la température

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les échantillons de $C_{15}H_{29}OOH$ pour lesquels les phases A' et B' co-existent à température ambiante, présentent en montée de température, à la fois les transitions A'→C'' et B'→C'' (dans cet ordre) avant la fusion. Dans le cas des acides gras impairs plus longs, il s'avère qu'une transformation A'→B' est observée en montée de température, celle-ci étant plus ou moins séparée de la transition en phase C' en fonction de la longueur de la chaîne. Afin de montrer l'existence de cette transformation, les résultats obtenus pour les échantillons de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane et de $C_{23}H_{45}OOH$ dissous dans l'éther, tous deux présentant une quantité non négligeable de phase A' à température ambiante, vont être détaillés.

IV-2-2-1- Le $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane

L'évolution en fonction de la température des raies 003 d'un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane est montrée à la figure IV-23. Le $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane présente à 313 K les phases A' et B' en co-existence, la phase A' étant largement majoritaire. A 325 K (en rouge sur la figure), la phase A' transite en phase C', car une diminution du pic à 5.9° en 2θ (phase A') est observée en même temps que l'apparition d'un

pic à 6.8° en 2θ (phase C'). A cette même température, une partie de la phase A' se transforme également en phase B' puisque l'intensité du pic à 6.6° en 2θ (phase B') augmente aussi. La transformation $A' \rightarrow B'$ a donc lieu à une température voisine de la transition $A' \rightarrow C'$. A 327 K, ces deux événements se poursuivent, l'intensité du pic à 5.9° en 2θ (phase A') continuant à diminuer alors que celles des pics à 6.6° (phase B') et 6.8° en 2θ (phase C') augmentent. A 328 K (en vert sur la figure), la transition $B' \rightarrow C'$ a lieu car l'intensité du pic à 6.6° en 2θ (phase B') commence à décroître et est fortement atténuée à 329 K au profit de l'augmentation de l'intensité du pic à 6.8° en 2θ (phase C'). Le matériau est totalement fondu à 330 K alors que les phases A' et B' étaient encore présentes en petite quantité en co-existence avec la phase C' à 329 K. La transformation de A' en B' et la transition $A' \rightarrow C'$ ont donc lieu pour le $C_{17}H_{33}OOH$ à des températures proches, les deux étant toutefois inférieures à la température de transition $B' \rightarrow C'$.

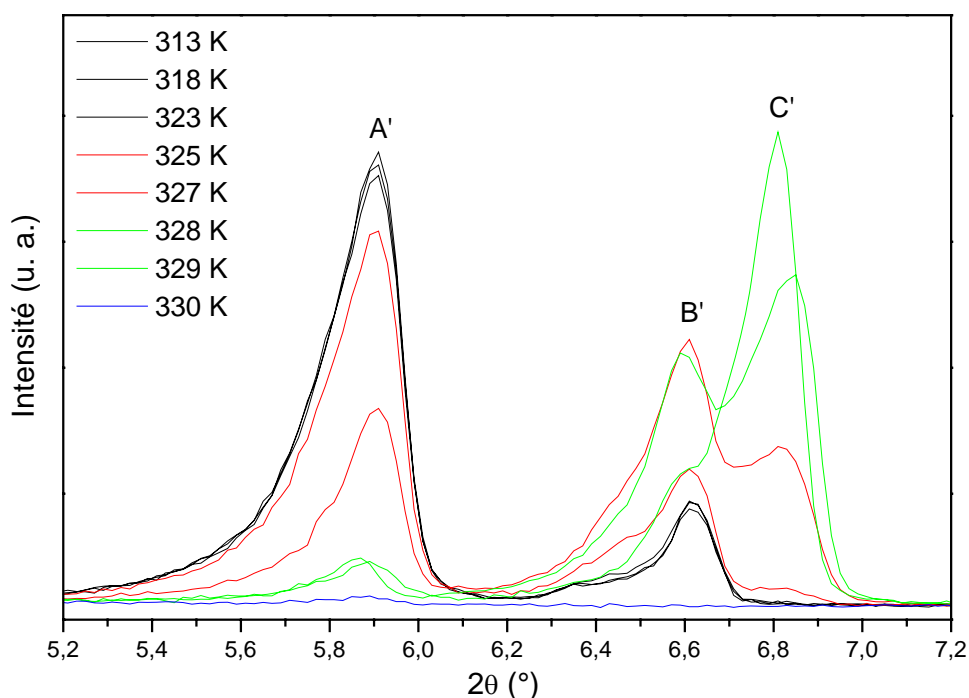


Figure IV-23 : Evolution des raies 003 en fonction de la température entre 313 K et 330 K pour un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane.

L'étude de ces échantillons par analyse thermique confirment ces observations. Le signal AED, représenté à l'échelle des transitions solide-solide, décrivant une chauffe de la température ambiante à la fusion d'un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane est exposé à la figure IV-24. Deux pics très proches, notés (1) et (2) sur la figure IV-24, sont

visibles sur ce thermogramme avant le pic de fusion à respectivement 327 K et 331 K environ. Cette dernière température correspond à la température de la transition B'→C' déterminée dans la première partie de ce chapitre et donnée dans le tableau **IV-3**. (2) représente donc la transition B'→C'. (1), quand à lui, est plus énergétique et s'étend sur un plus large domaine de température que (2). Il correspond à la convolution des événements correspondant à la transformation de A' en B' et à la transition A'→C' qui ont lieu à des températures très proches comme observé en diffraction X.

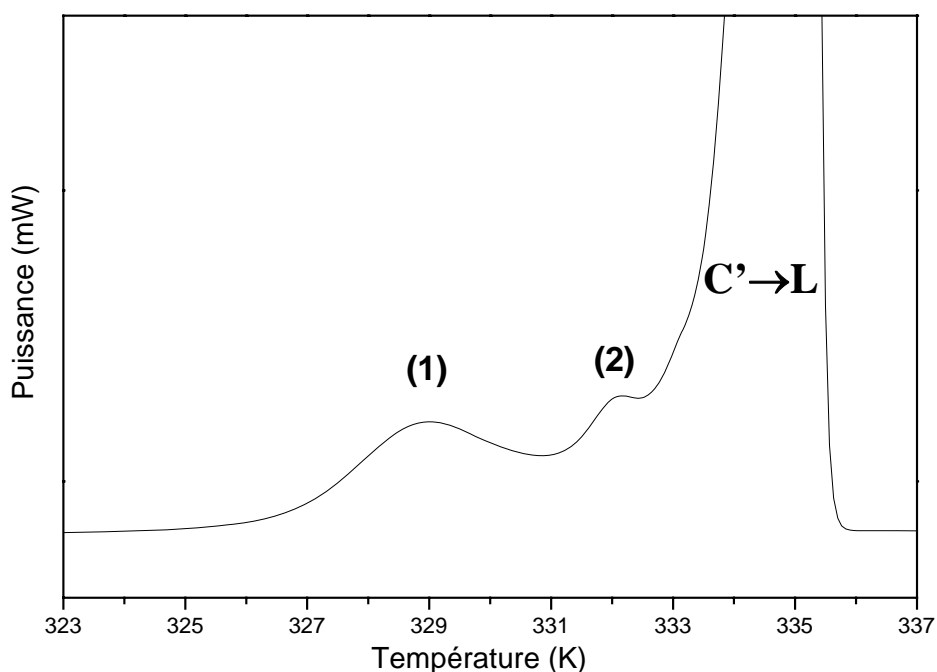


Figure IV-24 : Signal AED d'un échantillon de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'isooctane, relatif à une chauffe jusqu'à la fusion effectuée à une vitesse de 2 K min^{-1} , représenté à l'échelle des transitions solide-solide entre 323 K et 337 K.

IV-2-2-2- Le $C_{23}H_{45}OOH$ dissous dans l'éther

La figure **IV-25** représente l'évolution avec la température des raies 003 présentées par un échantillon de $C_{23}H_{45}OOH$ dissous dans l'éther. Cet échantillon présente à température ambiante (293 K) les phases A' et B' en proportion comparable, la quantité de phase B' étant toutefois plus importante. A 313 K, l'intensité du pic à 4.7° en 2θ (phase A') diminue au profit d'une augmentation du pic à 5.0° en 2θ (phase B'). Cette diminution d'intensité se poursuit régulièrement jusqu'à une température de 343 K à laquelle seul le pic à 5.0° en 2θ (phase B') subsiste. Ainsi, la phase A' se transforme en phase B' avec l'augmentation de la

température avant la transition en phase haute température. Cette transformation s'étale sur un large domaine de température. Si le matériau est ensuite ramené à température ambiante, la phase A' n'est plus observée.

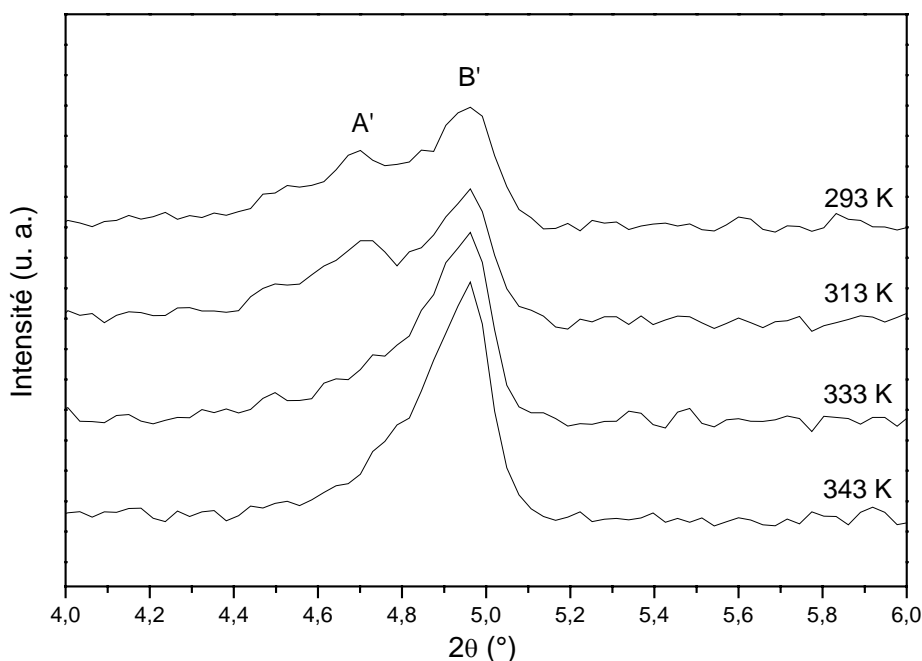
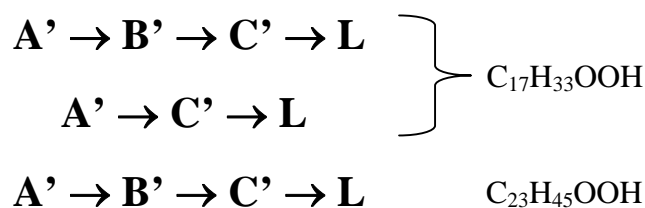


Figure IV-25 : Evolution des raies 003 en fonction de la température entre 293 K et 343 K pour un échantillon de C₂₃H₄₅OOH dissous dans l'éther.

En conclusion, la transformation de la phase A' en phase B' est observée pour les échantillons de C₁₇H₃₃OOH dissous dans l'isooctane et de C₂₃H₄₅OOH dissous dans l'éther, présentant une quantité non négligeable de phase A'. Toutefois, cette transformation est moins distinctement mise en évidence dans le cas du C₁₇H₃₃OOH car la transition A'→C' a également lieu à une température proche. Cette transition n'est pas observée dans le cas du C₂₃H₄₅OOH.

Les séquences polymorphiques impliquant la phase A', observées en fonction de la température, sont donc les suivantes :



Chapitre V
Le C₁₆H₃₁OOH

Chapitre V

Le C₁₆H₃₁OOH

La série des acides gras pairs est étudiée par l'équipe du professeur Cuevas-Diarte à l'Université de Barcelone. Néanmoins, le polymorphisme de l'acide hexadécanoïque a tout de même été considéré au cours de ce travail de thèse car il est le constituant pair des deux systèmes binaires impair-pair et pair-impair qui seront examinés en détail dans la dernière partie de ce manuscrit. Les résultats présentés dans ce chapitre proviennent essentiellement de nos propres investigations. Toutefois, de nombreuses références aux travaux effectués par nos collaborateurs catalans seront faites tout au long de ce chapitre.

L'acide hexadécanoïque fourni par Aldrich, présente la phase C à température ambiante lorsque le matériau n'est soumis à aucun traitement. En montée de température, le matériau reste en phase C jusqu'à la fusion, aucune transition de phase n'est mise en évidence avant la fusion du matériau. Toutefois, les échantillons dissous dans un solvant, peuvent présenter les phases A ou E à température ambiante, seules ou en co-existence avec la phase C, qui transitent en montée de température en phase C de manière irréversible avant la fusion.

V-1- Produits bruts

V-1-1- Phases basse et haute température

Les échantillons de C₁₆H₃₁OOH non traités présentent la phase C à température ambiante. Celle-ci est monoclinique de groupe d'espace P2₁/a avec Z=4. Les paramètres de maille déterminés à température ambiante (293 K) sont donnés dans le tableau V-1, ainsi que ceux de la phase C du C₁₂H₂₃OOH (V. Vand, W. M. Morley, T. R. Lomer, 1951) et du C₁₈H₃₅OOH (V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti, A. F. Martelli, 1971).

n	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	Références
16	293	9.405 (1)	4.961 (1)	45.71 (1)	128.69 (1)	Ce travail
12	/	9.52 (2)	4.97 (1)	35.4 (1)	129.22 (2)	Vand et al. (1951)
18	/	9.36 (2)	4.95 (2)	50.7 (1)	128.3 (3)	Malta et al. (1971)

Tableau V-1 : Paramètres de maille déterminés à 293 K pour la phase C du C₁₆H₃₁OOH. Comparaison avec ceux de la phase C du C₁₂H₂₃OOH et du C₁₈H₃₅OOH donnés dans la littérature.

Les paramètres de maille de la phase C sont assez comparables pour les trois acides, la seule différence significative résidant au niveau du paramètre c qui rend compte de la longueur des chaînes carbonées. Les paramètres de maille de la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$ ressemblent également à ceux déterminés pour les phases C' des acides gras impairs dans le chapitre précédent.

Les diagrammes de poudre obtenus pour la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$ présentent d'ailleurs de fortes similitudes avec ceux obtenus pour les phases C' des acides gras impairs. Les pics de diffraction intenses sont situés à des positions angulaires voisines et ont les mêmes indexations. Les spectres de diffraction X représentant les phases C du $C_{16}H_{31}OOH$ (293 K) et C' du $C_{17}H_{33}OOH$ (333 K) sont exposés à titre d'illustration, à la figure V-1, dans les fenêtres angulaires en 2θ [4° - 25°] et [25° - 46°].

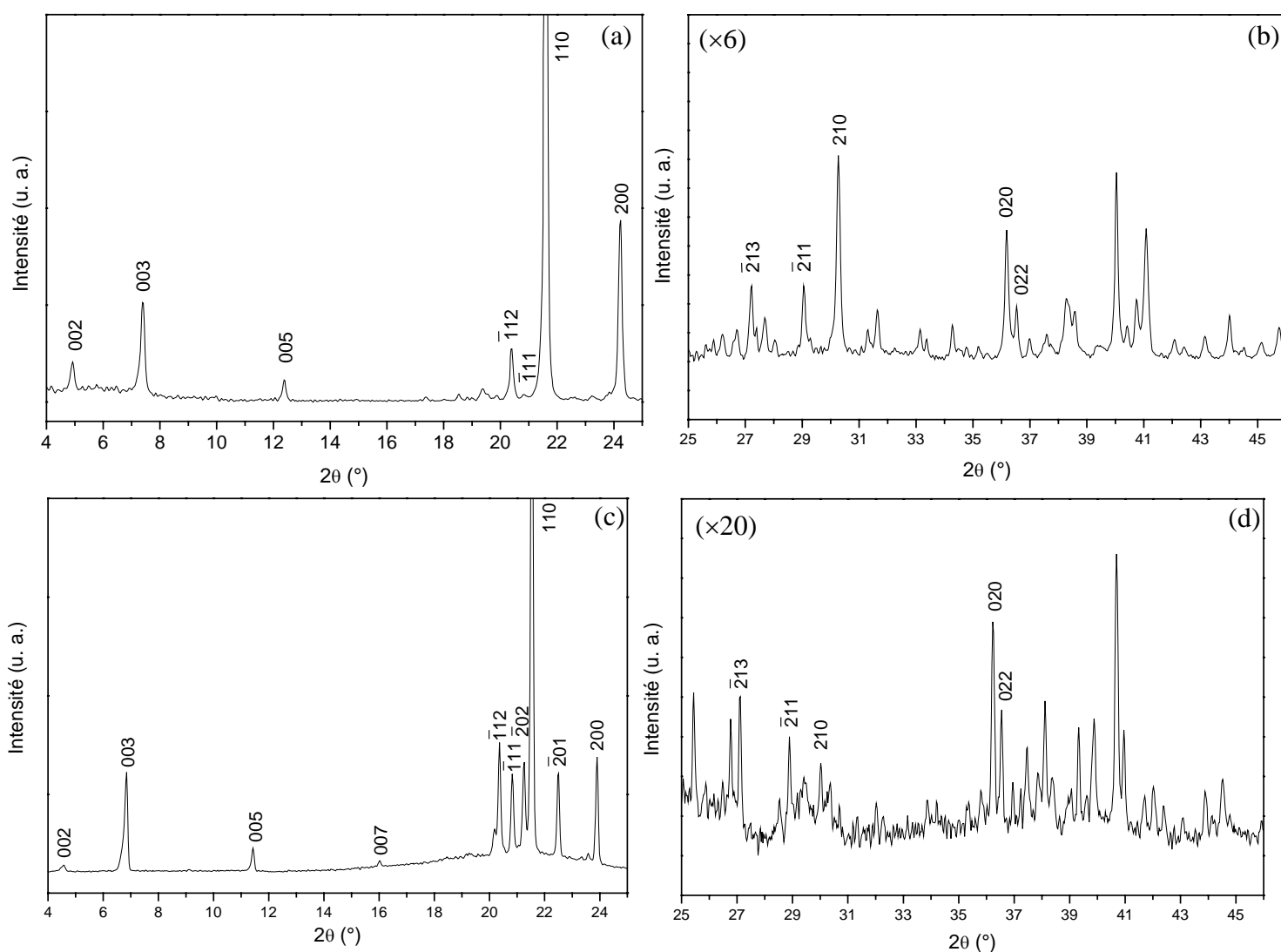


Figure V-1 : Spectres de diffraction X des phases C du $C_{16}H_{31}OOH$ à 293 K (a, b) et C' du $C_{17}H_{33}OOH$ à 333 K (c, d), représentés dans les domaines angulaires en 2θ [4° - 25°] et [25° - 46°].

On voit toutefois que les réflexions $\bar{1}11$ et $\bar{2}01$, intenses dans les spectres de la phase C', ont une intensité négligeable voire quasiment nulle (raie $\bar{2}01$) dans le spectre de la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$.

Lorsque le matériau est chauffé, la phase C est maintenue au sein du matériau jusqu'à la fusion de celui-ci. La figure V-2 présente le signal AED obtenu pour un échantillon brut de $C_{16}H_{31}OOH$ présentant la phase C à température ambiante et soumis à une chauffe de 295 K à 340 K à une vitesse de 2 K min^{-1} . Les températures et enthalpies de fusion déterminées, sont données au tableau V-2 accompagnées de celles collectées dans la littérature.

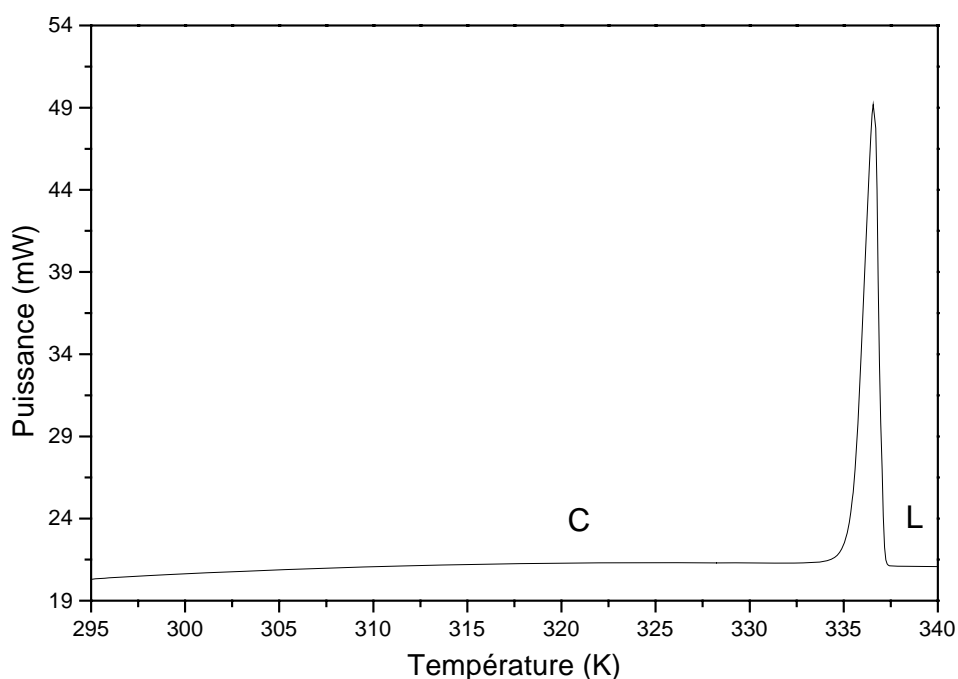


Figure V-2 : Signal AED obtenu pour un échantillon brut de $C_{16}H_{31}OOH$ soumis à une chauffe de 295 K à 340 K à une vitesse de 2 K min^{-1} .

	Transition solide-solide		fusion		Références
	/	/	$T_{C \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{C \rightarrow L}$ (kJ mol^{-1})	
$C_{16}H_{31}OOH$	/	/	335.4 ± 0.4	53.9 ± 0.9	Ce travail
	/	/	335.66 ± 0.01	53.7 ± 0.01	Schaake et al. (1982)
	/	/	335.8 ± 0.1	53 ± 2	Adriaanse et al. (1983)
	/	/	334.6 ± 0.3	46 ± 1	Berchiesi et al. (1976)

Tableau V-2 : Températures et enthalpies de fusion déterminées pour les échantillons bruts de $C_{16}H_{31}OOH$. Comparaison avec celles disponibles dans la littérature.

Nos valeurs et celles de nos prédécesseurs concordent à l'exception des résultats de Berchiesi et *al.* qui donnent des valeurs bien plus basses.

Les paramètres de maille et le volume de la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$ déterminés à trois températures différentes, 293 K, 323 K et 332 K sont consignés dans le tableau **V-3**.

n	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	Volume (Å ³)
16	293	9.405 (1)	4.961 (1)	45.71 (1)	128.69 (1)	1665 (1)
	323	9.552 (2)	4.958 (1)	45.68 (1)	128.27 (1)	1698 (1)
	332	9.581 (1)	4.941 (1)	45.62 (1)	128.00 (1)	1702 (1)

Tableau V-3 : Paramètres de maille déterminés à 293 K, 323 K et 332 K pour la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$.

Les valeurs des paramètres b , c et β diminuent légèrement lorsque la température augmente alors que celle du paramètre a augmente beaucoup. Le volume de la maille cristalline de la phase C croît également avec l'augmentation de la température. Ainsi, les effets de la température se traduisent en majeure partie par un élargissement du paramètre a qui rend donc compte d'un écartement latéral des chaînes carbonées les unes des autres le long de cette axe.

Cette dilatation thermique est bien visible sur les spectres de diffraction, notamment par le décalage vers les bas angles de diffraction de la position des raies 200 et $\bar{2}02$ intenses dans le spectre de la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$. La figure **V-3** montre à titre d'illustration, la superposition entre 20° et 25° en 2θ des spectres de diffraction de la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$ mesurés aux trois températures précédemment citées. La raie $\bar{2}02$ notamment, n'est pas visible dans le diffractogramme obtenu à 293 K car elle est trop proche de la raie 110 très intense, alors qu'elle l'est dans les diffractogrammes obtenus à 323 K et 332 K car elle s'est suffisamment écartée de la position de la raie 110. Les positions des raies des pics intenses situés entre 20° et 25° en 2θ dans le spectre de la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$ sont rassemblées dans le tableau **V-4** pour les trois températures d'acquisition.

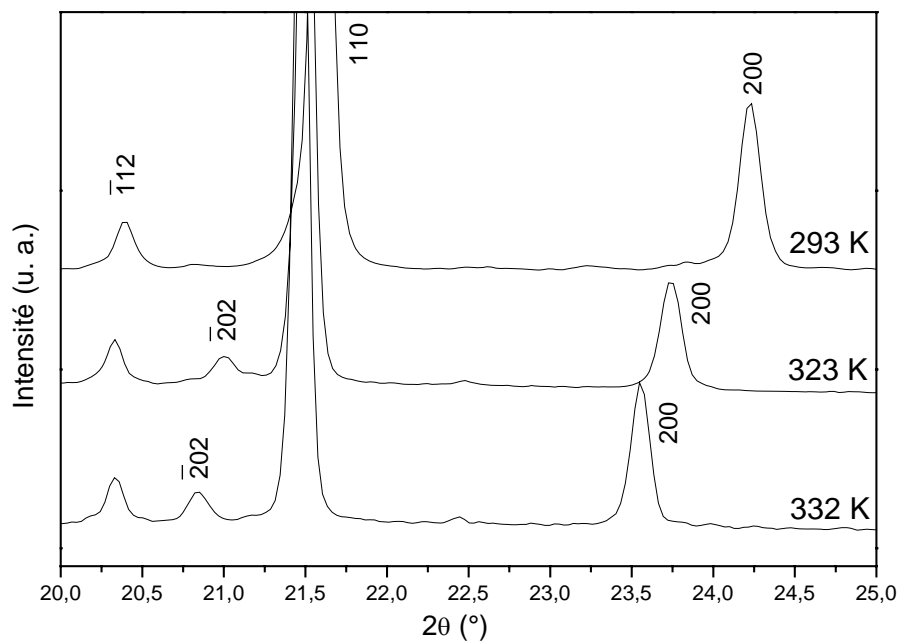


Figure V-3 : Evolution en fonction de la température du spectre de diffraction X de la phase C du $C_{16}H_{31}OOH$ dans le domaine angulaire en 2θ [20° - 25°].

Positions des pics en 2θ ($^\circ$) (± 0.03)					
n	T (K)	$\bar{1}12$	$\bar{2}02$	110	200
16	293	20.39	21.43	21.60	24.23
	323	20.33	21.00	21.50	23.74
	332	20.33	20.84	21.47	23.55

Tableau V-4 : Positions angulaires des réflexions intenses situées entre 20° et 25° en 2θ , aux trois températures d'acquisition .

V-1-2- Evolution de la phase C lors d'un cycle thermique

Le comportement observé en première montée de température est reproductible après la fusion du matériau. Le signal AED enregistré pour un échantillon brut de $C_{16}H_{31}OOH$ soumis à un cycle chauffe – refroidissement - seconde chauffe entre 273 K et 343 K à une vitesse de 10 K min^{-1} est montré à la figure V-4.

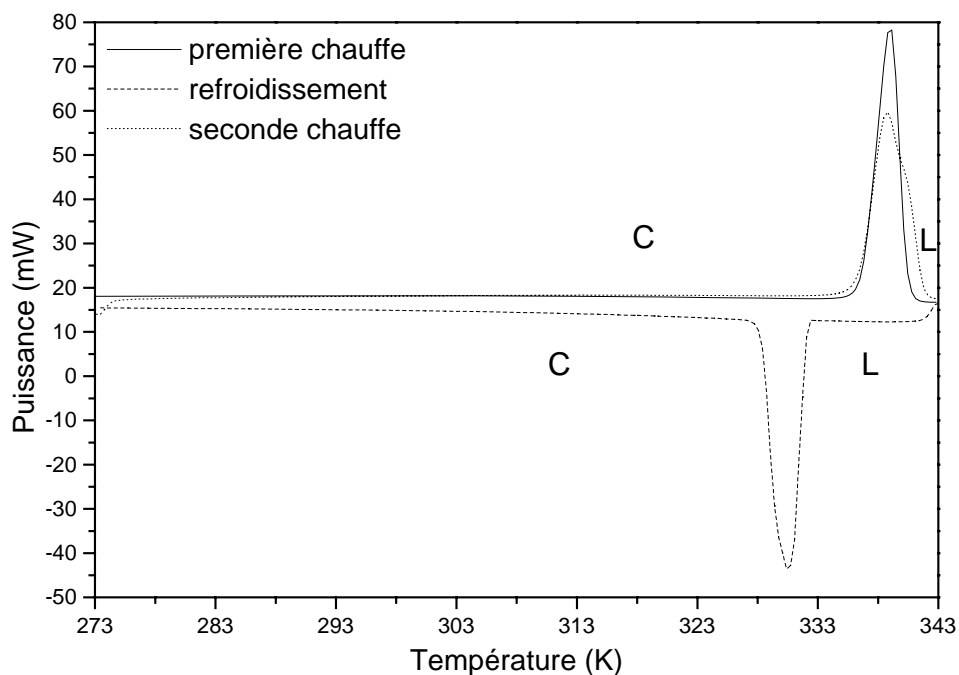
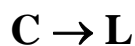


Figure V-4 : Signal AED enregistré pour un échantillon brut de $C_{16}H_{31}OOH$ soumis à un cycle chauffe – refroidissement – seconde chauffe entre 273 K et 343 K à une vitesse de 10 K min^{-1} .

Seuls les pics de fusion sont visibles lors des deux montées en température et le pic de cristallisation lors du refroidissement. En première et deuxième montée de température, la fusion a lieu à la même température, ce qui montre bien qu'il s'agit de la même phase solide qui fond dans les deux cas. Lors du refroidissement, un retard à la recristallisation assez important (4.5 K) est observée. Ce dernier est exacerbé par la vitesse d'analyse employée (10 K min^{-1}), il varie de 1 à 2 K pour les expériences effectuées à 2 K min^{-1} .

Aucune autre transition de phase n'a été décelée pour le $C_{16}H_{31}OOH$ "brut" et ainsi la séquence de phases en fonction de la température présentée par ces échantillons est tout simplement :



V-2- Produits dissous

V-2-1- Phases basse température

Les dissolutions effectuées sur le $C_{16}H_{31}OOH$ ont toutes été réalisées à température ambiante (293 K) avec une quantité de solvant nécessaire pour amener la solution juste à

saturation. Deux types d'évaporation des solvants ont systématiquement été testés : l'évaporation dite rapide pour laquelle le solvant est évaporé sous flux d'azote gazeux, et celle dite lente pour laquelle les cristallisoirs sont recouverts d'un film plastique. Le tableau **V-5** résume le polymorphisme observé en fonction des divers solvants testés et des deux méthodes d'évaporation employées.

Solvant	Evaporation rapide	Evaporation lente
Pentane	$E_0 > A_2 \gg C$	$C \gg A_2$
Isooctane	$A_2 \approx C$	C
Toluène	C	C
Chloroforme	$C \approx E_0$	$A_2 \gg C$
éther	E_0	$C \gg E_0$

Tableau V-5 : Polymorphisme observé pour les échantillons dissous de $C_{16}H_{31}OOH$ en fonction du solvant utilisé ainsi que de la méthode d'évaporation employée.

La présence des phases A_2 , E_0 , et C a été décelée, plusieurs de ces phases solides apparaissant souvent en co-existence au sein du même échantillon, la co-existence $A_2 + E_0$ étant plus rare. Les travaux de E. Moreno mentionnent également l'existence de la phase B_m pour des échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éthanol puis recristallisés après évaporation lente du solvant (E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Négrier, D. Mondieig, H. A. J. Oonk, en préparation). Cette phase B_m ainsi que son polytype orthorhombique B_0 ne furent pas observés au cours de nos propres investigations.

Parmi tous les échantillons dissous dont le polymorphisme est décrit au tableau **V-5**, deux d'entre eux ont retenu notre attention : les produits dissous dans l'éther (évaporation rapide) et ceux dissous dans le chloroforme (évaporation lente), car ceux-ci sont monophasés (ou presque) à température ambiante. Les premiers présentent la phase E_0 à température ambiante et les seconds la phase A_2 accompagnée d'une petite quantité de phase C (figure **V-5**).

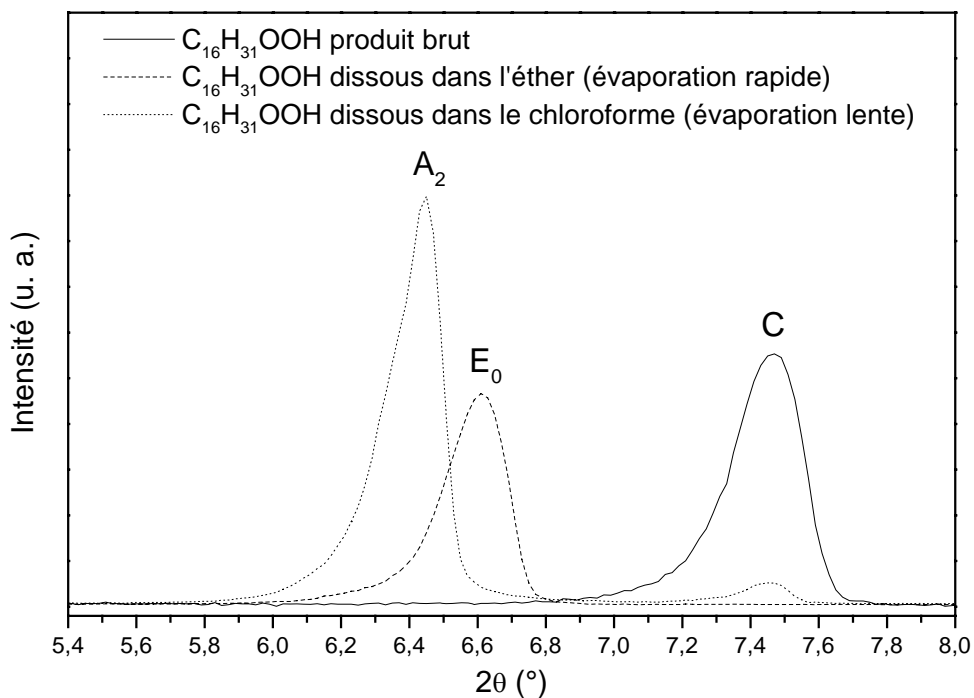


Figure V-5 : Raies 003 observées à température ambiante (293 K) pour les échantillons de C₁₆H₃₁OOH bruts, dissous dans l'éther (évaporation rapide) et dissous dans le chloroforme (évaporation lente).

Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement au polymorphisme de ces deux types d'échantillons en fonction de la température.

V-2-2- Echantillons dissous dans l'éther (évaporation rapide)

La phase E₀ est orthorhombique de groupe d'espace Pbc₂a et contient 8 molécules par maille. Les paramètres de maille déterminés pour la phase E₀ de l'acide hexadécanoïque sont donnés dans le tableau V-6 ainsi que ceux obtenus par Kaneko *et al.* pour les phases E₀ et B₀ de l'acide octadécanoïque. Le spectre de diffraction X de poudre obtenu à 293 K, relatif à la phase E₀, est exposé à la figure V-6 dans les domaines angulaires en 2θ [3°-25°] et [25°-46°]. L'observation globale du spectre de diffraction montre un agencement très différent des raies de diffraction par rapport à ceux observés pour les phases solides rencontrées jusqu'à présent.

n	phase	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Références
16	E _o	293	7.366 (1)	5.611 (1)	79.53 (1)	Ce travail
18	E _o	/	7.359 (1)	5.609 (1)	88.41 (1)	Kaneko et al. (1994)
18	B _o	/	7.404 (1)	5.591 (2)	87.66 (1)	Kaneko et al. (1994)

Tableau V-6 : Paramètres de maille déterminés à 293 K pour la phase E_o du C₁₆H₃₁OOH. Comparaison avec ceux donnés dans la littérature pour les phases E_o et B_o du C₁₈H₃₅OOH.

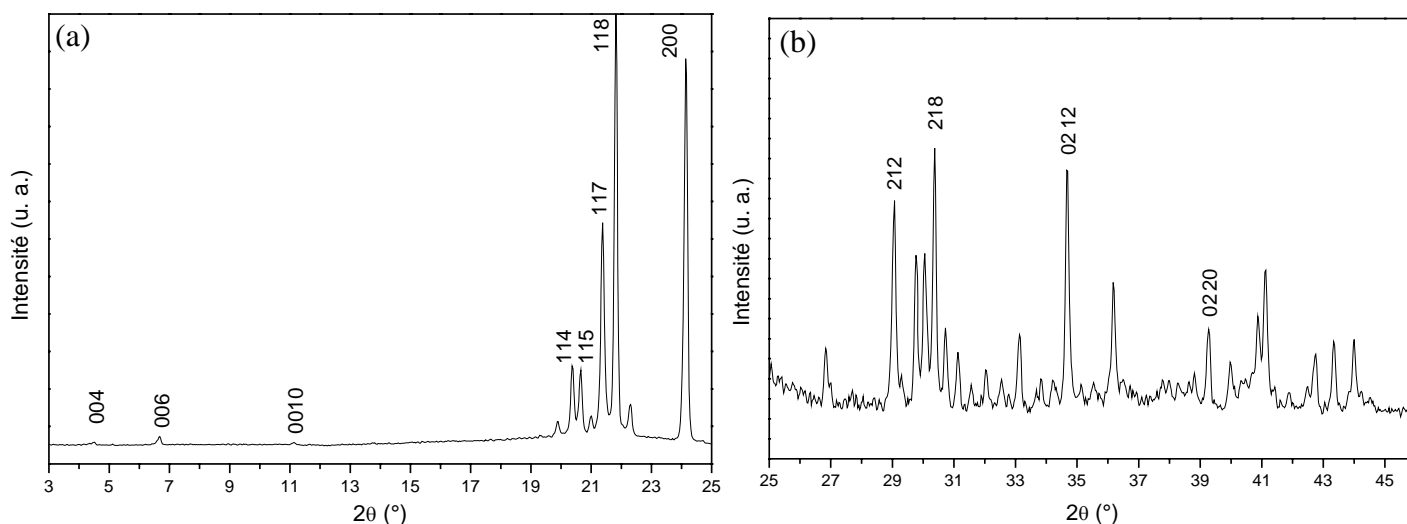


Figure V-6 : Spectre de diffraction X de la phase E_o du C₁₆H₃₁OOH obtenu à 293 K (a) entre 3° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 46° en 2θ (grossi 15 fois).

Les paramètres de maille déterminés pour la phase E_o du C₁₆H₃₁OOH sont similaires à ceux de la phase E_o du C₁₈H₃₅OOH mais également à ceux de la phase B_o du C₁₈H₃₅OOH. En effet, les mailles cristallines des phases E_o et B_o se ressemblent beaucoup et il est donc difficile de distinguer ces deux phases uniquement par indexation des spectres de diffraction X de poudre.

D'après les structures de ces deux phases, résolues par Kaneko et al. pour le C₁₈H₃₅OOH, la différence entre elles réside dans l'existence d'un défaut *gauche* dans la conformation des molécules au niveau du groupe carboxyle pour les formes de type B (B_o ou B_m) alors que

celles-ci sont toutes *trans* pour les formes de type E (E_o ou E_m). La figure V-7 présente à titre d'illustration les représentations, dans des plans parallèles à l'axe des chaînes carbonées, des structures des phases B_o , B_m , E_o et E_m de l'acide octadécanoïque (F. Kaneko, H. Sakashita, M. Kobayashi, M. Suzuki, 1994).

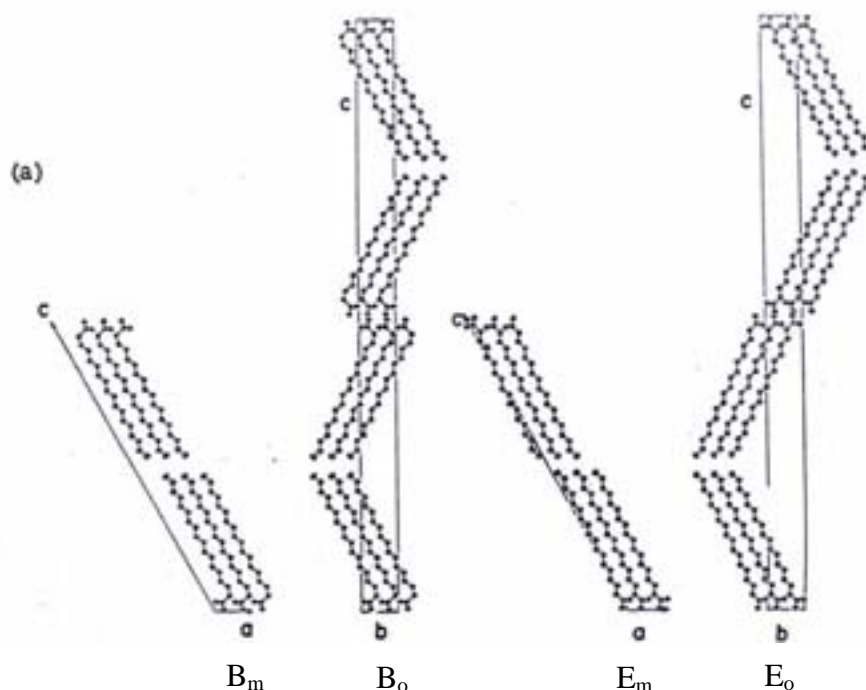


Figure V-7 : Représentations dans des plans parallèles à l'axe des chaînes, des structures cristallines des polytypes monocliniques et orthorhombiques des phases B et E de l'acide octadécanoïque (Kaneko et al., 1994).

Kaneko et ses collaborateurs (F. Kaneko, T. Simofuku, H. Miyamoto, M. Kobayashi, M. Suzuki, 1992) ont montré que les phases B et E peuvent être distinguées par spectroscopie infrarouge en raison de la différence de conformation des molécules existant entre les deux phases solides. En particulier, ils ont mis en évidence que la déformation dans le plan du groupe carboxyle $\delta(O-C=O)$ est observée à une fréquence de 646 cm^{-1} pour la phase B de l'acide octadécanoïque alors qu'elle apparaît vers 686 cm^{-1} pour la phase E du même acide.

Nous nous sommes inspirés de cette expérience pour conclure quand à la phase présentée à température ambiante par les échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ obtenus par dissolution dans de l'éther (évaporation rapide). Le spectre infrarouge obtenu pour un de ces échantillons est exposé à la figure V-8 dans le domaine spectral [1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1}] avec également les

spectres de deux échantillons de $C_{20}H_{39}OOH$ présentant l'un, uniquement de la phase B et l'autre une co-existence entre les phases B et E.

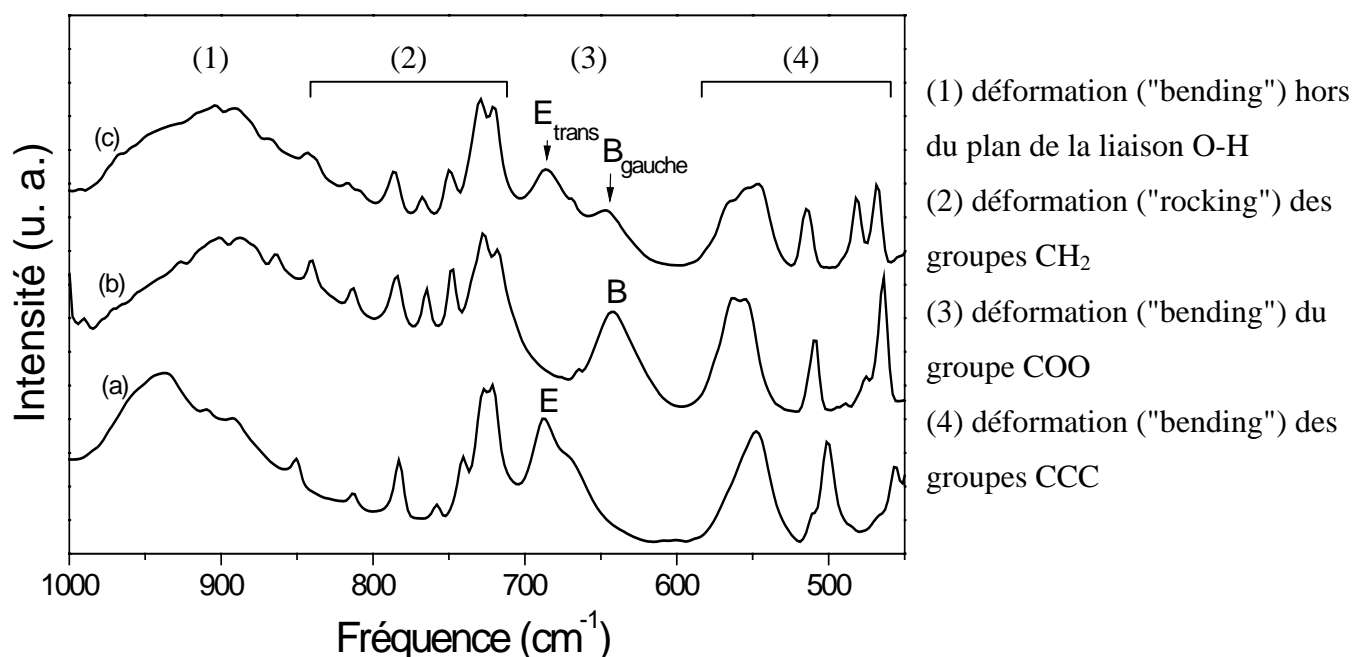


Figure V-8 : Extraits des spectres infrarouge dans le domaine de fréquence $[1000\text{ cm}^{-1} - 450\text{ cm}^{-1}]$ acquis à 293 K, pour des échantillons de (a) $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éther (b) $C_{20}H_{39}OOH$ dissous dans le toluène (c) $C_{20}H_{39}OOH$ dissous dans l'éther.

Il est clair, à la vue de ce spectre, que l'échantillon de $C_{16}H_{31}OOH$ analysé présente la phase E à température ambiante et non la phase B. Ce spectre nous montre également qu'il n'y a pas de co-existence des phases E et B pour cet échantillon comme c'est le cas pour celui de $C_{20}H_{39}OOH$ dissous dans l'éther. Ces résultats se sont avérés reproductibles pour tous les échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éther (évaporation rapide) analysés.

En montée de température, la transition en phase C a lieu avant la fusion. Le signal AED obtenu, représentant une chauffe de 315 K à 339 K à une vitesse de 2 K min^{-1} , est présenté à la figure V-9, et les températures et enthalpies des transitions solide-solide et solide-liquide déterminées sont regroupées dans le tableau V-7. Les températures et enthalpies de fusion déterminées pour les échantillons bruts de $C_{16}H_{31}OOH$ sont également rappelées dans ce tableau.

La transition $E_0 \rightarrow C$ est peu énergétique comparée aux transitions solide-solide des acides gras impairs de longueur comparable. Le pic relatif à la transition s'étale sur un large domaine de température (environ 8 K), ce qui laisse supposer que cette transition a une cinétique lente.

(figure V-9) (tableau V-7)

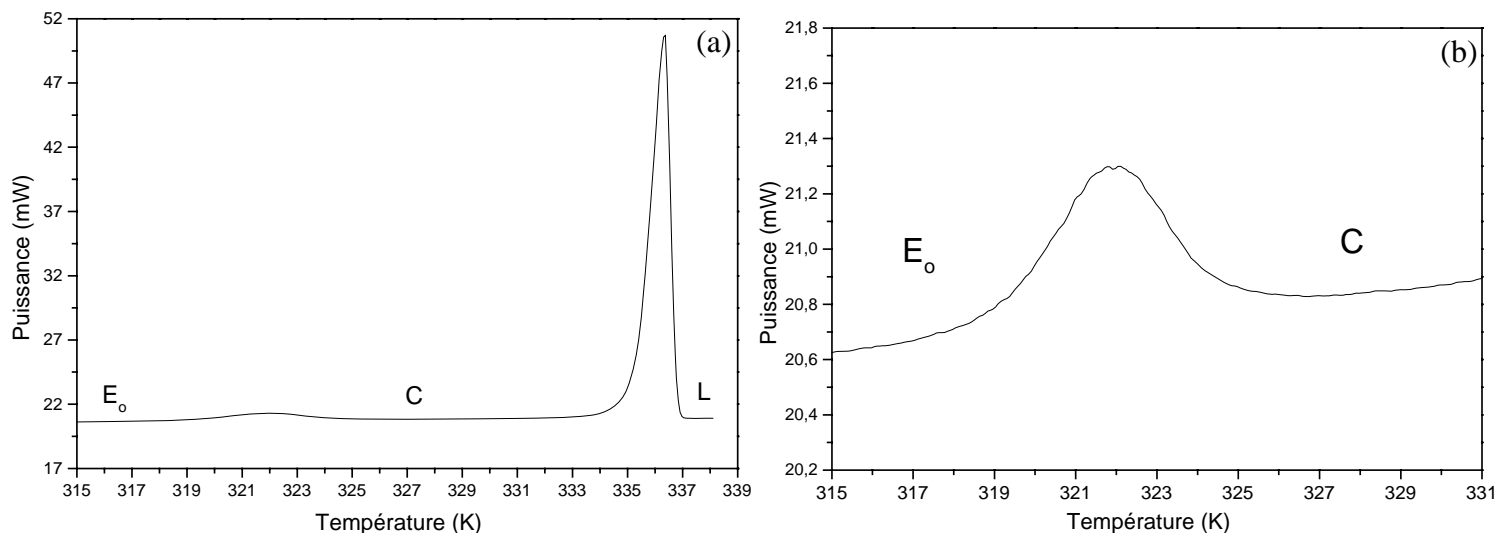


Figure V-9 : Signal AED enregistré pour un échantillon de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éther (évaporation rapide) soumis à une chauffe de 315 K à 339 K à une vitesse de 2 K min^{-1} . (a) signal complet (b) zoom sur la transition $E_o \rightarrow C$.

	Transition solide-solide		fusion		Références
	$T_{E_o \rightarrow C}$ (K)	$\Delta H_{E_o \rightarrow C}$ (kJ mol^{-1})	$T_{C \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{C \rightarrow L}$ (kJ mol^{-1})	
$C_{16}H_{31}OOH$	318.8 ± 0.5	3.8 ± 0.1	335.4 ± 0.5	51.5 ± 0.8	Ce travail (a)
	/	/	335.4 ± 0.4	53.9 ± 0.9	Ce travail (b)

Tableau V-7 : Températures et enthalpies des diverses transitions de phase observées pour les échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éther (a). Comparaison des valeurs obtenues pour la fusion avec celles déterminées pour les échantillons bruts de $C_{16}H_{31}OOH$ (b).

Aucune donnée thermodynamique n'a été trouvée dans la littérature concernant la transition $E_o \rightarrow C$, car l'existence de la phase E (et de ses polytypes) n'a été mise en évidence qu'assez récemment vers le début des années 90, alors que la majorité des travaux concernant la caractérisation thermodynamique des transitions de phase des acides gras sont antérieurs à cette date.

La fusion s'effectue à la même température aux incertitudes de mesure près, que dans le cas des échantillons bruts, confirmant bien la présence à haute température de la phase C. La transition solide-solide a lieu à $318.8 \pm 0.5\text{ K}$, ce qui implique que le domaine d'existence de

la phase C est non négligeable (plus de 15 K) contrairement aux phases haute température des acides gras impairs pour lesquelles l'écart maximal entre la transition solide-solide et la fusion est d'environ 5 K.

Lors du refroidissement à partir de la phase liquide, la phase C est recristallisée et aucune transition solide-solide n'est mise en évidence jusqu'à 173 K. La transition $E_0 \rightarrow C$ est donc irréversible. Ainsi la séquence polymorphique en fonction de la température, présentée par les échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éther et recristallisés après évaporation rapide du solvant est la suivante :



V-2-3- Echantillons dissous dans le chloroforme (évaporation lente)

Plusieurs phases A, toutes tricliniques, sont connues pour les acides gras pairs (chapitre I), mais les phases A_2 et A_3 peuvent être observées pour l'acide hexadécanoïque d'après Kobayashi et *al.* (T. Kobayashi, M. Kobayashi, H. Tadokoro, 1984). Ces derniers déduirent de leurs analyses par spectroscopie vibrationnelle que la phase A_2 était plus stable que la phase A_3 à température ambiante et que la transition réversible $A_2 \leftrightarrow A_3$ avait lieu à très basse température (autour de 140 K). Kobayashi et ses collaborateurs proposèrent également des paramètres de maille très approximatifs pour la phase A_2 du $C_{16}H_{31}OOH$ à partir d'un monocristal de faible épaisseur ($7 \times 3 \times 0.07 \text{ mm}^3$):

$$a = 8.81 \text{ \AA}, b = 4.89 \text{ \AA}, c = 41.5 \text{ \AA}, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 70^\circ$$

Ils indiquèrent toutefois qu'une maille avec un paramètre c double pourrait également être envisageable à la vue de leurs clichés de diffraction. Mis à part les travaux de cette équipe, les données sur la phase A_2 sont à l'état de traces dans la littérature.

Nos tentatives de résolution de la maille cristalline de la phase A_2 n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants. Plusieurs facteurs peuvent expliquer les difficultés rencontrées lors de cette entreprise. Premièrement, les échantillons dissous dans le chloroforme n'ont jamais pu être obtenus monophasés. La figure V-10 présente à titre d'illustration le spectre de diffraction X de la phase A_2 obtenu à une température de 293 K, dans les domaines angulaires en 2θ [3° - 26°] et [26° - 46°]. Le positionnement des pics intenses entre 18° et 26° en 2θ fait penser aux phases A' des impairs avec deux pics intenses entre 18° et 20° en 2θ et un autre vers 24° en 2θ . La présence d'autres phases est détectée au niveau des raies 00ℓ , dont notamment la phase C. De plus, on peut évoquer la pauvreté des données bibliographiques sur

la maille cristalline de la phase A_2 ainsi que la faible efficacité de nos logiciels de recherche de maille dans le système triclinique pour les grandes mailles.

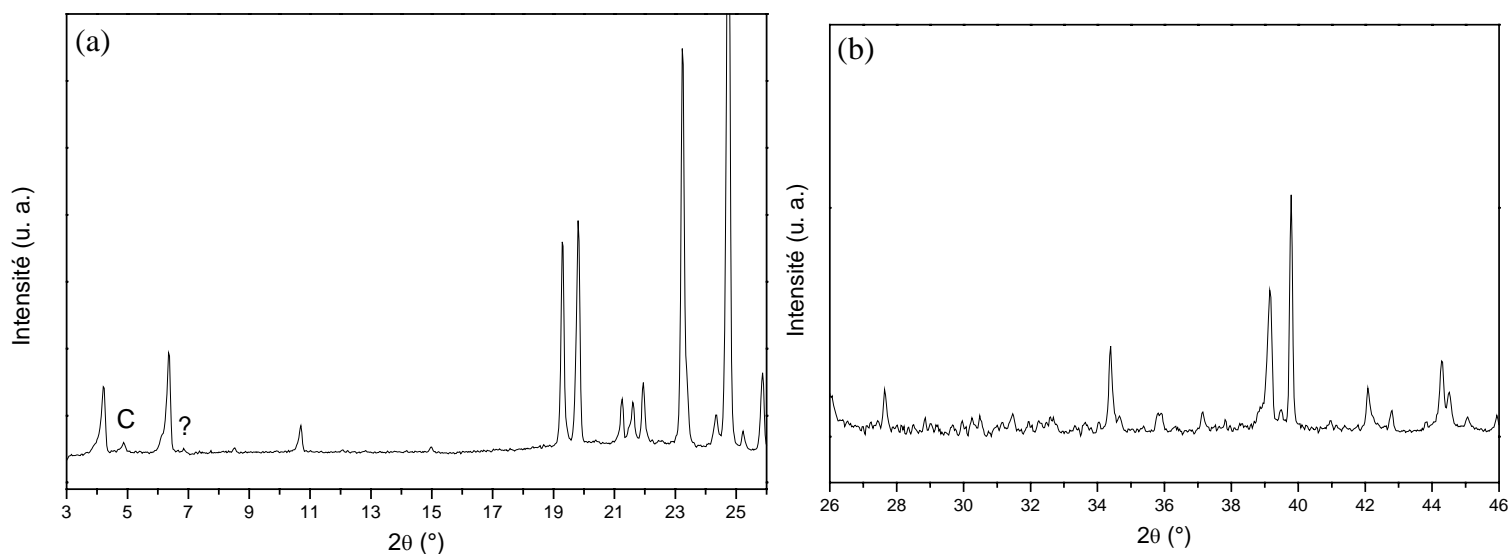


Figure V-10 : Spectre de diffraction X de la phase A_2 du $C_{16}H_{31}OOH$ obtenu à 293 K
(a) entre 3° et 26° en 2θ (b) entre 26° et 46° en 2θ (grossi 4 fois).

Toutefois, des essais de cristallisation ont été menés de concert et quelques monocristaux ont pu être sélectionnés. Cependant, ils étaient à chaque fois trop fins et donnaient des taches de diffraction trop larges et donc, une imprécision trop élevée sur les paramètres de maille. Une liste de paramètres de maille possibles a tout de même pu être obtenue. Les trois solutions amenant aux meilleurs accords entre spectres calculés et mesurés sont regroupées dans le tableau **V-8** (trois premières lignes).

n	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
16	5.754 (1)	7.307 (1)	41.82 (1)	94.98 (1)	96.89 (1)	88.95 (1)	1685 (1)
	5.766 (1)	8.870 (1)	41.38 (1)	93.15 (1)	91.98 (1)	98.57 (1)	2088 (1)
	5.754 (1)	8.875 (1)	41.40 (1)	93.10 (1)	91.92 (1)	98.36 (1)	2087 (1)
	8.866 (1)	4.918 (1)	83.59 (1)	91.03 (1)	91.89 (1)	69.19 (1)	3400 (2)

Tableau V-8 : Solutions de paramètres de maille déterminées à 293 K pour la phase A_2 du $C_{16}H_{31}OOH$ à partir de mesures cristallographiques sur les monocristaux de phase A_2 obtenus.

Les paramètres de maille déterminés, diffèrent de ceux proposés par Kobayashi *et al.* pour la phase A_2 de l'acide hexadécanoïque. Pour chaque solution, les pics intenses situés entre 18° et 26° en 2θ sont indexés mais des défauts subsistent dans le reste du spectre. Une maille avec un paramètre c double a également été testée (donnée à la dernière ligne du tableau **V-8**) dont les paramètres sont proches de ceux mentionnés dans l'article de Kobayashi *et al.*, mais elle n'a malheureusement pas donné de meilleurs résultats malgré un nombre beaucoup plus élevé de réflexions possibles vu le grand paramètre. Les volumes calculés impliquent que la maille contient 4 molécules pour les trois premières solutions comme dans le cas de la phase B' des impairs, et 8 pour la dernière en supposant à chaque fois que la densité est autour de 1 g cm^{-3} .

La transition $A_2 \rightarrow C$ est observée en montée de température avant la fusion (figure **V-11**). Les températures et enthalpies de transition déterminées sont consignées dans le tableau **V-9** avec les températures et enthalpies de fusion déterminées pour les échantillons bruts de $C_{16}H_{31}OOH$. La transition $A_2 \rightarrow C$ a lieu à une température élevée ($324.7 \pm 0.9 \text{ K}$) proche de la température de fusion. Le domaine d'existence de la phase C (environ 10 K) est certes plus étroit que pour les échantillons présentant la transition $E_o \rightarrow C$, mais reste tout de même beaucoup plus large que ceux des phases haute température des acides gras impairs.

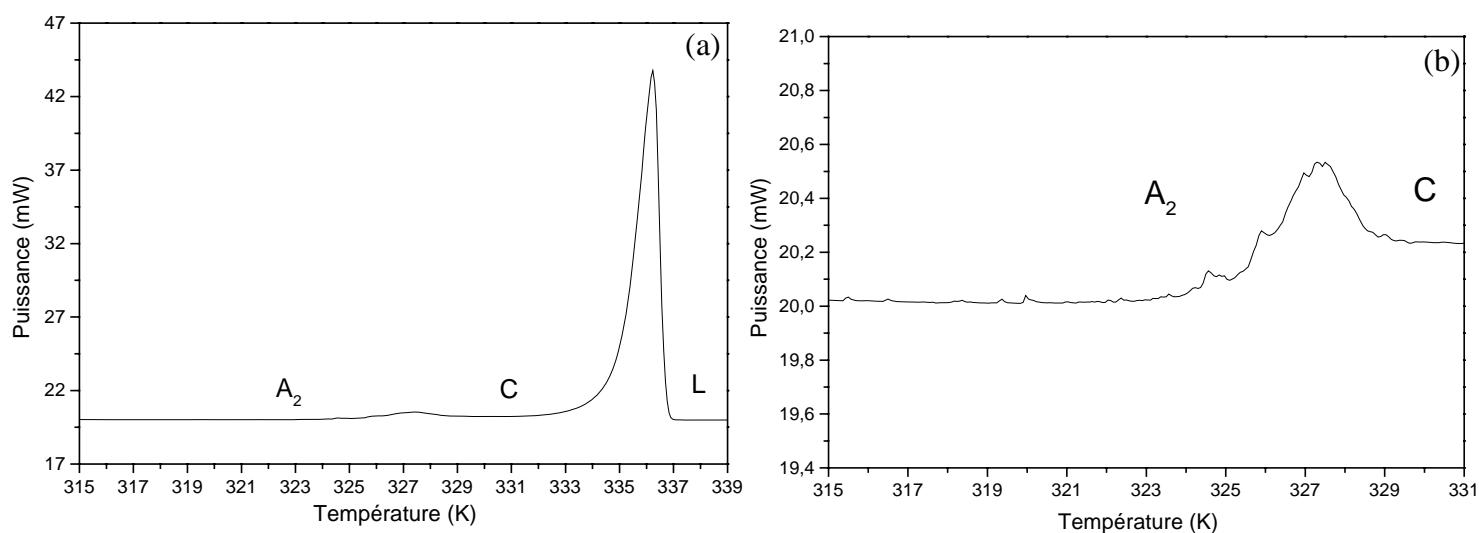


Figure V-11 : Signal AED obtenu pour un échantillon de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans le chloroforme (évaporation lente) soumis à une chauffe de 315 K à 339 K à une vitesse de 2 K min^{-1} . (a) signal complet (b) zoom sur la transition $A_2 \rightarrow C$.

	Transition solide-solide		fusion		Références
	$T_{A_2 \rightarrow C}$ (K)	$\Delta H_{A_2 \rightarrow C}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{C \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{C \rightarrow L}$ (kJ mol ⁻¹)	
C ₁₆ H ₃₁ OOH	324.7 ± 0.9	1.3 ± 0.2	335.1 ± 0.6	51 ± 2	Ce travail (a)
	/	/	335.4 ± 0.4	53.9 ± 0.9	Ce travail (b)

Tableau V-9 : Températures et enthalpies des diverses transitions de phase observées pour les échantillons de C₁₆H₃₁OOH dissous dans le chloroforme (a). Comparaison des valeurs obtenues pour la fusion avec celles déterminées pour les échantillons bruts de C₁₆H₃₁OOH (b).

La température de fusion déterminée est égale, aux incertitudes de mesure près, à celle déterminée pour les échantillons bruts de C₁₆H₃₁OOH, indiquant qu'il s'agit effectivement de la fusion de la phase C.

L'énergie de la transition solide-solide mesurée est très faible mais elle est sous-estimée sachant qu'une petite quantité de phase C est en co-existence avec la phase A₂ avant la transition (voir figures **V-5** et **V-10**). Nos collègues barcelonais ont évalué l'énergie de la transition A₂→C à 2.6 ± 0.7 kJ mol⁻¹ pour un échantillon de C₁₆H₃₁OOH présentant à l'évidence une bien plus petite proportion de phase C en co-existence avec la phase A₂.

De la même manière que pour la transition E₀→C, aucune grandeur thermodynamique relative à la transition A₂→C n'a été trouvée dans la littérature.

Lors du refroidissement à partir du liquide, la phase C est recristallisée et aucune transition solide-solide n'est observée lorsque la température continue à baisser (jusqu'à 173 K). La transition A₂→C est donc irréversible. La séquence polymorphique observée en fonction de la température pour les échantillons de C₁₆H₃₁OOH dissous dans le chloroforme (évaporation lente) est finalement la suivante :



Chapitre VI

**Bilan sur le polymorphisme et stabilité des diverses phases
solides**

Chapitre VI

Bilan sur le polymorphisme et stabilité des diverses phases solides

Nous avons vu dans les trois chapitres précédents que les acides gras étudiés présentent un polymorphisme très riche et que ce dernier dépend beaucoup des méthodes de préparation des échantillons. Le présent chapitre a pour but de faire le bilan sur le polymorphisme et la stabilité relative des phases observées. Cette dernière étude va se baser sur la comparaison des températures des diverses transitions solide-solide et sur l'analyse de l'évolution des phases solides en fonction du temps pour des échantillons monophasés ou présentant deux ou plusieurs phases solides en co-existence

Ce chapitre est scindé en deux parties. La première fait le bilan de l'ensemble des résultats obtenus concernant les phases solides et les transitions de phase observées. La seconde partie vise à étudier la stabilité relative des phases solides présentées par chaque groupe d'acide gras et se décompose ainsi en quatre sous-parties : la première concerne les phases solides de l'acide tridécanoïque, la seconde celles de l'acide pentadécanoïque, la troisième celles des acides gras impairs allant de l'acide heptadécanoïque à l'acide tricosanoïque et enfin la dernière celles de l'acide hexadécanoïque.

VI-1- Bilan sur le polymorphisme des acides gras

Le tableau **VI-1** donne les distances inter-couches des diverses phases solides et la figure **VI-1** représente leur évolution en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Dans cette dernière, les caractères à fond blanc correspondent aux phases des acides gras impairs et les caractères à fond noir aux phases des acides gras pairs (les distances inter-couches déterminées par nos collaborateurs barcelonais pour la phase C du $C_{14}H_{27}OOH$, du $C_{18}H_{35}OOH$ et du $C_{20}H_{39}OOH$ ainsi que pour la phase A_2 du $C_{14}H_{27}OOH$ et du $C_{18}H_{35}OOH$, sont également placées sur la figure **VI-1**). Pour plus de clarté, cette convention sera toujours respectée dans cette partie.

Les distances inter-couches sont déterminées, à partir des paramètres de maille lorsque ces derniers sont connus (incertitudes de l'ordre du centième d'angströms), ou sinon à partir de la position angulaire des raies 00ℓ à l'aide de la relation de Bragg (incertitudes de l'ordre du dixième d'angströms). Il apparaît clairement que les distances inter-couches varient, pour une phase donnée, de manière linéaire avec le nombre d'atomes de carbone (figure **VI-1**). Les

évolutions obtenues pour chaque phase solide sont en accord avec celles obtenues par Francis et al. (1930).

Distances inter-couches (Å)												
n	A'			B'			C' ou C''			D'		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
13	35.05 (2)	35.1	35.3	31.7 (2)		31.65	29.82 (1)	29.6	30.0			
15	40.0 (2)	40.2	40.0	35.86 (1)	36.4	35.8	34.28 (2)	34.5	34.2	29.3 (1)	/	29.9
17	44.6 (3)	/	/	40.15 (2)	40.3	40.5	38.64 (1)	38.5	38.6	33.2 (2)	/	33.9
19	/	49.2	/	44.50 (2)	44.7	44.5	42.90 (1)	43.0	43.15	36.9 (6)	/	
21	51.6 (4)	/	/	48.9 (1)	49.1	49.0	47.36 (1)	46.9	47.8	40.8 (8)	/	
23	56.3 (5)	/	/	53.3 (1)	53.6	53.4	51.66 (1)	51.0	51.8	44.5 (9)	/	
	A ₂			E _o			C					
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)			
16	41.6 (3)	41.7	41.0	39.77 (1)		39.1	35.86 (1)	36.0	35.65			

Tableau VI-1 : Distances inter-couches déterminées pour les diverses phases solides.

(a) ce travail (b) Stenhagen et Sydow (1953) (c) Francis et al. (1930).

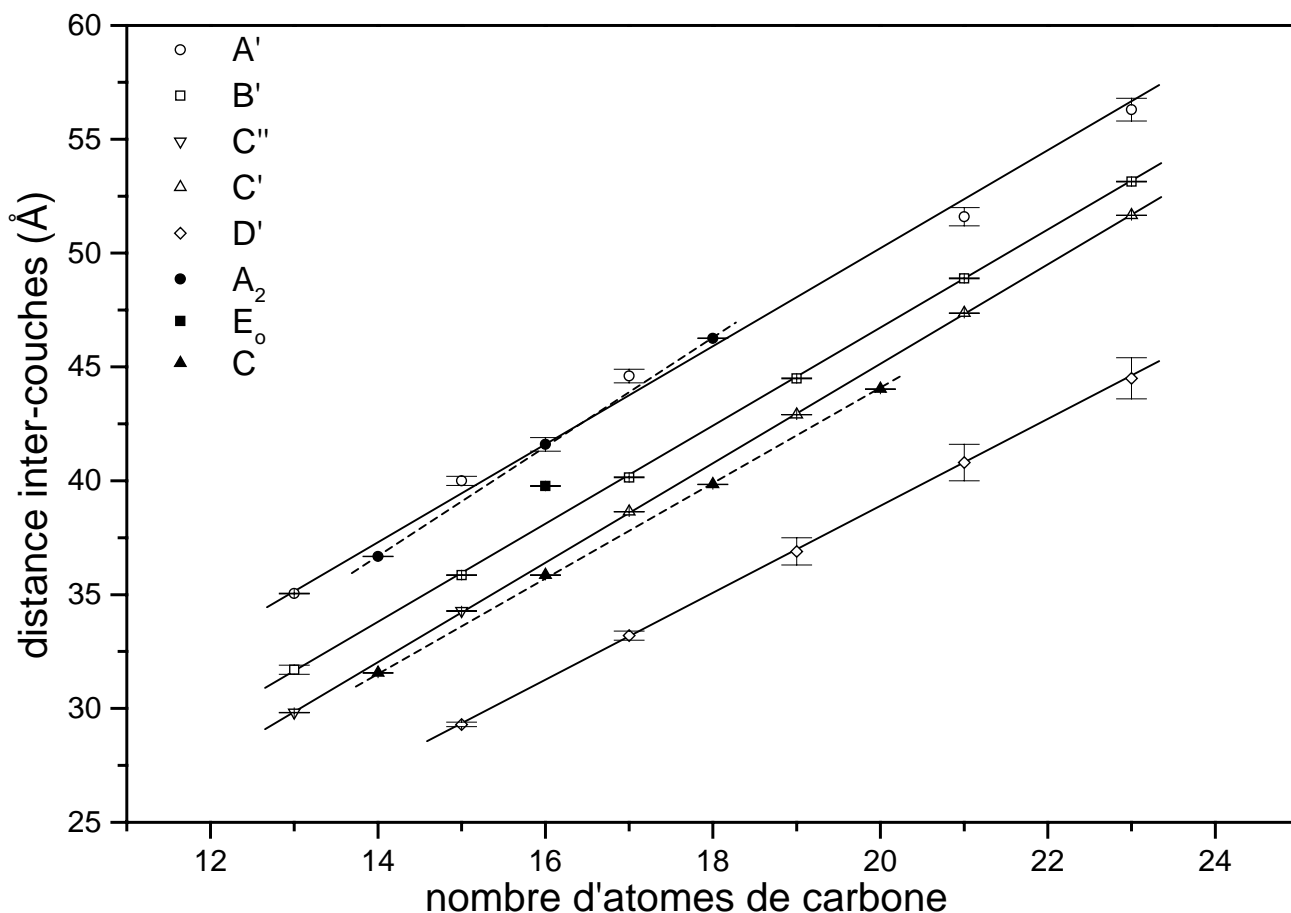


Figure VI-1 : Evolution des distances inter-couches des phases solides en fonction de la longueur de la chaîne.

Nous avons en outre mis en évidence l'existence de la phase D' pour les acides gras impairs allant du C₁₅H₂₉OOH au C₂₃H₄₅OOH, alors qu'elle n'avait été observée que pour le C₁₅H₂₉OOH et le C₁₇H₃₃OOH par ces auteurs.

Nous montrons également que les distances inter-couches des phases C' et C'' des impairs se situent exactement sur une même droite, ce qui montre leur grande ressemblance.

En ce qui concerne les phases A', les valeurs s'écartent un peu plus de la régression linéaire par rapport aux autres phases solides, mais les différences restent tout de même proches des erreurs de mesure.

Les droites tracées pour la phase A₂ et la phase C (en pointillés) des acides gras pairs sont respectivement proches de celles des phases A' et C' (et C'') des impairs. Ceci traduit la ressemblance entre ces phases solides.

Les températures et enthalpies des transitions relevées au cours de ce travail, sont respectivement rassemblées dans les tableaux VI-2 et VI-3 et les figures VI-2 et VI-3 représentent l'évolution de ces grandeurs en fonction du nombre d'atomes de carbone.

n	Transitions solide-solide					Fusion	
	$T_{A'_\ell \rightarrow A'_h}$ (K)	$T_{A'_h \rightarrow C''}$ (K)	$T_{B' \rightarrow C''} / T_{B' \rightarrow C'}$ (K)	$T_{A_2 \rightarrow C}$ (K)	$T_{E_o \rightarrow C}$ (K)	$T_{C'' \rightarrow L} / T_{C' \rightarrow L}$ (K)	$T_{C \rightarrow L}$ (K)
13	287.7 ± 0.6	309.1 ± 0.4	307.6 ± 0.4	/	/	314.6 ± 0.5	/
15	295.5 ± 0.5	320.8 ± 0.3	321.9 ± 0.4	/	/	325.5 ± 0.4	/
16	/	/	/	324.7 ± 0.9	318.8 ± 0.5	/	335.4 ± 0.4
17	/	/	331.2 ± 0.5	/	/	333.5 ± 0.5	/
19	/	/	339.0 ± 0.4	/	/	340.4 ± 0.3	/
21	/	/	344.6 ± 0.4	/	/	346.7 ± 0.5	/
23	/	/	349.9 ± 0.4	/	/	352.0 ± 0.5	/

Tableau VI-2 : Températures des transitions de phase.

n	Transitions solide-solide					Fusion	
	$\Delta H_{A'_\ell \rightarrow A'_h}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{A'_h \rightarrow C''}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{B' \rightarrow C''} / \Delta H_{B' \rightarrow C'}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{A_2 \rightarrow C}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{E_o \rightarrow C}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{C'' \rightarrow L} / \Delta H_{C' \rightarrow L}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{C \rightarrow L}$ (kJ mol ⁻¹)
13	0.06 ± 0.01	8.5 ± 0.3	6.8 ± 0.1	/	/	33 ± 1	/
15	0.27 ± 0.07	/	8.2 ± 0.6	/	/	40.4 ± 0.6	/
16	/	/	/	1.3 ± 0.2	3.8 ± 0.1	/	53.9 ± 0.9
17	/	/	7.5 ± 0.9	/	/	46.5 ± 0.9	/
19	/	/	7.4 ± 0.6	/	/	57 ± 1	/
21	/	/	5 ± 1	/	/	63 ± 3	/
23	/	/	2.5 ± 0.6	/	/	75 ± 3	/

Tableau VI-3 : Enthalpies des transitions de phase.

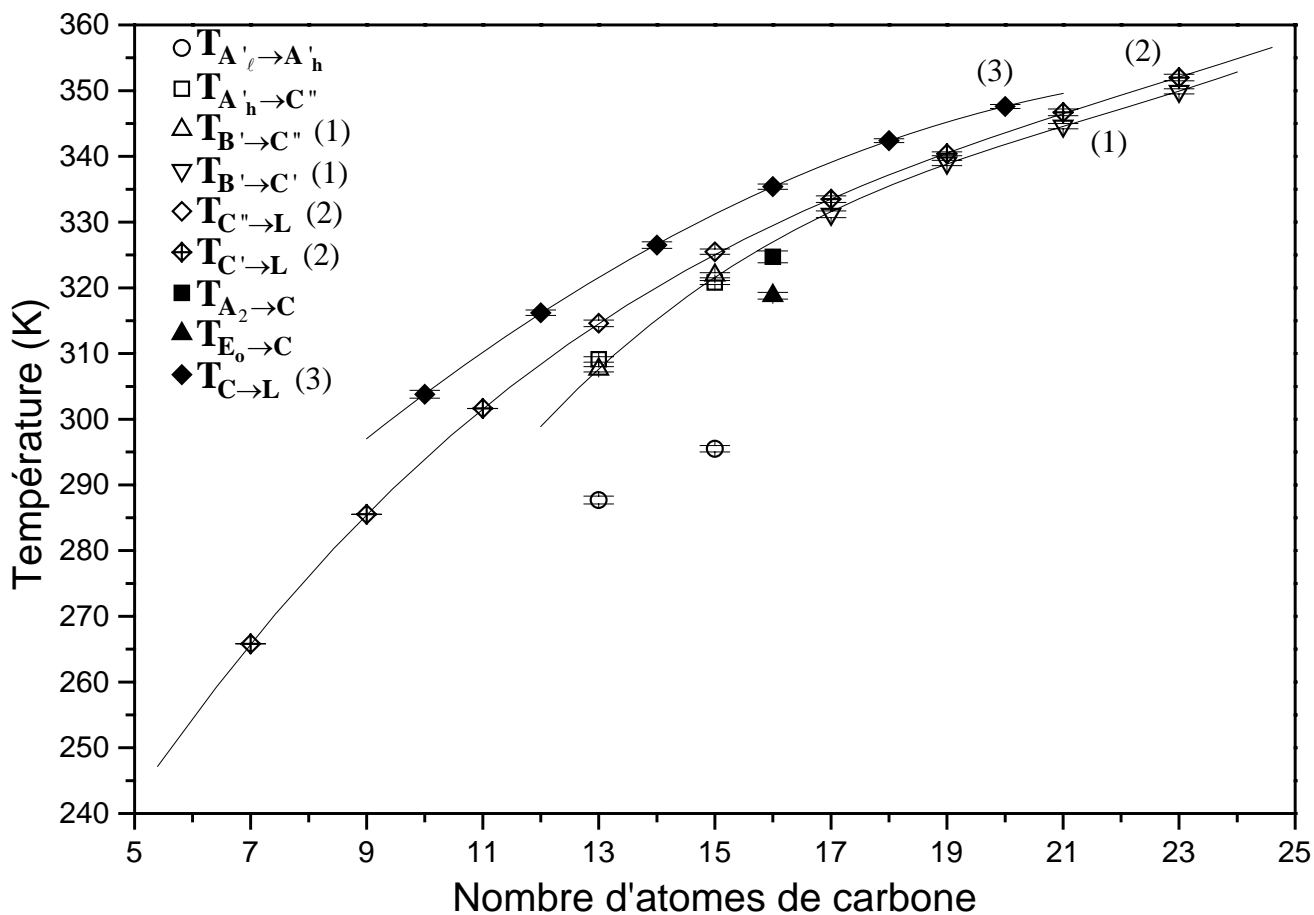


Figure VI-2 : Evolution des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone.

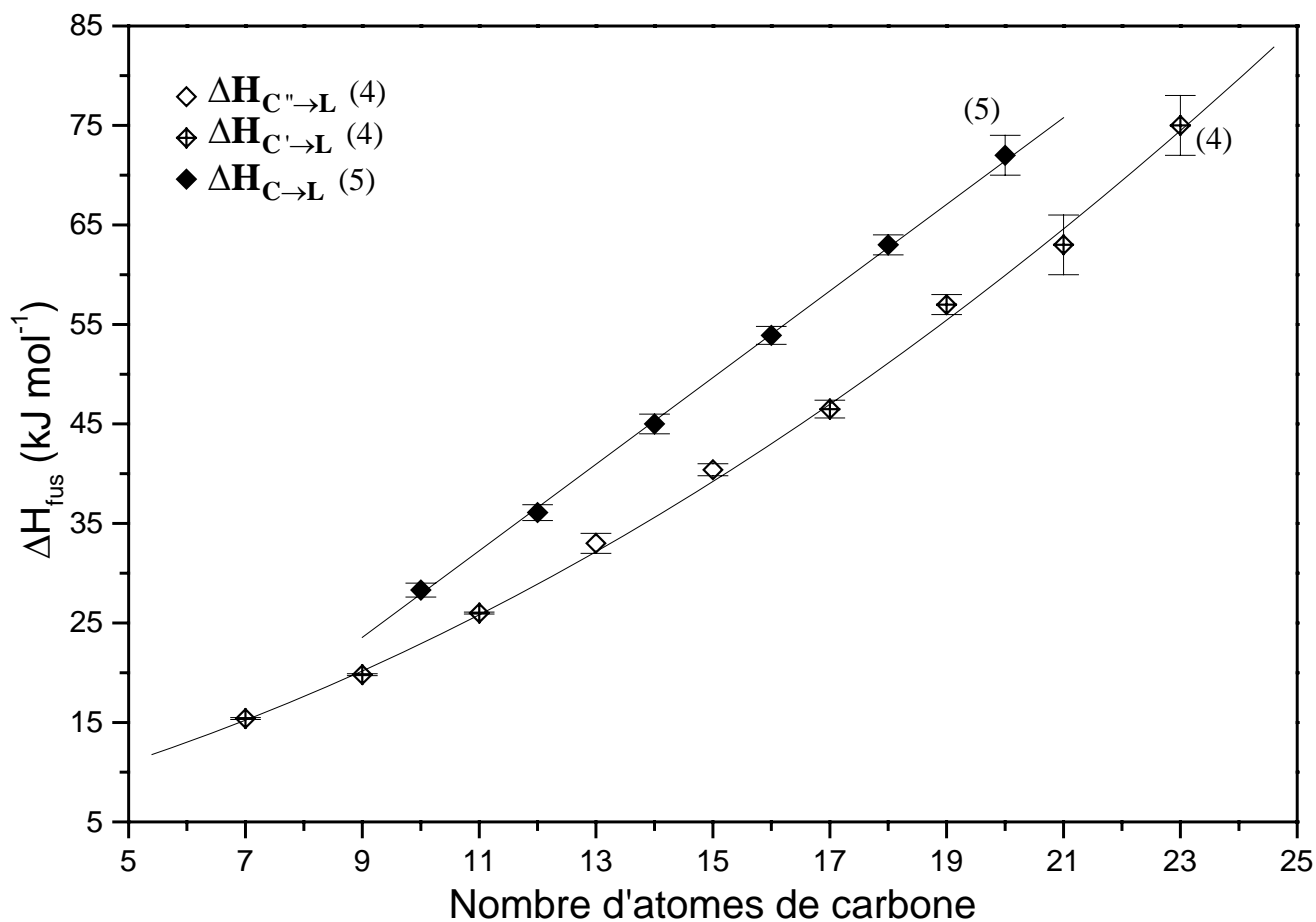


Figure VI-3 : Evolution des enthalpies de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Les températures et enthalpies de fusion déterminées par E. Moreno pour les acides gras pairs allant du $C_{10}H_{29}OOH$ au $C_{20}H_{39}OOH$ (excepté le $C_{16}H_{31}OOH$) ainsi que celles trouvées dans la littérature (R. C. F. Shaake, J. C. Miltenburg, C. G. Kruif, 1982) pour les acides gras impairs entre le $C_7H_{13}OOH$ et le $C_{11}H_{21}OOH$, sont ajoutées sur les deux figures.

Les températures et enthalpies de fusion augmentent continûment avec le nombre d'atomes de carbone pour les acides gras pairs et impairs (courbes (2) à (5)). Il est à noter que ces grandeurs sont plus élevées pour les acides gras pairs par rapport aux impairs leur succédant en ajoutant un atome de carbone. On remarque toutefois que les températures de fusion sont assez proches pour chaque paire d'acides. La diversité des températures de fusion avec la longueur des chaînes ainsi que les fortes enthalpies de fusion (de l'ordre de 75 kJ mol^{-1} dans le cas du $C_{23}H_{45}OOH$) font de ces matériaux d'excellents candidats potentiels pour des applications en stockage d'énergie ou en protection thermique. De plus, dans le cas des acides gras impairs, la transition solide-solide est proche de la fusion et l'écart entre les deux températures de transition diminue avec la longueur de chaîne (courbes (1) et (2)). Ainsi, une plus grande énergie calorifique peut être mise en jeu dans un intervalle de température réduit.

L'évolution des températures des diverses transitions de phase en fonction de la longueur de la chaîne (figure VI-2) est similaire à celle établie par Sydow et Stenhagen (1953) pour les acides gras compris entre le $C_{12}H_{23}OOH$ et le $C_{29}H_{57}OOH$. Toutefois, certaines précisions ont pu être apportées au cours de ce travail, par rapport aux connaissances bibliographiques sur le polymorphisme des acides gras.

Tout d'abord, la transition $A'_c \rightarrow A'_h$ a été mise en évidence pour l'acide tridécanoïque, alors qu'elle n'avait été observée que pour le $C_{15}H_{29}OOH$ par Kaneko et *al.* (1998).

Pour ce même acide, une transition $B' \rightarrow C''$ a été observée en deuxième montée de température, après que le matériau ait été refroidi lentement jusqu'à température ambiante (293 K), à partir du liquide ou de la phase C'' . Une telle transition n'est pas mentionnée dans la littérature. Sydow avait d'ailleurs annoncé (1955) que la présence de phase B' pour le $C_{13}H_{25}OOH$ était très improbable et qu'elle témoignait de la faible pureté des échantillons.

L'existence à haute température de la phase C'' a été décelée pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$ alors que les autres acides gras impairs sont en phase C' à haute température. Toutefois, les courbes (2) et (4) représentant l'évolution des températures et enthalpies de fusion des acides gras impairs compris entre le $C_7H_{13}OOH$ et le $C_{23}H_{45}OOH$ ne montrent pas de différences entre ces phases solides. Ces observations vont dans le même sens que celles

faites au niveau de l'évolution des distances inter-couches des phases haute-température des acides gras impairs et témoignent donc encore de la ressemblance entre ces deux phases.

VI-2- Stabilité relative des diverses phases solides

La stabilité relative des phases basse température est exclusivement abordée dans ce paragraphe. En effet, les phases présentes à haute température (phases C', C'' ou C) sont toujours observées seules au dessus de la transition solide-solide. Elles sont donc stables dans le domaine de température compris entre la transition solide-solide et la fusion. Dans le cas des acides gras impairs, la stabilité relative entre les phases A', B' et D' est donc examinée, et celle entre les phases A₂ et E₀ pour l'acide hexadécanoïque.

VI-2-1- Cas des phases solides du C₁₃H₂₅OOH

D'après les résultats obtenus dans le chapitre III, les phases A'_ℓ, A'_h et B' peuvent être observées à basse température pour les échantillons de C₁₃H₂₅OOH. La phase A'_ℓ est stable en dessous de 287.7 K, température à laquelle elle transite en phase A'_h. L'ambiguïté se situe en fait au niveau des phases A'_h et B'. En effet, la co-existence entre ces deux phases est souvent observée selon les méthodes de préparation des échantillons, mais aucune transition entre ces deux phases n'a été mise en évidence par analyse thermique ou diffraction des rayons X. Toutefois, les transitions A'_h→C'' et B'→C'' ont toutes deux pu être observées pour le C₁₃H₂₅OOH, la transition B'→C'' ayant lieu à une température plus basse (d'environ 1.5 K, voir tableau **VI-2**) que la transition A'_h→C''. Ceci implique donc que la phase A'_h est plus stable que la phase B' aux alentours de la transition en phase C''.

Afin, de conclure sur la stabilité de ces deux phases solides à température ambiante, les échantillons de C₁₃H₂₅OOH dissous dans l'éther, qui présentent une petite quantité de phase B' en co-existence avec la phase A'_h ont été analysés en diffraction X périodiquement au cours du temps. Les spectres de diffraction X collectés juste après la dissolution-évaporation et trois ans après sont représentés en figure **VI-4**, entre 18° et 22° en 2θ, domaine dans lequel la phase B' a pu être mise en évidence (chapitre III). Il apparaît bien que le pic situé vers 21.4° en 2θ, présent dans le diffractogramme obtenu juste après la préparation de l'échantillon et témoignant de la présence de phase B' ne l'est plus trois ans plus tard, indiquant que cette phase s'est totalement retransformée en phase A'_h au cours du temps.

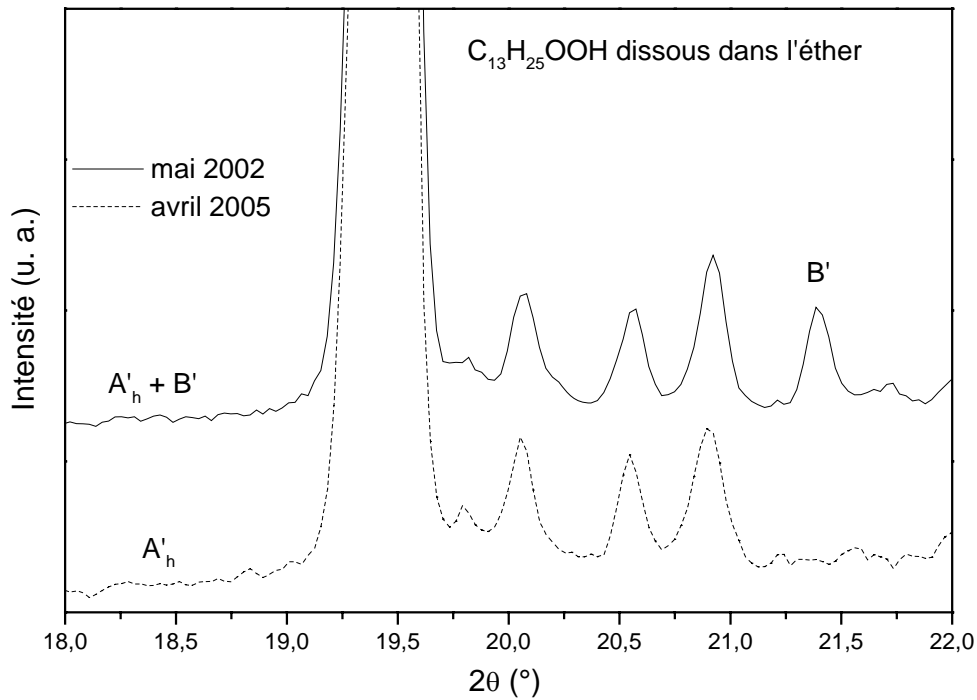


Figure VI-4 : Evolution avec le temps des spectres de diffraction X dans le domaine $[18^{\circ}\text{-}22^{\circ}]$, obtenus à température ambiante pour des échantillons de $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OOH}$ dissous dans l'éther.

Ainsi la phase A'_h est plus stable que la phase B' à température ambiante et jusqu'à la température de transition en phase C'' . On n'est donc ici dans un cas de monotropisme. La représentation schématique de l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température est montrée en figure VI-5 pour illustrer la stabilité relative des diverses phases solides du $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OOH}$.

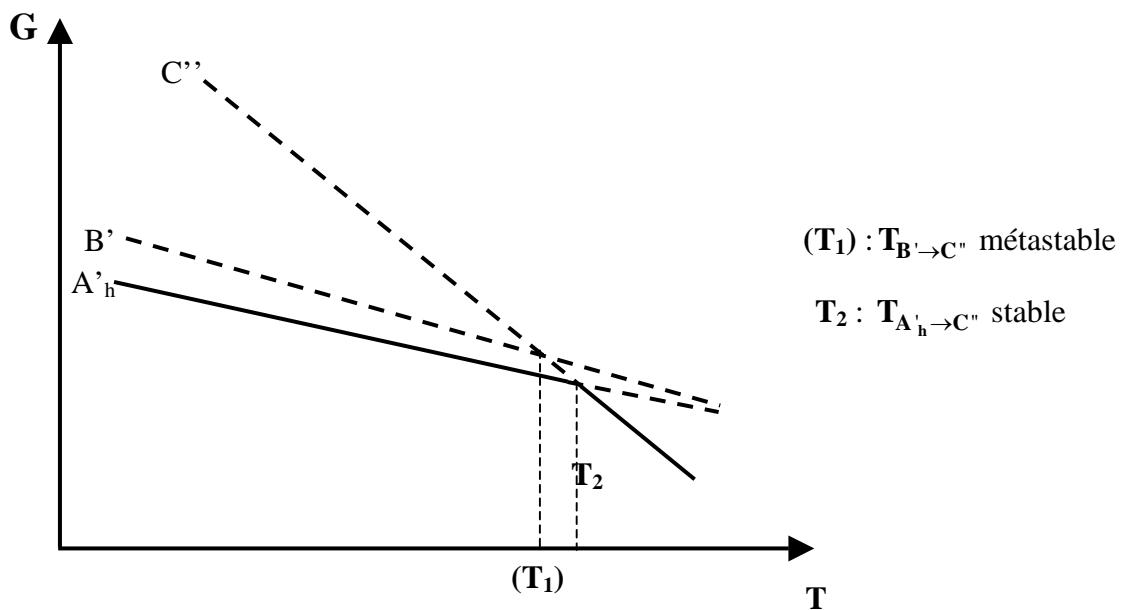


Figure VI-5 : Diagramme (G, T) schématique caractérisant la stabilité des phases solides présentées par le $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OOH}$.

Lors d'un refroidissement lent à partir de la phase liquide (ou de la phase C''), la phase B' est cristallisée préférentiellement à la phase A'_h puis se transforme progressivement en cette dernière au cours du temps si l'échantillon est maintenu à température ambiante. Ainsi, les enthalpies libres des phases A'_h et B' doivent être proches en tout cas aux alentours de la température de transition en phase haute température pour permettre lors du refroidissement le passage par l'un ou l'autre des chemins de stabilité.

VI-2-2- Cas des phases solides du C₁₅H₂₉OOH

Pour ce matériau, les phases A'_l, A'_h, B' et D' peuvent être observées. Comme pour le C₁₃H₂₅OOH, la phase A'_l est plus stable que la phase A'_h en dessous de la température de transition A'_l → A'_h qui se situe pour le C₁₅H₂₉OOH vers 295 K.

La phase D' quand à elle, créée uniquement par contrainte mécanique, se retransforme en phase B' avant la transition en phase haute température lorsque les échantillons sont chauffés et n'est plus observée après retour à température ambiante, si les échantillons ne sont pas pressés de nouveau. Même si aucune évolution de la phase D' en fonction du temps n'a jusqu'alors été constatée dans les échantillons soumis à une contrainte mécanique importante, on peut considérer que cette phase solide est métastable par rapport aux phases A' et B' à température ambiante et jusqu'à la fusion du matériau. Il en est de même pour les acides gras plus longs qui présentent également cette phase solide.

Finalement, la stabilité relative entre les phases A'_h et B' nécessite une plus grande attention. Les échantillons de C₁₅H₂₉OOH et de C₁₅H₂₉OOH très pur présentent l'un la phase B' et l'autre la phase A'_h à température ambiante (au dessus de la température de transition A'_l → A'_h) si aucun traitement ne leur est administré. L'étude de l'évolution au cours du temps de ces phases solides ne montre aucune modification (figures VI-6 et VI-7). Aucune preuve de l'apparition de phase A'_h n'est décelée dans les spectres de C₁₅H₂₉OOH (figure VI-6) et inversement aucun indice de formation de phase B' n'est constatée dans ceux de C₁₅H₂₉OOH très pur (figure VI-7). Les mêmes observations ont été effectuées sur des échantillons dissous dans divers solvants et présentant des proportions de phase A'_h et B' plus comparables.

Toutefois, dans le cas du C₁₅H₂₉OOH, la transition A'_h → C'' s'effectue à une température inférieure (de 1 K environ, voir tableau VI-2) à celle de la transition B' → C'', ce qui entraîne que la phase B' est plus stable que la phase A'_h aux alentours de la transition en phase C''.

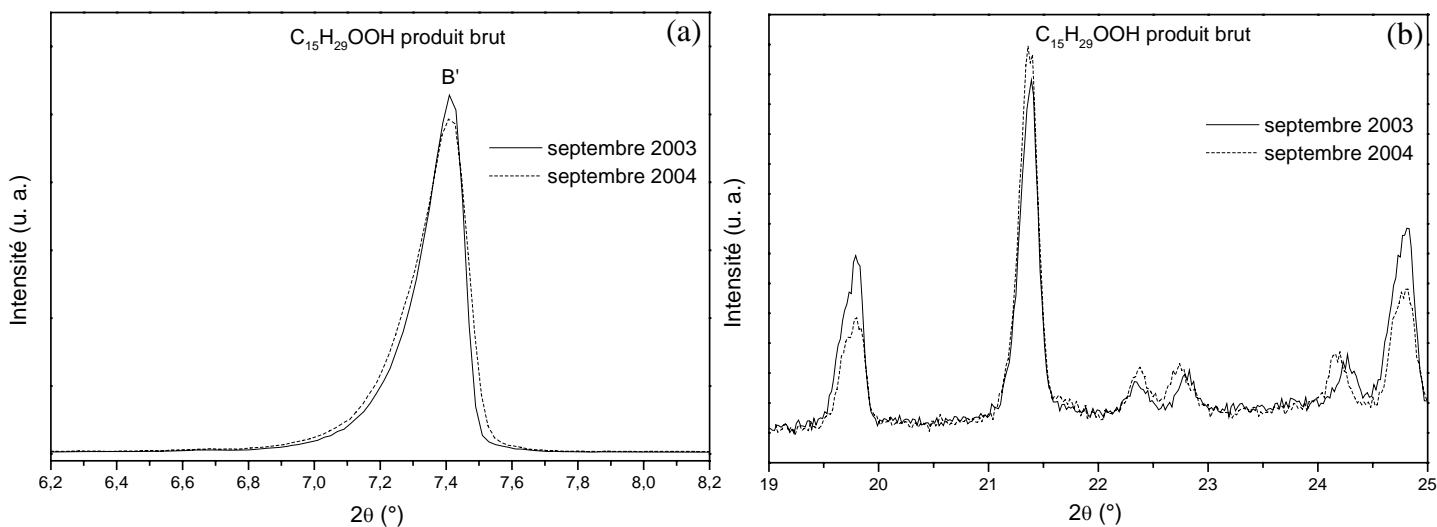


Figure VI-6 : Evolution avec le temps des spectres de diffraction X, obtenus à température ambiante pour des échantillons bruts de $C_{15}H_{29}OOH$, représentés (a) dans le domaine [6.2° - 8.2°] (b) dans le domaine [19° - 25°].

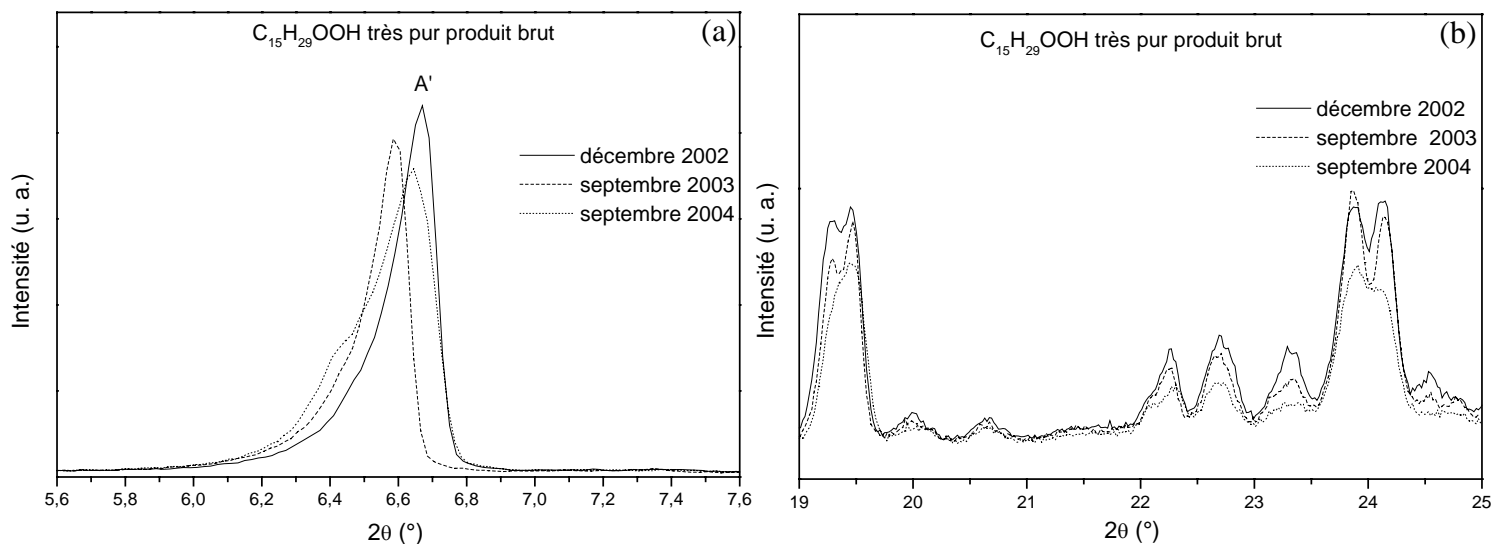


Figure VI-7 : Evolution avec le temps des spectres de diffraction X, obtenus à température ambiante pour des échantillons bruts de $C_{15}H_{29}OOH$ très pur, représentés (a) dans le domaine [5.6° - 7.6°] (b) dans le domaine [19° - 25°].

Ainsi deux schémas de stabilité sont donc possibles pour les phases solides du $C_{15}H_{29}OOH$ (figures VI-8 et VI-9).

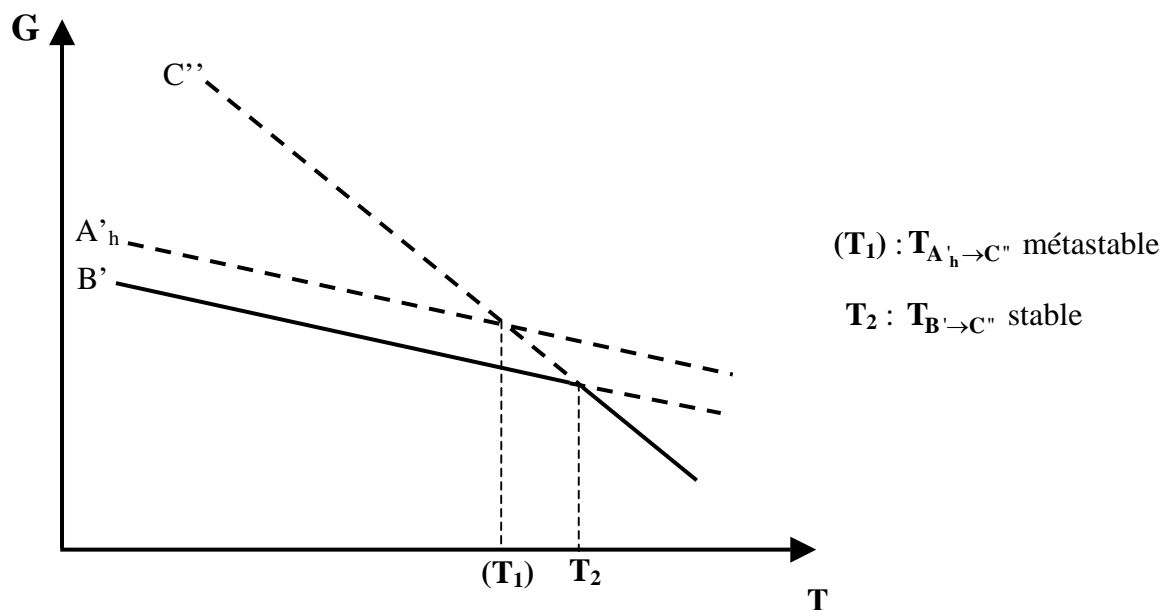


Figure VI-8 : Diagramme (G, T) schématique caractérisant la stabilité des phases solides présentées par le $C_{15}H_{29}OOH$ (cas monotropique).

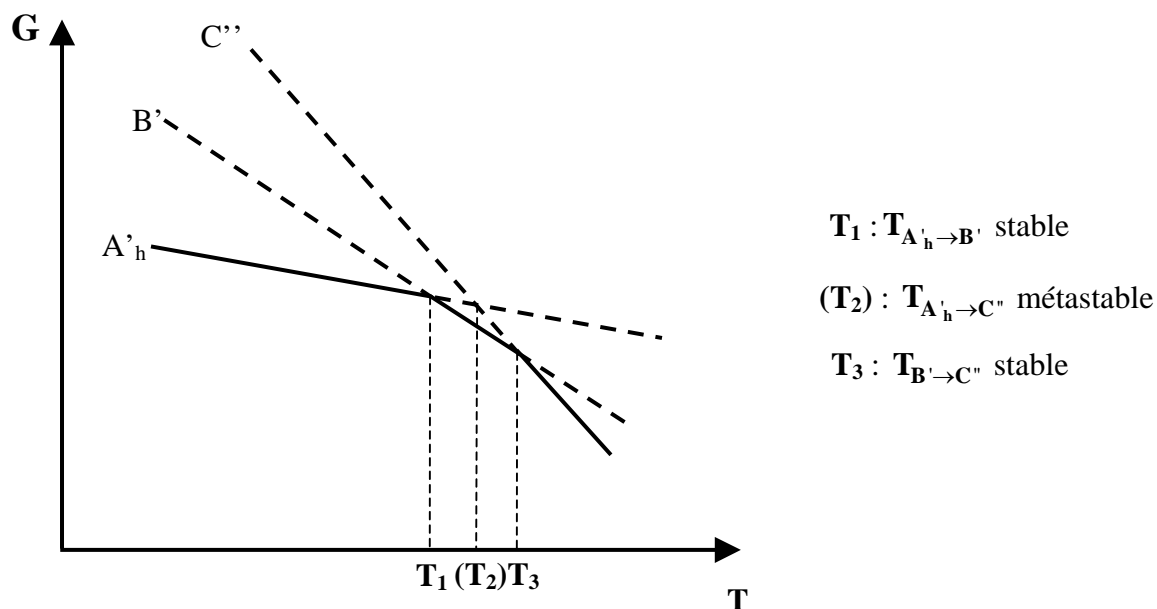


Figure VI-9 : Diagramme (G, T) schématique caractérisant la stabilité des phases solides présentées par le $C_{15}H_{29}OOH$ (cas énantiotropique).

La première alternative est un cas de monotropisme (figure **VI-8**) similaire à celui décrit pour le $C_{13}H_{25}OOH$, mais cette fois-ci la phase B' est plus stable que la phase A'_h de la température ambiante à la température de transition en phase C''. La deuxième possibilité correspond à un cas d'énantiotropisme (figure **VI-9**) avec la phase A'_h étant plus stable à température ambiante jusqu'à une température de transition en phase B', à partir de laquelle cette dernière serait stable jusqu'à la transition en phase C''. Dans l'ensemble des échantillons analysés, la transition A'_h \rightarrow B' n'a jamais été observée, ce qui serait plutôt en faveur de la première hypothèse. Malgré tout, le deuxième schéma de stabilité ne peut tout de même pas être exclu, d'autant plus que certains auteurs ont fait mention de l'existence de cette transition (voir chapitre III). Finalement, quelle que soit la stabilité relative des phases A' et B' à température ambiante, il est au moins certain que la phase B' est plus stable aux alentours de la transition en phase haute température.

VI-2-3- Cas des phases solides des acides gras impairs plus longs

Dans le cas des acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$, la co-existence des phases A' et B' est souvent observée à température ambiante selon les diverses méthodes de préparation des échantillons. Toutefois, la phase B' est dans la plupart des cas, majoritaire et la phase A' n'est jamais obtenue seule. La figure **VI-10** montre la superposition dans le domaine des raies 003 des spectres de diffraction X obtenus à plusieurs dates pour les échantillons de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'éther.

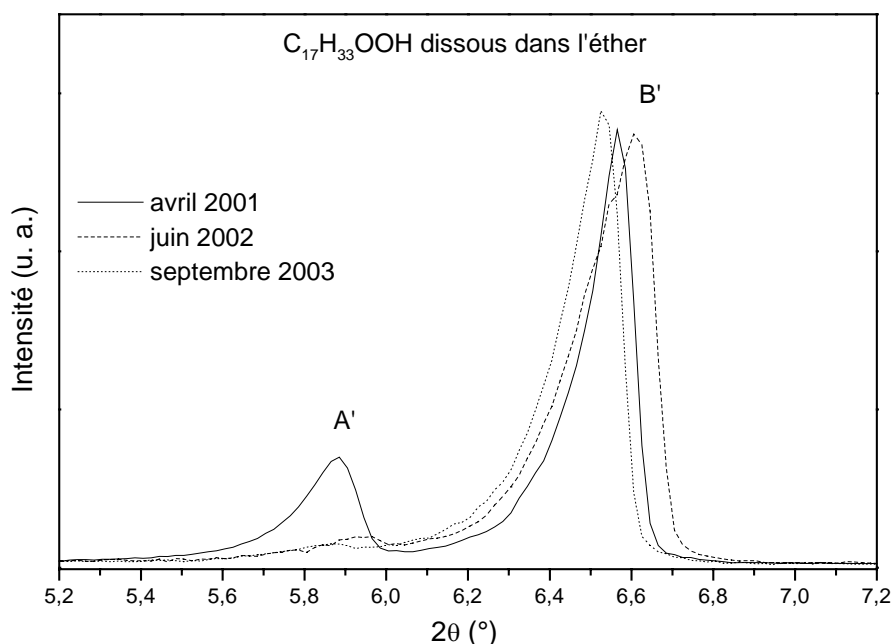


Figure VI-10 : Evolution avec le temps des raies 003 correspondant aux phases solides présentées à température ambiante par des échantillons de $C_{17}H_{33}OOH$ dissous dans l'éther.

Il s'avère que la quantité de phase A' présente après la préparation des échantillons diminue fortement au cours du temps lorsque les échantillons sont maintenus à température ambiante, et est même quasiment nulle dans le cas du spectre enregistré en septembre 2003. Ces résultats indiquent clairement que la phase B' est plus stable à température ambiante.

De plus, la transition A'→C' a été observée à une température inférieure à la transition B'→C' (chapitre IV). Par conséquent, la phase B' est plus stable que la phase A' de la température ambiante jusqu'à la transition en phase C'.

Dans le cas du C₁₉H₃₇OOH, la phase A' n'a pas été observée à température ambiante. Pour le C₂₁H₄₁OOH et le C₂₃H₄₅OOH achetés assez récemment, nous n'avons pas eu le recul nécessaire pour étudier l'évolution du polymorphisme en fonction du temps.

Toutefois, à la vue des résultats obtenus pour le C₁₇H₃₃OOH ainsi que de la cinétique lente de la transformation A'→B' observée par diffraction X pour les échantillons de C₂₃H₄₅OOH dissous dans l'éther, il nous semble tout à fait légitime de supposer que la stabilité relative des phases A' et B' est la même pour ces 4 acides gras.

Finalement, celle-ci est de type monotropique, la phase B' étant plus stable de la température ambiante à la transition en phase C'. La représentation schématique des enthalpies libres en fonction de la température correspond donc à celle exposée en figure **VI-8** pour le C₁₅H₂₉OOH.

VI-2-4- Cas des phases solides du C₁₆H₃₁OOH

Après fusion, nous avons vu que la phase C est maintenue à basse comme à haute température. Les spectres de diffraction X des échantillons en phase C à température ambiante, n'ont montré aucun changement au cours du temps. Les diffractogrammes obtenus sont représentés en figure **VI-11** dans le domaine des raies 003.

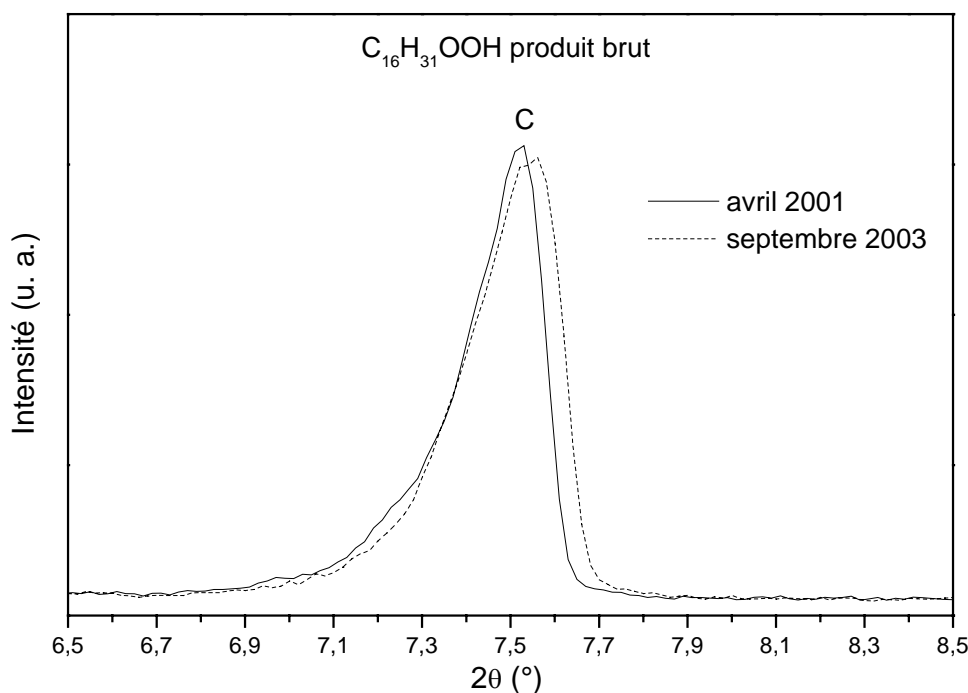


Figure VI-11 : Evolution avec le temps des raies 003 correspondant aux phases solides présentées à température ambiante par des échantillons bruts de $C_{16}H_{31}OOH$.

Néanmoins, il est montré que les échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éther avec évaporation rapide du solvant et dissous dans le chloroforme avec évaporation lente de ce dernier, présentent respectivement les phases E_0 et A_2 (avec une petite quantité de phase C) à température ambiante, chacune d'elle transitant en phase C de manière irréversible en montée de température, avant la fusion. Ainsi, les phases E_0 et A_2 sont plus stables que la phase C en dessous de la température de transition.

L'étude de l'évolution au cours du temps des spectres de diffraction X obtenus à température ambiante pour chacun de ces échantillons a été entreprise. Le but étant d'observer si la transformation de phase E_0 en phase A_2 avait lieu pour les échantillons dissous dans l'éther ou inversement la transformation de phase A_2 en phase E_0 pour les échantillons dissous dans le chloroforme. Les résultats sont montrés en figures **VI-12** et **VI-13**.

Dans les deux cas, aucune modification des spectres de diffraction X n'est mise en évidence et donc aucune conclusion définitive sur la stabilité relative de ces deux phases à température ambiante ne peut être avancée. Dans le cas des échantillons dissous dans le chloroforme (évaporation lente), on note tout de même une diminution de la quantité de phase C en co-existence avec la phase A_2 . Ce comportement confirme bien que la phase A_2 est plus stable que la phase C à température ambiante.

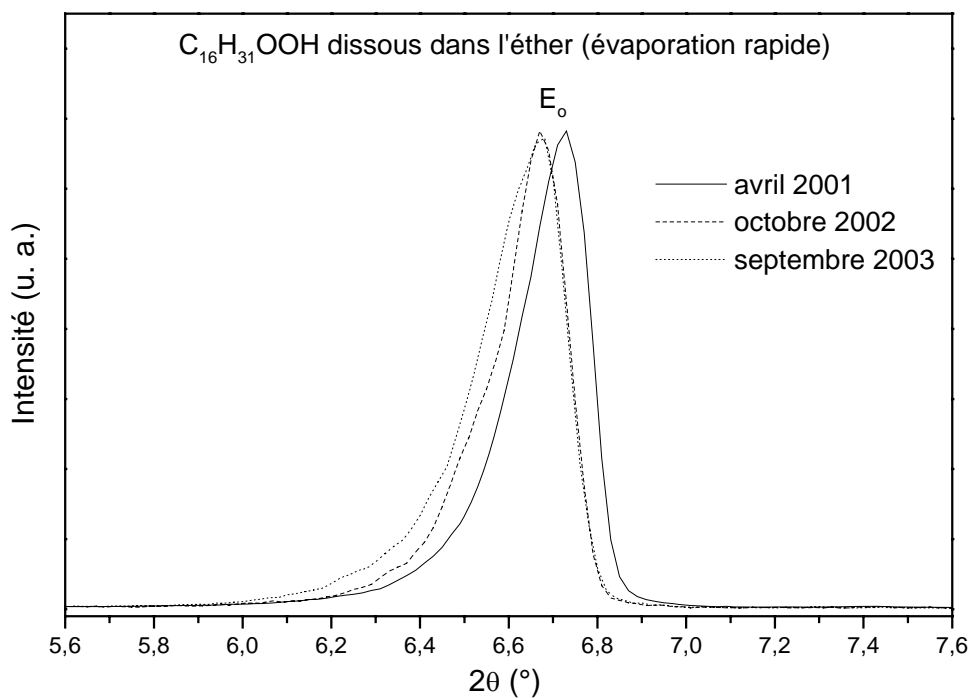


Figure VI-12 : Evolution avec le temps des raies 003 correspondant aux phases solides présentées à température ambiante par des échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans l'éther (évaporation rapide).

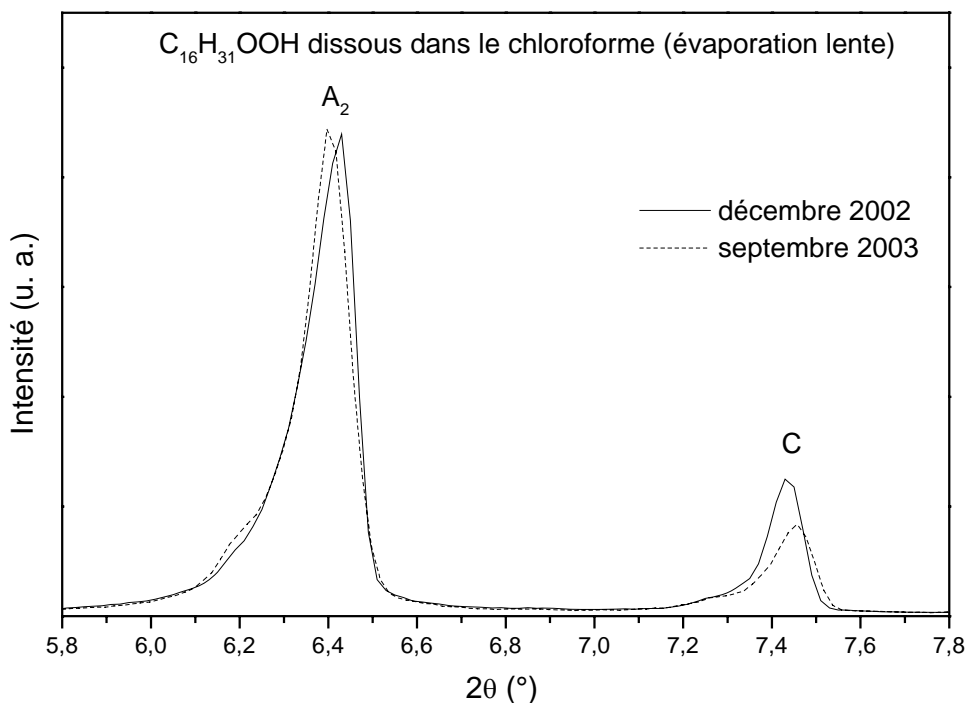


Figure VI-13 : Evolution avec le temps des raies 003 correspondant aux phases solides présentées à température ambiante par des échantillons de $C_{16}H_{31}OOH$ dissous dans le chloroforme (évaporation lente).

Toutefois, on sait que la transition $E_0 \rightarrow C$ a lieu à une température bien plus basse que la transition $A_2 \rightarrow C$ (d'environ 6 K, voir tableau VI-2). Ainsi, la phase A_2 est plus stable que la phase E_0 pour des températures proches de la température de transition en phase C. Cette observation entraîne deux possibilités permettant de rendre compte de la stabilité relative des phases E_0 et A_2 , l'une à caractère monotropique et l'autre de type énantiotropique caractérisée par l'existence d'une transition $E_0 \rightarrow A_2$. Les représentations schématiques de ces deux hypothèses de stabilité sont représentées en figures VI-14 et VI-15.

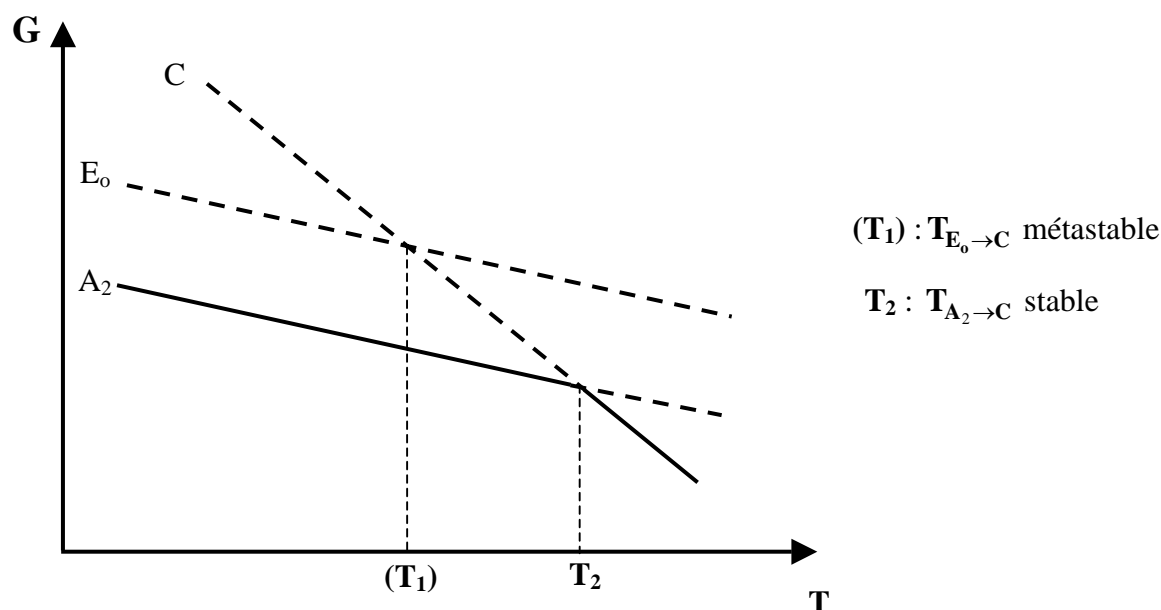


Figure VI-14 : Diagramme (G, T) schématique caractérisant la stabilité des phases solides présentées par le $C_{16}H_{31}OOH$ (cas monotropique).

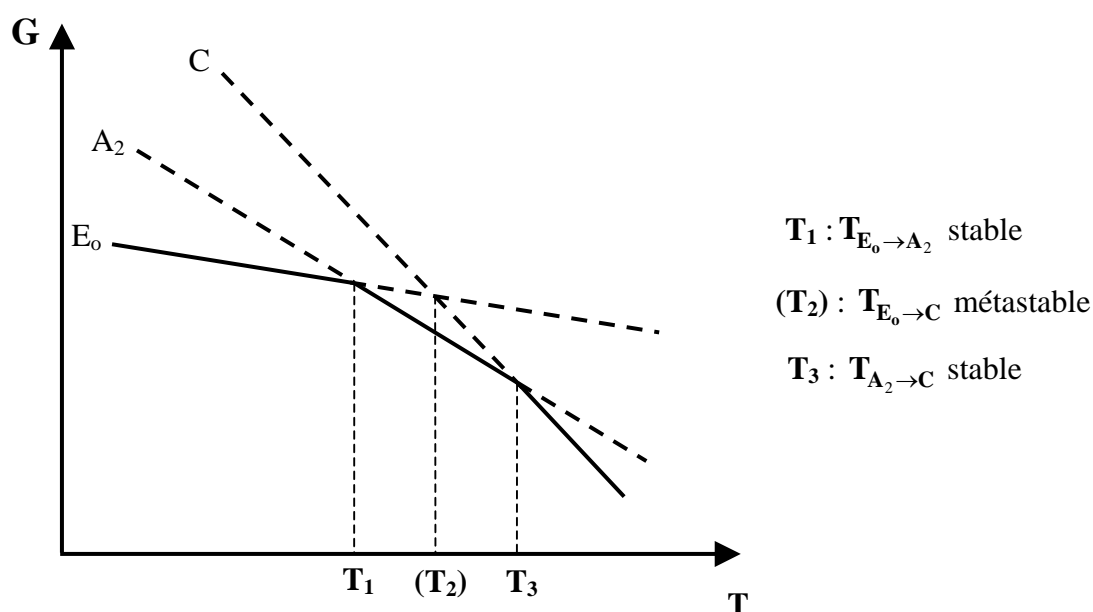


Figure VI-15 : Diagramme (G, T) schématique caractérisant la stabilité des phases solides présentées par le $C_{16}H_{31}OOH$ (cas énantiotropique).

La transition $E_0 \rightarrow A_2$ n'a pas été observée dans le cas des échantillons dissous dans l'éther au cours de nos diverses investigations. Néanmoins, un choix définitif entre les deux possibilités ne peut pas être effectué en toute rigueur. La seule certitude réside dans le fait que la phase A_2 est plus stable que la phase E_0 à des températures proches de la température de transition en phase C.

Pour finir, les séquences polymorphiques impliquant les phases stables, mises en évidence sont représentées à la figure VI-16 pour les sept acides gras. Dans le cas, du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{16}H_{31}OOH$, deux séquences de phases sont données sachant que l'une ou l'autre n'a pu être réfutée lors de l'étude de la stabilité relative des phases. Les flèches simples rendent compte de transitions irréversibles et les flèches bi-directionnelles de transitions réversibles.

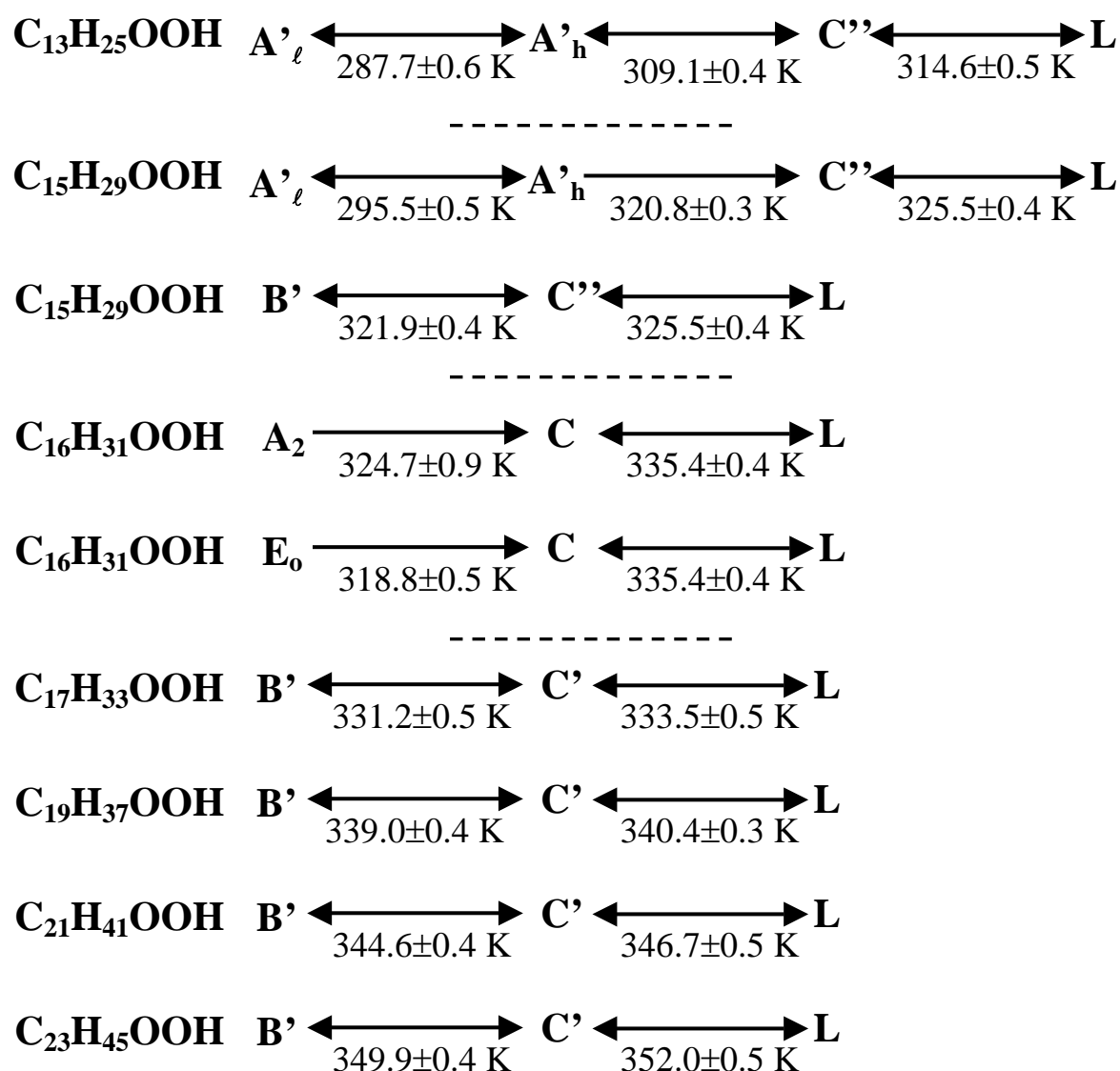


Figure VI-16 : Séquences polymorphiques impliquant les phases stables, mises en évidence pour les sept acides gras.

Conclusion

Le polymorphisme des divers acides gras a été analysé en fonction des divers tests physico-chimiques imposés, nous permettant d'une part de déterminer les séquences polymorphiques observées en montée de température en fonction des méthodes de préparation et d'autre part de statuer sur la stabilité relative des diverses phases solides présentées par les matériaux. Dans le cas des acides gras impairs, les phases C'' pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$, et C' pour les acides gras plus longs ont été mis en évidence à haute température. Ces phases sont stables juste avant la fusion dans un domaine de température qui se rétrécit avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. A température ambiante, les phases A', B' et D' sont observables. Le cas de la phase D' est particulier car elle n'est créée que lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur le matériau. Elle se retransforme rapidement en phase B' lorsque la température est suffisamment élevée. La compétition à température ambiante a en fait lieu pour les phases A' et B'. L'étude de la stabilité relative des phases A' et B' au sein de cette série montre que le $C_{15}H_{29}OOH$ représente une frontière entre deux comportements opposés. En effet, le $C_{13}H_{25}OOH$ présente la phase A' à température ambiante qui transite en phase C'' en montée de température. La phase B' est également observable selon les traitements effectués sur ce matériau, mais est métastable. De l'autre côté, les acides gras impairs du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ présentent la phase B' à température ambiante qui transite en phase C' en montée de température. La phase A' peut être observée toujours en co-existence avec la phase B' selon les méthodes de préparation des échantillons. Elle est métastable et se retransforme en phase B' avec l'augmentation de la température.

Les conclusions sur la stabilité des phases pour le $C_{13}H_{25}OOH$ ainsi que pour les acides gras impairs compris entre le $C_{17}H_{33}OOH$ et le $C_{23}H_{45}OOH$, sont en accord avec celles de Sydow (1955). Dans le cas du $C_{15}H_{29}OOH$, Sydow avait conclu que la phase A' était la plus stable à température ambiante. D'après nos résultats, nous préférons être plus prudent sur la stabilité relative des phases A' et B' pour ce matériau et ne pas donner de réponse définitive sans confirmation par des résultats supplémentaires, notamment l'étude de l'évolution de la proportion relative de ces phases solides sur des temps suffisamment longs (au delà de 4 ans !).

Dans le cas du $C_{16}H_{31}OOH$, il est apparu que les phases E_0 et A_2 peuvent être présentées par des échantillons préparés par dissolution-évaporation. Ces échantillons transitent de manière irréversible en phase C en montée de température. Il s'avère que la phase A_2 est plus stable

que la phase E₀ aux alentours de la température de transition en phase C, mais sans qu'aucune conclusion définitive ne soit donnée pour la stabilité relative de ces deux phases solides à température ambiante. Ces résultats ne contredisent pas les hypothèses de Sydow sur la stabilité des phases dans la série des acides gras pairs, stipulant que la phase A est la phase stable à température ambiante pour les acides gras pairs possédant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 22.

TROISIEME PARTIE

Structures des diverses phases solides

Introduction

Les diverses phases solides rencontrées dans ce travail ont été principalement caractérisées par analyse thermique et diffraction des rayons X dans la deuxième partie. Les conditions d'obtention de chaque phase ont été données et les séquences polymorphiques en fonction de la température ont été établies pour chaque acide.

Cette troisième partie concerne les structures de ces phases solides. Si l'on se réfère aux travaux antérieurs concernant les structures des phases solides d'acides gras saturés, les structures des phases A' de l'acide tridécanoïque et B' de l'acide heptadécanoïque ont été résolues entièrement (voir chapitre I). Dans le cas des phases haute température des impairs, seule la structure de la phase C' de l'acide undécanoïque a été déterminée mais uniquement en 2D. En ce qui concerne l'acide hexadécanoïque, aucune structure n'a encore été publiée.

Alors que ce travail était en cours, Bond a publié un article (A. D. Bond, 2004) dans lequel les structures des phases haute température des acides gras pairs et impairs allant du $C_7H_{13}OOH$ au $C_{15}H_{29}OOH$ ont toutes été résolues à partir de monocristaux. Il a mis en évidence l'existence de la phase C'' pour les acides tridécanoïque et pentadécanoïque dont la structure est différente de la phase C', déjà connue depuis Sydow (1955) et présentée par les acides gras impairs à chaîne plus courte. Nous avons montré dans le chapitre IV, que les acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ présentaient similairement aux acides gras impairs plus courts, la phase C' à haute température. Ainsi, la phase C'' n'est uniquement présente pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$. Ces assertions vont être confirmées par la présentation des structures des phases haute température des acides gras impairs allant du $C_{13}H_{25}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$.

Toutes les structures présentées dans cette partie ont été résolues à partir de diagrammes de poudre, mis à part celle de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$ qui a été déterminée à partir d'un monocristal. Nous avons opté pour cette technique pour plusieurs raisons : d'une part, les tentatives de croissance cristalline réalisées à température ambiante aboutissaient le plus souvent à l'obtention de monocristaux très peu épais (de l'ordre du centième de mm) inappropriés pour la résolution de structure. D'autre part, nous souhaitions avoir accès aux structures des phases haute température des impairs, afin de confirmer définitivement les mailles cristallines obtenues. Sachant que pour les impairs, le domaine d'existence des phases haute température est étroit et tend à rétrécir avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone (il est de 1.4 K pour le $C_{19}H_{37}OOH$) pour des températures de transition assez élevées (d'environ 309 K à 350 K, du $C_{13}H_{25}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$), la résolution des structures de ces

phases solides s'en trouve significativement compliquée, surtout pour les acides gras les plus longs.

Cette partie s'articulera autour de 2 chapitres. Le chapitre VII, concernera les structures des phases basse température dont la maille cristalline a pu être déterminée. Ainsi, la structure de la phase A'_h du C₁₃H₂₅OOH ainsi que celles de la phase B' du C₁₅H₂₉OOH et du C₁₉H₃₇OOH seront présentées et analysées. Les structures déterminées seront comparées entre elles mais également avec celles mentionnées dans la littérature notamment celles des phases A' du C₁₃H₂₅OOH (M. Goto, E. Asada, 1980) et B' du C₁₇H₃₃OOH (M. Goto, E. Asada, 1984). Dans le chapitre VIII, les structures des phases haute température des six acides gras impairs allant du C₁₃H₂₅OOH et le C₂₃H₄₅OOH seront traitées. Ainsi, les structures des phases C' et C'' seront détaillées et comparées entre elles mais également avec celles déterminées par Bond pour les acides gras impairs allant du C₇H₁₃OOH au C₁₅H₂₉OOH.

Chapitre VII

Structures des phases basse température

Chapitre VII

Structures des phases basse température

Dans ce chapitre, les structures de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$ ainsi que celles des phases B' du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{19}H_{37}OOH$ vont être présentées et analysées en détail. Par contre, pour la phase B' du $C_{21}H_{41}OOH$ et du $C_{23}H_{45}OOH$ et la phase E_o du $C_{16}H_{31}OOH$, la résolution de structure n'amène pas à des résultats tout à fait satisfaisants soit au niveau de l'accord entre les spectres de diffraction X calculés et mesurés, soit au niveau des distances inter-moléculaires (possibilité de co-existence de phases dans le cas du $C_{16}H_{31}OOH$). Ces structures ne sont donc pas abordées ici.

Les structures obtenues sont décrites en mettant en évidence l'empilement latéral des chaînes carbonées, ainsi que l'empilement des molécules au niveau des groupes carboxyles et des groupes méthyles. Les énergies totale, coulombienne et de van der Waals déterminées pour chaque structure sont données et analysées afin de rendre compte des interactions responsables de l'empilement des molécules. Les énergies de réseau sont également présentées et comparées aux enthalpies de sublimation calculées à une température standard de 298.15 K (voir chapitre II). Toutes les données structurales et énergétiques fournies vont finalement servir à la comparaison des phases A'_h et B' , souvent observées en co-existence pour les acides gras impairs.

VII-1- Structure de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$

VII-1-1- Présentation de la structure

La phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$ est triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ et contient 2 molécules par maille. La représentation dans le plan (b, c) de la structure obtenue pour cette phase solide est exposée à la figure VII-1 et les spectres calculés et mesurés sont superposés à la figure VII-2.

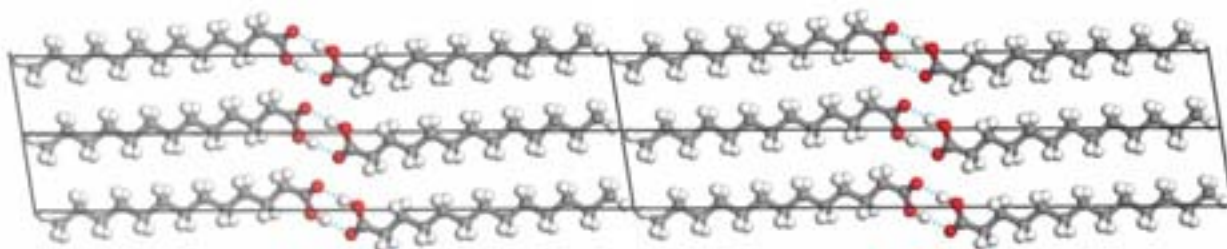


Figure VII-1 : Représentation dans le plan (b, c) de la structure de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$.

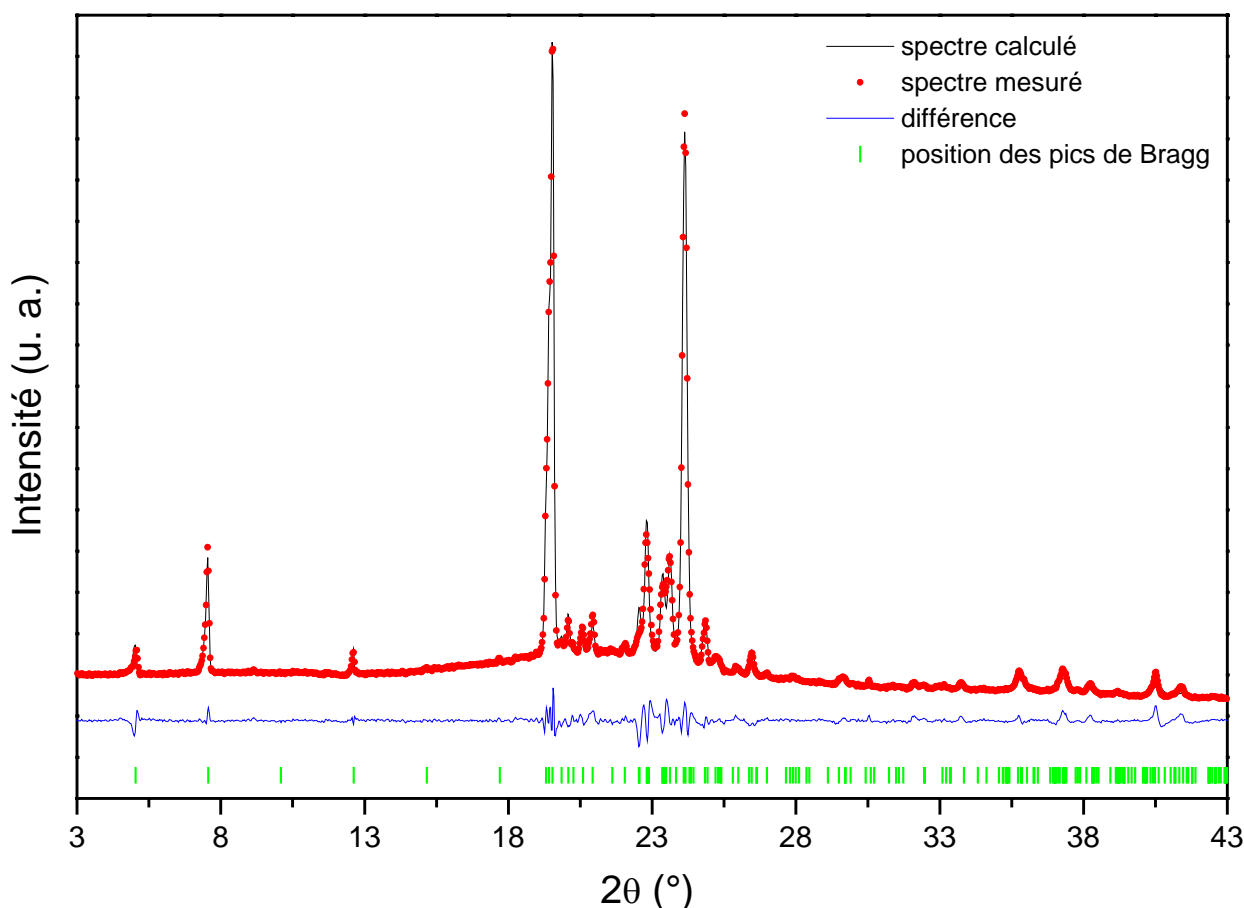


Figure VII-2 : *Superposition des spectres de diffraction X calculé (en noir) et mesuré (en rouge) pour la phase A_h du C₁₃H₂₅OOH. La différence entre les deux (en bleu) et les positions des réflexions calculées (tiret vert) sont indiquées.*

Le facteur d'accord final entre les spectres calculés et mesurés est de 5.6%. Le spectre de diffraction X calculé à partir des positions atomiques et des paramètres de maille reproduit convenablement le spectre expérimental (figure VII-2), en particulier, dans le domaine des pics intenses entre 19° et 25° en 2θ. Dans cette structure en couches, les liaisons hydrogène (en pointillés bleus) s'établissent entre les groupes carboxyles des molécules reliées entre elles par un centre d'inversion.

VII-1-2- Empilement des chaînes carbonées

Les chaînes s'empilent selon la configuration T// décrite préalablement par Vand et *al.* (V. Vand, I. P. Bell, 1951) pour le Trilaurin, et caractérisée par un arrangement parallèle des

chaînes voisines. La figure **VII-3** montre à titre d'illustration la structure de la phase A'_h représentée dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes.

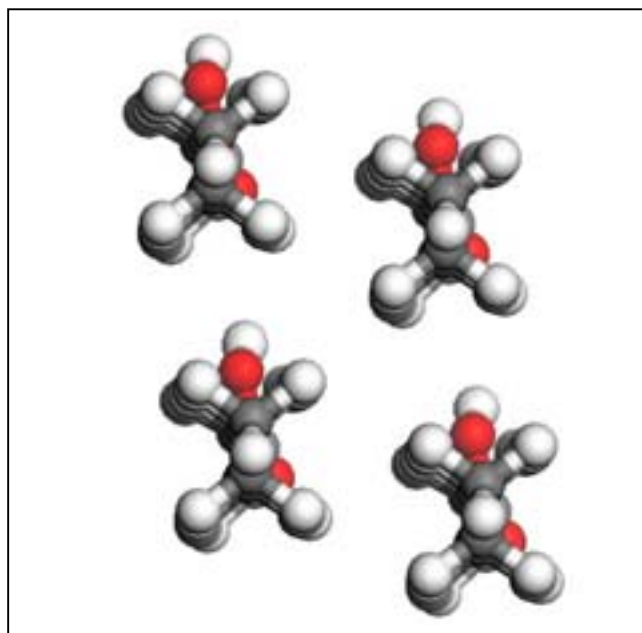


Figure VII-3 : Structure de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$ représentée perpendiculairement à l'axe des chaînes.

L'angle d'inclinaison des chaînes par rapport aux plans des couches est évalué à $107^\circ \pm 1^\circ$. Ainsi, les chaînes s'empilent parallèlement entre elles et presque perpendiculairement au plan des couches. Sydow (E. V. Sydow, 1954) avait estimé que la valeur de l'angle d'inclinaison des chaînes dans la structure de la phase A' du $C_{15}H_{29}OOH$ était comprise entre 109° et 114° , ce qui est proche de notre propre valeur.

VII-1-3- Empilement des groupes carboxyles

La figure **VII-4** montre l'arrangement des molécules au niveau des groupes carboxyles et met donc en évidence l'établissement de la liaison hydrogène.

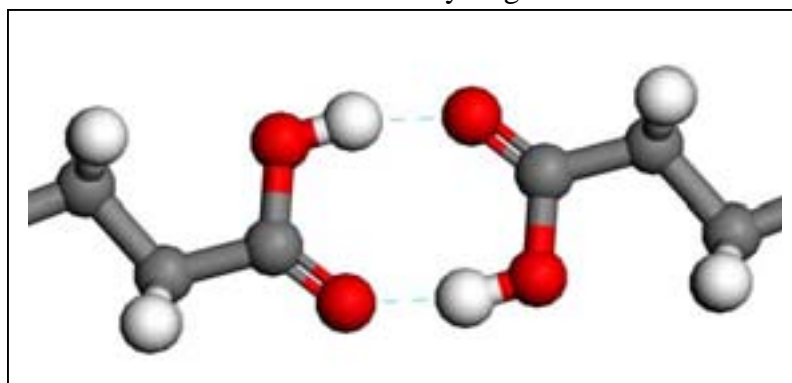


Figure VII-4 : Arrangement au niveau des groupes carboxyles dans le cas de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$.

Les molécules présentent la conformation *trans* des groupes carboxyles. Dans cette conformation, l'atome d'oxygène lié au dernier atome de carbone par une double liaison se trouve dans la continuité du zig-zag formé par les atomes de carbone de la chaîne, alors que dans la conformation *cis*, c'est l'atome d'oxygène lié par une simple liaison qui est dans la continuité du zig-zag. La conformation *trans* est caractérisée par un angle diédral C-C-C=O égal à 180° alors que dans le cas de la conformation *cis* il est égal à 0°. Le tautomérisme *cis-trans* est un phénomène fréquemment observé dans les structures des acides gras. Hayashi et Umemura (S. Hayashi, J. Umemura, 1975) ont montré à partir de mesures par spectroscopie vibrationnelle sur plusieurs acides carboxyliques compris entre le C₃H₅OOH et le C₂₀H₃₉OOH, que les deux conformations pouvaient co-exister au sein d'un même matériau.

En diffraction X, la co-existence des conformations *cis* et *trans* est difficile à vérifier, sachant que la position de l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle n'est en général pas connue avec précision. Dans notre cas où les structures sont déterminées en bloc rigide, nous ne pouvons obtenir que l'une des conformations à la fois. Ainsi, afin de conclure sur la conformation du groupe carboxyle (la plus probable...) présentée par nos échantillons dans les phases solides caractérisées, les structures déterminées à partir de molécules en conformation *cis* et en conformation *trans* seront souvent comparées.

Dans le cas de la "structure *cis*" déterminée pour la phase A'_h du C₁₃H₂₅OOH, un moins bon accord entre spectres calculés et mesurés est atteint (6.2%) par rapport à la "structure *trans*" (5.6%). De plus, les énergies totales sont de -361 kJ mol⁻¹ et -391 kJ mol⁻¹ respectivement pour la "structure *cis*" et la "structure *trans*", ce qui montre que la seconde est plus favorable en énergie que la première. De ces deux résultats, nous avons donc considéré que la conformation *trans* est préférentiellement adoptée dans la phase A'_h du C₁₃H₂₅OOH.

Les données structurales caractérisant la liaison hydrogène, sont regroupées dans le tableau **VII-1** pour les solutions *trans* et *cis* avec celles de Goto et Asada (1980). La distance O...O entre les deux atomes d'oxygène des groupes carboxyles liés par pont hydrogène, l'angle O-H...O formé par les trois atomes impliqués dans la liaison hydrogène ainsi que l'angle de torsion C-C-C=O du groupe carboxyle sont indiqués.

L'angle de torsion obtenu pour la conformation *trans* est de 174° alors que pour la conformation *cis*, il est de 42°. Cette dernière valeur est d'ailleurs assez éloignée de l'angle de torsion idéal pour une conformation *cis* (0°). L'angle de torsion C-C-C=O obtenu par Goto et Asada (1980) pour la structure "monocristal" est de 164°, qui est donc bien en accord avec la conformation *trans* mise en évidence. Dans la structure de Goto et *al.*, la position de l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle n'est pas donnée. Afin de distinguer les deux atomes

d'oxygène nous avons comparé les deux distances C-O du groupe carboxyle, en admettant que la distance la plus courte correspond à la double liaison.

Phase A' _h du C ₁₃ H ₂₅ OOH			
Torsion C-C-C=O (°)	Angle O-H...O (°)	Distance O...O (Å)	référence
172	164	2.61	Ce travail (a)
164	/	2.65	Goto et <i>al.</i> (1980)
42	121	2.72	Ce travail (b)

Tableau VII-1 : Données structurales caractérisant les liaisons hydrogène, déterminées pour la structure de la phase A'_h du C₁₃H₂₅OOH ((a) conformation *trans*, (b) conformation *cis*), accompagnées de celles obtenues par Goto et Asada.

Pour la "structure *trans*", la distance O...O obtenue est en accord avec celle de la structure "monocristal". De plus, L'angle O-H...O mesuré est proche de 180° correspondant à une liaison hydrogène idéale. Ces deux valeurs rendent compte de liaisons hydrogène fortes. Dans le cas de la "structure *cis*", les données structurales obtenues témoignent de liaisons hydrogène plus faibles, avec une distance O...O plus longue et un angle O-H...O très loin de 180°.

VII-1-4- Empilement des groupes méthyles

La figure VII-5 présente l'empilement dans le plan (*a*, *b*) à l'interface des groupes méthyles. Chaque groupe méthyle (0) des molécules appartenant à une couche possède trois groupes méthyles voisins (1), (2) et (3) appartenant aux molécules de la couche suivante. Ces derniers sont déduits de (0) par des centres d'inversion. Les plus courtes distances entre les atomes d'hydrogène de ces groupes méthyles sont rassemblées dans le tableau VII-2.

Les interactions au niveau des groupes méthyles sont de type van der Waals. Toutes les distances données dans le tableau VII-2 sont notamment supérieures à 2.34 Å qui correspond à la somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'hydrogène. Ces mesures montrent également que (0) se situe quasiment à équidistance entre les trois groupes méthyles voisins.

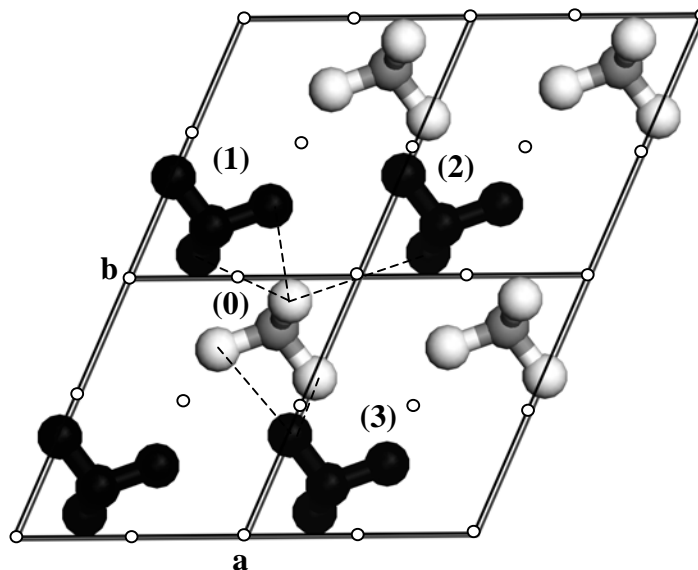


Figure VII-5 : Arrangement au niveau des groupes méthyles dans le cas de la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$.

Distances $H \cdots H$ (Å)					
(0)-(1)		(0)-(2)		(0)-(3)	
2.59	3.30	2.61	3.29	2.79	2.83

Tableau VII-2 : Plus courtes distances $H \cdots H$ mesurées entre groupes méthyles voisins pour la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$.

VII-2- Structures de la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{19}H_{37}OOH$

VII-2-1- Présentation des structures

La structure de la phase B' de l'acide pentadécanoïque a été déterminée à partir d'un spectre de diffraction X de poudre de la même manière que celle de la phase A'_h de l'acide tridécanoïque. La structure de la phase B' de l'acide nonadécanoïque a, quand à elle, été résolue à l'aide d'un monocristal dont les dimensions sont $0.25 \times 0.07 \times 0.01 \text{ mm}^3$. Celui-ci a été obtenu par cristallisation lente après dissolution du matériau dans de l'isooctane.

La phase B' est triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ et contient 4 molécules dans la maille. Elle est constituée de deux molécules indépendantes ayant les plans contenant les chaînes carbonées presque perpendiculaires entre eux. La représentation en trois dimensions de ces deux molécules est montrée à titre d'illustration, à la figure VII-6 pour le $C_{19}H_{37}OOH$.

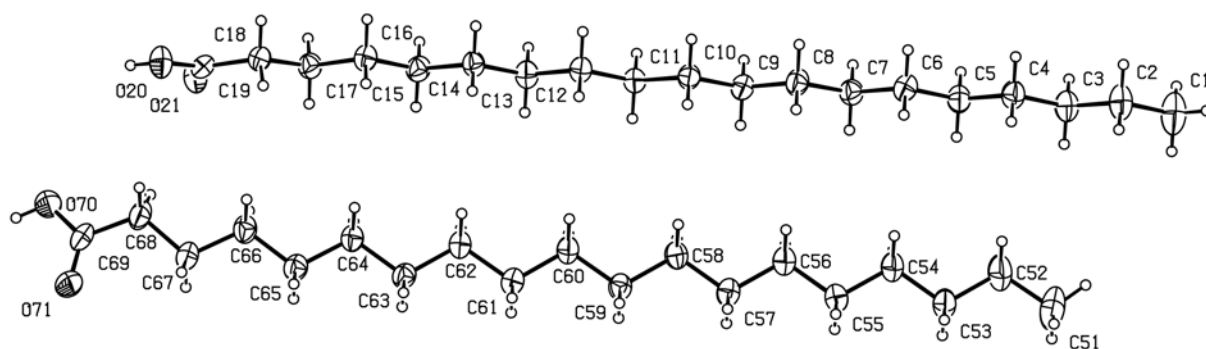


Figure VII-6 : Représentation perspective décrivant les deux molécules indépendantes qui constituent la structure de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$.

Les structures des phases B' du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{19}H_{37}OOH$ sont représentées dans le plan (*b*, *c*) respectivement aux figures VII-7 et VII-8. Les molécules s'organisent sous forme de bi-couches similairement à la phase A'_h du $C_{13}H_{25}OOH$. Des liaisons hydrogène s'établissent entre les groupes carboxyles des molécules déduites l'une de l'autre par un centre de symétrie. L'inclinaison des molécules par rapport à la maille est différente dans les deux cas car la maille cristalline de la structure "monocristal" a été déterminée avec des angles proches de 90° alors que pour les structures "poudre", les angles sont communément déterminés de manière à ce que l'axe des chaînes soit parallèle à l'axe *c*.

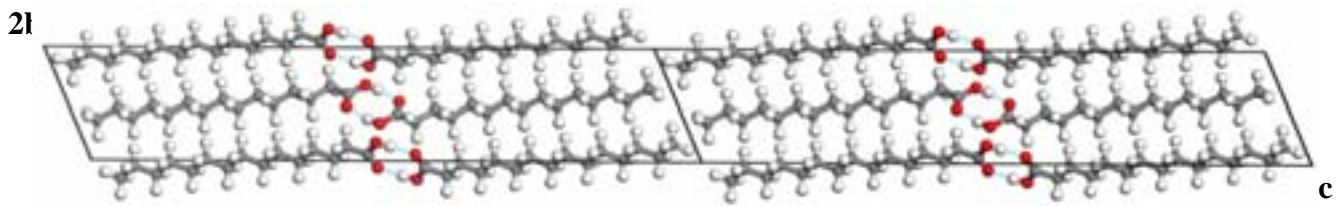


Figure VII-7 : Représentation dans le plan (b, c) de la structure de la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$.

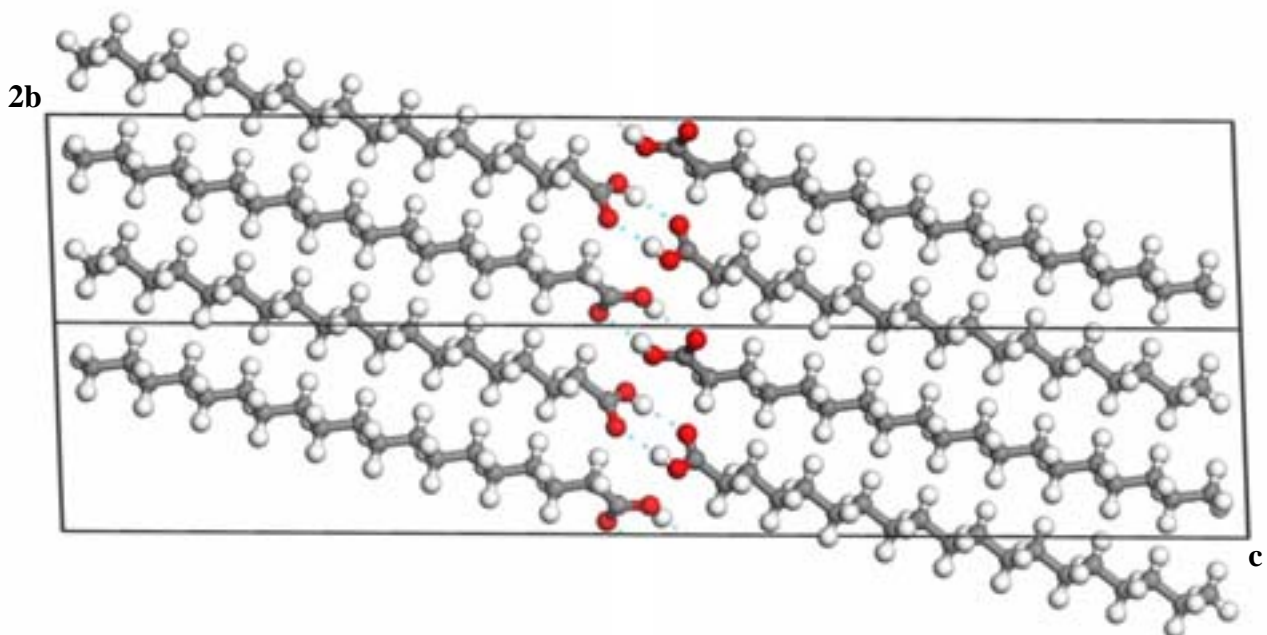


Figure VII-8 : Représentation dans le plan (b, c) de la structure de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$.

Le facteur Rwp atteint pour la structure de la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$ est de 3.6%, décrivant ainsi un très bon accord entre les spectres calculé et observé (figure VII-9).

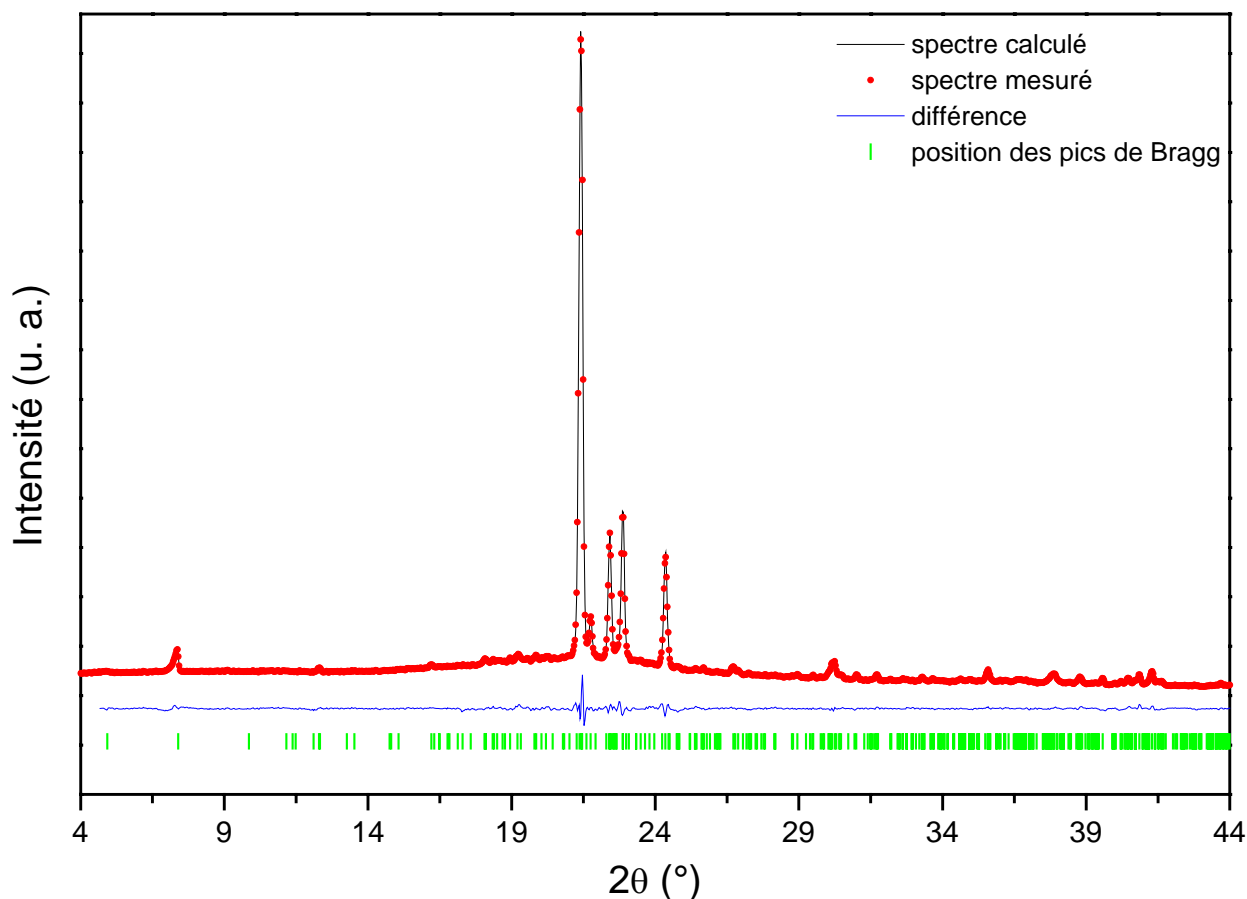


Figure VII-9 : *Superposition des spectres de diffraction X calculé (en noir) et mesuré (en rouge) pour la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$. La différence entre les deux (en bleu) et les positions des réflexions calculées (tirets verts) sont indiquées.*

L'affinement de la structure "monocristal" amène à un accord entre les intensités calculées et mesurées de 8.8%. Le spectre de diffraction X de poudre calculé à partir des positions atomiques de la structure "monocristal" a été comparé au spectre de poudre expérimental et il s'avère que l'accord entre les deux est très mauvais (Rwp=19.7%). En fait, après correction uniquement des orientations préférentielles, l'accord devient largement meilleur (Rwp=7.4%). La superposition des spectres de diffraction X de poudre calculé, après correction des orientations préférentielles et mesuré est exposée à titre d'illustration en figure **VII-10** dans le domaine en 2θ [19°-25°]. Il est à souligner que la présence significative d'orientations préférentielles a beaucoup contribué aux difficultés rencontrées lors des tentatives de résolution de la structure cristalline de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$ à partir du diagramme de poudre.

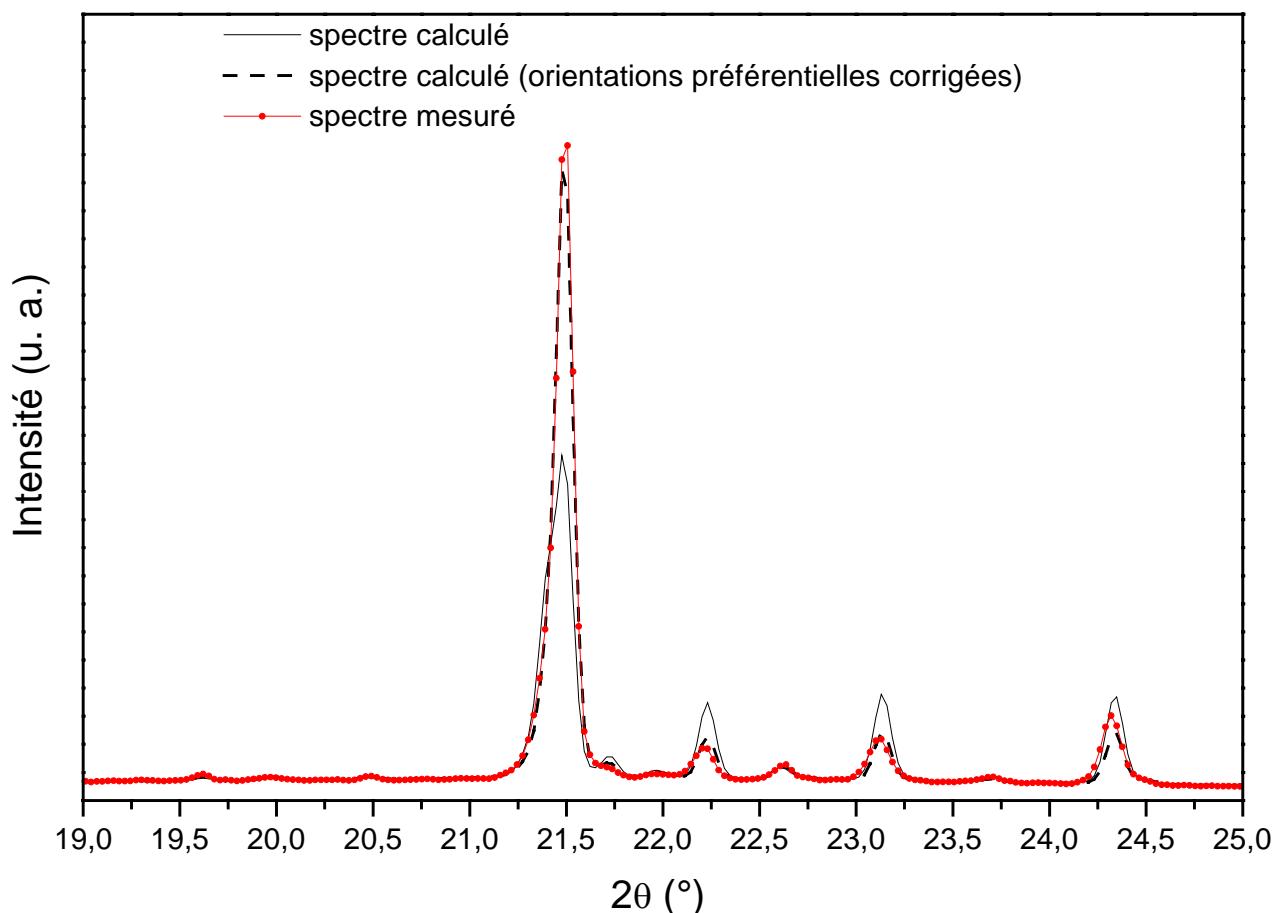


Figure VII-10 : *Superposition des spectres de diffraction X calculé (en noir), calculé après correction des orientations préférentielles (en pointillés) et mesuré (en rouge), pour la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$.*

VII-2-2- Empilement des chaînes carbonées

L'empilement des chaînes dans la phase B' est de type orthorhombique $O\perp$ déterminée pour la première fois par Bunn (C. W. Bunn, 1939). Dans cette configuration, les plans contenant les zig-zag des chaînes voisines sont perpendiculaires deux à deux. Afin d'illustrer ce type d'arrangement, les structures de la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{19}H_{37}OOH$ sont représentées respectivement dans les figures VII-11 et VII-12 perpendiculairement à l'axe des chaînes.

L'inclinaison des chaînes par rapport au plan des couches a été déterminée pour les deux molécules indépendantes dans chaque structure (tableau VII-3). Les angles d'inclinaison des chaînes sont très similaires dans les deux structures, ils sont autour de 120° dans les deux cas avec une légère différence d'inclinaison entre les deux molécules indépendantes. Ces mesures concordent avec les estimations de Sydow (E. V. Sydow, 1954) pour la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$, donnant une valeur comprise entre 119° et 123° . Il apparaît donc que les

molécules sont plus inclinées par rapport aux couches dans le cas de la phase B' que dans celui de la phase A'h, ce qui est bien en accord avec une distance inter-couches plus grande pour la phase A'h.

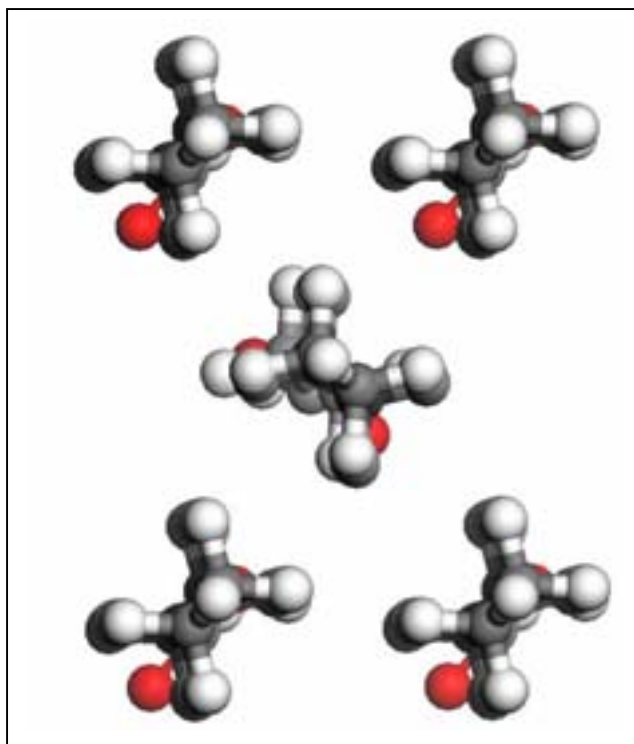


Figure VII-11 : Structure de la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$ représentée perpendiculairement à l'axe des chaînes.

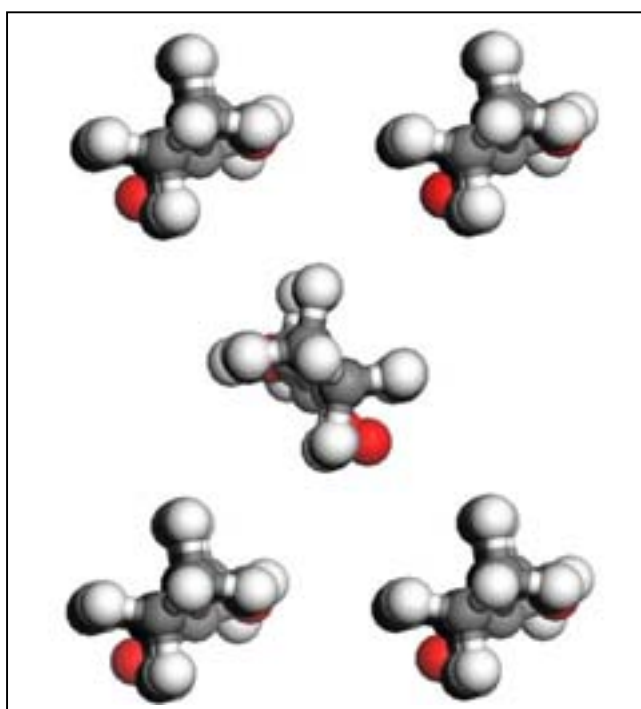


Figure VII-12 : Structure de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$ représentée perpendiculairement à l'axe des chaînes.

angle d'inclinaison des chaînes carbonés (°)		
	Molécule 1	Molécule 2
C ₁₅ H ₂₉ OOH	120 ± 1	123 ± 1
C ₁₉ H ₃₇ OOH	121 ± 1	123 ± 1

Tableau VII-3 : Angle d'inclinaison des chaînes carbonées par rapport au plan des couches dans le cas de la phase B' du C₁₅H₂₉OOH et du C₁₉H₃₇OOH (pour les deux molécules indépendantes).

VII-2-3- Empilement des groupes carboxyles

Les figures VII-13 et VII-14 montrent l'empilement des molécules au niveau des groupes carboxyles pour la phase B' des deux matériaux. La conformation *cis* du groupe carboxyle est mise en évidence pour les deux molécules indépendantes.

Cette conformation est également retrouvée pour la structure de la phase B' du C₁₇H₃₃OOH résolue par Goto et Asada (M. Goto, E. Asada, 1984) à partir d'un monocristal.

Le tableau VII-4 rassemble, les diverses données structurales relatives à l'établissement de la liaison hydrogène (énoncées plus haut) déterminées pour la phase B' de chacun des acides ainsi que celles obtenues par Goto et *al.* pour la structure de la phase B' du C₁₇H₃₃OOH.

Les diverses valeurs obtenues pour les structures du C₁₇H₃₃OOH et du C₁₉H₃₇OOH, toutes deux déterminées à partir de monocristaux, sont très semblables. Les distances O...O de la liaison hydrogène sont similaires pour les structures "monocristal" et "poudre". Elles varient entre 2.58 Å et 2.65 Å et les angles O-H...O de la liaison hydrogène sont proches de 180° pour les deux molécules indépendantes. Ces résultats témoignent de liaisons hydrogène fortes.

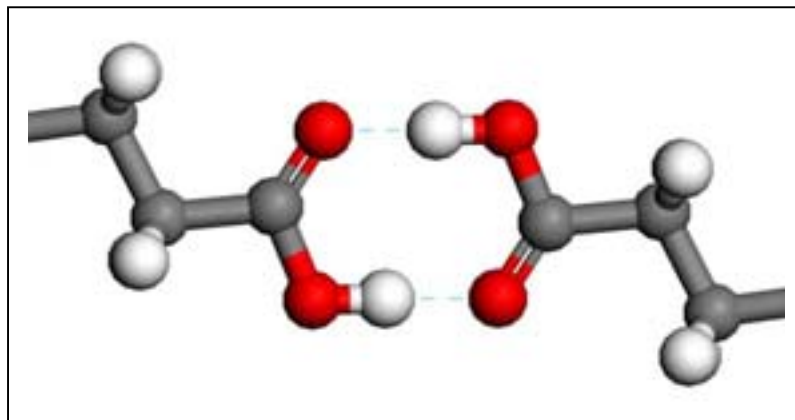


Figure VII-13 : Arrangement au niveau des groupes carboxyles dans le cas de la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$.

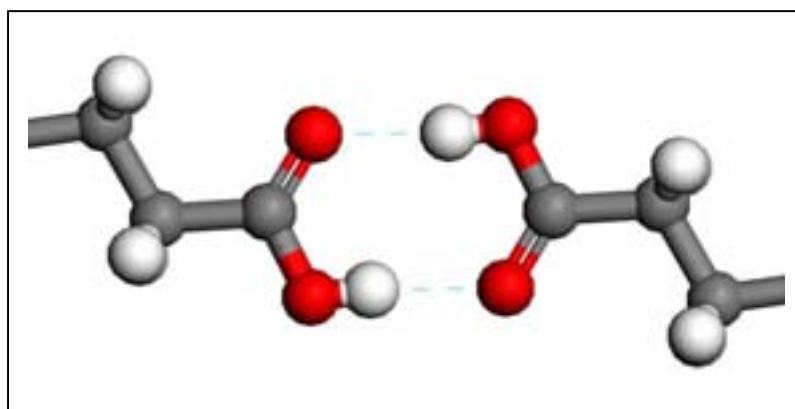


Figure VII-14 : Arrangement au niveau des groupes carboxyles dans le cas de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$.

Phase B'					
		Torsion C-C-C=O (°)	Angle O-H...O (°)	Distance O...O (Å)	référence
$C_{15}H_{29}OOH$	Molécule 1	1	173	2.63	Ce travail
	Molécule 2	5	163	2.58	
$C_{19}H_{37}OOH$	Molécule 1	2	174	2.65	Ce travail
	Molécule 2	20	164	2.65	
$C_{17}H_{33}OOH$	Molécule 1	1	/	2.64	Goto et al. (1984)
	Molécule 2	19	/	2.62	

Tableau VII-4 : Données structurales caractérisant les liaisons hydrogène, déterminées pour les structures de la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{19}H_{37}OOH$, ainsi que celles obtenues par Goto et al. pour la phase B' du $C_{17}H_{33}OOH$.

VII-2-4- Empilement des groupes méthyles

La figure VII-15 montre l'arrangement dans le plan (a , b) à l'interface des groupes méthyles pour la structure de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$. Pour chaque molécule indépendante, les groupes méthyles ((1) ou (2)) d'une couche sont entourés de trois groupes méthyles voisins appartenant à la couche de molécules située au dessus (représentés en noir sur la figure). (1) par exemple, interagit avec son homologue (1') par un centre de symétrie ainsi qu'avec celui de la molécule (2) (noté (2')) et également avec le groupe méthyle image de ce dernier par une translation d'une maille selon le vecteur a (noté (2'')). Symétriquement, (2) a pour proches voisins (2'), (1') et (1''). Les plus courtes distances entre les atomes d'hydrogène des groupes méthyles voisins sont données dans le tableau VII-5.

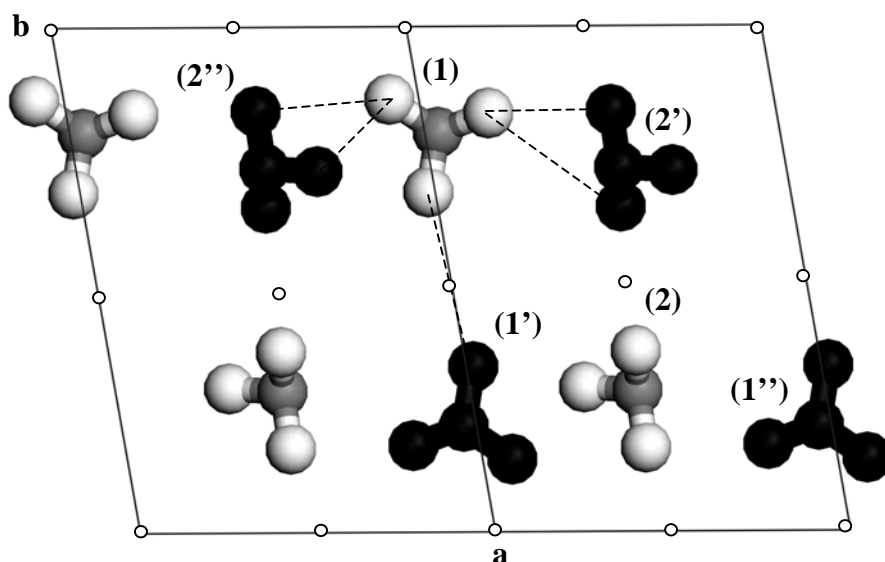


Figure VII-15 : Arrangement au niveau des groupes méthyles dans le cas de la phase B' du $C_{19}H_{37}OOH$.

	Distances H...H (Å)					
	(1)-(1')	(1)-(2')	(1)-(2'')	(2)-(2')	(2)-(1')	(2)-(1'')
$C_{15}H_{29}OOH$	2.37	2.68	2.86	2.55	3.00	3.01
$C_{19}H_{33}OOH$	2.81	2.89	3.01	2.86	3.06	3.30

Tableau VII-5 : Plus courtes distances H...H mesurées entre groupes méthyles voisins pour la phase B' du $C_{15}H_{29}OOH$ et du $C_{19}H_{37}OOH$.

Les distances mesurées dans le cas de la structure "monocristal" varient peu et se situent toutes entre 2.81 Å et 3.30 Å. Par contre, dans le cas du C₁₅H₂₉OOH, les valeurs sont beaucoup plus disparates et on observe même que la plus courte des distances mesurées est de 2.36 Å, ce qui est très limite en tenant compte des rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène. Ceci montre bien les limitations de la détermination de structure sur poudre par rapport à la résolution sur monocristal, qui est encore plus marquée pour ce type de structure constituée de deux molécules indépendantes, impliquant donc un plus grand nombre de paramètres à affiner par rapport au nombre limité de réflexions du spectre expérimental.

VII-3- Comparaison des structures des phases A'_h et B'

Les phases A'_h et B' ont souvent été observées en co-existence au sein d'un même échantillon. De plus, il a été montré au chapitre VI que la stabilité relative de ces phases évolue en fonction de la longueur de la chaîne pour les acides gras impairs allant du C₁₃H₂₅OOH au C₂₃H₄₅OOH. Il est donc intéressant de comparer les structures obtenues pour ces phases solides.

VII-3-1- Bilan énergétique

Le tableau VII-6 regroupe les données énergétiques déterminées à partir des trois structures présentées (énergie totale, énergie coulombienne, énergie de van der Waals, énergie de réseau) ainsi que les enthalpies de sublimation calculées. Nous ne donnerons pas ici, ainsi que dans le reste du manuscrit, de valeurs pour l'énergie intramoléculaire qui contribue également à l'énergie totale mais qui n'entre pas en jeu dans l'arrangement des molécules entre elles.

	Phase	Energie totale (kJ mol ⁻¹)	Energie coulombienne (kJ mol ⁻¹)	Energie de van der Waals (kJ mol ⁻¹)	Energie de réseau (kJ mol ⁻¹)	Enthalpie de sublimation (kJ mol ⁻¹)
C ₁₃ H ₂₅ OOH	A' _h	-391 ± 7	-162 ± 3	-78 ± 1	-130 ± 7	146 ± 1
C ₁₅ H ₂₉ OOH	B'	-437 ± 2	-159 ± 1	-106 ± 1	-153 ± 2	163 ± 2
C ₁₉ H ₃₇ OOH	B'	-521 ± 2	-156 ± 1	-139 ± 1	-187 ± 2	198 ± 1

Tableau VII-6 : Données énergétiques déterminées pour les structures des phases A'_h du C₁₃H₂₅OOH et B' du C₁₅H₂₉OOH et du C₁₉H₃₇OOH.

Les valeurs de l'énergie coulombienne sont très proches pour les trois acides. La liaison hydrogène étant à fort caractère électrostatique et sachant qu'aucune autre interaction de type coulombienne n'est mise en évidence pour les acides gras, on peut donc considérer que l'énergie coulombienne rend compte de l'énergie potentielle de la liaison hydrogène. Ainsi, la liaison hydrogène s'établit de manière similaire pour les phases A'_h et B'. De plus, l'énergie du pont hydrogène est dans chaque cas supérieure à l'énergie de van der Waals, ce qui montre que les liaisons hydrogène jouent un rôle majeur dans la cohésion des structures des phases A'_h et B'.

Toutefois avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, le nombre d'interactions entre paires d'atomes voisins augmente, ce qui se traduit par un accroissement de l'énergie des interactions de van der Waals du C₁₃H₂₅OOH au C₁₉H₃₇OOH. Pour ce dernier acide, les énergies des deux contributions sont même très voisines. L'augmentation de l'énergie de van der Waals est assez constante indépendamment des phases A'_h ou B'. Les interactions de van der Waals sont en grande partie responsables de l'empilement des chaînes et des groupes méthyles sachant que l'effet des liaisons hydrogène est de moins en moins ressenti, plus les atomes sont éloignés des groupes carboxyles.

Les énergies de réseau et les enthalpies de sublimation sont assez proches (au signe près) pour les trois structures résolues.

VII-3-2- Bilan structural

L'arrangement des groupes carboxyles est similaire pour les phases A'_h et B'. Les distances O...O et l'angle O-H...O caractérisant les liaisons hydrogène sont proches pour les phases A'_h et B' (tableaux VII-1 et VII-4) et témoignent dans les deux cas de liaisons hydrogène fortes. Néanmoins la conformation des groupes carboxyles est différente, elle est de type *trans* pour la phase A'_h et de type *cis* pour la phase B'.

De plus, l'empilement des chaînes diffère entre les deux phases solides. En effet, l'empilement des chaînes est de type triclinique T// pour A'_h, et de type orthorhombique O⊥ pour B'. Ce dernier type d'empilement implique l'existence pour la phase B', de deux molécules indépendantes, chacune d'elle donnant un homologue par un centre d'inversion amenant ainsi à un Z=4 pour la phase B' contre un Z=2 dans le cas de la phase A'_h.

En conséquence, l'arrangement des groupes méthyles diffère également entre les deux phases solides puisque les interactions entre les groupes méthyles engagent les deux molécules indépendantes ainsi que leurs homologues dans le cas de la phase B' alors qu'elles impliquent uniquement les deux molécules homologues pour la phase A'_h.

Ces constatations énergétiques et structurales nous permettent de comprendre pourquoi en variant la longueur de la chaîne carbonée l'une ou l'autre des phases solides est plus stable à température ambiante. En effet, si l'on modifie le nombre d'atomes de carbone, nous avons bien vu que les interactions de van der Waals sont plus ou moins fortes. De plus, ces interactions influent majoritairement sur l'empilement des chaînes carbonées et des groupes méthyles, là où résident précisément les principales différences entre les phases A'_h et B'. Ainsi, on peut supposer que l'un ou l'autre des deux arrangements structuraux est favorisé selon l'importance des forces de van der Waals. En l'occurrence, d'après les résultats obtenus au chapitre VI, pour des longueurs de chaîne inférieures ou égales à 13 (forces de van der Waals plus faibles), la phase A'_h est plus stable à température ambiante, alors que pour des longueurs de chaîne strictement supérieures à 15 (forces de van der Waals plus fortes), c'est la phase B' qui est la plus stable. Dans le cas du C₁₅H₂₉OOH, pour lequel nous n'avons pas pu statuer sur la stabilité relative des phases A'_h et B', l'énergie des forces de van der Waals doit être très proche pour les deux phases solides.

Chapitre VIII

Structures des phases haute température

Chapitre VIII

Structures des phases haute température

Les structures des phases C' et C'' des acides gras impairs compris entre l'acide tridécanoïque et l'acide tricosanoïque, sont essentiellement examinées au cours de ce chapitre. La structure de la phase C de l'acide hexadécanoïque n'est pas abordée ici, elle sera présentée dans la thèse d'E. Moreno.

De la même manière que pour les phases basse température, l'empilement des chaînes, ainsi que l'arrangement des molécules au niveau des groupes carboxyles et des groupes méthyles sont étudiés systématiquement pour les phases C' et C''. Les données énergétiques déterminées pour les structures de ces phases solides sont également présentées et analysées.

Les résultats structuraux et énergétiques obtenus dans ce travail ainsi que ceux déterminés à partir des structures résolues par Bond (2004) pour les phases haute température des acides gras impairs allant du C₇H₁₃OOH au C₁₅H₂₉OOH, sont combinés afin de comparer l'empilement des molécules dans les phases C' et C''.

Finalement, les effets de l'agitation thermique sur les structures des phases haute température sont abordés afin de comprendre leur influence sur l'organisation des molécules

VIII-1- Structures de la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH

VIII-1-1- Présentation des structures

La phase C'' est monoclinique de groupe d'espace A2/a et contient 8 molécules dans la maille. Les figures VIII-1 et VIII-2 exposent respectivement les représentations dans le plan (*a*, *c*) des structures de la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH.

On retrouve un arrangement en bi-couches similaire aux phases basse température, avec les liaisons hydrogène (en pointillés bleus) qui se forment entre les groupes carboxyles des molécules déduites les unes des autres par des centres de symétrie.

Les facteurs d'accord obtenus sont de 4.1% et 4.7% respectivement pour le C₁₃H₂₅OOH et le C₁₅H₂₉OOH, ce qui rend compte d'une bonne reproduction des intensités observées par les structures déterminées. La superposition des spectres calculé et expérimental de la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH est exposée à titre d'illustration à la figure VIII-3.

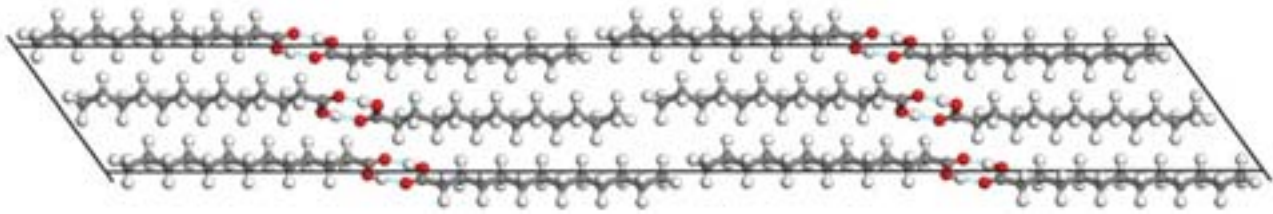


Figure VIII-1 : Représentation dans le plan (a, c) de la structure de la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$.

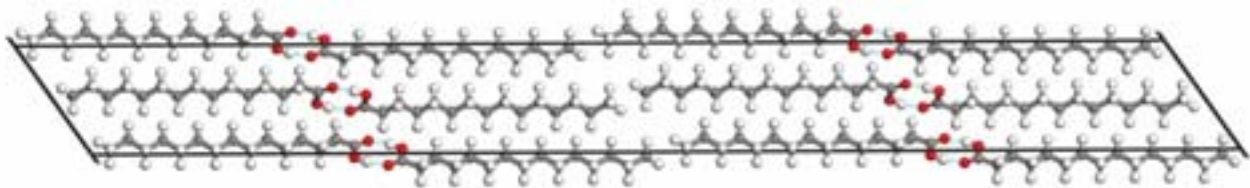


Figure VIII-2 : Représentation dans le plan (a, c) de la structure de la phase C'' du $C_{15}H_{29}OOH$.

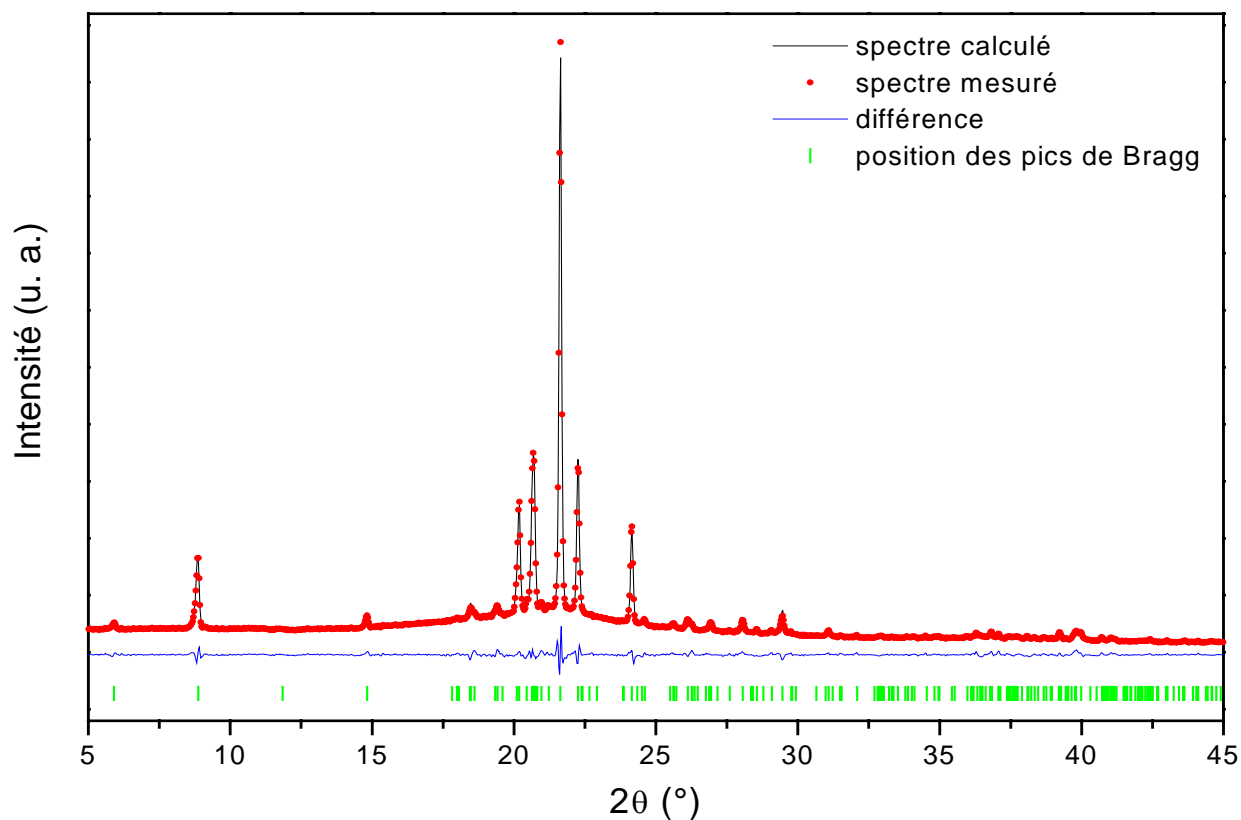


Figure VIII-3 : Superposition des spectres de diffraction X calculé (en noir) et mesuré (en rouge) pour la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$. La différence entre les deux (en bleu) et les positions des réflexions calculées (tirets verts) sont indiquées.

VIII-1-2- Empilement des chaînes carbonées

L'arrangement latéral des chaînes carbonées est de type orthorhombique $O\perp$. Les projections des structures de la phase C'' dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes (figures VIII-4 et VIII-5) montrent clairement que les plans contenant les chaînes zig-zag des molécules adjacentes sont perpendiculaires deux à deux.

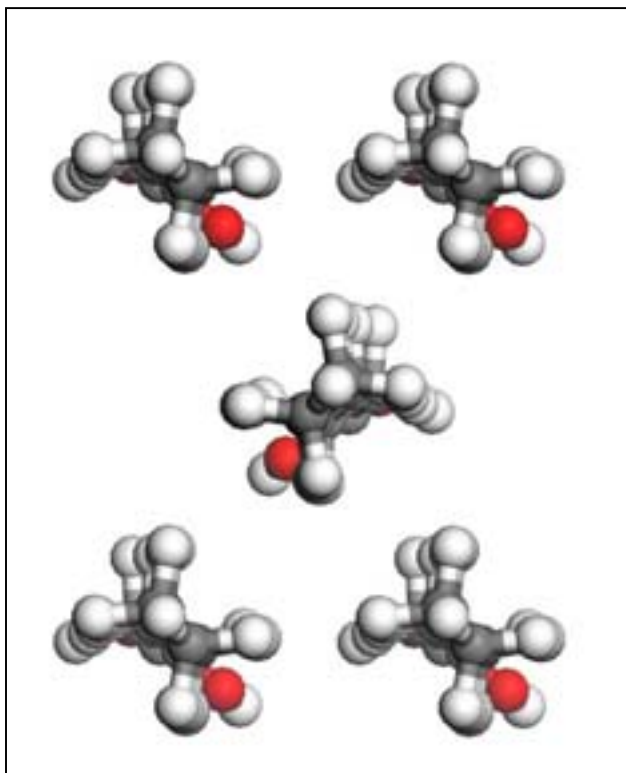


Figure VIII-4 : Structure de la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$ représentée perpendiculairement à l'axe des chaînes.

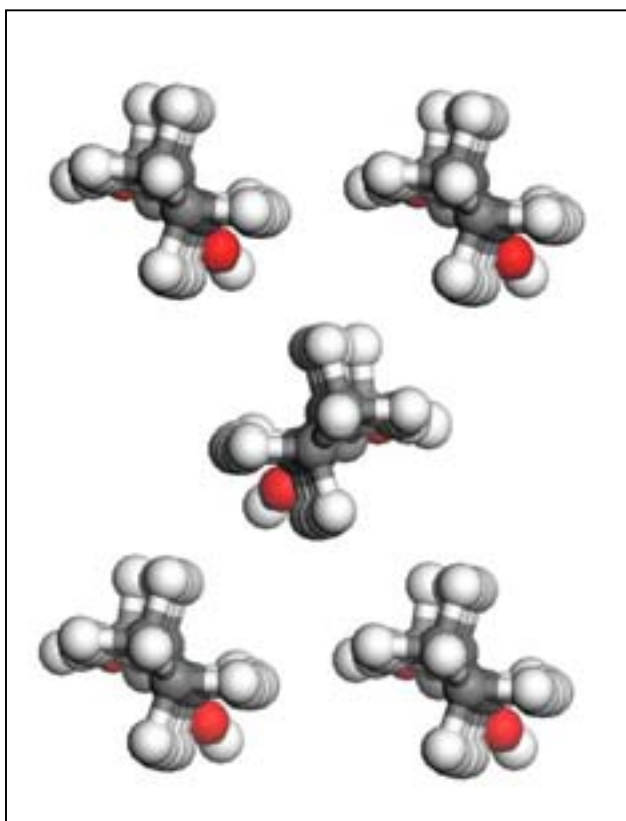


Figure VIII-5 : Structure de la phase C'' du $C_{15}H_{29}OOH$ représentée perpendiculairement à l'axe des chaînes.

L'angle d'inclinaison des chaînes carbonées par rapport aux plans des couches est de $126^\circ \pm 1^\circ$ pour la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$ et de $125^\circ \pm 1^\circ$ pour celle du $C_{15}H_{29}OOH$. Les molécules sont plus inclinées dans la phase C'' que dans les phases basse température. Ceci est en accord avec une distance inter-couches plus petite de la phase C'' par rapport à celle des phases A'_h ou B'.

VIII-1-3- Empilement des groupes carboxyles

Les figures VIII-6 et VIII-7 montrent l'arrangement des molécules au niveau des groupes carboxyles. Ce dernier rend compte de l'établissement des liaisons hydrogène entre les deux molécules de chaque dimère.

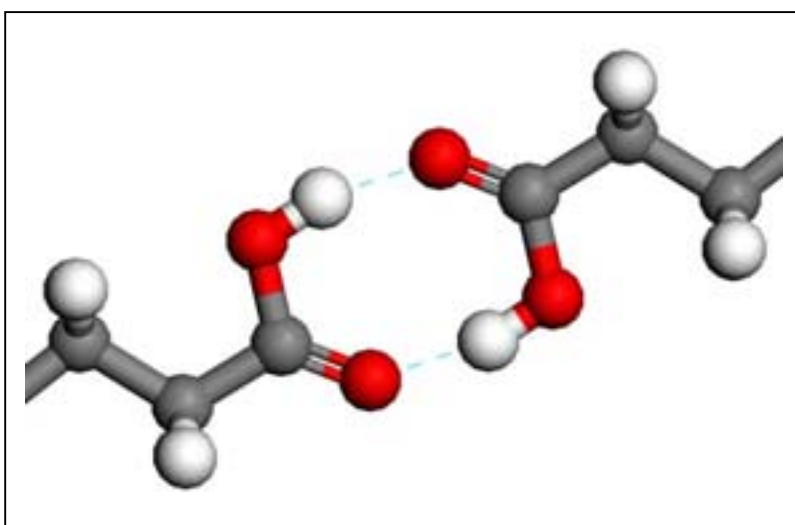


Figure VIII-6 : Arrangement au niveau des groupes carboxyles dans le cas de la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$.

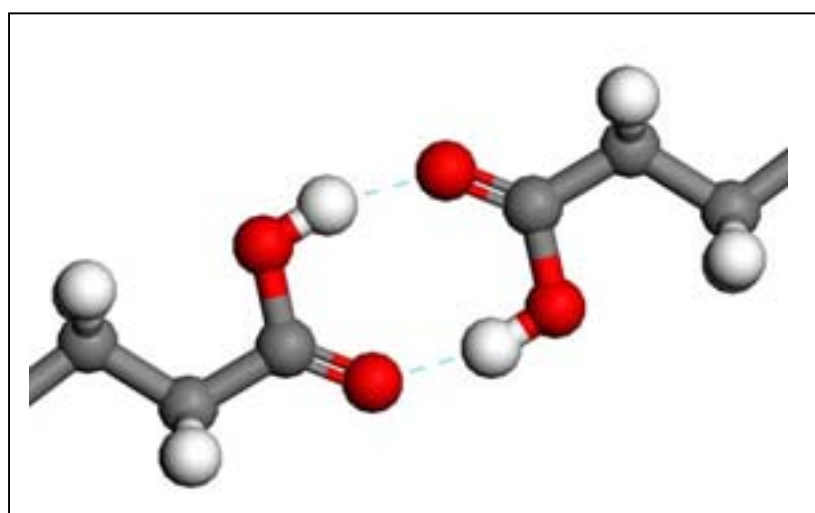


Figure VIII-7 : Arrangement au niveau des groupes carboxyles dans le cas de la phase C'' du $C_{15}H_{29}OOH$.

Les deux structures présentent la conformation *trans* du groupe carboxyle avec l'oxygène lié par une double liaison à l'atome de carbone étant situé dans la continuité du zig-zag formé par les atomes de carbone de la chaîne aliphatique. Les structures de la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH déterminées par Bond, présentent la conformation *cis* du groupe carboxyle. Néanmoins, les distances C-O et C=O sont très proches (1.291 (5) Å et 1.233 (5) Å pour le C₁₃H₂₅OOH ; 1.280 (6) Å et 1.237 (7) Å pour le C₁₅H₂₉OOH), ce qui laisse assez légitimement supposer à la possibilité d'une co-existence des deux conformations.

Dans notre cas, les solutions de structure adoptant la conformation *cis* des groupes carboxyles sont toujours moins bonnes que les structures avec la conformation *trans*, du point de vue énergétique comme du point de vue du facteur d'accord Rwp. Néanmoins, l'ambiguïté sur la présence des conformations *cis* ou *trans* est bien réelle, car les valeurs obtenues pour les "structures *cis*" sont assez proches de celles obtenues pour les "structures *trans*".

Le tableau **VIII-1** regroupe les données structurales caractérisant la liaison hydrogène (torsion C-C-C=O, angle O-H...O et longueur O...O) déterminées pour les structures de la phase C'' des deux acides gras dans ce travail et celui de Bond. Les angles de torsion obtenus pour nos solutions de structures sont proches de 180° pour les deux structures (conformation *trans*) alors qu'elles se situent autour de 0° pour les structures déterminées par Bond (conformation *cis*).

Phase C''				
	Torsion C-C-C=O (°)	Angle O-H...O (°)	Distance O...O (Å)	référence
C ₁₃ H ₂₅ OOH	178	165	2.54	Ce travail
	0.5	177	2.63	Bond (2004)
C ₁₅ H ₂₉ OOH	176	164	2.55	Ce travail
	0.6	156	2.63	Bond (2004)

Tableau VIII-1: Données structurales caractérisant les liaisons hydrogène, déterminées pour les structures de la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH, dans ce travail ainsi que celui de Bond.

Les distances O...O obtenues dans ce travail sont plus courtes que celles données par Bond. Toutefois, il est important de rappeler que nos structures sont le résultat d'un compromis entre accord des spectres de diffraction X calculés et mesurés, et minimisation d'énergie. Lorsque cette dernière est uniquement prise en compte, les distances O...O relevées se situent autour de 2.65 Å. Ces valeurs sont plus proches de celles de Bond et traduisent une liaison hydrogène idéale du point de vue énergétique. Néanmoins, dans ce cas, les facteurs d'accord dépassent les 10%.

Les angles O-H...O sont proches de 180° dans nos travaux comme dans ceux de Bond. Toutes ces données mettent en évidence l'existence de liaisons hydrogène fortes.

VIII-1-4- Empilement des groupes méthyles

Les figures VIII-8 et VIII-9 présentent l'arrangement des groupes méthyles dans le plan (*a, b*). Chaque groupe méthyle (0) appartenant à une molécule d'une couche est situé entre trois groupes méthyles voisins (1), (2) et (3) appartenant à des molécules de la couche suivante. (1) et (2) sont déduits de (0) par des centres d'inversion et (3) par un axe de symétrie d'ordre 2. Les plus courtes distances mesurées entre les atomes d'hydrogène de ces groupes méthyles sont données dans le tableau VIII-2.

Distances H...H (Å)				
	(0)-(1) et (0)-(2)			(0)-(3)
C ₁₃ H ₂₅ OOH	2.70	2.82	2.90	2.58
C ₁₅ H ₂₉ OOH	2.73	2.77	2.83	2.62

Tableau VIII-2 : Plus courtes distances H...H mesurées entre groupes méthyles voisins pour les structures de la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH .

Toutes ces distances se situent entre 2.58 Å et 2.90 Å et sont bien en accord avec des interactions de type van der Waals.

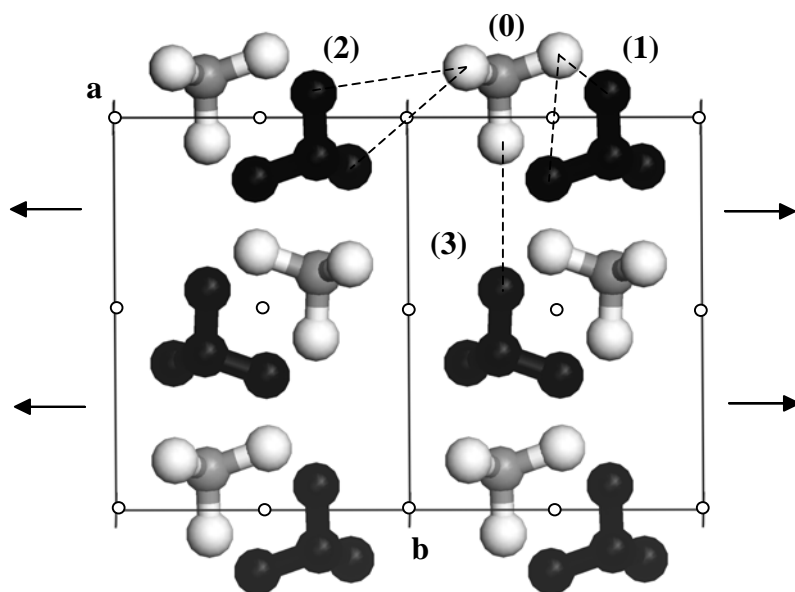


Figure VIII-8 : Arrangement au niveau des groupes méthyles dans le cas de la phase C'' du $C_{13}H_{25}OOH$.

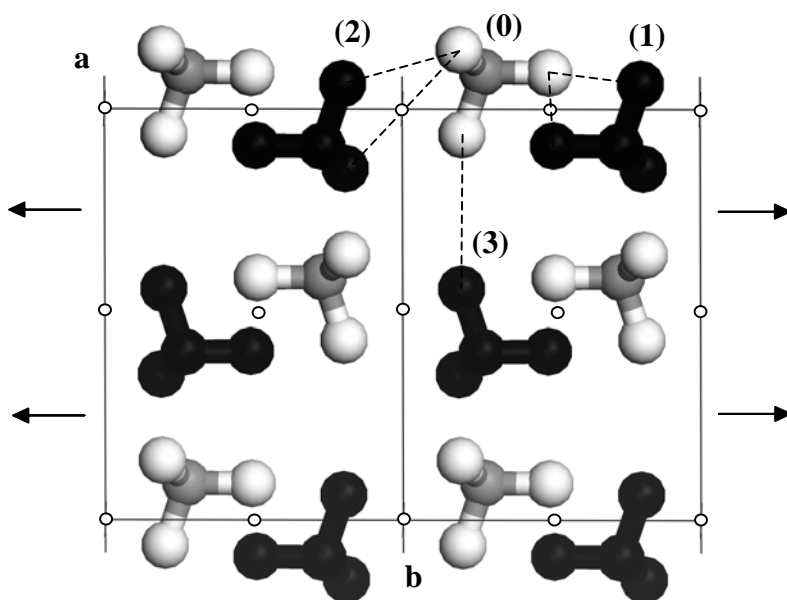


Figure VIII-9 : Arrangement au niveau des groupes méthyles dans le cas de la phase C'' du $C_{15}H_{29}OOH$.

VIII-2- Structures de la phase C' des acides gras impairs plus longs

VIII-2-1- Présentation des structures

La phase C' est monoclinique de groupe d'espace $P2_1/a$ et contient 4 molécules dans la maille. Les projections dans le plan (a, c) des structures de la phase C' déterminées pour les acides gras impairs compris entre le $C_{17}H_{33}OOH$ et le $C_{23}H_{45}OOH$ sont exposées aux figures VIII-10 à VIII-13. Les molécules s'organisent toujours sous forme de bi-couches, avec les liaisons hydrogène (en pointillés bleus) s'établissant entre les groupes carboxyles des molécules déduites les unes des autres par des centres de symétries. Selon le plan (a, c), les structures des phases C' et C'' se ressemblent beaucoup, la différence significative résidant dans le nombre de molécules dans la maille ($Z=8$ pour C'' et $Z=4$ pour C').

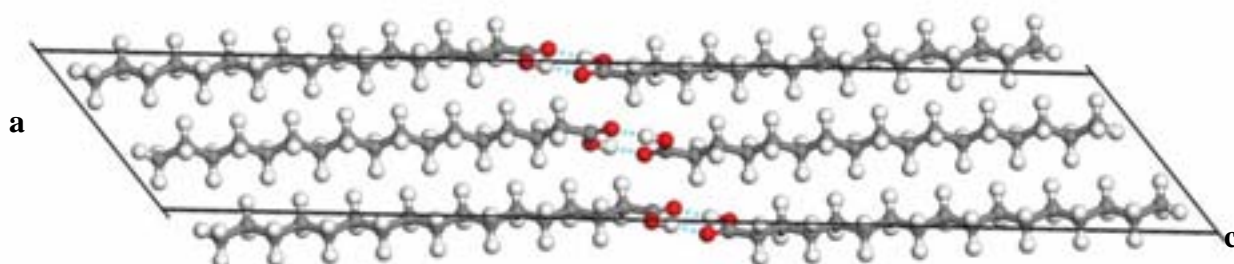


Figure VIII-10 : Représentation dans le plan (a, c) de la structure de la phase C' du $C_{17}H_{33}OOH$.

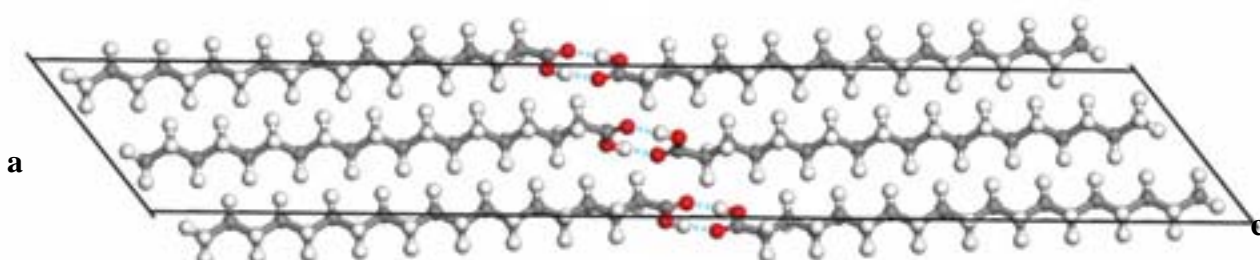


Figure VIII-11 : Représentation dans le plan (a, c) de la structure de la phase C' du $C_{19}H_{37}OOH$.

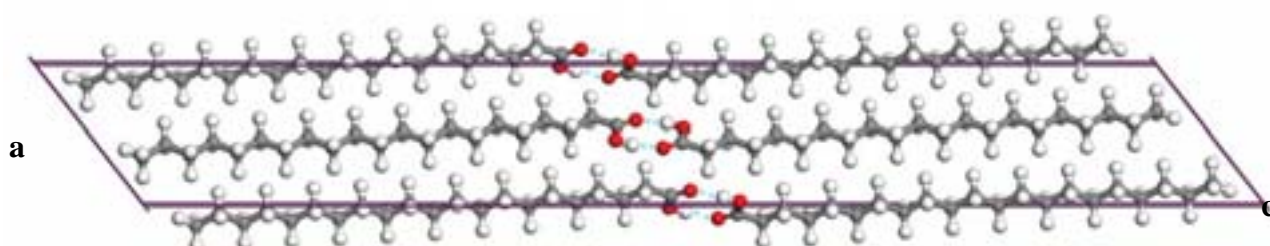


Figure VIII-12 : Représentation dans le plan (a, c) de la structure de la phase C' du $C_{21}H_{41}OOH$.

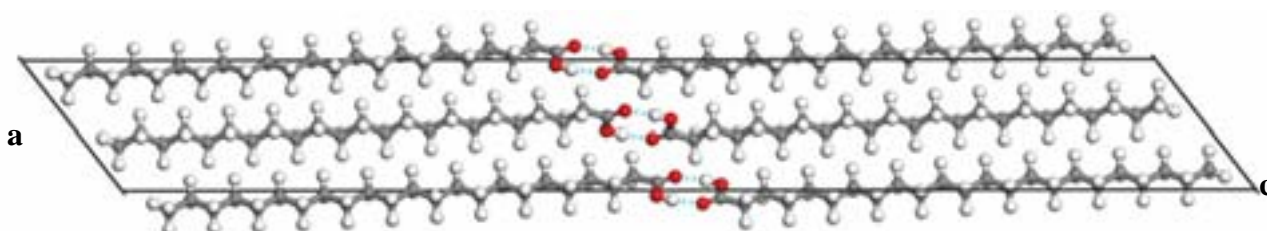


Figure VIII-13 : Représentation dans le plan (a, c) de la structure de la phase C' du $C_{23}H_{45}OOH$.

Les facteurs d'accord obtenus pour ces solutions varient autour de 5% (tableau **VIII-3**), ce qui témoigne d'un bon accord entre spectres calculés et spectres mesurés. La superposition des spectres calculé et mesuré de la phase C' du $C_{19}H_{37}OOH$ est montrée à titre d'illustration à la figure **VIII-14**.

	Rwp (%)
$C_{17}H_{33}OOH$	5.4
$C_{19}H_{37}OOH$	5.3
$C_{21}H_{41}OOH$	5.5
$C_{23}H_{45}OOH$	5.0

Tableau VIII-3 : Facteurs d'accord obtenus pour les structures de la phase C' des acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$.

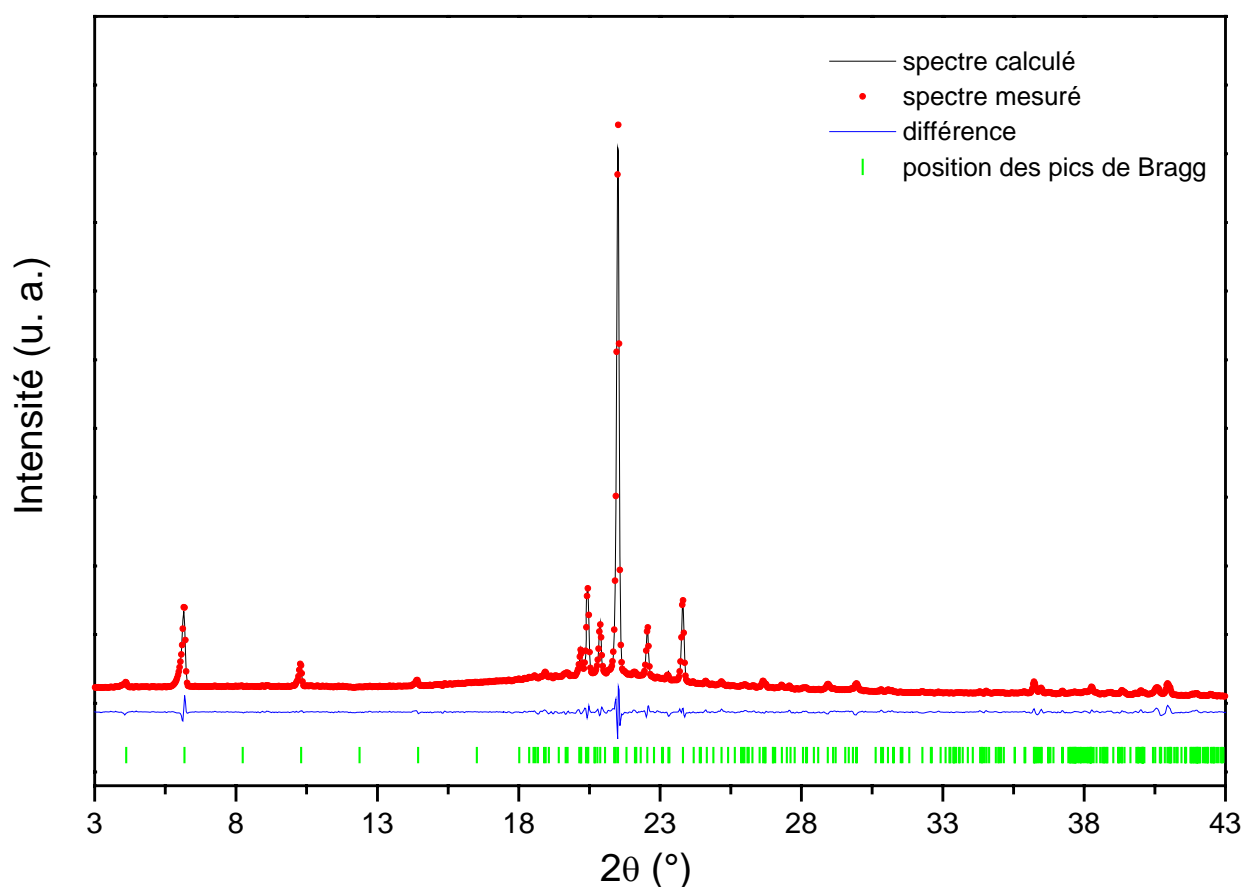


Figure VIII-14 : Superposition des spectres de diffraction X calculé (en noir) et mesuré (en rouge) pour la phase C' du $C_{19}H_{37}OOH$. La différence entre les deux (en bleu) et les positions des réflexions calculées (tirets verts) sont indiquées.

VIII-2-2- Empilement des chaînes carbonées

L'arrangement latéral des chaînes carbonées est de type orthorhombique $O\perp$, à l'instar de la phase C' . Les figures VIII-15 et VIII-16 exposent à titre d'illustration les représentations des structures de la phase C' du $C_{17}H_{33}OOH$ et du $C_{23}H_{45}OOH$ perpendiculairement à l'axe des chaînes.

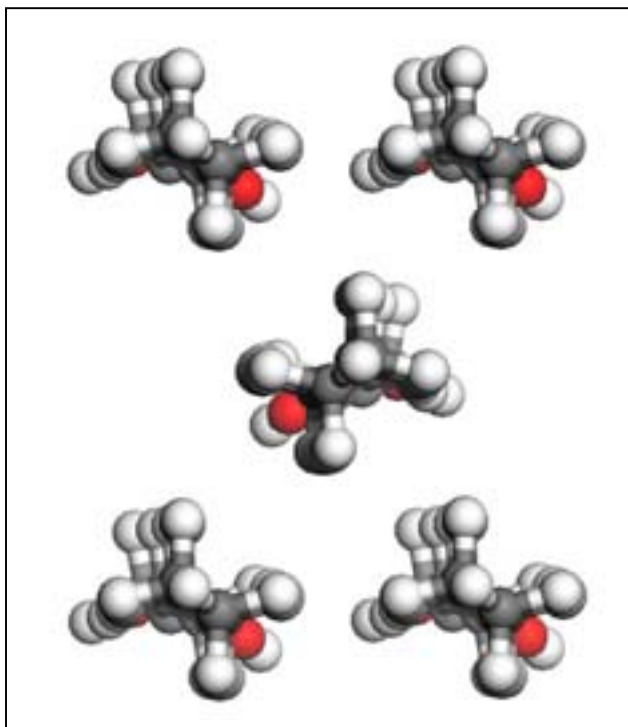


Figure VIII-15 : Structure de la phase C' du $C_{17}H_{33}OOH$ représentée perpendiculairement à l'axe des chaînes.

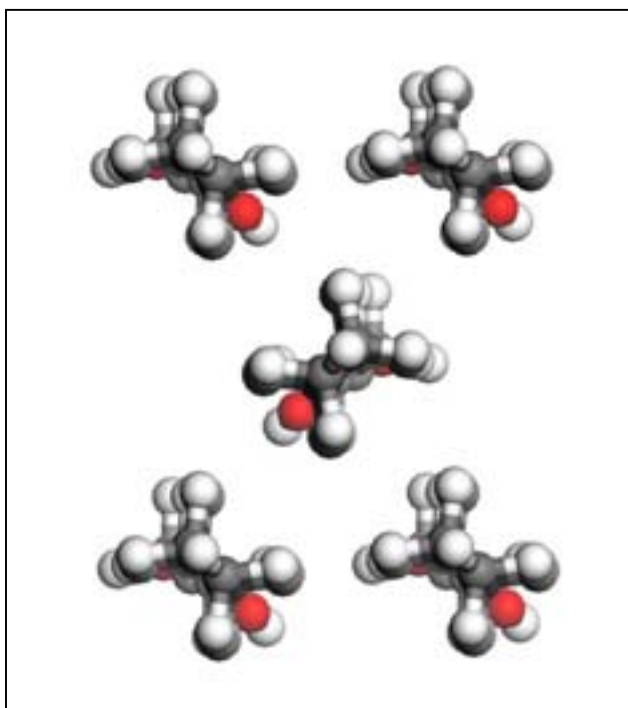


Figure VIII-16 : Structure de la phase C' du $C_{23}H_{45}OOH$ représentée perpendiculairement à l'axe des chaînes.

Si l'on compare avec les phases basse température, ce type d'empilement est également adopté par la phase B' alors que la phase A'_h présente un arrangement des chaînes de type T// (chapitre VII). Ces observations peuvent expliquer l'observation d'une cinétique plus lente des transitions A'_h→C'' et A'_h→C' par rapport aux transitions B'→C'' ou B'→C' (chapitre III et IV).

L'angle d'inclinaison des chaînes hydrocarbonées par rapport aux plans des couches a été calculé à $125^\circ \pm 1^\circ$ pour les 4 structures. Cette valeur est égale aux incertitudes près, aux angles d'inclinaison des chaînes dans la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH. Ce résultat est cohérent avec le fait que les distances inter-couches calculées pour les phases C' et C'' décrivent une évolution linéaire en fonction du nombre d'atomes de carbone du C₁₃H₂₅OOH au C₂₃H₄₅OOH sans aucune distinction entre les phases C' et C'' (chapitre VI).

VIII-2-3- Empilement des groupes carboxyles

Les figures VIII-17 et VIII-18 présentent l'arrangement au niveau des groupes carboxyles d'un dimère dans la phase C' du C₁₉H₃₇OOH et du C₂₁H₄₁OOH et les données structurales relatives à l'établissement de la liaison hydrogène sont répertoriées dans le tableau VIII-4. Les groupes carboxyles arborent la conformation *trans* dans les 4 structures (figures VIII-17 et VIII-18 et tableau VIII-4).

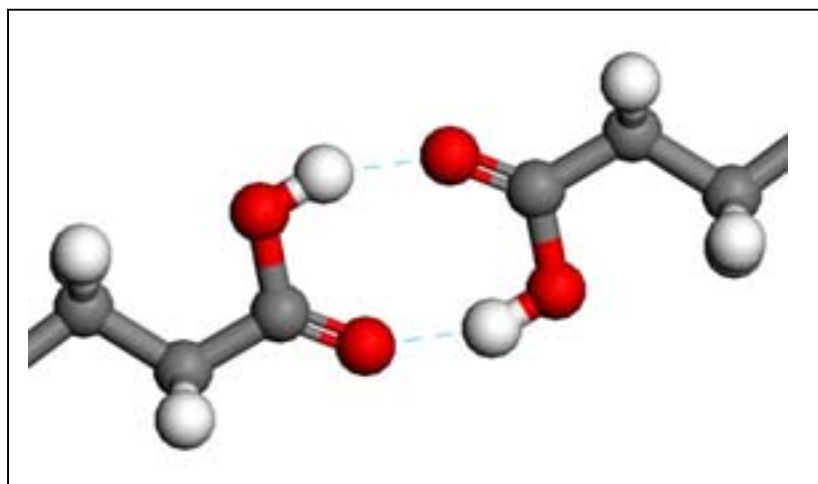


Figure VIII-17 : Arrangement au niveau des groupes carboxyles dans le cas de la phase C' du C₁₉H₃₇OOH.

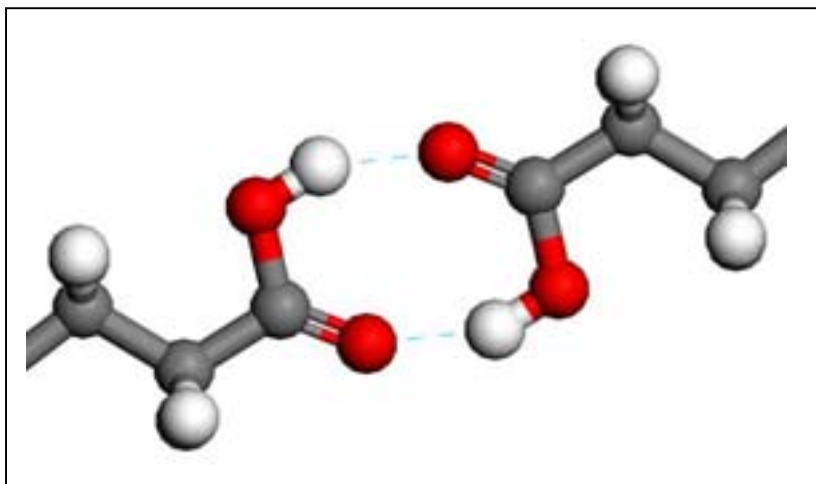


Figure VIII-18 : Arrangement au niveau des groupes carboxyles dans le cas de la phase C' du $C_{21}H_{41}OOH$.

Phase C'				
	Torsion C-C-C=O (°)	Angle O-H...O (°)	Distance O...O (Å)	référence
$C_{17}H_{33}OOH$	173	161	2.72	Ce travail
$C_{19}H_{37}OOH$	168	153	2.62	Ce travail
$C_{21}H_{41}OOH$	172	152	2.60	Ce travail
$C_{23}H_{45}OOH$	176	159	2.70	Ce travail

Tableau VIII-4 : Données structurales caractérisant les liaisons hydrogène dans la phase C' des acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$.

Aucune donnée bibliographique n'est disponible pour les structures des phases haute température des acides gras impairs possédant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 15. Néanmoins, pour les acides gras impairs allant du $C_7H_{13}OOH$ au $C_{11}H_{21}OOH$ présentant la phase C', Bond a trouvé que les molécules adoptent la conformation *cis* des groupes carboxyles (avec toutefois des distances C-O et C=O très proches).

Dans notre cas, les solutions de structure présentant la conformation *cis* sont, de la même manière que pour les structures des phases C'', à chaque fois moins bonnes que les "structures *trans*", aussi bien au niveau du facteur d'accord qu'au niveau de l'énergie des structures.

Les angles O-H...O varient entre 152° et 161° pour les 4 structures. Les distances O...O, quand à elles, se situent pour les 4 structures entre 2.60 Å et 2.72 Å. Ces valeurs sont assez dispersées mais se rapprochent tout de même bien de celles déterminées par Bond pour les structures des phases C' et C'' qui se situent toutes entre 2.63 Å et 2.65 Å. Les valeurs d'angle O-H...O et de distance O...O déterminées pour les structures de la phase C' des 4 acides gras impairs, rendent compte de liaisons hydrogène fortes.

VIII-2-4- Empilement des groupes méthyles

Les structures de la phase C' du C₁₇H₃₃OOH et du C₁₉H₃₇OOH sont représentées dans le plan (*a*, *b*) à l'interface ne contenant que les groupes méthyles, respectivement dans les figures VIII-19 et VIII-20.

Chaque groupe méthyle (0) d'une molécule de la couche située au dessous du plan (*a*, *b*) possède trois groupes méthyles proches voisins (1), (2) et (3) appartenant aux molécules de la couche située juste au dessus du plan (*a*, *b*). (1) et (2) sont obtenus de (0) par un axe hélicoïdal 2₁ et (3) est le symétrique de (0) par un centre d'inversion.

Ces relations entre proches voisins sont différentes de celles observées dans le cas de la phase C''. En effet, pour cette dernière, (1) et (2) se déduisent de (0) par des centres d'inversion et (0) et (3) sont symétriques par rapport à un axe d'ordre 2. Les relations de symétrie existant entre ces groupes méthyles découlent bien entendu des groupes d'espace respectifs des deux phases solides. L'empilement au niveau des groupes méthyles diffère donc entre les phases C' et C''.

Les plus courtes distances entre les atomes d'hydrogène des groupes méthyles voisins sont consignées dans le tableau VIII-5 pour les 4 structures.

Les interactions entre groupes méthyles voisins sont de type van der Waals. Toutes les distances sont notamment supérieures à 2.34 Å et varient entre 2.49 Å et 3.09 Å.

Ces longueurs semblent augmenter avec la longueur de la chaîne. En particulier, la distance entre les atomes d'hydrogène des groupes méthyles (0) et (3) augmente régulièrement du C₁₇H₃₃OOH au C₂₃H₄₅OOH. Cet élargissement peut être expliqué par les effets de la température qui augmentent avec la longueur de la chaîne sachant que la température de transition en phase haute température augmente également avec le nombre d'atomes de carbone.

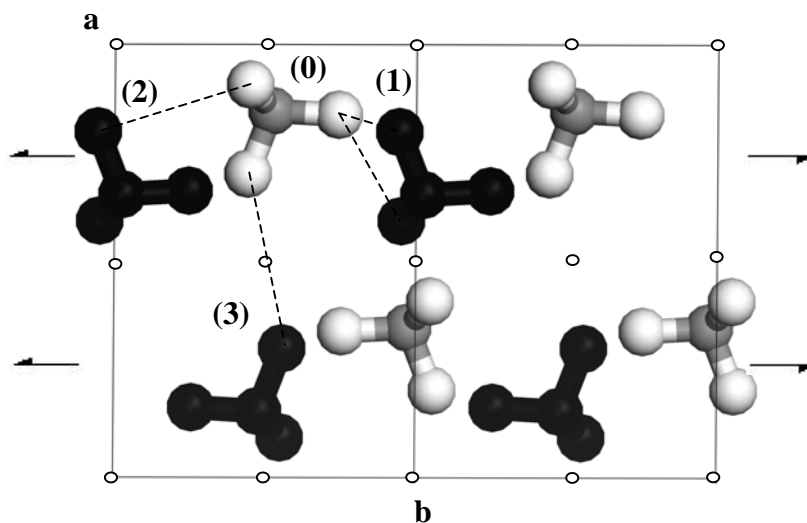


Figure VIII-19 : Arrangement au niveau des groupes méthyles dans le cas de la phase C' du $C_{17}H_{33}OOH$.

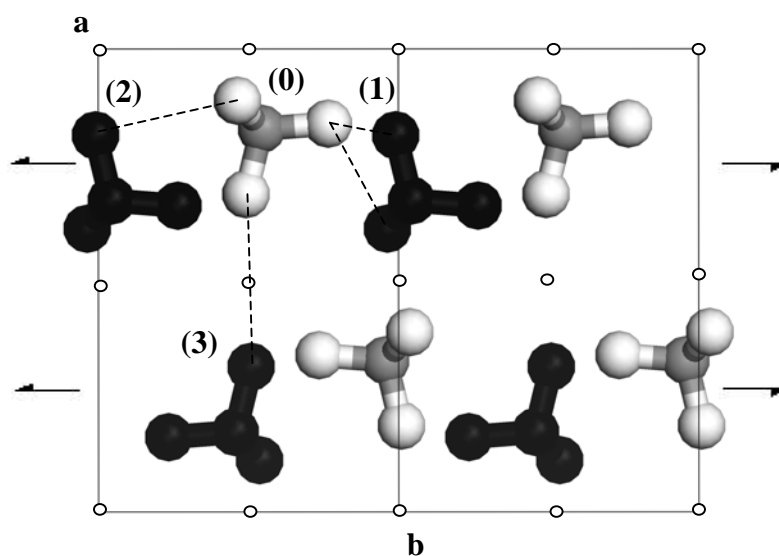


Figure VIII-20 : Arrangement au niveau des groupes méthyles dans le cas de la phase C' du $C_{19}H_{37}OOH$.

Distances H...H (Å)				
	(0)-(1) et (0)-(2)			(0)-(3)
$C_{17}H_{33}OOH$	2.51	2.62	2.74	2.74
$C_{19}H_{37}OOH$	2.49	2.69	2.92	2.92
$C_{21}H_{41}OOH$	2.83	2.95	3.09	2.93
$C_{23}H_{45}OOH$	2.74	2.80	2.84	3.07

Tableau VIII-5 : Plus courtes distances H...H mesurées entre groupes méthyles voisins dans la phase C' des acides gras impairs avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 17 et 23.

VIII-3- Bilan sur les structures des phases haute température des acides gras impairs

VIII-3-1- Bilan énergétique

Le tableau VIII-6 regroupe les énergies potentielles (totales, électrostatiques et de van der Waals) déterminées à partir des structures des phases C' et C'' résolues par nous (du C₁₃H₂₅OOH au C₂₃H₄₅OOH) et par Bond (du C₇H₁₃OOH au C₁₅H₂₉OOH).

	Energie totale (kJ mol ⁻¹)	Energie coulombienne (kJ mol ⁻¹)	Energie de van der Waals (kJ mol ⁻¹)	Références
C ₇ H ₁₃ OOH	-278 ± 4	-158 ± 1	-52 ± 1	Bond (2004)
C ₉ H ₁₇ OOH	-316 ± 4	-159 ± 1	-64 ± 1	
C ₁₁ H ₂₁ OOH	-354 ± 4	-159 ± 1	-75 ± 1	
C ₁₃ H ₂₅ OOH	-394 ± 4	-158 ± 1	-90 ± 1	
C ₁₅ H ₂₉ OOH	-436 ± 4	-158 ± 1	-105 ± 1	
C ₁₃ H ₂₅ OOH	-392 ± 2	-165 ± 1	-73 ± 1	Ce travail
C ₁₅ H ₂₉ OOH	-432 ± 2	-165 ± 1	-88 ± 1	
C ₁₇ H ₃₃ OOH	-472 ± 2	-158 ± 1	-113 ± 1	
C ₁₉ H ₃₇ OOH	-511 ± 4	-160 ± 1	-122 ± 1	
C ₂₁ H ₄₁ OOH	-551 ± 3	-161 ± 1	-132 ± 1	
C ₂₃ H ₄₅ OOH	-596 ± 2	-158 ± 1	-154 ± 1	

Tableau VIII-6 : Données énergétiques déterminées à partir des structures des phases C' et C'' résolues dans ce travail ainsi que dans celui de Bond.

L'énergie potentielle coulombienne est quasiment constante tout au long de la série et se situe autour de -160 kJ mol⁻¹. On peut donc en conclure que les liaisons hydrogène s'établissent de la même manière pour les phases C' et C''. Les énergies que nous avons déterminées pour la phase C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH sont toutefois légèrement supérieures aux autres (-165 kJ mol⁻¹). De plus, l'énergie des liaisons hydrogène est supérieure à l'énergie de van der Waals pour tous les acides, ce qui démontre bien le rôle majeur que jouent les ponts hydrogène dans la cohésion de la structure des phases C' et C''.

Les interactions de van der Waals sont principalement responsables de l'empilement des chaînes et des groupes méthyles. Leur énergie augmente tout au long de la série avec l'accroissement du nombre d'atomes de carbone et, dans le cas du $C_{23}H_{45}OOH$, elle est même presque égale à l'énergie des liaisons hydrogène.

L'énergie totale des structures évolue de manière linéaire en fonction du nombre d'atomes de carbone (figure **VIII-21**) du $C_7H_{13}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ indépendamment des phases C' ou C''.

Les énergies de réseau déterminées pour les structures des phases C' et C'' que nous avons résolues se rapprochent assez des enthalpies de sublimation (tableau **VIII-7**).

A la vue de tous ces résultats, les structures des phases C' et C'' sont très semblables du point de vue énergétique. Les interactions inter-moléculaires (liaison hydrogène et forces de van der Waals) responsables de l'empilement moléculaire sont très similaires.

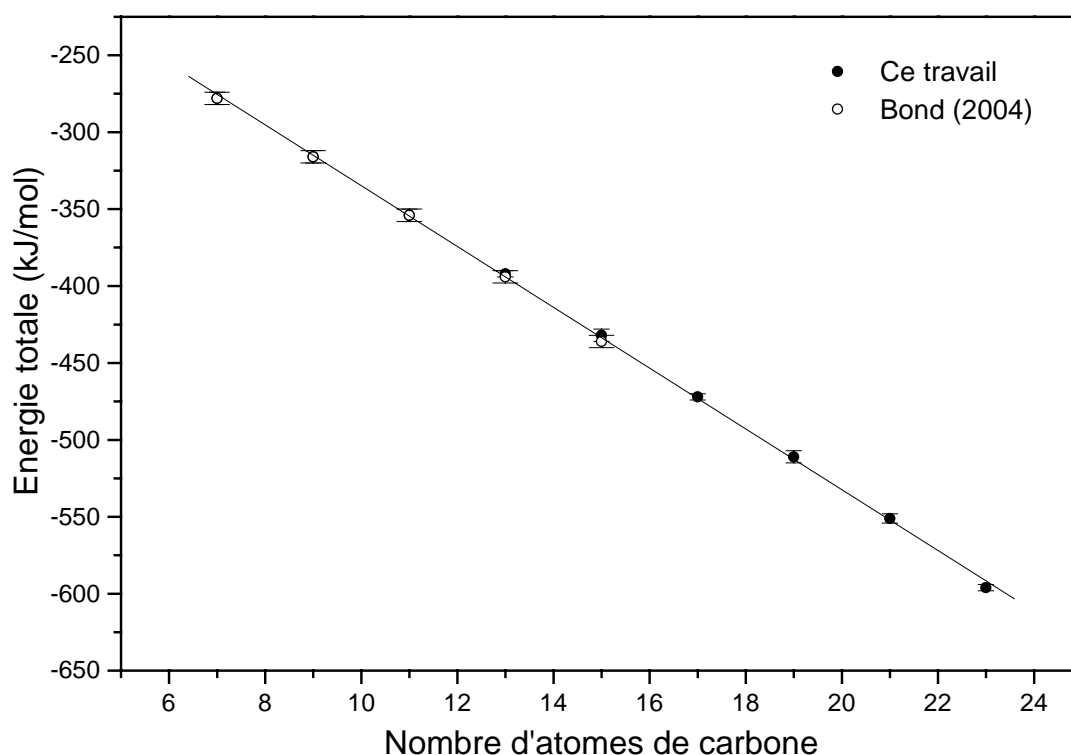


Figure VIII-21 : Evolution de l'énergie totale des structures des phases C' et C'' résolues dans ce travail et dans celui de Bond.

	Energie de réseau (kJ mol ⁻¹)	Enthalpie de sublimation (kJ mol ⁻¹)
C ₁₃ H ₂₅ OOH	-132 ± 2	137 ± 1
C ₁₅ H ₂₉ OOH	-146 ± 2	156 ± 2
C ₁₇ H ₃₃ OOH	-161 ± 2	170 ± 2
C ₁₉ H ₃₇ OOH	-175 ± 4	189 ± 1
C ₂₁ H ₄₁ OOH	-190 ± 3	206 ± 3
C ₂₃ H ₄₅ OOH	-208 ± 2	224 ± 3

Tableau VIII-7 : Comparaison des énergies de réseau et des enthalpies de sublimation déterminées pour les phases C' et C''.

VIII-3-2- Bilan structural

Au niveau structural, il a été vu dans les deux paragraphes précédents, que les phases C' et C'' présentent le même empilement des chaînes carbonées et l'inclinaison des molécules par rapport aux couches est également similaire dans les deux types de structures. L'empilement des groupes carboxyles est également comparable au sein des deux phases solides.

Les seules distinctions notables mises en évidence entre les phases C' et C'' résident dans l'arrangement différent au niveau des groupes méthyles.

VIII-3-3- Effets de la température

Il a été montré dans les chapitres IV et VI, que les températures de transition en phase haute température des acides gras impairs augmente avec le nombre d'atomes de carbone alors que le domaine d'existence de ces phases solides diminue. D'après les données de Bond, les effets de la température sont les plus importants aux extrémités des chaînes du côté des groupes méthyles. La figure VIII-22 présente les facteurs de température équivalent U_{eq} relevés pour les atomes constituant les chaînes (excepté les atomes d'hydrogène) dans les structures "monocristal" des phases C' et C'' résolues par Bond. Les atomes sont labellisés de 1 à n, avec 1 et 2 correspondant aux deux atomes d'oxygène et les chiffres de 3 à n correspondant aux atomes de carbone allant du groupe carboxyle au groupe méthyle.

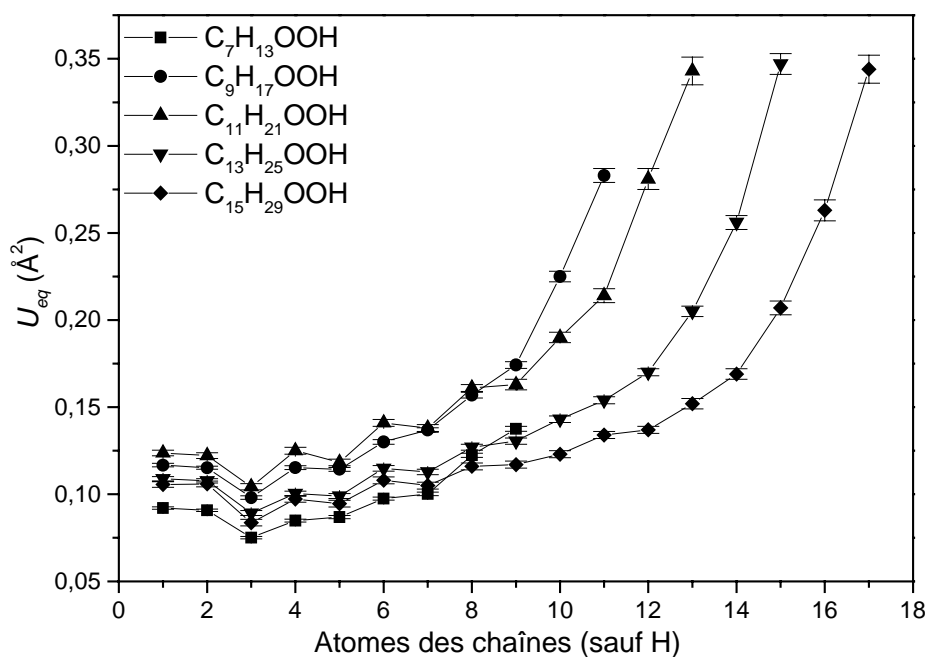


Figure VIII-22 : Evolution le long des chaînes des facteurs de température U_{eq} relevés dans les structures des phases C' et C'' résolues par Bond. 1 et 2 correspondent aux atomes d'oxygène et les chiffres supérieurs aux atomes de carbone, du groupe carboxyle au groupe méthyle.

Les facteurs de température déterminés pour les phases haute température des cinq acides gras sont plus élevés pour les atomes de carbone des groupes méthyles. Au niveau du groupe carboxyle, les facteurs de température sont faibles et ne varient pas trop pour les atomes de carbone proches de celui-ci. Ils augmentent ensuite petit à petit, pour les atomes de plus en plus éloignés du groupe carboxyle et finalement de manière très significative pour les trois derniers atomes de la chaîne à l'extrémité des groupes méthyles.

Les liaisons hydrogène fortes s'opposent donc aux déplacements des atomes dus à la température. Plus les atomes sont éloignés des groupes carboxyles, moins les liaisons hydrogène ont d'impact et donc plus important sont ces mouvements.

Lors de l'affinement des structures, un facteur de température isotrope global est calculé, décrivant les déplacements moyens des divers atomes causés par la température. La moyenne des facteurs de température déterminés pour chaque atome (excepté les atomes d'hydrogène) a été calculé pour les structures de la phase C' résolues par Bond (du C₇H₁₃OOH au C₁₁H₂₁OOH), afin que ces trois grandeurs puissent être comparées aux facteurs de température globaux déterminés pour les structures "poudre" des phases C' et C'' des acides gras plus longs. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau **VIII-8** avec les températures à laquelle les mesures ont été effectuées. L'évolution de ces facteurs de

température moyens en fonction du nombre d'atomes de carbone est représentée dans la figure VIII-23.

	T_{mes} (K)	Facteur de température (\AA^2)	Références
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH}$	230.0	0.099 (1)	Bond (2004)
$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OOH}$	270.0	0.151 (2)	
$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{OOH}$	300.0	0.171 (3)	
$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OOH}$	313.0	0.217 (6)	Ce travail
$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{OOH}$	324.0	0.191 (5)	
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{OOH}$	333.0	0.174 (6)	
$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{OOH}$	340.0	0.099 (5)	
$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{OOH}$	346.4	0.063 (4)	
$\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{OOH}$	351.7	0.073 (4)	

Tableau VIII-8 : Facteurs de température moyens déterminés pour les phases haute température des acides gras impairs compris entre le $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH}$ et le $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{OOH}$.

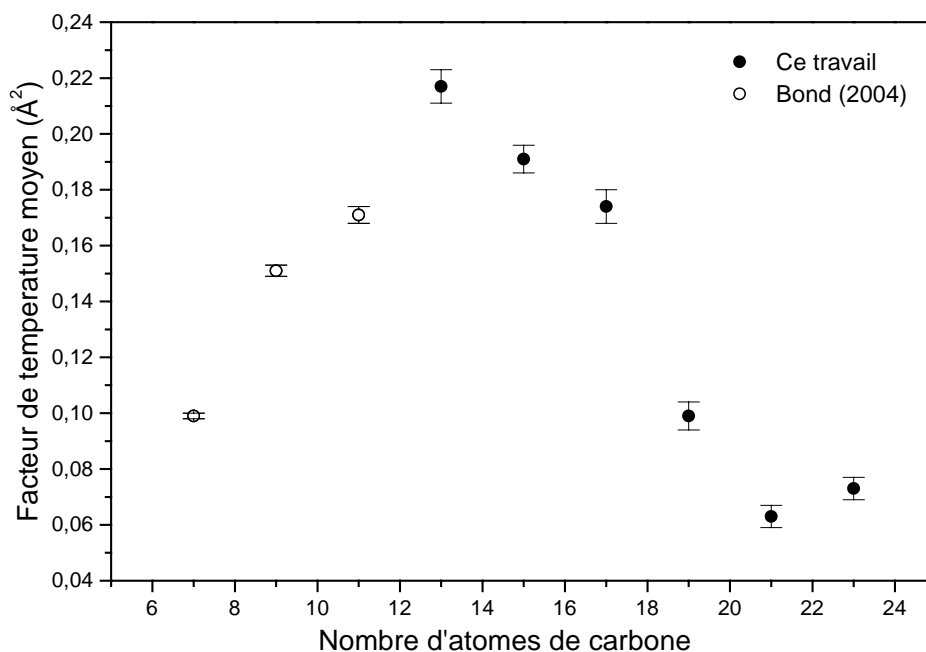


Figure VIII-23 : Evolution avec le nombre d'atomes de carbone du facteur de température moyen déterminé pour les phases C' et C'' des acides gras impairs allant du $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH}$ au $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{OOH}$.

L'évolution des facteurs de température décrit une courbe en cloche en fonction du nombre d'atome de carbone avec un maximum pour le $C_{13}H_{25}OOH$. Ainsi, les effets de l'agitation thermique sont les plus significatifs pour la phase haute température de cet acide gras dont la température de transition en phase C'' n'est pourtant pas la plus élevée. Ce comportement peut s'expliquer par une compétition entre les forces de van der Waals et l'effet de la température qui augmentent tous deux avec le nombre d'atomes de carbone. Pour les acides gras courts, les forces de van der Waals sont faibles et ainsi on voit que le facteur de température augmente avec la longueur de la chaîne jusqu'au $C_{13}H_{25}OOH$. A partir de cet acide, les forces de van der Waals deviennent plus importantes et l'agitation thermique diminue alors.

Tous ces résultats laissent à supposer que les effets de la température pourraient être une cause de l'existence de la phase C'' uniquement pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$.

Conclusion

Dans cette partie, les structures obtenues pour les phases A'_h du C₁₃H₂₅OOH, B' du C₁₅H₂₉OOH et du C₁₉H₃₇OOH (phases basse température) et C'' du C₁₃H₂₅OOH et du C₁₅H₂₉OOH ainsi que C' des acides gras impairs allant du C₁₃H₂₅OOH au C₂₃H₄₅OOH (phases haute température) ont été présentées en détail. Toutes les phases solides arborent une structure en bi-couches de molécules reliées entre elles par des liaisons hydrogène au niveau des groupes carboxyles. La cohésion des structures est assurée par les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals. La puissance des liaisons hydrogène est quasiment la même quelles que soient les structures. Leur énergie potentielle se situe aux alentours de -160 kJ mol⁻¹ et est toujours supérieure à celle des interactions de van der Waals. Toutefois, leur rayon d'action est concentré autour des groupes carboxyles, plus on s'éloigne de ces derniers et plus les interactions de van der Waals prennent le pas dans l'arrangement des molécules. L'énergie liée aux forces de van der Waals augmente avec la longueur de la chaîne. Les interactions de van der Waals semblent être déterminantes du polymorphisme observé pour les acides gras impairs en fonction de la longueur des chaînes (phases A'_h et B' à basse température ; phases C' et C'' à haute température).

La comparaison des structures "poudre" déterminées dans ce travail avec les structures "monocristal" de la bibliographie ou provenant également de ce travail (phase B' du C₁₉H₃₇OOH) montre une bonne concordance. Néanmoins, la précision de certaines distances inter-moléculaires (distances O...O du pont hydrogène, distances H...H entre groupes méthyles) est moins bonne que pour les structures "monocristal". Celle-ci dépend bien évidemment de la qualité du spectre expérimental mais également du protocole adopté lors de l'affinement des structures. Ces deux aspects doivent être améliorés pour espérer gagner en précision.

L'ambiguïté sur la présence des conformations *cis* et/ou *trans* des groupes carboxyles a souvent été rencontrée, en particulier pour les phases haute température. Elle n'est pas inhérente à la méthode de résolution des structures adoptée, puisqu'elle est également décelable sur les structures "monocristal". Des voies de recours sont à l'étude pour essayer de rendre compte du tautomérisme *cis-trans*. L'analyse de ces matériaux par spectroscopie vibrationnelle en fonction de la température pourrait notamment s'avérer intéressante. Des tests préliminaires ont été effectués par micro-spectroscopie Raman confocale à diverses températures, mais l'exploitation des spectres n'est pas encore achevée. Nos collègues barcelonais se sont également tournés vers l'utilisation de techniques *ab initio* tels les calculs

de DFT (Density Functional Theory) pour affiner les structures obtenues par diffraction de poudre mais aussi pour statuer sur le problème des conformations *cis* et *trans*. Ces travaux ont été menés par E. Moreno et seront d'avantage développés dans sa thèse.

Le résultat important de cette troisième partie est tout de même la résolution des phases haute température des acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$. En effet, la résolution de ces structures à partir de monocristaux est un défi expérimental et la résolution de structures sur poudre a permis de contourner ce problème et de donner des résultats cohérents avec ceux déterminés pour les acides gras plus courts. Nous avons montré que ces acides gras présentent effectivement la phase C' à haute température avant la fusion, de la même manière que les acides gras impairs allant du $C_7H_{13}OOH$ au $C_{11}H_{21}OOH$. Ainsi les phases C'' ne sont finalement présentées à haute température que pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$. L'influence de la température sur l'organisation des molécules dans les phases haute température des impairs a pu être mise en évidence et il s'avère que l'agitation thermique pourrait jouer un rôle dans le fait que la phase C'' existe seulement pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$.

QUATRIEME PARTIE

**Etude de la miscibilité à l'état solide. Présentation des
diagrammes de phases des systèmes binaires**

Introduction

L'étude de la miscibilité à l'état solide, présentée dans cette partie se base sur l'analyse de systèmes à deux composants de type $(1-x)C_nH_{2n}O_2-xC_{n+\Delta n}H_{2(n+\Delta n)}O_2$, soit entre acides gras impairs avec $\Delta n=2$ soit entre acides gras de parité différente avec $\Delta n=1$.

A notre connaissance, aucune information n'est donnée dans la littérature concernant les systèmes binaires d'acides gras impairs. Dans le cas des systèmes binaires avec $\Delta n=1$, certains travaux ont pu être soulignés (voir chapitre I). En particulier, Francis et *al.* (1930) ont montré l'existence d'une solution solide pour la composition équimolaire de systèmes binaires avec $\Delta n=1$ qui diffère selon que le constituant le plus long est un acide gras pair ou impair. Slagle et Ott (1933) et plus récemment Dörfler et Pietschmann (1990) ont également travaillé sur des systèmes binaires avec $\Delta n=1$, mais dont l'acide gras le plus long contient un nombre impair d'atomes de carbone (les premiers se sont intéressés au système $C_{10}H_{19}OOH-C_{11}H_{21}OOH$ et les seconds au système $C_{14}H_{27}OOH-C_{15}H_{29}OOH$). Les deux équipes conclurent que ces systèmes binaires présentaient une miscibilité totale. Ces résultats sont sujets à controverse car les phases solides des acides gras de parité différente ne sont pas iso-structurales et donc une miscibilité en toute proportion de ces acides ne peut pas avoir lieu.

Les systèmes binaires $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$, $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$, $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ ont été étudiés. Tous les échantillons mixtes ont été préparés par dissolution-évaporation dans de l'éther. Leur polymorphisme est caractérisé en combinant les résultats d'analyse thermique et de diffraction des rayons X. Pour les systèmes entre impairs, les phases basse température des constituants sont iso-structurales. A haute température, elles le sont aussi dans le cas du système $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$ mais pas pour le système $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$, de par l'existence de la phase C'' pour le $C_{15}H_{29}OOH$. Dans le cas des mélanges impliquant le $C_{16}H_{31}OOH$, les phases solides des corps purs ne sont pas iso-structurales à basse comme à haute température. La comparaison des diagrammes de phases établis pour chacun de ces systèmes va ainsi nous permettre d'apprécier l'influence de l'iso-structuralité (ou la non iso-structuralité) des phases solides des constituants sur la miscibilité. De plus, nos travaux sur la miscibilité vont permettre de compléter ceux de la littérature mais aussi de les préciser, notamment dans le cas des systèmes binaires avec $\Delta n=1$.

Cette partie s'articulera autour de trois chapitres. Les diagrammes de phases des systèmes binaires entre acides gras impairs avec $\Delta n=2$ ($C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ et $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$) seront décrits dans le chapitre IX et ceux des systèmes binaires entre acides gras

de parité différente avec $\Delta n=1$ ($C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$), dans le chapitre X. Dans le chapitre XI, nous essaierons de conclure sur la miscibilité dans la série des acides gras avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 15 et 19. Cette conclusion se basera sur l'analyse des 4 diagrammes de phases et la connaissance du polymorphisme des constituants. Nous nous référerons également aux résultats antérieurs concernant la miscibilité dans la série des alcanes et des alcanols.

Chapitre IX

Systemes binaires à $\Delta n=2$ entre acides gras impairs

Chapitre IX

Systèmes binaires à $\Delta n=2$ entre acides gras impairs

Les diagrammes de phases des systèmes binaires $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ et $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$ sont présentés dans ce chapitre.

L'analyse du polymorphisme des constituants (chapitre IV) a montré que les trois composés sont en phase B' à température ambiante. Celle-ci transite en montée de température vers la phase C'' pour le $C_{15}H_{29}OOH$ et vers C' pour les deux autres acides.

Les résultats provenant des mesures de diffraction X, soit isothermes en fonction de la composition (étendue des domaines mono et biphasés), soit isoplètes en fonction de la température (séquences polymorphiques des échantillons mixtes) ainsi que les résultats d'analyse thermique (paliers invariants) qui ont permis d'aboutir au tracé des diagrammes, sont montrés.

IX-1- Etude du système binaire $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$

IX-1-1- Présentation du diagramme de phases

Une vingtaine de compositions ont été préparées et analysées pour ce système. Le diagramme de phases établi est exposé à la figure IX-1. Il présente 17 domaines biphasés et 9 domaines monophasés. 9 équilibres invariants sont mis en évidence (numérotés sur la figure IX-1) et, notamment, la fusion est caractérisée par 4 invariants : deux péritectiques l'un à 321.5 K délimité par les compositions $x=0.11$ et $x=0.17$ (avec x la fraction molaire en $C_{17}H_{33}OOH$) et l'autre à 323 K allant de $x=0.48$ à $x=0.97$, un eutectique à 320.8 K entre $x=0.28$ et $x=0.42$ et un métatectique à 324.6 K entre les compositions $x=0.66$ et $x=0.97$.

Les fuseaux de transition solide-liquide sont très étroits (inférieurs à 1 K) pour les échantillons mixtes allant jusqu'à la composition $x=0.30$ environ.

En plus des phases des constituants, 4 solutions solides intermédiaires sont stabilisées par la mixité, deux à basse température nommées L_1 et L_2 (L pour Low temperature phase) et deux à haute température nommées H_1 et H_2 (H pour High temperature phase). La miscibilité des phases solides des constituants est très faible à basse température comme à haute température. Toutefois, les domaines d'existence des solutions solides intermédiaires observées à haute température ne sont pas négligeables. Le domaine monophasé [H_2] s'étend notamment sur environ 15% en composition.

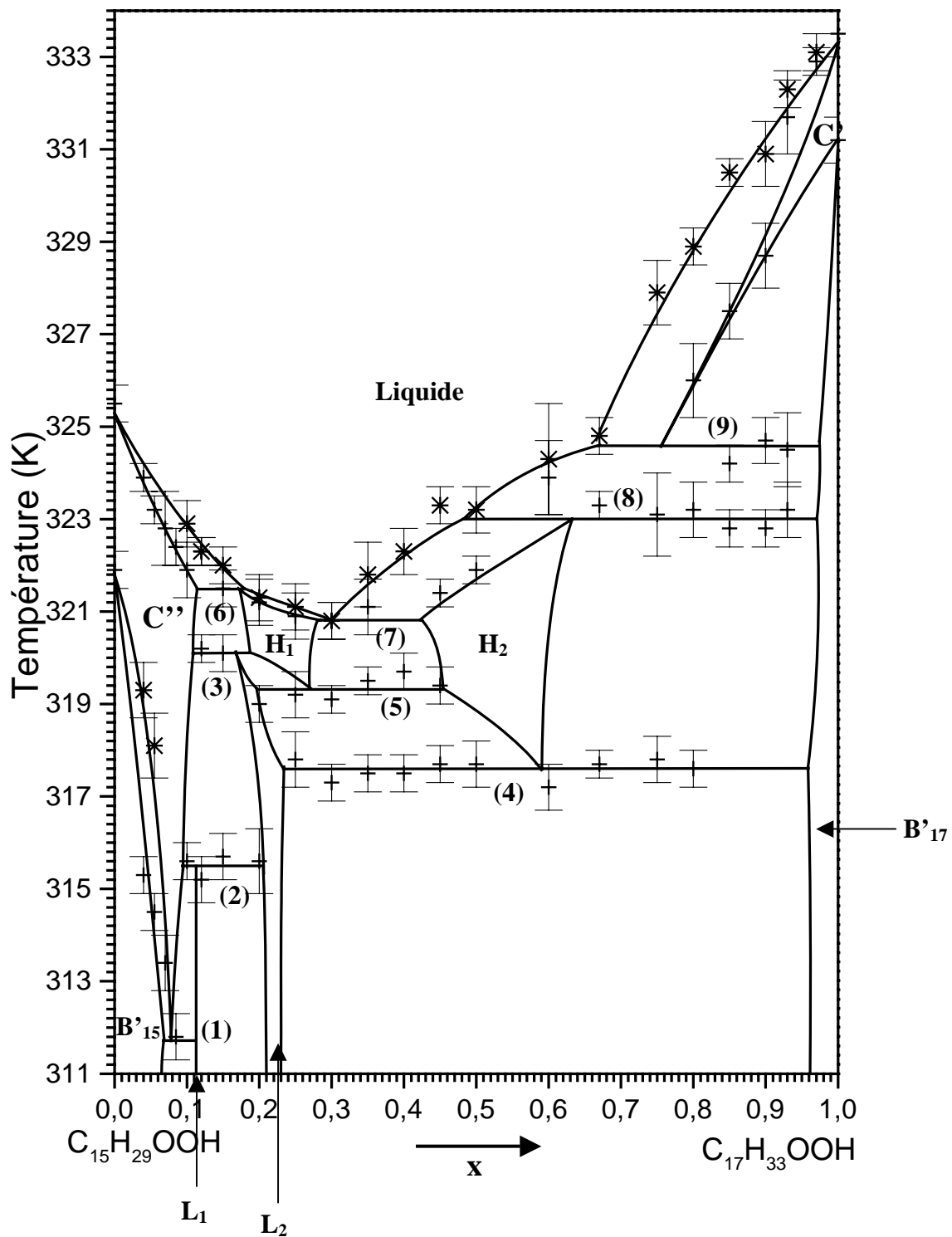


Figure IX-1 : Diagramme de phases du système $C_{15}H_{29}OOH$ - $C_{17}H_{33}OOH$.

IX-1-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes

IX-1-2-1- Mesures isothermes

a) A température ambiante (293 K)

Les figures **IX-2** (a), (b) et (c) présentent la superposition dans le domaine des raies 003 des diffractogrammes obtenus à température ambiante respectivement pour les compositions comprises entre $x=0$ et $x=0.12$ (a), $x=0.10$ et $x=0.25$ (b) et finalement $x=0.25$ et $x=1$ (c). Trois domaines biphasés sont mis en évidence à température ambiante : les domaines $[B'_{15} + L_1]$ s'étalant entre les compositions $x=0.04$ et $x=0.10$, $[L_1 + L_2]$ entre $x=0.11$ et $x=0.20$ et $[L_2 + B'_{17}]$ allant de $x=0.25$ à $x=0.90$. Ainsi, les domaines d'existence des solutions solides L_1 et L_2 sont très étroits (strictement inférieur à 1% pour L_1 et à 5% pour L_2).

b) A haute température (320 K)

Les diffractogrammes obtenus à 320 K pour diverses compositions comprises entre $x=0.085$ et $x=0.85$ sont exposés à la figure **IX-3** dans le domaine angulaire en 2θ $[23.5^\circ-24.9^\circ]$. Trois domaines biphasés sont également discernés, soient $[C'' + H_1]$ pour la composition $x=0.12$, $[H_1 + H_2]$ pour les échantillons $x=0.20$ et $x=0.25$ et $[H_2 + B'_{17}]$ pour $x=0.67$ et $x=0.85$. L'existence des phases solides intermédiaires H_1 et H_2 est donc montrée à cette température sur de petits domaines de compositions, qui sont tout de même plus larges que ceux observés pour les phases L_1 et L_2 . L'alternance des domaines $[H_1]$, $[H_1 + H_2]$ et $[H_2]$ à 320 K, est notamment bien visible dans le domaine angulaire en 2θ $[22.3^\circ-23.1^\circ]$ pour les compositions allant de $x=0.20$ à $x=0.50$ (figure **IX-4**).

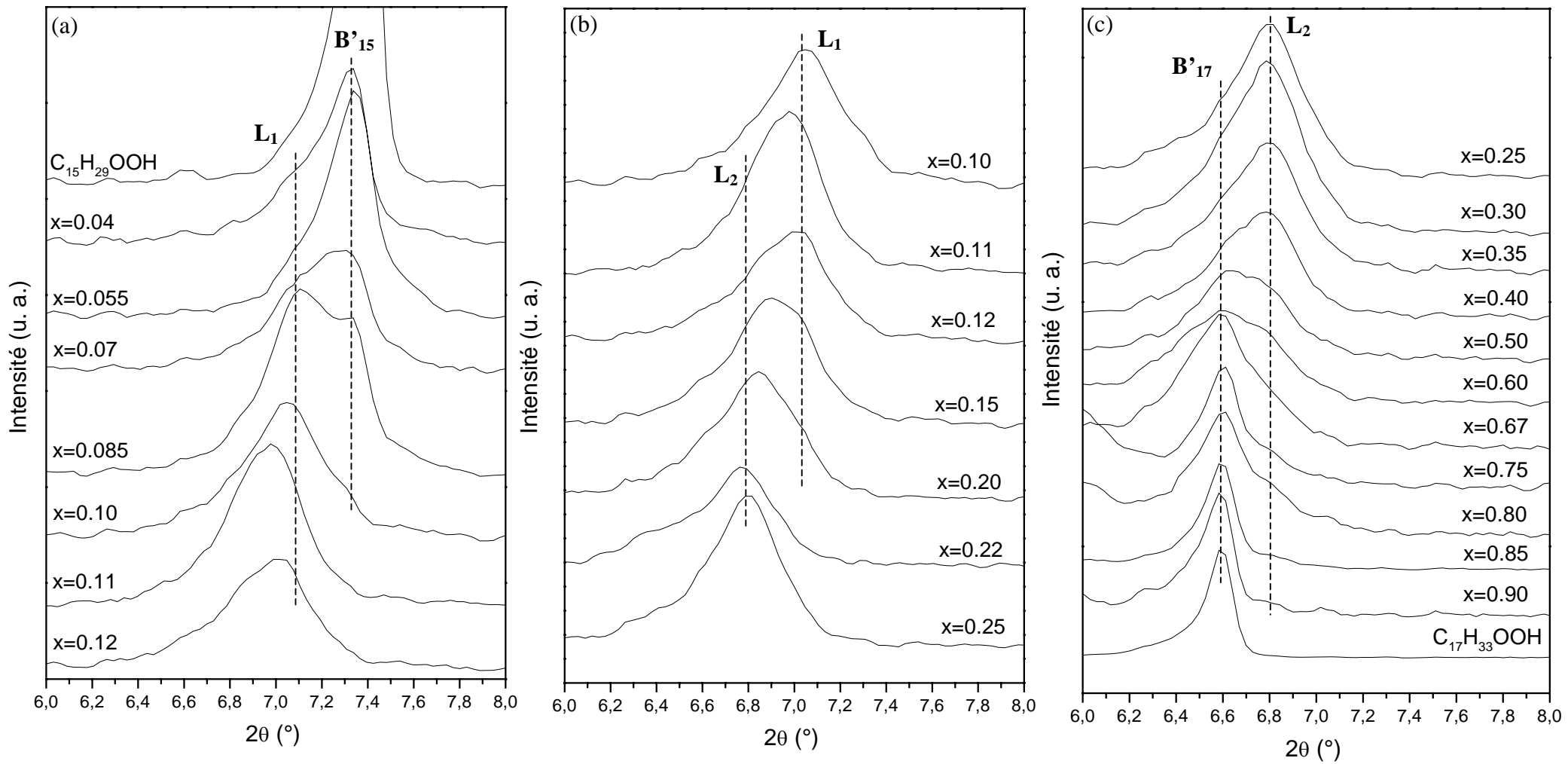


Figure IX-2 : Evolution des raies 003 à température ambiante en fonction de la composition

(a) entre $x=0$ et $x=0.12$ (b) de $x=0.10$ à $x=0.25$ (c) de $x=0.25$ à $x=1$.

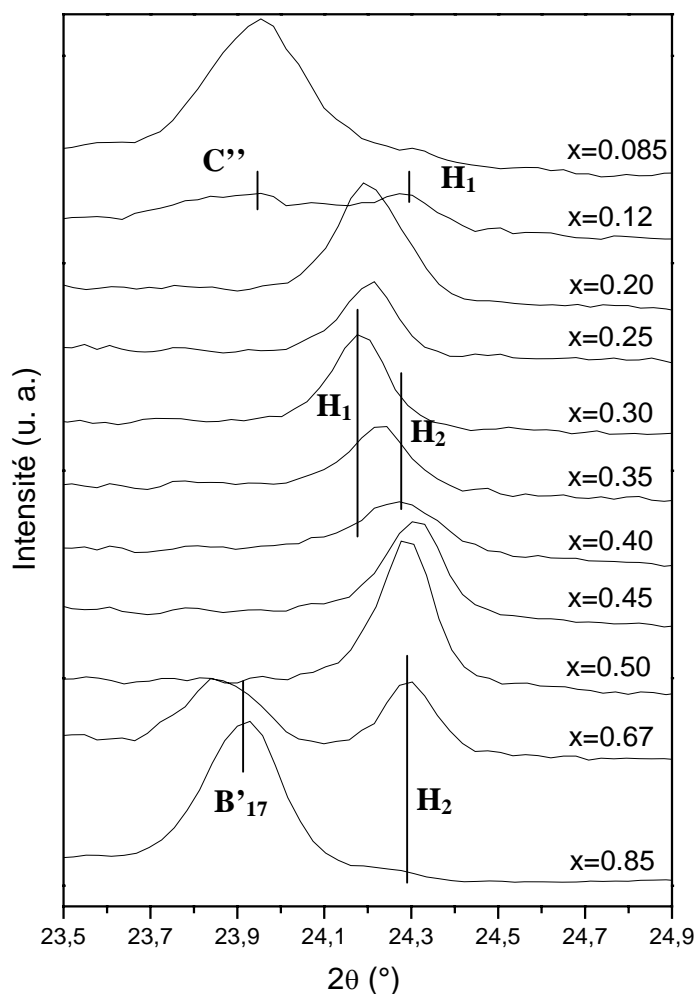


Figure IX-3 : Spectres de diffraction X obtenus à 320 K pour les échantillons mixtes compris entre $x=0.085$ et $x=0.85$, représentés dans le domaine angulaire en 2θ [23.5° - 24.9°].

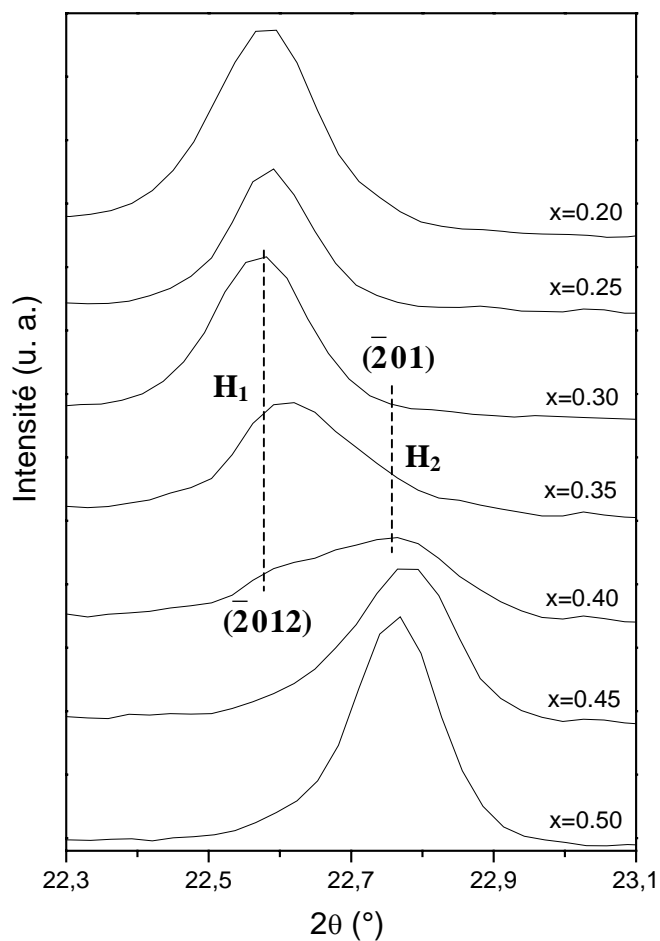


Figure IX-4 : Spectres de diffraction X acquis à 320 K pour les compositions centrales (de $x=0.20$ à $x=0.50$), représentés dans le domaine angulaire en 2θ [22.3° - 23.1°].

IX-1-2-2- Mesures isoplètes

Les résultats obtenus pour les compositions $x=0.12$ (figure IX-5), $x=0.40$ (figure IX-6) et $x=0.85$ (figure IX-7) sont présentés car ces échantillons mixtes mettent respectivement en relief le franchissement des paliers (2)-(3)-(6), (4)-(5)-(7) et (4)-(8)-(9).

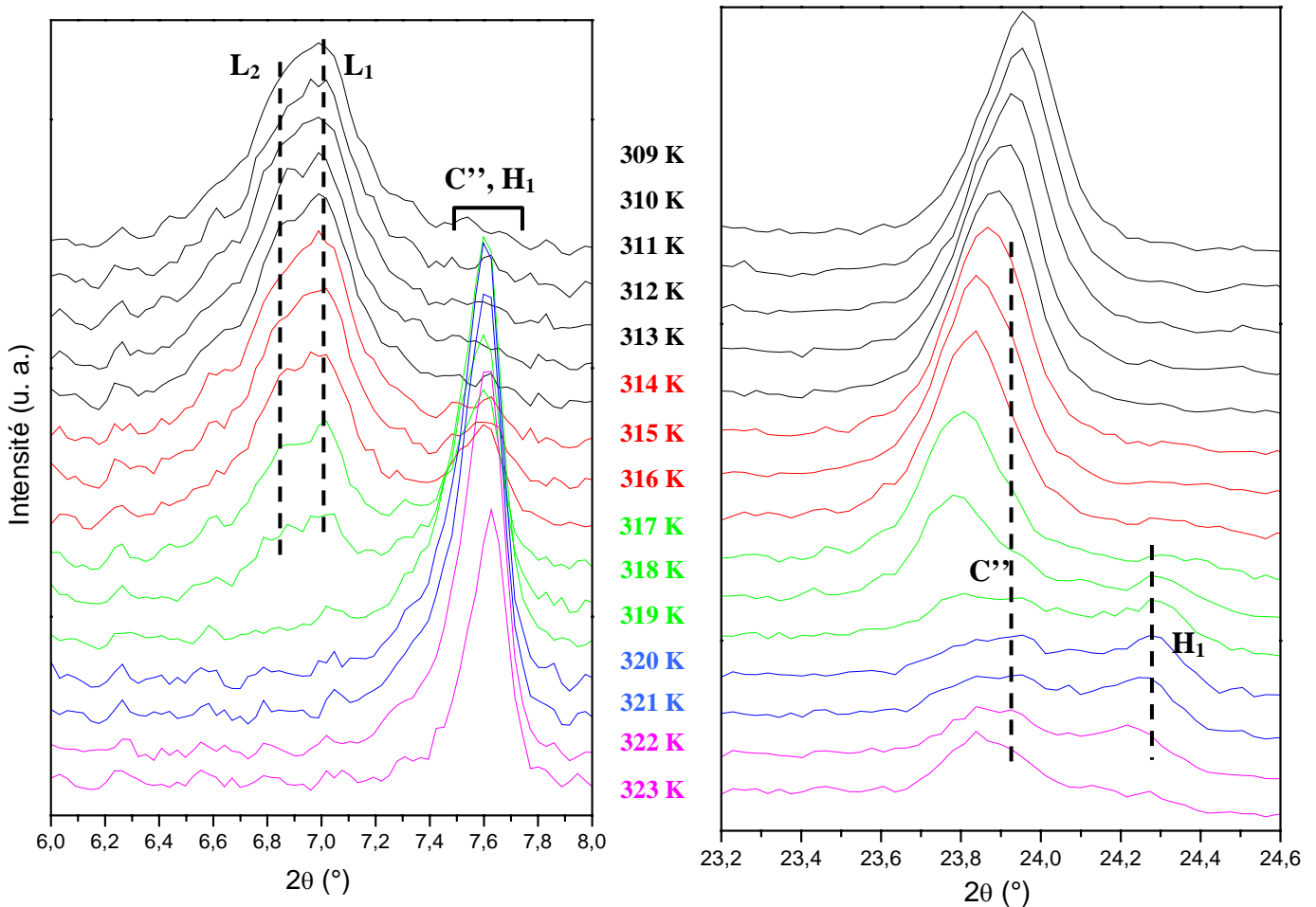


Figure IX-5 : Evolution avec la température du spectre de diffraction X obtenu pour la composition $x=0.12$, dans les domaines angulaires $[6^\circ-8^\circ]$ et $[23.2^\circ-24.6^\circ]$.

A 309 K, la composition $x=0.12$ est biphasée. Deux pics situés à 6.8° (phase L_2) et 7° (phase L_1) en 2θ sont présents (figure IX-5). A 314 K, la transition en phase haute température a lieu (apparition d'un pic à 7.6° en 2θ). A cette température, la diminution de l'intensité du pic à 7° en 2θ commence, suivie à 317 K par celle du pic à 6.8° en 2θ . Ainsi, la phase L_1 transite avant la phase L_2 . A 320 K, la transition en phase haute température est terminée. Il apparaît dans le deuxième domaine angulaire, que la phase C'' (pic à 23.9° en 2θ) est créé à 314 K avant la phase H_1 qui est observée à partir de 317 K (pic à 24.3° en 2θ). A partir de 320 K, les deux phases co-existent jusqu'à la fusion de la phase H_1 qui a lieu à 323 K

avant celle de la phase C''. La séquence de phases présentée par la composition $x=0.12$ est donc :

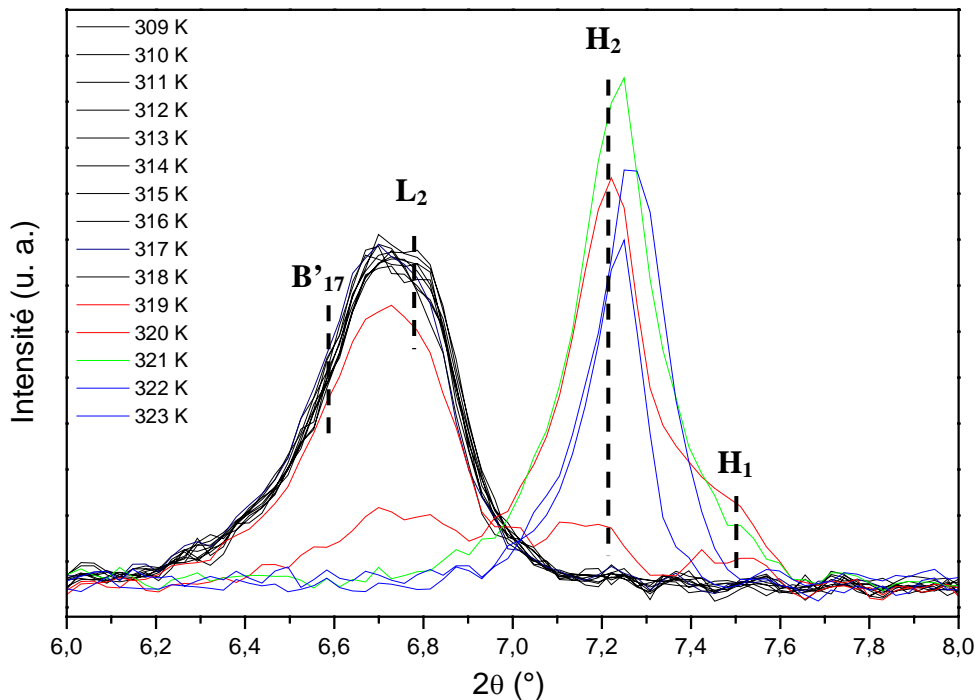
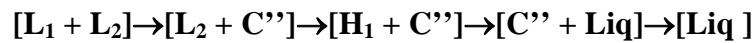
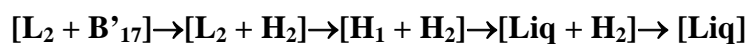


Figure IX-6 : Evolution avec la température des raies 003 observées pour la composition $x=0.40$.

Les phases L_2 (pic à 6.8° en 2θ) et B'_{17} (pic à 6.6° en 2θ) sont observées à 309 K pour l'échantillon mixte $x=0.40$ (figure IX-6). A 319 K, la transition en phase haute température a lieu. Les phases H_1 (pic à 7.5° en 2θ) et H_2 (pic à 7.2° en 2θ) sont créées. La phase B'_{17} transite en premier car à 320 K, le pic à 6.6° en 2θ (phase B'_{17}) a presque complètement disparu alors que le pic à 6.8° en 2θ (phase L_2) est encore présent. De plus, H_2 apparaît en premier car à 319 K la quantité de H_2 est plus importante que celle de H_1 . Les phases H_1 et H_2 co-existent à 321 K jusqu'à la fusion de H_1 à 322 K. Il est à noter qu'à 321 K, la proportion de H_2 est très supérieure à celle de H_1 , ce qui montre que la composition $x=0.40$ se situe proche du bord du domaine biphasé $[H_1 + H_2]$ riche en H_2 . Finalement, la séquence de phases décrite par la composition $x=0.40$ est :



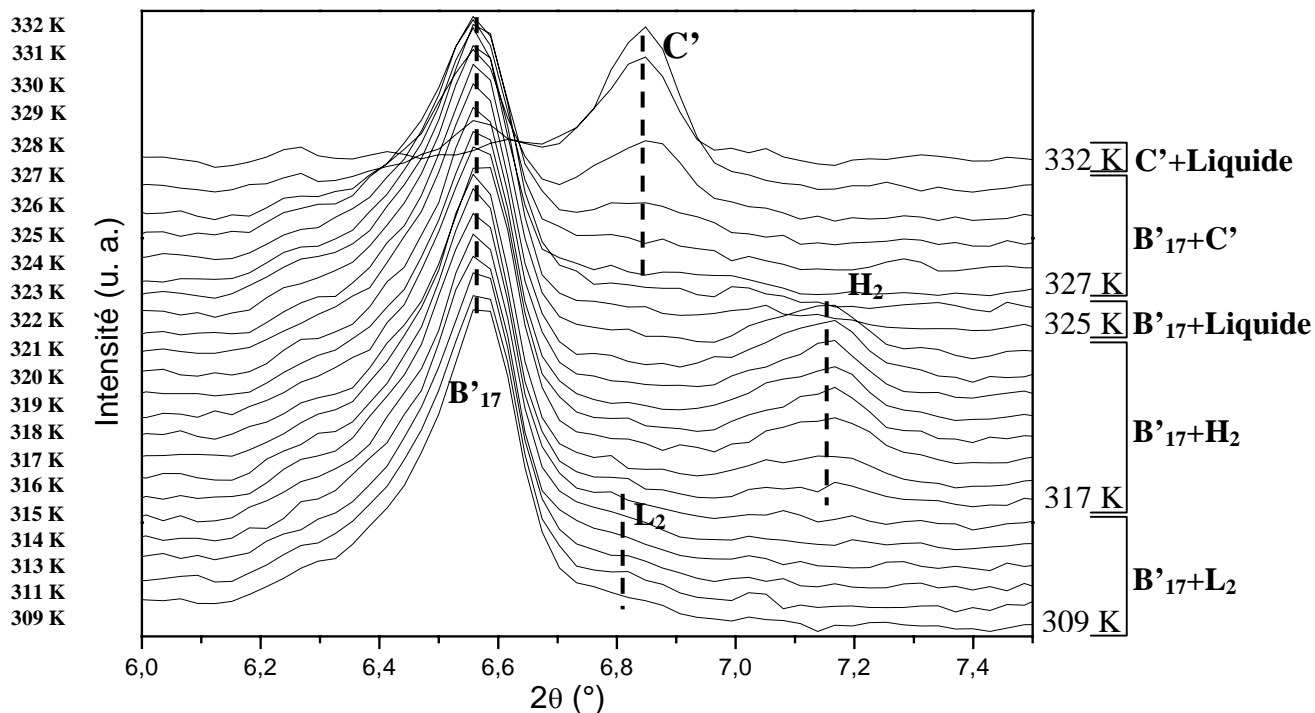
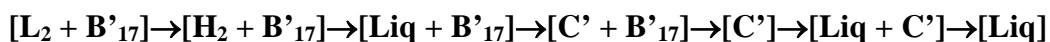


Figure IX-7 : Evolution avec la température des raies 003 de la composition $x=0.85$.

A 309 K, les phases L_2 (pic à 6.8° en 2θ) et B'_{17} (pic à 6.6° en 2θ) sont décelées pour la composition $x=0.85$ (figure IX-7). A 317 K, la transition $L_2 \rightarrow H_2$ a lieu. Le pic situé à 6.8° en 2θ (phase L_2) disparaît au profit de l'émergence d'un pic à environ 7.2° en 2θ (phase H_2). A 325 K, la raie 003 de la phase H_2 disparaît à son tour sans qu'aucun autre pic de diffraction n'apparaisse. Ce comportement correspond à la formation de phase liquide et la transition observée est la fusion de la phase H_2 qui s'effectue ici de manière isotherme. L'existence de cette transition sera confirmée par AED dans le paragraphe suivant. La raie 003 de la phase B'_{17} subsiste seule sur environ 2 K, puis à partir de 327 K, la transition $B'_{17} \rightarrow C'$ s'amorce. En effet, à cette température une réflexion à 6.8° en 2θ (phase C') apparaît et son intensité augmente petit à petit avec la température alors que celle de la raie 003 de la phase B'_{17} décroît. A 332 K, la fusion de la phase C' est entamée. Finalement, la séquence polymorphique en fonction de la température établie pour l'échantillon $x=0.85$ est :



IX-1-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes

IX-1-3-1- Equilibres $[L_1 + L_2 + C'']$ et $[L_2 + C'' + H_1]$

La figure IX-8 présente les thermogrammes acquis pour les échantillons mixtes allant du $C_{15}H_{29}OOH$ à la composition $x=0.25$, lors d'une chauffe de 308 K à la fusion à une vitesse de 2 K min^{-1} .

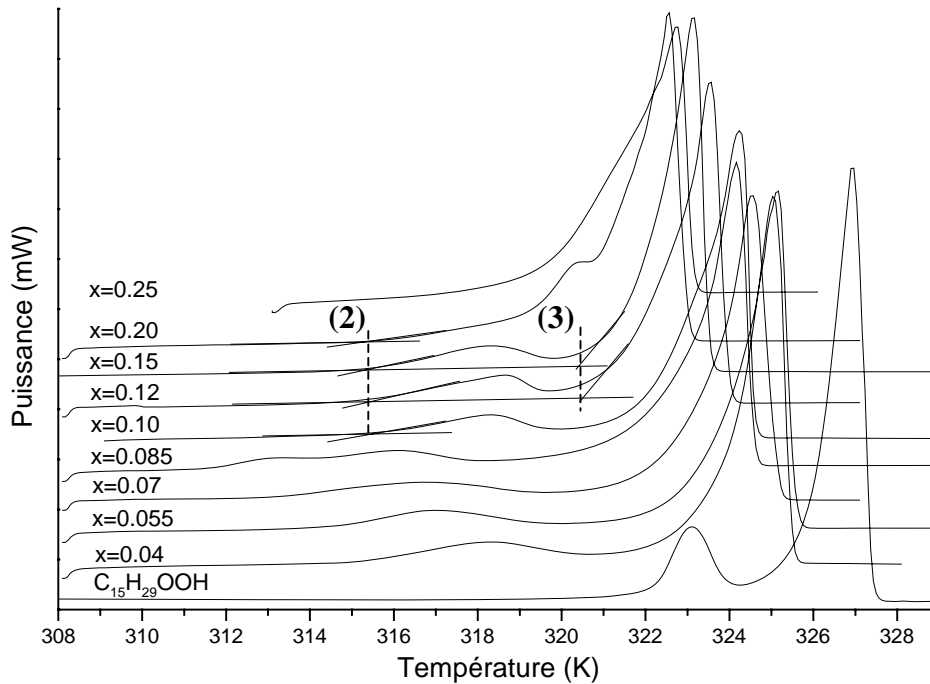


Figure IX-8 : Signaux AED enregistrés à une vitesse de 2 K min^{-1} pour les échantillons mixtes compris entre le $C_{15}H_{29}OOH$ et $x=0.25$, représentés entre 308 K et 329 K.

Une transition solide-solide invariante est mise en évidence pour les compositions allant de $x=0.10$ à $x=0.20$ à une température de 315.5 K en moyenne. Elle concorde avec l'invariant péritectoïde (2) qui rend compte de l'équilibre solide-solide $[L_1 + L_2 + C'']$. Le domaine de composition pour lequel la transition invariante est observée correspond à la largeur du domaine biphasé $[L_1 + L_2]$ délimité par diffraction X (figure IX-2 (b)).

Aux alentours de 320.1 K, une seconde transition invariante solide-solide est mise en évidence juste avant la fusion pour les compositions $x=0.12$ et $x=0.15$. Il s'agit du palier péritectoïde (3) qui traduit l'équilibre solide-solide $[L_2 + C'' + H_1]$, dont la traversée a été montrée par diffraction X pour l'échantillon $x=0.12$ (figure IX-5).

IX-1-3-2- Equilibres $[L_2 + B'_{17} + H_2]$ et $[L_2 + H_2 + H_1]$

La figure IX-9 présente les thermogrammes obtenus pour les compositions comprises entre $x=0.25$ et $x=0.60$, décrivant une montée en température de 313 K à 329 K à 2 K min^{-1} .

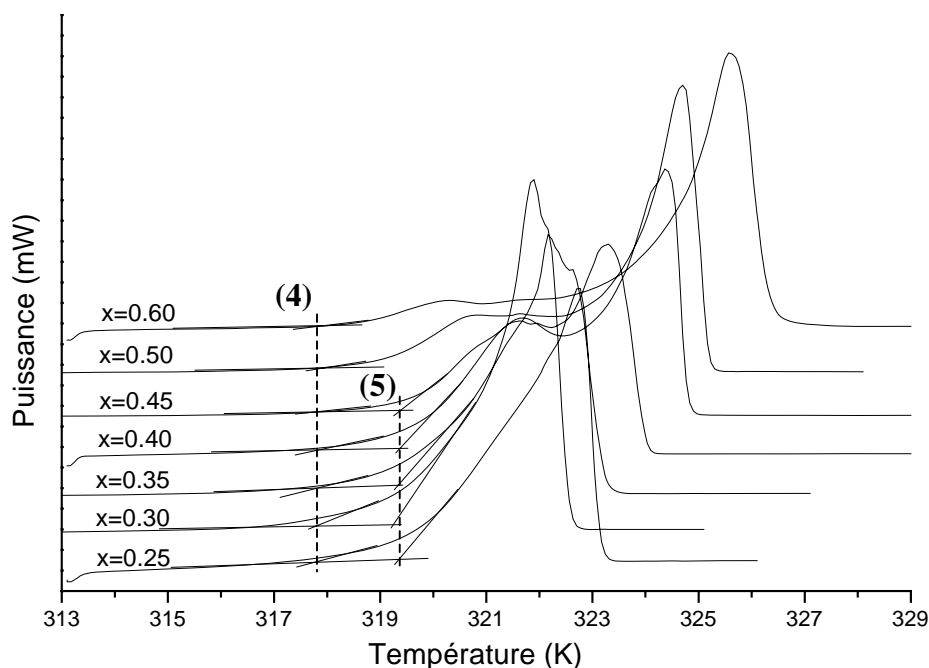


Figure IX-9 : Signaux AED obtenus à une vitesse de 2 K min^{-1} pour les compositions entre $x=0.25$ et $x=0.60$, représentés entre 313 K et 329 K.

Une transition solide-solide invariante est mise en évidence pour $x=0.25$ à $x=0.60$ à une température de 317.6 K. Cette transition coïncide avec l'invariant eutectoïde (4) rendant compte de l'équilibre solide-solide $[L_2 + B'_{17} + H_2]$.

Une seconde transition solide-solide invariante est répertoriée à 319.4 K pour les compositions comprises entre $x=0.25$ et $x=0.45$ juste avant la fusion. Il s'agit de l'invariant eutectoïde (5) qui décrit l'équilibre solide-solide $[L_2 + H_2 + H_1]$. Le franchissement de ce palier a été signalé pour la composition $x=0.40$ (figure IX-6).

IX-1-3-3- Equilibres solide-liquide des échantillons riches en $C_{17}H_{33}OOH$

Les thermogrammes obtenus pour les compositions comprises entre $x=0.60$ et $x=0.97$, décrivant une chauffe entre 314 K et 340 K à une vitesse de 2 K min^{-1} , sont représentés dans la figure IX-10.

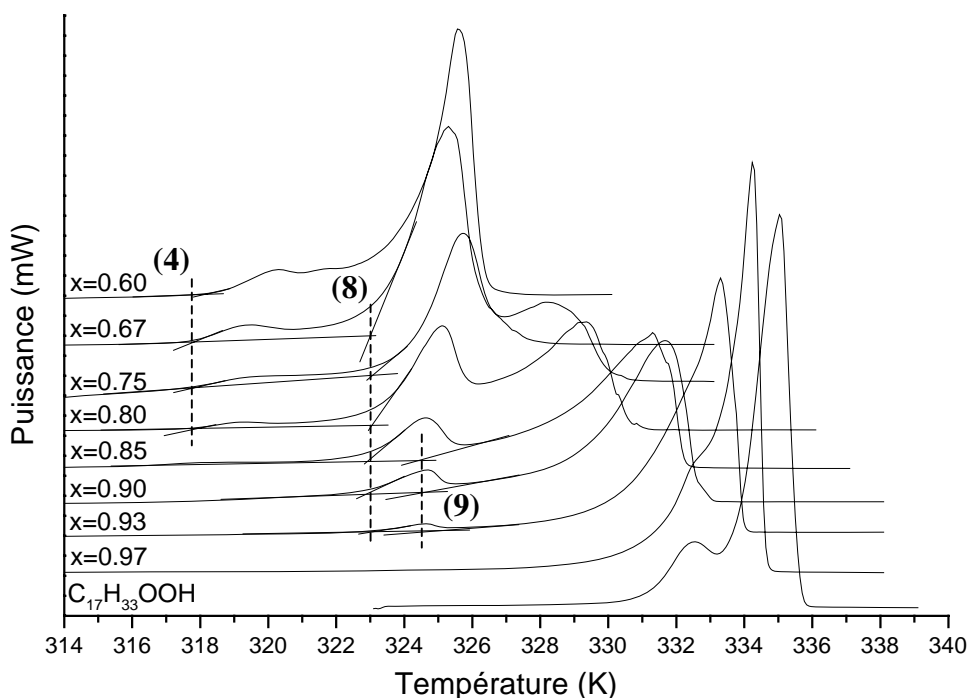


Figure IX-10 : Signaux AED enregistrés à une vitesse de 2 K min^{-1} pour les compositions allant de $x=0.60$ au $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{OOH}$, représentés entre 314 K et 340 K.

L'invariant (4) observé pour les compositions comprises entre $x=0.25$ et $x=0.60$ (figure IX-9), est également mis en évidence pour les compositions $x=0.67$, $x=0.75$ et $x=0.80$. L'étendue en composition de cet invariant se rapproche de celle du large domaine biphasé $[\text{L}_2 + \text{B}'_{17}]$ observé à température ambiante entre $x=0.25$ et $x=0.90$ (figure IX-2 (c)).

Une transition solide-liquide invariante a lieu à 323 K pour les compositions comprises entre $x=0.67$ et $x=0.93$. Elle correspond au palier péritectique (8) relatant l'équilibre solide-liquide $[\text{H}_2 + \text{B}'_{17} + \text{Liq}]$. L'énergie mise en jeu lors du franchissement de ce palier, diminue avec l'augmentation de la fraction molaire. En effet, plus l'échantillon s'enrichit en $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{OOH}$, moins la quantité de phase H_2 est importante et donc moins sa fusion est énergétique.

Une dernière transition invariante est révélée à 324.6 K pour les compositions $x=0.85$, $x=0.90$ et $x=0.93$. Il s'agit de l'invariant métatectique (9) caractérisant l'équilibre solide-liquide $[\text{B}'_{17} + \text{C}' + \text{Liq}]$.

La traversée des paliers (8) et (9) a été soulignée par diffraction X pour la composition $x=0.85$ (figure IX-7).

Finalement, les températures des diverses transitions déterminées pour la totalité des échantillons mixtes sont répertoriées dans les tableaux IX-1 et IX-2. Le premier contient les

températures caractérisant les divers fuseaux de transition (solvus inférieur T_{solvi} et supérieur T_{solvs} , solidus T_{sol} et liquidus T_{liq}) et le second celles relatives aux 9 équilibres invariants.

x	T_{solvi} (K)	T_{solvs} (K)	T_{sol} (K)	T_{liq} (K)
0	321.9±0.4	/	325.5±0.4	/
0.04	315.3±0.4	319.3±0.6	323.9±0.3	324.1±0.4
0.055	314.5±0.4	318.1±0.7	323.2±0.3	323.8±0.4
0.07	313.4±0.6	/	322.8±0.8	323.4±0.9
0.085	/	/	322.4±0.4	323.0±0.5
0.10	/	/	321.9±0.6	322.9±0.5
0.12	/	/	/	322.3±0.3
0.15	/	/	321.5±0.4	322.0±0.4
0.20	319.0±0.4	/	321.2±0.5	321.3±0.5
0.25	/	/	320.9±0.5	321.1±0.5
0.30	/	/	/	320.8±0.4
0.35	/	/	/	321.8±0.7
0.40	/	/	/	322.3±0.5
0.45	/	/	321.4±0.3	323.3±0.4
0.50	/	/	321.9±0.3	323.2±0.5
0.60	/	/	/	324.3±1.2
0.67	/	/	/	324.8±0.4
0.75	/	/	/	327.9±0.7
0.80	/	/	326.0±0.8	328.9±0.4
0.85	/	/	327.5±0.6	330.5±0.3
0.90	/	/	328.7±0.7	330.9±0.7
0.93	/	/	331.7±0.8	332.3±0.4
0.97	/	/	332.9±0.3	333.1±0.4
1.00	331.2±0.5	/	333.5±0.5	/

Tableau IX-1 : Températures caractéristiques des divers fuseaux de transition (solvus inférieur T_{solvi} et supérieur T_{solvs} , solidus T_{sol} et liquidus T_{liq}).

x	(1) T (K)	(2) T (K)	(3) T (K)	(4) T (K)	(5) T (K)	(6) T (K)	(7) T (K)	(8) T (K)	(9) T (K)
0.04	/	/	/	/	/	/	/	/	/
0.055	/	/	/	/	/	/	/	/	/
0.07	/	/	/	/	/	/	/	/	/
0.085	311.8±0.5	/	/	/	/	/	/	/	/
0.10	/	315.6±0.4	/	/	/	/	/	/	/
0.12	/	315.2±0.5	320.2±0.3	/	/	/	/	/	/
0.15	/	315.7±0.5	320.1±0.4	/	/	321.5±0.4	/	/	/
0.20	/	315.6±0.7	/	/	/	/	/	/	/
0.25	/	/	/	317.8±0.6	319.2±0.5	/	/	/	/
0.30	/	/	/	317.3±0.4	319.1±0.3		320.8±0.4	/	/
0.35	/	/	/	317.5±0.4	319.5±0.3		321.1±0.6	/	/
0.40	/	/	/	317.5±0.4	319.7±0.4	/	/	/	/
0.45	/	/	/	317.7±0.5	319.4±0.4	/	/	/	/
0.50	/	/	/	317.7±0.3	/	/	/	/	/
0.60	/	/	/	317.2±0.5	/	/	/	323.9±0.8	/
0.67	/		/	317.7±0.3	/	/	/	323.3±0.3	/
0.75	/	/	/	317.8±0.5	/	/	/	323.1±0.9	/
0.80	/	/	/	317.6±0.4	/	/	/	323.2±0.6	/
0.85	/	/	/	/	/	/	/	322.8±0.4	324.2±0.4
0.90	/	/	/	/	/	/	/	322.8±0.4	324.7±0.5
0.93	/	/	/	/	/	/	/	323.2±0.6	324.5±0.8
0.97	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau IX-2 : *Températures de transition relatives aux 9 invariants.*

IX-1-4- Caractérisation des solutions solides intermédiaires

IX-1-4-1- Les phases L_1 et L_2

D'après les spectres de diffraction X obtenus à température ambiante pour les divers échantillons mixtes, les phases L_1 et L_2 semblent être présentes (quasiment) seules respectivement pour les compositions $x=0.11$ et $x=0.22$ (figure IX-2 (a) et (b)). La superposition des spectres de diffraction X de ces deux phases solides ainsi que des phases B' des constituants, montre de fortes similitudes, notamment dans le domaine angulaire en 2θ [25° - 45°] (figure IX-11).

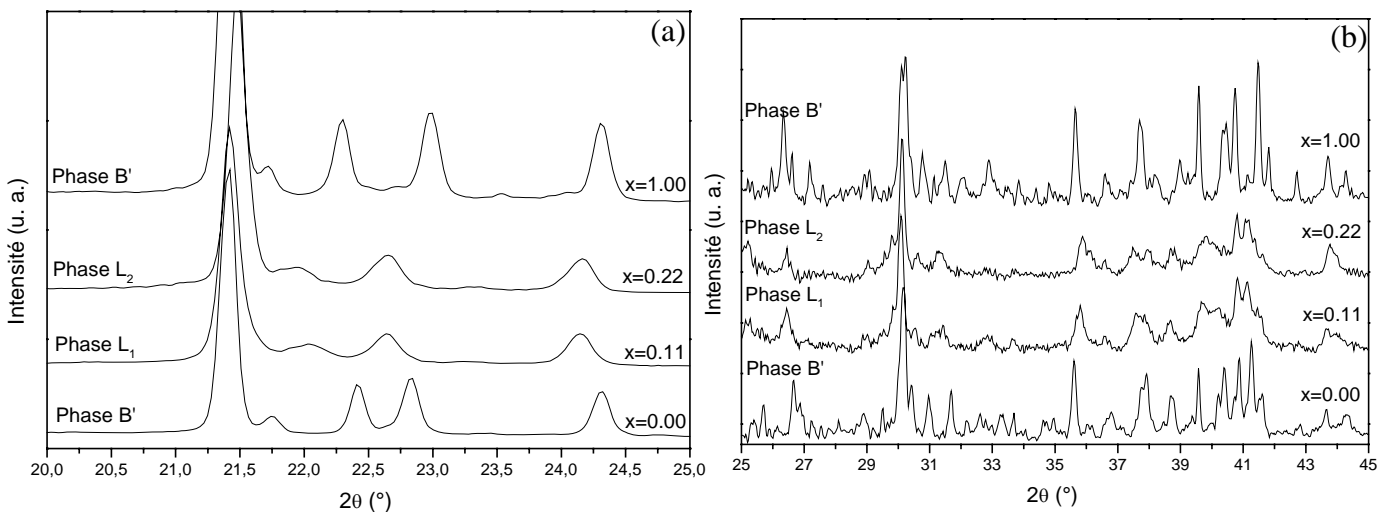


Figure IX-11 : Comparaison des diffractogrammes obtenus pour les phases B' (constituants), L_1 (composition $x=0.11$) et L_2 (composition $x=0.22$) (a) entre 20° et 25° en 2θ (b) entre 25° et 45° en 2θ (grossi 20 fois).

Ainsi, il est probable que les phases L_1 et L_2 soient tricliniques avec des mailles cristallines proches de celle de la phase B' des deux constituants.

Néanmoins, la maille cristalline de ces deux phases n'a pas pu être déterminée que ce soit par la méthode d'analogie par rapport aux phases B' , que par les méthodes directes. En fait, les pics de diffraction des spectres des phases L_1 et L_2 sont plus larges et moins bien résolus que ceux des spectres de la phase B' des constituants. Ceci rend plus difficile d'une part le pointage des pics de diffraction (méthodes directes) et d'autre part leur indexation par rapport aux réflexions du spectre de la phase B' (méthode d'analogie). De plus, vu la largeur des pics dans les spectres des phases L_1 et L_2 , on ne peut affirmer avec certitude que les échantillons sont monophasés.

IX-1-4-2- Les phases H₁ et H₂

a) Paramètres de maille des phases solides H₁ et H₂

D'après l'analyse des spectres de diffraction X obtenus à 320 K (figures IX-3 et IX-4), les compositions $x=0.20$ et $x=0.25$ présentent la phase H₁ alors que les compositions $x=0.45$ et $x=0.50$ sont en phase H₂. Les paramètres de maille de ces phases solides ont pu être déterminés à 320 K pour plusieurs compositions. Ils sont répertoriés dans le tableau IX-3.

	x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
H ₁	0.20	9.770 (3)	4.952 (1)	47.99 (1)	133.16 (1)
	0.22	9.809 (4)	4.952 (1)	47.96 (1)	133.13 (2)
	0.25	9.845 (3)	4.954 (1)	48.05 (1)	132.54 (2)
H ₂	0.45	9.607 (2)	4.942 (1)	48.28 (1)	130.51 (1)
	0.50	9.607 (1)	4.947 (1)	48.37 (1)	130.45 (1)

Tableau IX-3 : Paramètres de maille des phases H₁ et H₂ déterminés à 320 K.

Les phases H₁ et H₂ sont monocliniques de groupe d'espace P2₁/a avec Z=4, comme pour la phase C' des acides gras impairs ou la phase C des acides gras pairs. Les paramètres de maille des phases H₁ et H₂ sont assez proches. Le paramètre c augmente assez régulièrement au fur et à mesure que les compositions s'enrichissent en C₁₇H₃₃OOH du $x=0.20$ au $x=0.50$. La distinction entre les mailles cristallines des deux phases est visible au niveau du paramètre a . En effet, dans le cas de la phase H₁, celui-ci augmente avec la composition alors qu'il reste constant dans le cas de la phase H₂ pour les compositions $x=0.45$ et $x=0.50$.

b) Modèle structural pour la phase H₂

La recherche de la structure de la phase H₂ a été effectuée pour la composition équimolaire. Des tentatives d'obtention de monocristaux de H₂ ont été entreprises mais sans succès. La résolution de structure sur poudre s'est donc révélée encore une fois une bonne solution de recours. Pour déterminer cette structure, nous avons supposé que l'arrangement au niveau des groupes carboxyles ainsi que l'empilement des chaînes carbonées devaient être les mêmes pour les molécules de C₁₅H₂₉OOH et de C₁₇H₃₃OOH au sein de la structure mixte. Les seules différences d'empilement entre les deux molécules résidant plutôt à l'extrémité des groupes méthyles. En effet, les molécules de C₁₇H₃₃OOH étant plus longues, la position des derniers atomes de la chaîne du côté des groupes méthyles est sûrement modifiée afin de permettre aux molécules de C₁₇H₃₃OOH de s'insérer correctement dans la maille cristalline.

La structure a donc été résolue à partir d'une molécule de $C_{17}H_{33}OOH$ pour laquelle une torsion est autorisée au niveau du groupe méthyle en plus de celle du groupe carboxyle (usuellement adoptée dans la résolution des structures des constituants). Les atomes de cette molécule allant du groupe carboxyle au quinzième atome de carbone de la chaîne sont affectés d'un facteur d'occupation de 1, signifiant ainsi que les positions de ces atomes sont les mêmes pour les molécules de $C_{15}H_{29}OOH$ et de $C_{17}H_{33}OOH$. Les deux derniers atomes de carbone ainsi que les cinq atomes d'hydrogène les accompagnant sont affectés d'un facteur d'occupation de 0.5 en rapport avec la composition du mélange, traduisant le fait que ces atomes n'appartiennent qu'aux molécules de $C_{17}H_{33}OOH$. Par cette description, un atome d'hydrogène du groupe méthyle des molécules de $C_{15}H_{29}OOH$ n'est pas pris en compte, mais on considère que son absence n'affecte pas la résolution de structure vu que sa contribution aux intensités diffractées est minime.

La structure obtenue à partir de ce modèle amène à un bon accord entre spectres de diffraction X calculés et mesurés. Un facteur d'accord Rwp de 3.2% est atteint après affinement Rietveld. La superposition des spectres calculés et mesurés est montrée à la figure **IX-12** et la représentation dans le plan (a, c) de la structure obtenue à la figure **IX-13** avec un zoom au niveau de l'interface des groupes méthyles. Les 5 atomes dotés d'un facteur d'occupation de 0.5 sont grisés sur ces deux représentations. Le groupe méthyle est orienté presque perpendiculairement à l'axe de la chaîne (figure **IX-13** (a)), permettant ainsi à la molécule de s'insérer correctement dans la maille. L'angle de torsion obtenu est de 111° .

La distance $O \cdots O$ du pont hydrogène est de 2.81 \AA , soit un peu plus longue que celles observées pour les phases solides des corps purs qui se situent aux alentours de 2.65 \AA (voir chapitre VII et VIII). Les liaisons hydrogène seraient donc moins fortes dans le cas de la solution solide H_2 par rapport aux phases solides des constituants. Cette hypothèse est tout à fait envisageable si l'on tient compte du désordre en composition régnant au sein de la structure mixte.

Au niveau des groupes méthyles, les distances $H \cdots H$ impliquant les groupes méthyles des molécules de $C_{17}H_{33}OOH$ sont courtes en considérant les enveloppes de van der Waals des molécules voisines (figure **IX-13** (b)). Néanmoins, ces courtes distances proviennent du modèle car seuls les groupes méthyles des molécules de $C_{17}H_{33}OOH$ ont été autorisés à bouger, alors qu'il est concevable que les molécules de $C_{15}H_{29}OOH$ puissent également subir des déformations.

Ainsi, des modèles impliquant moins de rigidité (torsions supplémentaires autorisées sur les dernières liaisons de la chaîne pour les molécules de $C_{17}H_{33}OOH$ mais aussi de $C_{15}H_{29}OOH$),

ont été testés mais sans donner de meilleurs résultats. Une tentative de résolution de structure a également été faite à partir des deux molécules constituantes du mélange laissées totalement indépendantes l'une de l'autre, chacune étant affectée d'un facteur d'occupation de 0.5. Les résultats sont moins bon, puisque dans ce cas là, l'empilement au niveau des groupes carboxyles est très mauvais (distances et angles aberrants).

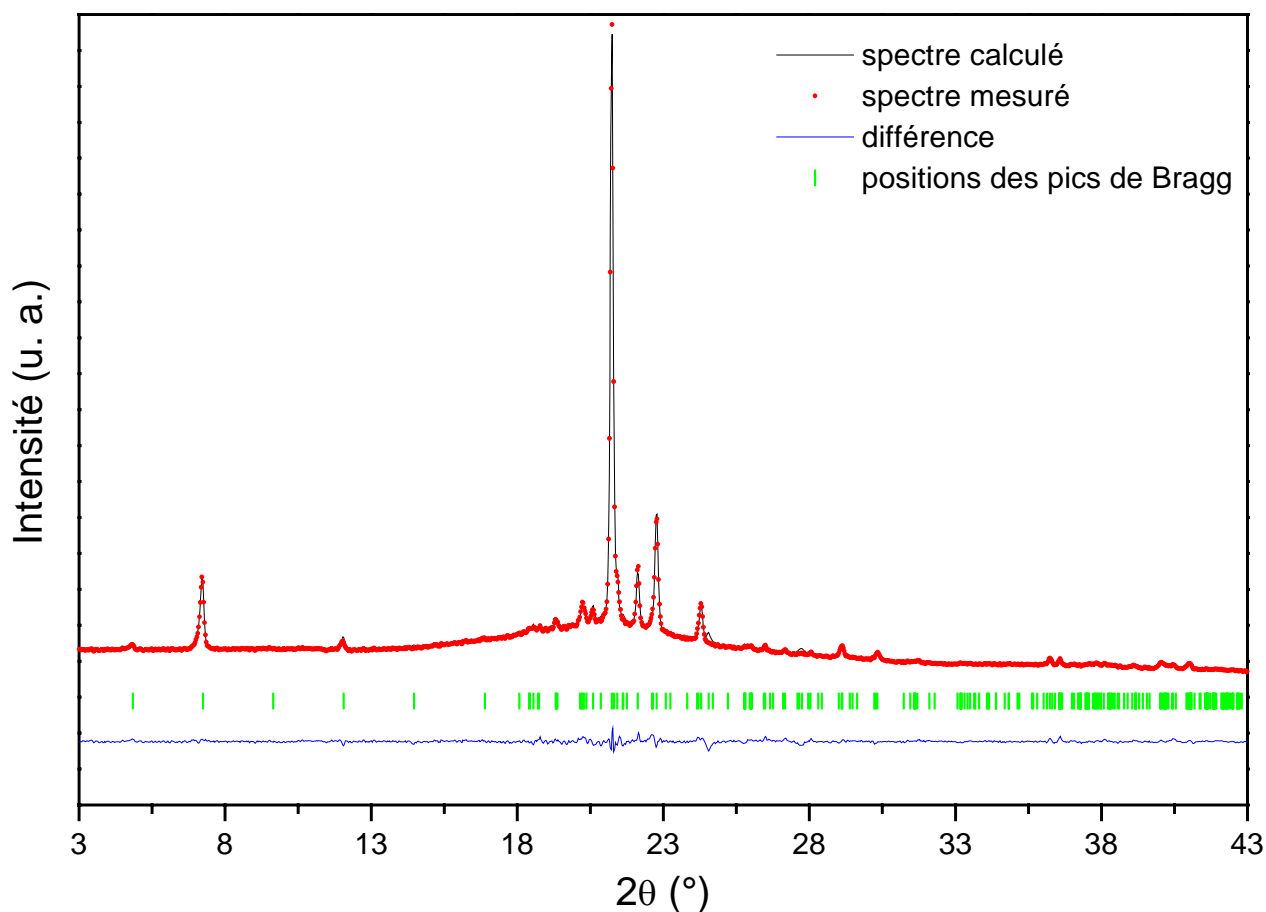


Figure IX-12 : Superposition des spectres de diffraction X calculé (en noir) et mesuré (en rouge) obtenue pour la structure de la phase H_2 de la composition $x=0.50$. La différence entre les deux (en bleu) et les positions des réflexions calculées (tiret vert) sont indiquées.

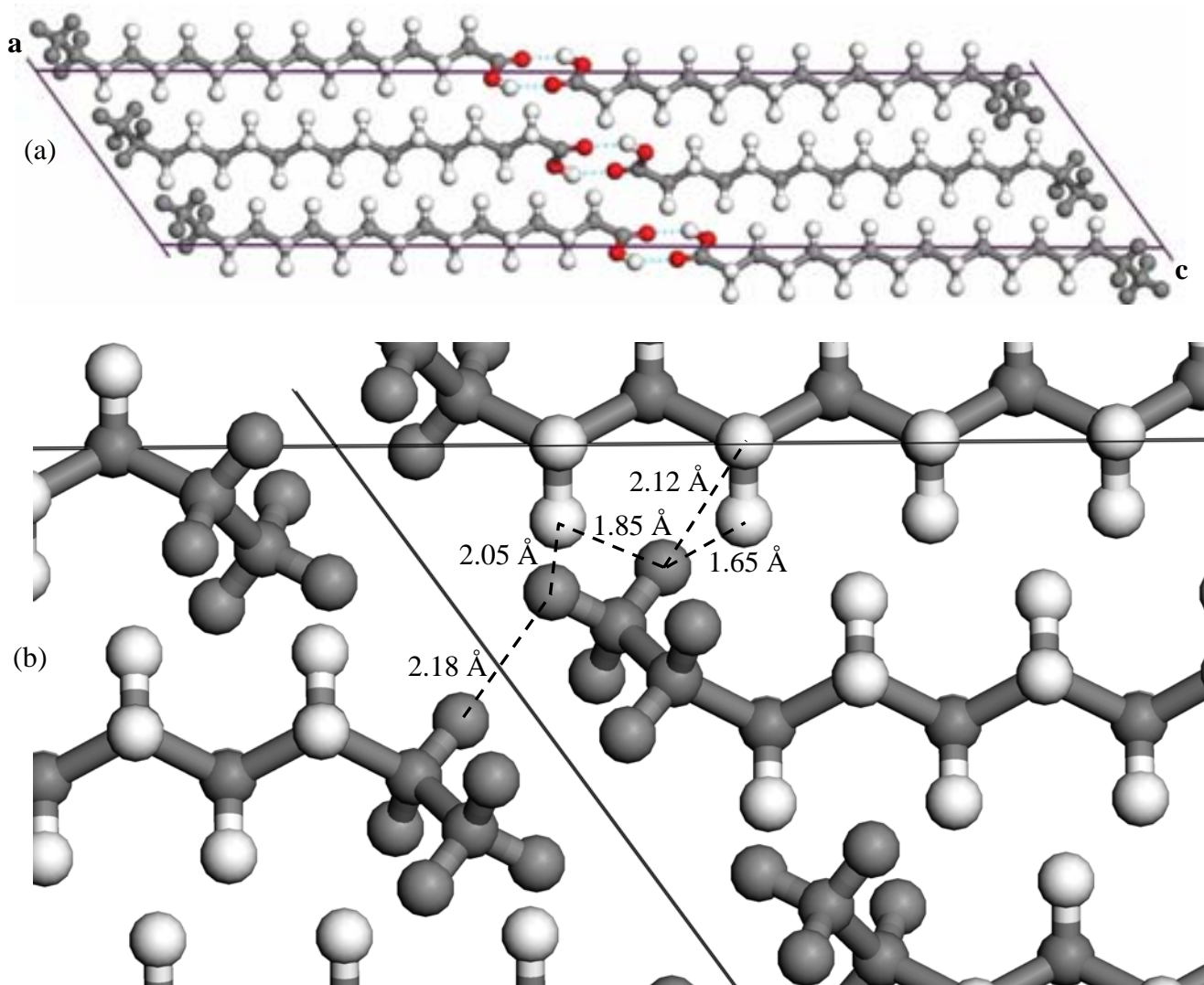


Figure IX-13 : Représentation dans le plan (a, c) de la structure déterminée pour la phase H_2 de la composition $x=0.50$. (a) structure complète (b) zoom à l'interface des groupes méthyles. Les 5 atomes n'appartenant qu'aux molécules de $C_{17}H_{33}OOH$ sont grisés.

IX-2- Etude du système binaire $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$

IX-2-1- Présentation du diagramme de phases

Pour ce système, une quinzaine de compositions ont été considérées. Le diagramme de phases proposé est présenté à la figure IX-14.

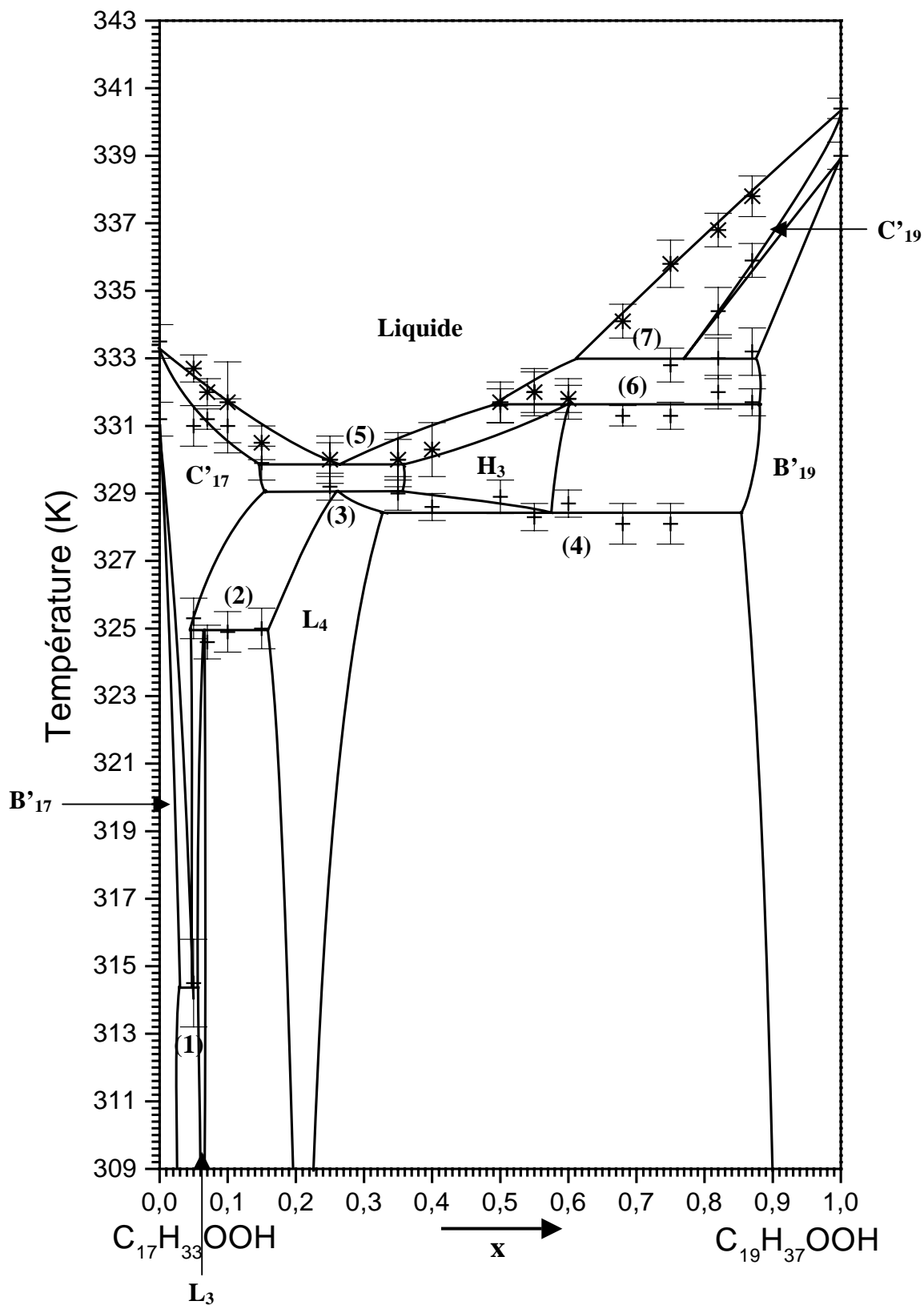


Figure IX-14 : Diagramme de phases du système $C_{17}H_{33}OOH$ - $C_{19}H_{37}OOH$.

Il comprend 8 domaines monophasés et 14 domaines biphasés séparés par 7 invariants. La fusion est notamment caractérisée par trois invariants : un eutectique à une température de 330 K s'étalant entre les compositions $x=0.15$ et $x=0.35$, un péritectique à 331.7 K délimité par les compositions $x=0.50$ et $x=0.88$, et un métatéctique à 333.1 K entre les compositions $x=0.61$ et $x=0.88$. Le diagramme témoigne d'une faible miscibilité des phases solides des constituants à basse comme à haute température à l'instar du système $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$. Trois phases solides sont stabilisées par la mixité, deux à basse température L_3 et L_4 et une à haute température H_3 . Ces solutions solides sont nommées ainsi par continuité avec les phases solides intermédiaires observées pour le système $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$. Les domaines d'alliages sont également étroits, excepté pour la phase haute température qui s'étend sur environ 20% du domaine en composition.

IX-2-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes

IX-2-2-1- Mesures isothermes

a) A température ambiante (293 K)

Les figures **IX-15** (a) et (b) présentent l'évolution des raies 003 en fonction de la composition respectivement pour les échantillons mixtes allant du $C_{17}H_{33}OOH$ à $x=0.25$ (a) et de $x=0.25$ au $C_{19}H_{37}OOH$ (b). Sur la première figure, les domaines biphasés [$B'_{17} + L_3$] et [$L_3 + L_4$] sont distingués. Le premier est observé pour la composition $x=0.05$ et le deuxième pour les compositions allant de $x=0.07$ à $x=0.15$. Le domaine biphasé [$L_4 + B'_{19}$] est visible pour les compositions allant de $x=0.25$ à $x=0.87$.

La proximité des limites en composition des domaines biphasés successifs témoigne de l'étroitesse des domaines d'existence des solutions solides intermédiaires L_3 et L_4 . Les domaines monophasés de ces deux solutions solides ne sont pas observés pour les échantillons mixtes analysés.

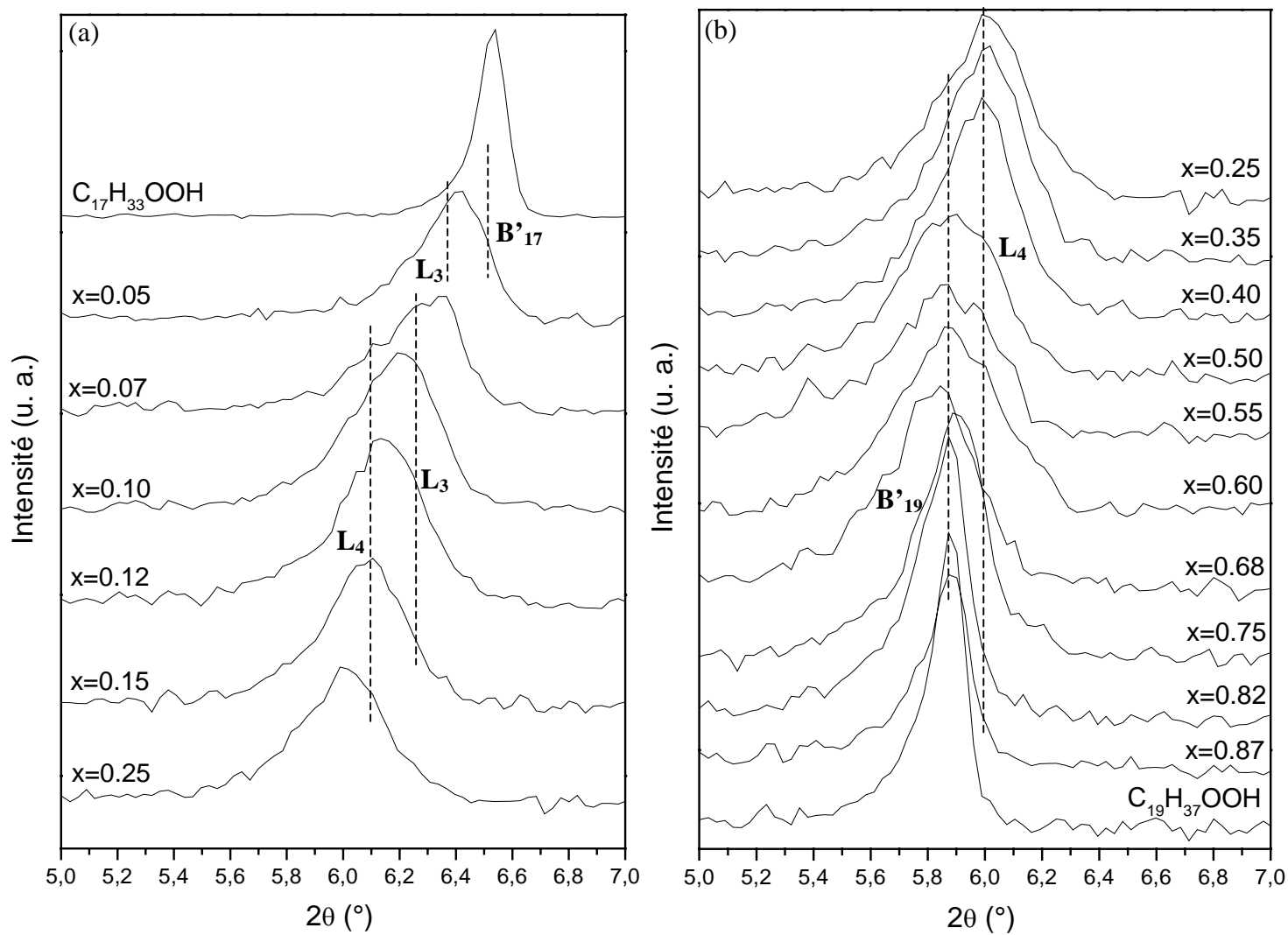


Figure IX-15 : Evolution des raies 003 à température ambiante en fonction de la composition
 (a) entre $x=0$ et $x=0.25$ (b) de $x=0.25$ à $x=1$.

b) A haute température (330 K)

La figure **IX-16** présente l'évolution des raies 003 en fonction de la composition à une température de 330 K.

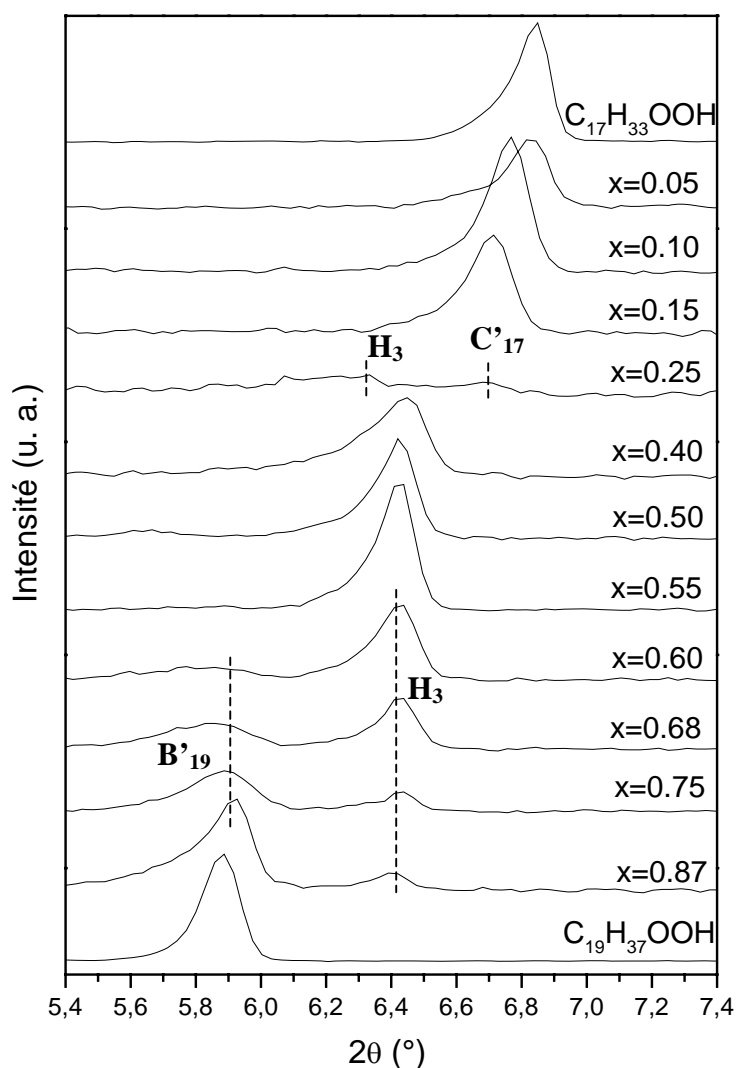


Figure IX-16 : Evolution des raies 003 à 330 K en fonction de la composition.

Deux domaines biphasés sont mis en évidence, [$C'_{17} + H_3$] visible pour la composition $x=0.25$ et [$H_3 + B'_{19}$] pour les échantillons mixtes allant de $x=0.60$ à $x=0.87$. Le domaine d'existence de la solution solide H_3 est relativement large à 330 K, puisque celle-ci est observée seule pour les compositions $x=0.40$, $x=0.50$ et $x=0.55$.

IX-2-2-2- Mesures isoplètes

L'évolution en fonction de la température des raies 003 de la composition $x=0.25$ est représentée à la figure **IX-17**.

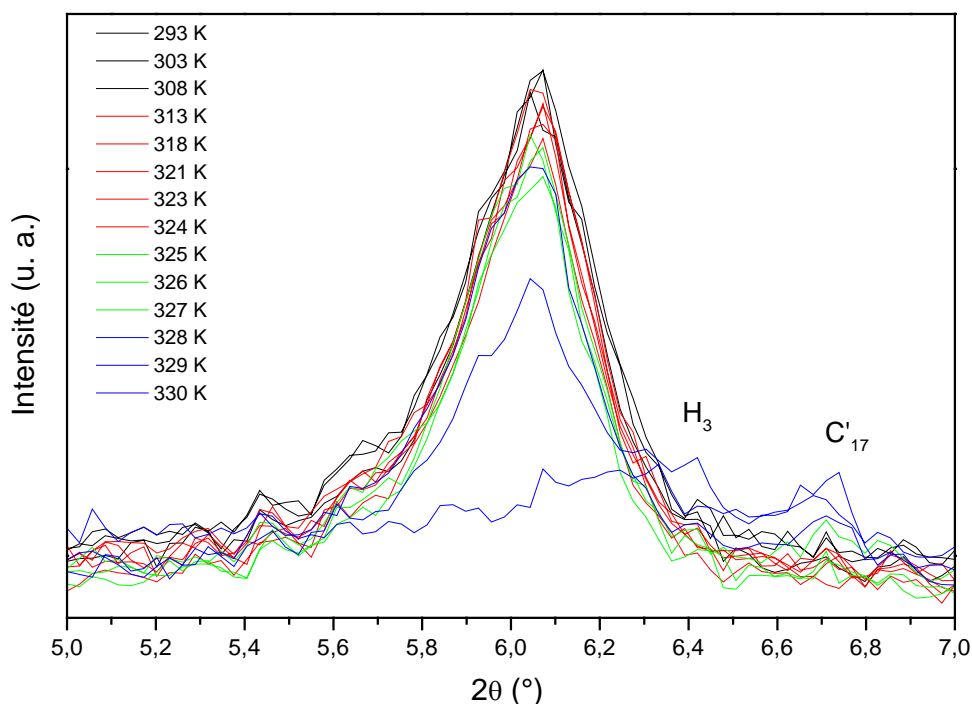


Figure IX-17: Evolution avec la température des raies 003 observées pour la composition $x=0.25$.

Pour cet échantillon, les phases H_3 et C'_{17} (pics situés à respectivement 6.4° et 6.7° en 2θ) sont présentes à haute température juste avant la fusion. La transition en phase haute température ainsi que la fusion sont observées sur un intervalle de température étroit (2 K environ). Ceci rend compte de la proximité des deux paliers (3) et (5) sur le diagramme de phases (figure IX-14). De plus, les phases H_3 et C'_{17} sont présentes toutes deux juste avant la fusion de l'échantillon, ce qui montre que la composition $x=0.25$ est proche de la composition eutectique.

L'évolution en fonction de la température des raies 003 présentées par l'échantillon mixte $x=0.87$ est exposée à la figure IX-18. Cette composition a été choisie car elle met bien en évidence la séquence de phases en fonction de la température présentée par les échantillons riches en $C_{19}H_{37}OOH$.

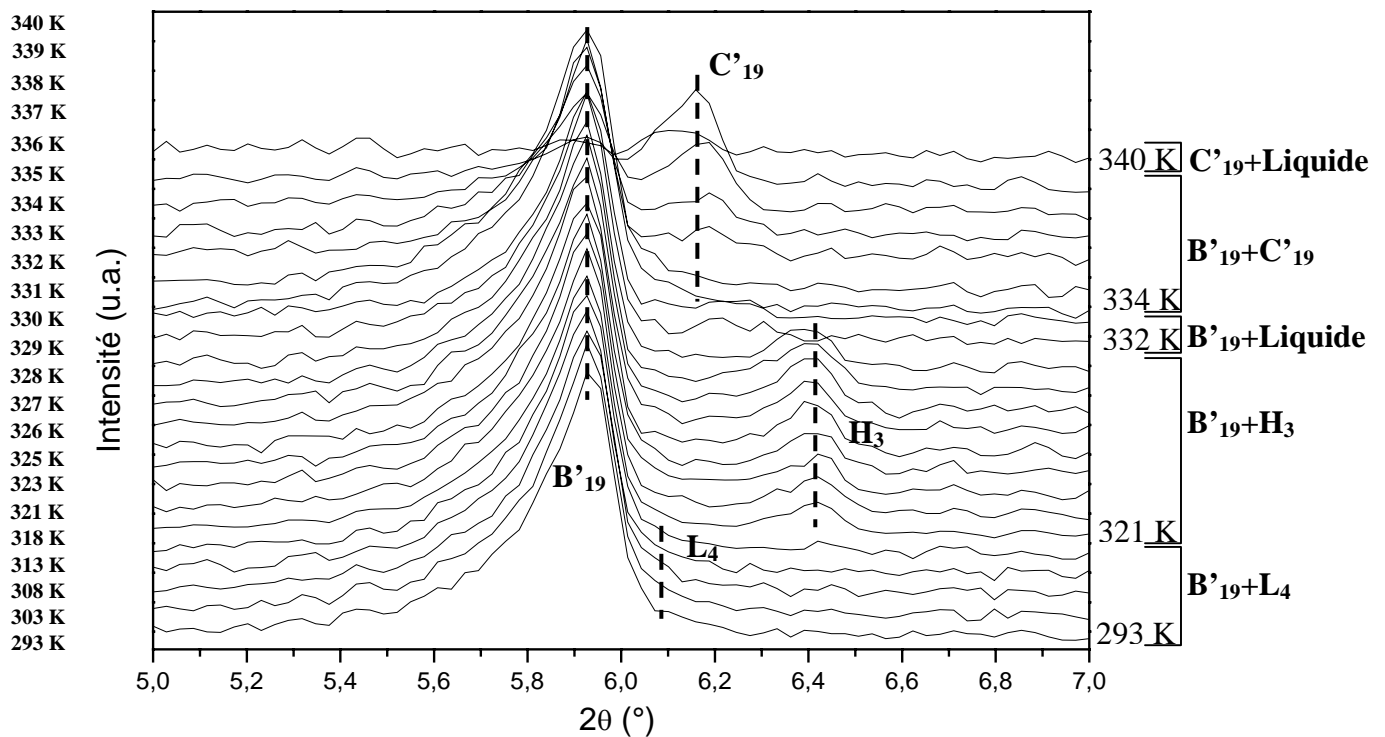
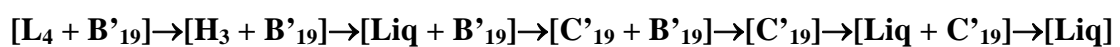


Figure IX-18 : Evolution avec la température des raies 003 observées pour la composition $x=0.87$.

Cet échantillon présente les phases B'_{19} et L_4 à 293 K (pics à 5.9° et 6.1° en 2θ). A 321 K, l'apparition de la phase H_3 est observée (pic à 6.4°) en co-existence avec la phase B'_{19} , traduisant donc le passage du domaine biphasé $[L_4 + B'_{19}]$ vers le domaine biphasé $[H_3 + B'_{19}]$. A une température de 332 K, le pic correspondant à la phase H_3 disparaît sans que l'émergence d'un autre pic de diffraction ne soit mise en évidence. Ceci correspond à la fusion de la phase H_3 comme il sera montré en AED dans le paragraphe suivant. La phase B'_{19} se trouve donc en co-existence avec le liquide à cette température. A partir de 334 K, la transition $B'_{19} \rightarrow C'_{19}$ débute, avec la diminution progressive de l'intensité de la raie 003 de la phase B'_{19} au profit de l'augmentation de celle de la phase C'_{19} . Cette transition s'effectue sur environ 5 K jusqu'au début de la fusion de la phase C'_{19} à 340 K. Le domaine monophasé de la phase C'_{19} n'est pas observé avant que la fusion ne commence, ce qui montre qu'il s'étend sur un domaine de température très étroit. Ainsi la séquence de phases observée pour l'échantillon $x=0.87$ est :



Cette séquence polymorphique est similaire à celle déterminée pour l'échantillon mixte $x=0.85$ dans le système binaire $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$.

IX-2-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes

IX-2-3-1- Equilibres $[B'_{17} + L_3 + C'_{17}]$ et $[L_3 + L_4 + C'_{17}]$

La figure IX-19 présente les thermogrammes obtenus pour les compositions $x=0.05$, $x=0.10$, $x=0.15$ et $x=0.25$ soumis à une chauffe entre 308 K et 338 K à une vitesse de 2 K min^{-1} avec un insert représentant l'amplification des signaux AED entre 308 K et 322 K.

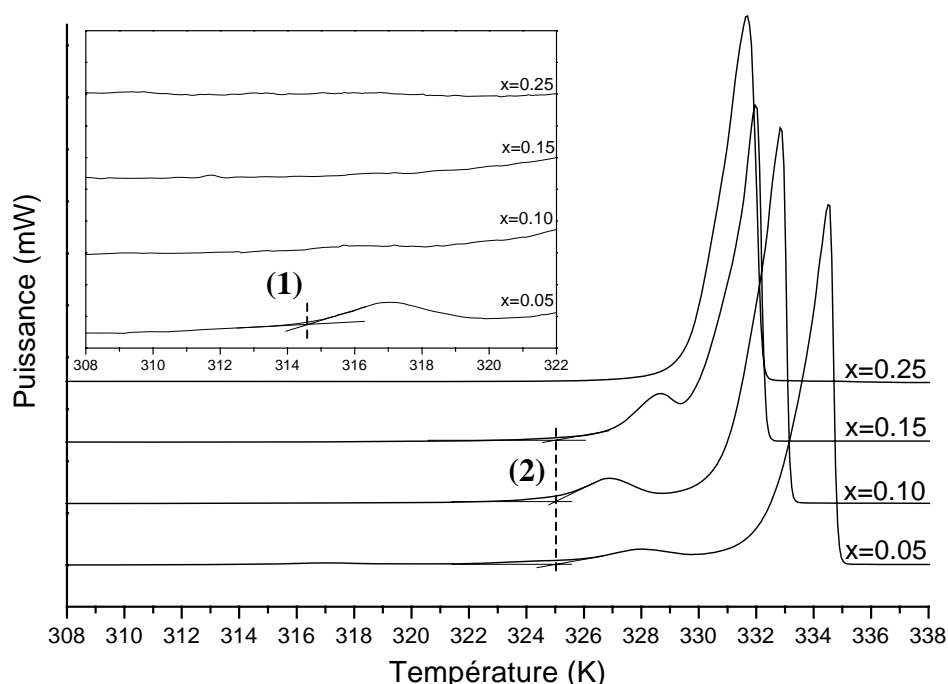


Figure IX-19 : Signaux AED enregistrés à une vitesse de 2 K min^{-1} pour les échantillons mixtes compris entre $x=0.05$ et $x=0.25$, représentés entre 308 K et 338 K (avec un zoom entre 308 K et 322 K).

Le palier (1) est décelé à 314.6 K pour la composition $x=0.05$. D'après les expériences de diffraction X menées à température ambiante, cet échantillon appartient au domaine biphasé $[B'_{17} + L_3]$. L'invariant (1) est un eutectoïde qui rend compte de l'équilibre solide-solide $[B'_{17} + L_3 + C'_{17}]$.

A environ 325.1 K, une transition solide-solide invariante est observée pour les compositions $x=0.05$, $x=0.10$, et $x=0.15$. Elle correspond à l'invariant péritectoïde (2) traduisant l'équilibre $[L_3 + L_4 + C'_{17}]$. Les limites en composition de ce palier concordent avec celles du domaine biphasé $[L_3 + L_4]$ déterminées par diffraction X (figure IX-15 (a))

IX-2-3-2- Equilibres $[L_4 + B'_{19} + H_3]$, $[B'_{19} + H_3 + Liq]$ et $[B'_{19} + C'_{19} + Liq]$

Les figures IX-20 et IX-21 montrent les thermogrammes acquis à une vitesse de 2 K min^{-1} respectivement pour les compositions allant de $x=0.35$ à $x=0.68$ entre 323 K et 338 K, et celles allant de $x=0.68$ à $x=0.87$ entre 323 K et 338 K.

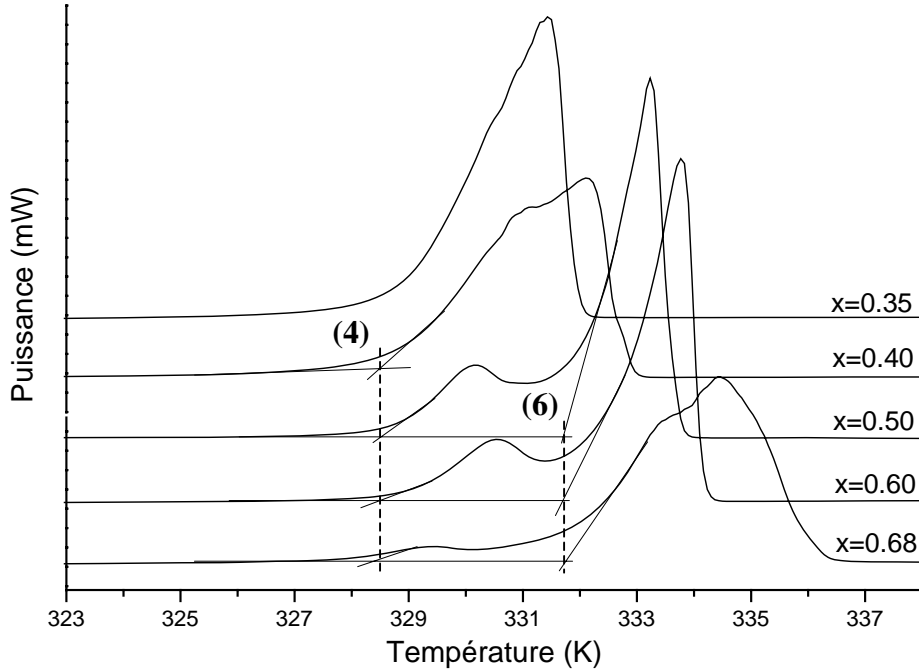


Figure IX-20 : Signaux AED obtenus à une vitesse de 2 K min^{-1} pour les échantillons mixtes compris entre $x=0.35$ et $x=0.68$, représentés entre 323 K et 338 K.

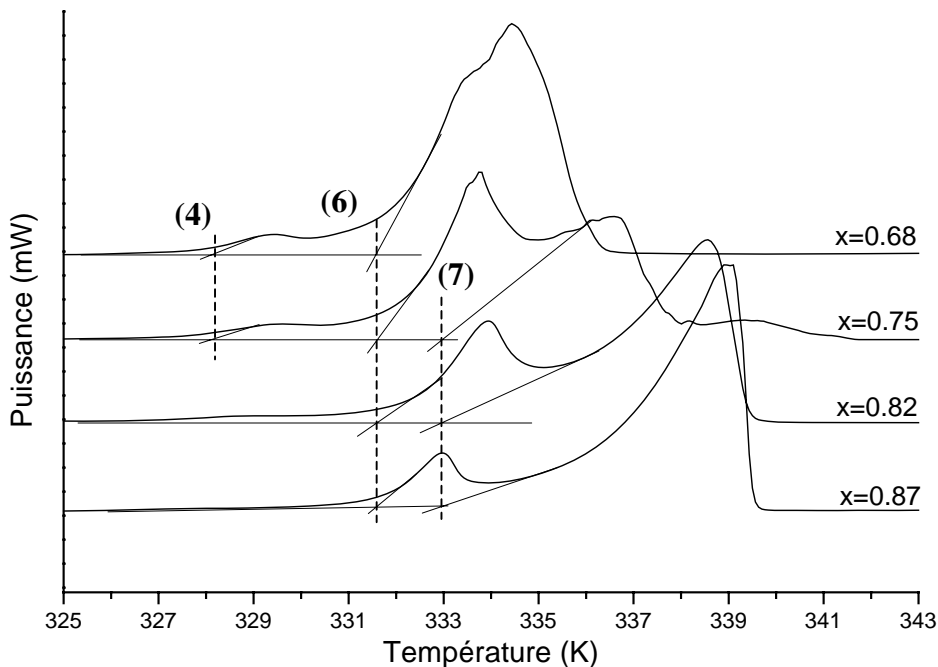


Figure IX-21 : Signaux AED acquis à une vitesse de 2 K min^{-1} pour les échantillons mixtes compris entre $x=0.68$ et $x=0.87$, représentés entre 323 K et 343 K.

A 328.5 K, une transition solide-solide invariante est relevée pour les compositions comprises entre $x=0.40$ et $x=0.75$. Elle coïncide avec le palier eutectoïde **(4)** traduisant l'équilibre solide-solide $[L_4 + B'_{19} + H_3]$ situé au dessus du domaine biphasé $[L_4 + B'_{19}]$ mis en évidence à 293 K par diffraction X (figure **IX-15** (b)).

Une transition solide-liquide invariante intervient à une température de 331.7 K pour les compositions allant de $x=0.50$ à $x=0.87$. Elle correspond au palier péritectique **(6)** rendant compte de l'équilibre solide-liquide $[B'_{19} + H_3 + Liq]$, dont la traversée a été montrée par diffraction X pour la composition $x=0.87$. On voit d'ailleurs distinctivement une diminution de l'énergie de la transition avec l'augmentation de la fraction molaire en $C_{19}H_{37}OOH$ qui traduit bien l'appauvrissement en phase H_3 , plus la composition se rapproche du domaine $[B'_{19}]$.

Une autre transition invariante solide-liquide est relevée à 333.1 K pour les compositions $x=0.75$, 0.82 et $x=0.87$. Elle traduit le franchissement de l'invariant métatectique **(7)** relatif à l'équilibre solide-liquide $[B'_{19} + C'_{19} + Liq]$.

Finalement, les températures de transition déterminées pour tous les échantillons mixtes analysés sont réunies dans les tableaux **IX-4** et **IX-5**. Le tableau **IX-4** regroupe les températures caractéristiques des divers fuseaux de transition notamment celles correspondant aux lignes de solidus et liquidus et le tableau **IX-5** rassemble celles relatives aux 7 invariants.

x	T_{solvi} (K)	T_{solvs} (K)	T_{sol} (K)	T_{liq} (K)
0	331.2±0.5	/	333.5±0.5	/
0.05	/	/	331.0±0.6	332.7±0.4
0.07	/	/	331.2±0.3	332.0±0.4
0.10	/	/	331.0±0.8	331.7±1.2
0.15	/	/	/	330.5±0.5
0.25	/	/	/	330.0±0.7
0.35	/	/	/	330.0±0.6
0.40	/	/	/	330.3±0.8
0.50	/	/	/	331.7±0.6
0.55	/	/	/	332.0±0.7
0.60	/	/	/	331.8±0.6
0.68	/	/	/	334.1±0.5
0.75	/	/	/	335.8±0.7
0.82	/	/	334.4±0.7	336.8±0.5
0.87	/	/	335.9±0.5	337.8±0.6
1.00	339.0±0.4	/	340.4±0.3	/

Tableau IX-4 : *Températures caractéristiques des divers fuseaux de transition (solvus inférieur T_{solvi} et supérieur T_{solvs} , solidus T_{sol} et liquidus T_{liq}).*

x	(1) T (K)	(2) T (K)	(3) T (K)	(4) T (K)	(5) T (K)	(6) T (K)	(7) T (K)
0.05	314.5±1.3	325.3±0.6	/	/	/	/	/
0.07	/	324.6±0.5	/	/	/	/	/
0.10	/	324.9±0.6	/	/	/	/	/
0.15	/	325.0±0.6	/	/	329.9±0.5	/	/
0.25	/	/	329.2±0.4	/	330.0±0.5	/	/
0.35	/	/	329.0±0.5	/	330.0±0.8	/	/
0.40	/	/	/	328.6±0.4	/	/	/
0.50	/	/	/	328.9±0.5	/	331.6±0.5	/
0.55	/	/	/	328.3±0.4	/	332.0±0.6	/
0.60	/	/	/	328.7±0.4	/	331.8±0.4	/
0.68	/	/	/	328.1±0.6	/	331.3±0.3	/
0.75	/	/	/	328.1±0.6	/	331.3±0.4	332.8±0.5
0.82	/	/	/	/	/	332.0±0.5	333.0±0.6
0.87	/	/	/	/	/	331.7±0.4	333.2±0.7

Tableau IX-5 : *Températures de transition relatives aux 7 invariants.*

Chapitre X

Systemes binaires à $\Delta n=1$

Chapitre X

Systèmes binaires à $\Delta n=1$

Les diagrammes de phases établis pour les systèmes binaires $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ sont présentés dans ce chapitre.

Le $C_{16}H_{31}OOH$ présente la phase E_0 à température ambiante et le $C_{15}H_{29}OOH$ et le $C_{17}H_{33}OOH$ la phase B' . A haute température, les phases C , C'' et C' sont respectivement rencontrées pour le $C_{16}H_{31}OOH$, le $C_{15}H_{29}OOH$ et le $C_{17}H_{33}OOH$.

Les résultats d'analyse thermique et de diffraction X qui ont conditionné l'allure des diagrammes de phases, sont détaillés.

X-1- Etude du système binaire $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$

X-1-1- Présentation du diagramme de phases

Une vingtaine de compositions de $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ ont été préparées et analysées pour ce système binaire. Le diagramme de phases établi est exposé à la figure X-1.

(figure X-1)

Il comporte 14 domaines biphasés limités par 8 domaines monophasés et 7 invariants. En particulier, la fusion est caractérisée par deux invariants : un eutectique à une température de 324.8 K couvrant le domaine en composition compris entre $x=0.16$ et $x=0.41$ et un péritectique à 325.8 K délimité par les compositions $x=0.44$ et $x=0.91$. La fusion s'effectue sur un intervalle de température inférieur à 1 K pour les compositions allant jusqu'à $x=0.45$ environ.

Les domaines de miscibilité des phases solides des constituants ne sont pas très larges bien qu'ils soient tout de même un peu plus étendus pour les phases haute température (jusqu'à environ 15% à pour la phase C''). Trois solutions solides intermédiaires sont stabilisées par la mixité, deux à basse température, nommées B_1 et B_2 et une à haute température nommée C_1 , sur de petits domaines en composition (jusqu'à 15% pour B_1).

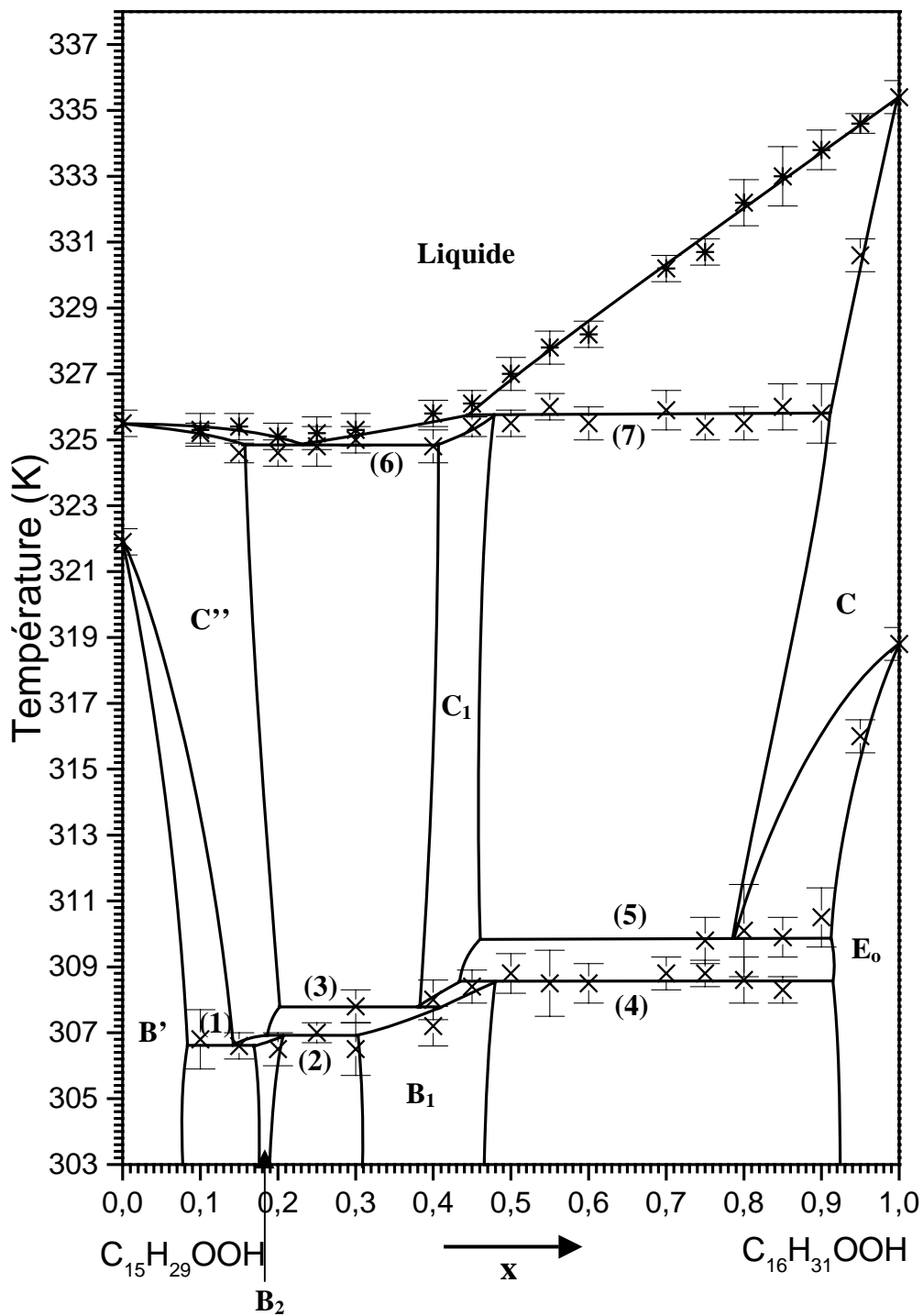


Figure X-1 : Diagramme de phases du système $C_{15}H_{29}OOH$ - $C_{16}H_{31}OOH$.

X-1-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes

X-1-2-1- Mesures isothermes

a) A température ambiante (293 K)

La figure X-2 montre l'évolution des raies 003 observées à température ambiante pour une vingtaine d'échantillons mixtes.

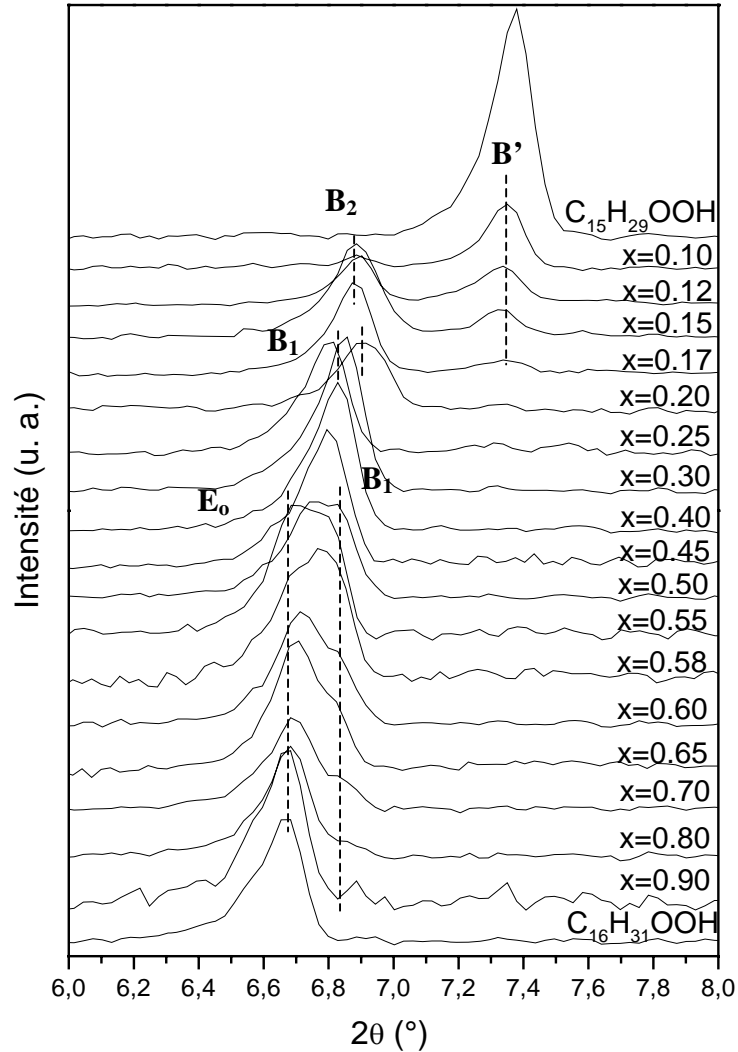


Figure X-2 : Evolution à température ambiante (293 K) des raies 003 en fonction de la composition.

Trois domaines biphasés sont différenciés : [B' + B₂] pour les compositions allant de $x=0.10$ à $x=0.17$, [B₂ + B₁] entre $x=0.20$ et $x=0.30$ et enfin [B₁ + E₀] de $x=0.50$ à $x=0.90$. Etant donné ces résultats, le domaine d'existence de la phase B₂ est très étroit et ne s'étend pas sur plus de 3% du domaine en composition. La phase B₁ est, quand à elle, observée seule pour les compositions $x=0.40$ et $x=0.45$.

b) A haute température (323 K)

Les spectres de diffraction X acquis à 323 K pour diverses compositions sont superposés dans la figure X-3 dans le domaine angulaire en 2θ [22.6° - 24.6°].

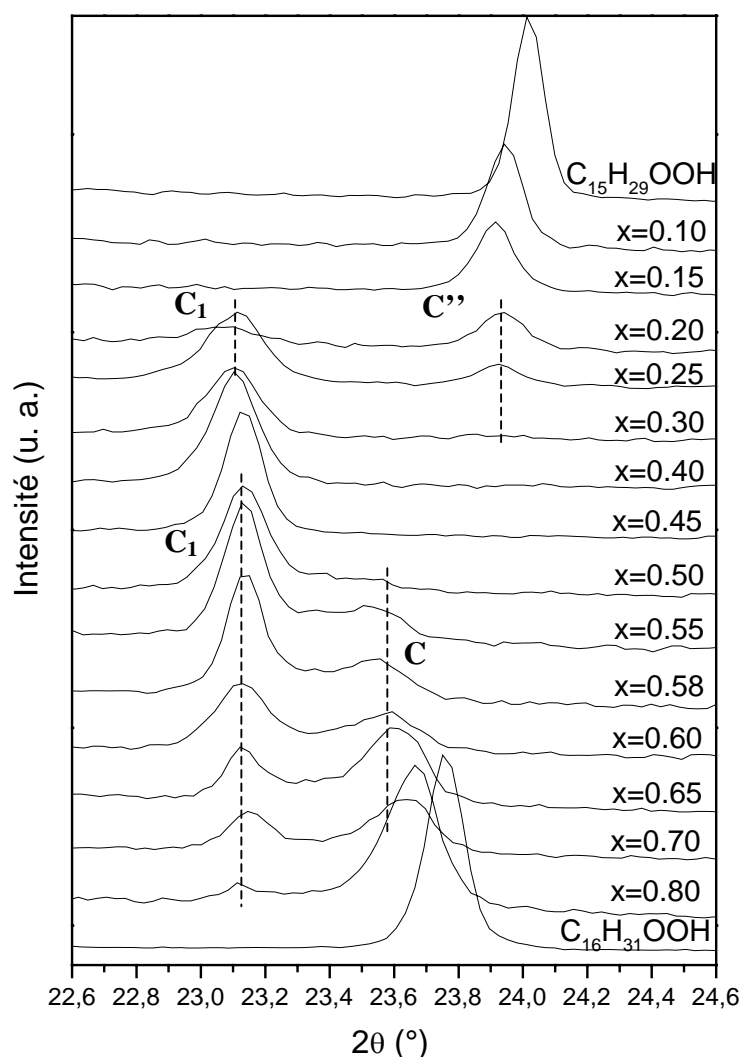


Figure X-3 : Evolution des spectres de diffraction X obtenus à 323 K en fonction de la composition, dans le domaine angulaire en 2θ [22.6° - 24.6°].

Les réflexions correspondant aux diverses phases solides présentées à 323 K sont très bien distinguables. Deux domaines biphasés sont repérés : [$C'' + C_1$] pour les compositions allant de $x=0.20$ à $x=0.30$ et [$C_1 + C$] délimité par $x=0.50$ et $x=0.80$. La phase C_1 est observée seule pour les compositions $x=0.40$ et $x=0.45$.

X-1-2-2- Mesures isoplètes

Les spectres de diffraction X obtenus à diverses températures entre 303 K et la fusion sont superposés pour les échantillons $x=0.20$ et $x=0.60$ respectivement dans les figures X-4 et X-5.

Ces échantillons mixtes ont été choisis car ils mettent bien en évidence le franchissement en montée de température des paliers (2)-(3)-(6) pour le premier, et (4)-(5)-(7) pour le second.

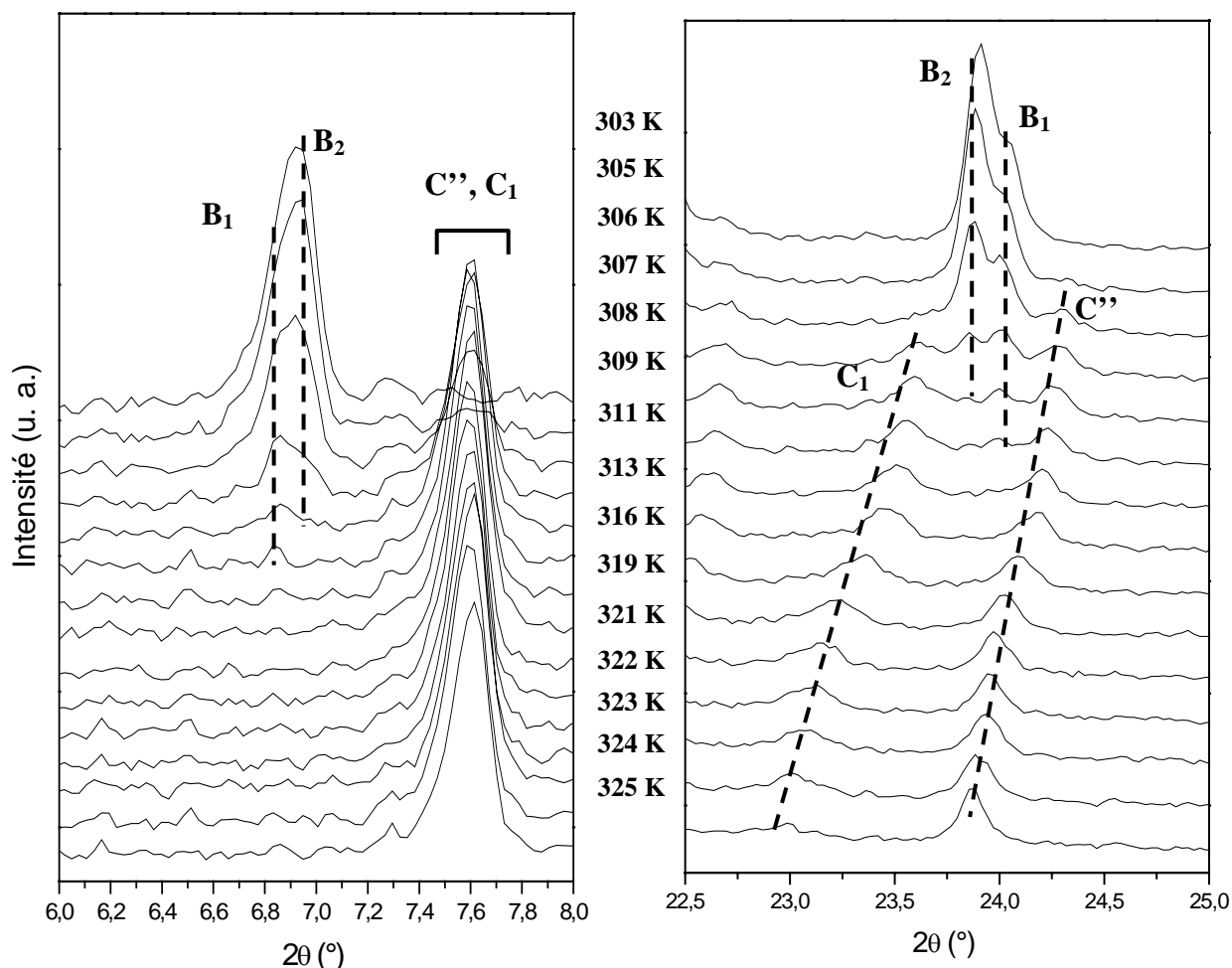


Figure X-4 : Evolution avec la température des spectres de diffraction X obtenus pour la composition $x=0.20$, dans les domaines angulaires en 2θ [6° - 8°] et [22.5° - 25.0°].

L'échantillon mixte $x=0.20$ présente les phases B_1 et B_2 à 303 K (pics situés respectivement à 6.8° et 6.9° en 2θ). A environ 305 K, la transition en phase haute température a lieu. En effet, l'intensité des pics correspondants aux phases basse température diminue au profit de l'émergence de pics correspondant aux phases haute température (autour de 7.6° en 2θ). La phase B_2 disparaît avant la phase B_1 , car le pic à 6.8° (phase B_1) est encore visible à 309 K alors que le pic à 6.9° (phase B_2) ne l'est plus. En ce qui concerne les phases haute température, on voit entre 22.5° et 25.0° en 2θ que la phase C'' est créée en premier à 305 K, suivie par l'apparition de la phase C_1 à 307 K. A 311 K, seules les phases C'' et C_1 sont désormais présentes. Ainsi, le passage de $[B_2 + B_1]$ vers $[C'' + C_1]$ s'effectue tout d'abord par la transition $B_2 \rightarrow C''$, suivie de près par la transition $B_1 \rightarrow C_1$. Ces observations montrent que

ces deux paliers de transition se situent à des températures très proches. Lorsque la température augmente encore, les phases C'' et C₁ sont observées en co-existence jusqu'à la fusion de la phase C₁ qui a lieu vers 325 K avant celle de la phase C''. La séquence de phases en fonction de la température présentée par la composition x=0.20 est donc :

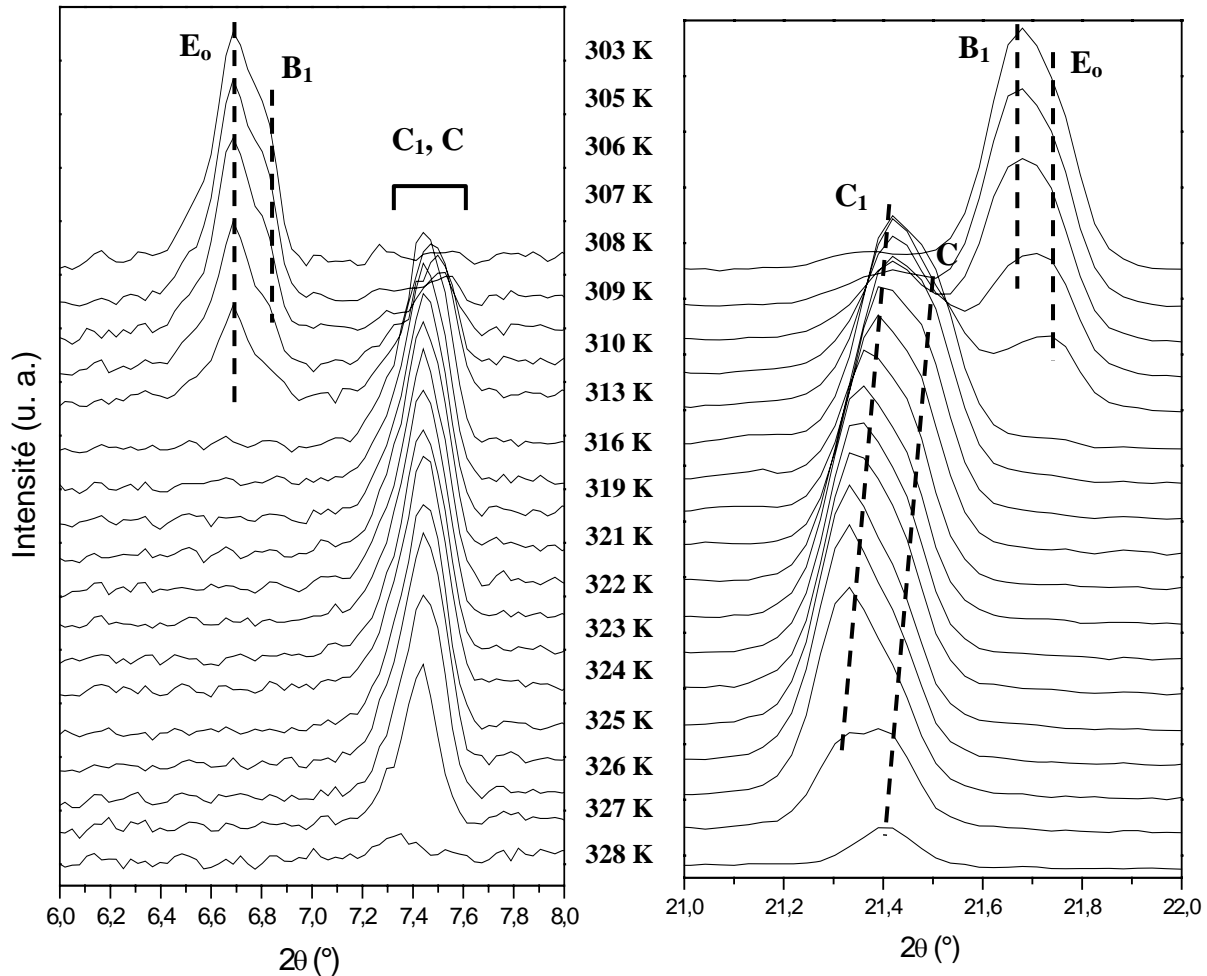
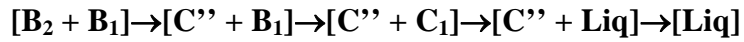


Figure X-5 : Evolution avec la température des spectres de diffraction X obtenus pour la composition $x=0.60$, dans les domaines angulaires en 2θ [6° - 8°] et [21.0° - 22.0°].

A 303 K, les phases B₁ (pic à 6.8° en 2θ) et E₀ (pic à 6.7° en 2θ) sont observées pour la composition $x=0.60$. La transition en phase haute température a lieu aux alentours de 305 K avec la diminution de l'intensité des pics correspondant aux phases basse température et l'augmentation de l'intensité des pics des phases haute température constatées dans les deux domaines angulaires. La phase B₁ disparaît à 308 K un peu avant la phase E₀ dont les raies de diffraction s'estompent à 309 K. La phase C₁ est créée en premier à 305 K suivie de la phase C vers 307 K. Le passage de [B₁ + E₀] vers [C₁ + C] se traduit donc dans un premier

temps par la transition $B_1 \rightarrow C_1$ suivie de la transition $E_o \rightarrow C$, les deux à des températures très proches. Les phases C_1 et C sont observées toutes deux pour les températures plus élevées jusqu'à la fusion de la phase C_1 qui a lieu à 327 K avant celle de la phase C . La séquence de phases dégagée pour la composition $x=0.60$ est ainsi :



X-1-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes

X-1-3-1- Equilibres $[B_2 + B' + C'']$, $[B_2 + B_1 + C'']$ et $[B_1 + C'' + C_1]$

D'après les observations faites par diffraction X sur l'échantillon $x=0.20$ (figure X-4), les invariants traduisant les équilibres $[B_2 + B_1 + C'']$ et $[B_1 + C'' + C_1]$ se situent à des températures proches. Ainsi, des analyses thermiques à des vitesses plus lentes ont été effectuées afin de pouvoir distinguer ces invariants. La figure X-6 présente les thermogrammes rendant compte d'une montée en température de 303 K à 320 K à une vitesse de 0.5 K min^{-1} pour les compositions allant de $x=0.10$ à $x=0.50$.

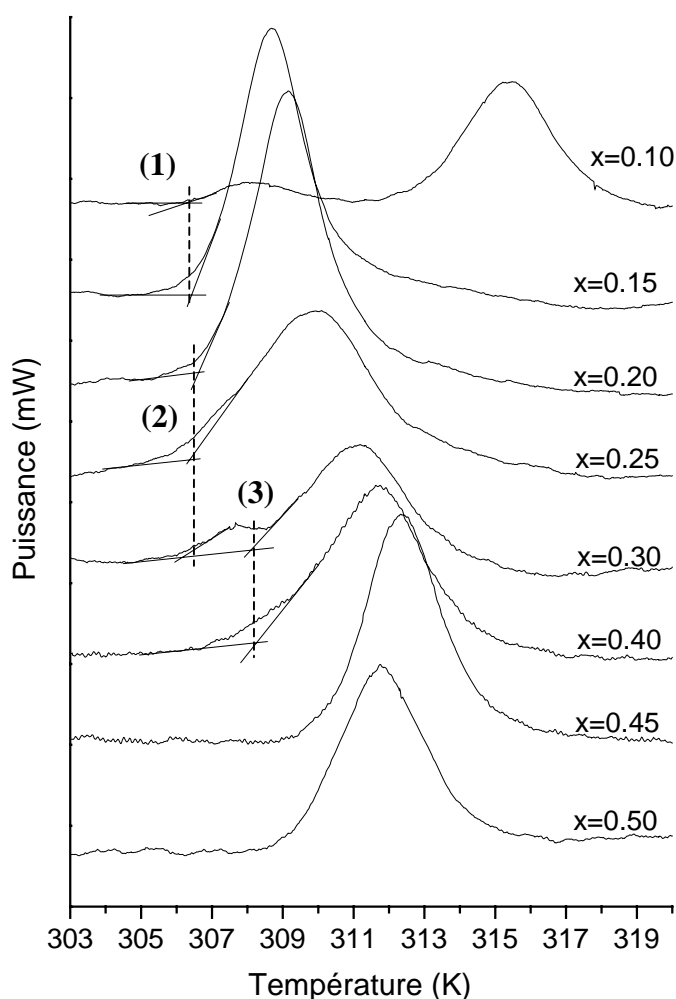


Figure X-6 : Signaux AED acquis à une vitesse de 0.5 K min^{-1} pour les échantillons mixtes compris entre $x=0.10$ et $x=0.50$, représentés entre 303 K et 320 K.

Une première transition invariante est décelée à 306.6 K pour les compositions $x=0.10$ et $x=0.15$. Elle correspond à l'invariant eutectoïde (1) et rend compte de l'équilibre solide-solide $[B_2 + B' + C'']$.

A une température à peine plus élevée (306.9 K), une autre transition invariante est soulignée pour les compositions allant de $x=0.20$ à $x=0.30$. Il s'agit de l'invariant péritectoïde (2) caractérisant l'équilibre solide-solide $[B_2 + B_1 + C'']$. L'étendue en composition de ces deux invariants coïncident bien avec celle des domaines biphasés $[B' + B_2]$ et $[B_2 + B_1]$ déterminée à 293 K par diffraction X.

Une dernière transition invariante solide-solide est observée à 307.8 K pour les compositions $x=0.30$ et $x=0.40$. Elle correspond au palier eutectoïde (3) traduisant l'équilibre solide-solide $[B_1 + C'' + C_1]$.

X-1-3-2- Equilibres $[B_1 + E_0 + C_1]$ et $[E_0 + C_1 + C]$

Les signaux AED enregistrés pour les échantillons mixtes compris entre $x=0.50$ et le $C_{16}H_{31}OOH$, représentant une chauffe de 305 K à 325 K à une vitesse de 2 K min^{-1} sont exposés à la figure X-7.

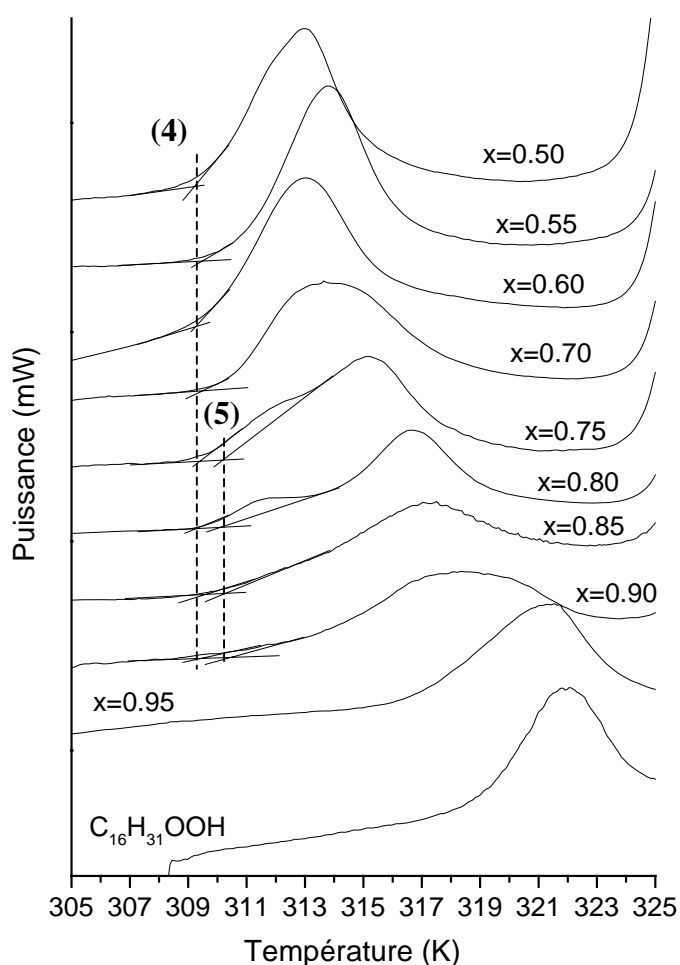


Figure X-7 : Signaux AED obtenus à une vitesse de 2 K min^{-1} pour les compositions allant de $x=0.50$ au $C_{16}H_{31}OOH$, représentés entre 305 K et 325 K.

Deux transitions invariantes sont relevées : la première à 308.6 K pour les compositions allant de $x=0.50$ à $x=0.90$ et la seconde à 309.8 K pour les compositions comprises entre $x=0.75$ et $x=0.90$. Elles correspondent respectivement au palier péritectoïde (4) rendant compte de l'équilibre solide-solide $[B_1 + E_o + C_1]$ et à l'invariant eutectoïde (5) situé à une température à peine supérieure traduisant l'équilibre $[E_o + C_1 + C]$. La traversée de ces deux paliers a été montrée par diffraction X pour l'échantillon $x=0.60$ (figure X-5). La large gamme en composition pour lequel le palier (4) est observé concorde bien avec le large domaine biphasé $[B_1 + E_o]$ décelé à 293 K par diffraction X (figure X-2).

X-1-3-3- Equilibres $[C'' + C_1 + Liq]$ et $[C_1 + C + Liq]$

Les thermogrammes obtenus à une vitesse de 2 K min^{-1} représentant la fusion de tous les échantillons mixtes analysés sont proposés aux figures X-8 et X-9.

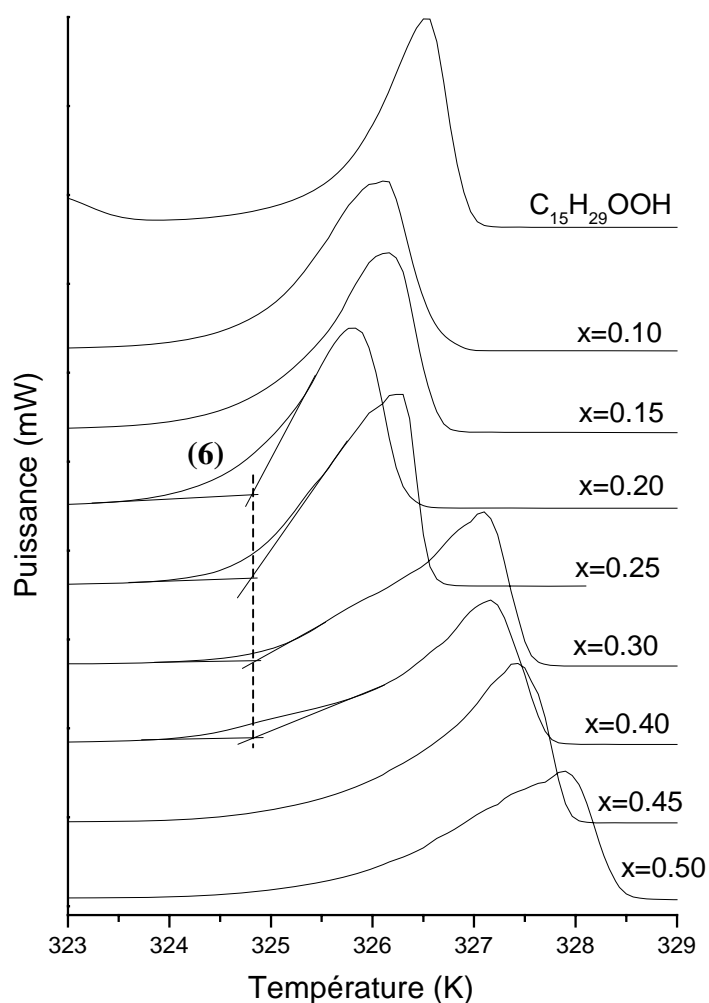


Figure X-8 : Signaux AED enregistrés à une vitesse de 2 K min^{-1} montrant la fusion des échantillons mixtes allant du $C_{15}H_{29}OOH$ à $x=0.50$.

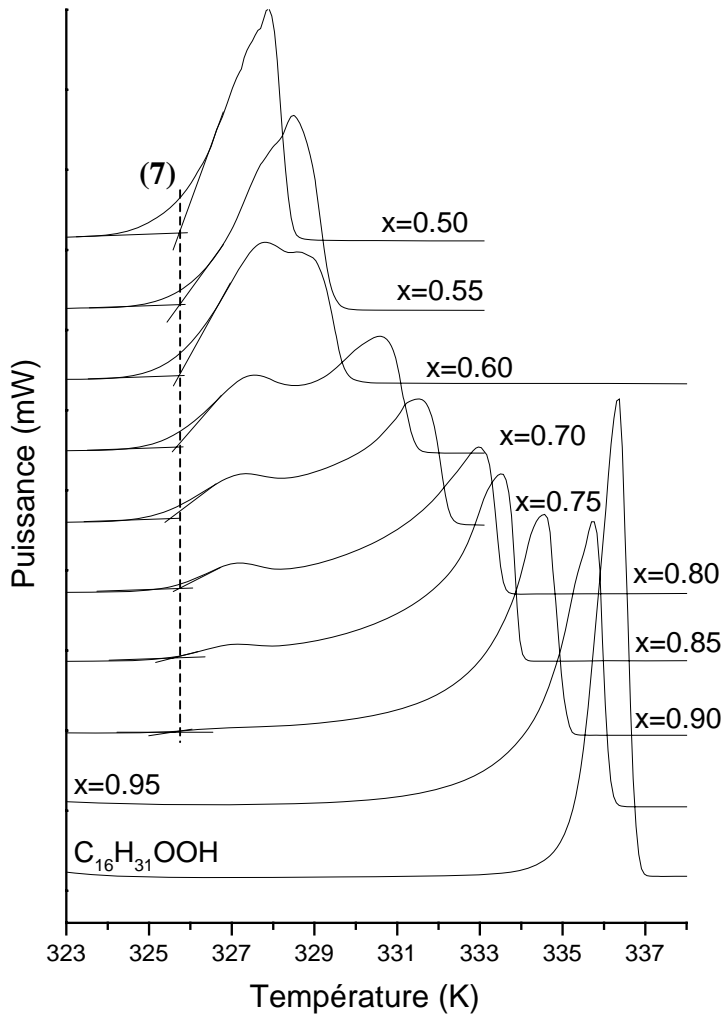


Figure X-9 : Signaux AED acquis à une vitesse de 2 K min^{-1} montrant la fusion des échantillons mixtes allant de $x=0.50$ au $C_{16}H_{31}OOH$.

Deux transitions invariantes sont décelées : la première à une température de 324.8 K pour les compositions entre $x=0.20$ et $x=0.40$ et la seconde à 325.8 K pour les compositions allant de $x=0.50$ à $x=0.90$. Il s'agit des paliers eutectique (6) et péritectique (7) caractérisant respectivement les équilibres solide-liquide $[C'' + C_1 + \text{Liq}]$ et $[C_1 + C + \text{Liq}]$. Le franchissement de ces invariants a été montré par diffraction X pour les échantillons $x=0.20$ pour le premier (figure X-4) et $x=0.60$ pour le second (figure X-5).

Les températures des diverses transitions de phases déterminées pour les échantillons mixtes ayant servi à l'établissement du diagramme de phases, sont regroupées dans les tableaux X-1 et X-2. Les températures de solvus, solidus et liquidus sont données dans le premier tableau et les températures relatives aux 7 paliers dans le second.

x	T_{solvi} (K)	T_{solvs} (K)	T_{sol} (K)	T_{liq} (K)
0	321.9±0.4	/	325.5±0.4	/
0.10	/	/	325.2±0.3	325.3±0.5
0.15	/	/	324.6±0.3	325.4±0.4
0.20	/	/	/	325.1±0.4
0.25	/	/	/	325.2±0.5
0.30	/	/	/	325.3±0.5
0.40	307.2±0.6	/	/	325.8±0.4
0.45	/	/	325.4±0.3	326.1±0.4
0.50	/	/	/	327.0±0.5
0.55	/	/	/	327.8±0.5
0.60	/	/	/	328.2±0.4
0.70	/	/	/	330.2±0.4
0.75	/	/	/	330.7±0.4
0.80	/	/	/	332.2±0.7
0.85	/	/	/	333.0±0.9
0.90	/	/	/	333.8±0.6
0.95	316.0±0.5		330.6±0.5	334.6±0.3
1.00	318.8±0.5	/	335.4±0.5	/

Tableau X-1 : *Températures caractéristiques des divers fuseaux de transition (solvus inférieur T_{solvi} et supérieur T_{solvs} , solidus T_{sol} et liquidus T_{liq}).*

x	(1) T (K)	(2) T (K)	(3) T (K)	(4) T (K)	(5) T (K)	(6) T (K)	(7) T (K)
0.10	306.8±0.9	/	/	/	/	/	/
0.15	306.6±0.4	/	/	/	/	/	/
0.20	/	306.5±0.5	/	/	/	324.6±0.4	/
0.25	/	307.0±0.3	/	/	/	324.8±0.6	/
0.30	/	306.5±0.8	307.8±0.5	/	/	325.0±0.4	/
0.40	/	/	308.0±0.6	/	/	324.8±0.5	/
0.45	/	/	/	308.4±0.5	/	/	/
0.50	/	/	/	308.8±0.6	/	/	325.5±0.4
0.55	/	/	/	308.5±1.0	/		326.0±0.4
0.60	/	/	/	308.5±0.6	/		325.5±0.5
0.70	/	/	/	308.8±0.5	/	/	325.9±0.6
0.75	/	/	/	308.8±0.4	309.8±0.7	/	325.4±0.4
0.80	/	/	/	308.6±0.7	310.1±1.4	/	325.5±0.5
0.85	/	/	/	308.3±0.4	309.9±0.6	/	326.0±0.7
0.90	/		/	/	310.5±0.9	/	325.8±0.9
0.95	/	/	/	/	/	/	/

Tableau X-2 : *Températures de transition relatives aux 7 invariants.*

X-1-4- Caractérisation des phases solides intermédiaires

Les mailles cristallines des phases B₁ et C₁ ont pu être déterminées pour les compositions x=0.40 et x=0.45. Les données cristallographiques obtenues sont regroupées dans le tableau X-3.

	x	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Références
B ₁	0.40	293	5.622 (1)	7.378 (1)	45.39 (2)	121.18 (2)	Ce travail
	0.45	293	5.620 (1)	7.387 (1)	45.42 (2)	121.00 (2)	
	monoclinique		P2 ₁ /a		Z=4		
C ₁	0.40	322	9.641 (1)	4.958 (1)	88.24 (3)	127.22 (1)	Ce travail
	0.45	323	9.640 (1)	4.954 (1)	88.25 (3)	127.18 (1)	
	monoclinique		A2/a		Z=8		
E _m	C ₁₈ H ₃₅ OOH	283	5.603 (1)	7.360 (1)	50.79 (9)	119.40 (2)	Kaneko et al. (1990)
	monoclinique		P2 ₁ /a		Z=4		
C''	C ₁₅ H ₂₉ OOH	324	9.723 (2)	4.951 (1)	84.01 (3)	125.30 (1)	Ce travail
	monoclinique		A2/a		Z=8		

Tableau X-3 : Données cristallographiques des phases B₁ et C₁ déterminées pour les compositions $x=0.40$ et $x=0.45$. Celles des phases E_m du C₁₈H₃₅OOH prises dans la littérature (Kaneko et al., 1990) et C'' du C₁₅H₂₉OOH déterminées dans ce travail, sont rajoutées à titre de comparaison.

La phase B₁ est monoclinique de groupe d'espace P2₁/a et contient 4 molécules dans la maille et la phase C₁ est également monoclinique mais de groupe d'espace A2/a avec Z=8. Les valeurs obtenues pour la phase C₁ rappellent celles de la phase C'' du C₁₅H₂₉OOH et il s'avère que celles de la phase B₁ font penser à celles du polytype monoclinique de la phase E. Les données cristallographiques de la phase C'' du C₁₅H₂₉OOH obtenues dans ce travail ainsi que celles disponibles dans la littérature pour la phase E_m du C₁₈H₃₅OOH (F. Kaneko, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, 1990) sont rajoutées à titre de comparaison dans le tableau X-3.

Ces observations rejoignent celles de Francis et al. (1930) concernant les systèmes binaires d'acides gras avec $\Delta n=1$, qui avaient constaté que la composition équimolaire donne lieu à

une solution solide "du type" de l'acide gras le plus long à basse température et "du type" de l'acide gras le plus court à haute température.

X-2- Etude du système binaire C₁₆H₃₁OOH-C₁₇H₃₃OOH

X-2-1- Présentation du diagramme de phases

Pour ce système binaire, le polymorphisme d'une dizaine de compositions a été caractérisé. Le diagramme de phases établi est donné dans la figure **X-10**. La partie basse température (en dessous de 318 K) du diagramme n'est pas reproduite car elle nécessite d'être précisée. Il se pourrait qu'une solution solide intermédiaire soit stabilisée aux alentours de la composition $x=0.70$, ce qui explique pourquoi la ligne de solvus inférieur du fuseau de transition B'→C' est représentée en pointillés. Des analyses supplémentaires méritent d'être effectuées pour confirmer cette hypothèse.

Les autres lignes d'équilibres (en trait plein) sont bien définies. La fusion est caractérisée par un invariant eutectique à 329 K. Elle a lieu sur un étroit domaine de température (inférieur à 2 K) pour la totalité des compositions.

Le diagramme de phases présente de larges domaines de miscibilité des phases haute température des constituants. Le domaine d'existence des alliages sous forme C couvre notamment environ 40% du domaine en composition et l'étendue du domaine de démixtion [C + C'] est inférieure à 20%.

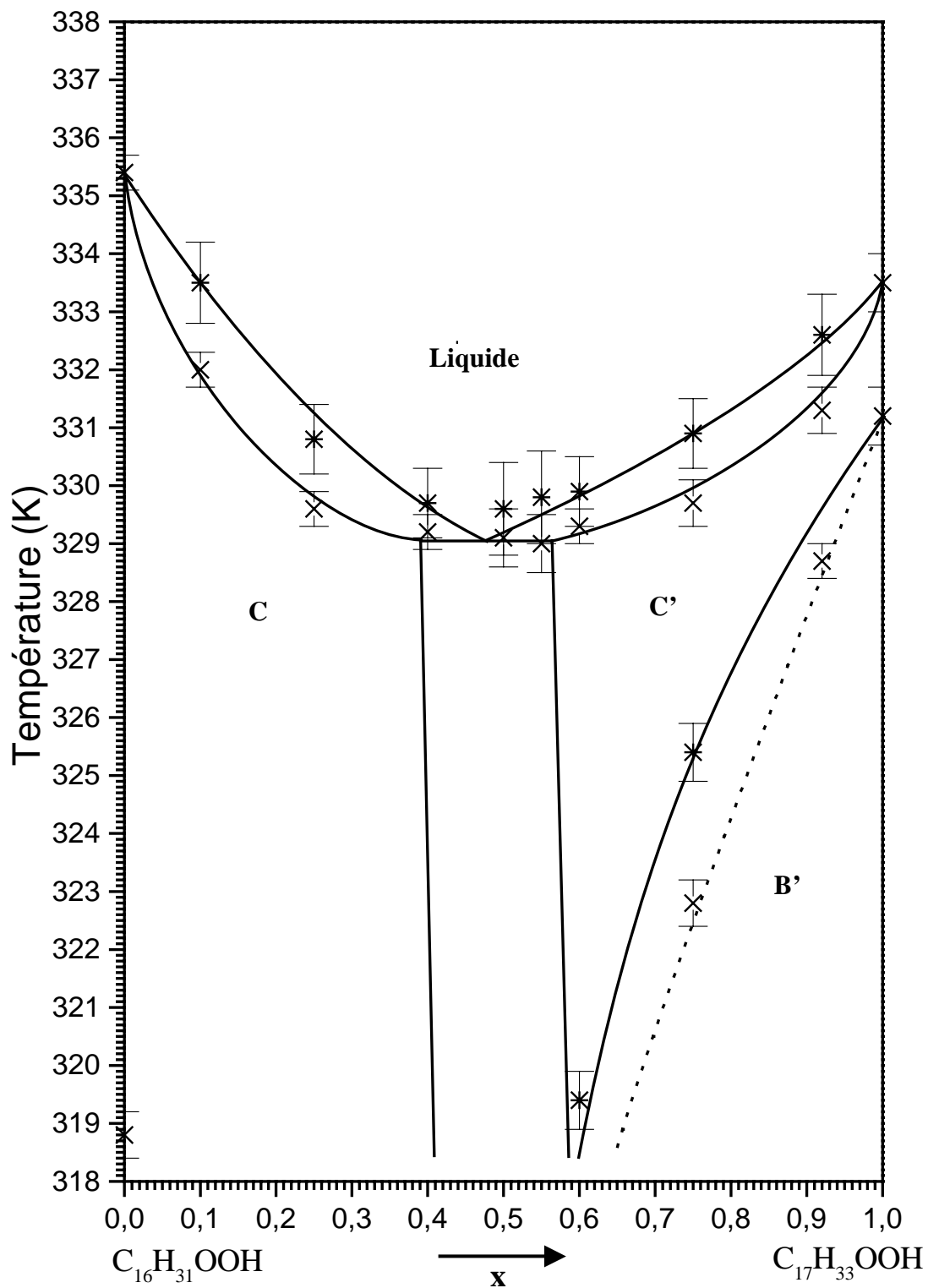


Figure X-10 : Diagramme de phases du système $C_{16}H_{31}OOH$ - $C_{17}H_{33}OOH$ (partie haute température).

X-2-2- Analyse cristallographique des échantillons mixtes

La figure X-11 montre les diffractogrammes enregistrés à une température de 328 K pour plusieurs compositions entre le $C_{16}H_{31}OOH$ et le $C_{17}H_{33}OOH$ dans le domaine angulaire en 2θ [22° - 25°].

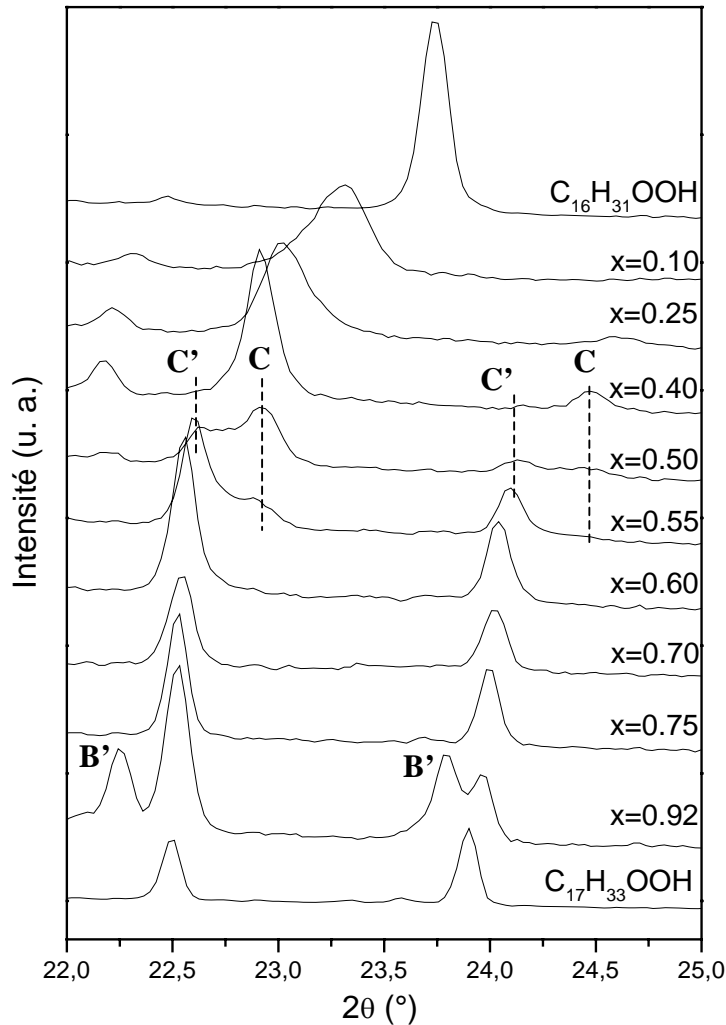


Figure X-11 : Evolution des spectres de diffraction X acquis à 328 K en fonction de la composition, dans le domaine angulaire en 2θ [22.0° - 25.0°].

Le domaine biphasé [C + C'] est observé pour les compositions $x=0.40$, $x=0.50$ et $x=0.55$. La composition $x=0.40$ présente très peu de phase C' et la composition $x=0.60$ appartient déjà au domaine monophasé [C'], ce qui témoigne bien de l'étroitesse de [C + C']. Les pics de diffraction relatifs à la phase B' sont également visibles pour la composition $x=0.92$, ce qui montre donc que cette composition se situe à 328 K dans le fuseau de transition [B' + C'].

X-2-3- Analyse calorimétrique des échantillons mixtes

Les thermogrammes obtenus à une vitesse de 2 K min^{-1} décrivant la fusion d'une dizaine d'échantillons mixtes sont exposés à la figure X-12.

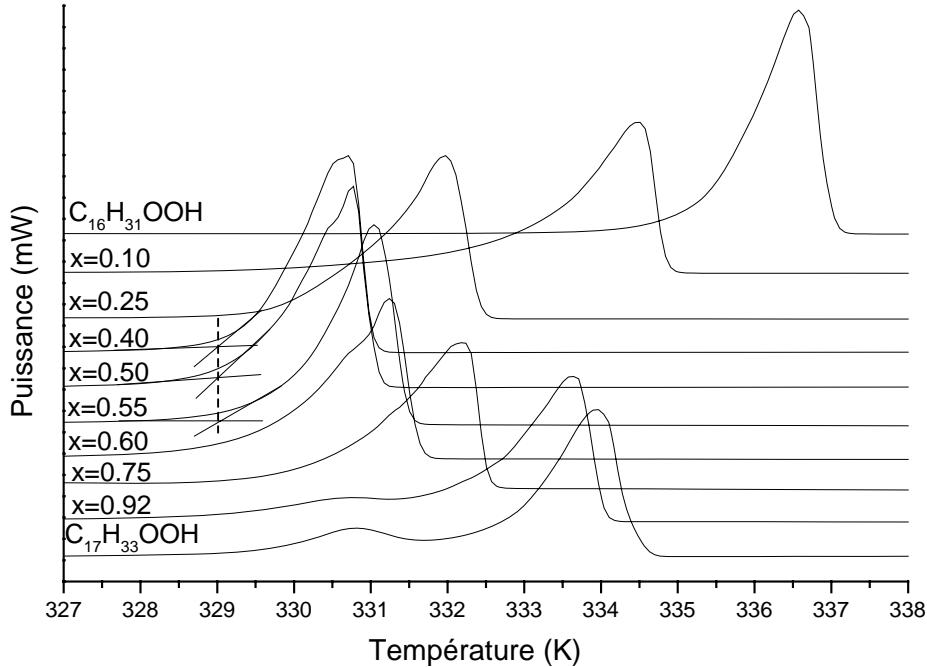


Figure X-12 : Signaux AED enregistrés à une vitesse de 2 K min^{-1} montrant la fusion des divers échantillons mixtes.

Une transition invariante apparaît à environ 329 K pour les compositions $x=0.40$, $x=0.50$ et $x=0.55$, qui correspond bien au palier eutectique traduisant l'équilibre solide-liquide $[\text{C} + \text{C}' + \text{Liq}]$. Les limites en composition de cet invariant coïncide également avec celles du domaine biphasé $[\text{C} + \text{C}']$ relevé à 328 K par diffraction X (figure X-11).

Finalement, les températures de solvus supérieur du fuseau $[\text{B}' + \text{C}']$, ainsi que celles caractérisant l'équilibre solide-liquide (solidus, liquidus, et palier eutectique T_E) qui ont permis d'aboutir à l'allure de la partie haute température du diagramme de phases, sont regroupées dans le tableau X-4.

x	T_{solvi} (K)	T_{solvs} (K)	T_{sol} (K)	T_E (K)	T_{liq} (K)
0	318.8±0.5	/	335.4±0.5	/	/
0.10	/	/	332.0±0.3	/	333.5±0.7
0.25	/	/	329.6±0.3	/	330.8±0.6
0.40	/	/	/	329.2±0.3	329.7±0.6
0.50	/	/	/	329.1±0.5	329.6±0.8
0.55	/	/	/	329.0±0.5	329.8±0.8
0.60	/	319.4±0.5	329.3±0.3	/	329.9±0.6
0.75	/	325.4±0.5	329.7±0.4	/	330.9±0.6
0.92	/	328.7±0.3	331.3±0.4	/	332.6±0.7
1.00	331.2±0.5	/	333.5±0.5	/	/

Tableau X-4 : *Températures caractéristiques des diverses transitions caractérisant la partie haute température du diagramme de phases.*

Chapitre XI

Bilan sur la miscibilité

Chapitre XI

Bilan sur la miscibilité

XI-1- Bilan sur les systèmes binaires entre acides gras impairs avec $\Delta n=2$

Les diagrammes de phases des systèmes binaires $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ et $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$ présentent de fortes similitudes.

XI-1-1- A basse température

La miscibilité des phases B' est très faible pour les deux systèmes, elle ne dépasse pas 10% en concentration.

Deux solutions solides intermédiaires sont stabilisées par la mixité (L_1 et L_2 dans le cas du système $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ et L_3 et L_4 pour le système $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$) sur des domaines en composition très étroits (inférieurs à 5%). En particulier, un large domaine biphasé est mis en évidence à basse température s'étalant de la composition $x=0.20$ jusqu'à la limite du domaine de miscibilité de la phase B' de l'acide le plus long.

Les fuseaux de transition solide-solide près de l'acide court ($[C'' + B'_{15}]$ et $[C'_{17} + B'_{17}]$) sont très étroits et présentent de fortes pentes. La phase C'' est notamment observable dès 312 K pour $x=0.085$ et se maintient sur environ 11 K dans le binaire $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$. Dans le cas du système $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$, C'_{17} apparaît dès 314 K pour $x=0.05$ et persiste sur environ 18 K.

Du côté de l'acide le plus long, les pentes des fuseaux de transition solide-solide ($[C' + B'_{17}]$ et $[C'_{19} + B'_{19}]$) sont moins abruptes et les phases C'_{17} et C'_{19} sont présentes au maximum sur respectivement 8 K ($x=0.97$) et 6 K ($x=0.87$).

Ainsi, les phases C'' ou C' apparaissent pour les échantillons riches en l'un ou l'autre des constituants, sur une plage de température bien plus étendue que pour les composés purs (inférieure à 3 K).

XI-1-2- A haute température

La miscibilité des phases C' et C'' est faible mais elle est tout de même un peu plus importante que pour les phases B'.

Deux solutions solides intermédiaires sont stabilisées par la mixité, H_1 et H_2 , pour le système $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$, et une H_3 pour le système $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$ sur des étendues en composition assez étroits mais tout de même bien plus large que pour les phases

intermédiaires présentes à basse température. Les phases H_1 et H_2 ont été caractérisées et sont du type de la phase C' . Les phases H_2 et H_3 sont présentes sur des domaines en composition similaire, à peine plus large pour H_3 (entre $x=0.45$ et $x=0.60$ pour H_2 et entre $x=0.35$ et $x=0.60$ pour H_3). La principale différence entre les deux diagrammes provient de la stabilisation de la phase H_1 entre $x=0.20$ et $x=0.30$ pour le système $C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$. L'existence de cette phase pourrait être liée à la présence de la phase C'' pour le $C_{15}H_{29}OOH$.

La fusion s'effectue de manière similaire pour les échantillons riches en l'acide le plus long. Elle est marquée par la traversée successive d'un palier péritectique puis d'un métatectique à moins de 2 K d'intervalle, chacun de largeur comparable dans les deux diagrammes de phases. Aux faibles concentrations, un palier péritectique supplémentaire est observé dans le système $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$, de part la présence de phase H_1 .

Nous ajouterons en dernier lieu, que la fusion a lieu sur un étroit intervalle de température (inférieur à 2 K) pour les échantillons mixtes allant jusqu'à environ $x=0.60$ dans les deux systèmes binaires.

XI-2- Bilan sur les systèmes binaires avec $\Delta n=1$

Les diagrammes de phases des systèmes binaires $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$ ont des allures très différentes. Le premier est notamment plus comparable à ceux des systèmes impair-impair de part la faible miscibilité et l'apparition de solutions solides intermédiaires à basse et haute température.

XI-2-1- Le système $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$

XI-2-1-1- A basse température

Les domaines de miscibilité des phases solides des constituants sont peu étendus, ils n'excèdent pas 10%.

Deux phases solides intermédiaires, B_1 et B_2 , sont stabilisées par la mixité sur de faibles plages de composition. B_1 est toutefois présente sur plus de 15% du domaine, ce qui est très supérieur aux domaines d'existence des phases intermédiaires basse température dans les systèmes impair-impair (moins de 3%). Il en découle un domaine biphasé un peu moins large plus la proportion en $C_{16}H_{31}OOH$ augmente, allant de $x=0.50$ à $x=0.90$.

Le fuseau de transition solide-solide est étroit et très plongeant du côté du $C_{15}H_{29}OOH$. La phase C'' apparaît notamment dès 307 K entre $x=0.10$ et $x=0.15$ et se maintient sur environ 18 K. A l'autre extrémité du diagramme, la phase C est même observée sur quasiment 333 K

pour $x=0.90$. Il est toutefois à noter que pour le corps pur, l'intervalle entre la transition en phase C et la fusion est déjà large (environ 15 K).

XI-2-1-2- A haute température

La miscibilité des phases C'' et C est faible mais légèrement plus importante que celle des phases B' et E₀.

La phase C₁ est stabilisée par la mixité sur un étroit domaine en concentration (moins de 10%) mais sur un large intervalle de température (environ 17 K).

De même que les systèmes impair-impair, la fusion s'effectue sur moins de 2 K pour les échantillons mixtes allant jusqu'à $x=0.60$ environ.

XI-2-2- Le système C₁₆H₃₁OOH-C₁₇H₃₃OOH

Les domaines de miscibilité des phases C et C' sont très larges. Il est d'environ 40% molaire pour C et atteint jusqu'à 25% molaire pour C'. Le domaine de démixtion [C + C'] est centré sur la composition équimolaire et s'étend sur environ 20% molaire. Ces phases solides se maintiennent sur de larges domaines de température, notamment la phase C, mais le comportement à basse température nécessite d'être complété.

Nos observations concernant l'étendue de la miscibilité dans ce système pair-impair sont à rapprocher des résultats publiés par Slagle et Ott (1933) et Dörfler et Pietschmann (1990) respectivement pour les systèmes C₁₀H₁₉OOH-C₁₁H₂₁OOH et C₁₄H₂₇OOH-C₁₅H₂₉OOH. Rappelons que ces auteurs avaient conclu à une miscibilité totale pour les deux systèmes. La miscibilité totale ne peut pas avoir lieu pour ces systèmes car les phases C et C' ne sont pas isomorphes. Cependant, l'étendue totale en composition des domaines d'alliages atteint environ 80%.

XI-3- Discussion sur la miscibilité des acides gras allant du C₁₅H₂₉OOH au C₁₉H₃₇OOH

Mis à part le système C₁₆H₃₁OOH-C₁₇H₃₃OOH, les systèmes binaires étudiés présentent des domaines d'alliages étroits bien que plus larges à haute température.

Si l'on compare ces résultats avec ceux sur les systèmes binaires d'alcane (P. Espeau, 1995 ; L. Roblès, 1995 ; F. Rajabalee, 1998 ; V. Métivaud, 1999) et d'alcanols (L. Ventola, 2001), il s'avère également que les domaines d'alliages sont en général plus larges à haute température pour ces composés, et peuvent d'ailleurs couvrir jusqu'à l'intégralité du domaine en composition (miscibilité totale). Ces larges domaines de miscibilité sont autorisés par l'existence à haute température de phases rotatoires qui se caractérisent par une rotation des molécules autour de leur axe d'élongation accompagnée d'une translation le long de ce même

axe. Ces phases rotatoires sont, soit déjà présentes pour un voire les deux constituants, ce qui amène souvent dans ce dernier cas à une miscibilité totale, soit uniquement stabilisées par les échantillons mixtes sur une très large plage de composition. En fait, le désordre compositionnel (arrangement aléatoire des molécules des constituants dans les structures mixtes) ajouté au désordre orientationnel (rotations et translations des molécules dans les phases rotatoires) permettent la stabilisation de ces phases sur de vastes domaines en concentration.

Dans le cas des acides gras, les liaisons hydrogène fortes s'opposent au désordre orientationnel induit par la température et la formation de phases rotatoires n'a donc pas lieu. Toutefois, le modèle structural de la phase intermédiaire H₂ du système C₁₅H₂₉OOH-C₁₇H₃₃OOH, montre qu'un désordre local est induit au niveau des groupes méthyles, permettant aux molécules constituantes de co-exister au sein d'un même édifice cristallin sur des domaines de composition plus larges. Ce comportement pourrait expliquer les domaines d'alliages plus étendus à haute température observés dans les 4 diagrammes de phases.

D'après les travaux de nos prédécesseurs sur la syncrystallisation de composés organiques, deux critères sont déterminants pour que la miscibilité cristalline soit importante : l'homéomorphisme moléculaire et l'isomorphisme cristallin.

La première notion concerne la ressemblance des entités moléculaires des deux constituants, notés A et B. La miscibilité importante (et a fortiori totale) des composés ne peut avoir lieu que si le degré d'homéomorphisme est élevé. En effet, les molécules de type A et B doivent pouvoir occuper un même espace dans l'édifice cristallin commun, sans modification de celui-ci. Une valeur quantitative à cette ressemblance, est donnée par l'intermédiaire du coefficient ε_K :

$$\varepsilon_K = 1 - \frac{\Delta_K}{\Gamma_K}$$

Δ_K est le volume de non-recouvrement et Γ_K le volume commun, lorsque les molécules de type A et B sont superposées. Plus la ressemblance entre les deux entités est importante, plus ε_K se rapproche de 1.

Dans le cas des acides gras, on peut considérer en première approximation, que le volume de non-recouvrement entre deux molécules ne dépend que de la différence entre le nombre de groupements CH₂. Il est donc possible d'utiliser le coefficient ε_n donné par :

$$\varepsilon_K \approx \varepsilon_n = 1 - \frac{\Delta n}{n}$$

Δn est la différence entre le nombre d'atomes de carbone des deux acides et n représente le nombre d'atomes de carbone de l'acide le plus court. Ce coefficient avait été défini pour les alcanes par L. Roblès (1995). Le tableau **XI-1** rassemble les coefficients ε_n déterminés pour les 4 systèmes binaires.

Système binaire	ε_n
$C_{15}H_{29}OOH-C_{17}H_{33}OOH$	0.87
$C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$	0.88
$C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$	0.93
$C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$	0.94

Tableau XI-1 : Coefficient ε_n traduisant le degré d'homéomorphisme moléculaire déterminé pour chaque système binaire.

Le degré d'homéomorphisme est plus grand pour les systèmes avec $\Delta n=1$.

La notion d'isomorphisme cristallin, quantifiée par le degré d'isomorphisme cristallin (Y. Haget, L. Bonpant, F. Michaud, P. Négrier, M. A. Cuevas-Diarte, H. A. J. Oonk, 1990), prend en compte, quand à elle, l'environnement des molécules et traduit la ressemblance entre les arrangements moléculaires dans les édifices cristallins des deux constituants.

Dans notre cas, cette grandeur n'est pas déterminante puisque la miscibilité dans le système $C_{17}H_{33}OOH-C_{19}H_{37}OOH$ est faible alors que les phases solides des constituants sont iso-structurales. La ressemblance des mailles cristallines est tout de même à prendre en considération étant donné que la miscibilité à haute température est très différente dans les systèmes $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ et $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$, pour lesquels le degré d'homéomorphisme moléculaire est pourtant similaire.

Pour les 4 binaires, les phases C, C' et C'' peuvent être présentes à haute température. Les paramètres de maille ainsi que les volumes de ces phases solides sont rappelés dans le tableau **XI-2**. Les phases C et C' sont toutes deux de groupe d'espace $P2_1/a$ avec $Z=4$ et leurs paramètres de maille sont très proches. La phase C'' présente, quand à elle, un groupe d'espace $A2/a$ avec un $Z=8$ et une maille différente (notamment le paramètre c). Ainsi, la ressemblance cristallines des phases C et C' ajoutée à un degré d'homéomorphisme moléculaire important entre le $C_{16}H_{31}OOH$ et le $C_{17}H_{33}OOH$ peut expliquer la miscibilité plus

importante de ces phases solides dans le système binaire $C_{16}H_{31}OOH-C_{17}H_{33}OOH$. Similairement, la miscibilité dans le système binaire $C_{15}H_{29}OOH-C_{16}H_{31}OOH$ est mise à défaut par une faible ressemblance des phases C et C'' malgré un degré d'homéomorphisme moléculaire assez important.

n	Phase	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
15	C''	324	9.723 (2)	4.951 (1)	84.01 (3)	125.30 (1)	3301 (3)
16	C	323	9.552 (2)	4.958 (1)	45.68 (1)	128.27 (1)	1698 (1)
17	C'	333	9.634 (2)	4.953 (1)	50.03 (1)	129.44 (1)	1844 (1)
19	C'	340	9.575 (1)	4.953 (1)	54.99 (1)	128.72 (1)	2035 (1)

Tableau XI-2 : Paramètres de maille et volume des phases haute température impliquées dans les systèmes binaires.

Toutes ces observations montrent bien que dans la série considérée, une miscibilité importante n'est possible que lorsque les ressemblances moléculaires et cristallines sont toutes deux importantes. En fait, la rigidité des structures assurée par la présence des liaisons hydrogène fortes est telle que ces deux conditions doivent être parfaitement satisfaites pour que les entités moléculaires des constituants puissent co-exister au sein de la structure mixte sur un large domaine de concentration.

Ce travail mérite d'être complété par l'étude de systèmes binaires supplémentaires. Il serait notamment intéressant d'examiner les systèmes binaires avec $\Delta n=1$ et $\Delta n=2$ d'acides gras à plus longues chaînes, car le degré d'homéomorphisme moléculaire augmente avec le nombre d'atomes de carbone pour un même Δn . De plus dans le cas des mélanges entre impairs, les constituants présentent les mêmes phases solides (phases B' et C').

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Ce manuscrit constitue le premier travail concernant le polymorphisme et la miscibilité à l'état solide dans la série des acides gras saturés au sein de notre équipe mais aussi du Réseau Européen sur les Alliages Moléculaires. Ces matériaux présentent un polymorphisme très varié et s'avèrent être difficilement miscibles entre eux. Nous nous proposons de rappeler les résultats importants qui nous ont permis d'aboutir à ces conclusions.

En premier lieu, il nous a paru important de mettre l'accent sur les difficultés rencontrées lors de l'étude de ces matériaux, en grande partie causées par leur riche polymorphisme.

Les acides gras présentent un grand nombre de formes cristallines, certaines étant difficilement distinguables les unes des autres (phases A'_ℓ et A'_h par exemple). Ainsi, nous avons souvent été confrontés à des mélanges de phases au sein d'un échantillon, ce qui pourrait expliquer les problèmes rencontrés lors de la recherche des mailles cristallines de certaines phase telles A'_ℓ , A'_h ou encore A_2 . En outre, ces phases solides sont tricliniques et ainsi de tels mélanges sont très difficilement détectables.

Une autre difficulté que nous avons rencontrée lors de l'analyse de ces matériaux, réside dans les nombreux phénomènes de métastabilité observés. En effet, le moindre traitement appliqué au matériau amène à une co-existence de deux voire plusieurs phases solides. Ces phénomènes de métastabilité sont certes intéressants pour la description du polymorphisme, mais ils deviennent beaucoup plus gênants lorsqu'on souhaite caractériser une seule phase solide. De plus, les phases métastables persistent pendant un temps relativement long en co-existence avec la phase stable.

La proximité entre les transitions solide-solide et solide-liquide qui est observée pour les impairs a également été source de problème. Pour les composés purs, elle rend notamment difficile l'obtention de la phase haute température sans présence de phase basse température. Au niveau des systèmes binaires, cette proximité des transitions entraîne que les températures de solvus supérieur et de solidus ne sont pas connues avec précision. Dans les diagrammes présentés, très peu de température de solvus supérieur sont données, surtout dans le cas des systèmes impliquant les acides les plus longs. De plus, les enthalpies de fusion des échantillons mixtes ne peuvent pas être correctement mesurées en AED puisque pour la majorité d'entre eux le pic de transition solide-solide est convolué avec le pic de fusion. Ces grandeurs ne sont d'ailleurs pas données dans ce manuscrit.

La prise en compte de toutes ces contraintes nous a amené à prendre des précautions dans la préparation des échantillons (pas de broyage, pas de fusion-trempe, dissolution-évaporation rapide...) afin de s'en affranchir au maximum et de pouvoir analyser correctement le polymorphisme des composés purs et de leurs échantillons mixtes.

Le polymorphisme des corps purs a été caractérisé en faisant varier les méthodes de préparation des échantillons. Pour les acides gras impairs, les phases A' (A'_ℓ et A'_h), B', C', C'' et D' ont été observées et les phases A₂, E₀ et C pour l'acide hexadécanoïque. Dans le cas des impairs comme du C₁₆H₃₁OOH, les phases solides décrites peuvent co-exister à température ambiante selon les traitements imposés au matériau (traitements thermiques, dissolution, broyage). Il a notamment été prouvé que la phase D' est créée lorsque les acides impairs sont soumis à une contrainte mécanique même relativement faible. Cette phase solide n'avait été mentionnée dans la littérature que pour le C₁₅H₂₉OOH et le C₁₇H₃₃OOH sans toutefois de précision sur la manière dont elle avait été obtenue.

Quelles que soient les phases présentes à température ambiante, celles-ci transitent, lorsque la température augmente, vers les phases C'' pour le C₁₃H₂₅OOH et le C₁₅H₂₉OOH, C' pour les impairs allant du C₁₇H₃₃OOH au C₂₃H₄₅OOH et C pour le C₁₆H₃₁OOH.

De l'étude de la stabilité relative des diverses phases présentes à température ambiante, nous avons déduit que la phase A' est la phase stable pour le C₁₃H₂₅OOH et la phase B' pour les acides gras impairs avec un nombre d'atomes de carbone strictement supérieur à 15. La phase B' métastable a pu être obtenue pour le C₁₃H₂₅OOH par refroidissement lent à partir du liquide et la température de la transition métastable B'→C'' a pu être déterminée. Pour ce même acide, la transition A'_ℓ→A'_h, mentionnée dans la littérature uniquement pour le C₁₅H₂₉OOH, a également été décelée.

Dans le cas du C₁₅H₂₉OOH, une conclusion définitive sur la stabilité relative à température ambiante entre les phases A' et B' n'a pas pu être donnée, mais il est tout de même certain que la phase B' est plus stable que la phase A' à une température proche de la transition en phase C''. De même, pour la stabilité relative des phases A₂ et E₀ du C₁₆H₃₁OOH, nous avons montré que A₂ est plus stable que E₀ près de la transition en phase C.

L'analyse des structures cristallines des phases solides a permis de mettre en avant l'importance des liaisons hydrogène dans la cohésion des structures. Ces interactions sont fortes et leur énergie potentielle varie très peu (autour de -160 kJ mol⁻¹) d'une phase solide à

l'autre. Les diverses formes solides se différencient en fait au niveau de l'empilement des chaînes carbonées et des groupes méthyles, principalement assujetti aux interactions de van der Waals, dont l'importance augmente avec le nombre d'atomes de carbone. En particulier, la phase A_h présente un empilement des chaînes de type triclinique T// alors que la phase B' un empilement de type orthorhombique O⊥.

Un des apports majeurs de ce travail réside dans la résolution des structures des phases haute température, notamment celles des phases C' des impairs allant du C₁₇H₃₃OOH au C₂₃H₄₅OOH, qui n'ont pas été abordées dans la littérature. Ces résultats complétés par ceux de Bond (2004) entraînent que la phase C'' n'est en fait présente que pour le C₁₃H₂₅OOH et le C₁₅H₂₉OOH. Les structures des phases C' et C'' sont très similaires (même empilement des chaînes et des groupes carboxyles), mais sont tout de même discernables dans l'arrangement des groupes méthyles de part la différence des éléments de symétrie de ces deux types de structure (C' est de groupe P2₁/a et C'' de groupe A2/a).

L'examen des facteurs de température déterminés pour les phases C' et C'' a montré que l'agitation thermique est très prononcée à l'extrémité des groupes méthyles alors qu'elle est faible aux alentours des groupes carboxyles. Cette constatation témoigne de la robustesse des liaisons hydrogène qui s'opposent aux déplacements des atomes (situés à proximité des groupes carboxyles) induits par la température. Les densités calculées sont toutefois plus élevées pour les phases basse température (autour de 1.02 g cm⁻³) en comparaison aux phases haute température (autour de 0.98 g cm⁻³).

En ce qui concerne la miscibilité à l'état solide, les diagrammes de phases établis ont pour la majorité montré une faible miscibilité des phases solides des constituants, même dans le cas où celles-ci sont iso-structurales (système C₁₇H₃₃OOH-C₁₉H₃₇OOH). De nombreuses solutions solides intermédiaires sont stabilisées par la mixité sur des domaines en concentration étroits. Certaines d'entre elles ont pu être caractérisées et un modèle structural a pu en particulier, être apporté pour la solution solide H₂ apparaissant à haute température dans le système binaire C₁₅H₂₉OOH-C₁₇H₃₃OOH. Celui-ci propose l'existence d'un désordre local au niveau des groupes méthyles autorisant les molécules des deux constituants à co-exister au sein de la structure mixte. Ces résultats témoignent encore de la rigidité des structures, influée par les liaisons hydrogène, et pourraient expliquer la faible miscibilité observée dans cette série de composés.

Toutefois, de larges domaines de miscibilité sont relevés à haute température pour le système C₁₆H₃₁OOH-C₁₇H₃₃OOH, nous permettant de conclure qu'une grande ressemblance

entre les molécules des constituants ainsi qu'entre les structures cristallines des phases solides impliquées est nécessaire pour assurer la formation d'alliages moléculaires sur de larges domaines en composition.

Ce travail a permis d'améliorer les connaissances sur le polymorphisme et la miscibilité à l'état solide dans la série des acides gras saturés. Néanmoins, des études supplémentaires méritent d'être entreprises. La structure de certaines phases basse température (phases A'_l et A'_h) doit être notamment précisée. Il serait également intéressant d'arriver à confirmer les structures des phases haute température des impairs allant du C₁₇H₃₃OOH au C₂₃H₄₅OOH par des structures "monocristal". L'étude de miscibilité à l'état solide dans cette série de composés mérite d'être poursuivie par l'analyse d'autres systèmes binaires.

ANNEXE A

Différences d'indexation des pics de diffraction X entre les phases C' et C'' dans le domaine angulaire en 2θ [25° - 32°]

Annexe A

Différences d'indexation des pics de diffraction X entre les phases

C' et C'' dans le domaine angulaire en 2θ [25°-32°]

Une maille $P2_1/a$ a été calculée pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$ par la méthode d'analogie appliquée aux mailles de la phase C' des acides gras impairs plus longs et inversement une maille $A2/a$ a été calculée pour les acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ à partir des mailles des phases C'' du $C_{13}H_{25}OOH$ et du $C_{15}H_{29}OOH$. Les spectres calculés à partir des mailles $A2/a$ et $P2_1/a$ ont été superposés aux spectres expérimentaux pour chaque acide et les facteurs d'accord Rwp ont été déterminés. Ces derniers sont donnés dans le tableau A-1 avec les paramètres de maille déterminés par la méthode d'analogie pour les cinq acides gras. Les figures A-1 ((a) et (b)) à A-2 ((a), (b), (c) et (d)) présentent la superposition dans le domaine angulaire en 2θ [25°-32°], des spectres calculés et expérimentaux obtenus pour les six acides dans les deux cas d'indexation.

n	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Rwp (maille A2/a)	Rwp (maille P2 ₁ /a)
13	9.275	4.976	38.35	128.66	3.06%	6.61%
15	9.730	4.957	44.92	130.34	3.29%	3.85%
17	9.593	4.952	93.76	124.58	3.94%	3.41%
19	9.597	4.953	104.47	124.82	3.80%	3.45%
21	9.538	4.953	114.78	124.48	4.91%	3.48%
23	9.470	4.951	124.55	124.11	3.83%	2.87%

Tableau A-1 : Paramètres de maille déterminés pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{23}H_{45}OOH$ (maille $P2_1/a$) et les acides gras impairs compris entre le $C_{17}H_{33}OOH$ et du $C_{23}H_{45}OOH$ (maille $A2/a$) par la méthode d'analogie. Facteurs d'accord entre spectres calculés et mesurés, obtenus dans les deux cas de maille cristalline.

L'accord entre spectres calculés et mesurés est bien évidemment meilleur dans le cas des mailles $A2/a$ pour le $C_{13}H_{25}OOH$ et le $C_{15}H_{29}OOH$ alors que pour les acides plus longs

l'indexation par la maille $P2_1/a$ est la plus convenable. Les différences d'indexation entre les deux types de maille sont bien visibles dans le domaine angulaire en 2θ [25° - 32°].

Toutefois, dans le cas du $C_{17}H_{33}OOH$, certains pics de faible intensité entre 25° et 32° en 2θ ne sont pas indexés dans la maille $P2_1/a$, alors qu'ils le sont dans la maille $A2/a$. Ainsi, ce matériau pourrait présenter la co-existence des phases C' et C'' , la phase C' étant tout de même largement majoritaire. Cette hypothèse est très probable, sachant que cette acide est à la frontière entre les acides pour lesquels la phase C'' a été mis en évidence et ceux pour lesquels la phase C' est observée.

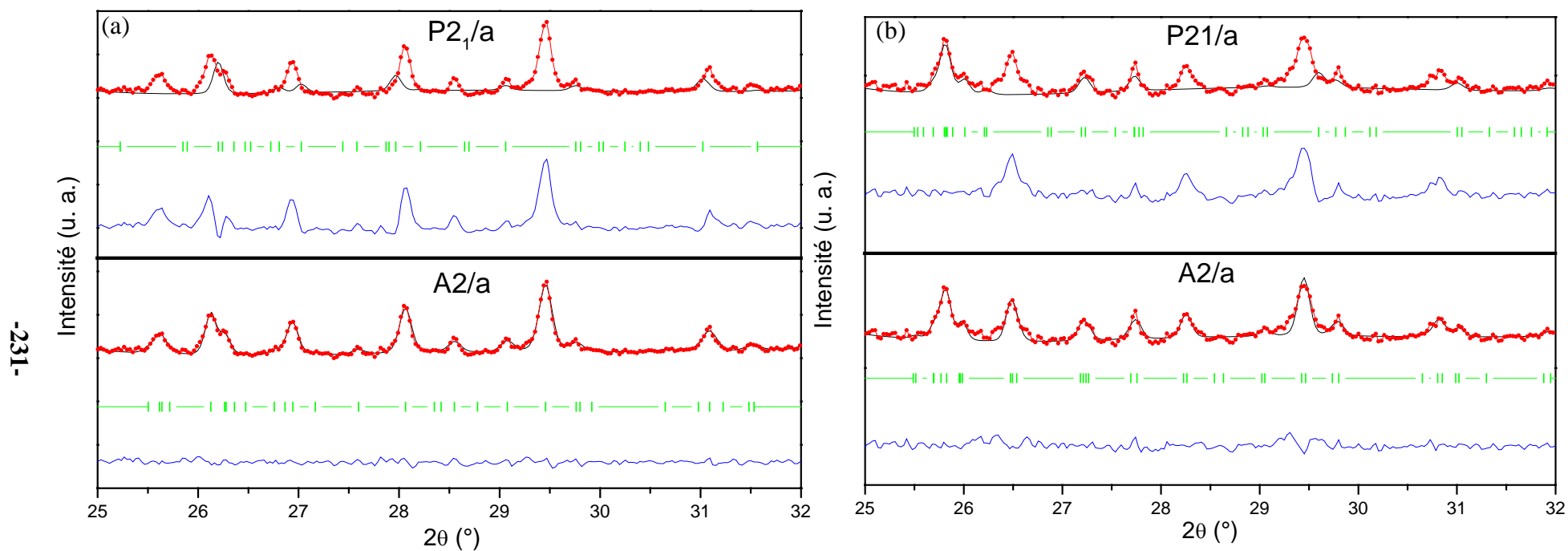
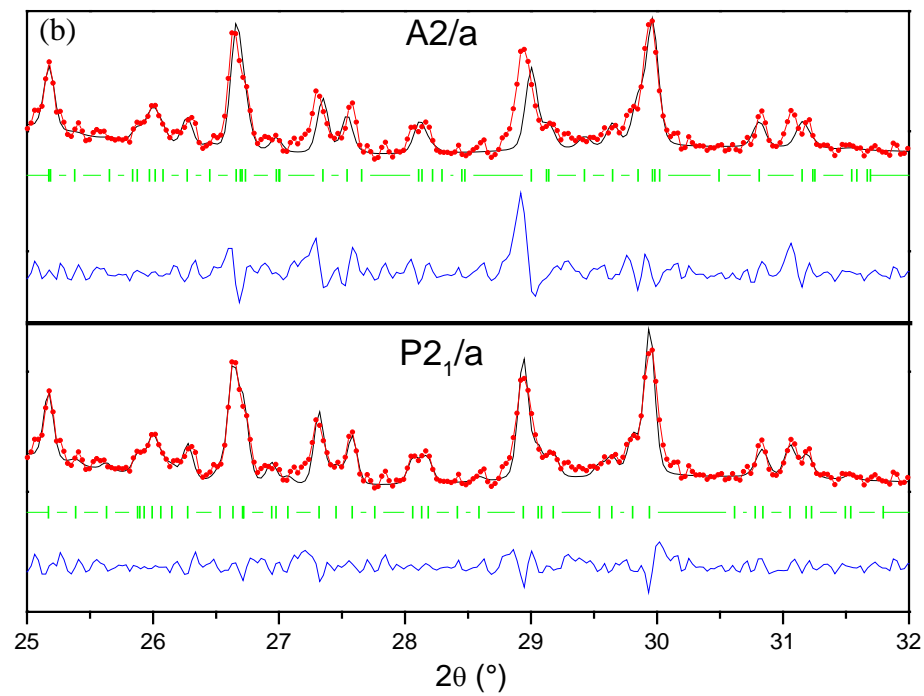
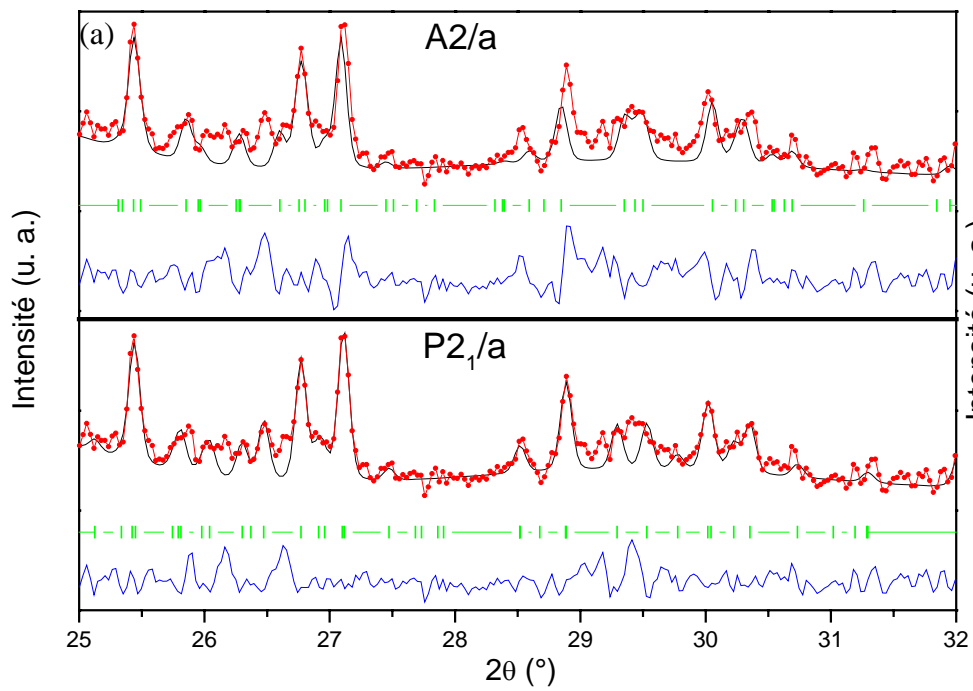


Figure A-1- : Superposition des spectres calculés (en noir) et mesurés (en rouge) pour le $C_{13}H_{25}OOH$ (a) et le $C_{15}H_{29}OOH$ (b) dans les deux cas de maille cristalline. La différence entre les spectres calculés et mesurés est indiquée en bleu et les tirets verts représentent les positions calculées des réflexions de Bragg.



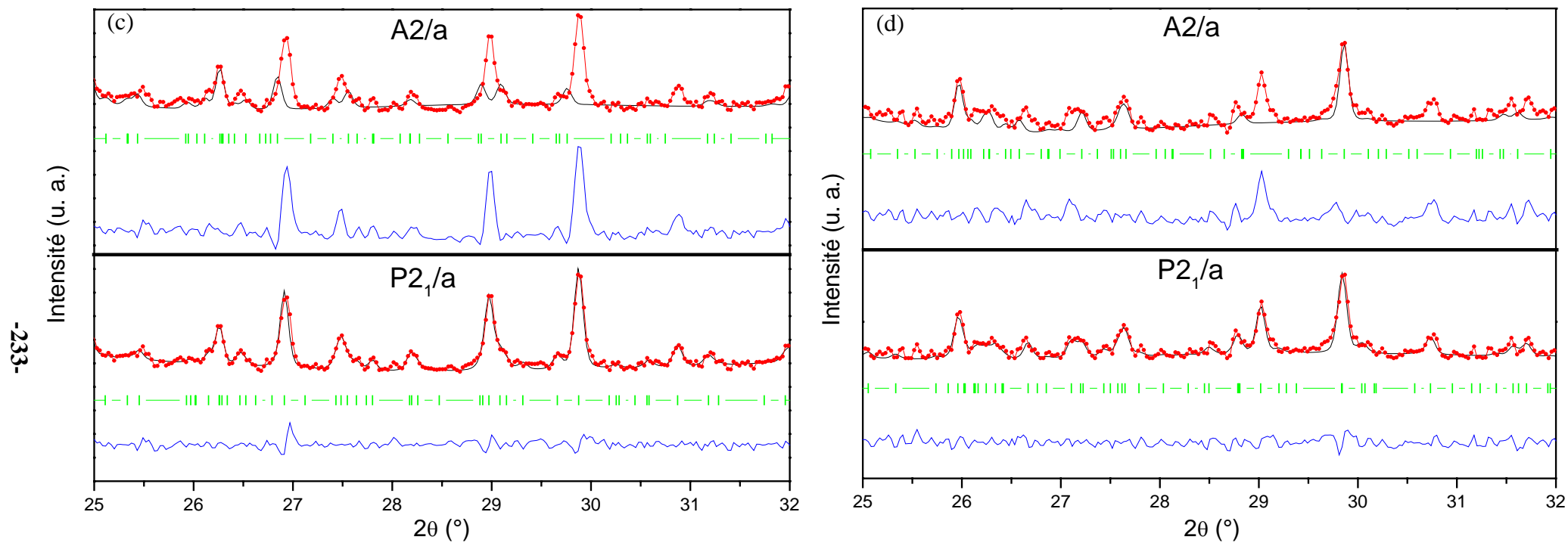


Figure A-2- : Superposition des spectres calculés (en noir) et mesurés (en rouge) pour les acides gras impairs allant du $C_{17}H_{33}OOH$ au $C_{23}H_{45}OOH$ ((a) à (d)) dans les deux cas de maille cristalline. La différence entre les spectres calculés et mesurés est indiquée en bleu et les tirets verts représentent les positions calculées des réflexions de Bragg.

ANNEXE B

**Positions fractionnaires des atomes dans les structures des
phases basse température**

Annexe B

Positions fractionnaires des atomes dans les structures des phases

basse température

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.7472 (9)	1.2003 (13)	0.45915 (27)	H32	0.9373 (12)	1.3147 (12)	0.39548 (27)
C2	0.6726 (15)	0.9833 (12)	0.42521 (28)	H41	0.8108 (23)	0.8235 (16)	0.36239 (28)
C3	0.6725 (9)	1.1259 (10)	0.38929 (27)	H42	0.3379 (19)	0.7247 (11)	0.34872 (28)
C4	0.6019 (13)	0.9137 (9)	0.35500 (27)	H51	0.3899 (17)	1.1491 (16)	0.31201 (27)
C5	0.6012 (9)	1.0615 (8)	0.31935 (27)	H52	0.8639 (14)	1.2532 (10)	0.32597 (27)
C6	0.5367 (11)	0.8559 (7)	0.28474 (27)	H61	0.7516 (20)	0.7715 (15)	0.29190 (28)
C7	0.5307 (10)	1.0067 (7)	0.24927 (27)	H62	0.2765 (18)	0.6621 (10)	0.27827 (28)
C8	0.4745 (9)	0.8055 (6)	0.21462 (27)	H71	0.3127 (19)	1.0875 (15)	0.24189 (27)
C9	0.4630 (12)	0.9576 (6)	0.17923 (27)	H72	0.7888 (16)	1.2028 (8)	0.25596 (27)
C10	0.4212 (8)	0.7611 (6)	0.14500 (27)	H81	0.6969 (17)	0.7292 (14)	0.22187 (28)
C11	0.4190 (14)	0.9119 (7)	0.10955 (27)	H82	0.2195 (15)	0.6066 (9)	0.20810 (28)
C12	0.3968 (7)	0.7078 (8)	0.07713 (27)	H91	0.2361 (21)	1.0284 (16)	0.17148 (27)
C13	0.4199 (13)	0.8309 (9)	0.04224 (27)	H92	0.7151 (19)	1.1606 (7)	0.18609 (27)
O14	0.4428 (9)	0.7166 (11)	0.01517 (27)	H101	0.6480 (14)	0.6895 (15)	0.15322 (28)
O15	0.4144 (31)	1.1014 (10)	0.04485 (28)	H102	0.1687 (13)	0.5586 (9)	0.13784 (28)
H11	1.0143 (12)	1.3862 (15)	0.46624 (27)	H111	0.1876 (23)	0.9775 (16)	0.10033 (27)
H12	0.5386 (15)	1.2906 (18)	0.45252 (27)	H112	0.6691 (22)	1.1164 (8)	0.11712 (28)
H13	0.7454 (14)	1.0936 (14)	0.48472 (27)	H121	0.6201 (13)	0.6348 (16)	0.08759 (28)
H21	0.8803 (25)	0.8910 (18)	0.43288 (28)	H122	0.1422 (11)	0.5071 (9)	0.06890 (28)
H22	0.4079 (21)	0.7958 (14)	0.41926 (29)	H151	0.4410 (38)	1.1888 (11)	0.02238 (29)
H31	0.4643 (15)	1.2173 (17)	0.38171 (27)				

Tableau B-1-: Phase A'_h du C₁₃H₂₅OOH.

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.5730 (12)	0.3606 (10)	0.03768 (27)	C21	0.1500 (17)	0.8419 (12)	0.03668 (29)
C2	0.6795 (14)	0.4513 (11)	0.08028 (27)	C22	0.0281 (14)	0.9453 (13)	0.06569 (28)
C3	0.5389 (12)	0.3841 (10)	0.09694 (27)	C23	0.1311 (15)	0.8770 (12)	0.09746 (29)
C4	0.6439 (14)	0.4752 (10)	0.13955 (28)	C24	0.0112 (14)	0.9781 (12)	0.12689 (29)
C5	0.5048 (12)	0.4087 (11)	0.15653 (27)	C25	0.1163 (14)	0.9087 (11)	0.15859 (29)
C6	0.6098 (13)	0.5015 (10)	0.19902 (28)	C26	-0.0045 (15)	1.0084 (11)	0.18794 (28)
C7	0.4714 (13)	0.4363 (12)	0.21620 (28)	C27	0.0987 (14)	0.9374 (12)	0.21938 (29)
C8	0.5770 (13)	0.5310 (10)	0.25878 (28)	C28	-0.0221 (15)	1.0372 (11)	0.24878 (28)
C9	0.4406 (12)	0.4672 (13)	0.27628 (28)	C29	0.0779 (14)	0.9652 (12)	0.28003 (29)
C10	0.5505 (14)	0.5642 (10)	0.31873 (28)	C30	-0.0437 (16)	1.0660 (11)	0.30934 (28)
C11	0.4215 (12)	0.5039 (13)	0.33751 (28)	C31	0.0495 (14)	0.9939 (12)	0.34053 (29)
C12	0.5482 (15)	0.6034 (10)	0.37984 (29)	C32	-0.0779 (17)	1.0944 (11)	0.36909 (29)
C13	0.4414 (12)	0.5481 (11)	0.40157 (28)	C33	0.0043 (15)	1.0247 (12)	0.40050 (29)
C14	0.5998 (16)	0.6465 (11)	0.44318 (28)	C34	-0.1464 (18)	1.1220 (12)	0.42604 (29)
C15	0.5148 (12)	0.5847 (10)	0.46625 (27)	C35	-0.0766 (16)	1.0579 (12)	0.45796 (28)
O16	0.3363 (20)	0.4820 (16)	0.45563 (27)	O36	0.0773 (24)	0.9397 (18)	0.46512 (35)
O17	0.6843 (15)	0.6653 (15)	0.50237 (27)	O37	-0.2205 (21)	1.1608 (14)	0.47859 (30)
H11	0.5985 (28)	0.2111 (10)	0.02821 (28)	H211	0.3675 (16)	0.8594 (20)	0.04952 (32)
H12	0.6771 (13)	0.4118 (11)	0.02653 (27)	H212	0.0722 (14)	0.8910 (13)	0.01386 (28)
H13	0.3602 (12)	0.3892 (20)	0.02542 (32)	H213	0.1070 (33)	0.6944 (12)	0.02439 (33)
H21	0.6568 (32)	0.6010 (11)	0.08891 (34)	H221	-0.1903 (14)	0.9302 (23)	0.05190 (32)
H22	0.8939 (12)	0.4245 (23)	0.09181 (27)	H222	0.0706 (29)	1.0929 (12)	0.07723 (32)
H31	0.5618 (29)	0.2341 (10)	0.08837 (27)	H231	0.3492 (14)	0.8918 (21)	0.11104 (32)
H32	0.3240 (12)	0.4104 (21)	0.08527 (32)	H232	0.0886 (31)	0.7291 (11)	0.08568 (33)
H41	0.6206 (32)	0.6253 (10)	0.14813 (34)	H241	-0.2066 (14)	0.9631 (22)	0.11335 (32)
H42	0.8589 (12)	0.4493 (21)	0.15125 (27)	H242	0.0539 (30)	1.1259 (11)	0.13870 (32)
H51	0.5288 (29)	0.2590 (10)	0.14815 (27)	H251	0.3341 (14)	0.9244 (22)	0.17219 (32)
H52	0.2899 (12)	0.4343 (23)	0.14484 (33)	H252	0.0751 (30)	0.7607 (11)	0.14673 (33)
H61	0.5861 (31)	0.6515 (10)	0.20736 (35)	H261	-0.2225 (14)	0.9936 (21)	0.17425 (32)
H62	0.8251 (12)	0.4761 (20)	0.21080 (27)	H262	0.0382 (30)	1.1562 (11)	0.19999 (32)
H71	0.4960 (29)	0.2867 (11)	0.20814 (27)	H271	0.3166 (13)	0.9518 (22)	0.23302 (33)
H72	0.2562 (12)	0.4615 (24)	0.20453 (33)	H272	0.0553 (29)	0.7896 (11)	0.20728 (33)
H81	0.5526 (31)	0.6805 (10)	0.26674 (35)	H281	-0.2401 (14)	1.0240 (20)	0.23503 (31)
H82	0.7924 (12)	0.5059 (19)	0.27043 (27)	H282	0.0229 (31)	1.1849 (10)	0.26104 (32)
H91	0.4654 (29)	0.3178 (12)	0.26852 (27)	H291	0.2960 (14)	0.9780 (23)	0.29381 (33)
H92	0.2251 (12)	0.4925 (25)	0.26489 (34)	H292	0.0321 (29)	0.8177 (11)	0.26777 (33)
H101	0.5260 (32)	0.7134 (10)	0.32640 (36)	H301	-0.2621 (15)	1.0548 (19)	0.29530 (32)
H102	0.7661 (12)	0.5390 (18)	0.32993 (27)	H302	0.0040 (32)	1.2133 (11)	0.32179 (32)
H111	0.4445 (28)	0.3547 (12)	0.33007 (27)	H311	0.2678 (14)	1.0060 (24)	0.35480 (33)
H112	0.2065 (12)	0.5317 (25)	0.32750 (34)	H312	0.0032 (28)	0.8460 (11)	0.32803 (33)
H121	0.5237 (33)	0.7528 (10)	0.38716 (36)	H321	-0.2961 (16)	1.0833 (19)	0.35419 (32)
H122	0.7645 (12)	0.5772 (19)	0.38909 (27)	H322	-0.0304 (33)	1.2422 (11)	0.38155 (32)
H131	0.4602 (26)	0.3988 (11)	0.39385 (27)	H331	0.2203 (15)	1.0453 (23)	0.41689 (32)
H132	0.2288 (12)	0.5821 (23)	0.39459 (34)	H332	-0.0320 (28)	0.8759 (11)	0.38819 (33)
H141	0.5734 (35)	0.7958 (10)	0.45175 (35)	H341	-0.3627 (17)	1.1012 (21)	0.40979 (32)
H142	0.8123 (13)	0.6136 (22)	0.44974 (27)	H342	-0.1094 (34)	1.2710 (11)	0.43872 (34)
H171	0.6504 (12)	0.6254 (14)	0.51878 (27)	H371	-0.1781 (18)	1.1291 (13)	0.49991 (28)

Tableau B-2-: Phase B' du C₁₅H₂₉OOH.

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	-0.5303 (15)	1.2794 (11)	0.03360 (16)	C21	0.0367 (17)	0.7911 (12)	0.02900 (16)
C2	-0.3149 (13)	1.3256 (10)	0.05596 (14)	C22	0.0754 (12)	0.8154 (10)	0.06257 (14)
C3	-0.3234 (11)	1.2092 (8)	0.08208 (13)	C23	0.2619 (11)	0.7196 (8)	0.07676 (12)
C4	-0.1083 (10)	1.2545 (8)	0.10487 (12)	C24	0.2946 (10)	0.7455 (8)	0.11058 (11)
C5	-0.1129 (11)	1.1387 (8)	0.13081 (12)	C25	0.4784 (10)	0.6481 (7)	0.12515 (11)
C6	0.1034 (11)	1.1837 (8)	0.15344 (11)	C26	0.5093 (10)	0.6730 (8)	0.15902 (11)
C7	0.0996 (10)	1.0682 (7)	0.17931 (11)	C27	0.6927 (10)	0.5743 (7)	0.17359 (11)
C8	0.3177 (11)	1.1100 (7)	0.20188 (11)	C28	0.7252 (10)	0.6007 (7)	0.20734 (11)
C9	0.3157 (10)	0.9926 (7)	0.22790 (11)	C29	0.9090 (10)	0.5016 (7)	0.22192 (11)
C10	0.5316 (10)	1.0354 (7)	0.25035 (11)	C30	0.9408 (10)	0.5259 (8)	0.25585 (11)
C11	0.5276 (10)	0.9210 (7)	0.27646 (11)	C31	1.1222 (10)	0.4276 (7)	0.27006 (11)
C12	0.7433 (10)	0.9643 (7)	0.29939 (11)	C32	1.1553 (10)	0.4521 (7)	0.30403 (11)
C13	0.7394 (10)	0.8477 (7)	0.32500 (11)	C33	1.3375 (10)	0.3538 (7)	0.31860 (11)
C14	0.9552 (10)	0.8915 (7)	0.34742 (11)	C34	1.3699 (10)	0.3816 (7)	0.35245 (11)
C15	0.9540 (11)	0.7736 (7)	0.37358 (11)	C35	1.5482 (11)	0.2850 (7)	0.36794 (11)
C16	1.1739 (10)	0.8213 (7)	0.39573 (11)	C36	1.5719 (11)	0.3133 (7)	0.40164 (11)
C17	1.1834 (11)	0.6996 (7)	0.42104 (11)	C37	1.7339 (11)	0.2126 (7)	0.41883 (11)
C18	1.4156 (11)	0.7478 (7)	0.44079 (11)	C38	1.7335 (12)	0.2421 (8)	0.45212 (11)
C19	1.4467(12)	0.6345 (8)	0.46600 (11)	C39	1.8553 (12)	0.1339 (8)	0.47190 (12)
O20	1.6549 (7)	0.6781 (5)	0.48157 (9)	O40	1.7922 (9)	0.1324 (7)	0.49871 (9)
O21	1.2943 (8)	0.5112 (5)	0.47171 (8)	O41	2.0103 (8)	0.0554 (6)	0.46232 (8)
H11	-0.51500	1.35730	0.01760	H211	-0.08340	0.85630	0.02190
H12	-0.67850	1.28560	0.04340	H212	-0.01950	0.67290	0.02370
H13	-0.53490	1.16590	0.02550	H213	0.18820	0.82850	0.01990
H21	-0.30930	1.44140	0.06370	H221	-0.08000	0.78000	0.07140
H22	-0.16580	1.32170	0.04580	H222	0.12660	0.93570	0.06760
H31	-0.47320	1.21270	0.09210	H231	0.41830	0.75580	0.06830
H32	-0.32860	1.09350	0.07430	H232	0.21190	0.59920	0.07170
H41	0.04140	1.25230	0.09470	H241	0.13740	0.71100	0.11900
H42	-0.10420	1.36980	0.11270	H242	0.34660	0.86570	0.11560
H51	-0.11810	1.02330	0.12290	H251	0.42700	0.52790	0.12000
H52	-0.26190	1.14160	0.14110	H252	0.63580	0.68320	0.11680
H61	0.25240	1.18110	0.14320	H261	0.35170	0.63850	0.16730
H62	0.10830	1.29910	0.16130	H262	0.56160	0.79310	0.16420
H71	0.09130	0.95260	0.17140	H271	0.63950	0.45410	0.16860
H72	-0.04820	1.07240	0.18980	H272	0.84990	0.60800	0.16510
H81	0.32510	1.22530	0.21000	H281	0.56800	0.56710	0.21580
H82	0.46560	1.10680	0.19140	H282	0.77860	0.72080	0.21230
H91	0.16730	0.99510	0.23830	H291	0.85640	0.38150	0.21670
H92	0.30970	0.87740	0.21990	H292	1.06650	0.53600	0.21360
H101	0.53940	1.15130	0.25810	H301	0.99360	0.64590	0.26110
H102	0.67970	1.03090	0.24000	H302	0.78330	0.49140	0.26420
H111	0.52150	0.80520	0.26870	H311	1.27940	0.46170	0.26160
H112	0.37840	0.92450	0.28660	H312	1.06890	0.30760	0.26490
H121	0.89280	0.96260	0.28920	H321	1.20820	0.57220	0.30920
H122	0.74780	1.07920	0.30750	H322	0.99790	0.41810	0.31240
H131	0.73400	0.73260	0.31700	H331	1.49480	0.38690	0.31010
H132	0.59070	0.85010	0.33540	H332	1.28380	0.23360	0.31370
H141	0.96010	1.00660	0.35550	H341	1.42390	0.50200	0.35720
H142	1.10360	0.88970	0.33700	H342	1.21160	0.34990	0.36070
H151	0.80620	0.77530	0.38410	H351	1.70780	0.31840	0.36010
H152	0.94990	0.65830	0.36570	H352	1.49630	0.16460	0.36310
H161	1.17260	0.93430	0.40440	H361	1.63280	0.43300	0.40620
H162	1.32160	0.82610	0.38490	H362	1.40950	0.28820	0.40910
H171	1.04340	0.70120	0.43310	H371	1.67980	0.09260	0.41380
H172	1.17440	0.58500	0.41260	H372	1.90000	0.24280	0.41270
H181	1.55360	0.74990	0.42830	H381	1.80860	0.35920	0.45700
H182	1.42130	0.86230	0.44920	H382	1.56420	0.23060	0.45730
H211	1.66010	0.61570	0.49570	H411	1.87430	0.07540	0.50860

Tableau B-3-: Phase B' du C₁₉H₃₇OOH*.

*Ces coordonnées correspondent aux positions des atomes dans la maille réduite :
a=5.553 Å (2), b=7.987 Å (3), c=44.612 Å (5), α=92.10° (2), β=93.05° (2), γ=99.64° (3).

ANNEXE C

Positions fractionnaires des atomes dans les structures des phases haute température

Annexe C

Positions fractionnaires des atomes dans les structures des phases

haute température

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.5493 (5)	0.6916 (13)	0.02342 (16)	H32	0.5619 (14)	1.0301 (12)	0.07669 (19)
C2	0.6087 (4)	0.8305 (13)	0.04545 (16)	H41	0.4122 (7)	0.6574 (25)	0.08172 (17)
C3	0.5503 (5)	0.6825 (13)	0.05800 (17)	H42	0.5990 (17)	0.4633 (13)	0.09638 (21)
C4	0.6088 (4)	0.8198 (13)	0.08010 (16)	H51	0.7450 (4)	0.8317 (27)	0.12537 (16)
C5	0.5503 (6)	0.6726 (13)	0.09265 (17)	H52	0.5577 (13)	1.0241 (12)	0.11061 (18)
C6	0.6068 (3)	0.8153 (13)	0.11447 (16)	H61	0.4119 (8)	0.6502 (25)	0.11635 (17)
C7	0.5497 (7)	0.6718 (13)	0.12732 (17)	H62	0.6021 (18)	0.4649 (13)	0.13175 (22)
C8	0.6030 (3)	0.8258 (13)	0.14855 (16)	H71	0.7407 (4)	0.8500 (27)	0.15933 (16)
C9	0.5501 (6)	0.6906 (12)	0.16219 (17)	H72	0.5495 (13)	1.0318 (13)	0.14384 (18)
C10	0.5995 (4)	0.8620 (13)	0.18251 (16)	H81	0.4130 (8)	0.6584 (24)	0.15142 (17)
C11	0.5510 (5)	0.7404 (12)	0.19702 (16)	H82	0.6086 (17)	0.4886 (14)	0.16778 (21)
C12	0.6019 (7)	0.9329 (14)	0.21638 (16)	H91	0.7363 (6)	0.8956 (27)	0.19299 (16)
C13	0.5614 (3)	0.8479 (12)	0.23172 (16)	H92	0.5406 (14)	1.0636 (13)	0.17659 (19)
O14	0.5945 (8)	0.9676 (13)	0.24824 (17)	H101	0.4147 (6)	0.7029 (24)	0.18659 (17)
O15	0.4760 (11)	0.6108 (17)	0.22414 (19)	H102	0.6147 (15)	0.5432 (14)	0.20363 (20)
H11	0.5971 (15)	0.4827 (13)	0.02643 (20)	H111	0.7381 (9)	0.9673 (28)	0.22664 (17)
H12	0.7469 (5)	0.8428 (27)	0.05629 (16)	H112	0.5419 (17)	1.1316 (13)	0.20967 (20)
H13	0.5618 (15)	1.0406 (12)	0.04205 (19)	H121	0.4461 (15)	0.5495 (20)	0.23394 (20)
H21	0.4121 (6)	0.6701 (25)	0.04715 (17)	H122	0.4114 (5)	0.6831 (26)	0.01208 (16)
H22	0.5972 (16)	0.4722 (13)	0.06141 (21)	H151	0.5929 (4)	0.8001 (13)	0.01466 (16)
H31	0.7472 (4)	0.8324 (27)	0.09100 (16)				

Tableau C-1-: Phase C'' du C₁₃H₂₅OOH.

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.5469 (8)	0.7317 (14)	0.02021 (12)	H41	0.6227 (5)	1.0307 (10)	0.07166 (12)
C2	0.6294 (7)	0.8262 (12)	0.04119 (12)	H42	0.4027 (5)	0.7571 (10)	0.07132 (12)
C3	0.5397 (7)	0.7172 (11)	0.04999 (12)	H51	0.5370 (6)	0.4717 (9)	0.07972 (12)
C4	0.6228 (5)	0.8077 (10)	0.07109 (12)	H52	0.7545 (4)	0.7260 (8)	0.11008 (12)
C5	0.5363 (5)	0.6947 (9)	0.08017 (12)	H61	0.6198 (3)	1.0107 (8)	0.10165 (12)
C6	0.6208 (4)	0.7877 (8)	0.10127 (12)	H62	0.4022 (3)	0.7370 (8)	0.10178 (13)
C7	0.5362 (3)	0.6764 (7)	0.11062 (12)	H71	0.5381 (4)	0.4534 (7)	0.11042 (12)
C8	0.6214 (3)	0.7747 (7)	0.13163 (13)	H72	0.7552 (3)	0.7133 (7)	0.14045 (12)
C9	0.5383 (3)	0.6708 (7)	0.14133 (13)	H81	0.6204 (3)	0.9980 (7)	0.13169 (13)
C10	0.6230 (3)	0.7826 (7)	0.16197 (13)	H82	0.4037 (3)	0.7281 (7)	0.13236 (13)
C11	0.5409 (4)	0.6905 (7)	0.17207 (14)	H91	0.5424 (3)	0.4479 (7)	0.14181 (13)
C12	0.6223 (5)	0.8245 (8)	0.19203 (14)	H92	0.7572 (3)	0.7237 (8)	0.17102 (13)
C13	0.5460 (5)	0.7376 (9)	0.20285 (14)	H101	0.6203 (4)	1.0057 (7)	0.16130 (14)
C14	0.6255 (7)	0.8969 (10)	0.22189 (15)	H102	0.4052 (4)	0.7392 (7)	0.16279 (14)
C15	0.5685 (8)	0.8298 (11)	0.23419 (15)	H111	0.5509 (3)	0.4688 (7)	0.17380 (13)
O16	0.6092 (9)	0.9407 (12)	0.24918 (16)	H112	0.7585 (5)	0.7794 (9)	0.20119 (13)
O17	0.4604 (7)	0.6185 (10)	0.22606 (15)	H121	0.6106 (6)	1.0459 (8)	0.19007 (14)
H11	0.4152 (8)	0.8012 (15)	0.01071 (12)	H122	0.4086 (6)	0.7713 (8)	0.19343 (15)
H12	0.5468 (9)	0.5096 (14)	0.01948 (12)	H131	0.5661 (5)	0.5189 (9)	0.20577 (14)
H13	0.7625 (7)	0.7612 (11)	0.05025 (12)	H132	0.7632 (7)	0.8713 (11)	0.23099 (14)
H21	0.6303 (6)	1.0492 (12)	0.04163 (12)	H141	0.6014 (8)	1.1141 (10)	0.21861 (15)
H22	0.4068 (6)	0.7837 (12)	0.04099 (12)	H142	0.4231 (7)	0.5680 (10)	0.23419 (16)
H31	0.5378 (7)	0.4942 (11)	0.04938 (12)	H171	0.6142 (9)	0.8098 (14)	0.01421 (12)
H32	0.7563 (6)	0.7445 (9)	0.08000 (12)				

Tableau C-2-: Phase C'' du C₁₅H₂₉OOH.

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.3269 (5)	-0.0491 (20)	0.03455 (35)	H42	0.3934 (23)	0.2887 (20)	0.11934 (35)
C2	0.4089 (6)	0.0809 (20)	0.06946 (32)	H51	0.2253 (4)	-0.0580 (42)	0.12581 (33)
C3	0.3481 (5)	-0.0553 (21)	0.08802 (35)	H52	0.4112 (24)	-0.2799 (22)	0.14608 (50)
C4	0.4308 (5)	0.0731 (20)	0.12314 (33)	H61	0.6050 (6)	0.0613 (38)	0.19357 (35)
C5	0.3734 (6)	-0.0644 (21)	0.14219 (36)	H62	0.4181 (21)	0.2808 (20)	0.17328 (34)
C6	0.4570 (5)	0.0657 (19)	0.17728 (33)	H71	0.2537 (4)	-0.0688 (42)	0.18036 (34)
C7	0.4017 (7)	-0.0724 (21)	0.19667 (37)	H72	0.4412 (25)	-0.2872 (22)	0.20076 (51)
C8	0.4849 (4)	0.0591 (19)	0.23167 (33)	H81	0.6328 (6)	0.0571 (38)	0.24784 (36)
C9	0.4314 (9)	-0.0789 (21)	0.25138 (38)	H82	0.4444 (20)	0.2735 (20)	0.22749 (34)
C10	0.5127 (4)	0.0593 (19)	0.28593 (34)	H91	0.2834 (4)	-0.0800 (42)	0.23510 (35)
C11	0.4613 (9)	-0.0754 (21)	0.30617 (38)	H92	0.4742 (27)	-0.2923 (21)	0.25608 (52)
C12	0.5375 (4)	0.0737 (19)	0.33984 (34)	H101	0.6606 (7)	0.0621 (38)	0.30215 (36)
C13	0.4899 (9)	-0.0570 (20)	0.36089 (38)	H102	0.4688 (19)	0.2723 (20)	0.28095 (33)
C14	0.5582 (5)	0.1090 (20)	0.39301 (33)	H111	0.3133 (5)	-0.0846 (42)	0.28970 (35)
C15	0.5177 (6)	-0.0130 (20)	0.41559 (36)	H112	0.5095 (27)	-0.2861 (21)	0.31210 (53)
C16	0.5823 (9)	0.1768 (20)	0.44582 (32)	H121	0.6853 (6)	0.0859 (39)	0.35612 (36)
C17	0.5539 (4)	0.0899 (18)	0.47010 (33)	H122	0.4874 (20)	0.2836 (19)	0.33357 (34)
O18	0.5815 (22)	0.2206 (24)	0.49362 (47)	H131	0.3425 (5)	-0.0800 (41)	0.34437 (36)
O19	0.4909 (30)	-0.1673 (22)	0.46226 (58)	H132	0.5472 (27)	-0.2626 (19)	0.36868 (52)
H11	0.3722 (6)	0.0533 (19)	0.02173 (33)	H141	0.7051 (4)	0.1359 (40)	0.40902 (34)
H12	0.3657 (21)	-0.2630 (21)	0.03776 (47)	H142	0.4986 (22)	0.3129 (19)	0.38466 (34)
H13	0.1790 (6)	-0.0384 (40)	0.01705 (33)	H151	0.3718 (4)	-0.0490 (40)	0.39962 (35)
H21	0.5569 (4)	0.0724 (40)	0.08618 (34)	H152	0.5849 (24)	-0.2110 (18)	0.42531 (49)
H22	0.3722 (24)	0.2968 (21)	0.06555 (35)	H161	0.7273 (6)	0.2153 (42)	0.46118 (32)
H31	0.2000 (5)	-0.0464 (41)	0.07128 (33)	H162	0.5145 (26)	0.3731 (19)	0.43542 (37)
H32	0.3844 (23)	-0.2714 (22)	0.09176 (48)	H191	0.4722 (30)	-0.2274 (23)	0.47830 (58)
H41	0.5789 (5)	0.0662 (38)	0.13961 (35)				

Tableau C-3-: Phase C' du C₁₇H₃₃OOH.

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.3299 (6)	-0.0178 (17)	0.03160 (26)	H51	0.3655 (34)	-0.2553 (16)	0.12787 (50)
C2	0.4297 (10)	0.0821 (19)	0.06500 (21)	H52	0.2251 (4)	0.0331 (54)	0.11424 (25)
C3	0.3462 (7)	-0.0203 (18)	0.07970 (27)	H61	0.4674 (34)	0.2880 (16)	0.16244 (32)
C4	0.4475 (9)	0.0745 (18)	0.11342 (21)	H62	0.6094 (4)	0.0016 (54)	0.17606 (23)
C5	0.3664 (8)	-0.0315 (18)	0.12835 (28)	H71	0.3893 (36)	-0.2671 (15)	0.17679 (51)
C6	0.4677 (7)	0.0646 (18)	0.16201 (22)	H72	0.2463 (5)	0.0181 (53)	0.16301 (26)
C7	0.3884 (9)	-0.0439 (17)	0.17713 (29)	H81	0.4869 (32)	0.2772 (16)	0.21096 (30)
C8	0.4892 (6)	0.0540 (19)	0.21071 (22)	H82	0.6312 (4)	-0.0061 (55)	0.22474 (24)
C9	0.4114 (11)	-0.0565 (17)	0.22603 (30)	H91	0.4141 (38)	-0.2797 (15)	0.22587 (53)
C10	0.5122 (5)	0.0429 (19)	0.25956 (22)	H92	0.2691 (7)	0.0027 (52)	0.21197 (27)
C11	0.4354 (12)	-0.0660 (16)	0.27511 (31)	H101	0.5095 (31)	0.2660 (16)	0.25963 (29)
C12	0.5351 (5)	0.0389 (20)	0.30839 (23)	H102	0.6546 (4)	-0.0162 (56)	0.27361 (24)
C13	0.4581 (12)	-0.0655 (16)	0.32408 (31)	H111	0.4396 (39)	-0.2891 (14)	0.27535 (54)
C14	0.5563 (5)	0.0481 (20)	0.35701 (22)	H112	0.2926 (8)	-0.0086 (52)	0.26089 (28)
C15	0.4814 (11)	-0.0506 (16)	0.37324 (30)	H121	0.5316 (30)	0.2620 (17)	0.30803 (29)
C16	0.5768 (8)	0.0784 (19)	0.40539 (22)	H122	0.6778 (4)	-0.0196 (56)	0.32267 (24)
C17	0.5112 (8)	-0.0218 (15)	0.42303 (27)	H131	0.4645 (39)	-0.2887 (14)	0.32508 (54)
C18	0.6005 (15)	0.1377 (19)	0.45343 (22)	H132	0.3147 (8)	-0.0109 (51)	0.30961 (28)
C19	0.5568 (5)	0.0580 (14)	0.47371 (22)	H141	0.5490 (31)	0.2714 (16)	0.35570 (30)
O20	0.5914 (26)	0.1806 (26)	0.49605 (38)	H142	0.6997 (4)	-0.0048 (57)	0.37146 (24)
O21	0.4711 (21)	-0.1839 (25)	0.46382 (34)	H151	0.4941 (37)	-0.2730 (14)	0.37564 (52)
H11	0.3935 (7)	0.0554 (16)	0.02169 (22)	H152	0.3369 (8)	-0.0050 (51)	0.35849 (28)
H12	0.1899 (4)	0.0536 (52)	0.01644 (23)	H161	0.5597 (34)	0.3003 (15)	0.40249 (32)
H13	0.3281 (32)	-0.2402 (15)	0.03075 (48)	H162	0.7221 (6)	0.0397 (56)	0.41972 (22)
H21	0.4318 (36)	0.3051 (17)	0.06534 (34)	H171	0.5410 (33)	-0.2391 (15)	0.42790 (48)
H22	0.5709 (5)	0.0154 (55)	0.07943 (22)	H172	0.3643 (7)	0.0001 (49)	0.40816 (27)
H31	0.3425 (33)	-0.2436 (16)	0.07903 (48)	H181	0.5652 (40)	0.3527 (14)	0.44792 (36)
H32	0.2057 (4)	0.0488 (53)	0.06545 (24)	H182	0.7474 (16)	0.1258 (56)	0.46758 (22)
H41	0.4495 (35)	0.2978 (16)	0.11406 (33)	H211	0.4443 (26)	-0.2408 (27)	0.47747 (40)
H42	0.5887 (4)	0.0080 (54)	0.12755 (23)				

Tableau C-4-: Phase C' du C₁₉H₃₇OOH.

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.3399 (5)	-0.0628 (12)	0.03218 (19)	H52	0.2272 (5)	-0.0372 (33)	0.10679 (19)
C2	0.4262 (6)	0.0622 (13)	0.06120 (17)	H61	0.4333 (21)	0.2794 (11)	0.14703 (21)
C3	0.3573 (6)	-0.0615 (12)	0.07616 (19)	H62	0.6049 (4)	0.0340 (34)	0.16269 (17)
C4	0.4427 (6)	0.0614 (13)	0.10530 (17)	H71	0.4149 (22)	-0.2841 (10)	0.16652 (31)
C5	0.3732 (6)	-0.0631 (12)	0.12017 (20)	H72	0.2434 (5)	-0.0385 (33)	0.15088 (19)
C6	0.4587 (6)	0.0598 (12)	0.14930 (17)	H81	0.4503 (20)	0.2788 (10)	0.19099 (21)
C7	0.3896 (7)	-0.0645 (12)	0.16421 (20)	H82	0.6219 (4)	0.0333 (33)	0.20663 (17)
C8	0.4756 (5)	0.0591 (12)	0.19333 (17)	H91	0.4328 (23)	-0.2834 (11)	0.21080 (31)
C9	0.4076 (7)	-0.0638 (12)	0.20844 (20)	H92	0.2615 (5)	-0.0377 (34)	0.19521 (19)
C10	0.4947 (5)	0.0610 (12)	0.23752 (17)	H101	0.4696 (20)	0.2805 (10)	0.23515 (21)
C11	0.4275 (7)	-0.0612 (12)	0.25277 (20)	H102	0.6409 (4)	0.0348 (33)	0.25072 (17)
C12	0.5155 (5)	0.0644 (12)	0.28186 (17)	H111	0.4525 (23)	-0.2807 (10)	0.25515 (31)
C13	0.4497 (7)	-0.0562 (12)	0.29741 (20)	H112	0.2813 (6)	-0.0347 (33)	0.23961 (19)
C14	0.5396 (5)	0.0715 (13)	0.32647 (17)	H121	0.4904 (20)	0.2841 (11)	0.27943 (21)
C15	0.4757 (7)	-0.0473 (11)	0.34230 (20)	H122	0.6616 (4)	0.0382 (34)	0.29494 (17)
C16	0.5663 (5)	0.0837 (14)	0.37120 (17)	H131	0.4748 (23)	-0.2756 (10)	0.29987 (31)
C17	0.5034 (7)	-0.0315 (11)	0.38732 (20)	H132	0.3038 (6)	-0.0295 (33)	0.28442 (20)
C18	0.5904 (6)	0.1080 (14)	0.41573 (17)	H141	0.5142 (20)	0.2910 (11)	0.32389 (21)
C19	0.5278 (5)	-0.0060 (11)	0.43190 (19)	H142	0.6855 (4)	0.0453 (34)	0.33933 (17)
C20	0.6096 (9)	0.1512 (14)	0.45926 (17)	H151	0.5017 (23)	-0.2665 (10)	0.34502 (31)
C21	0.5561 (4)	0.0664 (10)	0.47645 (17)	H152	0.3296 (6)	-0.0219 (32)	0.32944 (19)
O22	0.5918 (18)	0.1827 (19)	0.49706 (27)	H161	0.5402 (20)	0.3032 (11)	0.36834 (21)
O23	0.4631 (14)	-0.1677 (18)	0.46569 (24)	H162	0.7123 (4)	0.0584 (36)	0.38403 (17)
H11	0.3669 (21)	-0.2812 (10)	0.03403 (29)	H171	0.5331 (22)	-0.2498 (10)	0.39078 (30)
H12	0.3913 (5)	0.0290 (11)	0.02180 (17)	H172	0.3571 (5)	-0.0112 (30)	0.37428 (19)
H13	0.1941 (4)	-0.0344 (32)	0.01822 (18)	H181	0.5603 (22)	0.3261 (11)	0.41213 (22)
H21	0.4009 (22)	0.2817 (11)	0.05882 (22)	H182	0.7366 (5)	0.0883 (37)	0.42874 (17)
H22	0.5724 (5)	0.0363 (34)	0.07450 (17)	H191	0.5644 (20)	-0.2213 (11)	0.43634 (29)
H31	0.3823 (21)	-0.2811 (10)	0.07843 (30)	H192	0.3810 (5)	0.0052 (29)	0.41845 (19)
H32	0.2110 (4)	-0.0354(32)	0.06278 (19)	H201	0.5735 (24)	0.3651 (11)	0.45439 (23)
H41	0.4175 (22)	0.2809 (11)	0.10303 (22)	H202	0.7559 (8)	0.1402 (37)	0.47292 (17)
H42	0.5889 (5)	0.0353 (34)	0.11869 (17)	H231	0.4314 (19)	-0.2308 (20)	0.47749 (28)
H51	0.3986 (22)	-0.2827 (10)	0.12246 (30)				

Tableau C-5-: Phase C' du C₂₁H₄₁OOH.

	X/a	Y/b	Z/c		X/a	Y/b	Z/c
C1	0.3473 (8)	-0.0449 (20)	0.02799 (14)	H61	0.6022 (6)	0.0332 (35)	0.14758 (13)
C2	0.4331 (10)	0.0745 (19)	0.05483 (13)	H62	0.4369 (23)	0.2873 (16)	0.13381 (19)
C3	0.3584 (7)	-0.0463 (19)	0.06804 (14)	H71	0.2388 (5)	-0.0210 (39)	0.13667 (13)
C4	0.4443 (9)	0.0706 (18)	0.09506 (13)	H72	0.4039 (22)	-0.2756 (17)	0.15036 (25)
C5	0.3704 (7)	-0.0508 (19)	0.10838 (14)	H81	0.6168 (5)	0.0290 (34)	0.18796 (13)
C6	0.4570 (8)	0.0665 (17)	0.13538 (12)	H82	0.4516 (22)	0.2832 (15)	0.17431 (19)
C7	0.3841 (7)	-0.0548 (18)	0.14881 (14)	H91	0.2546 (5)	-0.0245 (39)	0.17744 (14)
C8	0.4715 (7)	0.0624 (16)	0.17584 (12)	H92	0.4194 (23)	-0.2795 (16)	0.19097 (25)
C9	0.3998 (7)	-0.0585 (18)	0.18946 (15)	H101	0.6340 (5)	0.0252 (34)	0.22845 (12)
C10	0.4889 (6)	0.0591 (16)	0.21651 (12)	H102	0.4692 (22)	0.2799 (15)	0.21496 (18)
C11	0.4188 (7)	-0.0607 (18)	0.23038 (15)	H111	0.2739 (5)	-0.0264 (39)	0.21855 (14)
C12	0.5095 (6)	0.0572 (16)	0.25746 (12)	H112	0.4381 (23)	-0.2816 (16)	0.23191 (26)
C13	0.4400 (7)	-0.0636 (17)	0.27139 (15)	H121	0.6545 (4)	0.0234 (34)	0.26927 (12)
C14	0.5307 (5)	0.0537 (16)	0.29850 (12)	H122	0.4898 (21)	0.2781 (15)	0.25593 (18)
C15	0.4620 (8)	-0.0672 (17)	0.31253 (15)	H131	0.2950 (5)	-0.0291 (38)	0.25957 (14)
C16	0.5528 (5)	0.0535 (16)	0.33953 (12)	H132	0.4595 (23)	-0.2842 (16)	0.27285 (26)
C17	0.48510 (8)	-0.0640 (17)	0.35378 (16)	H141	0.6758 (4)	0.0200 (35)	0.31030 (12)
C18	0.5731 (6)	0.0651 (17)	0.38036 (12)	H142	0.5109 (21)	0.2744 (15)	0.29702 (17)
C19	0.5058 (8)	-0.0472 (17)	0.39487 (15)	H151	0.3167 (6)	-0.0347 (37)	0.30072 (14)
C20	0.5892 (8)	0.0955 (18)	0.42078 (12)	H152	0.4826 (24)	-0.2880 (15)	0.31419 (27)
C21	0.5254 (7)	-0.0107 (18)	0.43591 (14)	H161	0.6978 (4)	0.0211 (36)	0.35127 (13)
C22	0.6075 (12)	0.1539 (19)	0.46076 (13)	H162	0.5319 (20)	0.2739 (15)	0.33769 (17)
C23	0.5616 (8)	0.0739 (18)	0.47769 (13)	H171	0.3395 (6)	-0.0359 (36)	0.34182 (15)
O24	0.6061 (28)	0.1859 (30)	0.49743 (25)	H172	0.5088 (24)	-0.2839 (15)	0.35608 (27)
O25	0.4587 (19)	-0.1509 (32)	0.46777 (26)	H181	0.7188 (5)	0.0361 (37)	0.39239 (12)
H11	0.2026 (7)	-0.0092 (38)	0.01507 (13)	H182	0.5498 (21)	0.2851 (16)	0.37790 (18)
H12	0.4029 (9)	0.0454 (19)	0.01889 (13)	H191	0.3596 (7)	-0.0262 (36)	0.38262 (15)
H13	0.3695 (21)	-0.2643 (19)	0.02918 (24)	H192	0.5346 (23)	-0.2652 (16)	0.39819 (26)
H21	0.5782 (8)	0.0412 (37)	0.06714 (13)	H201	0.7355 (7)	0.0755 (37)	0.43290 (12)
H22	0.4128 (25)	0.2950 (18)	0.05315 (21)	H202	0.5599 (23)	0.3135 (16)	0.41716 (19)
H31	0.2133 (7)	-0.0121 (38)	0.05573 (13)	H211	0.3788 (6)	0.0000 (36)	0.42357 (14)
H32	0.3780 (21)	-0.2671 (18)	0.06960 (24)	H212	0.5624 (21)	-0.2250 (17)	0.44057 (24)
H41	0.5895 (7)	0.0371 (36)	0.10734 (13)	H221	0.7534 (11)	0.1475 (38)	0.47258 (13)
H42	0.4244 (24)	0.2914 (17)	0.09351 (20)	H222	0.5685 (27)	0.3667 (17)	0.45573 (22)
H51	0.2253 (6)	-0.0172 (39)	0.09612 (13)	H251	0.4285 (27)	-0.2076 (29)	0.47898 (25)
H52	0.3904 (22)	-0.2715 (17)	0.10992 (25)				

Tableau C-6-: Phase C' du C₂₃H₄₅OOH.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- N. Adriaanse, H. Dekker, J. Coops**, *Recl. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 83, 557-572 (1983).
- J. Baldinozzi, J.F. Berar**, *J. Appl. Cryst.*, 26, 128-129 (1993).
- G. Berchiesi, M.A. Bercuiesi, G.G. Lobbia, D. Leonesi**, *Gazz. Chim. Ital.*, 106, 549-555 (1976).
- G.M. de Boer**, *Nature*, 119, 634-635 (1927).
- A. D. Bond**, *New. J. Chem.*, 28, 104-114 (2004).
- A. Boultif**, *J. Appl. Cryst.*, 24, 987-993 (1991).
- M. De Broglie, E. Friedel**, *Compt. Rend.*, 176, 738 (1923)
- C.W. Bunn**, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 482-491 (1939).
- G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci**, *Nucl. Instrum. Meth.*, 3, 223-228 (1958).
- R. Courchinoux, N.B. Chanh, Y. Haget, T. Calvet, E. Estop, M.A. Cuevas-Diarte**, *J. Chem. Phys.*, 86 (3), 561-593 (1989).
- H.-D. Dörfler, N. Pietschmann**, *Col. Polym. Sci.*, 268, 6, 567-577 (1990).
- P. Espeau**, "SyncriSTALLISATION dans la famille des alcanes de C_8H_{18} à $C_{17}H_{36}$. Conception, élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux à changement de phase à base d'alliages moléculaires (MPCAM). Application à la protection thermique dans le domaine agro-alimentaire", Thèse de l'Université Bordeaux I (1995).
- M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec**, *J. Appl. Cryst.*, 26, 563-569 (1993).
- D. Feldman, M.M. Shapiro, D. Banu, C.J. Fuks**, *Solar Energy Materials*, 18, 201-216 (1989).
- M. Fieldes, L. Hartman**, *Proc. Roy. Soc. A*, 233, 195-202 (1955).
- L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat**, *J. Appl. Cryst.*, 27, 892-900 (1994).
- F. Francis, S.H. Piper, T. Malkin**, *Proc. R. Soc. London*, 128, 214-252 (1930).
- M. Goto, E. Asada**, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 51 (1), 70-74 (1978).
- M. Goto, E. Asada**, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 51 (9), 2456-2459 (1978).

- M. Goto, E. Asada**, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 53, 2111-2113 (1980).
- M. Goto, E. Asada**, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 57, 1145-1146 (1984).
- Y. Haget, L. Bonpunt, F. Michaud, P. Negrier, M.A. Cuevas-Diarte, H.A.J. Oonk**, *J. Appl. Cryst.*, 23, 492-496 (1990).
- S. Hayashi, J. Umemura**, *J. Chem. Phys.*, 63, 5, 1732-1740 (1975).
- T.C. Huang, H. Toraya, T.N. Blanton, Y. Wu**, *J. Appl. Cryst.*, 26, 180-184 (1993).
- F. Kaneko, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura**, *Acta. Cryst.*, C46, 1490-1492 (1990).
- F. Kaneko, T. Simofuku, H. Miyamoto, M. Kobayashi, M. Suzuki**, *J. Phys. Chem*, 96, 10554-10559 (1992).
- F. Kaneko, H. Sakashita, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, M. Suzuki**, *Acta. Cryst.*, C50, 245-247 (1994).
- F. Kaneko, H. Sakashita, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, M. Suzuki**, *Acta. Cryst.*, C50, 247-250 (1994).
- F. Kaneko, H. Sakashita, M. Kobayashi, M. Suzuki**, *J. Phys. Chem*, 98, 3801-3808 (1994).
- F. Kaneko, M. Kobayashi, K. Sato, M. Suzuki**, *J. Phys. Chem. B*, 101, 285-292 (1997).
- F. Kaneko, J. Yano, H. Tsujiuchi, K. Tashiro, M. Suzuki**, *J. Phys. Chem B*, 102, 2, 327-330 (1998).
- F. Kaneko, H. Tsujiuchi, J. Yano, K. Tashiro, M. Suzuki**, *J. Phys. Chem B*, 102, 2, 6184-6187 (1998).
- M. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Itoh, Y. Chatani, H. Tadokoro**, *J. Chem. Phys.*, 72 (3), 2024-2031 (1980).
- T. Kobayashi, M. Kobayashi, H. Tadokoro**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 104, 193-206 (1984).
- K. Larsson, E.V. Sydow**, *Acta. Chem. Scand.*, 20, 1203-1207 (1966).
- T.R. Lomer**, *Acta Cryst.*, 16, 984-988 (1963).
- V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti, A.F. Martelli**, *J. Chem. Soc. (B)*, 548-553 (1971).
- V. Métivaud**, "Systèmes multicomposants d'alcane normaux dans la gamme $C_{14}H_{30}$ à $C_{25}H_{52}$: alliances structurales et stabilité des échantillons mixtes. Applications pour la protection thermique d'installations de télécommunications et de circuits optoélectroniques", Thèse de l'Université Bordeaux I (1999).

F. Michaud, "*Syncrystallisation organique. Isomorphisme cristallin et interactions intermoléculaires*", Thèse de l'Université Bordeaux I (1994).

E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Négrier, D. Mondieig, H.A.J. Oonk, en préparation.

H. Morishita, M. Kobayashi, M. Suzuki, K. Sato, *In Collected Abstracts of 54th Annual Meeting of Chem. Soc. Japan, Tokyo*, 402 (1987).

Y. Moroi, T. Hiraharu, S. Yoshino, R. Matuura, *Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University*, C, 8, 1, 43-54 (1972).

A. Müller, *J. Chem. Soc.*, 123, 2043 (1923).

A. Müller, G. Shearer, *J. Chem. Soc.*, 123, 3156 (1923).

M. Neumann, *J. Appl. Cryst.*, 36, 356-365 (2003).

L. C. Pardo, "*Cristales mixtos entre metilclorometanos* ", Thèse de l'Université Polytechnique de Barcelone (2002).

G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.*, 14, 357-361 (1981).

P.B.V. Prasad, *Cryst. Res. Technol.*, 26, 3, 377-382 (1991).

F. Rajabalee, "*Existence et stabilité de sous-familles structurales de cristaux mixtes dans les alcanes normaux (C₈H₁₈ à C₂₈H₅₈). Caractérisations cristallographique et thermodynamique. Incidence des désordres de composition, conformation et rotation*", Thèse de l'Université Bordeaux I (1998).

M. Ramirez, "*Modelització estructural de les formes ordenades en la família dels n-alcanols*", Thèse de l'Université de Barcelone (2002).

H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71 (1969).

L. Roblès, "*Syncrystallisation dans la famille des n-alcanes à chaînes longues (C₁₈H₃₈ à C₂₈H₅₈). Alliages moléculaires et stockage d'énergie. Applications au domaine paramédical*", Thèse de l'Université Bordeaux I (1995).

J. Rodriguez-Carjaval, *FULLPROF, a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis : Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XVth congress of the International Union of Crystallography*, Toulouse, 127 (1990).

R.C.F. Schaake, J.C. van Miltenburg, C.G. de Kruif, *J. Chem. Therm.*, 14, 763-769 (1982).

R.C.F. Schaake, J.C. van Miltenburg, C.G. de Kruif, *J. Chem. Therm.*, 14, 771-778 (1982).

F.B. Slagle, E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4404-4418 (1933).

E. Stenhagen, E.V. Sydow, *Ark. Kemi.*, 6, 309-316, (1953).

- H. Sun**, *J. Phys. Chem. B*, 102, 7338-7364 (1998).
- E.V. Sydow**, *Acta Cryst.*, 7, 529-532 (1954).
- E.V. Sydow**, *Acta Cryst.*, 7, 823-826 (1954).
- E.V. Sydow**, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1685-1688 (1955).
- E.V. Sydow**, *Acta Cryst.*, 8, 810-813 (1955).
- E.V. Sydow**, *Acta Cryst.*, 8, 845-846 (1955).
- E.V. Sydow**, *Ark kemi*, 9, 231-254 (1955).
- E.V. Sydow**, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1-8 (1956).
- H. Toraya, F. Marumo**, *Mineral. J.*, 10, 211-221 (1981).
- V. Vand**, *Acta Cryst.*, 4, 104-105 (1951).
- V. Vand, W.M. Morley, T.R. Lomer**, *Acta Cryst.*, 4, 324-329 (1951).
- V. Vand, I.P. Bell**, *Acta Cryst.*, 4, 465-469 (1951).
- L. Ventolà**, "*Miscibilitat a l'estat sòlid en la família dels n-alcanols. Aplicació a la protecció tèrmica*", Thèse de l'Université de Barcelone (2001)
- C. Vogel-Weill, J. Corset**, *Spectrochimica Acta Part A*, 51, 2357-2377 (1995).
- C. Vogel-Weill, A. Gruger**, *Spectrochimica Acta Part A*, 52, 1297-1310 (1996).

RESUME :

Ce travail concerne l'étude du polymorphisme et de la miscibilité à l'état solide d'acides gras saturés ($C_nH_{2n-1}O_2$) avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 13 et 23.

Ces matériaux présentent de nombreuses phases solides à température ambiante apparaissant, soit seules soit en co-existence, selon les méthodes de préparation des échantillons (recristallisation après fusion ou dissolution, broyage). La stabilité relative des diverses phases solides observées à température ambiante a été établie pour la majorité des acides considérés. Quelque soit la phase "basse température", celle-ci transite en une phase dite "haute température" juste avant la fusion.

Les structures des phases stables basse et haute température, résolues principalement à partir de diagrammes de diffraction X de poudre, montrent que les acides gras se présentent sous forme de bi-couches, des dimères étant formés par liaisons hydrogène entre les groupes carboxyles des molécules voisines. Deux phases haute température différentes ont été mises en évidence pour les acides gras avec un nombre impair d'atomes de carbone, l'une de groupe d'espace A2/a pour les acides gras avec 13 et 15 atomes de carbone et l'autre de groupe d'espace P2₁/a pour les acides plus longs.

L'analyse comparative de diagrammes de phase de mélanges binaires impair-impair ($\Delta n=2$), impair-pair et pair-impair ($\Delta n=1$) montre que la miscibilité à l'état solide est faible dans cette famille de composés. De plus, plusieurs phases solides intermédiaires sont stabilisées par la mixité. Finalement, des domaines d'alliages plus étendus sont observés lorsque le degré d'homéomorphisme est élevé ($\Delta n=1$) et que les mailles cristallines des phases solides des constituants se ressemblent.

Mots clés : Acides gras, polymorphisme, métastabilité, structure cristalline, liaisons hydrogène, diagrammes de phases, miscibilité à l'état solide, alliages moléculaires.

ABSTRACT :

This work deals with the study of the polymorphism and the solid state miscibility of saturated fatty acids ($C_nH_{2n-1}O_2$) with a number of carbon atoms comprised between 13 and 23.

These materials present a great number of solid phases at room temperature which appear, either alone or in co-existence, according to the methods of preparation of the samples (recrystallization from the melt or from solution, crushing). The relative stability of the various solid phases observed at room temperature have been established for the major part of the acids considered. Whatever the "low-temperature" phase is, this one transits into a "high-temperature" phase just below the melting.

The structures of the low and high-temperature stable phases, solved mainly from X-ray powder diffraction patterns, show that fatty acids consist in bi-layers, dimers being created by hydrogen bonding between the carboxyl groups of neighbouring molecules. Two different high-temperature phases have been put forward for the odd-numbered fatty acids, one with A2/a space group for the fatty acids with 13 and 15 carbon atoms and the other with P2₁/a space group for the longer acids.

The comparative analysis of phase diagrams of odd-odd ($\Delta n=2$), odd-even and even-odd ($\Delta n=1$) binary systems shows that the solid state miscibility is weak in this family of compounds. Moreover, various intermediary solid phases are stabilized by mixing. Finally, wider domains of alloys are observed when the degree of homeomorphism is high ($\Delta n=1$) and the unit cells of the solid phases of the constituents are similar.

Keywords : Fatty acids, polymorphism, metastability, crystal structure, hydrogen bonds, phase diagrams, solid state miscibility, molecular alloys.