

THESE

Pour l'obtention du grade de Docteur délivré par

Université de Lille – Faculté des Sciences et Technologie
Ecole Doctorale 104 : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Spécialité : Molécules et Matière Condensée

ET

Université Abdelmalek Essaâd

Présentée par

Nisrine Hammi

Nanomatériaux structurés et multifonctionnels à base de chitosane : synthèses et applications.

Structured and multifunctional nanomaterials based on chitosan: syntheses and applications.

Soutenance le 16 Décembre 2020 devant la commission d'examen:

Rapporteurs : **M. Mohamed Lahcini**, Université Cadi Ayyad, Maroc
M. Peter Hesemann, Université de Montpellier, France

Examineurs: **M. Tarik Chafik**, Université de Abdelmalek Essaadi, Maroc - **PRESIDENT DU JURY**
Mme. Catherine Pinel, IRCELYON, France

Directeur : **M. Sébastien ROYER**, Université de Lille, France

Co-directeur : **M. Khalid Draoui**, Université de Abdelmalek Essaadi, Maroc

Co-encadrant : **M. Abdelkrim El Kadib**, Université EuroMed de Fes, Maroc
Mme. MAMEDE Anne-Sophie, Université de Lille, France

Table des Matières

Résumé	
Abstract	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I: Revue bibliographique.....	5
I-1 Utilisation de chitosane	6
I-2 Matériaux hybrides organique-inorganique à base de chitosane	9
I-2-1 Méthodes permettant la préparation de composites oxydes métalliques – chitosane ...	9
I-2-2 Matériaux hybrides chitosane - oxyde métallique.....	17
I-2-3 Matériaux hybrides chitosane - MOFs	19
I-3 Matériaux carbonés issus du chitosane	22
I-3-1 Voies de synthèse des matériaux carbonés hybrides à partir du chitosane	22
I-3-2 Carbone dots hybrides.....	24
I-3-3 Nanoparticules métalliques supportées sur carbone dopé à l'azote (N-PC)	27
Conclusion	31
Références.....	34
Chapitre II: Préparation de matériaux hybrides de chitosane-oxyde métallique simple, binaire et ternaire	47
II-1 Rappels bibliographiques sur les films	48
II-2 Préparation des films fonctionnalisés	51
II-2-1 Synthèse des films hybrides nanostructurés	51
II-2-1-1 Films de type chitosane-oxyde métallique.....	51
II-2-2 Caractérisation structurale des films.....	54
II-3 Stabilité des films modifiés.....	60

II-3-1 Traitement thermique.....	60
II-3-2 Stabilité dans l'eau.....	62
II-4 Activité antibactérienne des films modifiés.....	64
Conclusion	65
Références.....	66
Chapitre III: Croissance biomimétique de nanoparticules de MOFs dans le chitosane et leur utilisation pour l'adsorption de colorants	69
III-1 Elaboration de composites à base de polysaccharide-MOF	70
III-1-1 Précurseurs utilisés	70
III-1-2 Synthèse des poudres biopolymère@MOF	71
III-1-2-1 Méthode de synthèse	71
III-1-2-2 Caractérisation des poudres biopolymère-MOF.....	71
III-3 Elaboration de films à base de biopolymère@MOF	82
III-3-1 Méthode de synthèse	82
III-3-2 Caractérisations des films à base de biopolymère@MOF.....	83
III-4 Elaboration des Cryogels de biopolymère@MOF	84
III-4-1 Méthode de synthèse	84
III-4-2 Caractérisations du Cryogel de CS@HKUST-1	85
III-5 Elaboration du Monolithe CS@MOF.....	85
III-5-1 Méthode de synthèse	86
III-5-2 Caractérisations du Monolithe CS@HKUST-1.....	86
III-6 Fonctionalisation de biopolymère@MOF (oCS@HKUST ou MCS@HKUST) par le 3,4-dihydroxybenzaldehyde.....	87
III-6-1 Méthode de synthèse	87
III-6-2 Caractérisations des matériaux fonctionnalisés.....	87
III-7 Adsorption	88
III-7-1 Expérience d'adsorption.....	88
III-7-2 Adsorption du Rouge Congo par les composites biopolymère@MOF.....	89

Conclusion	90
Références.....	92
Chapitre IV : <u>Préparation de nanodots de carbone@oxyde métallique</u> nanostructuré par formation séquentielle à partir du chitosane	95
IV-1 Elaboration de composites de nanodots de carbone@oxyde métallique.....	96
IV-1-1 Précurseurs utilisés	96
IV-1-2 Préparation de composites de nanodots de carbone@oxyde métallique.....	96
IV-2 Caractérisations des matériaux à base de carbone@oxyde métallique	97
IV-2-1 Caractérisations de MO _x @C.....	97
IV-2-2 Caractérisations de MO _x @CD.....	105
Conclusion	109
Références.....	110
Chapitre V: Hydrogénation catalytique de liaisons C-C doubles et triples et de N-hétéroarènes en présence des nanoparticules de cuivre supportées sur carbone dopé à l'azote	115
V-1 Synthèse des catalyseurs de Cu supporté sur carbone dopé à l'azote (CuNC)	117
V-1-1 Précurseurs utilisés	117
V-1-2 Procédure générale pour la synthèse des catalyseurs CuNC	117
V-2 Caractérisations de catalyseurs de Cu supporté sur du carbone dopé à l'azote (CuNC)	118
V-3 Activités catalytiques.....	124
V-3-1 Procédure générale pour les tests d'hydrogénation.....	124
Conclusion	129
Références.....	131
Chapitre VI: <u>Conclusions générales et perspectives</u>	133
VI-1 Conclusions générales	134
1. Préparation de matériaux hybrides de chitosane - oxyde métallique simple, binaire et ternaire.....	134
2. Croissance biomimétique des nanoparticules de MOFs dans le chitosane et leur utilisation pour l'adsorption des colorants	134

3. Préparation de nanodots de carbone@oxyde métallique nanostructuré par double croissance et carbonisation.....	135
4. Hydrogénation catalytique de liaisons C-C doubles et triples et de N-hétéroarènes en présence des nanoparticules de cuivre supportées sur carbone dopé à l'azote	135
VI-2 Perspectives	136
Annexes.....	139
Annexe Chapitre II : Préparation de matériaux hybrides de chitosane - oxyde métallique simple, binaire et ternaire.....	140
Annexe II-1 Spectres Raman obtenus pour les échantillons CS-V ₂ O ₅ -f et CS-SnO ₂ -f.....	140
Annexe Chapitre III : Croissance biomimétique de nanoparticules de MOFs dans le chitosane et leur utilisation pour l'adsorption de colorants	141
Annexe III-1 Techniques de caractérisations	70
Annexe III-2 Spectres UV-visible obtenus pour les échantillons HKUST-1 et biopolymère@HKUST-1	141
Annexe Chapitre IV : Préparation de nanodots de carbone@oxyde métallique nanostructuré par formation séquentielle à partir du chitosane	141
Annexe IV-1 Techniques de caractérisations.....	142
Annexe IV-2 Spectres IR obtenus pour les échantillons CS@C et MO _x @C.....	142
Annexe IV-3 Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons TiO ₂ @C à différents taux de chargements.....	144
Annexe IV-4 Spectre Raman obtenu pour l'échantillon CS@C.....	144
Annexe IV-5 Courbes ATG obtenues pour les échantillons MO _x @C	145
Annexe Chapitre V : Hydrogénation catalytique de liaisons C-C doubles et triples et de N-hétéroarènes en présence des nanoparticules de cuivre supportées sur carbone dopé à l'azote	145
Annexe V-1 Courbes ATG obtenues pour l'échantillon CuNC-x-700.....	145

Résumé

Outre leur coût et l'épuisement des ressources, les huiles de pétrole et autres ressources non renouvelables pour accéder aux produits de base, matériaux avancés et produits chimiques de spécialité génèrent une quantité considérable de déchets, avec un impact négatif sur l'environnement et la santé publique. Par conséquent, un intérêt croissant a été consacré à la recherche de matériaux biosourcés pour trouver des alternatives durables. Dans cette thèse, nous allons montrer quelques talents cachés du chitosane, un polysaccharide aminocarbohydre obtenu par désacétylation de la chitine, pour structurer la matière à l'échelle nanométrique.

Nous présenterons une nouvelle méthode simple pour incorporer des nano-objets endogènes dans des films à base de polysaccharides, comme indiqué au chapitre II. La chimie supramoléculaire basée sur l'auto-assemblage de polysaccharides associé à la polymérisation sol-gel a permis de convertir des précurseurs solubles de chitosane et d'alcoolate métallique en films de clusters d'oxyde métallique nanostructurés et de chitosane. Une large gamme d'oxydes métalliques simples, binaires et ternaires discrets a été incorporée avec succès dans les bioplastiques résultants. L'utilisation multiforme de ces films a été démontrée en les transformant sous traitement thermique doux en matériaux d'oxyde métallique et chitosane partiellement oxydés ou en les désintégrant dans des conditions aqueuses pour produire des nanoparticules d'oxyde métallique stables et dispersées dans l'eau. L'utilité de ces films fonctionnels a été démontrée par leur utilisation comme agents antimicrobiens, où une amélioration significative pour inhiber la croissance des bactéries positives et négatives a été observée par rapport aux films de chitosane pur non modifiés

Nous avons également démontré un effet de structuration intéressant de ces polysaccharides lors de la croissance de ce que l'on appelle le réseau organique métallique. Comme discuté au chapitre III, nous avons étudié la croissance des modèles de HKUST-1 et ZIF-8 dans une solution colloïdale de biopolymères de chitosane de poids moléculaire différent dans diverses conditions de réaction. En plus de préparer des hybrides nanostructurés polysaccharide-MOF à porosité hiérarchique, nous avons également réussi à façonner le corps du matériau sous forme de films flexibles, de monolithes poreux et de microsphères autoportantes. Cette voie de formation a été étendue avec succès aux solutions colloïdales binaires de chitosane-alginate et de chitosane-amidon, ce qui a abouti à des films flexibles avec une diversité

moléculaire améliorée. L'évaluation préliminaire de l'élimination du colorant rouge congo de l'eau contaminée a révélé que les nanohybrides chitosane-MOF à porosité ouverte surpassent le MOF microporeux et le chitosane légèrement poreux.

De plus, la propriété chélatante du chitosane en fait un précurseur très approprié pour l'immobilisation d'espèces métalliques dans la matrice carbonée. Les composites métal-carbone dérivés du chitosane présentent des propriétés physico-chimiques bénéfiques, à savoir une grande surface spécifique, une dispersion métallique uniforme, l'existence d'espèces azotées actives. Dans le chapitre IV, nous divulguons une approche innovante et très polyvalente pour enrichir les fonctionnalités des points de carbone. Cette méthode simple repose sur la double croissance de deux phases dissemblables «oxyde métallique @ nanodots de carbone» par conversion hydrothermale d'une solution aqueuse de chitosane-alcoolate métallique. En raison de l'effet de structuration du chitosane vers des précurseurs d'alcoolate de métal transformables en sol-gel, un ensemble d'oxydes métalliques cristallins comprenant des clusters de dioxyde de titane, d'oxyde de germanium et d'oxyde de fer ont été intimement fusionnés dans le squelette du carbone dopé à l'azote formé par réaction in situ.

En fin de compte, comme décrit au chapitre V, nous avons développé des catalyseurs peu coûteux et pratiques pour l'hydrogénation des composés insaturés tels que les quinoléines, les alcynes et les alcènes. Les nanoparticules de cuivre supportées sur du carbone dopé à l'azote ont été préparées par pyrolyse du mélange généré à partir du nitrate de cuivre (II) en solution aqueuse de mélamine et de chitosane. L'EDTA a également été introduit pour améliorer la dispersion des nanoparticules de Cu. Le catalyseur optimal CuNC-1-700 présente une activité et une sélectivité élevées. L'activité et la chimiosélectivité des nanoparticules de Cu peuvent être évidemment influencées ou contrôlées par la variation de la teneur en métal qui affecte les tailles des particules, et la présence d'hétéroatome d'azote qui améliore les performances catalytiques.

Abstract

Aside from their cost and resource depletion, the use of petroleum oils and other non-renewable resources to access to commodities, advanced materials and fine chemicals generates a considerable amount of waste, with a negative impact on the environment and public health. Consequently, rising interest was devoted to search for bio-based materials to find sustainable alternatives. In this thesis, we will show some hidden talents of chitosan, an aminocarbohydrate polysaccharides obtained by deacetylation of chitin, for structuring the matter at the nanoscale. We will report a new and straightforward method to incorporate endogenous nano-objects within polysaccharide-based films, as shown in Chapter II. Supramolecular chemistry based on polysaccharide self-assembly associated to the sol-gel polymerization allowed converting soluble chitosan and metal alkoxide precursors to nanostructured chitosan-clustered metal oxide films. A broad range of discrete single, binary and ternary metal oxides were successfully incorporated in the resulting bioplastics. The multifaceted use of these films was demonstrated by transforming them under gentle thermal treatment to partially-oxidized chitosan-metal oxide materials or by disintegrating them in aqueous conditions to yield stable, water-dispersed chitosan-coated-metal oxide nanoparticles. The utility of these functional films was demonstrated through their use as antimicrobial agents, where significant improvement for inhibiting growth of positive and negative bacteria was observed compared to native, non-modified chitosan films.

We also demonstrated an interesting templating effect of these polysaccharides during the growth of the so-called metal organic framework. As discussed in Chapter III, we investigated the templating growth of HKUST-1 and ZIF-8 in a colloidal solution of different molecular weight chitosan biopolymers under various reaction conditions. In addition to preparing nanostructured polysaccharide-MOF hybrids with hierarchical porosity, we also succeeded in shaping the material body as flexible films, porous monoliths and self-standing microspheres. This templating route was successfully expanded to binary chitosan-alginate and chitosan-starch colloidal solutions, which resulted in flexible films with enhanced molecular diversity. The preliminary assessment of Red Congo dye removal from contaminated water revealed that open-porous chitosan-MOF nanohybrids outperform microporous MOF and marginally porous chitosan.

Moreover, the chelating property of chitosan makes it a highly suitable precursor for the immobilization of metal species in the carbon matrix. The chitosan derived metal-carbon composites show beneficial physicochemical properties, namely, large specific surface area, uniform metal dispersion, existence of active nitrogen species. In chapter IV, we disclose an innovative and versatile approach for enriching carbon dot functionalities. This straightforward method lies on the twin growth of two dissimilar phases "metal oxide@carbon dots" through hydrothermal conversion of water-based chitosan-metal alkoxide solution. Owing to the templating effect of chitosan toward sol-gel processable metal alkoxide precursors, a set of crystalline metal oxides including titanium dioxide, germanium oxide, and iron oxide clusters were intimately fused within the in situ formed nitrogen-containing carbon framework.

In the end, as described in Chapter V, we developed inexpensive and practical catalysts for unsaturated compounds hydrogenation such as quinolines, alkynes and alkene. The copper nanoparticles supported on N-doped carbon were prepared by pyrolysis of the mixture generated from copper (II) nitrate in aqueous solution of melamine and chitosan. The EDTA was also introduced to improve the dispersion of the Cu nanoparticles. The optimal CuNC-1-700 catalyst exhibits high activity and selectivity. The activity and chemoselectivity of the Cu NPs can be obviously controlled by variation of the metal content which affects the particles sizes, and the presence of nitrogen heteroatom which improves the catalytic performance.

Liste des figures

Figure I-1. Synthèse du chitosane à partir de la chitine.....	7
Figure I-2. Représentation schématique de quelques voies de transformation du chitosane en matériaux hybrides.....	8
Figure I-3. Représentation des trois grandes réactions rencontrées en synthèse sol gel. R1 : hydrolyse ; R2 : polycondensation ; R3 : oxolation.....	14
Figure I-4. Représentation schématique du mécanisme de murissement d'Ostwald.....	16
Figure I-5 : Mécanismes d'obtention de 'carbon dots' (CDs) à partir de la chitine	25
Figure II-1. Représentation schématique de la technique de dépôt à la tournette.	49
Figure II-2. Représentation schématique de la technique d'enduction par trempage	49
Figure II-3. Schéma des étapes permettant la synthèse des films de chitosane, incorporant des amas de clusters d'oxyde métallique. (a) Mécanisme possible illustrant l'interaction moléculaire produite entre les précurseurs de départ pour fournir des clusters discrets à l'intérieur du film. (b) Transition de la poudre de chitosane à la solution colloïdale vers des films flexibles illustrée par des photos numériques.	50
Figure II-4. Caractérisation de CS-TiO ₂ -f. (a) spectre infrarouge de CS-TiO ₂ -f ; (b) spectroscopie UV-visible de CS-TiO ₂ -f ; (c) analyse thermogravimétrique de CS-TiO ₂ -f comparé au CS-f ; (d,e) microscopie électronique à balayage révélant une surface lisse sans agrégats visibles ; (f) analyse EDX montrant la présence du Ti au sein du film.....	56
Figure II-5. Spectres infrarouge de CS-V ₂ O ₅ -f (a), CS-GeO ₂ -f (b) et CS-SnO ₂ -f (c)	56
Figure II-6. Images MEB et analyse EDX de CS-V ₂ O ₅ -f (a), CS-GeO ₂ -f (b) et CS-SnO ₂ -f (c)	57
Figure II-7. Caractérisation de l'échantillon CS-GeO ₂ . (a) DRX ; (b) spectre RAMAN	58
Figure II-8. Spectres infrarouge de CS-(Si-O-Ti) _n -f (a), CS-BaTiO ₃ -f (b) et CS-(Si-O-Ti-O-V) _n -f (c); Images MEB de CS-(Si-O-Ti) _n -f (d), CS-BaTiO ₃ -f (e) et CS-(Si-O-Ti-O-V) _n -f (f).	60
Figure II-9. Caractérisations des films avant et après traitement thermique. Photos numériques et images de MEB de CS-f (a), CS-f-150 (b), CS-SnO ₂ -f (c), CS-SnO ₂ -f-150 (d), CS-TiO ₂ -f (e) et CS-TiO ₂ -f-150 (f) ; mesures d'angle de contact de CS-f (g), CS-f-150 (h), CS-SnO ₂ -f (i), CS-SnO ₂ -f-150 (j), CS-TiO ₂ -f (k) et CS-TiO ₂ -f-150 (l).61	61
Figure II-10. Spectre infrarouge de CS-f par rapport à CS-f-150 (a), CS-SnO ₂ -f par rapport à CS-SnO ₂ -f-150(b) et CS-TiO ₂ -f par rapport à CS-TiO ₂ -f-150(c)	61

Figure II-11. (a) photos digitales des solutions : 1. CS-GeO ₂ ; 2. CS; 3. CS-SnO ₂ -150; 4. CS-TiBaO ₃ ; 5. CS-(Si-O-Ti) _n ; 6. CS-ZrO ₂ ; 7. CS-(Ti-O-Si-O-V) _n ; 8. CS-Fe ₂ O ₃ -150; 9. CS-ZnO-150 ; clichés MET obtenus pour les échantillons : a. CS-GeO ₂ ; b. CS-TiBaO ₃ ; c. CS-(Ti-O-Si-O-V) _n ; d. CS-ZnO-150	63
Figure II-12. Croissance de Staphylococcus aureus ATCC 6538 et Escherichia coli ATCC 6538 après 24 h d'incubation sur des films de chitosane modifiés CS-TiO ₂ -f, CS-Fe ₂ O ₃ -f, CS-ZnO-f.....	65
Figure III-1. Croissance de MOF en présence d'une solution aqueuse de polysaccharide. (a) schéma représentatif de la structure du biopolymère oligochitosane : une macromolécule amino-sucre (à gauche), précurseurs métalliques solubles de Cu et Zn (au milieu) et ligands BTC et MIM (à droite) impliqués dans les synthèses de HKUST-1 et ZIF-8, respectivement ; (b) synthèse en plusieurs étapes de MOF dans un réseau de polysaccharides ; (c) Mécanisme plausible de formation en plusieurs étapes montrant l'interaction entre les trois entités.	72
Figure III-2. Caractérisations du pur HKUST-1 et les hybrides oCS@HKUST-1. FTIR (a) ; ATG (b).....	73
Figure III-3. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour HKUST-1 et pour les hybrides oCS@HKUST-1 synthétisés à différentes températures (a) et à différents ratios (b).....	74
Figure III-4. Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ obtenus pour oCS@HKUST-1 synthétisés avec différents rapports NH ₂ :Cu.....	76
Figure III-5. Images MEB obtenues pour HKUST-1 (a), oCS@HKUST-4:1-90° (b), oCS@HKUST-1:1-25° (c) et oCS@HKUST-1:4-25 (d)	77
Figure III-6. Caractérisations des matériaux de type CS@HKUST-1: (a) DRX ; (b) isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ ; (c) ATG.....	78
Figure III-7. Images MEB des matériaux de type CS@HKUST-1	79
Figure III-8. Caractérisations du ZIF-8 pur et les hybrides oCS@ZIF-8 à différents ratios. DRX (a) ; FTIR (b) ; ATG (c)	80
Figure III-9. Images MEB du ZIF-8 pur (a) et les hybrides oCS@ZIF-8 (b, c) à différents ratios	80
Figure III-10. Isothermes d'adsorption-désorption d'N ₂ pour oCS@ZIF-8 préparé à partir de différents rapports metal:NH ₂	81
Figure III-11. Méthode de préparation du film CS@HKUST	82
Figure III-13. Méthode de préparation des cryogels de CS@MOF	84
Figure III-14. Image MEB (a) et FTIR(b) de CS@HKUST-1-cryogel	85

Figure III-16. Caractérisation de CS@HKUST-1-monolithe. Photo digitale (a) ; images MEB (b) et DRX (c)	87
Figure III-17. (a) Mécanisme montrant l'interaction entre le chitosane et l'aldéhyde pour former la base de Schiff ; (b) spectres FTIR obtenus pour les matériaux synthétisés.	88
Figure III-18. Efficacité des matériaux de type biopolymère@MOF pour l'adsorption du colorant Rouge Cong. La photo digitale montre une solution aqueuse de RC avant (à gauche) et après (à droite) adsorption.	89
Figure IV-1. Illustration de l'approche séquentielle développée. Une solution aqueuse de chitosane colloïdal est mélangée avec des alcoolates métalliques. Après gélification du milieu, le traitement hydrothermal permet la formation de la phase d'oxyde métallique et la carbonisation du biopolymère de chitosane.	98
Figure IV-2. Caractérisation des nano-hybrides CS@C et MO _x @C. (a-d) Diffractogrammes de rayons X obtenus pour MO _x @C (référence ICDD des phases cristallines correspondantes) ; (e-h) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenus pour les matériaux CS@C et MO _x @C. (i-l) Images MEB des matériaux correspondants.	102
Figure IV-3. Spectre XPS des niveaux C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c) et Ti 2p (d) du matériau TiO ₂ @C	103
Figure IV-4. Spectres DLS de MO _x @CD	105
Figure IV-5. Caractérisation des nanohybrides MO _x @CD. Images MET représentatives de (a). TiO ₂ @CD; (b). GeO ₂ @CD; (c). Fe ₂ O ₃ @CD. Pour chaque hybride, l'analyse STEM-EDX du carbone, de l'azote et du métal correspondant (Ti, Ge et Fe) confirme la répartition homogène des deux phases sur une échelle de plusieurs centaines de nanomètres.....	106
Figure IV-6. Spectres d'absorption UV-visible et d'excitation PL ($\lambda_{em} = 400$ nm) et d'émission ($\lambda_{ex} = 310$ nm) de CS@CD (a), à droite: Image photographique de CS@CD à la lumière du jour et sous irradiation UV à 365 nm ; TiO ₂ @CD (c) ; GeO ₂ @CD (e) et Fe ₂ O ₃ @CD (g). Spectres d'émission de fluorescence à différentes longueurs d'onde d'excitation de CS@CD (b) ; TiO ₂ @CD (d) ; GeO ₂ @CD (f) et Fe ₂ O ₃ @CD (h)	108
Figure V-1. Vue simplifiée de la procédure de synthèse pour produire le cuivre supporté sur carbone dopé à l'azote.	119
Figure V-2. Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ (a) et diffractogrammes de rayons X (b) obtenus pour les matériaux NC-700 et CuNC-x-700.....	120

Figure V-4. Images TEM (a-e) obtenues pour le matériau CuNC-1-700. (c) spectroscopie EDAX; (f-i) cartographie élémentaire (EDX) de C, Cu, O et N de CuNC-1-700.....	122
Figure V-5. Spectres XPS des niveaux C 1s, O 1s, N 1s et Cu 2p _{3/2} obtenus pour les matériaux CuNC-x-700.....	124

Liste des tableaux

Tableau I-1. Matériaux hybrides chitosane-oxyde métallique obtenus par la méthode ex situ.	10
Tableau I-2. Vitesse d'hydrolyse de différents alcoolates en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal	15
Tableau I-3. Matériaux hybrides chitosane-oxyde métallique obtenus par la méthode in situ (sol gel).	18
Tableau I-4. Matériaux hybrides chitosane-MOF.....	21
Tableau I-5. Composites de type carbone azoté - métal.	30
Tableau II-1. Combinaisons permettant d'accéder aux films transparents et flexibles de type polysaccharide-oxydes métalliques.	52
Tableau II-2. Conditions de la solubilisation des NPs d'oxyde métallique issus des films CS-MO _x -f.....	62
Tableau III-1. Conditions de synthèse des composites biopolymère@MOF en poudre	71
Tableau III-2. Propriétés texturales obtenues pour oCS@HKUST-1.....	76
Tableau III-3. Propriétés texturales obtenues pour LCS@HKUST-1 et MCS@HKUST-1....	78
Tableau III-4. Propriétés texturales obtenues pour oCS@ZIF-8.....	81
Tableau V-1. Précurseurs utilisés pour les synthèses des catalyseurs au cuivre.	118
Tableau V-2. Propriétés texturales obtenues pour NC-700 et CuNC.....	120
Tableau V-3. Résultats catalytiques obtenus pour l'hydrogénation de la quinoléine.	126
Tableau V-4. Performances catalytiques de CuNC-1-700 pour l'hydrogénation de doubles liaisons carbone carbone.....	126
Tableau V-5. Performances catalytiques de CuNC-1-700 pour l'hydrogénation de triples liaisons carbone carbone.....	127
Tableau V-6. Performance catalytique de CuNC-1-700 pour l'hydrogénation de N-hétérocycles.....	128

Liste des abréviations

FTIR-ATR: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

UV-Vis: spectroscopie ultraviolet-visible

DRX: Diffraction des rayons X

MET: Microscope électronique à transmission

HRTEM : Microscope électronique à transmission à haute résolution

MEB: Microscopie électronique à balayage

MEB-EDX: Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X

DLS: Dynamic light scattering (Diffusion dynamique de la lumière)

XPS: Spectrométrie photoélectronique X

ATG : Analyse thermogravimétrique

ICP-OES: Spectrométrie à plasma à couplage inductif (*optical emission spectrometry*)

oCS: Oligochitosane

CS: Chitosane

NPs : Nanoparticules

Introduction générale

La chimie verte permet le développement de procédés propres plus respectueux de l'environnement, et restant économiquement compétitifs. Les matériaux biosourcés occupent alors une place importante pour relever ce défi. En effet, l'industrie chimique tend à remplacer les macromolécules d'origine pétrochimique par des molécules de fonctionnalités comparables issues de ressources renouvelables. Ainsi, de très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie dans le domaine des bio-polymères, mais des progrès importants restent à être effectués afin qu'ils puissent trouver une place sur le marché concurrentiel des polymères pétrosourcés.

Il existe une grande diversité de bio-polymères, parmi lesquels on trouve la famille des polysaccharides incluant la cellulose, le chitosane, l'acide alginique et ses dérivés. Ces bio-polymères constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car ils possèdent des propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines variés, notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de l'environnement, de l'électronique, mais également dans les domaines pharmaceutique et biomédical.

De nombreux bio-polymères sont ainsi des édifices de choix pour élaborer de nouveaux matériaux fonctionnels, notamment grâce à un ensemble de propriétés issues de la présence de groupes fonctionnels de surface variés, un caractère hydrophile modulable, un caractère amphiphile et une insolubilité quasi-totale dans les solvants organiques. Ces polymères naturels peuvent également être associés à des charges minérales, ce qui permet de moduler leur fonctionnalité : conférer au polymère des propriétés spécifiques supplémentaires telles que magnétique, électrique et optique ; modifier ses propriétés thermiques ; renforcer ses propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à l'usure, à la déchirure). Parmi les charges conventionnellement utilisées pour moduler les propriétés des polymères, nous pouvons citer certaines argiles, des particules métalliques (or, argent, platine), des oxydes métalliques (magnétite, titane, silice), des fibres de verre et des particules organiques (fibres de carbone, noir de carbone, graphite).

Ces polysaccharides se sont également révélés être des précurseurs incontournables pour la fabrication d'une large gamme de matériaux hybrides et de matériaux carbonés et notamment le graphène. Les matériaux graphitiques issus de la conversion des biopolymères ont ainsi permis la stabilisation de nanoparticules métalliques¹ et certains composites ont démontré une activité remarquable en catalyse.² Mes travaux de thèse ont ainsi visés la conception de nouveaux matériaux hybrides stables chimiquement pour diverses applications dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse. Le manuscrit présenté rapporte, outre une succincte section bibliographique, les stratégies développées pour l'élaboration des matériaux, les techniques expérimentales appliquées pour leurs caractérisations, et finalement leurs propriétés pour certaines applications sélectionnées. Le manuscrit s'articule ainsi autour de cinq chapitres.

Chapitre I. Etude bibliographique : Partiellement issu d'un travail publié en 2020, ce chapitre présente un état de l'art succinct sur la préparation de matériaux hybrides nanostructurés à partir de chitosane. La première partie se concentre sur la préparation de matériaux hybrides à base de chitosane et d'oxydes métalliques préparés par voie sol-gel, et utilisés dans différents domaines tels que l'optique, le biomédical et la catalyse. Dans une seconde partie de ce chapitre, nous décrivons les propriétés de quelques familles de MOFs et le développement de matériaux composites nanoparticules de MOFs - chitosane. La dernière section de ce chapitre est dédiée à la préparation de matériaux hybrides carbonés : méthodes de synthèses et mécanismes de conversion en carbone; applications potentielles.

Chapitre II. Préparation de matériaux hybrides de chitosane - oxyde métallique simple, binaire et ternaire : Ce chapitre, issu d'une publication parue en 2018, débute par un bref résumé bibliographique sur les méthodes de synthèses de films. Ensuite, nous présentons la stratégie adoptée dans ce travail pour l'élaboration des films chitosane - oxydes métalliques. La caractérisation des matériaux, présentée ensuite, inclut l'étude des propriétés structurales et morphologiques des films, ainsi que des matériaux issus de la dissolution de ces films et leurs traitements thermiques. Finalement, les propriétés antibactériennes de certaines compositions de films sont présentées. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus grâce à une collaboration avec le laboratoire ICG à l'Université de Montpellier, et le laboratoire de biologie et de protection de l'environnement de l'Université de Lodz (Pologne).

Chapitre III. Croissance biomimétique des nanoparticules de MOFs dans le chitosane et leur utilisation pour l'adsorption des colorants : Ce chapitre, également issu d'un article publié en

2019, présente la préparation de composites chitosane - matériaux poreux hybrides de type Metal Organique Framework (MOF) et leurs propriétés pour l'adsorption d'un colorant commun. Une section introductive décrit les propriétés générales de certains MOFs (HKUST-1 et ZIF-8), et l'état de l'art sur la préparation de composites MOF-biopolymères. Nous présentons ensuite la stratégie de synthèse adoptée pour la préparation des composites, leurs caractérisations, et finalement leurs propriétés pour l'adsorption du colorant Rouge Congo.

Chapitre IV. Préparation de nanodots de carbone@oxyde métallique nanostructuré par formation séquentielle à partir du chitosane : Ce chapitre, issu d'une publication en cours d'évaluation, présente l'étude d'une méthodologie de synthèse pour la préparation de carbon dots. Différents paramètres comme la température, les quantités et types des précurseurs métallique propices à la croissance des oxydes métalliques sont étudiés. Les caractéristiques physico-chimiques clés des hybrides préparés sont ensuite présentées. Enfin, les propriétés de fluorescence des échantillons à base de carbon dots sont explicitées.

Chapitre V- Hydrogénation catalytique de liaisons C-C doubles et triples et de N-hétéroarènes en présence des nanoparticules de cuivre supportées sur carbone dopé à l'azote : Ce chapitre s'intéresse à l'incorporation des nanoparticules métalliques dans une matrice de carbone dopé en azote, issue de la conversion du chitosane. La première partie du chapitre décrit les différentes étapes de l'élaboration des composites, et les différentes caractérisations permettant de juger de la formation de nanoparticules métalliques supportés incorporés dans la matrice carbonée. Les résultats catalytiques effectués sur ces composites sont ensuite discutés.

A la fin du manuscrit, une conclusion générale est présentée, résumant les principaux résultats obtenus dans ce travail, ainsi que des perspectives au travail déjà réalisé.

Chapitre I : Revue bibliographique

I-1 Utilisation de chitosane

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane. Chaque année, la nature en produit environ mille milliards de tonnes.³ Les polysaccharides sont par nature biodégradables. Les produits fabriqués à partir des polysaccharides bénéficient donc de cette qualité, et la généralisation de leur utilisation participerait grandement à la préservation de l'environnement. Certains de ces polysaccharides sont capables de s'auto-structurer en milieux aqueux, en conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel par gélification. La gélification peut être induite par ajout de cations ou par la variation de température. Ces propriétés ont notamment permis leur utilisation dans les domaines agroalimentaires ou médicaux, en raison de leur capacité à encapsuler des molécules biologiquement actives. Les biopolymères adoptent une telle diversité de structure et de fonctions qu'il ne serait pas réaliste d'en faire un catalogue exhaustif dans ce travail. Nous nous contenterons d'en évoquer les exemples les plus intéressants, en particulier le chitosane produit à partir de la chitine, elle-même extraite des carapaces des crustacés.

Le chitosane est le dérivé principal de la chitine qui est un biopolymère de haut poids moléculaire, non toxique, biocompatible, et biodégradable. Le coût de sa fabrication est peu élevé.⁴ En effet, La chitine se trouve chez les animaux, en particulier dans les crustacés, les mollusques et les insectes où elle est l'un des constituants de l'exosquelette, ainsi que dans certains champignons où elle est le principal polymère fibrillaire du mur cellulaire. La chitine est ainsi le matériau le plus présent dans la nature après la cellulose. Ce polysaccharide présente une structure cristalline et est composée d'un réseau de fibres organisées permettant de conférer une certaine rigidité et résistance aux organismes qui en contiennent. Elle est constituée d'une chaîne linéaire de groupes acétylglucosamine, liées par des liaisons β -(1 \rightarrow 4). Le chitosane a été découvert en 1859 par C. Rouget en traitant la chitine en milieu KOH concentré, à température élevée (e.g., $>80^{\circ}\text{C}$).⁵ Cette opération, appelée désacétylation alcaline de la chitine, consiste à hydrolyser les groupements aminoacétylés de la chitine en milieu alcalin. Ceci conduit à enlever une partie des groupes acétyle de la chitine, libérant ainsi des groupes amine qui confèrent des charges positives au chitosane en milieu acide (Figure I-1). La présence des fonctions amine permet également de greffer des fonctions supplémentaires, ce qui augmente le champ d'application de ce biomatériau.⁶ En général, on

parle de chitosane lorsque plus de 50% des fonctions glucosamine sont désacétylées. Le chitosane commercial est généralement désacétylé à 85%.

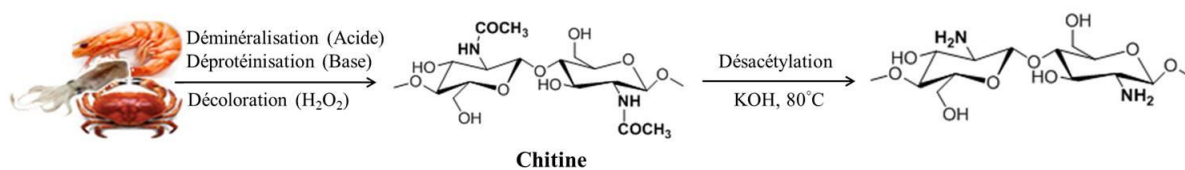


Figure I-1. Synthèse du chitosane à partir de la chitine.

Le chitosane est insoluble dans l'eau, les acides concentrés, les bases en général et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent sa dissolution dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupements amine (le pK_a du chitosane est de l'ordre de 6,3). Le degré de désacétylation a une influence marquée sur les propriétés physicochimiques du chitosane (viscosité, solubilité) et est donc déterminant pour ses applications.⁷ Ainsi, lorsque le degré de désacétylation est peu élevé, c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en faible quantité, le chitosane obtenu est peu soluble dans l'eau. Pour favoriser la solubilité du chitosane, un degré de désacétylation supérieur à 70% est nécessaire. L'effet du pH et du degré de désacétylation sur la viscosité du chitosane en solution a également été étudié.⁸ pH et degré de désacétylation déterminent la densité de charge du polymère. Lorsque la densité de charge est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et une viscosité élevée est obtenue. En revanche, lorsque le polymère est faiblement ou non chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques et la solution présente une viscosité largement inférieure.⁹

En raison des propriétés citées précédemment, le chitosane offre de nombreuses opportunités pour le développement de matériaux hybrides fonctionnels. La présence de divers groupes fonctionnels (groupes amino et acétamido, groupes hydroxyles et centres chiraux), fait du chitosane un outil polyvalent pour la coordination des métaux de transition, la stabilisation des nanoparticules et l'encapsulation de molécules organiques. Le chitosane peut également être fonctionnalisé en transformant les groupes amino réactifs pour donner une base de Schiff, ce qui améliore sa capacité en tant que ligand chélatant d'espèces métalliques. L'incorporation de charges minérales/métalliques dépend fortement des caractéristiques de la charge. Ainsi l'utilisation d'une charge composée de particules de taille nanométrique plutôt que micrométrique permet d'augmenter la surface de contact avec le polymère, et conduit à

des modifications importantes des propriétés du matériau dès les faibles taux de chargement. La qualité de l'interaction entre les particules de la charge et le polymère, ainsi que la dispersion et l'organisation des particules dans le polymère jouent un rôle primordial vis-à-vis des propriétés finales du matériau. Huang et al. démontrent ainsi l'importance de la nature de l'interaction matrice - nanoparticules sur les propriétés mécaniques en fournissant des informations sur la viscoélasticité des composites sur une large plage de température.^{10,11} Le chitosane présente également d'autres particularités, comme sa capacité à former des films nanostructurés, des nanoparticules en poudre fine et des monolithes hiérarchiques. Sa combinaison avec des objets moléculaires déjà existants se traduit par la possibilité de développer une large bibliothèque de matériaux hybrides fonctionnels où le chitosane peut jouer un double rôle: un agent directeur de structure pour modeler la croissance des espèces moléculaires et une matrice poreuse pour contrôler la forme du matériau.¹² Dans cette perspective, l'assemblage du chitosane avec les particules métalliques a été largement exploré dans différents domaines, dont (i) la synthèse de carbones, (ii) la modification de surface de particules métalliques, et (iii) le développement de nanomatériaux hybrides (Figure I-2).

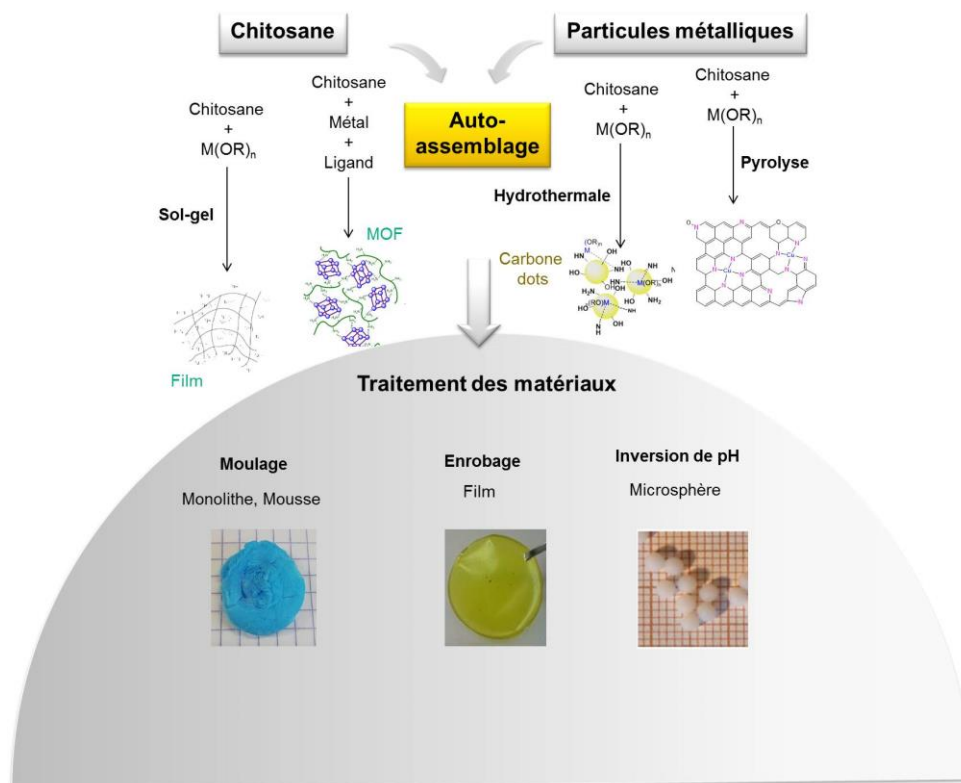


Figure I-2. Représentation schématique de quelques voies de transformation du chitosane en matériaux hybrides

I-2 Matériaux hybrides organique-inorganique à base de chitosane

Les nanoparticules d'oxyde métallique (NPs), telles que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), les oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O), la silice (SiO_2) et les oxydes de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4), sont utilisées dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'adsorption, l'optoélectroniques, le magnétisme, la luminescence, la pharmacie et la santé, les capteurs, l'imagerie.¹² L'association d'oxydes métalliques avec différents polysaccharides est une approche permettant l'obtention de nanomatériaux hybrides avec une large gamme de propriétés variables, comme le résume la revue de Boury et Plumejeau¹³ décrivant les différentes stratégies de synthèse déjà développée pour la préparation de ce type d'hybride. Ainsi, cette partie de manuscrit se concentrera sur les publications récentes rapportant la préparation et l'utilisation de matériaux hybrides à base de nanoparticules d'oxydes métalliques (en particulier TiO_2 , ZnO , CuO , Cu_2O , SiO_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3) et de chitosane.

I-2-1 Méthodes permettant la préparation de composites oxydes métalliques – chitosane

Dans la littérature, deux principales voies de synthèse de nanoparticules supportées/encapsulées dans le chitosane sont présentées. La méthode *ex situ* consiste à synthétiser dans un premier temps les nanoparticules inorganiques, puis les disperser dans une solution ou une matrice tridimensionnelle de chitosane. Cette méthode de synthèse est particulièrement populaire car il n'existe de limitation ni sur la nature des nanoparticules incorporables, ni sur les propriétés du polymère hôte utilisé. Ainsi la majorité des travaux accessibles dans la littérature adoptent ce type de procédure pour accéder aux matériaux hybrides polymère-oxydes métalliques, car permettant la préparation de matériaux hybrides sous forme de films,^{14,18} poudres,^{16,17} et aérogels¹⁵ (Tableau I-1). Les hybrides à base d'oxyde de titane sont les plus étudiés, notamment du fait des propriétés de TiO_2 en photocatalyse, et donc des applications dans les domaines de l'environnement^{15,18,19} et de l'emballage.^{16,20} Des matériaux hybrides chitosan- TiO_2 de type cœur-coquille ont été utilisés pour l'élimination du colorant orange de méthyle. Les propriétés intéressantes du matériau proviennent de la capacité d'adsorption du chitosane et des propriétés photocatalytiques du TiO_2 .¹⁵

Cependant, l'utilisation de nanoparticules préformées ne permet pas d'assurer une dispersion homogène de particules élémentaires dans le polymère, notamment du fait que les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer. De plus, en cas de faible interaction avec le polymère, les deux phases constituant le matériau peuvent partiellement ségréger. L'inhomogénéité induite provoque une diminution des performances, notamment des propriétés mécaniques et optiques du matériau.²¹ Pour résoudre partiellement le problème de l'interface, les charges de surface d'un des composants peuvent être modifiée par un agent de couplage. La présence d'un ligand spécifique sur la surface des nanoparticules permet d'améliorer l'interaction entre la phase minérale et la surface du polymère ainsi que la dispersion finale des nanoparticules au sein du matériau composite.²²

Tableau I-1. Matériaux hybrides chitosane-oxyde métallique obtenus par la méthode ex situ.

Forme du matériau	Oxyde incorporé	Méthode de synthèse	Application	Réf.
Composite	TiO ₂	Dispersion des NPs de TiO ₂ dans une solution de chitosane	Adsorption et dégradation de bleu de methylene (MB) et benzopurpurine (BP)	22
Film composite	TiO ₂	Immobilisation de bicouches TiO ₂ /CS sur une plaque de verre	Traitement de l'eau	23
Composite	TiO ₂	Enrobage de nanoparticules de TiO ₂ par les nanofibres de chitosane (méthode enrobage/électrofilage de solutions chitosane/TiO ₂)	Elimination de phénol par adsorption	24
Revêtement mince	TiO ₂	Mélange d'une solution de chitosane avec les NPs de TiO ₂ ; étape ultérieure de recouvrement d'un substrat	Dégradation photocatalytique de l'herbicide terbuthylazine	18
Core-shell microparticules	TiO ₂	Impression moléculaire	Dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle	15
Revêtement	TiO ₂	Dispersion des NPs de TiO ₂ dans la solution de chitosane	Emballage	26

Tableau I-1. Suite

Forme du matériau	Oxyde incorporé	Méthode de synthèse	Application	Réf.
Microsphères	TiO ₂	Mélange de chitosane avec TiO ₂ ; étape ultérieure de coagulation	adsorption-photocatalyse de l'arsenic aqueux (As)	19
Film	TiO ₂	Addition de colloïdes de TiO ₂ à un film de chitosane/GO ; étape ultérieure de lyophilisation	Emballage	16
Film	TiO ₂	Revêtement par une solution de chitosane et TiO ₂	Emballage	25
Nanoparticules		Préparation de NPs de chitosane-EDTA ; étape ultérieure d'ajout des NPs de TiO ₂	Dégradation photocatalytique de Cd(II) et le phénol	28
Nanoparticules	ZnO	Recouvrement d'un substrat par des NPs de ZnO dans du carboxymethylchitosane	Thérapie contre le cancer	29
Eponge	ZnO	Imprégnation d'une éponge de chitosane par un composite Ag/ZnO	Cicatrisation des plaies	30
Film	ZnO	Moulage d'une suspension de chitosane/CMC/ZnO	Emballage	31
Hydrogel	ZnO	Incorporation de NPs de ZnO dans la solution de chitosane ; étape ultérieure de réticulation	Transport de médicament	32
Nanoparticules	SiO ₂	Assemblage par couche successives	Transport de médicament	33
Microsphères	SiO ₂	Approche microfluidique	Catalyse	34
Films	Fe ₂ O ₃	Mélange de NPs d'oxyde de fer avec une solution de chitosane ; étape ultérieure de préparation d'un revêtement par immersion	Capteur pour la détection de pesticides	35

Tableau I-1. Suite

Forme du matériau	Oxyde incorporé	Méthode de synthèse	Application	Réf.
Nanoparticules	Fe ₃ O ₄	Dispersion des NPs de Fe ₃ O ₄ dans une solution de chitosane	Capteur pour le glucose	36
Nanoparticules	Fe ₃ O ₄	Dispersion des NPs de Fe ₃ O ₄ dans une solution de chitosane	Capteur pour le glucose	36
Microsphères	Fe ₃ O ₄	Mélange de NPs de Fe ₃ O ₄ dans une solution de chitosane ; étape ultérieure de coagulation	Biocatalyse	37
Microsphères		Mélange de Fe ₃ O ₄ avec le chitosane	Enrichement de protéines	38
Film	CuO	Mélange de chitosane avec les NPs de CuO ; étape ultérieure de recouvrement d'un substrat	Dégradation photocatalytique des colorants de type azoïque	39
Film	CuO	Mélange de montmorillonite/CuO avec la solution de chitosane ; étape ultérieure de recouvrement d'un substrat	Film antibacterial	40
Nanocomposite	Cu ₂ O	Ajout de NPs de chitosan dans un bain anodique (feuille de cuivre comme anode)	Photocatalyse	41
Composite	n-ZnO	Mélange d'oxyde de zinc et de chitosane	Adsorption de bleu direct 78 (DB78) et acide noir 26 (AB26)	42
Film	TiO ₂ /ZrO ₂	Recouvrement d'un substrat	Protection contre les rayons UV	43
Film	MoO ₃ -TiO ₂	Méthode de coulage en utilisant des NPs de MoO ₃ et TiO ₂	Dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle et /activité antimicrobienne contre E.coli	44

Pour résoudre les problèmes d'homogénéité et de stabilité des composites rencontrés lors des synthèses de type *ex situ*, des procédures de synthèse *in situ* (ou sol-gel) ont été développées. La voie sol-gel est une méthode d'élaboration de chimie douce permettant de produire des matériaux, tels des verres et des céramiques, à des températures relativement basses. Une des particularités de ce mode de synthèse est qu'il permet de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire avant l'obtention du matériau solide final. La stœchiométrie des matériaux synthétisés, qui peuvent être de formule chimique complexe, peut être facilement contrôlée et à partir d'une même solution, le matériau final peut prendre des aspects aussi différents que des monolithes, des poudres, des fibres, des gels poreux (xérogels), des membranes, des films ou couches minces. Un autre avantage de cette méthode réside dans le faible coût des installations nécessaires à la synthèse comparativement aux procédés physiques d'élaboration tels que l'électrofilage, le spray et l'impression jet d'encre.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel.⁴⁵ Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques. Un gel correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal ». S'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ». Les sels métalliques (chlorures, nitrates) et les alcoolates de métaux sont les deux familles de précurseurs utilisées dans le procédé de type sol-gel hydrolytique. La polycondensation des sels métalliques conduit cependant à des produits secondaires difficiles à éliminer. Incontestablement, la voie impliquant les alcoolates métalliques est plus fréquemment mise en œuvre pour élaborer des oxydes de haute pureté et des matériaux à haute performance. En effet, les seuls sous-produits issus de cette réaction sont des alcools aisément éliminés.⁴⁶

La chimie sol-gel met en jeu la polymérisation de précurseurs moléculaires. Cette polymérisation inorganique fait intervenir deux types de réactions chimiques : une étape d'initiation, l'hydrolyse, et une étape de propagation, la condensation (Figure I-3).

Hydrolyse : Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile sur l'atome de métal avec transfert de proton et départ du groupe partant, tel que représenté dans la réaction 1.

Polycondensation : Le groupement hydroxyl formé lors de l'hydrolyse est meilleur nucléophile que le groupement alcoolate. Le groupement hydroxyle réagit ensuite par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue au mécanisme de l'hydrolyse ce qui permet la formation de pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation. L'alcoxolation se produit entre deux alcoolates métalliques et génère un pont oxo avec l'élimination d'une molécule d'alcool (réaction 2). L'oxolation se caractérise par la création d'un pont oxo et l'élimination d'une molécule d'eau (réaction 3).

La combinaison de ces réactions conduit à la transformation du précurseur moléculaire en réseau d'oxyde. Les propriétés finales du matériau dépendent de différents facteurs reliés aux conditions expérimentales (taux d'hydrolyse, nature du solvant, température, concentration) et aux précurseurs (réactivité et structure).

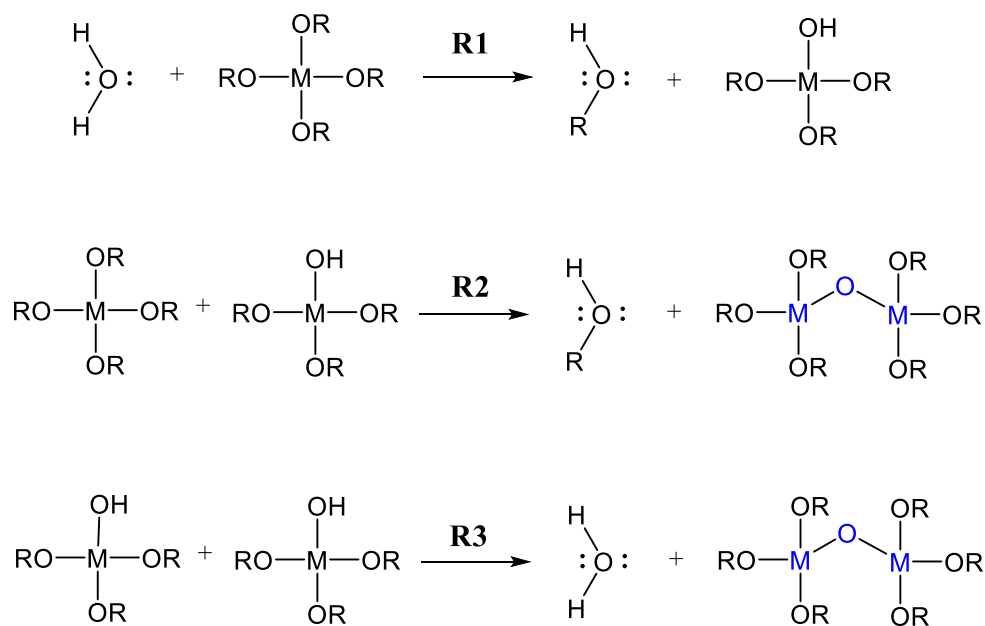


Figure I-3. Représentation des trois grandes réactions rencontrées en synthèse sol gel.
R1 : hydrolyse ; R2 : polycondensation ; R3 : oxolation

Parmi les paramètres ayant une influence directe sur les propriétés du sol, on peut citer :

- La nature chimique du métal et la structure de l'alcoolate. Ces paramètres déterminent la cinétique de la réaction d'hydrolyse. Les vitesses d'hydrolyse de quelques alcoolates en fonction de l'électronégativité de chaque métal et de leur nombre de coordination sont présentées dans le Tableau I-2.⁴⁷ A l'exception des alcoolates de silicium, la plupart sont très

sensibles à l'hydrolyse. Leur réactivité chimique dépend essentiellement de l'électronégativité du métal ainsi que de sa coordinence.⁴⁸ La réactivité augmente avec la charge positive de l'atome métallique M et avec son aptitude à augmenter sa coordinence N et donc à former des oligomères. Les alcoolates des métaux de transition (Ti, Zr, Al...) sont nettement plus réactifs que les alcoolates de silicium vis-à-vis des attaques nucléophiles et donc des réactions d'hydrolyse et de condensation, en raison : (i) du caractère plus électropositif des métaux de transition comparé à celui de l'atome de silicium et (ii) de la possibilité d'expansion de la sphère de coordination des alcoolates métalliques contrairement aux alcoolates de silicium.

Tableau I-2. Vitesse d'hydrolyse de différents alcoolates en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal.⁴⁸

Alcoolate	Electronégativité	Coordinance N du métal
Si(O-iPr) ₄	1,74	4
Ti(O-iPr) ₄	1,32	6
Zr(O-iPr) ₄	1,33	6
VO(O-iPr) ₄	1,56	6
Sn(O-iPr) ₄	1,89	6

- La température. Dans le cas du procédé sol-gel, elle influence les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol. Ainsi, une température basse permet de ralentir les vitesses d'hydrolyse et de condensation au cours de la réaction.

- La nature du solvant. Les alcoolates ne sont pas miscibles dans l'eau. Par conséquent il est nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement un catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoolate, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants du mélange susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

- Le pH (le catalyseur). Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH joue un rôle important. En effet, les ions H₃O⁺ et OH⁻ n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H₃O⁺, attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH⁻ (hydrolyse), tandis que l'anion OH⁻, attiré par le métal

M électronégatif, favorise la formation de liaison M-O-M (condensation). L'acide fluorhydrique présente un comportement particulier. L'ion F^- présente une affinité avec le silicium auquel il se coordonne facilement. En effet, l'anion F^- possède une taille proche de l'ion OH^- et une électronégativité plus grande que ce dernier, ce qui lui permet d'augmenter la coordinance du silicium de 4 à 5 (ou 6) par attaque nucléophile de $Si(OR)_4$. Ceci a pour effet de former des espèces plus réactives vis-à-vis des groupements silanols.

- La nature du groupe alkyl ($-C_nH_{2n-1}$). D'une manière générale, lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente.

- Le taux d'hydrolyse h (moles d'eau rajoutées par mole de métal). La quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse conditionne la formation des espèces condensées. Pour des valeurs de $h < 1$, la formation de clusters est observée et la condensation est gouvernée par l'alcoxolation. Pour des valeurs $1 < h < z$ (z étant le nombre de groupements hydrolysables), la formation d'un oxopolymère monodimensionnel est observé. Finalement, à $h > z$ la formation de précipités ou de gels polymériques tridimensionnels est observé.

Lors de l'étape de vieillissement, du liquide apparait et le gel occupe alors moins de volume. Ces modifications sont associées à des réactions de dissolution-reprécipitation. Plus les particules sont petites et moins elles sont stables en solution (phénomène appelé «mûrissement d'Ostwald», Figure I-4). Le mûrissement d'Ostwald intervient quand la phase dispersée est soluble (même faiblement) dans la phase continue. La différence de pression capillaire qui existe entre les particules de faible diamètre et ceux de taille plus importante va entraîner une migration des molécules de la phase dispersée des petites vers les grosses particules.

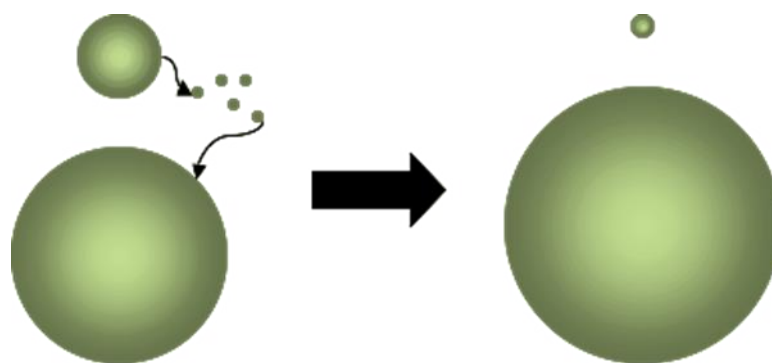


Figure I-4. Représentation schématique du mécanisme de mûrissement d'Ostwald.

I-2-2 Matériaux hybrides chitosane - oxyde métallique

Le chitosane est connu pour ses capacités de coordination et de stabilisation de complexes métalliques et de particules, ainsi que pour son effet de matrice pour la stabilisation des alcoolates métalliques lors des synthèses sol-gel. Les groupements NH_2 ont été identifiés comme élément clé dans la formation des amas d'oxyde métallique de taille nanométrique en interagissant avec l'acide de Lewis métallique ($\text{M}(\text{OR})_n$, $\text{M} = \text{Ti, Zr, Al, Sn, V, W, Mo, Si}$).¹¹ La présence de la faible coordination base-acide $\text{RNH}_2 \rightarrow \text{M}(\text{OR})_n$ permet d'accéder aux matériaux hybrides dans un état monophasique (sans séparation / ségrégation des phases minérales et organique). Les composites à base de SiO_2 -chitosane ont été parmi les premiers hybrides synthétisés.⁴⁹ Les stratégies de synthèse ont été rapidement généralisées à d'autres oxydes comme ZnO , Fe_2O_3 et Al_2O_3 , et très largement avec TiO_2 . Les résultats obtenus sur différents systèmes sont présentés dans le Tableau I-3. L'utilisation d'un revêtement de chitosane sur oxyde de titane a par exemple permis la conception de membranes intelligentes pour la déshydratation pervaporative des alcools,⁵⁰ la préparation de photocatalyseurs pour la dépollution,⁵¹ la conception de surfaces réactives pour une adsorption plus performante des protéines et une meilleure adhésion cellulaire.⁵² Chen et al. ont étudié le rôle de la chimie de surface du chitosane dans le mécanisme de formation / cristallisation du dioxyde de titane à température ambiante. La transformation de phase de l'anatase en rutile observée est en parfait accord avec le rôle bien connu des groupes amino dans la minéralisation de matériaux à base de dioxyde de titane.⁵³ Fréquemment, le chitosane est utilisé sous forme de perles d'alcoogel dans lesquelles un précurseur métallique diffuse à partir d'une solution alcoolique pour donner naissance à des microsphères hybrides de chitosane - oxyde métallique. L'élaboration de microsphères à base de chitosane et de dioxyde de titane a été rapportée par El Kadib et al.¹¹ Les microsphères obtenues ont été utilisées pour la synthèse de monoglycérides. La présence simultanée de sites basiques et de sites acides de Lewis permet d'obtenir de bonnes activités catalytiques, avec des taux de conversion de l'ordre de 96% rapportés.⁵⁴ Les microsphères de chitosane se comportent comme un microréacteur permettant de limiter la croissance des clusters d'oxyde de titane au sein de la matrice organiques. L'utilisation de séchages non conventionnels comme le CO_2 supercritique permet une amélioration significative des propriétés texturales : un gonflement remarquable est observé et les microsphères chitosane- TiO_2 obtenues présentent des surfaces spécifiques supérieures à $480 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à 23-27 %pds de charge de dioxyde de titane. Avec de telles procédures de séchage, les microsphères présentent une structure hiérarchique méso- et macroporeuse

constituée de fibres enchevêtrées. Cette stratégie de synthèse a été étendue avec succès à d'autres métaux à partir des précurseurs alcoolates tels que $\text{Al}(\text{OEt})_3$, $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$, $\text{Sn}(\text{acac})_2$.

Tableau I-3. Matériaux hybrides chitosane-oxyde métallique obtenus par la méthode in situ (sol gel).

Type du matériau	Oxyde métallique	Méthode de synthèse	Application	Réf
Microparticules	TiO_2	Synthèse de NPs de TiO_2 par la méthode in situ	Transport de l'ibuprofène	55
Revêtement	TiO_2	Synthèse de NPs de TiO_2 in situ dans la solution de chitosane	Capteur pour pesticides organophosphorés	56
Microsphère (beads)	ZnO	Synthèse de NPs de ZnO in situ	Dégradation photocatalytique des colorants azoïques	57
Revêtement	ZnO	Synthèse de cristaux de ZnO in situ	Biocapteur de glucose	58
NPs	SiO_2	Synthèse in situ	Capteur pour la détection du pH de surface du papier	59,60
Aérogels	SiO_2	Synthèse in situ ; étape ultérieure de lyophilisation	Régénération de tissus comme le cartilage sous-articulaire	61
NPs	Fe_3O_4	Co-précipitation	Catalyse pour la production de biodiesel enzymatique à partir d'huile de soja	37
Microsphères	FeO_x	Synthèse in situ d'oxyde de fer	Adsorption de $\text{Cr}(\text{VI})$	62
Microsphère	Cu_2O	Synthèse in situ	Biocapteur pour la détection de $\text{Hg}(\text{II})$	63
Microparticules	Cu_2O	Synthèse in situ	Dégradation photocatalytique du rouge brillant réactif X-3B	64,65
Microsphères	TiO_2 ZrO_2 Al_2O_3 SnO	Synthèse in situ	Catalyse addition Michael, condensation Henry et synthèse du jasminaldehyde	54
Microsphères	TiO_2	Synthèse in situ	-	66
Poudre	TiO_2	Synthèse in situ	Dégradation du Malachite Vert (MG)	67

I-2-3 Matériaux hybrides chitosane - MOFs

De façon complémentaire au domaine en développement des hybrides chitosane - oxydes métalliques, l'association de MOFs (Metal Organic Frameworks) aux biopolymères comme le chitosane se développe rapidement. Les matériaux de type MOF présentent une large diversité chimique et structurale, provenant d'une multitude de combinaisons possible entre les métaux et les ligands. Contrairement aux autres matériaux cristallins, une flexibilité structurale est observée pour certains MOF lorsque soumis à des stimuli physico-chimiques externes.⁶⁸ La structure des matériaux va dépendre de nombreux paramètres comme : la taille et la géométrie des unités inorganiques ; le type de ligands ; les conditions de synthèse.⁶⁹ Une multitude de MOF ont été imaginés, synthétisés, et modifiés. Généralement, ces matériaux sont préparés sous la forme de poudres (particules micrométriques).⁷⁰ Les principaux avantages associés à ces structures sont des surfaces spécifiques élevées, des tailles de pore ajustables, une diversité de sites reliés aux centres métalliques et aux ligands. Du fait de ces caractéristiques, leur utilisation dans de nombreux domaines est envisagé : stockage de gaz,⁷¹ séparation de gaz,⁷² catalyse.⁷³ Cependant, une utilisation industrielle nécessite des formes et des morphologies particulières, un matériau pulvérulent ne pouvant être utilisé que très rarement.

Dans la plupart des études précédentes, l'intégration de particules de MOF dans un substrat polymère a été réalisée en utilisant un MOF préformé. Divers substrats polymériques ont été étudiés, tels que le polyimide,⁷⁴ la polybenzimidazole,⁷⁵ le polysulfone,⁷⁶ le poly(liquide ionique),⁷⁷ et le poly(fluorure de vinylidène)⁷⁸. Une incorporation de HKUST-1 préformé dans une électrode recouverte en oxyde de graphène (GO) et chitosane (CS) a été effectuée pour concevoir des dispositifs de détection électrochimiques très sensibles. La formation d'une liaison covalente entre le chitosane et la surface de HKUST-1 confère à l'électrode CS-GO@HKUST-1 une stabilité améliorée. Ce matériau présente également une sensibilité élevée aux isomères du dihydrobenzène, en raison de l'électroactivité de HKUST-1 et de la conductivité élevée de l'oxyde de graphène réduit électrochimiquement. La capacité du chitosane à obtenir des particules sphériques a été utilisée pour confiner les cristaux de MOFs à l'intérieur du réseau fibrillaire creux du squelette polysaccharidique.⁷⁹ La dispersion des particules de Fe₃O₄ et de MIL-101 à différentes teneurs dans une solution aqueuse d'acide acétique de chitosane a permis de produire un composite ternaire de type chitosane@MOF-Fe₃O₄. L'incorporation efficace des charges a été assurée par le glutaraldéhyde, réticulant le

squelette du biopolymère. Le matériau résultant a été utilisé pour l'élimination de l'hélianthine. Une augmentation de 40% de l'adsorption de l'hélianthine a été enregistrée par rapport au MIL-101 non modifié.⁸⁰ De plus, le composite préparé peut être récupéré et recyclé après utilisation. Une membrane rigide a également été produite en incorporant la membrane de chitosane dans une solution de ZIF-7 préformé.⁸¹ La robustesse de la membrane résultante a été encore améliorée par réticulation avec de l'acide glutamique. L'addition de ZIF-7 améliore le degré de gonflement de la membrane en solution aqueuse et permet de réduire les pores de la phase chitosane en raison des interactions produites entre les groupes amine du chitosane et les atomes Zn de la structure MOF. La membrane contenant une charge de 5% en poids de MOF présente une meilleure efficacité de séparation pour le mélange éthanol-eau (19 fois plus élevée que la membrane de chitosane pure). D'autres méthodes de mélange comprennent le broyage mécano-chimique de MOF avec du chitosane, qui agit alors comme un agent d'enrobage.⁸² Par exemple, le ZnO a été broyé avec du méthylimidazole pour former ZIF-8 et ensuite broyé avec du chitosane à grande vitesse dans une toute petite quantité de méthanol pour former du ZIF-8 enrobé de chitosane. Il a été montré que le chitosane agissait comme «template» pour créer des mésopores de 19 nm de diamètre dans le ZIF-8 carbonisé. Ce matériau composite présente des performances électrochimiques élevées par rapport au carbone dérivé du ZIF-8 pur.⁸³ La stabilité des structures de type MOF est une préoccupation majeure, notamment lors de la préparation de support de médicaments. Pour améliorer la stabilité de certains MOFs en milieu acide, Abazari et ses collègues ont conçu des matériaux hybrides MOF- chitosane (CS) plus stables pouvant être utilisés comme système d'administration de médicaments. Les auteurs ont synthétisé CS/Bio-MOF par méthode solvothermale. Le médicament DOX, a été chargé sur le CS/Bio-MOF synthétisé, en l'ajoutant dans une solution aqueuse contenant le composite. La présence de chitosane a conduit à la formation d'un support de médicament sensible au pH et sélectif pour la cible. Les études de microscopie à fluorescence ont montré que le support CS/Bio-MOF a amélioré considérablement l'absorption cellulaire de médicaments.

D'une manière générale, les composites polymère-MOF, préparés en mélangeant des cristallites de MOF présynthétisés,^{83,84} avec un polymère présentent des caractéristiques comme : (i) une distribution inhomogène de particules de MOF dans la matrice polymère, (ii) une interaction médiocre entre la surface du cristal de MOF et la matrice polymère. La cristallisation *in situ* des entités de MOF est une approche prometteuse pour surmonter ces inconvénients.⁸⁹ L'élaboration de microsphères à base de chitosane et de MOF a été rapportée

par Zhang et al.⁹⁰ Les auteurs ont préparé des billes de chitosane contenant des ions de zinc. Les billes ainsi préparées ont été mises en contact avec une solution de 2-méthylimidazole ce qui a permis la formation de nanocristaux de ZIF-8 et l'obtention des composites CS/ZIF-8. Les composites obtenus ont une structure interne en nid d'abeille et une charge élevée de cristaux ZIF-8. La formation d'une porosité ordonnée permet d'améliorer la stabilité mécanique et thermique du matériau. Le matériau obtenu a été utilisé pour la récupération de l'U(VI) dans l'eau.

Tableau I-4. Matériaux hybrides chitosane-MOF.

Forme	MOFs	Méthode de synthèse	Application	Référence
Membrane	HKUST-1	Dip-coating	Séparation d'hydrogène	85
Film	HKUST-1	Incorporation de HKUST-1 dans le film de rGO-chitosane	Détection électrochimique	86
Nanoparticules	MIL-101	Mélange de chitosane avec Fe ₃ O ₄ et MIL-101 suivi d'un séchage	Élimination par adsorption d'un colorant anionique, le méthyl orange (MO)	80
Microsphere	CPO-Ni-27 s	Inversion de pH	Procédés catalytiques et d'adsorption	91
Membrane	ZIF-7	Incorporation de ZIF-7 dans la membrane de chitosane	Séparation eau/éthanol	81
NPs	MIL-100(Fe)	Imprégnation	Nanoporteurs oraux biocompatibles améliorés	87
Film	HKUST-1	Incorporation de HKUST-1 dans le film de chitosane	Inhibition de bactéries et traitement local des infections	88

L'oxyde de graphène réduit (rGO) par le chitosane a également été utilisé comme surface plane pour la croissance de MOF Cu-hemin. Le chitosane agit comme site de nucléation pour fixer uniformément le MOF Cu-hemin en trois dimensions sur la surface plane. La surface de CS-rGO a ainsi été recouverte de façon homogène d'une structure en forme de fleur

tridimensionnelle. Le CS-rGO n'agit pas seulement comme substrat de construction dans la synthèse pour contrôler la taille et la distribution des MOF Cu-hemin, mais également pour améliorer la conductivité électrique du MOF Cu-hemin. L'effet synergique entre CS-rGO et MOF Cu-hemin a entraîné une meilleure bioactivité et un potentiel électrocatalytique positif pour la réduction de H₂O₂.⁹²

I-3 Matériaux carbonés issus du chitosane

De nombreuses utilisations potentielles ont été développées pour le chitosane. Le chitosane peut alors rentrer dans la composition d'agents flocculants (pour le traitement de l'eau et des déchets), être utilisé comme agent chélatant (pour éliminer les traces de métaux lourds des solutions aqueuses). Il peut également être utilisé en tant que revêtement pour améliorer les caractéristiques de teintures des fibres de verre, et comme additifs de résistance à l'humidité pour le papier, des adhésifs, des photographies et les applications d'impression. Parmi les applications potentielles, la préparation de carbones fonctionnels à partir du chitosane est l'une des applications les plus prometteuses, compte tenu de la grande variété d'application de ces matériaux.^{12, 93}

I-3-1 Voies de synthèse des matériaux carbonés hybrides à partir du chitosane

La transformation du chitosane en carbone poreux dopé à l'azote (N-PC), implique généralement un traitement hydrothermal et / ou une étape de pyrolyse. Le traitement hydrothermal est généralement réalisé en milieu aqueux à température modérée (100 à 350 °C) sous pression autogène. La formation de carbone résulte de la déshydratation, de la condensation ou de la polymérisation et des réactions d'aromatisation.⁹⁴ Ce processus présente les avantages suivants :⁹⁵ (i) une génération facile de la porosité ; (ii) une combinaison aisée avec d'autres composants (par exemple des espèces métalliques) pour former des composites avec des propriétés physicochimiques et / ou catalytiques particulières ; (iii) la formation de groupes fonctionnels réactifs en surface. La température du traitement hydrothermal a une influence cruciale sur les propriétés des carbones qui en découlent. Par exemple, le traitement hydrothermal du chitosane à 180 °C fournit du carbone poreux dopé à l'azote avec une stabilité chimique élevée, une bonne dispersion dans des solutions acides et une capacité d'adsorption élevée pour le Cr (VI). Un effet néfaste de l'augmentation de la température de traitement a été observé, notamment du fait de la diminution de la teneur en oxygène et en azote au sein du matériau.⁹⁶

Contrairement au traitement hydrothermal permettant la production de carbone à des températures relativement basses, la pyrolyse du chitosane est généralement exécutée à des températures élevées. La pyrolyse est une procédure de décomposition de la matière organique basée sur l'utilisation d'un traitement thermique en température, en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène. Il s'agit d'une transformation thermique qui permet d'obtenir le carbone dont la composition (notamment les teneurs résiduelles en H, O, N) dépend de la température utilisée. L'étude des mécanismes réactionnels de la pyrolyse a été réalisée tant sur la biomasse brute¹³ que sur ses constituants pris individuellement.^{13,97} Ainsi, le mécanisme de la pyrolyse de la cellulose a été décrit dans les années 1970.⁹⁸ Il a été montré que le mécanisme semble être le même pour tous les types de cellulose même si la cinétique diffère d'une source à une autre. Trois grandes familles de réaction sont impliquées dans la conversion de la cellulose:

- Dépolymérisation par transglycolysation (transformation d'un sucre à un autre sucre)
- Déshydratation de la cellulose.
- Réactions d'ouverture de cycle.

Les conditions expérimentales (rampe de montée en température, température finale, atmosphère de pyrolyse, humidité, taille des particules de la matière de départ, débit de gaz)⁹⁹ affectent les propriétés finales du matériau, en influençant les cinétiques des différentes réactions en jeu lors de la conversion du précurseur en carbone. Bru et al.¹⁰⁰ ont également mis en évidence que la présence d'espèces métalliques peut catalyser la pyrolyse, en induisant une formation de gaz plus élevée. Les réactions de pyrolyse sont classées en réactions primaires et secondaires. Les réactions primaires donnent lieu à des produits intermédiaires organiques plus ou moins stables à l'état vapeur. Ces vapeurs primaires sont impliquées dans les réactions secondaires qui conduisent à la formation de produits solides comme le carbone. Dans certains cas, ce processus peut conduire à des matériaux de type carbone graphitiques poreux.¹⁰¹ Les propriétés de texture (c'est-à-dire une surface spécifique élevée et une structure poreuse hiérarchique) sont parmi les propriétés les plus attractives des N-PC dérivés du chitosane. Le traitement thermique direct du chitosane conduit souvent à une surface limitée.¹⁰² Par conséquent, l'activation des matériaux de carbone qui en découlent et / ou l'utilisation d'additifs spéciaux (KOH, NaOH, ZnCl₂) sont généralement nécessaires afin d'améliorer les propriétés de porosité des N-PC.

I-3-2 Carbone dots hybrides

Le terme ‘carbon dots’ (CDs) est utilisé pour décrire une nouvelle classe de nanomatériaux. Les CDs sont des nanoparticules de carbone quasi sphériques (avec un diamètre allant de 1 à 10 nm), constituées d'un noyau de carbone à l'échelle nanométrique et de groupements de surface abondants tels que des groupements carboxylique, alcool et amine. Les CDs sont hydrophiles, ce qui les rend compatibles avec la chimie en phase aqueuse.¹⁰³ Depuis l'isolement des CDs de la suie en 2004, ces matériaux ont attiré une attention croissante au cours de la dernière décennie en raison notamment de leurs propriétés photoluminescentes.¹⁰⁴

À l'heure actuelle, il y a encore peu d'études systématiques des mécanismes de formation de CDs à partir du chitosane. Pendant le traitement hydrothermal, il est décrit que le chitosane subit un réarrangement structurel par hydrolyse, déshydratation, décarboxylation, aromatisation (issue de l'élimination des groupes hydroxyle et carboxyle) et recondensation, ce qui conduit à la formation de nanoparticules de carbone fluorescentes.¹⁰⁵ Lors de l'utilisation de chitosane hydrosoluble (2-amino-2-désoxy- β -D-glycopyranose) comme source de CDs, Wang et al. ont proposé une synthèse en plusieurs étapes: (i) hydrolyse, déshydratation et décomposition du chitosane hydrosoluble en produits solubles (par exemple furfural, pyrrole); (ii) polymérisation et carbonisation des produits résultants; (iii) nucléation, croissance et oxydation des substances carbonées.¹⁰⁶ En revanche, lors de l'utilisation de la chitine comme source de carbone, Su et al. ont montré que les chaînes de chitine se décomposent dans un premier temps en glucosamine (N-acétyl-glucose), molécule qui est ensuite dégradée pour donner des CDs via la voie carbonisation du HMF et pour donner divers acides organiques via les voies glycéraldéhyde ou dihydroxyacétone (Figure I-5).¹⁰⁷

Par rapport aux matériaux inorganiques, qui ont été largement explorés en particulier comme semi-conducteurs et dans les applications biologiques, les CDs présentent des avantages supplémentaires, notamment grâce à leur inertie chimique, leur chimie de surface polyvalente, leur cytotoxicité potentiellement faible, leur faible coût.¹⁰⁸ Les CDs ont été largement utilisés comme nanosondes optiques pour la détection de fluorescence à la fois en phases liquide et solide, et comme marqueur biologique.¹⁰⁹ Les CDs peuvent être préparés par différentes méthodes comme l'ablation au laser, le traitement hydrothermal,¹¹⁰ l'oxydation électrochimique,¹¹¹ l'injection à chaud, l'irradiation aux micro-ondes et la pyrolyse.¹¹² Différentes sources de carbone telles que les organismes vivants, les déchets et les produits protéiques peuvent être utilisés.

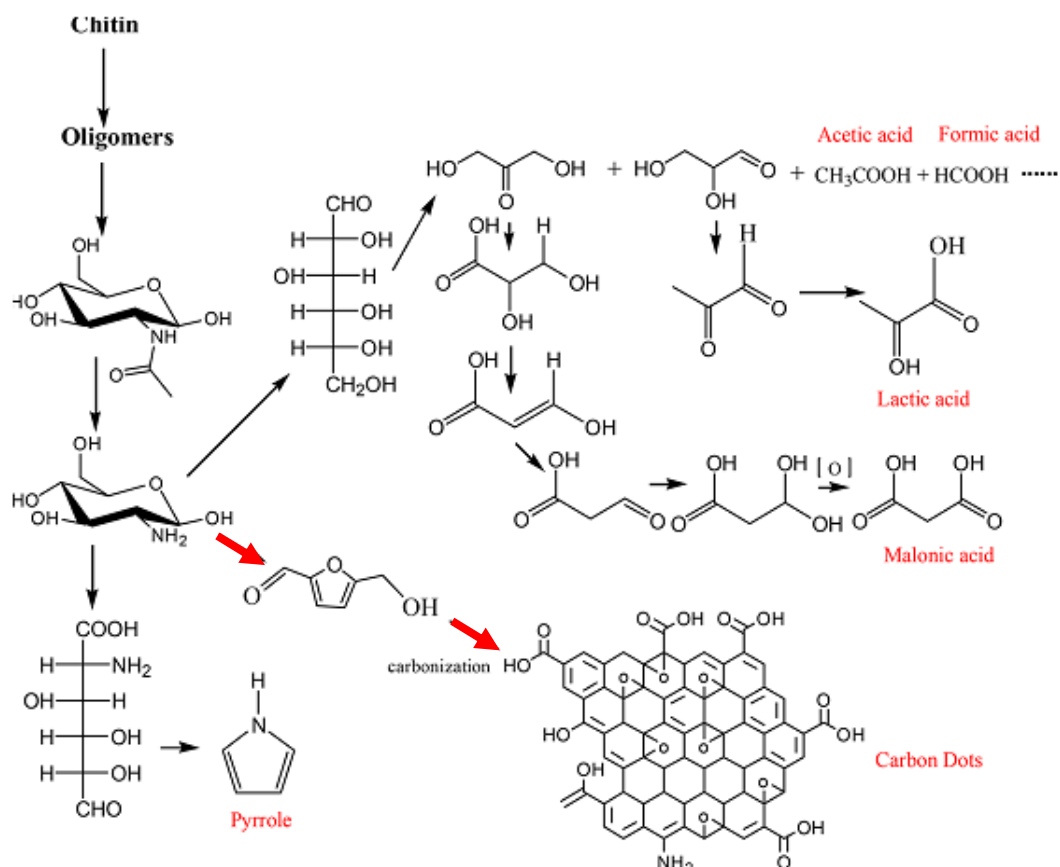


Figure I-5. Mécanismes d'obtention de 'carbon dots' (CDs) à partir de la chitine.¹⁰⁷

La structure et la composition des CDs peuvent varier considérablement en fonction de la méthode de préparation et du précurseur de départ, ce qui influence fortement les propriétés physiques et chimiques finales du matériau.¹¹³ Par exemple, la présence d'hétéroatomes tels que l'azote dans les précurseurs peut améliorer l'efficacité de fluorescence des CDs. Cette section se concentre sur les derniers progrès réalisés dans la préparation de CDs hybrides dopés à N à partir de chitosane, en résumant les différentes stratégies pour promouvoir le rendement des CDs et le rendement quantique. Depuis le premier rapport sur la synthèse des CD par traitement hydrothermal du chitosane, qui a conduit à un rendement relativement faible de CD (7,8%),¹¹⁴ différentes stratégies ont été entreprises pour améliorer le rendement des CDs de chitosane, notamment: (i) l'utilisation de chitosane hydrosoluble comme source de carbone; (ii) l'ajout d'additifs amides tels que l'éthylènediamine et l'urée; (iii) le traitement au peroxyde alcalin; (iv) l'utilisation d'une étape de précipitation à l'éthanol.

Le réglage précis de l'interface métal-carbone permet également de modifier les propriétés physiques et chimiques des CDs. Chowdhury et al.¹¹⁵ ont préparé des CDs avec des tailles

allant de 0,6 à 8,7 nm par une voie hydrothermale directe. Les auteurs ont étudié l'incorporation d'Ag ou d'Au dans le gel de chitosane par les méthodes *in situ* (I) et *ex situ* (E) pour obtenir des composites (Ag-I/CD, Ag-E/CD, Au-I/CD et Au-E/CD). Les composites synthétisés (Ag-I/CD et Au-I/CD) présentent des propriétés de photoluminescence améliorées en raison de la distance faible entre les CD et les NPs (Ag ou Au) dans le composite obtenu par incorporation *in situ* (Ag-I/CD ou Au-I/CD). De telles améliorations ne sont pas obtenues avec une préparation de type *ex situ*. Une approche *in situ* pour la croissance des NPs d'Ag sur les CD dans des conditions légèrement réductrices (5 min à 50 ° C) a également été rapportée.¹¹⁶ Les CDs agissent comme donneurs d'électrons, assurant la réduction de Ag⁺ en Ag⁰. Les CDs ont également un rôle d'agent stabilisant permettant de contrôler la taille des NPs (3,1 nm) et les maintenir stables en milieu aqueux (pendant 45 jours). Les NPs d'Ag ainsi préparées dans les CDs entraînent une diffusion de lumière par résonance, qui est étroitement corrélée à la concentration en Ag dans le matériau, ce qui facilite la détection quantitative de l'argent en milieu aqueux. Un matériau de composition comparable a également été préparé par irradiation UV de CDs en présence d'AgNO₃ comme source d'Ag NPs.¹¹⁷ Des CDs avec un rendement quantique de 5% et une taille de 7,9 nm ont été obtenus par pyrolyse de chitosane et d'éthylènediamine. Il a été confirmé que les CDs synthétisés jouaient bien le rôle d'agent réducteur et d'agent stabilisant. Le mécanisme proposé implique une adsorption des ions Ag⁺ sur la surface des CDs via des interactions électrostatiques avec les fonctions amine et d'autres groupes fonctionnels. Les électrons libres des CDs photo-excités vont atteindre les ions Ag⁺ grâce à la jonction interfaciale qui permet la migration des électrons. Cette migration va permettre l'obtention de nanoparticules hétérodimères de Ag-CD. Seule une nanoparticule d'Ag a ainsi été produite sur chaque nanodot de carbone, et la présence de ces nanoparticules n'éteint pas complètement la photoluminescence des CDs en raison de la nanostructure hétérodimérique des objets obtenus. En 2018, Song et al. ont synthétisés des composites de Au/CD par réduction de HAuCl₄ avec des CDs.¹¹⁸ Les composites Au/CD résultants présentent une taille de particules d'environ 20-30 nm, et ont été utilisés pour détecter les ions iodures en solution par colorimétrie. Les CDs sont également proposés comme supports pour la préparation de capteurs optiques pour le dosage quantitatif des biomolécules et des polluants environnementaux, ainsi que pour la préparation de catalyseurs. Par exemple, Zhang et al. ont synthétisé des composites Rh/CD par réaction de CDs avec une solution aqueuse de RhCl₃ à 120 °C pendant 1 h.¹¹⁹ Les CDs ont été préalablement préparés à partir de chitosane en utilisant un traitement micro-ondes. Les groupes de surface des CDs, riches en électrons, peuvent se coordonner avec Rh³⁺ et

stabiliser les nanoparticules de Rh. Les nanoparticules de Rh résultantes présentent une taille moyenne de 2,8 nm, et les composites Rh/CD présentent une activité catalytique élevée pour l'hydrogénation du polybutadiène et du butadiène-acrylonitrile.¹¹⁹

I-3-3 Nanoparticules métalliques supportées sur carbone dopé à l'azote (N-PC)

D'une manière générale, les espèces métalliques incorporées dans les N-PC sont stabilisées par le squelette du carbone, en raison des propriétés chélatantes des unités glucosamine et acétyl glucosamine présentes dans le chitosane. Le rôle du chitosane est donc multiple. Il joue le rôle de précurseur contenant de l'azote. Il permet la stabilisation des entités métalliques. Finalement, le chitosane permet l'obtention d'une structure poreuse hiérarchique dans les composites métal-carbone finaux. Ces composites trouvent de multiples applications. Ils sont ainsi proposés comme électrodes, catalyseurs d'électro/thermocatalyse, adsorbants, *etc.* Dans le paragraphe suivant, nous résumerons les travaux de la littérature étudiant la synthèse et/ou les propriétés de composites métal-carbone poreux dopés à l'azote issus du chitosane. Xu et al. ont ainsi préparé un composé Pd supporté sur carbone poreux dopé à l'azote (Pd@N-C) en utilisant le pluronic P123 comme porogène, PdCl₂ comme source de Pd et le chitosane comme source d'azote et de carbone. La synthèse est réalisée en une étape.¹²⁰ Une température de carbonisation modérée (750 °C) est nécessaire pour obtenir à la fois une surface spécifique relativement élevée (160 m².g⁻¹) et une bonne dispersion métallique (5 à 20 nm). Le catalyseur Pd@N-C résultant a montré une activité catalytique élevée pour les réactions d'homocouplage d'Ullmann. Advani et al. ont ensuite amélioré la dispersion et la stabilité des nanoparticules de Pd au sein de ce type de composite.¹²¹ La carbonisation en une étape du complexe Pd-chitosane à 800 °C sous atmosphère de N₂ a conduit à une distribution uniforme des nanoparticules de Pd avec une taille de 2 à 6 nm. Le catalyseur Pd@N-C présente des performances catalytiques élevées dans l'hydrogénation de divers groupes réductibles (C=C, C≡C, -NO₂, -CHO et des époxydes ; réaction réalisée à basse température (30°C) et à pression d'H₂ modérée (5 bar), en permettant d'obtenir une conversion presque complète vers les produits souhaités. Le catalyseur est également stable pendant cinq cycles sans perte évidente d'activité et de sélectivité. L'excellente performance catalytique des matériaux est attribuée à la bonne dispersion des nanoparticules de Pd et leur stabilité due à la présence de l'azote dans le matériau. De même, Alhokbany et al. ont incorporé des nanoparticules d'Ag dans un carbone dopé à l'azote. Les matériaux ont été obtenus par traitement hydrothermal d'un hydrogel de chitosane suivi d'une pyrolyse.¹²² Le

nanocomposite synthétisé (Ag/N-C) présente une surface spécifique élevée ($875 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), des nanoparticules d'Ag uniformément dispersés et de taille moyenne de 13 nm. Ce catalyseur Ag/N-C peut réduire 98% du 4-nitrophénol en 4-aminophénol sous lumière visible sans perte évidente d'activité après sept cycles successifs.

Les composites à base de métaux non-nobles sont également attractifs en raison de l'abondance et du faible coût des précurseurs métalliques de départ. Les catalyseurs de type carbone dopé à l'azote se sont révélés actifs pour la réduction de l'oxygène (ORR), comme l'illustre les travaux de Liu et al.¹²³ (carbone dopé à l'azote préparé à partir de chitosane et d'urée) et les travaux de Wang et al.¹²⁴ (carbone dopé à l'azote fabriqué à partir de résine phénolique et de chitosane). Cependant, les performances électrocatalytiques des catalyseurs au carbone dopé à l'azote, sans métal, restent peu satisfaisantes. Des performances améliorées sont obtenues avec des nanocomposites métal non-noble/carbone notamment pour les réactions de réduction de l'oxygène (ORR) et d'évolution de l'hydrogène (HER). Duan et al. ont ainsi synthétisé un composite CuP_2/C dans lequel nanoparticules de CuP_2 (~4 nm) étaient uniformément dispersées dans la matrice de carbone. La synthèse, effectuée en trois étapes, implique : (1) l'adsorption de CuCl_2 sur le chitosane, (2) la préparation d'objets monolithiques par lyophilisation, (3) la réduction thermique et phosphorylation.¹²⁵ Le composite CuP_2/C résultant présente une capacité réversible élevée de 630 mA h g^{-1} à une densité de courant de 100 mA g^{-1} , et une capacité de rétention de 91% après 200 cycles. Ces propriétés sont associées à l'effet synergique entre les particules de faible taille de CuP_2 et la matrice conductrice de carbone.¹²⁶ Xie et al. ont démontré que la dispersion uniforme d'espèces métalliques de Co et la forte teneur en azote actif sont obligatoires pour obtenir une bonne activité en ORR.¹²⁷ Les catalyseurs (Co/N-C), obtenus par pyrolyse d'un mélange de chitosane-cobalt, sont composés de plans semblables à du graphite empilés de manière aléatoire, avec une dispersion uniforme des particules de Co et des entités d'azote de type pyridine et pyrrole dans la structure du carbone. Ce catalyseur présente une activité comparable à un catalyseur Pt/C, avec une meilleure tolérance au méthanol et une meilleure durabilité, en ORR. Hu et al.¹²⁸ ont quant à eux développé la synthèse d'aérogels de carbone avec une structure en forme de nid d'abeille par polymérisation sol-gel de chitosane, de tripolyphosphate de sodium et de phosphate de polyhexaméthylène guanidine. Les unités répétitives du biopolymère contiennent des sites $-\text{NH}_2$ permettant la stabilisation des ions Co^{2+} et conduisant à un ancrage uniforme des particules de Co_9S_8 dans l'aérogel de carbone après pyrolyse. Le catalyseur résultant a révélé un potentiel de démarrage positif (0,89 V) et

un potentiel demi-onde (0,78 V) pour l'ORR, ainsi qu'une faible surtension (363 mV) à 10 mA cm⁻² pour l'OER. Un composite de carbone dopé MoS₂/N avec une structure sous forme de fleur hiérarchique a également été préparé à partir du chitosane par méthode hydrothermale. Les nano-fleurs interconnectées sont composées de quelques couches de MoS₂ (moins de 3 couches) et de nano-flocons avec une distance inter-couches élargie se développant verticalement sur des nanofeuilles de carbone 2D dans le composite MoS₂@N-C. Ce matériau a montré des performances électrochimiques élevées et une stabilité en cycle exceptionnelle (742, 686, 534 mA h g⁻¹ à 500, 1000, 2000 mA g⁻¹ après 400 cycles, respectivement). Li et al. ont étudié la modification de la structure hiérarchique et de la teneur en azote de composites métal-carbone via l'introduction de Zeolite Imidazole Frameworks (ZIF) dans des cryogels de chitosane.¹²⁹ Après carbonisation, le cryogel ZIF-7@chitosane présente une structure microscopique sous forme de sandwich et corail avec une teneur en micropores de 30%. Compte tenu d'une résistance interne inférieure à 2 Ω, et d'une capacité spécifique élevée de 173,1 F g⁻¹, ce matériau pourrait servir d'électrode de supercondensateur. Guo et al.¹³⁰ ont rapporté la préparation de nanocomposite de carbone poreux dopé à l'azote avec des nanoparticules cristallines de Mn₃O₄ (10-20 nm) par synthèse solvothermale. Le composite a été utilisé comme anode pour les batteries lithium-ion, et a affiché une capacité spécifique élevée (1629 mAh g⁻¹ à 100 mA g⁻¹) après 100 cycles. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs atteintes pour le Mn₃O₄ pur et pour des sphères de carbone poreuses dopées à l'azote.

Les composites métal-carbone dérivés du chitosane présentent des propriétés de structure particulièrement attractives, à savoir des surfaces spécifiques élevées, une dispersion uniforme des phases métalliques, l'existence de fonctions azotées actives. L'ensemble de ces caractéristiques permet leur utilisation dans de nombreux domaines dont la catalyse et l'électrocatalyse. Cependant, il reste difficile de préparer des composites métal-carbone hautement dispersés. La stabilisation de NPs métalliques de taille inférieure à 10 nm reste difficile. Pour ce faire, l'utilisation d'additifs chélateurs appropriés et une optimisation plus poussée des conditions de pyrolyse sont des stratégies potentielles pouvant permettre d'améliorer ces caractéristiques dans les matériaux finaux.

Tableau I-5. Composites de type carbone azoté - métal.

Source de carbone	Additif	Méthode	Teneur (%)	S _{BET} (m ² /g)	Application	Référence
Chitosane	K ₂ PdCl EDTMPA K ₃ Co(CN) ₆	Pyrolyse		101.4	Hydrogénation de 4-nitrophenol	131
Chitosane	P123 PdCl ₂	Pyrolyse	(N)3.7	159.6 293.7	Réactions d'homocouplage d'Ullmann d'halogénures aromatiques,	120
Chitosane	Co(NO ₃) ₂	Pyrolyse			ORR	127
Chitosane	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O (NH ₂) ₂ CS	Hydrothermal & Pyrolyse	(N)2.3	76.3	Anode pour les batteries au lithium-ion	126
Chitosane	ZnCl ₂ FeCl ₃ H ₃ BO ₃	Hydrothermal & pyrolyse	(N)4.99 (B)3.47	1567	Electrode pour le stockage de l'énergie	132
Chitosane	Fe(Cl) ₃ Trimesic acid	Pyrolyse	(N)1.58	565	Catalyseur pour ORR	133
Chitosane	ZIF-7	Pyrolyse	(N)5.62	285.2	Supercondensateur	129
Chitosane	polyhexamethylene guanidine phosphate Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Na ₂ S·9H ₂ O	Pyrolyse	(N)5.8 (P)2.4	143.5	Electrocatalyseur bifonctionnelle pour réactions de réduction de l'oxygène	128
Carboxmethylchitosane	SnCl ₄	Pyrolyse		186.7	Stockage de lithium	134
Chitosane	K ₄ Fe(CN) ₆ Heme (C ₃₄ H ₃₂ O ₄ N ₄ Fe) Vitamine B12 C ₆₃ H ₈₈ CoN ₁₄ O ₁₄ P Glutaraldéhyde Nanosphere de silice	Pyrolyse	2.69	225.2	ORR	135

Tableau I-5. Suite

Source de carbone	Additif	Méthode	Teneur (%)	S _{BET} (m ² /g)	Application	Référence
Chitosane	CuCl ₂ Phosphore rouge	Pyrolyse		188.1	Stockage de l'ion de sodium	125
Chitosane	PVA AgNO ₃	Hydrothermal & pyrolyse	(N)12.1	875.2	Réduction du Nitrophenol	122
Chitosane	Co(bbp) ₂	Pyrolyse		82.7	Hydrogénation de composés azotés en amines primaires	136
Chitosane	FeSO ₄ AgNO ₃ Pd(NO ₃) ₂	Pyrolyse			Hydrogénation de la lignine	137
Chitosane	Acetate de cuivre H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Pyrolyse		265 511 755 919	Electro-oxydation du méthanol	138

Conclusion

Le choix de l'utilisation du chitosane a été dicté par (i) la grande disponibilité de sa source (chitine, qui est le deuxième polysaccharide abondant après la cellulose) ; (ii) ses propriétés filmogènes; (iii) sa coordination et capacité de stabilisation des complexes métalliques et des particules métalliques et (iv) son effet de matrice bien établi pour les alcoolates métalliques en chimie sol-gel.

Pour conférer au chitosane une bioactivité intéressante, des films de polysaccharides fonctionnalisés ont été préparés par conjugaison chimique avec le squelette du biopolymère (par réaction avec son amine primaire) ou par mélange physique de poudre chitosane avec des particules d'oxydes métalliques ou métalliques. La dernière méthode, ne permet pas de contrôler la taille des particules, leur distribution et l'homogénéité du réseau. Nous rapportons dans le deuxième chapitre de cette thèse une approche divergente de la littérature existante où la composition de notre bioplastique peut être moléculairement ajustée à partir de deux

précurseurs solubles antagonistes: une solution colloïdale aqueuse de polysaccharide auto-assemblé et un alcoolate métallique solubilisés dans un solvant alcoolique. La méthode a permis de préparer une grande variété de films hybrides inorganiques-bioorganiques de bonne qualité, sans fissures, contenant un oxyde métallique seul, binaire et ternaire.

Les MOF sont produits dans le régime de taille submicronique et micronique avec de faibles densités de tassement. Ils sont fragiles et ne peuvent pas être configurés sous une forme adéquate pour leurs applications finales. Une prochaine étape vers les MOF multifonctionnels mis en forme consiste en leur combinaison avec des polymères synthétiques, en mélangeant ces derniers avec des particules préformées ou par croissance *in situ* de cristaux de MOF à partir de précurseurs solubles. Tout récemment, un intérêt particulier a ainsi été porté à l'association biopolymère-MOF, avec un accent particulier sur les polysaccharides. Nous avons ainsi étudié dans le troisième chapitre de cette thèse, la croissance des MOFs en se focalisant sur le HKUST-1 et ZIF-8 comme phases modèles, au sein d'une solution colloïdale de biopolymère de chitosane. Outre, l'obtention des hybrides nanostructurés polysaccharide-MOF à porosité hiérarchique, nous avons réussi à mettre en forme la charpente du matériau sous forme de films flexibles, de monolithes poreux et de microsphères autoportantes. Cette voie d'obtention a été étendue avec succès à des solutions colloïdales binaires chitosane-alginate et chitosane-amidon, ce qui a permis la production de films à diversité moléculaire améliorée.

Les propriétés chélatantes du chitosane due à la présence de l'azote en font également un précurseur particulièrement adapté pour l'immobilisation d'espèces métalliques dans la matrice carbonée. L'incorporation des éléments comme le phosphore, le soufre et le bore, des métaux simples (Ag, Au, Rh) et des sels semi-conducteurs (ZnS, ZnO) dans des structures de type carbon dots, a été rapportée dans la littérature en utilisant la méthode *ex situ*. En revanche et à notre connaissance, aucun rapport n'a jusqu'à présent rapporté la préparation *in situ* d'oxyde métallique@carbon dot à partir de précurseurs moléculaires ou macromoléculaires solubles. Dans le quatrième chapitre de ce projet de thèse, nous avons ainsi décrit une synthèse polyvalente, permettant la dispersion à l'échelle nanométrique d'une grande bibliothèque d'oxyde métallique cristallin@carbon dot en synthèse directe. Cette approche fonctionne sous traitement hydrothermal, en utilisant l'eau comme seul solvant et un déchet polysaccharidique marin (chitosane) agissant simultanément comme matrice, et source de carbone et d'azote.

Les composites métal-carbone dérivés du chitosane présentent des propriétés physico-chimiques bénéfiques, à savoir une grande surface spécifique, une dispersion métallique attractive et l'existence d'espèces azotées actives, ce qui permet d'envisager leur utilisation en thermo/électrocatalyse et pour l'adsorption. Cependant, il est encore difficile de préparer des composites métal-carbone, en particulier avec des tailles moyennes des particules métalliques inférieures à 10 nm. Pour ce faire, l'exploration d'additifs chélatants appropriés et une optimisation des conditions de pyrolyse semblaient représenter des stratégies potentielles. Dans le cinquième chapitre de cette thèse, nous avons étudié la synthèse d'un catalyseur Cu supporté sur carbone dopé à l'azote (Cu-NC) en utilisant du chitosane comme source de carbone et d'azote. L'approche permet d'obtenir des catalyseurs avec des taux de charge en cuivre élevés, jusqu'à 41 % en poids. Le catalyseur Cu-NC a ainsi été préparé par séquestration du cuivre dans une solution colloïdale de chitosane réticulé. De la mélamine a également été introduite pour enrichir davantage en azote l'ossature du matériau. Le matériau est obtenu par traitement hydrothermal, suivi d'une pyrolyse.

Références

1. El Kadib, A., Metal–Polysaccharide Interplay: Beyond Metal Immobilization, Graphenization-Induced-Anisotropic Growth. *ChemSusChem*. **2016**, *9*, 238.
2. Frindy, S.; El Kadib, A.; Lahcini, M.; Primo, A.; García, H., Isotropic and Oriented Copper Nanoparticles Supported on Graphene as Aniline Guanylation Catalysts. *ACS Catalysis*. **2016**, *6*, 3863.
3. Cumpstey, I., A review: Chemical Modification of Polysaccharides. *ISRN organic chemistry*. **2013**, *2013*, 417672.
4. Ravi Kumar, M. N. V., A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. **2000**, *46*, 1.
5. Crini, G.; Badot, P.-M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. **2008**, *33*, 399.
6. Wang, L.; Wang, A., Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan. *Bioresource technology*. **2008**, *99*, 1403.
7. Baxter, A.; Dillon, M.; Anthony Taylor, K. D.; Roberts, G. A. F., Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*. **1992**, *14*, 166.
8. Anthonsen, M. W.; Vårum, K. M.; Smidsrød, O., Solution properties of chitosans: conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation. *Carbohydrate Polymers*. **1993**, *22*, 193.
9. Komatsu, T., The First Synthesis and Characterization of Cyameluric High Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2001**, *202*, 19.
10. Huang, Y.; Jiang, S.; Wu, L.; Hua, Y., Characterization of LLDPE/nano-SiO₂ composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy. *Polymer Testing*. **2004**, *23*, 9.
11. El Kadib, A.; Bousmina, M., Chitosan Bio-Based Organic–Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres. *Chemistry – A European Journal*. **2012**, *18*, 8264.
12. Kadib, A. E.; Bousmina, M.; Brunel, D., Recent Progress in Chitosan Bio-Based Soft Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2014**, *14*, 308.
13. Boury, B.; Plumejeau, S., Metal oxides and polysaccharides: an efficient hybrid association for materials chemistry. *Green Chemistry*. **2015**, *17*, 72.

14. Natarajan, S.; Lakshmi, D. S.; Bhuvaneshwari, M.; Iswarya, V.; Mrudula, P.; Chandrasekaran, N.; Mukherjee, A., Antifouling activities of pristine and nanocomposite chitosan/TiO₂/Ag films against freshwater algae. *RSC Advances*. **2017**, *7*, 27645.
15. Xiao, G.; Su, H.; Tan, T., Synthesis of core–shell bioaffinity chitosan–TiO₂ composite and its environmental applications. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, *283*, 888.
16. Xu, W.; Xie, W.; Huang, X.; Chen, X.; Huang, N.; Wang, X.; Liu, J., The graphene oxide and chitosan biopolymer loads TiO₂ for antibacterial and preservative research. *Food Chemistry*. **2017**, *221*, 267.
17. Ahmad, R.; Mirza, A., Facile one pot green synthesis of Chitosan-Iron oxide (CS-Fe₂O₃) nanocomposite: Removal of Pb(II) and Cd(II) from synthetic and industrial wastewater. *Journal of Cleaner Production*. **2018**, *186*
18. Le Cunff, J.; Tomašić, V.; Wittine, O., Photocatalytic degradation of the herbicide terbuthylazine: Preparation, characterization and photoactivity of the immobilized thin layer of TiO₂/chitosan. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2015**, *309*, 22.
19. Yazdani, M.; Bhatnagar, A.; Vahala, R., Synthesis, characterization and exploitation of nano-TiO₂/feldspar-embedded chitosan beads towards UV-assisted adsorptive abatement of aqueous arsenic (As). *Chemical Engineering Journal*. **2017**, *316*, 370.
20. Tang, Y.; Hu, X.; Zhang, X.; Guo, D.; Zhang, J.; Kong, F., Chitosan/titanium dioxide nanocomposite coatings: Rheological behavior and surface application to cellulosic paper. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, *151*.
21. Hood, M.A.; Mari, M.; Muñoz-Espí, R., Synthetic Strategies in the Preparation of Polymer/Inorganic Hybrid Nanoparticles. *Materials*. **2014**, *7*, 4057.
22. Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P., Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science*. **2006**, *314*, 1107.
23. Zubieta, C. E.; Messina, P. V.; Luengo, C.; Dennehy, M.; Pieroni, O.; Schulz, P. C., Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials. *Journal of hazardous materials*. **2008**, *152*, 765.
24. Nawi, M. A.; Jawad, A. H.; Sabar, S.; Ngah, W. S. W., Immobilized bilayer TiO₂/chitosan system for the removal of phenol under irradiation by a 45 watt compact fluorescent lamp. *Desalination* .**2011**, *280*, 288.
25. Razzaz, A.; Ghorban, S.; Hosayni, L.; Irani, M.; Aliabadi, M., Chitosan nanofibers functionalized by TiO₂ nanoparticles for the removal of heavy metal ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2016**, *58*, 333.

26. Tang, Y.; Hu, X.; Zhang, X.; Guo, D.; Zhang, J.; Kong, F., Chitosan/titanium dioxide nanocomposite coatings: Rheological behavior and surface application to cellulosic paper. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, *151*, 752.
27. Zhang, X.; Xiao, G.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Su, H.; Tan, T., Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, *169*, 101.
28. Alizadeh, B.; Delnavaz, M.; Shakeri, A., Removal of Cd(II) and phenol using novel cross-linked magnetic EDTA/chitosan/TiO₂ nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*. **2018**, *181*, 675.
29. Upadhyaya, L.; Singh, J.; Agarwal, V.; Pandey, A. C.; Verma, S. P.; Das, P.; Tewari, R. P., Efficient water soluble nanostructured ZnO grafted O-carboxymethyl chitosan/curcumin-nanocomposite for cancer therapy. *Process Biochemistry*. **2015**, *50*, 678.
30. Lu, Z.; Gao, J.; He, Q.; Wu, J.; Liang, D.; Yang, H.; Chen, R., Enhanced antibacterial and wound healing activities of microporous chitosan-Ag/ZnO composite dressing. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, *156*, 460.
31. Youssef, A. M.; El-Sayed, S. M.; El-Sayed, H. S.; Salama, H. H.; Dufresne, A., Enhancement of Egyptian soft white cheese shelf life using a novel chitosan/carboxymethyl cellulose/zinc oxide bionanocomposite film. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, *151*, 9.
32. El-Mekawy, R.; Jassas, R., Recent trends in smart and flexible three-dimensional cross-linked polymers: Synthesis of chitosan-ZnO nanocomposite hydrogels for insulin drug delivery. *Med. Chem. Commun*. **2017**, *8*.
33. Feng, W.; Nie, W.; He, C.; Zhou, X.; Chen, L.; Qiu, K.; Wang, W.; Yin, Z., Effect of pH-Responsive Alginate/Chitosan Multilayers Coating on Delivery Efficiency, Cellular Uptake and Biodistribution of Mesoporous Silica Nanoparticles Based Nanocarriers. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2014**, *6*, 8447.
34. Zhao, H.; Xu, J.-H.; Wang, T.; Luo, G.-S., A novel microfluidic approach for preparing chitosan-silica core-shell hybrid microspheres with controlled structures and their catalytic performance. *Lab on a Chip*. **2014**, *14*, 1901.
35. Prabhakar, N.; Thakur, H.; Bharti, A.; Kaur, N., Chitosan-iron oxide nanocomposite based electrochemical aptasensor for determination of malathion. *Analytica Chimica Acta*. **2016**, *939*, 108.
36. Chaichi, M. J.; Ehsani, M., A novel glucose sensor based on immobilization of glucose oxidase on the chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles and the luminol-H₂O₂-gold nanoparticle chemiluminescence detection system. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2016**, *223*, 713.

37. Chen, G.; Liu, J.; Qi, Y.; Yao, J.; Yan, B., Biodiesel production using magnetic whole-cell biocatalysts by immobilization of *Pseudomonas mendocina* on Fe₃O₄-chitosan microspheres. *Biochemical Engineering Journal*. **2016**, *113*, 86.
38. Zhang, P.; Fang, X.; Yan, G.; Gao, M.; Zhang, X., Highly efficient enrichment of low-abundance intact proteins by core-shell structured Fe₃O₄-chitosan@graphene composites. *Talanta*. **2017**, *174*, 845.
39. Senthil Kumar, P.; Selvakumar, M.; Babu, S. G.; Jaganathan, S. K.; Karuthapandian, S.; Chattopadhyay, S., Novel CuO/chitosan nanocomposite thin film: facile hand-picking recoverable, efficient and reusable heterogeneous photocatalyst. *RSC Advances*. **2015**, *5*, 57493.
40. Nouri, A.; Yarak, M. T.; Ghorbanpour, M.; Agarwal, S.; Gupta, V. K., Enhanced Antibacterial effect of chitosan film using Montmorillonite/CuO nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2018**, *109*, 1219.
41. Chen, J.-Y.; Zhou, P.-J.; Li, J.-L.; Wang, Y., Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposites activated by visible light. *Carbohydrate Polymers*. **2008**, *72*, 128.
42. Salehi, R.; Arami, M.; Mahmoodi, N. M.; Bahrami, H.; Khorramfar, S., Novel biocompatible composite (Chitosan–zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2010**, *80*, 86.
43. Gouda, M.; Keshk, S. M. A. S., Evaluation of multifunctional properties of cotton fabric based on metal/chitosan film. *Carbohydrate Polymers*. **2010**, *80*, 504.
44. Magesan, P.; Sanuja, S.; Umopathy, M. J., Novel hybrid chitosan blended MoO₃–TiO₂ nanocomposite film: evaluation of its solar light photocatalytic and antibacterial activities. *RSC Advances*. **2015**, *5*, 42506.
45. Zha, J.; Roggendorf, H., Sol–gel science, the physics and chemistry of sol–gel processing. *Advanced Materials*. **1991**, *3*, 522.
46. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. **1988**, *18*, 259.
47. Thompson, C. V., Grain Growth in Thin Films. *Annual Review of Materials Science*. **1990**, *20*, 245.
48. Kato, K.; Mimura, K.-i.; Dang, F.; Imai, H.; Wada, S.; Osada, M.; Haneda, H.; Kuwabara, M., BaTiO₃ nanocube and assembly to ferroelectric supracrystals. *Journal of Materials Research*. **2013**, *28*, 2932.

49. Ayers, M. R.; Hunt, A. J., Synthesis and properties of chitosan–silica hybrid aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2001**, 285, 123.
50. Yang, D.; Li, J.; Jiang, Z.; Lu, L.; Chen, X., Chitosan/TiO₂ nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Science*. **2009**, 64, 3130.
51. Zhao, X.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, W.; Zhang, S.; Zhang, Q., Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 170, 381.
52. Bumgardner, J. D.; Wisler, R.; Elder, S. H.; Jouett, R.; Yang, Y.; Ong, J. L., Contact angle, protein adsorption and osteoblast precursor cell attachment to chitosan coatings bonded to titanium. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. **2003**, 14, 1401.
53. Yan, Y.; Hao, B.; Chen, G., Biomimetic synthesis of titania with chitosan-mediated phase transformation at room temperature. *Journal of Materials Chemistry*. **2011**, 21, 10755.
54. Kadib, A. E.; Molvinger, K.; Bousmina, M.; Brunel, D., Decoration of chitosan microspheres with inorganic oxide clusters: Rational design of hierarchically porous, stable and cooperative acid–base nanoreactors. *Journal of Catalysis*. **2010**, 273, 147.
55. Kamari, Y.; Ghiaci, M., Preparation and characterization of ibuprofen/modified chitosan/TiO₂ hybrid composite as a controlled drug-delivery system. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2016**, 234, 361.
56. Cui, H.-F.; Wu, W.-W.; Li, M.-M.; Song, X.; Lv, Y.; Zhang, T.-T., A highly stable acetylcholinesterase biosensor based on chitosan-TiO₂-graphene nanocomposites for detection of organophosphate pesticides. *Biosensors and Bioelectronics*. **2018**, 99, 223.
57. Farzana, M. H.; Meenakshi, S., Exploitation of zinc oxide impregnated chitosan beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye. *International Journal of Biological Macromolecules* **2015**, 72, 900-910.
58. Zhao, S.; You, B.; Jiang, L., Oriented Assembly of Zinc Oxide Mesocrystal in Chitosan and Applications for Glucose Biosensors. *Crystal Growth & Design* **2016**, 16 (6), 3359-3365.
59. Qu, Y.; Han, H.; Zheng, X.; Guo, Z.; Li, Y., Detection of surface pH of paper using a chitosan-modified silica fluorescent nanosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2014**, 195, 252.
60. Tian, R.; Qu, Y.; Zheng, X., Amplified Fluorescence Quenching of Lucigenin Self-Assembled inside Silica/Chitosan Nanoparticles by Cl⁻. *Analytical Chemistry*. **2014**, 86, 9114.

61. Wang, D.; Romer, F.; Connell, L.; Walter, C.; Saiz, E.; Yue, S.; Lee, P. D.; McPhail, D. S.; Hanna, J. V.; Jones, J. R., Highly flexible silica/chitosan hybrid scaffolds with oriented pores for tissue regeneration. *Journal of Materials Chemistry B* **2015**, *3* (38), 7560-7576
62. Lu, J.; Xu, K.; Yang, J.; Hao, Y.; Cheng, F., Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, *173*, 28.
63. Liu, S.; Kang, M.; Yan, F.; Peng, D.; Yang, Y.; He, L.; Wang, M.; Fang, S.; Zhang, Z., Electrochemical DNA Biosensor Based on Microspheres of Cuprous Oxide and Nano-chitosan for Hg(II) Detection. *Electrochimica Acta*. **2015**, *160*, 64.
64. Cao, C.; Xiao, L.; Chen, C.; Cao, Q., Magnetically separable Cu₂O/chitosan–Fe₃O₄ nanocomposites: Preparation, characterization and visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. **2015**, *333*, 110.
65. Wahid, F.; Wang, H.-S.; Lu, Y.-S.; Zhong, C.; Chu, L.-Q., Preparation, characterization and antibacterial applications of carboxymethyl chitosan/CuO nanocomposite hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2017**, *101*, 690.
66. Kadib, A. E.; Molvinger, K.; Cacciaguerra, T.; Bousmina, M.; Brunel, D., Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2011**, *142*, 301.
67. Sayilkan, F.; Emre, F., Characterization and photocatalytic properties of TiO₂/chitosan nanocomposites synthesized by hydrothermal process. *Turkish Journal of Chemistry*. **2016**, *40*, 28.
68. Bradshaw, D.; Claridge, J. B.; Cussen, E. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J., Design, Chirality, and Flexibility in Nanoporous Molecule-Based Materials. *Accounts of Chemical Research*. **2005**, *38*, 273.
69. Rosseinsky, M. J., Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2004**, *73*, 15.
70. Zhu, H.; Zhang, Q.; Zhu, S., Alginate Hydrogel: A Shapeable and Versatile Platform for in Situ Preparation of Metal–Organic Framework–Polymer Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2016**, *8*, 17395.
71. Millward, A. R.; Yaghi, O. M., Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, *127*, 17998.

72. Peng, Y.; Li, Y.; Ban, Y.; Jin, H.; Jiao, W.; Liu, X.; Yang, W., Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes. *Science*. **2014**, *346*, 1356.
73. Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Isley Iii, W. C.; Ghosh, P.; Liao, P.; Bury, W.; Wagner, G. W.; Hall, M. G.; DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Snurr, R. Q.; Cramer, C. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks. *Nature Materials*. **2015**, *14*, 512.
74. Rodenas, T.; van Dalen, M.; García-Pérez, E.; Serra-Crespo, P.; Zornoza, B.; Kapteijn, F.; Gascon, J., Visualizing MOF Mixed Matrix Membranes at the Nanoscale: Towards Structure-Performance Relationships in CO₂/CH₄ Separation Over NH₂-MIL-53(Al)@PI. *Advanced Functional Materials*. **2014**, *24*, 249.
75. Yang, T.; Xiao, Y.; Chung, T.-S., Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification. *Energy & Environmental Science*. **2011**, *4*, 4171.
76. Díaz, K.; López-González, M.; del Castillo, L. F.; Riande, E., Effect of zeolitic imidazolate frameworks on the gas transport performance of ZIF8-poly(1,4-phenylene ether-ether-sulfone) hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*. **2011**, *383*, 206.
77. Hao, L.; Li, P.; Yang, T.; Chung, T.-S., Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO₂ capture. *Journal of Membrane Science*. **2013**, *436*, 221.
78. Denny Jr., M. S.; Cohen, S. M., In Situ Modification of Metal–Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie International Edition*. **2015**, *54*, 9029.
79. El Hankari, S.; Bousmina, M.; El Kadib, A., Biopolymer@Metal-Organic Framework Hybrid Materials: A Critical Survey. *Progress in Materials Science*. **2019**, *106*, 100579.
80. Liu, L.; Ge, J.; Yang, L.-T.; Jiang, X.; Qiu, L.-G., Facile preparation of chitosan enwrapping Fe₃O₄ nanoparticles and MIL-101(Cr) magnetic composites for enhanced methyl orange adsorption. *Journal of Porous Materials*. **2016**, *23*, 1363-1372.
81. Kang, C.-H.; Lin, Y.-F.; Huang, Y.-S.; Tung, K.-L.; Chang, K.-S.; Chen, J.-T.; Hung, W.-S.; Lee, K.-R.; Lai, J.-Y., Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures. *Journal of Membrane Science*. **2013**, *438*, 105.
82. Li, Y.-S.; Liang, F.-Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W.-S.; Caro, J., Molecular Sieve Membrane: Supported Metal–Organic Framework with High Hydrogen Selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 548.

83. Han, Y.; Qi, P.; Li, S.; Feng, X.; Zhou, J.; Li, H.; Su, S.; Li, X.; Wang, B., A novel anode material derived from organic-coated ZIF-8 nanocomposites with high performance in lithium ion batteries. *Chemical Communications*. **2014**, *50*, 8057.
84. Wisser, D.; Wisser, F. M.; Raschke, S.; Klein, N.; Leistner, M.; Grothe, J.; Brunner, E.; Kaskel, S., Biological Chitin–MOF Composites with Hierarchical Pore Systems for Air-Filtration Applications. *Angewandte Chemie International Edition*. **2015**, *54*, 12588.
85. Zhou, S.; Zou, X.; Sun, F. X.; Zhang, F.; Fan, S.; Zhao, H.; Schiestel, T.; Zhu, G., Challenging fabrication of hollow ceramic fiber supported $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ membrane for hydrogen separation. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10322.
86. Yang, Y.; Wang, Q.; Qiu, W.; Guo, H.; Gao, F., Covalent Immobilization of $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ at Chitosan–Electroreduced Graphene Oxide Hybrid Film and Its Application for Simultaneous Detection of Dihydroxybenzene Isomers. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2016**, *120*, 9794.
87. Hidalgo, T.; Giménez-Marqués, M.; Bellido, E.; Avila, J.; Asensio, M. C.; Salles, F.; Lozano, M. V.; Guillevic, M.; Simón-Vázquez, R.; González-Fernández, A.; Serre, C.; Alonso, M. J.; Horcajada, P., Chitosan-coated mesoporous MIL-100(Fe) nanoparticles as improved bio-compatible oral nanocarriers. *Scientific Reports*. **2017**, *7*, 43099.
88. Ren, X.; Yang, C.; Zhang, L.; Li, S.; Shi, S.; Wang, R.; Zhang, X.; Yue, T.; Sun, J.; Wang, J., Copper metal–organic frameworks loaded on chitosan film for the efficient inhibition of bacteria and local infection therapy. *Nanoscale* **2019**, *11*, 11830.
89. Zhang, R.; Ji, S.; Wang, N.; Wang, L.; Zhang, G.; Li, J.-R., Coordination-Driven In Situ Self-Assembly Strategy for the Preparation of Metal–Organic Framework Hybrid Membranes. *Angewandte Chemie International Edition*. **2014**, *53*, 9775.
90. Zhang, Y.; Cai, J.; Zhang, D.; Ke, X.; Zhang, L., Shaping metal–organic framework materials with a honeycomb internal structure. *Chemical Communications*. **2018**, *54*, 3775.
91. Spjelkavik, A. I.; Aarti; Divekar, S.; Didriksen, T.; Blom, R., Forming MOFs into Spheres by Use of Molecular Gastronomy Methods. *Chemistry – A European Journal*. **2014**, *20*, 8973.
92. Wang, L.; Yang, H.; He, J.; Zhang, Y.; Yu, J.; Song, Y., Cu-Hemin Metal-Organic-Frameworks/Chitosan-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Peroxidase-Like Bioactivity for Electrochemical Sensing. *Electrochimica Acta*. **2016**, *213*, 691.
93. El Kadib, A., Chitosan as a Sustainable Organocatalyst: A Concise Overview. *ChemSusChem*. **2015**, *8*, 217.

94. Sevilla, M.; Fuertes, A. B., Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chemistry – A European Journal*. **2009**, *15*, 4195.
95. Wang, Q.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X., Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*. **2001**, *39*, 2211.
96. Shen, F.; Su, J.; Zhang, X.; Zhang, K.; Qi, X., Chitosan-derived carbonaceous material for highly efficient adsorption of chromium (VI) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2016**, *91*, 443.
97. Plumejeau, S.; Gilbert Alauzun, J.; Boury, B., Hybrid metal oxide@biopolymer materials precursors of metal oxides and metal oxide-carbon composites. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **2015**, *123*, 695.
98. Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Yvon, J., Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2007**, *80*, 151.
99. Hao, P.; Zhao, Z.; Leng, Y.; Tian, J.; Sang, Y.; Boughton, R. I.; Wong, C. P.; Liu, H.; Yang, B., Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors. *Nano Energy*. **2015**, *15*, 9.
100. Pulmejeau, S.; Alauzun, J. G.; Boury, B., Hybrid metal oxide@biopolymer materials precursors of metal oxides and metal oxide-carbon composites. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **2015**, *123*, 695.
101. Xu, X.; Liu, J.; Zhang, Q.; Wang, H., A facile approach to suppress the sulfation in lead acid batteries using N-doped carbon derived from chitosan. *Materials Letters*. **2019**, *247*, 29.
102. Verma, S.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S., Porous nitrogen-enriched carbonaceous material from marine waste: chitosan-derived carbon nitride catalyst for aerial oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-furandicarboxylic acid. *Scientific Reports*. **2017**, *7*, 13596.
103. Briscoe, J.; Marinovic, A.; Sevilla, M.; Dunn, S.; Titirici, M., Biomass-Derived Carbon Quantum Dot Sensitizers for Solid-State Nanostructured Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*. **2015**, *54*, 4463.
104. Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A., Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*. **2004**, *126*, 12736.
105. Sun, X.; Li, Y., Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*. **2004**, *43*, 597.

106. Wang, L.; Li, B.; Xu, F.; Shi, X.; Feng, D.; Wei, D.; Li, Y.; Feng, Y.; Wang, Y.; Jia, D.; Zhou, Y., High-yield synthesis of strong photoluminescent N-doped carbon nanodots derived from hydrosoluble chitosan for mercury ion sensing via smartphone APP. *Biosensors and Bioelectronics*. **2016**, *79*, 1.
107. Su, H.; Wang, J.; Yan, L., Homogeneously synchronous degradation of chitin into carbon dots and organic acids in aqueous solution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, *7*, 18476.
108. Baker, S. N.; Baker, G. A., Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*. **2010**, *49*, 6726.
109. Lin, M.; Zou, H. Y.; Yang, T.; Liu, Z. X.; Liu, H.; Huang, C. Z., An inner filter effect based sensor of tetracycline hydrochloride as developed by loading photoluminescent carbon nanodots in the electrospun nanofibers. *Nanoscale*. **2016**, *8*, 2999.
110. Pan, D.; Guo, L.; Zhang, J.; Xi, C.; Xue, Q.; Huang, H.; Li, J.; Zhang, Z.; Yu, W.; Chen, Z.; Li, Z.; Wu, M., Cutting sp²clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, *22*, 3314.
111. Lu, Q.; Deng, J.; Hou, Y.; Wang, H.; Li, H.; Zhang, Y.; Yao, S., Hydroxyl-rich C-dots synthesized by a one-pot method and their application in the preparation of noble metal nanoparticles. *Chemical Communications*. **2015**, *51*, 7164.
112. Li, L.-L.; Ji, J.; Fei, R.; Wang, C.-Z.; Lu, Q.; Zhang, J.-R.; Jiang, L.-P.; Zhu, J.-J., A Facile Microwave Avenue to Electrochemiluminescent Two-Color Graphene Quantum Dots. *Advanced Functional Materials*. **2012**, *22*, 2971.
113. Hutton, G. A. M.; Martindale, B. C. M.; Reisner, E., Carbon dots as photosensitisers for solar-driven catalysis. *Chemical Society Reviews*. **2017**, *46*, 6111.
114. Yang, Y.; Cui, J.; Zheng, M.; Hu, C.; Tan, S.; Xiao, Y.; Yang, Q.; Liu, Y., One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. *Chemical Communications*. **2012**, *48*, 380.
115. Chowdhury, D.; Gogoi, N.; Majumdar, G., Fluorescent carbon dots obtained from chitosan gel. *RSC Advances*. **2012**, *2*, 12156.
116. Shen, L.; Chen, M.; Hu, L.; Chen, X.; Wang, J., Growth and stabilization of silver nanoparticles on carbon dots and sensing application. *Langmuir*. 2013, *29*, 16135.
117. Choi, Y.; Ryu, G. H.; Min, S. H.; Lee, B. R.; Song, M. H.; Lee, Z.; Kim, B.-S., Interface-controlled synthesis of heterodimeric silver-carbon nanoparticles derived from polysaccharides. *ACS nano*. **2014**, *8*, 11377.

118. Song, J.; Zhao, L.; Wang, Y.; Xue, Y.; Deng, Y.; Zhao, X.; Li, Q., Carbon Quantum Dots Prepared with Chitosan for Synthesis of CQDs/AuNPs for Iodine Ions Detection. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. **2018**, 8, 1043.
119. Zhang, J.; Chen, Y.; Tan, J.; Sang, H.; Zhang, L.; Yue, D., The synthesis of rhodium/carbon dots nanoparticles and its hydrogenation application. *Applied Surface Science*. **2017**, 396, 1138.
120. Xu, M.; Zhao, J.; Shu, G.; Zheng, X.; Liu, Q.; Wang, Y.; Zeng, M., One-pot carbonization of chitosan/P₁₂₃/PdCl₂ blend hydrogel membranes to N-doped carbon supported Pd catalytic composites for Ullmann reactions. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2019**, 125, 213.
121. Advani, J. H.; Khan, N.-u. H.; Bajaj, H. C.; Biradar, A. V., Stabilization of palladium nanoparticles on chitosan derived N-doped carbon for hydrogenation of various functional groups. *Applied Surface Science*. **2019**, 487, 1307.
122. Alhokbany, N.; Ahama, T.; Ruksana; Naushad, M.; Alshehri, S. M., AgNPs embedded N-doped highly porous carbon derived from chitosan based hydrogel as catalysts for the reduction of 4-nitrophenol. *Composites Part B: Engineering*. **2019**, 173, 106950.
123. Liu, Q.; Duan, Y.; Zhao, Q.; Pan, F.; Zhang, B.; Zhang, J., Direct Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with High Surface Area and Excellent Oxygen Reduction Performance. *Langmuir*. **2014**, 30, 8238.
124. Wang, W.; Liu, S.; Liu, Y.; Jing, W.; Zhao, R.; Lei, Z., Phenolic resin/chitosan composite derived nitrogen-doped carbon as highly durable and anti-poisoning electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2017**, 42, 26704.
125. Duan, J.; Deng, S.; Wu, W.; Li, X.; Fu, H.; Huang, Y.; Luo, W., Chitosan Derived Carbon Matrix Encapsulated CuP₂ Nanoparticles for Sodium-Ion Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2019**, 11, 12415.
126. Wang, X.; Tian, J.; Cheng, X.; Na, R.; Wang, D.; Shan, Z., Chitosan-Induced Synthesis of Hierarchical Flower Ridge-like MoS₂/N-Doped Carbon Composites with Enhanced Lithium Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2018**, 10, 35953.
127. Xie, S.; Huang, S.; Wei, W.; Yang, X.; Liu, Y.; Lu, X.; Tong, Y., Chitosan Waste-Derived Co and N Co-doped Carbon Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem*. **2015**, 2, 1806.
128. Hu, X.; Chen, Y.; Zhang, M.; Fu, G.; Sun, D.; Lee, J.-M.; Tang, Y., Alveolate porous carbon aerogels supported Co₉S₈ derived from a novel hybrid hydrogel for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Carbon*. **2019**, 144, 557.

129. Li, Z.; Yang, L.; Cao, H.; Chang, Y.; Tang, K.; Cao, Z.; Chang, J.; Cao, Y.; Wang, W.; Gao, M.; Liu, C.; Liu, D.; Zhao, H.; Zhang, Y.; Li, M., Carbon materials derived from chitosan/cellulose cryogel-supported zeolite imidazole frameworks for potential supercapacitor application. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, *175*, 223.
130. Guo, L.; Ding, Y.; Qin, C.; Song, W.; Sun, S.; Fang, K.; Li, W.; Du, J.; Wang, F., Anchoring Mn₃O₄ nanoparticles onto nitrogen-doped porous carbon spheres derived from carboxymethyl chitosan as superior anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. **2018**, *735*, 209.
131. Zhang, H.; Yan, X.; Huang, Y.; Zhang, M.; Tang, Y.; Sun, D.; Xu, L.; Wei, S., Cyanogel-derived N-doped C nanosheets immobilizing Pd-P nanoparticles: One-pot synthesis and enhanced hydrogenation catalytic performance. *Applied Surface Science*. **2016**, *396*, 812.
132. Sun, L.; Fu, Y.; Tian, C.; Yang, Y.; Wang, L.; Yin, J.; Ma, J.; Wang, R.; Fu, H., Isolated Boron and Nitrogen Sites on Porous Graphitic Carbon Synthesized from Nitrogen-Containing Chitosan for Supercapacitors. *ChemSusChem*. **2014**, *7*, 1637.
133. Shijina, K.; Illathvalappil, R.; Kurungot, S.; Nair, B. N.; Mohamed, A. P.; Yamaguchi, T.; Anilkumar, G. M.; Hareesh, U. S.; Sailaja, G. S., Chitosan Intercalated Metal Organic Gel as a Green Precursor of Fe Entrenched and Fe Distributed N-Doped Mesoporous Graphitic Carbon for Oxygen Reduction Reaction. *ChemistrySelect*. **2017**, *2*, 8762.
134. Shi, H.; Fang, Z.; Zhang, X.; Li, F.; Tang, Y.; Zhou, Y.; Wu, P.; Yu, G., Double-Network Nanostructured Hydrogel-Derived Ultrafine Sn–Fe Alloy in Three-Dimensional Carbon Framework for Enhanced Lithium Storage. *Nano Letters*. **2018**, *18*, 3193-3198.
135. Ma, Z.; Xu, L.; Liu, L.; Wang, L.; Zhang, X.; Kong, A., Bio-inspired chitosan-heme-vitamin B12-derived Fe–Co bimetallic-doped mesoporous carbons for efficiently electroactivating oxygen. *Dalton Transactions*. **2019**, *48*, 2338.
136. Zhang, Y.; Cao, P.; Zhang, H.-Y.; Yin, G.; Zhao, J., Cobalt nanoparticles anchoring on nitrogen doped carbon with excellent performances for transfer hydrogenation of nitrocompounds to primary amines and N-substituted formamides with formic acid. *Catalysis Communications*. **2019**, *129*, 105747.
137. Verma, S.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S., Visible light-mediated and water-assisted selective hydrodeoxygenation of lignin-derived guaiacol to cyclohexanol. *Green Chemistry*. **2019**, *21*, 1253.
138. Jiang, A.; Zhang, B.; Xue, Y.; Cheng, Y.; Li, Z.; Hao, J., Pt electrocatalyst supported on metal ion-templated hierarchical porous nitrogen-doped carbon from chitosan for methanol electrooxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2017**, *248*, 99.

Chapitre II :
Préparation de matériaux hybrides de chitosane - oxyde
métallique simple, binaire et ternaire

Ce chapitre a pour objectif de présenter la préparation des films hybrides, leur transformation, et leur mise en œuvre pour des applications biologiques. La première partie de ce chapitre est consacrée à un petit rappel bibliographique sur les méthodes de synthèse des films, avant d'aborder la méthode de préparation étudiée, plus simple et versatile que celles précédemment décrites. La deuxième partie du chapitre décrit la caractérisation des nouveaux films avant et après les différentes étapes de traitement thermique et de dissolution ainsi que les résultats des tests biologiques. Les techniques de caractérisations incluant les équipements utilisés et leurs conditions d'utilisation sont présentées dans l'Annexe II-1.

II-1 Rappels bibliographiques sur les films

Les matériaux hybrides obtenus sous forme de films nano-structurés sont particulièrement intéressants pour des applications en tant que membranes, pansements, revêtements surfaciques, ou comme précurseurs pour la préparation de films à base de carbone ou de composites de carbone et nanoparticules métallique et/ou d'oxyde métallique. Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné.^{1,2} Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Toutes les méthodes de synthèse nécessitent de disposer d'appareils adéquats pour la synthèse. Les méthodes présentées ci-après sont les plus utilisées.

Enduction centrifuge ou dépôt à la tournette, communément appelé « spin-coating ». Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution en excès sur un substrat.³ Elle est facile à mettre en œuvre, avec des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm². Les étapes de dépôt d'une couche mince par cette méthode sont schématisées sur la Figure II-1. L'épaisseur de dépôt est ajustée par le contrôle de la vitesse de rotation du spin-coater, de la viscosité et de la concentration de la solution utilisée pour le dépôt.

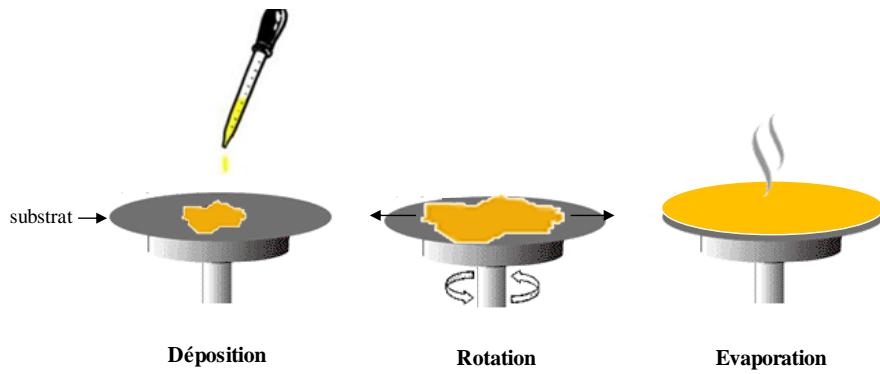


Figure II-1. Représentation schématique de la technique de dépôt à la tournette.

Enduction par trempage, connue sous le nom de dip coating. Cette approche consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière sur un objet. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux (Figure II-2).⁴

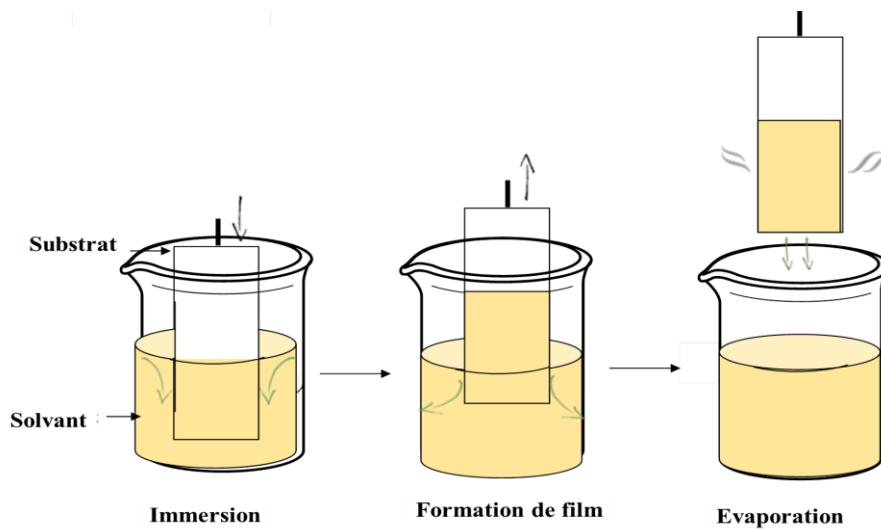


Figure II-2. Représentation schématique de la technique d'enduction par trempage .

Les facteurs permettant de contrôler le dépôt sont:

- La viscosité de la solution (et sa concentration);
- La vitesse (contrôlée) à laquelle le substrat est remonté;
- La température et l'humidité à l'intérieur de l'enceinte;

Cette approche a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et d'être peu onéreuse. Cependant, la faisabilité des expériences se heurte à un problème majeur qui réside dans l'incompatibilité des synthèses avec la mise en œuvre souhaitée et par les contraintes imposées par le support. Par exemple, s'il est possible de contrôler la formation de nanostructures dans un environnement isotrope et homogène, la maîtrise de telles synthèses devient difficilement réalisable avec un substrat imposant une direction et donc une orientation préférentielle. Il est également intéressant de mentionner les limitations avérées en termes de cinétique de polymérisation, ce qui empêche l'extension de ces synthèses à une large gamme d'oxydes et nécessite souvent des optimisations au cas par cas. Un autre paramètre est la contradiction imposée par le protocole expérimental lui-même : la solution à déposer doit initialement adhérer fortement au substrat pour assurer le dépôt et la formation ultérieure du matériau. Le matériau doit ensuite présenter une adhésion plus faible pour qu'il soit découpé tout en évitant sa destruction partielle ou intégrale.⁵ Comme dernier problème identifié, il est difficile de contrôler la synthèse de composés binaires ou ternaires, pour lesquels les éléments présentent des vitesses de polymérisation différentes.⁶ Ceci conduit à des séparations de phase et à des nucléations hétérogènes. Alternativement, l'utilisation de polymères à base de polysaccharide ayant des propriétés auto-structurantes mais aussi filmogéniques pourrait être exploitée pour obtenir des films contenant des clusters d'oxydes inorganiques.

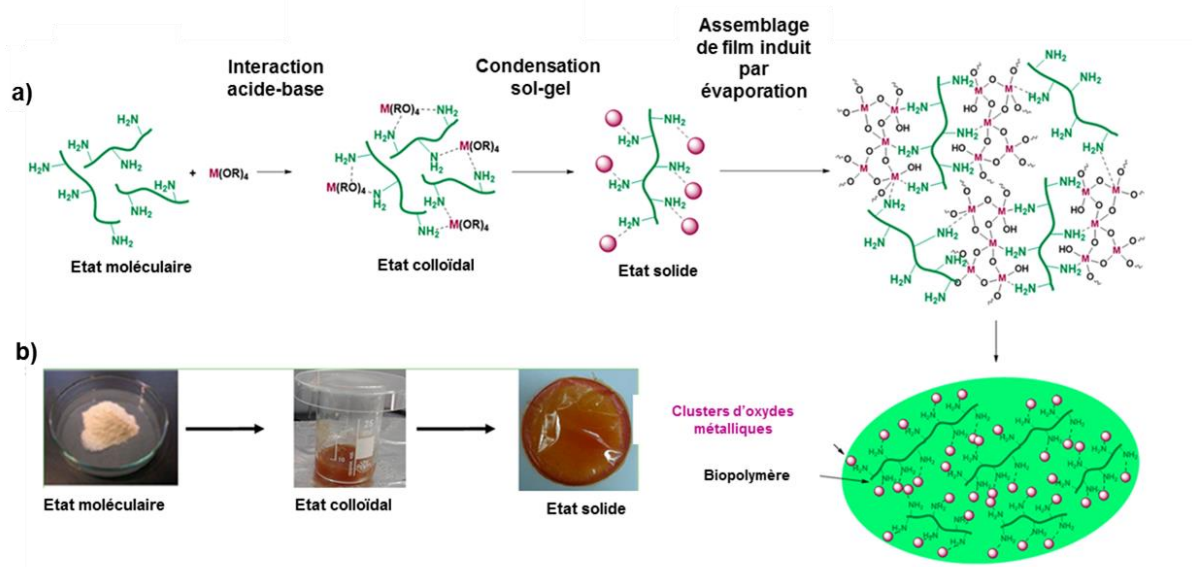


Figure II-3. Schéma des étapes permettant la synthèse des films de chitosane, incorporant des amas de clusters d'oxyde métallique. (a) Mécanisme possible illustrant l'interaction moléculaire produite entre les précurseurs de départ pour fournir des clusters discrets à l'intérieur du film. (b) Transition de la

poudre de chitosane à la solution colloïdale vers des films flexibles illustrée par des photos numériques.

Notre procédé de synthèse est ainsi simple, versatile et écologique (Figure II-3). Il couple la chimie supramoléculaire des polysaccharides avec la polymérisation par procédé sol-gel, et permet d'accéder après évaporation de ces suspensions, à des films monodimensionnels, homogènes et transparents. Cette méthode consiste à faire croître les oxydes métalliques cibles dans une solution colloïdale contenant le polymère à base de polysaccharide. L'évaporation des solvants génère un gradient de concentration qui permet de densifier le réseau inorganique et donc, d'accéder à des phases alternées compactes.

II-2 Préparation des films fonctionnalisés

II-2-1 Synthèse des films hybrides nanostructurés

II-2-1-1 Films de type chitosane-oxyde métallique

II-2-1-1-1 Précurseurs utilisés

Diisopropoxyde bis(acétylacétonate) de titane (IV), acétylacétonate de vanadium (III), acétylacétonate de fer (III), acétate de zinc, isopropoxyde d'étain (IV), éthoxyde de germanium (IV), butoxyde de zirconium (IV), éthanol absolu et acide acétique (99%) proviennent de Sigma Aldrich. Le chitosane de faible poids moléculaire (50 000 - 190 000 Da) et de degré de désacétylation de 85% a été obtenu auprès de Sigma Aldrich et est utilisé sans purification supplémentaire.

II-2-1-1-2 Techniques de caractérisation

Les analyses infrarouges (ATR FTIR) ont été réalisées avec un spectromètre PerkinElmer Spectrum 100FT-IR sur des échantillons purs. Les analyses de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) ont été enregistrés sur un système de type D8 Advance Bruker AXS (Cu K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en géométrie Bragg - Brentano, $\theta/2\theta$ mode. Le programme d'analyse est : pas de $0,02^\circ/\text{sec}$ sur la plage 2θ de $0,3^\circ$ à 5° pour les analyses aux bas angles et de 5° à 80° pour les analyses aux larges angles. Les spectres UV-Vis ont été mesurés dans la plage de longueur d'onde de 200 nm à 800 nm en utilisant un spectromètre PerkinElmer Lambda 40 équipé d'une sphère d'intégration (Lapshere, North Sutton, NH). Les images de microscopie

électronique à balayage (MEB) ont été obtenues à l'aide d'un système de type JEOL JSM 6700F. Les images de microscopie électronique à transmission (TEM) ont été obtenues sur un système JEOL JEM 2010 avec une tension d'activation de 200 kV. Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été obtenues avec un analyseur de type Q500. Le programme d'analyse généralement appliqué était : $T = 25-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; vitesse de chauffage = $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; débit total = $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un système Raman SENTERRA (Bruker) équipé d'un laser à 785 nm, d'un temps d'intégration de 20 s, et d'une puissance laser de 10 mW à la source. Les plages d'analyses étaient 200 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} . Des mesures de diffusion de la lumière (DLS) ont été réalisées sur un système Malvern 4800 Autosizer (Malvern Instruments, U.K.) équipé d'un Laser de 50 mW fonctionnant à 532 nm. Les intensités diffusées statiques ont été corrigées et normalisées (toluène).

II-2-1-1-3 Méthode et conditions de synthèse.

a- Synthèse de films incorporant des oxydes métalliques simples

0,05 g de chitosane a été dissous dans 4 mL d'acide acétique aqueux (1 % v/v). Une solution alcoolique des précurseurs d'alcoolates métalliques avec différents rapports molaires $\text{NH}_2:\text{M}$ (1:1; 2:1; 4:1; 1:2; 1:4) a été ajoutée et le mélange a été agité pendant 1 h à température ambiante pour obtenir une dispersion homogène. La solution obtenue a été placée dans une boîte de pétri et exposée à l'air pendant 24 h pour permettre l'évaporation du solvant.

b- Synthèse de films contenant des oxydes métalliques binaires et ternaires

Un mélange d'alcoolate tel que $(\text{M}(\text{OR})_x, \text{M} = \text{Ti, Si, Zr, V})$ avec un rapport molaire de 1:1 pour l'oxyde binaire ou 1:1:1 pour l'oxyde ternaire, a été dissous dans l'éthanol pour homogénéiser la solution. Ce mélange est ensuite ajouté à une solution préparée de chitosane (0,05 g, 0,29 mmol) solubilisée dans de l'eau acidifiée. L'ensemble est maintenu sous agitation pour obtenir une solution homogène. Le mélange a été placé dans une boîte de pétri, et exposé à l'air pendant 24 h pour permettre l'évaporation du solvant.

Tableau II-1. Combinaisons permettant d'accéder aux films transparents et flexibles de type polysaccharide-oxydes métalliques.













Précurseur métallique	Rapport molaire NH_2 :précurseur métallique	Résultat	Photos
$\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$	1 :1	Film blanc légèrement jaune, homogène et flexible	
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	1 :1	Film transparent, homogène et flexible	
$\text{V}(\text{O})(\text{OiPr})_3$	1 :1	Film jaune, transparent et flexible	
$\text{Sn}(\text{OiPr})_4$	1 :1	Film incolore, homogène, transparent et flexible	
$\text{Ge}(\text{OEt})_4$	1 :1	Film blanc, homogène, flexible mais peu transparent	
$\text{Zn}(\text{Ac})_2$	2 :1	Film incolore, homogène, transparent et flexible	
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	2 :1	Film rouille, transparent, et flexible	
$\text{Al}(\text{OiPr})_3$	1 :1	Film transparent, homogène et flexible	

Tableau II-1. Suite

Précurseur métallique	Rapport molaire NH ₂ :précurseur métallique	Résultat	Photos
Zr(OiPr) ₄	1 : 1	Film légèrement laiteux et homogène	
[Ba(OiPr) ₂] [Ti(OiPr) ₂ (acac) ₂]	1:1:1	Film jaune-orange, homogène, transparent et flexible	
[Zr(OiPr) ₄] [Si(OEt) ₄]	1:1:1	Film laiteux, opaque, homogène et flexible	
[Ti(OiPr) ₂ (acac) ₂] [Si(OEt) ₄] [V(acac) ₃]	2:1:1:1	Film vert-olive, homogène et flexible	

acac = acétylacétonate (C₅H₇O₂). iPr = isopropyl (CH(CH₃)₂). Ac = acetate (CH₃CO₂).

II-2-2 Caractérisation structurale des films

Contrairement aux alcoolates de silicium qui nécessitent l'utilisation d'un catalyseur acide ou basique pour accélérer l'hydrolyse et la condensation pour fournir un réseau silicique, les alcoolates de métaux de transition se condensent instantanément au contact d'une solution aqueuse pour former un oxyde métallique solide sans ajout de catalyseur.⁷ Cela rend le contrôle de la polymérisation des alcoolates métalliques non silicique très difficile.⁸

En effet, la clé d'une association réussie entre le chitosane et les alcoolates métalliques réside dans le ralentissement de la polymérisation de l'alcoolate métallique dans les conditions aqueuses acides qui sont nécessaires pour solubiliser le chitosane.⁹ Nous avons constaté que le diisopropoxyde-bis-(acétylacétonate) de titane [Ti(OiPr)₂(acac)₂] connu pour sa réactivité modérée, fournit une solution colloïdale jaune et stable lorsqu'il est introduit dans une solution aqueuse de chitosane. L'évaporation du mélange éthanol-eau donne des films flexibles, transparents, homogènes, ne montrant pas de fissure (Tableau II-1). Par contre, l'utilisation du tétraisopropoxyde de titane (Ti(OR)₄) en présence du chitosane conduit à une polymérisation rapide rendant la solution hétérogène formée difficilement configurable sous forme de films transparents.¹⁰

Le spectre infrarouge de CS-TiO₂-f révèle des signaux typiques du chitosane. Ceux caractéristiques de M-O-M qui apparaissent généralement en dessous de 1000 cm⁻¹ ne sont pas très intenses dans le cas du Ti-O-Ti par rapport aux autres oxydes métalliques avec l'apparition d'un petit épaulement à 1601 cm⁻¹ assigné aux acétylacétonates résiduels non-condensés (Figure II-4-a).^{11,12} Deux vibrations très caractéristiques sont observées à 1542 cm⁻¹ et 1643 cm⁻¹ correspondant, respectivement, au mode de cisaillement de l'amine primaire NH₂ et à l'élongation de l'acétamide NH(C=O)CH₃ (les unités glucosamine et N-acétylglucosamine dans le chitosane).¹²⁻¹⁶ Ces sites réactifs et hautement coordonnés sont légèrement décalés dans CS-TiO₂-f par rapport à leurs valeurs dans les films de chitosane non modifiés (1548 cm⁻¹ et 1634 cm⁻¹ pour les unités de glucosamine et N-acétylglucosamine). Ces valeurs se sont avérées dépendantes du rapport CS:Ti, ce qui reflète l'interaction qui se produit entre les deux phases.¹²⁻¹⁴ L'homogénéité à l'échelle microscopique a été mise en évidence par des analyses MEB où aucune agrégation, séparation de phase ou zones distinctives n'ont été détectées (Figure II-4-d). Les analyses EDX confirment l'incorporation du titane dans le film formé (un signal typique de titane a été observé à 4,5 keV) (Figure II-4-e). La spectroscopie UV-visible de CS-TiO₂-f montre l'apparition d'une bande d'absorption à 310 nm, qui n'apparaît pas sur le spectre UV-visible de films de chitosane (CS-f) non modifiés (Figure II-4-b). La nouvelle bande est attribuée aux petits amas d'oxyde de titane, coordonnées aux fragments acétylacétonate persistant à l'hydrolyse.¹² L'allure étroite de la bande rappelle les résultats obtenus sur des sites bien isolés de titane,¹⁷ ce qui confirme la petite taille et la parfaite dispersion des clusters d'oxyde de titane au sein des films de chitosane. L'augmentation du rapport molaire de l'alcoolate de titane par rapport au NH₂ du chitosane conduit également à des films de bonne qualité jusqu'à un rapport molaire NH₂:Ti de 1:4, où le film devient raide et craquelé. Il est cependant intéressant de noter que la quantité incorporée est très élevée par rapport aux films décrits dans la littérature.

Une grande stabilité thermique a été observée pour le CS-TiO₂-f par rapport au CS-f en raison de l'incorporation de l'oxyde métallique dans le bioplastique. Une augmentation significative du T₅₀ (température de décomposition de 50% en poids) a été observée, de 341 °C pour le CS-f à 443 °C pour le CS-TiO₂-f ($\Delta T \sim 100$ °C). En outre, jusqu'à 28% en poids de résidu d'oxyde inorganique reste à 900 °C, après dégradation complète des films de polysaccharide (figure II-4-c).

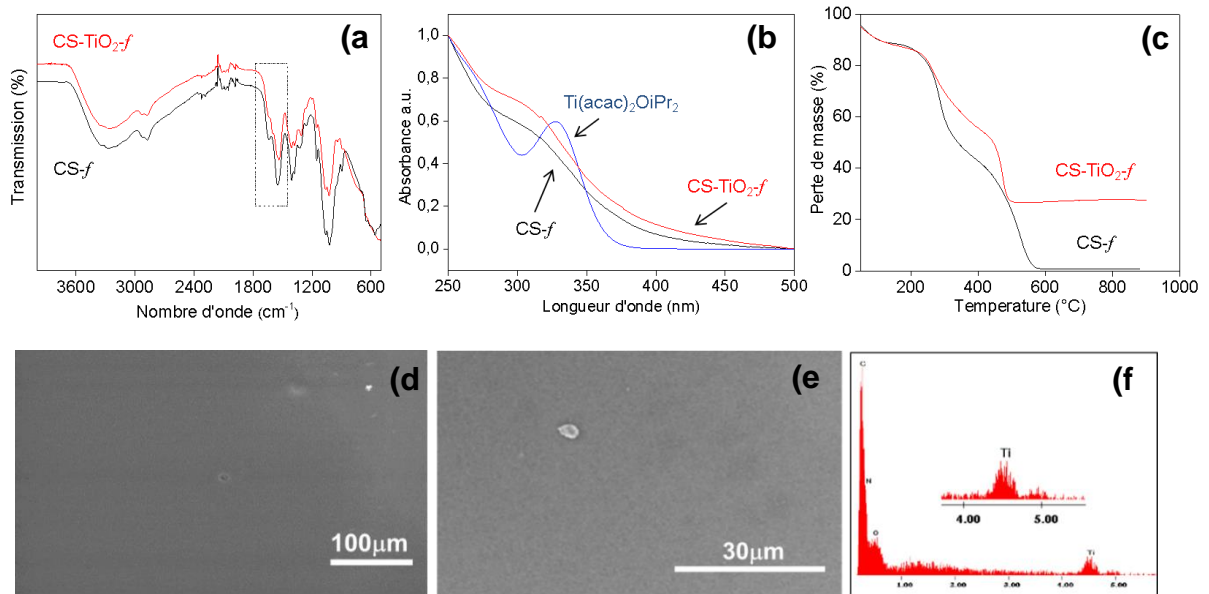


Figure II-4. Caractérisation de CS-TiO₂-f. (a) spectre infrarouge de CS-TiO₂-f; (b) spectroscopie UV-visible de CS-TiO₂-f; (c) analyse thermogravimétrique de CS-TiO₂-f comparé au CS-f; (d,e) microscopie électronique à balayage révélant une surface lisse sans agrégats visibles ; (f) analyse EDX montrant la présence du Ti au sein du film.

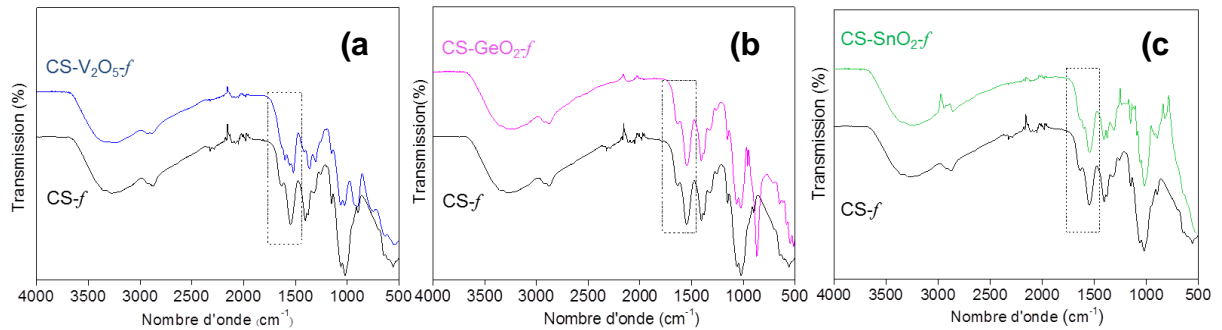


Figure II-5. Spectres infrarouge de CS-V₂O₅-f (a), CS-GeO₂-f (b) et CS-SnO₂-f (c)

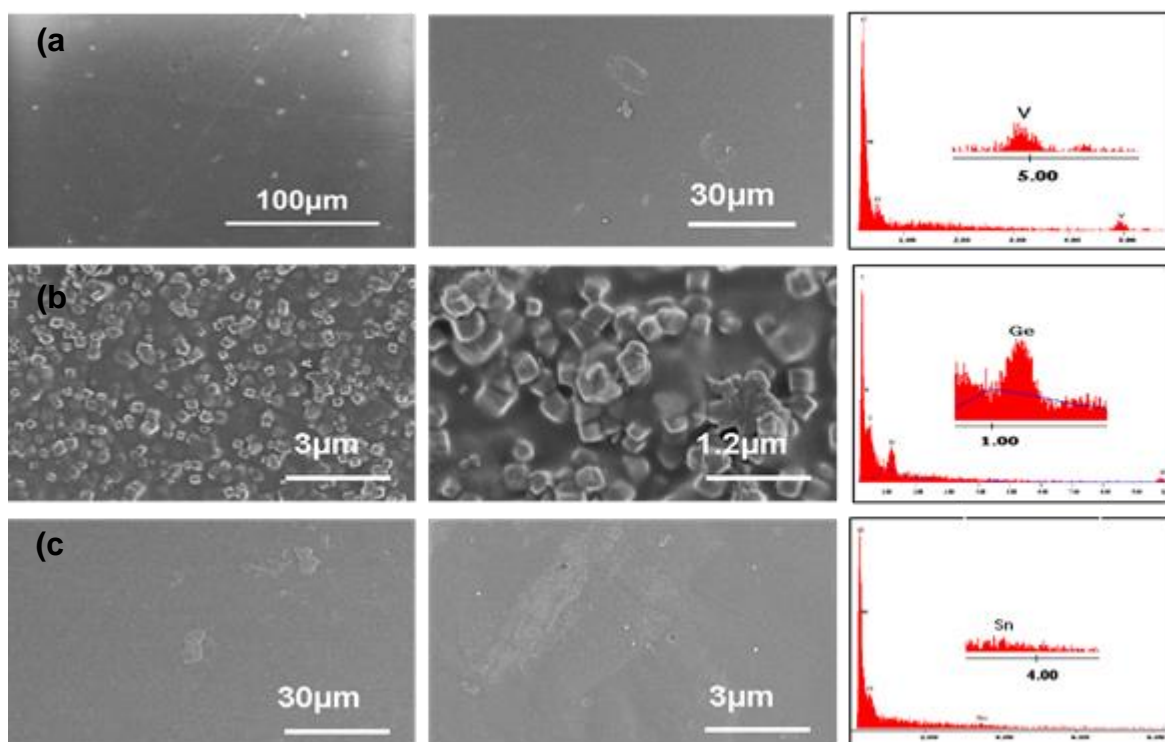


Figure II-6. Images MEB et analyse EDX de CS-V₂O₅-f (a), CS-GeO₂-f (b) et CS-SnO₂-f (c)

La synthèse a été généralisée avec succès à une large gamme de précurseurs d'alcoolates métalliques incluant Fe(acac)₃, V(acac)₃, Zn(OAc)₂, Sn(OiPr)₄, Zr(OnBu)₄ et Ge(OEt)₄. La spectroscopie infrarouge corrobore l'interaction des unités de glucosamine et acétylglucosamine avec les phases minérales d'oxyde métallique, et ceci par le décalage de la valeur de leurs bandes comparé aux bandes révélées par des films de chitosane non modifié. Un déplacement des groupements NH₂ et NHCOCH₃ a été observé dans CS-V₂O₅-f ($\Delta\nu$ (NH₂) = 24 cm⁻¹, $\Delta\nu$ (NHCOCH₃) = 33 cm⁻¹) par rapport au décalage constaté dans CS-GeO₂-f ($\Delta\nu$ (NH₂) = 3 cm⁻¹; ($\Delta\nu$ (NHCOCH₃) = 4 cm⁻¹). En effet, l'interaction des unités amine et glucosamine avec les clusters d'oxydes métalliques ne dépend pas seulement de la taille, mais aussi de l'acidité de Lewis du centre métallique. Un caractère acide de Lewis prononcé (par exemple, Ti, Sn, V, Zr)¹⁸ augmente la donation du doublet électronique des amines vers l'orbitale vacante du centre métallique (NH₂ → M).^{12,14} Les signaux caractéristiques aux liaisons M-O-M pontées apparaissent à basses fréquences, confirmant également l'incorporation des oxydes métalliques dans les films. En effet, dans CS-V₂O₅-f, les vibrations ν (V=O) et ν (V-O-V) apparaissent à 917 et 757 cm⁻¹. Dans CS-Fe₂O₃-f, un nouveau signal a été observé à 525 cm⁻¹, caractéristique de la vibration ν (Fe-O). Un signal intense a été

observé à 872 cm^{-1} dans $\text{CS-GeO}_2\text{-f}$ (vibration de la liaison Ge-O). Les bandes de vibrations de Sn-O-Sn et Sn-OH ont été identifiées respectivement à 939 et 823 cm^{-1} , dans $\text{CS-SnO}_2\text{-f}$ (Figure II-5-(a-c)). La spectroscopie RAMAN révèle également des signatures typiques du réseau inorganique formé in situ. Dans $\text{CS-V}_2\text{O}_5\text{-f}$, V=O et V-O-V sont observés à 995 et 282 cm^{-1} (Annexe II-2-a). Dans $\text{CS-SnO}_2\text{-f}$, trois signaux caractéristiques de l'oxyde d'étain sont observés à 482 , 653 et 811 cm^{-1} (Annexe II-2-b). Les clichés MEB (Figure II-6-(a-c)) révèlent la présence d'un réseau homogène d'objets réguliers, témoignant ainsi de la capacité du chitosane à structurer la phase minérale tout en la confinant sous forme de film régulier et transparent.

Toutefois, $\text{CS-GeO}_2\text{-f}$ présente des caractéristiques distinctes en termes de cristallinité, comme le montre les résultats obtenus par DRX, MEB et RAMAN. Des nano-cubes homogènes d'oxyde de germanium ont pu croître dans le film de chitosane. L'analyse par diffraction des rayons X révèle des réflexions typiques de la structure GeO_2 trigonale de type α -quartz avec une symétrie hexagonale P_{3221} . Une taille moyenne de cristallites d'environ 50 nm est calculée par l'équation de Scherrer (Figure II-7-a).¹⁹ Le signal en spectroscopie RAMAN corrobore la formation de $\alpha\text{-GeO}_2$ (Figure II-7-b) : signaux de la phase cristalline $\alpha\text{-GeO}_2$ sont observés à 448 , 932 , 309 , 172 et 128 cm^{-1} .²⁰

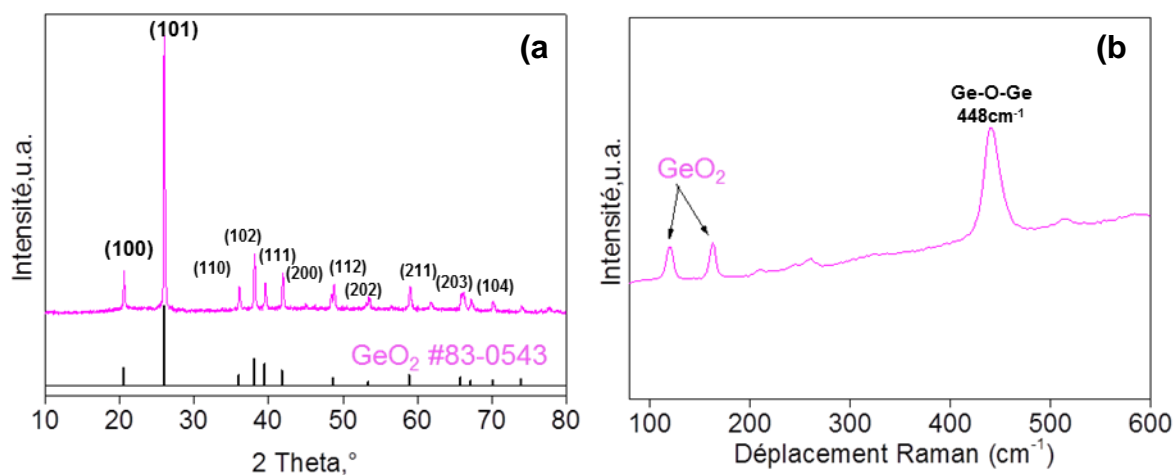


Figure II-7. Caractérisation de l'échantillon CS-GeO_2 . (a) DRX ; (b) spectre RAMAN

Nous avons ensuite poursuivi notre étude en assemblant des structures plus complexes d'oxydes mixtes binaires et ternaires. Des films homogènes ont été également obtenus, illustrant bien la versatilité de la méthode de synthèse. Il est important de mentionner la

difficulté de préparer des oxydes métalliques mixtes en raison de la différence des vitesses de polymérisation des précurseurs initiaux, ce qui souvent induit une séparation de phase et une distribution hétérogène des éléments à l'échelle nanométrique.²¹ par exemple, les oxydes mixtes de silice - dioxyde de titane et de silice - zirconium ont été uniformément préparés en utilisant des précurseurs de siloxane modifiés, des ligands chélatants de type acétylacétonate, phosphonate, acide carboxylique ou même par voie sol-gel non hydrolytique pour ralentir la polymérisation de l'alcoolate métallique par rapport à son analogue silicique.^{22,23}

Dans notre cas, le chitosane constitue un outil très efficace pour contrôler la polymérisation par voie sol-gel des oxydes mixtes à l'intérieur de la matrice carbonée. La visualisation de la texture du film par MEB montre une incorporation discrète de - (Si-O-Ti)_n-, - (Si-O-Zr)_n-, BaTiO₃ et même - (Si-O-Ti-O-V)_n- dans le réseau polysaccharidique sans agrégation ou séparation de phase (Tableau II-1, Figure II-8-(d-f)). La cartographie de distribution réalisée par analyse EDX montre également une répartition homogène des éléments à l'intérieur des films. La formation des réseaux d'oxydes mixtes a été confirmée par analyse infrarouge. Le spectre obtenu pour CS-(Si-O-Ti)_n-f montre des bandes à 898, 934 et 1018 cm⁻¹ attribués respectivement à $\nu(\text{Ti-O-Ti})$, $\nu(\text{Si-O-Ti})$ et $\nu(\text{Si-O-Si})$. Le spectre de CS-(Si-O-Ti-O-V)_n-f montre des pics à 656 cm⁻¹, 923 cm⁻¹ et 1018 cm⁻¹ attribués respectivement aux vibrations (V-O-V), (Si-O-Ti) et (Si-O-Si) (Figure II-7-(a-c)).

Le grand mérite de l'approche par rapport à la préparation classique de films à partir d'oxydes préformés réside dans : (i) la maîtrise de la distribution des oxydes métalliques dans les films ; (ii) la possibilité d'atteindre des teneurs élevées en oxyde, (iii) la possibilité d'incorporer des oxydes binaires et ternaires, (iv) la compatibilité de l'approche avec une large gamme de précurseurs.

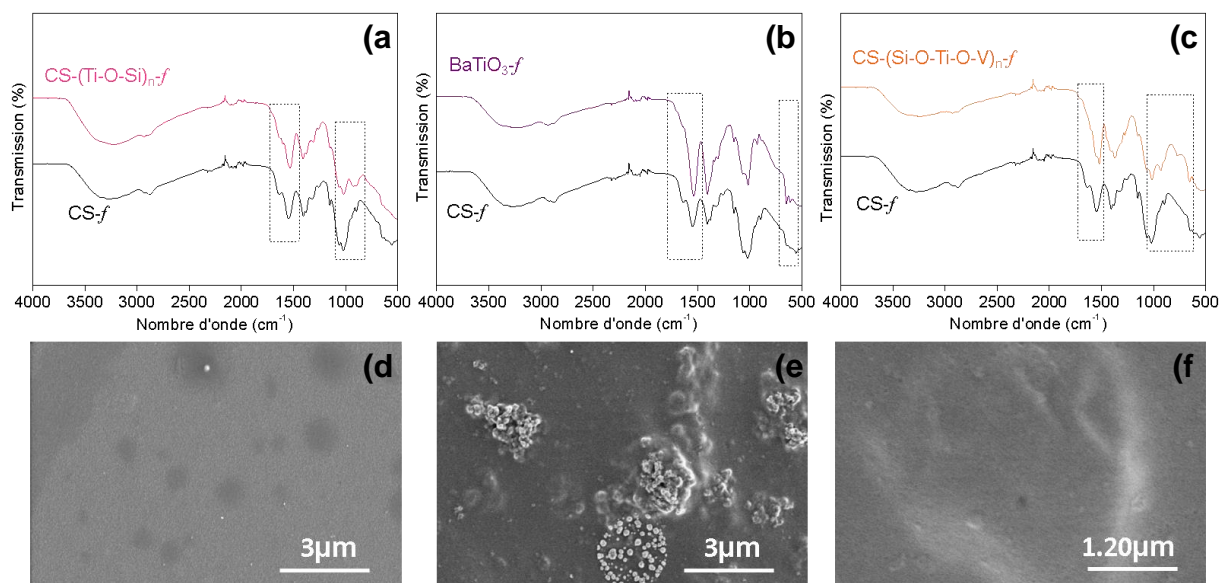


Figure II-8. Spectres infrarouge de CS-(Si-O-Ti)_n-f (a), CS-BaTiO₃-f (b) et CS-(Si-O-Ti-O-V)_n-f (c); Images MEB de CS-(Si-O-Ti)_n-f (d), CS-BaTiO₃-f (e) et CS-(Si-O-Ti-O-V)_n-f (f).

Ayant réussi à façonner une grande diversité de matériaux fonctionnels en tant que bioplastiques souples, nous nous sommes intéressés à leur transformation et à leur utilisation. Dans ce qui suit, nous avons exploré leur stabilité thermique, leur dissolution par démantèlement du réseau et enfin, leur activité antibactérienne.

II-3 Stabilité des films modifiés

II-3-1 Traitement thermique

Les films CS-MO_x-f obtenus (M = Ti, Fe, Sn et Zn) ont été soumis à des traitements thermiques à 150 °C pendant 48 h. Les polysaccharides sont connus pour leur capacité à stocker l'eau grâce aux multiples possibilités d'engager des liaisons hydrogènes, ce qui en fait de vrais réservoirs d'eau. Cependant, cette hydratation excessive limite la stabilité des matériaux qui en découle surtout sur le long terme. Nous avons ainsi étudié l'évolution de nos matériaux après traitement thermique à 150 °C pendant 48 heures (Figure II-9). L'analyse infrarouge FTIR confirme qu'il est possible d'éliminer une fraction importante d'eau stockée (diminution de la bande d'absorption à 3200-3600 cm⁻¹, Figure II-10-c pour l'échantillon CS-TiO₂-f). De plus, une importante densification des amas d'oxydes métalliques se produit suite à l'élimination des acétylacétonates et/ou alcoolates résiduels et leur conversion en M-(OH)_n ou M-O-M. A ce stade, le corps du film est conservé mais il devient moins transparent et

s'assombrit légèrement (Figure II-9). Une augmentation significative de la bande de vibration du NHCOCH_3 ($\sim 1644 \text{ cm}^{-1}$) au détriment du signal à $\sim 1536 \text{ cm}^{-1}$ (attribuable aux vibrations de NH_2) a également été constatée (Figure II-9-c). Cette augmentation suggère une transformation chimique des groupements amine en acétylamide en présence d'acide acétique résiduel. L'apparition, lors de l'analyse FTIR de l'échantillon CS-*f*, d'un épaulement à 1730 cm^{-1} suggère la formation de groupements carbonyle (HC=O) lors du traitement thermique, associée probablement à l'oxydation thermique d'unités pyranosiques pour former des fonctions de type NH-COCH_3 . Une variation moins importante est observée dans le cas des échantillons CS- MO_x -*f*-150, illustrée par CS- SnO_2 -*f*-150 dans la Figure II-10-b.

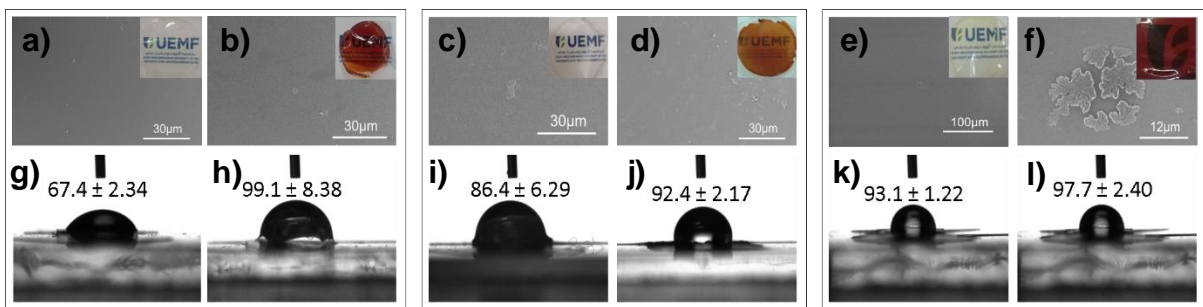


Figure II-9. Caractérisations des films avant et après traitement thermique. Photos numériques et images de MEB de CS-*f* (a), CS-*f*-150 (b), CS- SnO_2 -*f* (c), CS- SnO_2 -*f*-150 (d), CS- TiO_2 -*f* (e) et CS- TiO_2 -*f*-150 (f) ; mesures d'angle de contact de CS-*f* (g), CS-*f*-150 (h), CS- SnO_2 -*f* (i), CS- SnO_2 -*f*-150 (j), CS- TiO_2 -*f* (k) et CS- TiO_2 -*f*-150 (l)

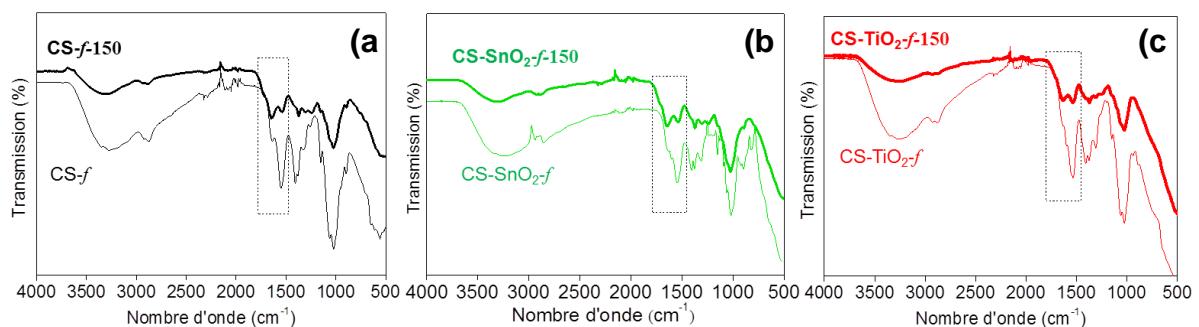


Figure II-10. Spectre infrarouge de CS-*f* par rapport à CS-*f*-150 (a), CS- SnO_2 -*f* par rapport à CS- SnO_2 -*f*-150 (b) et CS- TiO_2 -*f* par rapport à CS- TiO_2 -*f*-150 (c)

Les mesures de l'angle de contact montrent un changement de la mouillabilité en surface des films de chitosane (non dopé) traités à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ par rapport au chitosane non traité, de $67,4^\circ$ à $99,1^\circ$, respectivement. Le pouvoir hydrophobe accru observé peut être attribué à l'élimination des molécules d'eau physisorbées et à la chitinisation de surface via l'acétylation des

fonctions amine présentes initialement (Figure II-9). La mouillabilité de surface des composites CS-MO_x-f est comparable à celle du chitosane traité thermiquement, et ne varie que peu (variation de l'angle de contact mesuré entre 0° et 6°, Figure II-9-(i-j)) lors du traitement thermique. Cela indique que l'oxyde métallique ralenti à la fois la dégradation thermique et la dégradation chimique du chitosane. En effet, le film non traité montre déjà la formation d'un réseau étendu hydrophobe de M-O-M ponté. Après traitement thermique, l'absence d'agrégats volumineux et de cristaux massifs suggère un enchevêtrement des clusters d'oxydes métalliques dans le réseau de la chitine. Ces résultats suggèrent la présence de fortes interactions entre les deux phases, et la possible formation de ponts NH-CO-CH₃ et M-O-M à l'échelle nanométrique.

II-3-2 Stabilité dans l'eau

L'une des caractéristiques les plus importantes du chitosane réside dans sa nature cationique et ses propriétés de pH commutable.²⁴ Le chitosane coagule dans des conditions basiques et se dissout dans des conditions acides. Nous avons étudié la dissolution des films de chitosane fonctionnalisés en milieu aqueux.²⁵ 20 mg de CS-MO_x-f ont été immergés dans une solution d'acide (0.1M) et maintenus sous agitation pendant différentes durées (Tableau II-2). Les CS-MO_x-f sont plus résistants à la dissolution que les films de CS non modifiés, et la vitesse de dissolution dépend ainsi de la mouillabilité.

Tableau II-2. Conditions de la solubilisation des NPs d'oxyde métallique issus des films CS-MO_x-f

Films	Masse (mg)	Volume (mL)	Temps de dissolution (h)
CS-(Ti-O-Si-O-V) _n	20	6	17
CS-ZnO	20	6	15
CS-Fe ₂ O ₃	2	2	41
CS-SnO	20	6	72
CS-BaTiO ₃	20	6	17
CS-ZrO	20	6	41
CS-(Ti-O- Si) _n	20	6	41
CS-GeO ₂	20	6	10

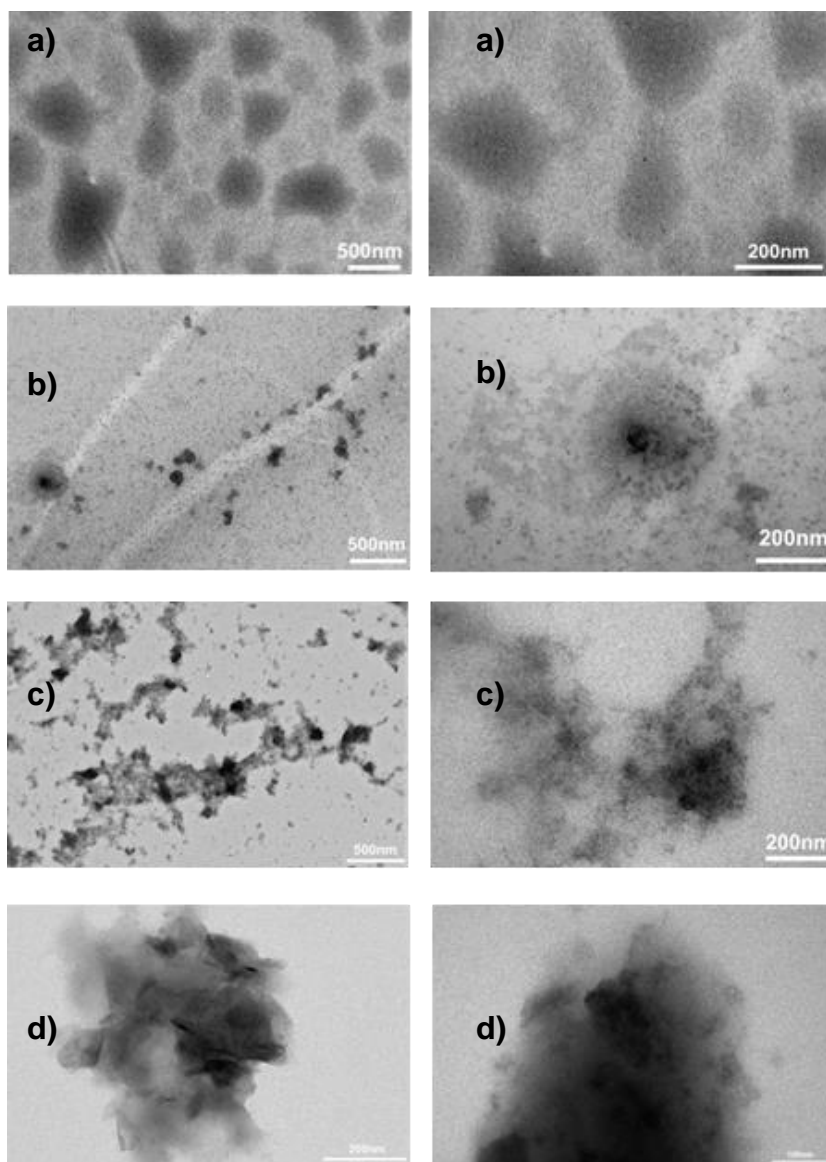
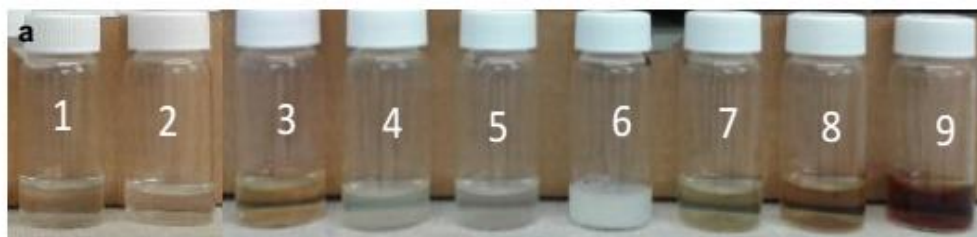


Figure II-11. (a) photos digitales des solutions : 1. CS-GeO₂; 2. CS; 3. CS-SnO₂-150; 4. CS-TiBaO₃; 5. CS-(Si-O-Ti)_n; 6. CS-ZrO₂; 7. CS-(Ti-O-Si-O-V)_n; 8. CS-Fe₂O₃-150; 9. CS-ZnO-150 ; clichés MET obtenus pour les échantillons : a. CS-GeO₂ ; b. CS-TiBaO₃ ; c. CS-(Ti-O-Si-O-V)_n ; d. CS-ZnO-150

Cette persistance prolongée reflète une amélioration substantielle de la stabilité hydrolytique obtenue par incorporation de clusters d'oxydes métalliques dans le bioplastique. La microscopie électronique à transmission des solutions obtenues par dégradation des films (Figure II-11(b-e)) confirme la présence de nanoparticules dans la solution. Les solutions obtenues sont claires et stables pendant une période supérieure à 30 jours, alors qu'une sédimentation plus rapide se produit aisément pour les nanoparticules d'oxydes métalliques obtenues en absence du chitosane. Cette stabilité en suspension peut provenir du recouvrement de la surface des nanoparticules d'oxyde métallique par les polysaccharides, ces derniers agissant en tant que couche protectrice et réduisant l'énergie de surface des objets par rapport aux particules nues, d'où l'absence de décantation. Un comportement similaire a été décrit pour des nanoparticules de bleu de Prusse préparées par dissolution d'aérogels poreux de chitosane-bleu de Prusse.²⁶ Il est intéressant de noter que même les films traités thermiquement peuvent être dissous, en produisant pour la première fois une solution de nanoparticules d'oxyde métallique enrobées de chitine (Figure II-11-a). Cependant, un temps prolongé est nécessaire pour dissoudre complètement le film.

II-4 Activité antibactérienne des films modifiés

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité antibactérienne des films de chitosane incorporant des oxydes métalliques comparés aux films de chitosane non modifiés. Nous avons ciblé des bactéries de type Gram-positif (*Staphylococcus*) et Gram-négatif (*Escherichia coli*). Notre évaluation préliminaire démontre clairement l'utilité d'incorporer des clusters d'oxydes métalliques. En effet, alors que le chitosane était totalement dépourvu de tout effet inhibiteur bactérien, probablement en raison de l'incapacité à interpénétrer la membrane,⁷ les bioplastiques hybrides présentent une activité antibactérienne intéressante attribuée sans ambiguïté à la présence d'amas d'oxydes métalliques exogènes dans les films. Il est intéressant de noter que la nature du métal et la quantité d'oxyde métallique incorporé se sont révélées importantes. La variation atteinte en fonction du métal impliqué est illustrée par la différence de réactivité entre les oxydes de titane, de fer et de zinc, où l'oxyde de zinc a montré une excellente activité antibactérienne tant chez les bactéries gram-positives que gram-négatives. L'influence de la quantité de l'oxyde métallique incorporée est clairement mise en évidence en comparant la réactivité de plusieurs films d'oxyde de fer avec un rapport chitosane : oxyde de fer de 5:1, 10:1 et 20:1. L'activité a augmenté en augmentant la quantité

d'oxyde de fer dans le film. La même tendance a été observée pour les deux types de bactéries testées.

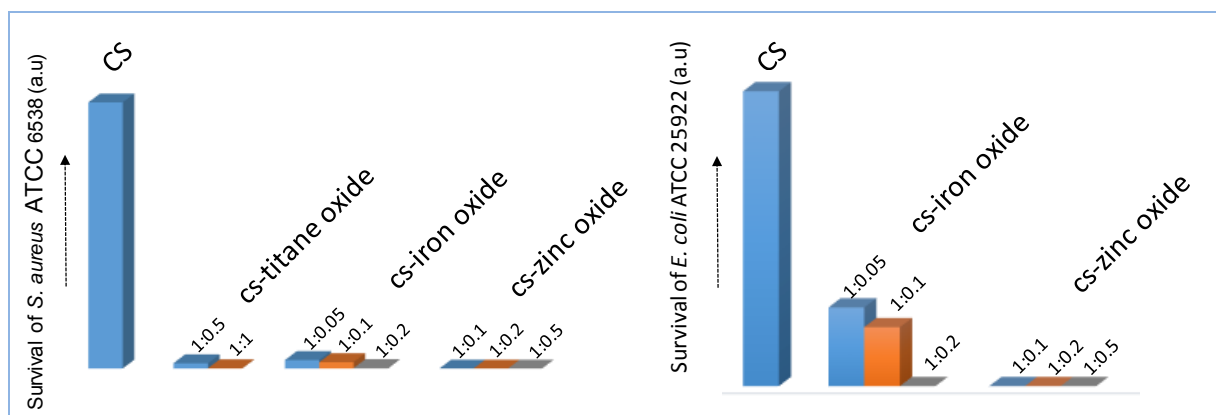


Figure II-12. Croissance de *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 et *Escherichia coli* ATCC 6538 après 24 h d'incubation sur des films de chitosane modifiés CS-TiO₂-f, CS-Fe₂O₃-f, CS-ZnO-f

Conclusion

Dans ce chapitre, nous rapportons une procédure simple, facile à mettre en œuvre, et très flexible, permettant d'accéder à une large gamme de bioplastiques souples de chitosane-oxydes métalliques. L'élément clé de cette approche est l'interaction entre les glucides aminés et les alcoolates de métaux ayant un caractère acide de Lewis. Dans la solution colloïdale, les précurseurs moléculaires sont transformés en oxydes métalliques et incorporés simultanément dans un réseau de polysaccharide évoluant lui-même pour conduire à des films transparents. Grâce à cette méthode, des oxydes métalliques simples, binaires et ternaires ont été incorporés dans les films de chitosane. Le traitement thermique permet la déshydratation et converti les NH₂ en NH-COCH₃, offrant également une voie d'accès pour l'élaboration de matériaux hybrides chitine-oxyde métallique nanostructurés. Des nanoparticules d'oxyde métallique recouvertes de polysaccharide dispersées dans l'eau ont été également obtenues par dissolution de ces films. Selon la nature et les propriétés des nano-objets incorporés, ces bioplastiques peuvent être utilisés comme capteurs, dispositifs biomédicaux et nanomatériaux pour la microélectronique. Dans notre cas, nous avons montré l'intérêt de ces matériaux pour leurs propriétés antibactériennes liées à la présence des oxydes dispersées dans la matrice du film.

Références

1. Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D. ; Laberty, C.; Nicole, L., Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized. *Nanoporosity. Chemistry of Materials*. **2008**, 20, 682.
2. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C., Mesostructured hybrid organic–inorganic thin films. *Journal of Materials Chemistry*. **2005**, 15, 3598.
3. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Frye, G. C.; Schunk, P. R.; Ashley, C. S., Sol-Gel Thin Film Formation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **1991**, 99, 862.
4. Gutoff, E. B.; Cohen, E. D., Water- and solvent-based coating technology. *Multilayer Flexible Packaging*. **2016**, 205.
5. Hesselbach, J.; Böttcher, A.-C.; Kampen, I.; Garnweitner, G.; Schilde, C.; Kwade, A., Process and Formulation Strategies to Improve Adhesion of Nanoparticulate Coatings on Stainless Steel. *Coatings*. **2018**, 8, 156.
6. El Kadib, A.; Bousmina, M.; Brunel, D., Recent Progress in Chitosan Bio-Based Soft Nanomaterials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. **2014**, 14, 308.
7. Zha, J.; Roggendorf, H., Sol–gel science, the physics and chemistry of sol–gel processing. *Advanced Materials*. **1991**, 3, 522.
8. Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L., Applications of Advanced Hybrid Organic–inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market. *Chemical Society Reviews*. **2011**, 40, 696.
9. Fuentes, S.; Ayala, M. V.; Benavente, E.; Gonzalez, G., Hybrid Chitosane-Mercaptopropylsiloxane Films – Synthesis and Properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **2010**, 1, 523.
10. El Kadib, A.; Molvinger, K.; Guimon, C.; Quignard, F.; Brunel, D., Design of Stable Nanoporous Hybrid Chitosan/Titania as Cooperative Bifunctional Catalysts. *Chemistry of Materials*. **2008**, 20, 2198.
11. Tayyari, S. F.; Milani-nejad, F., Vibrational Assignment of Acetylacetone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2001**, 56, 2679.
12. El Kadib, A.; Molvinger, K.; Bousmina, M.; Brunel, D., Decoration of Chitosan Microspheres with Inorganic Oxide Clusters: Rational Design of Hierarchically Porous, Stable and Cooperative Acid-base Nanoreactors. *Journal of Catalysis*. **2010**, 273, 147.
13. El Kadib, A.; Bousmina, M., Chitosan Bio-Based Organic–Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres. *Chemistry—A European Journal*. **2012**, 18, 8264.

14. El Kadib, A.; Primo, A.; Molvinger, K.; Bousmina, M.; Brunel, D., Nanosized Vanadium, Tungsten and Molybdenum Oxide Clusters Grown in Porous Chitosan Microspheres as Promising Hybrid Materials for Selective Alcohol Oxidation. *Chemistry—A European Journal*. 2011, 17, 7940.
15. Frindy, S.; Primo, A.; Ennajih, H.; el kacem Qaiss, A.; Bouhfid, R.; Lahcini, M.; Essassi, E. M.; Garcia, H.; El Kadib, A., Chitosan–graphene Oxide Films and CO₂-dried Porous Aerogel Microspheres: Interfacial Interplay and Stability. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, 167, 297.
16. Chabbi, J.; Jennah, O.; Katir, N.; Lahcini, M.; Bousmina, M.; El Kadib, A., Aldehyde functionalized Chitosan-montmorillonite Films as Dynamically-assembled, Switchable-chemical Release Bioplastics. *Carbohydrate Polymers*. **2018**, 183, 287.
17. Marchese, L.; Gianotti, E.; Dellarocca, V.; Maschmeyer, T.; Rey, F.; Coluccia, S.; M. Thomas, J., Structure functionality Relationships of Grafted Ti-MCM41 Silicas. Spectroscopic and Catalytic Studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **1999**, 1, 585.
18. Grzybowska-Świerkosz, B., Acidic properties of mixed transmittion metal oxides. *Materials Chemistry and Physics*. **1987**, 17, 121.
19. Seng, K. H.; Park, M.-H.; Guo, Z. P.; Liu, H. K.; Cho, J., Self-Assembled Germanium/Carbon Nanostructures as High-Power Anode Material for the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*. **2012**, 51, 5657.
20. Scott, J. F., Raman Spectra of GeO₂. *Physical Review B*. **1970**, 1, 3488.
21. El Kadib, A.; Finiels, A.; Marcotte, N.; Brunel, D., Self-templating Amphiphilic Polysiloxanes to Design Nanostructured Silica-based Architectures. *Chemical Communications*. **2013**, 49, 5168.
22. Bérubé, F.; Nohair, B.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S., Controlled Postgrafting of Titanium Chelates for Improved Synthesis of Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts. *Chemistry of Materials*. **2010**, 22, 1988.
23. Debecker, D. P.; Mutin, P. H., Non-hydrolytic Sol–gel routes to Heterogeneous Catalysts. *Chemical Society Reviews*. **2012**, 41, 3624.
24. Rinaudo, M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. **2006**, 31, 603.
25. Cui, Z.; Beach, E. S.; Anastas, P. T., Modification of chitosan films with environmentally benign reagents for increased water resistance. *Green Chemistry Letters and Reviews*. **2011**, 4, 35,
21. Guari, Y.; Larionova, J.; Molvinger, K.; Folch, B.; Guerin, C., Magnetic Water-soluble

Cyano-bridged Metal Coordination Nano-polymers. *Chemical Communications*. 2006, 24, 2613.

Chapitre III:
Croissance biomimétique de nanoparticules de MOFs
dans le chitosane et leur utilisation pour l'adsorption de
colorants

Une des propriétés majeures associées aux MOFs est évidemment leur porosité, source de développement de la majorité de leurs utilisations. La plupart des MOFs sont microporeux, avec des tailles de pores comprises entre 3 et 20 Å. Certaines structures présentent plusieurs types de pores qui diffèrent par leurs formes.¹ Les MOFs sont fragiles et ne peuvent pas être configurés aisément dans une forme adaptée à leur utilisation finale.² Une nouvelle étape du développement des MOFs multifonctionnels mis en forme consiste en leur combinaison avec des polymères synthétiques, en mélangeant ces derniers avec des particules préformées ou par croissance *in situ* de cristaux de MOF à partir de précurseurs solubles.³⁻⁴ Cela a permis de façonner les matériaux résultant sous forme de films, de membranes, de billes poreuses, de granulés denses et de monolithes hiérarchiques.³⁻⁴ Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance des MOFs sélectionnés (HKUST-1 et ZIF-8) dans une solution colloïdale de chitosane (différents poids moléculaires). Outre l'obtention de matériaux nanostructurés hybrides polysaccharides-MOF à porosité hiérarchique, nous avons réussi à façonner le corps de matériau sous forme de films flexibles, de monolithes poreux et de microsphères autoportantes. Cette voie de synthèse a été étendue avec succès aux solutions colloïdales binaires de chitosane-alginate et amidon-chitosane, qui permettent la production de films flexibles avec une diversité moléculaire améliorée. Les matériaux obtenus ont été évalués pour l'élimination du colorant rouge congo dans l'eau. Les techniques de caractérisations, les équipements ainsi que leurs conditions d'utilisation sont présentés dans l'Annexe III-1.

III-1 Elaboration de composites à base de polysaccharide-MOF

III-1-1 Précurseurs utilisés

L'acétate de cuivre (II), le benzène-1,3,5-tricarboxylate (BTC), le nitrate de zinc hexahydraté, le 2-méthylimidazole, l'oligochitosane, l'alginate, et le chitosane de faible poids moléculaire (LCS) (viscosité 20-300 cps, degré de désacétylation 75-85%) et poids moléculaire moyen (MCS) (viscosité 200-800 cps, degré de désacétylation 75-85%) ont été fournis par Sigma-Aldrich et utilisés sans purification.

III-1-2 Techniques de caractérisations

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été obtenues sur un appareil Micromeritics de type Tristar. Avant l'analyse, l'échantillon a été dégazé pendant 9 h sous vide à 120 ° C. La surface spécifique (S_{BET}) a été déterminée à partir du traitement B.E.T. sur

une plage de pression relative 0.10-0.25, et en supposant une couverture de surface de molécule d'azote de 13,5 A². Les diamètres des pores ont été déterminés à partir des branches de désorption en utilisant la méthode BdB.

III-1-3 Synthèse des poudres biopolymère@MOF

III-1-3-1 Méthode de synthèse

50 mg d'oligochitosane en poudre ont été dissous dans 13,2 mL d'eau distillée, puis le précurseur métallique (acétate de cuivre (II), nitrate de zinc hexahydraté) a été dissous dans la solution d'oligochitosane avec un rapport molaire sélectionné de NH₂:M (1:1; 1:4; 4:1). Le mélange a été maintenu sous agitation mécanique continue pour obtenir une dispersion homogène. Ensuite, une solution contenant le ligand organique a été ajoutée. Le mélange a ensuite été maintenu sous agitation pendant 24 h à différentes températures (25 °C, 50 °C, 90 °C). Les conditions expérimentales spécifiques sont données dans le Tableau III-1. Les composites oCS@MOF ont été obtenus après lavage à l'éthanol et séchage à 25 °C.

Tableau III-1. Conditions de synthèse des composites biopolymère@MOF en poudre

Code d'échantillon	Précurseur métallique	Rapport molaire		Température
		NH ₂ :Précurseur métallique	Ligand	
oCS@HKUST-1- _{1:1} -25°	Acétate de cuivre (II)	1:1	BTC	25
oCS@HKUST-1- _{1:4} -25°	Acétate de cuivre (II)	1:4	BTC	25
oCS@HKUST-1- _{4:1} -25°	Acétate de cuivre (II)	4:1	BTC	25
oCS@HKUST-1- _{4:1} -50°	Acétate de cuivre (II)	4:1	BTC	50
oCS@HKUST-1- _{4:1} -90°	Acétate de cuivre (II)	4:1	BTC	90
oCS@ZIF-8- _{1:1} -25°	nitrate de zinc hexahydraté	1:1	2-methylimidazole	25
oCS@ZIF-8- _{1:4} -25°	nitrate de zinc hexahydraté	1:4	2-methylimidazole	25
oCS@ZIF-8- _{4:1} -25°	nitrate de zinc hexahydraté	4:1	2-methylimidazole	25

III-1-3-2 Caractérisation des poudres biopolymère-MOF

III-1-3-2-1 Poudre de oCS-HKUST-1

Une solution colloïdale aqueuse d'oligochitosane (oCS) a d'abord été utilisée comme milieu pour la croissance de HKUST-1 (Figure III-1). Le rapport oCS à la source du métal (calculé sur la base du rapport molaire de $\text{NH}_2:\text{Cu}$) a été fixé à 1:4, 1:1 et 4:1 pour étudier, à température ambiante, en passant d'un léger excès de métal, à un rapport équimolaire et enfin à des conditions d'excès du biopolymère sur la croissance du matériau. Pour le rapport 4:1, la croissance a été étudiée à 25°C, 50°C et 90°C. Durant le processus, une solution verte résultait de l'addition de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ à la solution jaune de oCS aqueux. Après introduction du ligand benzène-tricarboxylique (BTC) dans l'éthanol, ladite solution devenait bleu. La couleur bleu est typique de la complexation qui se produit entre le cuivre et le BTC, comme cela est couramment observée pour le HKUST-1 natif. Après centrifugation, une poudre bleu, notée oCS@KUST-1-ratio-T° a été isolée, séchée et caractérisée (Figure III-2).

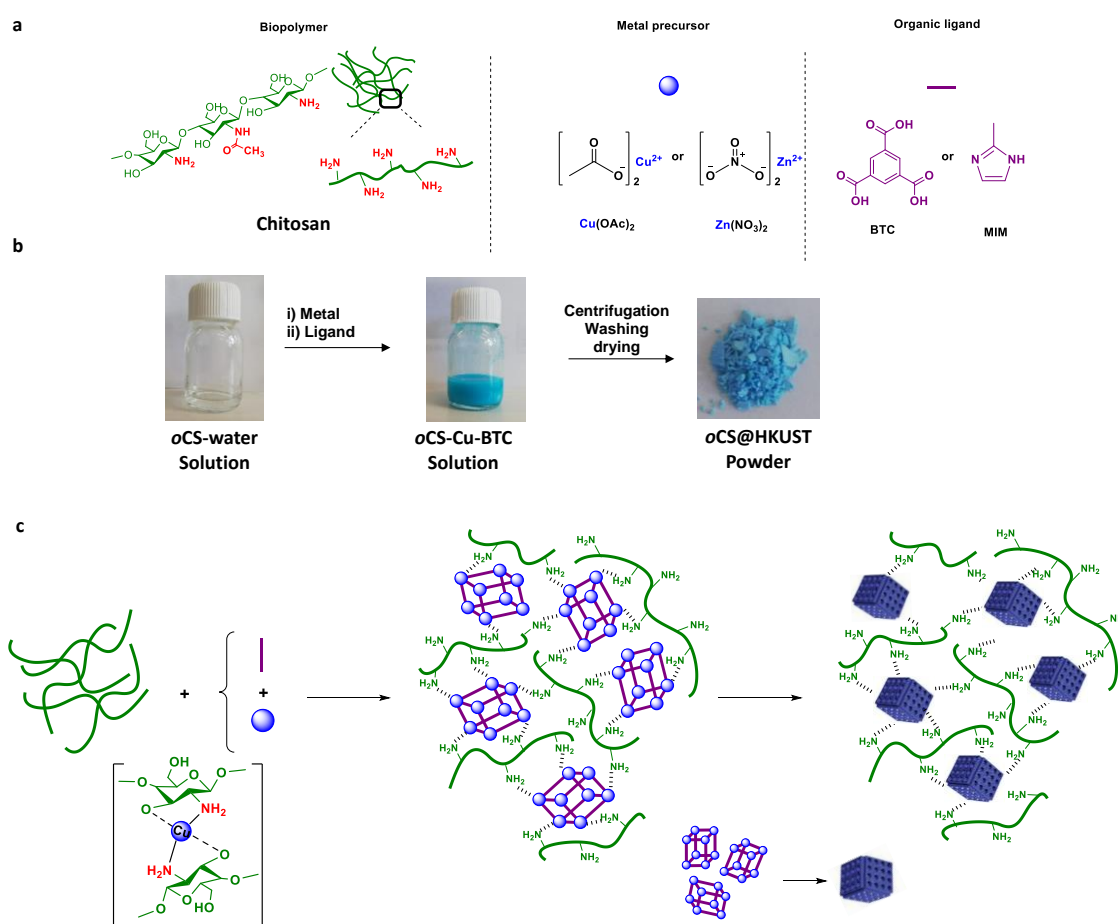


Figure III-1. Croissance de MOF en présence d'une solution aqueuse de polysaccharide. (a) schéma représentatif de la structure du biopolymère oligochitosane : une macromolécule amino-sucré (à gauche), précurseurs métalliques solubles de Cu et Zn (au milieu) et ligands BTC et MIM (à droite)

impliqués dans les synthèses de HKUST-1 et ZIF-8, respectivement ; (b) synthèse en plusieurs étapes de MOF dans un réseau de polysaccharides ; (c) Mécanisme plausible de formation en plusieurs étapes montrant l'interaction entre les trois entités.

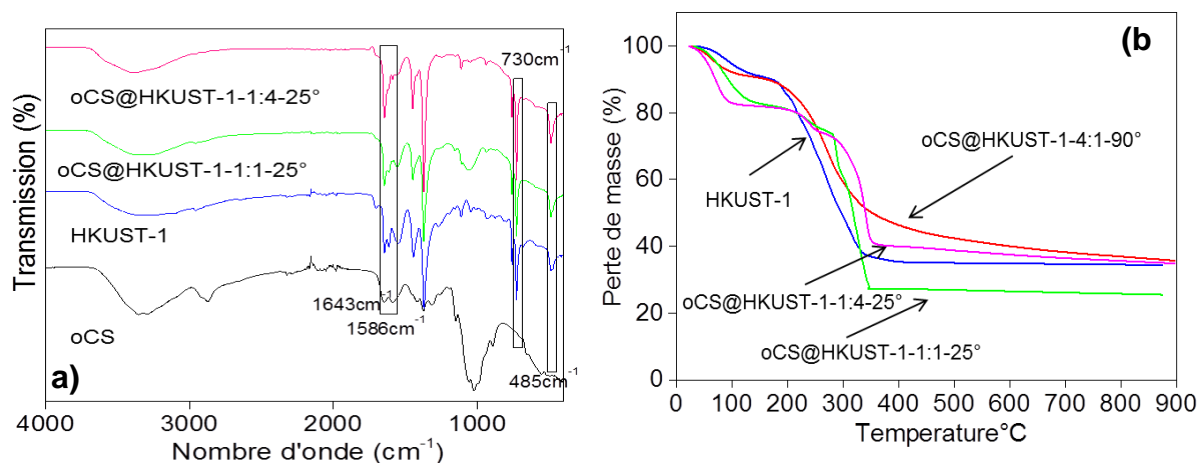


Figure III-2. Caractérisations du pur HKUST-1 et les hybrides oCS@HKUST-1. FTIR (a) ; ATG (b)

Les spectres IR des matériaux hybrides ont révélé les signatures distinctives de l'oligochitosane (NHCO à 1640 cm^{-1} , COC à 1041 cm^{-1} et CN à 1369 cm^{-1}), BTC ($\text{C}=\text{C}$ à 1606 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ à 1700 cm^{-1} et deux signaux supplémentaires à 1439 cm^{-1} et 1322 cm^{-1}) et de Cu-O à 485 cm^{-1} . La présence de ces fréquences vibratoires confirme l'incorporation des trois composants dans un unique matériau hybride organique-inorganique (Figure III-2-a). De façon intéressante, les deux signaux à 485 et 730 cm^{-1} correspondent exactement aux signaux de HKUST-1 natif, et suggèrent sa formation à l'intérieur du réseau polysaccharidique.^{5,6} La disparition complète de la bande à 1586 cm^{-1} attribuable au NH_2 de l'oligochitosane une fois hybridée avec HKUST-1 suggère un changement significatif dans l'environnement électronique des groupes NH_2 en interaction avec HKUST-1.⁷ Une telle variation a déjà été rapportée lorsque le chitosane était en contact avec des précurseurs métalliques⁸ et a été attribuée au transfert $\text{NH}_2 \rightarrow \text{M}$.^{9,10-12}

Les analyses de diffraction des rayons X a révélé des pics typiques de HKUST-1 dans oCS@HKUST-1-1-1:1-25° et oCS@HKUST-1-1-1:4-25°, tandis que oCS@HKUST-1-4-1-25° reste amorphe (Figure III-3-b). Cependant, l'augmentation de la température à 90 °C permet la formation de MOF cristallin dans oCS@HKUST-1-4-1-90°, où les réflexions des plans (222), (400) et (440) sont facilement identifiables (Figure III-3-a). Ce résultat peut provenir de la coordination du cuivre par des groupes amine émanant du biopolymère de chitosane,

interdisant sa coordination ultérieure avec les ligands BTC à 25°C. Par conséquent, seul le chitosane coordonné au cuivre avec une charpente amorphe se forme dans oCS@HKUST-1-4:1-25°. La synthèse à 90°C permet néanmoins la formation de HKUST-1 cristallin au sein de la structure du réseau polysaccharidique. A haute température, plusieurs facteurs pourraient expliquer la formation de phase cristalline dans oCS@HKUST-1-4:1-90°: i) une augmentation de la température peut induire une dégradation progressive du chitosane, ce qui permet de libérer des ions cuivre; ii) la température pourrait diminuer la viscosité du milieu, et donner plus de liberté au cuivre pour s'échapper du milieu glucidique confiné; iii) la température pourrait favoriser la diffusion du BTC pour atteindre sa cible (le cuivre) du fait de la diminution de la viscosité du milieu ou de l'apparition d'un gonflement du biopolymère qui diminuera l'encombrement stérique du milieu. Le BTC agit alors comme un ligand réticulaire pour initier la croissance du polymère coordonné au Cu.

La taille des cristallites (calculée par l'équation de Scherrer) varie de 48 nm pour oCS@HKUST-1-1:1-25°, à 53 nm pour oCS@HKUST-1-1:4-25° et 58 nm pour oCS@HKUST-1-4:1-90°. L'utilisation d'un excès de cuivre (rapport 1:4 par rapport à 1:1) et l'augmentation de la température (90°C au lieu de 25°C) semblent faciliter l'expansion de la taille des cristaux de MOF.

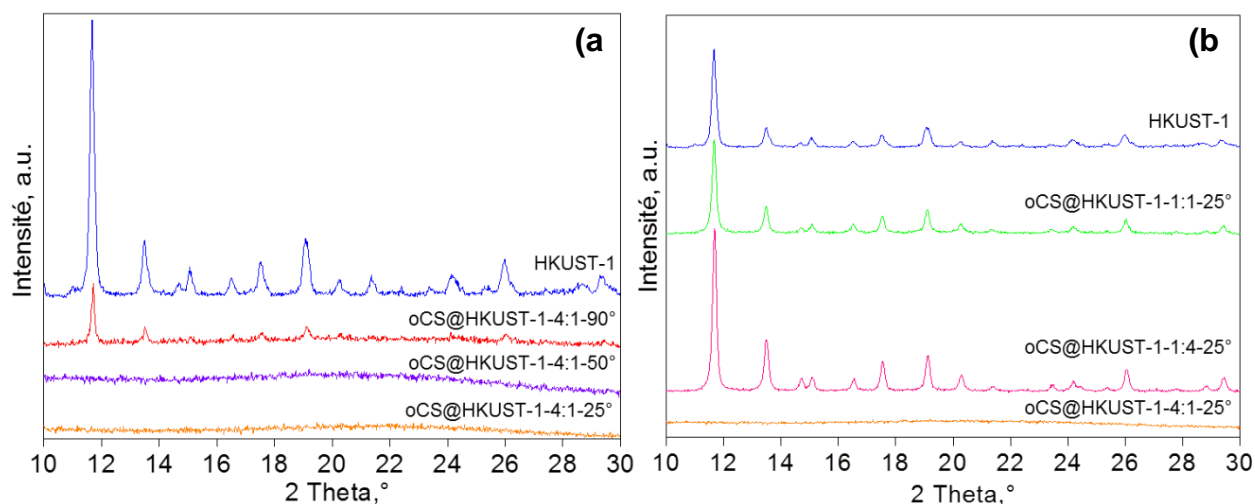


Figure III-3. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour HKUST-1 et pour les hybrides oCS@HKUST-1 synthétisés à différentes températures (a) et à différents ratios (b)

La physisorption de l'azote indique le rôle particulier joué par le chitosane pour texturer les matériaux hybrides finaux (Figure III-4, Tableau III-2). En effet, alors que

le HKUST-1 pur affichait un profil d'isotherme typique des matériaux microporeux ($S_{\text{BET}} \sim 1337 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), un profil complètement différent est observé pour oCS@HKUST-1-1:1-25°, oCS@HKUST-1-1:4-25° et oCS@HKUST-1-4:1-90°, où un réseau mésoporeux avec une boucle d'hystérésis est clairement observé. L'augmentation de la quantité de chitosane diminue considérablement la formation de micropores et favorise à l'opposé la création de mésopores larges qui s'étendent au domaine macroporeux. Cela s'accompagne d'une diminution significative de la surface spécifique, principalement attribuée à la dilution de la proportion de MOF dans un biopolymère moins poreux. Le HKUST-1 pur a montré une distribution de taille de pore étroite centrée à 1,7 nm, tandis que des distributions de taille de pore plus larges ont été observées, centrées à 7,8 nm pour oCS@HKUST-1-1:1-25°, oCS@HKUST-1-1:4-25° et oCS@HKUST-1-4:1-90°. Notamment, la physisorption d'azote sur oCS@HKUST-1-4:1-25° a révélé que le matériau est dense et dépourvu de toute ossature ouverte appréciable. Comme indiqué ci-dessus, ce matériau est complètement amorphe avec du cuivre en forte interaction avec le chitosane et du BTC piégé à l'intérieur. La porosité ouverte observée dans le oCS@MOF semble donc étroitement liée à la formation de cristaux de MOF; sa croissance interne et sa cristallisation permettent probablement de gonfler le réseau, en rompant par exemple les liaisons hydrogène entre les chaînes adjacentes et / ou en élargissant l'ossature qui est initialement dense et non poreuse.

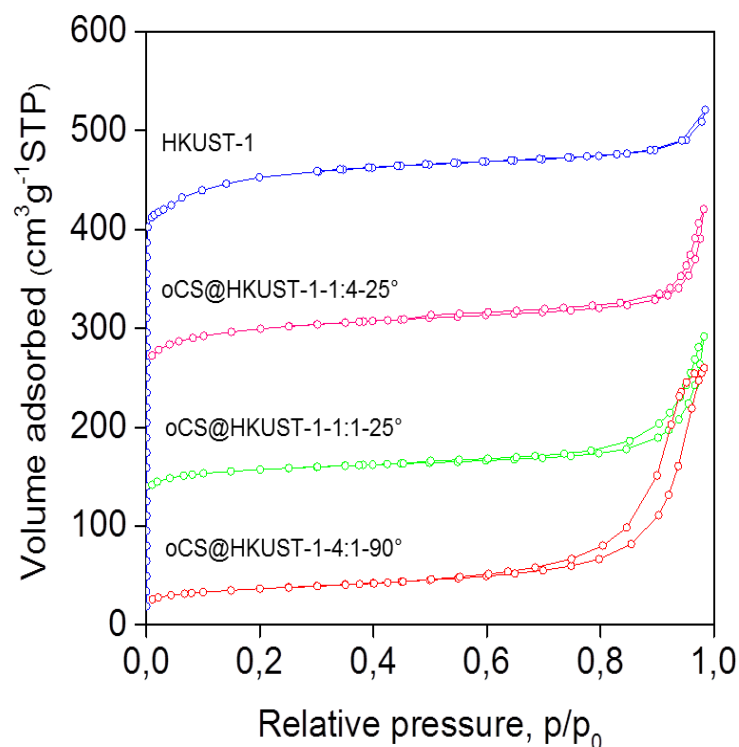


Figure III-4. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ obtenus pour oCS@HKUST-1 synthétisés avec différents rapports NH₂:Cu

Tableau III-2. Propriétés texturales obtenues pour oCS@HKUST-1

Echantillon	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	Diamètre de pore ^b (nm)	V _p ^c (cm ³ .g ⁻¹)	Taille ^d (nm)	Résidu (800°C) ^e
<i>oCS@HKUST-1-1:4-25°</i>	978	2.41	0.65	53.1	36%
<i>oCS@HKUST-1-1:1-25°</i>	488	3.22	0.45	48.2	26%
<i>oCS@HKUST-1-4:1-25°</i>	0	0.65	0.00	-	
<i>oCS@HKUST-1-4:1-90°</i>	123	12.67	0.40	85.9	37%

^a surface spécifique. ^b taille de pore calculée par la méthode BJH. ^c volume absorbé à P/P₀ = 0.98. ^d taille moyenne des cristallites calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer. ^e Analyse TG

Les clichés MEB de oCS@HKUST-1 étaient assez similaires à ceux de HKUST-1 natif où des particules agrégées sont observées (Figure III-5). L'augmentation de la quantité d'oCS a amélioré le recouvrement des particules avec même une légère densification du réseau ayant lieu dans oCS@HKUST-1-4:1-90°. Cela indique que le polysaccharide agit à la fois comme agent directeur de structure et comme modificateur de surface pendant la croissance et l'expansion du MOF.

L'UV-visible a montré une bande caractéristique du HKUST-1 à $\lambda = 280$ nm (Annexe III-2). En ATG, deux décompositions sont observés à des températures basses et élevées (Figure III-2-b). En dessous de 200°C, HKUST-1 s'est avéré plus stable que ses analogues hybrides, probablement en raison de la présence de substances volatiles (eau, éthanol, etc.) et du clivage oxydatif qui se produit dans le squelette polysaccharidique. À T > 250°C, une tendance inverse est observée, la perte de poids des hybrides étant plutôt légèrement décalée vers des températures supérieures. Le matériau oCS@HKUST-1-4:1-90° est le matériau le plus stable, probablement parce qu'à 90 °C, une réticulation quantitative entre le BTC et le cuivre se produit, permettant la formation d'un réseau cristallin étendu avec seulement quelques sites défectueux.

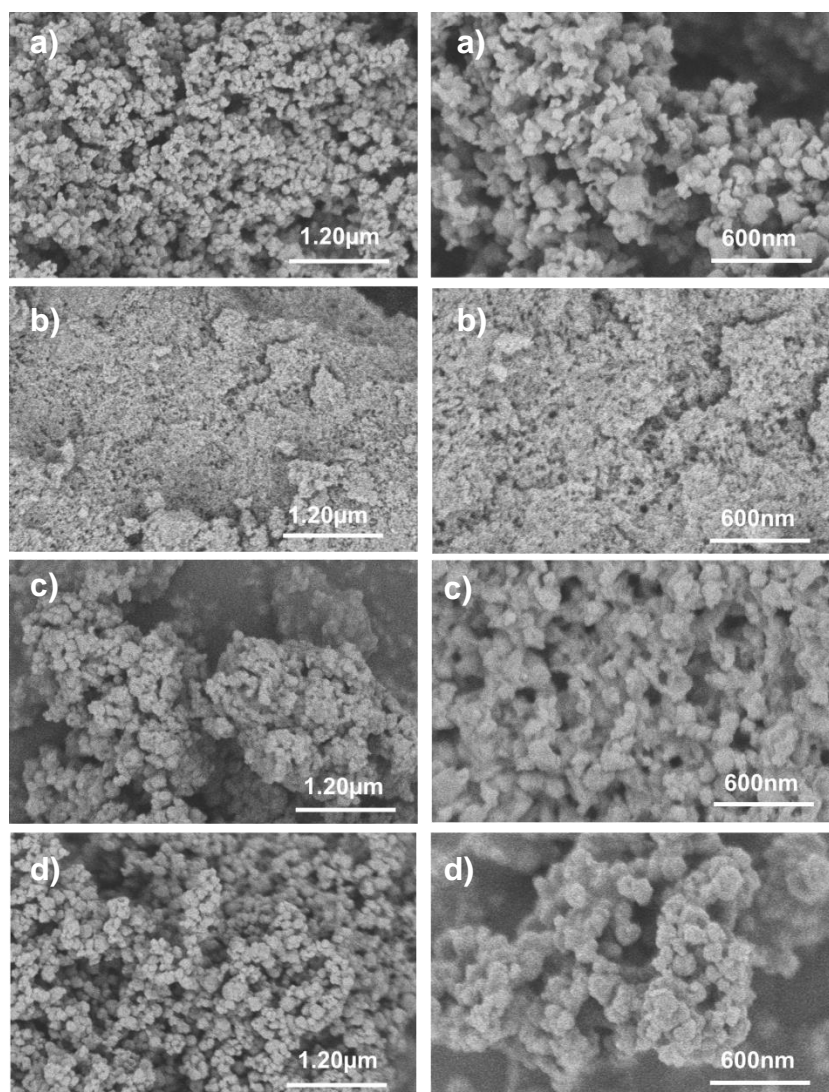


Figure III-5. Images MEB obtenues pour HKUST-1 (a), oCS@HKUST-4:1-90° (b), oCS@HKUST-1:1-25° (c) et oCS@HKUST-1:4-25 (d)

III-1-3-2-2 Poudre de CS-HKUST-1

Nous avons ensuite porté notre attention sur l'utilisation de squelettes de glucosamine plus volumineux, le chitosane de poids moléculaire faible et moyen, désignés respectivement ici par LCS et MCS. La manipulation du chitosane d'un tel poids moléculaire implique l'utilisation de conditions acides au lieu de neutre utilisées jusqu'à présent avec oCS. Ainsi, nous avons évalué simultanément l'effet du poids moléculaire et du changement de pH sur la croissance de HKUST-1. En conservant le rapport idéaliste [1:4] de $\text{NH}_2:\text{Cu}$, nous avons isolé deux matériaux solides, désignés respectivement par LCS@HKUST-1-1:4-25° et MCS@HKUST-1-1:4-25°.

La DRX a révélé des pics bien résolus traduisant une cristallinité élevée de HKUST-1, avec une taille de cristal entre 37 nm à 51 nm pour MCS@HKUST-1-1:4-25° et LCS@HKUST-1-1:4-25°, respectivement (Figure III-6-a). Sur les images MEB, des cristaux plus tronqués sont apparus enveloppés dans le réseau de polysaccharides, sans différence significative entre les deux matériaux (Figure III-7). La taille de cristallite de HKUST-1 peut être inversement corrélée à l'encombrement des unités de glucosamine car le MCS de poids moléculaire moyen offre la plus petite taille de cristal dans la série hybride. Dans une certaine mesure, la viscosité du milieu et l'encombrement stérique des chaînes peuvent restreindre la croissance des cristaux. MCS@HKUST-1-1:4-25° et LCS@HKUST-1-1:4-25° montrent aussi une surface spécifique légèrement réduite ($\sim 600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) par rapport à celle atteinte pour oCS@HKUST-1-1:4-25° ($\sim 978 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Figure III-6-b, Tableau III.3). Cette surface réduite peut être attribuée à la nature encombrée des biopolymères LCS et MCS qui peuvent encapsuler les cristaux de MOF, limitant dans une certaine mesure leur accessibilité.

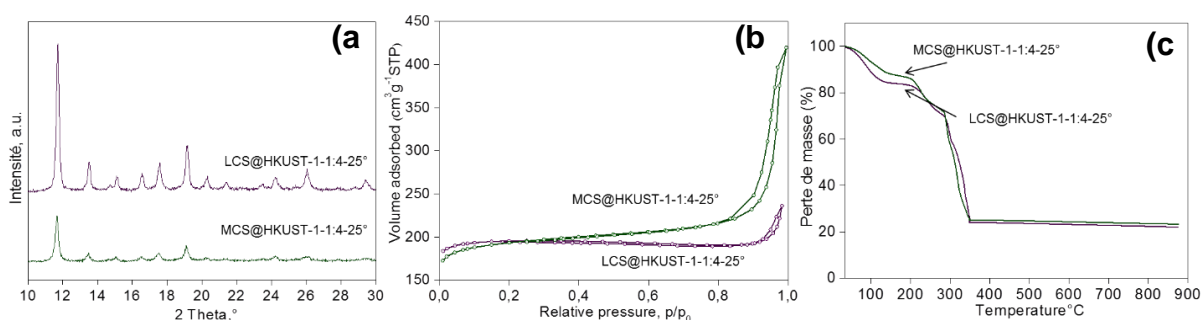


Figure III-6. Caractérisations des matériaux de type CS@HKUST-1: (a) DRX ; (b) isothermes d'adsorption-désorption de N_2 ; (c) ATG

Tableau III-3. Propriétés texturales obtenues pour LCS@HKUST-1 et MCS@HKUST-1

Echantillon	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Diamètre de pore ^b (nm)	V_{p}^{c} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Taille ^d (nm)	Résidu (800°C) ^e
LCS@HKUST	598	2.46	0.36	51.5	23%
MCS@HKUST	604	3.62	0.65	37.8	24%

^a surface spécifique. ^b taille de pore calculée par la méthode BJH. ^c volume absorbé à $P/P_0 = 0.98$. ^d taille moyenne des cristallites calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer. ^e Analyse TG

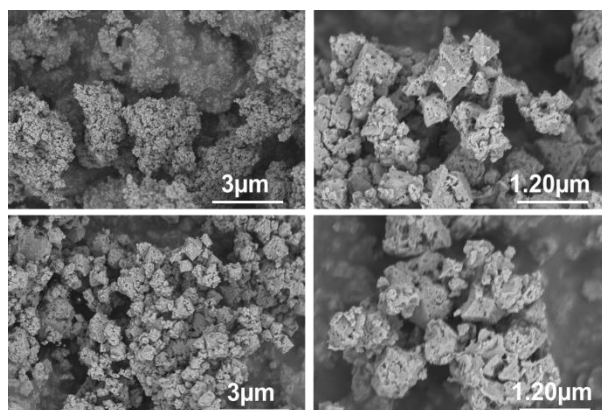


Figure III-7. Images MEB des matériaux de type CS@HKUST-1

Les analyses thermogravimétriques obtenues avec les biopolymères de faible et moyen poids moléculaire a révélé une variation négligeable de leur stabilité thermique (Figure III-6-c).

III-2-2-2-3 Poudre de oCS-ZiF-8

Sur la base des résultats précédents, nous avons poursuivi notre approche pour faire croître les particules de ZIF-8 à l'intérieur du réseau polysaccharidique. Dans un premier temps, le $Zn(NO_3)_2$ et le 2-méthylimidazole (MIM) ont été ajoutés, dans des proportions différentes, à une solution d'oligochitosane et le mélange a été agité pendant 24 h à température ambiante. Ensuite, des poudres beiges notées oCS@ZIF-8-ratio-25° ont été collectées, séchées et caractérisées. L'analyse FTIR a révélé l'empreinte des trois composants élémentaires (Figure III-8-a). Outre la signature du glucide oCS, de nouveaux signaux ont également été observés pour le ligand MIM à 1586 cm^{-1} (C=N) et à 1307 cm^{-1} (C-H aliphatique). La fréquence de vibration typique de la liaison Zn-N a été observée à 418 cm^{-1} . Des variations substantielles ont été relevées dans la région OH et NH_2 du chitosane, indiquant leur forte interaction avec les ions Zn situés à la surface du ZIF-8 tel que formé.

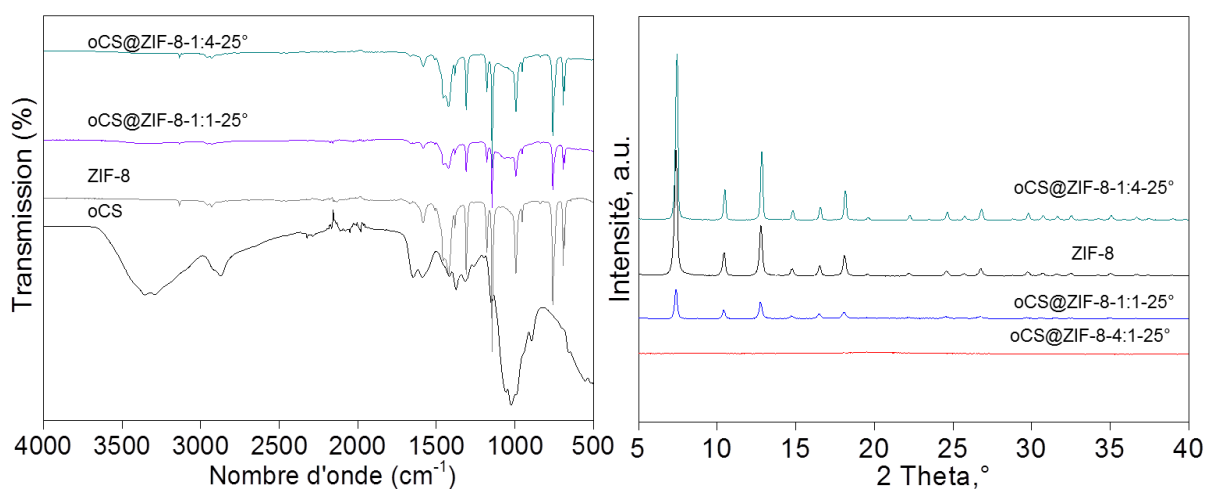


Figure III-8. Caractérisations du ZIF-8 pur et les hybrides oCS@ZIF-8 à différents ratios. DRX (a) ; FTIR (b) ; ATG (c)

Les diffractogrammes obtenus pour oCS@ZIF-8-1:1-25° et oCS@ZIF-8-1:4-25° affichent des pics attribuables aux cristaux ZIF-8. La taille des cristallites estimée par l'équation de Scherrer est de 41 nm et 56 nm, respectivement (Figure III-8-b). La haute intensité du pic à $d = 1,8$ nm, attribuée au plan (110), est typique de la structure en forme de dodécaèdre rhombique des cristaux ZIF-8. Notamment, comme précédemment observé pour HKUST-1, l'utilisation d'un excès d'oligochitosane (oCS@ZIF-8-4:1-25°) n'a pas permis de produire du ZIF-8 cristallin. Les groupes contenant de l'azote dans le squelette du chitosane sont certainement en concurrence avec les ligands MIM pour la coordination du zinc. Avec un excès de NH_2 apporté par CS dans le milieu, l'expansion de la coordination MIM-Cu devient impossible, ce qui entrave la formation de MOF.

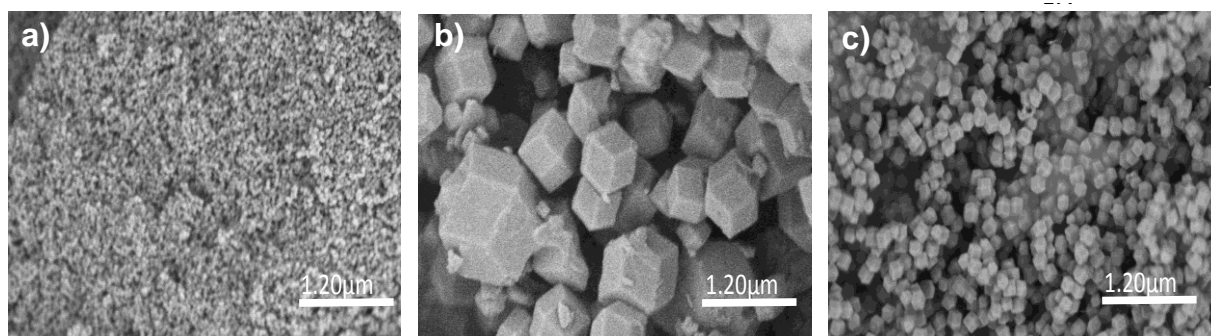


Figure III-9. Images MEB du ZIF-8 pur (a) et les hybrides oCS@ZIF-8 (b, c) à différents ratios

Sur les clichés MEB obtenus, des cristaux parfaitement tronqués sont visibles à la fois pour oCS@ZIF-8-1:1-25° et oCS@ZIF-8-1:4-25° (Figure III-9). Une surface élevée a été développée pour oCS@ZIF-8-1:4-25° (1025 m².g⁻¹), assez similaire à celle du ZIF-8 pur (1080 m².g⁻¹), tandis qu'une réduction significative jusqu'à 318 m².g⁻¹ a été observée pour oCS@ZIF-8-1:1-25° caractérisé par une quantité plus élevée du biopolymère. Un colmatage complet des pores s'est produit pour oCS@ZIF-8-4:1-25° (Figure III-10) attribué au manque de cristallinité, en cohérence avec les résultats de oCS@HKUST-1-4:1-25 ° (Figure III-4).

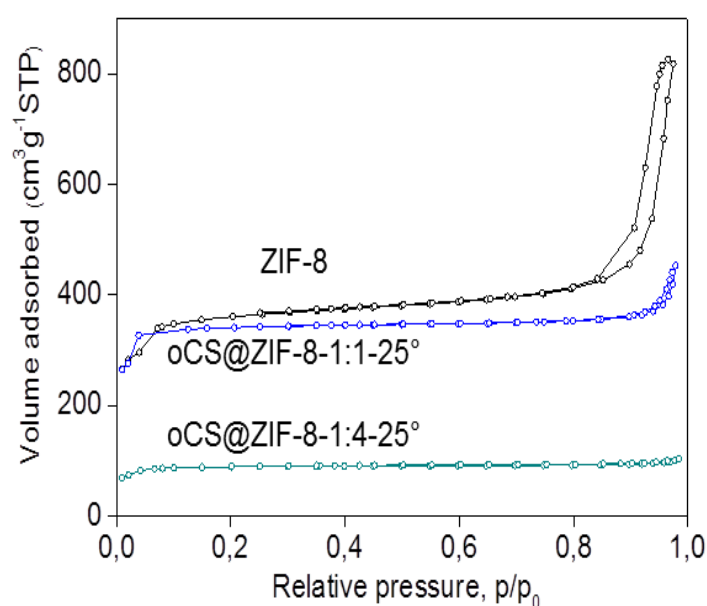


Figure III-10. Isothermes d'adsorption-désorption d'N₂ pour oCS@ZIF-8 préparé à partir de différents rapports metal:NH₂

Tableau III-4. Propriétés texturales obtenues pour oCS@ZIF-8

Echantillon	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Diamètre de pore (nm)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	Taille (nm)	Résidu (800°C)
ZIF-8					
oCS@ZIF-8-1:4-25°	1025	2.69	0.70	56.8	30%
oCS@ZIF-8-1:1-25°	318	1.95	0.16	41.0	34%
oCS@ZIF-8-4:1-25°	0	0.8	0.00	-	

^a surface spécifique. ^b taille de pore calculée par la méthode BJH. ^c volume absorbé à $P/P_0 = 0.98$. ^d taille moyenne des cristallites calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer. ^e Analyse TG

III-3 Elaboration de films à base de biopolymère@MOF

III-3-1 Méthode de synthèse

a- Préparation du film CS@HKUST-1 (LCS@HKUST-1 et MCS@HKUST-1)

Une solution d'acétate de cuivre (II) (14,47 mg dans 3,3 mL d'eau distillée) a été ajoutée à une solution aqueuse de chitosane (6,25 mg dans 4 mL d'acide acétique à 1%). Après 10 min d'agitation, la solution de BTC (9,14 mg dans 2 mL d'éthanol) a été ajoutée. La solution résultante a été agitée pendant 1 h à température ambiante. Le mélange a été placé dans une propre boîte de Petri, et exposé à l'air pendant 24 h pour permettre l'évaporation du solvant (Figure III-11).

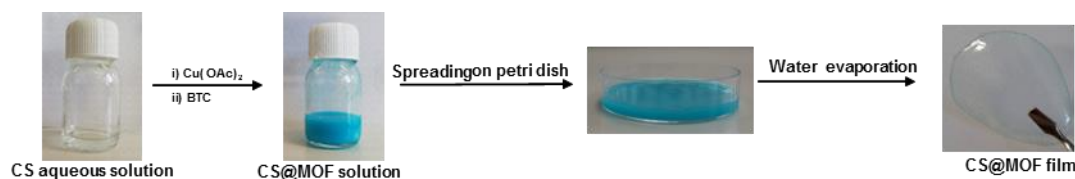


Figure III-11. Méthode de préparation du film CS@HKUST

b- Préparation du film Alg-oCS@HKUST-1

31 mg d'alginate ont été dissous dans 3,1 mL d'eau distillée, puis une solution aqueuse d'oligochitosane (6,25 mg dans 2 mL d'eau distillée) a été ajoutée. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation douce pendant 1 h à température ambiante. La solution résultante a été nommée S1. Une solution de BTC (4,57 mg) dans 0,95 mL d'éthanol a été ajoutée à une solution aqueuse d'acétate de cuivre (II) (7,25 mg) et maintenue sous agitation pendant 30 min. La solution obtenue a été ajoutée au mélange précédent appelé S1, et maintenue sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Ensuite, la solution résultante a été placée dans une boîte de Petri propre, et exposée à l'air pendant 24 heures jusqu'à évaporation totale du solvant.

c- Préparation du film Amidon-oCS@HKUST-1

6,2 mg d'alginate ont été dissous dans 2 mL d'eau distillée, puis 3 mg de glycérol ont été ajoutés. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation douce pendant 30 min à 80 °C. La solution résultante a été appelée S1. 6,2 mg d'oligochitosane ont été dissous dans 6,2 mL d'eau distillée et maintenus sous agitation pendant 30 min. La solution résultante a été appelée S2. La solution S2 a été ajoutée à la solution S1 et maintenue sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Une solution de BTC (4,5 mg) dans 0,95 mL d'éthanol a été ajoutée à une solution aqueuse d'acétate de cuivre (II) (7,2 mg) et maintenue sous agitation pendant 30 minutes. La solution obtenue a été ajoutée au mélange précédent et maintenue sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Ensuite, la solution résultante a été placée dans une boîte de Petri propre, pendant 24 h jusqu'à évaporation totale du solvant.

III-3-2 Caractérisations des films à base de biopolymère@MOF

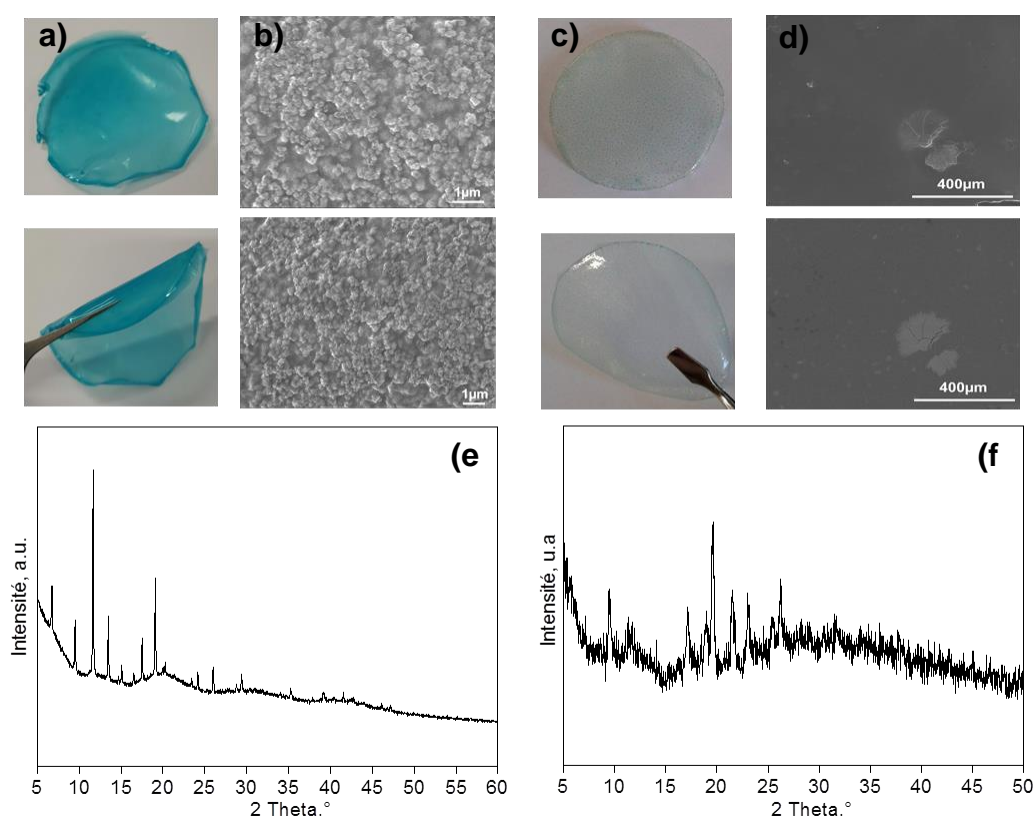


Figure III-12. Caractérisation d'Amidon-oCS@HKUST-1 et d'Alg-oCS@HKUST-1. Photos digitales (a) et (c) ; Images MEB (b) et (d) ; DRX (e) et (f)

Outre l'effet d'ouverture de porosité, l'une des caractéristiques les plus marquantes des polysaccharides réside dans la possibilité de façonner leur squelette sous forme de films,

d'hydrogels, de billes autoportantes et de monolithes.¹³⁻¹⁶ Nous avons tout d'abord étudié l'incorporation de HKUST-1 dans des films. Dans ce but, nous avons tenté la croissance de HKUST-1 dans une solution colloïdale de chitosane à faible (LCS) et moyen (MCS) poids moléculaire. Nous avons encore élargi notre approche à des mélanges alginate-chitosane et amidon-chitosane. Les solutions bleues résultantes ont été placées dans une boîte de Petri, permettant la préparation de films flexibles, transparents et sans fissures grâce à un assemblage simple induit par évaporation de solvant (Figure III-12-(a-b)). Les photos MEB ont montré un réseau homogène sans agrégation de particules ni séparation de phases (Figure III-12-(c-d)). Les analyses DRX ont révélé des réflexions attribuables aux HKUST-1, mais également à ZIF-8 lorsque ce dernier est incorporé dans le film de biopolymère (Figure III-12-(e-f)).

III-4 Elaboration des Cryogels de biopolymère@MOF

III-4-1 Méthode de synthèse

Une solution aqueuse de chitosane a été obtenue en dissolvant 50 mg de chitosane dans 3 mL d'une solution d'acide acétique à 1%. Ensuite, le mélange obtenu a été ajouté à une solution préalablement préparée en dissolvant 28,95 mg d'acétate de cuivre (II) dans 6,6 mL d'eau distillée. Le mélange résultant a été agité pendant 2 h à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Cette solution a été versée dans une solution de NaOH (4N) à l'aide d'une seringue. Les billes de chitosane obtenues ont été stockées dans la solution alcaline pendant 2 h, puis ont été lavées à l'eau distillée et déshydratées par immersion dans une série de mélanges successifs éthanol-eau. Les billes ont été placées pendant 24 h dans une solution obtenue en dissolvant 18,25 mg de BTC dans 3,8 mL d'éthanol. Après séparation, ces billes ont été séchées par lyophilisation pour former des cryogels (Figure III-13).

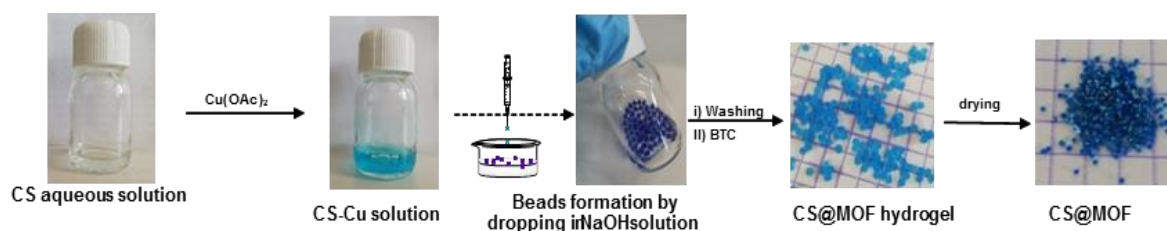


Figure III-13. Méthode de préparation des cryogels de CS@MOF

III-4-2 Caractérisations du Cryogel de CS@HKUST-1

Des microsphères autoportantes ont ainsi été préparées par inversion de pH (acide à basique) d'une solution de Cu-chitosane provoquant ainsi la coagulation (Figure III-13). L'immersion ultérieure des billes dans une solution éthanolique du ligand BTC lui a permis de diffuser à l'intérieur du réseau macroporeux du polysaccharide et réagir avec le métal. Les billes résultantes ont été séchées pour aboutir à de nouveaux cryogels où les MOF ont été cristallisés à l'intérieur. La morphologie de la bille obtenue a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'observation en coupe de la bille relative au cryogel CS@HKUST-1 a révélé que les particules MOF sont distribuées de manière homogène dans des billes de chitosane. Pour confirmer davantage les structures des composites CS@HKUST-1 obtenus, les spectres FT-IR sont représentés sur la Figure III-14-b. Les billes de chitosane pures présentent deux bandes d'absorption à 1655 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} attribuées aux groupements carbonyle (C=O-NHR) et amine (NH_2), qui sont caractéristiques du chitosane. La large bande à $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ provient du chevauchement des étirements O-H et N-H. Par rapport aux perles de chitosane pures, CS@HKUST-1 présente de nouveaux signaux qui sont liés à la coordination métal-organique et aux ligands organiques. Les signaux à 732 cm^{-1} sont attribués à l'étirement Cu-O, la nouvelle bande à 1370 cm^{-1} est attribuée à l'étirement C=C du ligand organique de l'acide trimésique. Ces résultats IR démontrent que les MOF ont été incorporés dans la matrice de chitosane.

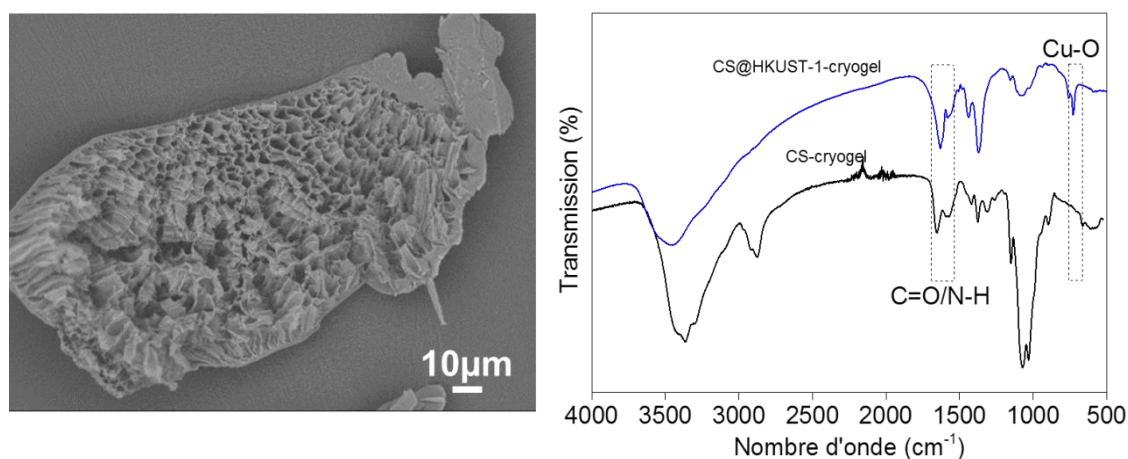


Figure III-14. Image MEB (a) et FTIR(b) de CS@HKUST-1-cryogel

III-5 Elaboration du Monolithe CS@MOF

III-5-1 Méthode de synthèse

Un gel solide blanc a été préparé en mélangeant une solution de chitosane (50 mg dans 3 mL d'une solution d'acide acétique à 1%) et une solution de BTC (18,25 mg dans 3,8 mL d'éthanol). Ensuite, le gel obtenu a été immergé dans une solution préparée en dissolvant 28,95 mg d'acétate de cuivre (II) dans 6,6 mL d'eau distillée, et stocké pendant 24 h à température ambiante. Ensuite, le gel a été séché par lyophilisation (Figure III-15).

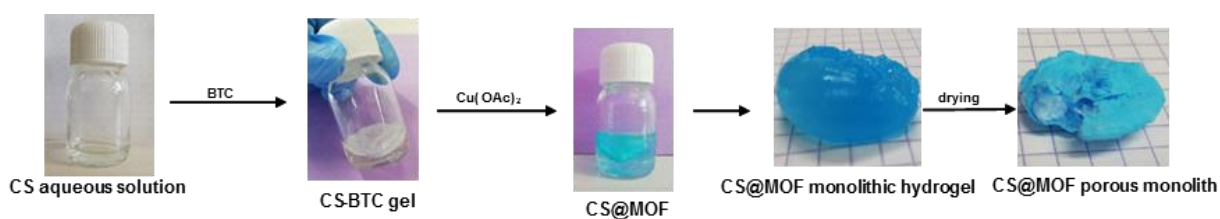


Figure III-15. Méthode de préparation du monolithe CS@MOF

III-5-2 Caractérisations du Monolithe CS@HKUST-1

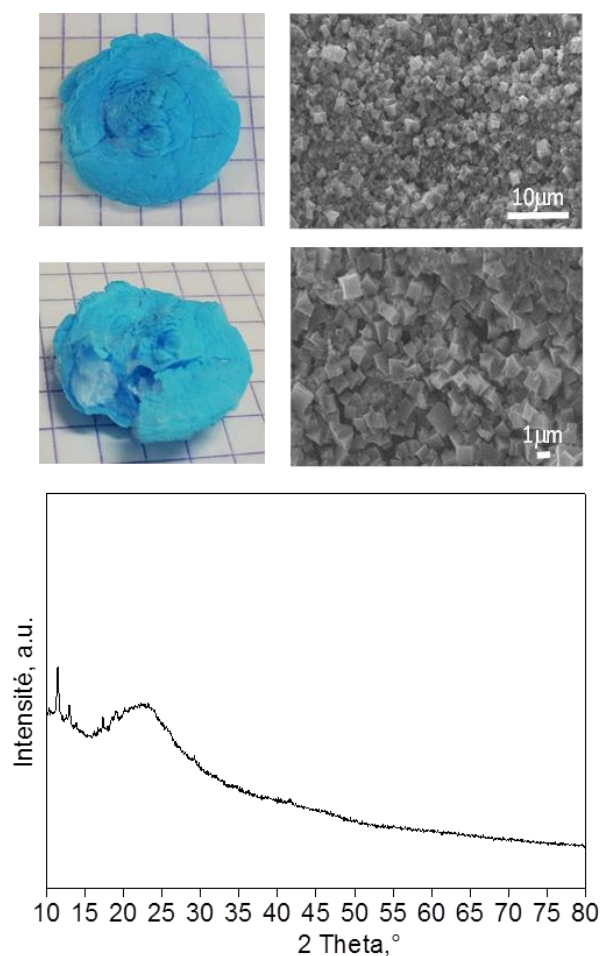


Figure III-16. Caractérisation de *CS@HKUST-1-monolithe*. Photo digitale (a) ; images MEB (b) et DRX (c)

Il est intéressant de noter que l'ordre dans lequel les composés ont été ajoutés est très important pour la mise en forme du matériau résultant. Lorsqu'une solution éthanolique de BTC a été ajoutée (avant le métal) à une solution aqueuse de chitosane, une gélification spontanée s'est produite, probablement en raison de l'interaction chimique entre les groupes ammonium et carboxylate (NH^{3+} et COOH) (Figure III-16-a). Le corps monolithique résultant a ensuite été immergé dans une solution de cuivre pendant 24 heures, permettant la diffusion du Cu dans le réseau et le déclenchement de la croissance du MOF à l'intérieur du corps monolithique, comme confirmé par MEB et DRX (Figure III-16-(b-c)).

III-6 Fonctionnalisation de biopolymère@MOF (oCS@HKUST ou MCS@HKUST) par le 3,4-dihydroxybenzaldehyde

III-6-1 Méthode de synthèse

10 mg de biopolymère@MOF ont été ajoutés à une solution de 3,4-dihydroxybenzaldehyde (10 mg) dans l'éthanol (5 mL). La suspension obtenue a été maintenue sous agitation pendant 24 h. Le précipité a été récupéré par centrifugation à 9000 tr/min pendant 30 min et séché à 60 °C.

III-6-2 Caractérisations des matériaux fonctionnalisés

Nous avons ensuite entrepris l'évaluation de la conjugaison possible des groupes amine de l'oligochitosane avec d'autres espèces chimiques, visant à introduire plus de fonctionnalités au matériau. Ainsi, la mise en suspension de oCS@HKUST-1-1:4-25° dans l'éthanol, suivie de l'addition de 3,4-dihydroxybenzaldehyde a conduit à la condensation du groupement NH_2 avec l'aldéhyde par la formation de la base de Schiff (Figure III-17-a). Après un lavage répété pour éliminer les espèces physisorbées, l'analyse FTIR (Figure III-17-b) a révélé l'apparition de nouvelles bandes à 690 et 1230 cm^{-1} attribuables au cycle benzénique et une bande à 1615 cm^{-1} attribuable à $\text{C}=\text{N}$, apportant des indices de l'accessibilité des groupes NH_2 dans le réseau du matériau. En bref, comme illustré ici par la conjugaison d'aldéhyde via une base de

Schiff C=N, le chitosane peut servir à ancrer d'autres groupes fonctionnels pour conférer une nouvelle réactivité aux nanomatériaux résultants.¹⁷

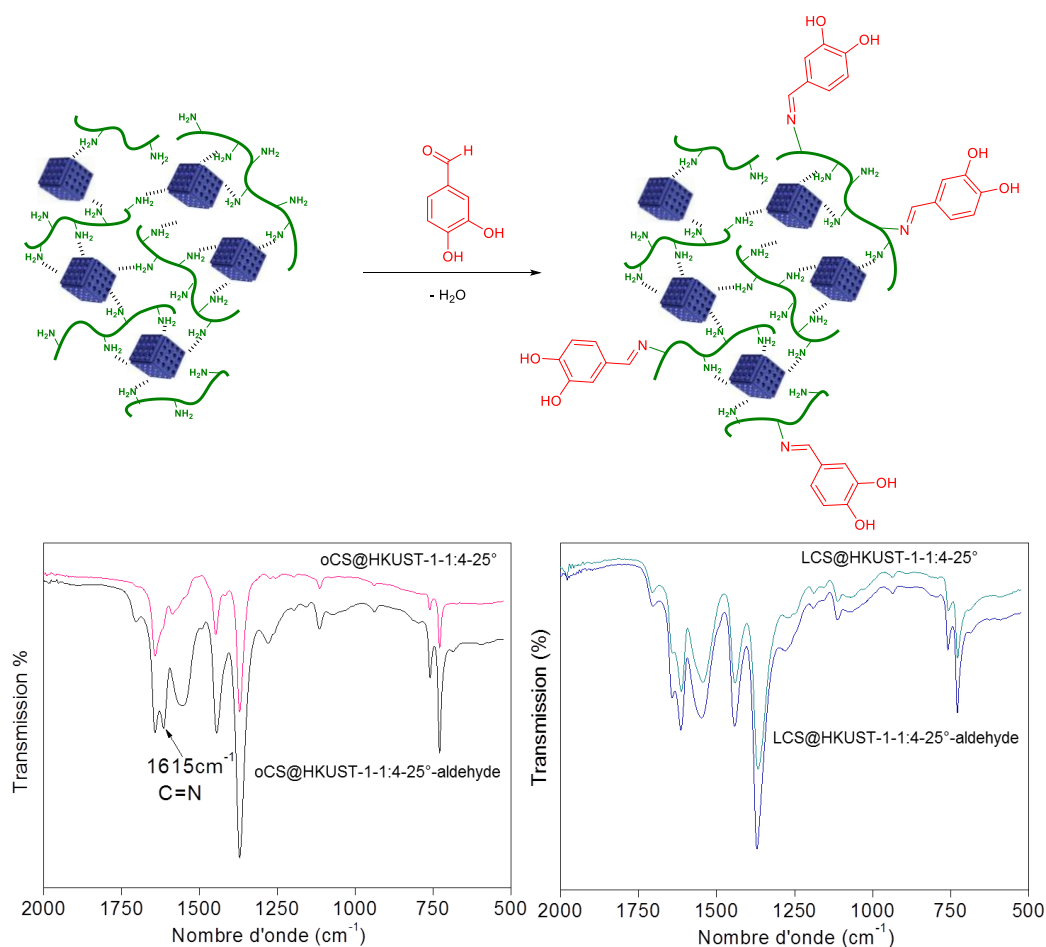


Figure III-17. (a) Mécanisme montrant l'interaction entre le chitosane et l'aldéhyde pour former la base de Schiff ; (b) spectres FTIR obtenus pour les matériaux synthétisés.

III-7 Adsorption

III-7-1 Expérience d'adsorption

Les solutions mères de Rouge Congo (CR) à 1000 mg.L^{-1} ont été préparées. Leur dilution permet l'obtention de la concentration désirée pour les tests d'adsorption. Pour l'adsorption en mode statique, toutes les expériences ont été menées sous agitation mécanique à une vitesse de 500 tr/min . La concentration à l'équilibre en Rouge Congo a été déterminée en mesurant les absorbances des solutions à l'aide d'un

spectrophotomètre UV à 485 nm. La quantité de colorant adsorbée a été calculée sur la base de l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

Où C_0 est la concentration du colorant initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e est la concentration du colorant à l'équilibre, V est le volume de la solution (L) et m est la masse de l'échantillon (g).

III-7-2 Adsorption du Rouge Congo par les composites Biopolymère@MOF

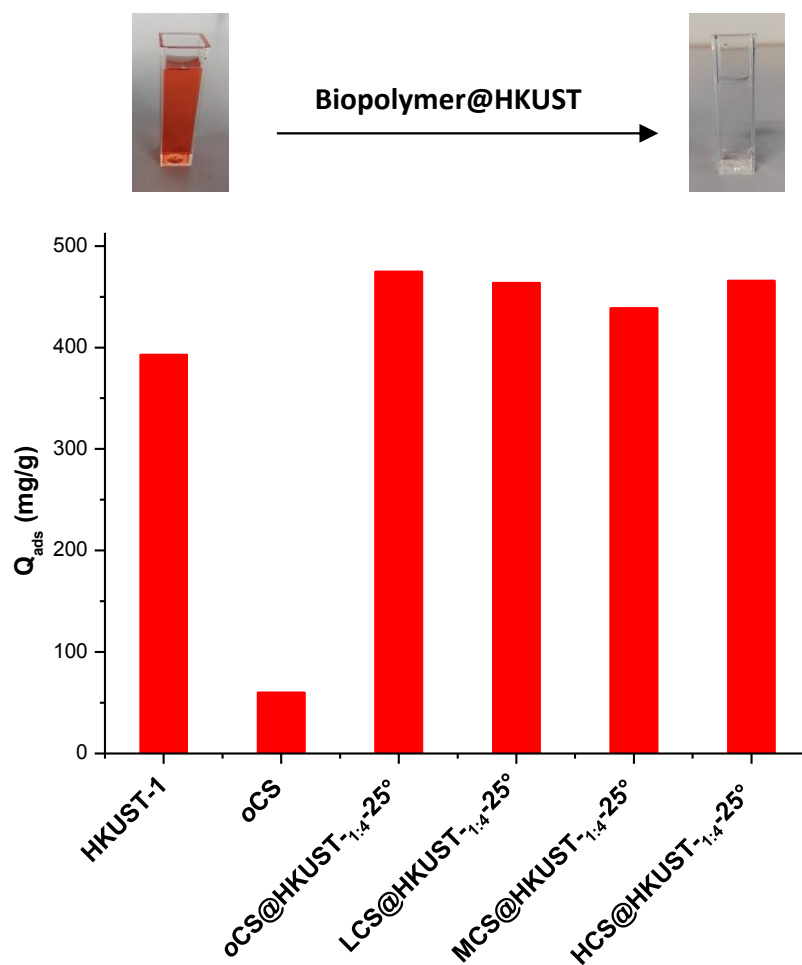


Figure III-18. Efficacité des matériaux de type biopolymère@MOF pour l'adsorption du colorant Rouge Cong. La photo digitale montre une solution aqueuse de RC avant (à gauche) et après (à droite) adsorption.

Les matériaux hybrides ont été valorisés comme adsorbants pour l'élimination du rouge congo de la solution aqueuse (Figure III-18). Par souci de comparaison, nous

avons également étudié la capacité d'adsorption des biopolymères et de HKUST-1 comme adsorbants de référence.^{8,18} Alors que l'oCS n'élimine qu'une quantité négligeable de rouge congo (efficacité d'élimination de 12%), le HKUST-1 affiche une capacité d'adsorption plutôt intéressante en raison de sa grande surface spécifique (efficacité d'élimination de 79%). Cette capacité de rétention a été améliorée sur le oCS@MOF. Il est intéressant de noter que, quels que soient les poids moléculaires du chitosane, les hybrides ainsi préparés présentent une réactivité similaire, probablement en raison de leurs pores larges qui s'étendent au-delà des mésopores, mais également du fait de la présence de groupements hydroxyle et amine dans leur structure. On souligne donc une efficacité d'élimination de 95% enregistrée pour oCS@HKUST-1-1:4-25° ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 496 mg.g⁻¹.

Conclusion

En conclusion, la croissance biomimétique des MOFs dans un milieu polysaccharidique colloïdal a permis la préparation de composites hiérarchiquement poreux. Le rapport [chitosane]:[métal] et les conditions expérimentales affectent la formation d'un réseau étendu de nanoparticules MOF. Le caractère moulable du squelette polysaccharidique a permis de configurer les cristaux de MOF sous différentes formes comprenant une poudre dispersible dans l'eau, des films minces, des microsphères autoportantes et des monolithes poreux. L'augmentation de la taille des pores des micro- aux méso-et macropores, par l'utilisation de chitosane, est l'une des réalisations les plus importantes de cette contribution. Les principaux inconvénients des méthodes classiques qui utilisent des tensioactifs synthétiques résident dans la nécessité d'éliminer l'agent de structure des mésopores. Cette étape est fastidieuse, implique l'utilisation de solvants et d'acides corrosifs, et ne garantit pas l'élimination totale du tensioactif pour lequel une trace peut être préjudiciable lors d'applications biologiques. A l'opposé, dans le procédé proposé, l'élimination du chitosane pour générer un réseau poreux ne se pose pas. En outre, le chitosane est biocompatible et largement utilisé dans les applications biomédicales et de traitement des eaux. Comme illustré ici par une conjugaison d'aldéhyde via une base de Schiff C=N, le chitosane peut être utilisé pour ancrer d'autres groupes fonctionnels et ainsi conférer une nouvelle réactivité aux nanomatériaux résultants. La polyvalence de cette approche a été davantage illustrée par l'incorporation réussie d'alginate et d'amidon dans les films flexibles, ouvrant plus de perspectives pour la valorisation de la biomasse. Dans l'ensemble, les matériaux de type polysaccharides@MOF

mésoporeux tels que rapportés présentent des caractéristiques prometteuses pour le traitement des eaux contaminées.

Références

1. Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; García, H., Metal–Organic Frameworks as Multifunctional Solid Catalysts. *Trends in Chemistry*. **2020**, *2*, 454.
2. Ren, J.; Langmi, H.W.; North, B.C.; Mathe, M., Review on processing of metal organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage. *International Journal of Energy Research*. **2015**, *39*, 607.
3. Kitao ,T.; Zhang, Y.; Kitagawa, S.; Wang, B.; Uemura, T., Hybridization of MOFs and Polymers. *Chemical Society Reviews*. **2017**, *46*, 3108.
4. Bradshaw , D.; Garai, A.; Huo, J., Metal–organic framework growth at functional interfaces: thin films and composites for diverse applications. *Chemical Society Reviews*. **2012**, *41*, 2344.
5. Sofi, F. A.; Bhat, M. A.; Majid, K., Cu²⁺-BTC based metal–organic framework: a redox accessible and redox stable MOF for selective and sensitive electrochemical sensing of acetaminophen and dopamine. *New Journal of Chemistry*. **2019**, *43*, 3119.
4. Lin, S.; Song, Z.; Che, G.; Ren, A.; Li, P.; Liu, C.; Zhang, J., Adsorption behavior of metal–organic frameworks for methylene blue from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2014**, *193*, 27.
5. Ren, X.; Yang, C.; Zhang, L.; Li, S.; Shi, S.; Wang, R.; Zhang, X.; Yue, T.; Sun, J.; Wang, J., Copper metal–organic frameworks loaded on chitosan film for the efficient inhibition of bacteria and local infection therapy. *Nanoscale*. **2019**, *11*, 11830.
6. Guibal, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*. **2004**, *38*, 43.
7. Frindy, S.; el Kadib, A.; Lahcini, M.; Primo, A.; García, H., Copper Nanoparticles Stabilized in a Porous Chitosan Aerogel as a Heterogeneous Catalyst for C–S Cross-coupling. *ChemCatChem*. **2015**, *7*, 3307.
8. El Kadib, A.; Molvinger, K.; Bousmina, M.; Brunel, D., Decoration of chitosan microspheres with inorganic oxide clusters: Rational design of hierarchically porous, stable and cooperative acid–base nanoreactors. *Journal of Catalysis*. **2010**, *273*, 147.
9. El Hankari, S.; El Kadib, A.; Finiels, A.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. E.; Crudden, C. M.; Brunel, D.; Hesemann, P., SBA-15-Type Organosilica with 4-Mercapto-N,N-bis-(3-Si-propyl)butanamide for Palladium Scavenging and Cross-Coupling Catalysis. *Chemistry – A European Journal*. **2011**, *17*, 8984.

10. Jennah, O.; Beniazza, R.; Lozach, C.; Jardel, D.; Molton, F.; Duboc, C.; Buffeteau, T.; El Kadib, A.; Lastécouères, D.; Lahcini, M.; Vincent, J.-M., Photoredox Catalysis at Copper(II) on Chitosan: Application to Photolabile CuAAC. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2018**, 360, 4615.
11. Spjelkavik, A. I.; Aarti; Divekar, S.; Didriksen, T.; Blom, R., Forming MOFs into Spheres by Use of Molecular Gastronomy Methods. *Chemistry—A European Journal*. **2014**, 20, 8973.
12. Zhang, Y.; Cai, J.; Zhang, D.; Ke, X.; Zhang, L., Shaping metal–organic framework materials with a honeycomb internal structure. *Chemical Communications*. **2018**, 54, 3775.
13. Chen, Y.; Chen, F.; Zhang, S.; Cai, Y.; Cao, S.; Li, S.; Zhao, W.; Yuan, S.; Feng, X.; Cao, A.; Ma, X.; Wang, B., Facile Fabrication of Multifunctional Metal–Organic Framework Hollow Tubes To Trap Pollutants. *Journal of the American Chemical Society*. **2017**, 139, 16482.
14. Huang, G.; Chen, J.; Tang, X.; Xiong, D.; Liu, Z.; Wu, J.; Sun, W.-Y.; Lin, B., Facile Method To Prepare a Novel Biological HKUST-1@CMCS with Macroscopic Shape Control for the Long-Acting and Sustained Release. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2019**, 11, 10389.
15. Chabbi, J.; Jennah, O.; Katir, N.; Lahcini, M.; Bousmina, Mosto.; El Kadib, A., Aldehyde-functionalized chitosan-montmorillonite films as dynamically-assembled, switchable-chemical release bioplastics. *Carbohydrate Polymers*. **2018**, 183, 287.
16. Li, X.; Wang, B.; Cao, Y.; Zhao, S.; Wang, H.; Feng, X.; Zhou, J.; Ma, X., Water Contaminant Elimination Based on Metal–Organic Frameworks and Perspective on Their Industrial Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2019**, 7, 4548.

Chapitre IV :
Préparation de nanodots de carbone@oxyde métallique
nanosstructuré par formation séquentielle à partir
du chitosane

Dans ce chapitre nous décrivons une approche polyvalente pour enrichir les fonctionnalités de nanodots de carbone. La méthode repose sur la croissance de deux phases dissemblables «oxyde métallique@nanodots de carbone» en conditions hydrothermales à partir d'une solution aqueuse de chitosane et d'alcoolate métallique. En raison de l'effet de structuration du chitosane envers les précurseurs d'alcoolate métallique, un ensemble d'oxydes métalliques cristallins comprenant des clusters de dioxyde de titane, d'oxyde de germanium et d'oxyde de fer ont été dispersés dans une matrice de carbone azoté obtenue par conversion du chitosane. Les techniques de caractérisations, les équipements ainsi que leurs conditions d'utilisation sont présentés dans l'Annexe IV-1

IV-1 Elaboration de composites de nanodots de carbone@oxyde métallique

IV-1-1 Précurseurs utilisés

Isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), Titane diisopropoxide bis (acétylacétonate) ($\text{Ti}(\text{acac})_2\text{OiPr}_2$), fer (III) acétylacétonate ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), éthylate de germanium (IV) ($\text{Ge}(\text{OEt})_4$), éthanol absolu, acide acétique (99%) sont les précurseurs utilisés pour les synthèses. Ces précurseurs ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich et utilisés sans aucune purification. Chitosane (poids moléculaire faible, moyen et élevé) avec un degré de désacétylation de 85% a été fourni par Sigma Aldrich et utilisé tel que reçu.

IV-1-2 Préparation de composites de nanodots de carbone-oxyde métallique

0,1 g de chitosane a été dissous dans 16 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique (1% v/v). Une solution alcoolique du précurseur d'alcoolate de titane a été ajoutée et le mélange a été agité pendant 1 h à température ambiante pour obtenir une dispersion homogène. La quantité de solution d'alcoolate a été ajustée pour obtenir des rapports molaires différents de $\text{NH}_2:\text{Ti}$ (1:1 ; 2:1 ; 4:1). La solution résultante a été ensuite placée dans un autoclave en Téflon d'une capacité de 100 mL. L'autoclave en Téflon a été scellé et chauffé à 180 °C pendant 24 h. Le produit obtenu après réaction hydrothermale a été centrifugé à une vitesse de 10 000 tr/min pendant 10 min, puis le surnageant a été filtré en utilisant une membrane filtrante de 0,22 μm . Le précipité obtenu est un matériau hybride de carbone dopé à l'azote, désigné par $\text{TiO}_2@\text{C}$,

et le surnageant contenait le matériau hybride de nanodots de carbone dopé à l'azote, désigné le cas présenté par TiO₂@CD. Une procédure similaire a été appliquée pour la synthèse de GeO₂@C et Fe₂O₃@C en utilisant respectivement Ge(OEt)₄ et Fe(acac)₃ comme précurseurs des phases oxydes (Tableau IV-1).

Tableau IV-1. Composition chimique du mélange utilisé pour préparer MO_x@C et MO_x@CD

Echantillon	Précurseurs métalliques	Rapport molaire NH₂:Métal
TiO ₂ @CD	Ti(acac) ₂ (OiPr) ₂	1:1
TiO ₂ @C-2	Ti(acac) ₂ (OiPr) ₂	2:1
TiO ₂ @C-4	Ti(acac) ₂ (OiPr) ₂	4:1
TiO ₂ @C	Ti(OiPr) ₄	1:1
GeO ₂ @C & GeO ₂ @CD	Ge(OEt) ₄	1:1
Fe ₂ O ₃ @C & Fe ₂ O ₃ @CD	Fe(acac) ₃	1:1

IV-2 Caractérisations des matériaux à base de carbone@oxyde métallique

IV-2-1 Caractérisations de MO_x@C

Les expériences préliminaires ont montré que la masse isolée la plus élevée de CS@C était obtenue par traitement hydrothermal (180 °C pendant 24 h) de chitosane de faible poids moléculaire, par rapport au biopolymère de poids moléculaire moyen et élevé (Tableau IV-2). Nous avons donc considéré celui-ci pour notre synthèse de matériaux hybrides. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur TiO₂@C en raison de l'abondance de la littérature discutant les paramètres de la minéralisation sol-gel de l'acétylate de titane et compte tenu de nos connaissances acquises dans le contrôle de la croissance et de la cristallisation du dioxyde de titane dans les hybrides à base de chitosane.¹⁻³ Le matériau a été préparé par une procédure en plusieurs étapes dans laquelle une solution alcoolique de Ti(OiPr)₄ a été ajoutée à une solution colloïdale de chitosane dissous dans une solution aqueuse d'acide acétique (Figure IV-1, Tableau IV-1). La solution homogène résultante a été

traitée par voie hydrothermale à 180 °C pendant 24 h. La solution est devenue noire et le matériau solide récolté dénommé TiO₂@C a été analysé en utilisant un ensemble de techniques complémentaires afin de déterminer les caractéristiques structurales et texturales.

Tableau IV-2: Caractéristiques des précurseurs de chitosane (CS) utilisés et rendements obtenu à partir de la synthèse hydrothermale mise en œuvre

Polymère	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse obtenue (mg)
Chitosane- poids moléculaire faible	50,000-190,000	27
Chitosane- poids moléculaire moyen	190,000-310,000	10
Chitosane- poids moléculaire élevé	310,000-375,000	10.5

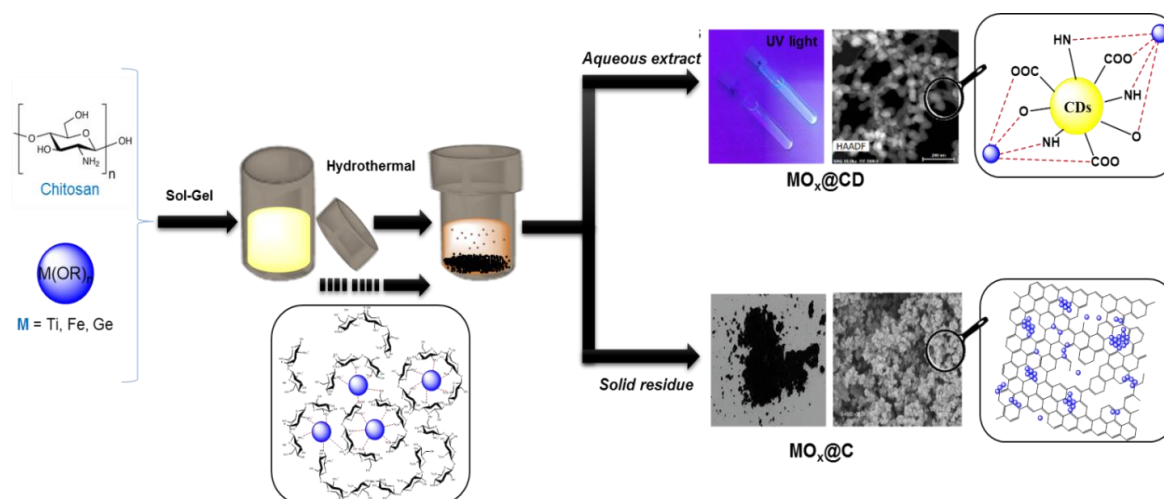


Figure IV-1. Illustration de l'approche séquentielle développée. Une solution aqueuse de chitosane colloïdal est mélangée avec des alcoolates métalliques. Après gélification du milieu, le traitement hydrothermal permet la formation de la phase d'oxyde métallique et la carbonisation du biopolymère de chitosane.

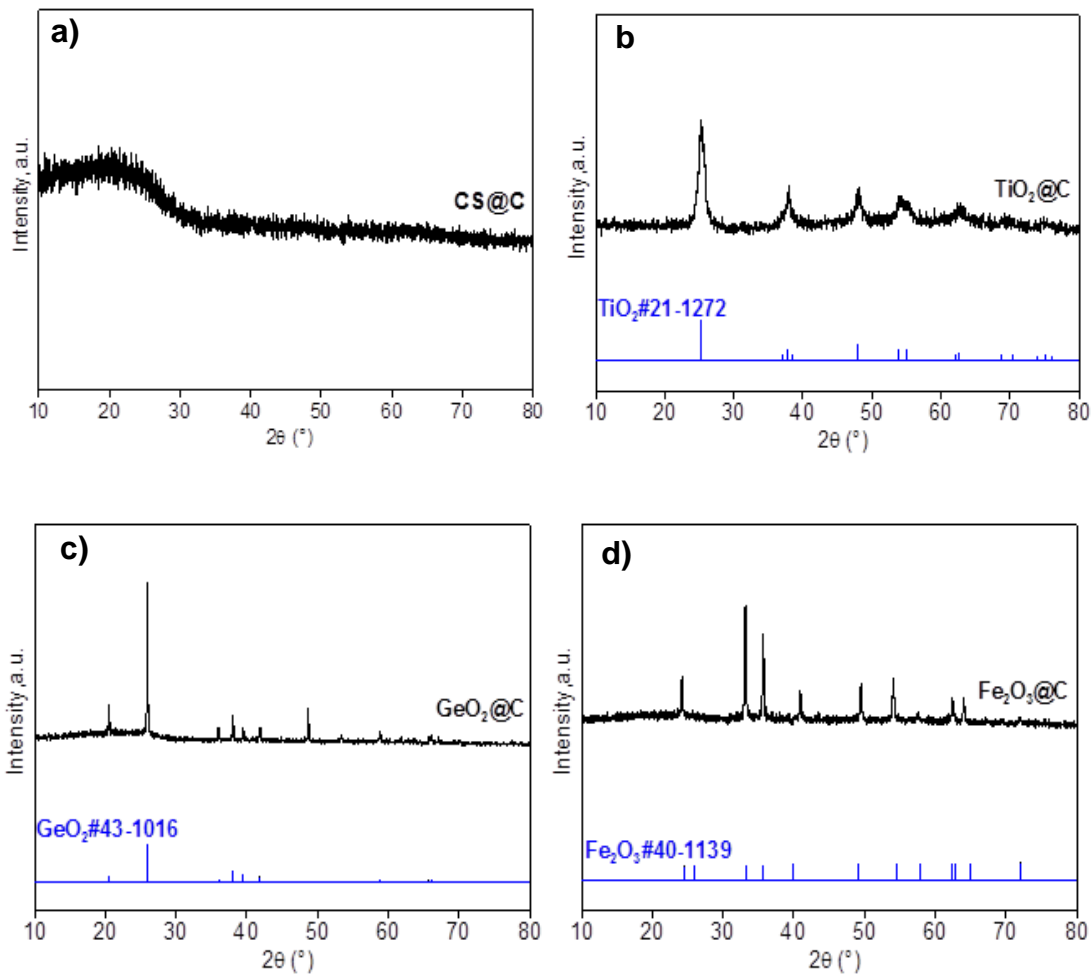
L'analyse FTIR de CS@C et de son précurseur parent chitosane révèle des changements significatifs survenant sur le squelette polysaccharidique pendant le traitement hydrothermal, en cohérence avec la couleur noire résultante (Annexe IV-2). Le spectre IR obtenu pour TiO₂@C est semblable à celui de CS@C, avec quelques variations mineures notamment la présence d'un signal à 965 cm⁻¹ (attribuable à la phase minérale) et une diminution significative de la large bande attribuée aux groupements OH et NH centrés à ~3400 cm⁻¹. Cette dernière évolution indique une consommation des groupements OH dans TiO₂@C par

rapport à CS@C, indiquant un éventuel greffage de l'espèce métal-oxo-alcoolate sur la charpente carbonée lors du traitement hydrothermal.⁴

La diffraction des rayons X de CS@C montre un large pic autour de 23° (Figure IV-2-a), rappelant le très large pic amorphe du biopolymère de départ.⁵ Cela indique que le squelette carboné traité est construit à partir d'un réseau de carbone désordonné plutôt que des feuillets de carbone ordonné.⁶ Le diffractogramme de TiO₂@C révèle la cristallisation de l'oxyde métallique, avec l'apparition d'un ensemble de pics attribués sans ambiguïté à la phase cristalline anatase de TiO₂ (Figure IV-2-b).⁷ Par ailleurs, l'augmentation du rapport molaire de Ti(OiPr)₄ par rapport au NH₂ du chitosane a entraîné une augmentation substantielle de l'intensité des pics de diffraction et de la diminution de leur largeur à mi-hauteur. Cette évolution indique la formation de cristaux de taille plus conséquente de la phase d'oxyde développée sur la charpente carbonisée (Annexe IV-3). Pour TiO₂@C, la taille des particules d'anatase estimée par l'équation de Scherrer est de 8,2 nm. La taille des cristaux ne varie pas en changeant le précurseur Ti(OiPr)₄ en Ti(OiPr)₂(acac)₂ malgré une différence de réactivité (cinétique d'hydrolyse et de condensation) pour ces deux précurseurs.⁸ Ainsi, la forte capacité chélatante du chitosane vis-à-vis de l'alcoolate métallique acide (NH₂-Ti) semble restreindre dans une certaine mesure la polymérisation de l'alcoolate métallique tandis que le traitement hydrothermal induit une décomposition et une carbonisation du polymère. Cette procédure séquentielle entraîne donc une double croissance de la phase d'oxyde métallique et de la charpente de carbone dans la même nanostructure.⁹ Alors que les cristaux d'anatase ne se forment que dans des conditions thermiques sévères, souvent à $T \approx 450^\circ\text{C}$,^{10,11} les conditions hydrothermales fournissent suffisamment d'énergie pour effectuer sa cristallisation à plus basse température quel que soit le ratio NH₂:précurseur métallique (Figure IV-2-b). Une cristallisation similaire est également observée en milieu confiné en utilisant des liquides ioniques,¹¹ des dendrimères amphiphiles¹² et des feuillets de graphène exfoliés.¹³ La taille faible des particules obtenues (~8 nm) peut être liée au piégeage des espèces titane-oxo-alcoxy au sein du réseau carbonisé, ce qui entrave efficacement le frittage des particules. En effet, l'implication du réseau de carbone graphité dans le contrôle de la croissance d'un ensemble de nanoparticules métalliques a été récemment mis en évidence.^{14,15}

Les analyses Raman montrent des signaux observés à 148, 398 et 626 cm⁻¹ pour le composite TiO₂@C, des signaux caractéristiques de la formation de nanoparticules cristallines d'anatase.¹⁶ Deux pics additionnels à 1373 cm⁻¹ et à 1596 cm⁻¹ sont

également visibles. Ces signaux sont attribués aux bandes D et G du réseau graphitisé,¹⁷ avec un rapport I_D/I_G égal à 0,86. Comparativement, les pics correspondants pour D et G dans CS@C sont observés à 1352 cm^{-1} et 1566 cm^{-1} respectivement, avec un rapport I_D/I_G de 0,82 (Annexe IV-4). Le rapport I_D/I_G reflète l'ordre / le désordre et la nature cristalline / amorphe du réseau de carbone.¹⁸ La largeur des deux pics obtenus ici reflète une mauvaise graphitisation de la charpente carbonée et un caractère majoritairement amorphe. Le décalage observé pour les bandes D et G dans $\text{TiO}_2@\text{C}$ et la légère augmentation de I_D/I_G par rapport à CS@C sont cohérents avec un ancrage covalent des espèces d'alcoolate de titane sur les bords de la charpente carbonée.^{19,20} Ces espèces ancrées agissent comme des sites de nucléation pour la croissance ultérieure des nanoparticules d'anatase sur la couche de carbone. Ils jouent également un rôle d'agent de réticulation pour assembler le réseau du matériau hybride et favorisent la dispersion des phases minérales au sein de la matrice carbonnée.



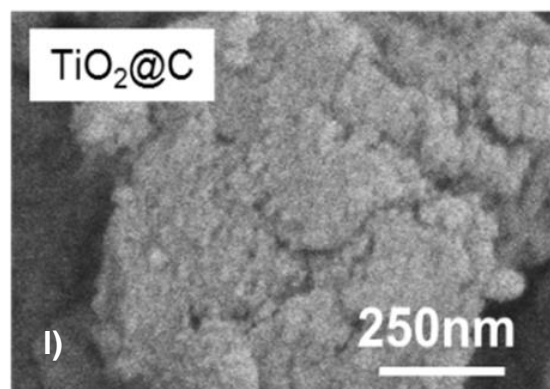
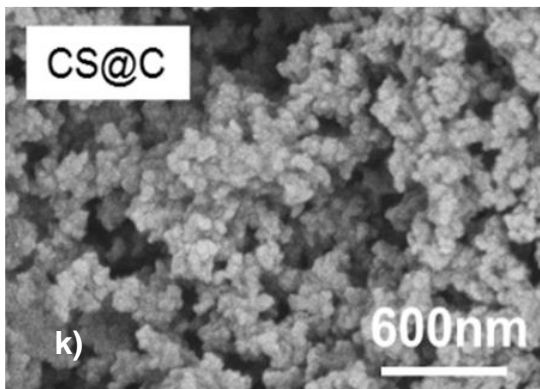
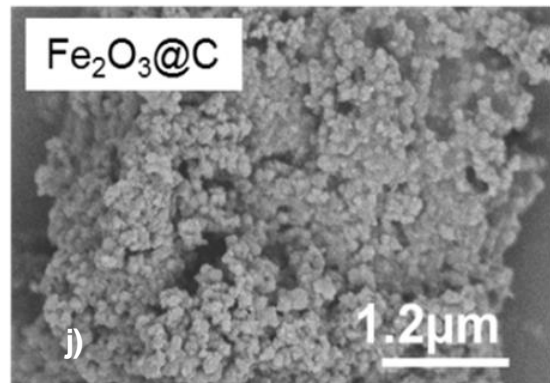
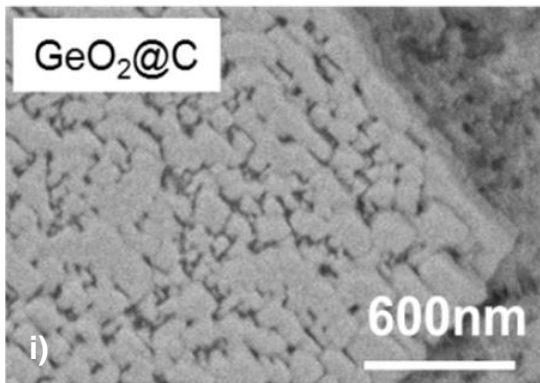
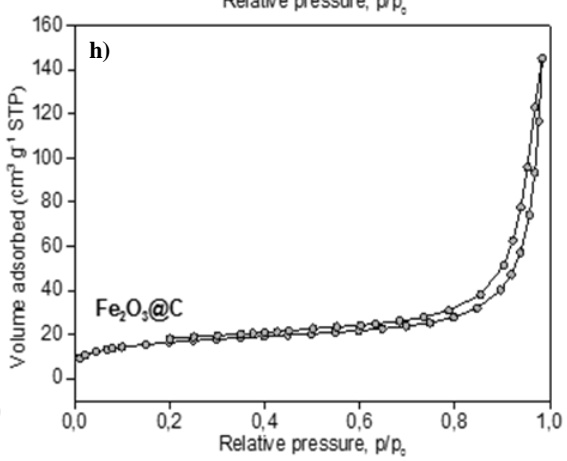
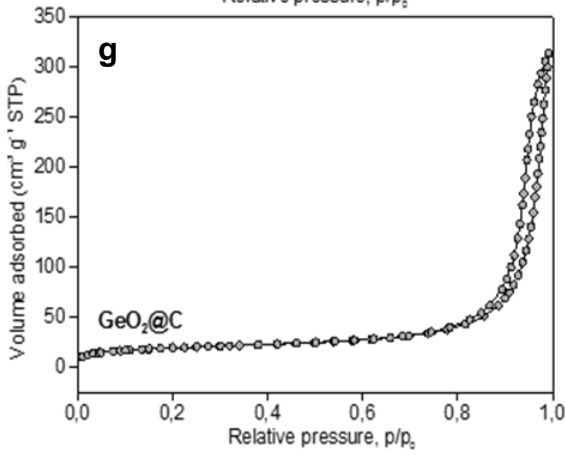
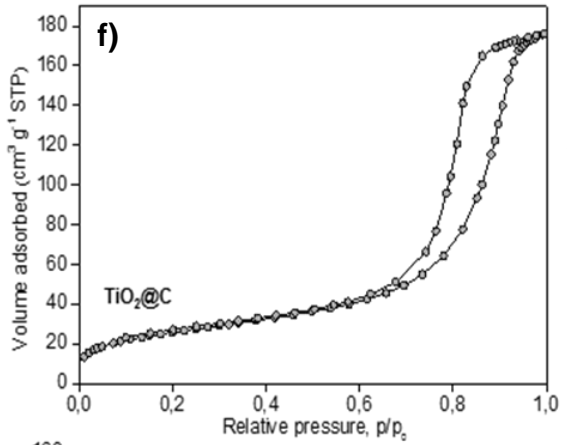
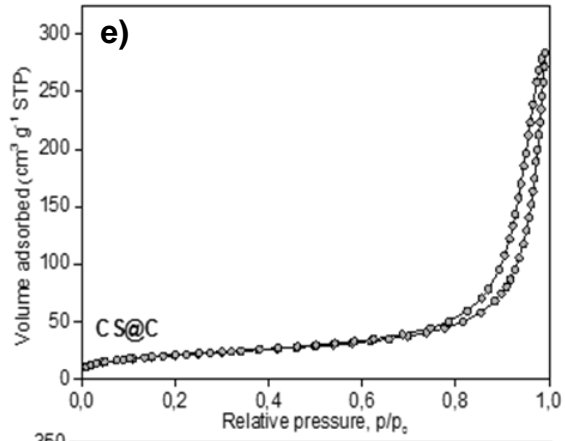


Figure IV-2. Caractérisation des nano-hybrides CS@C et MO_x@C. (a-d) Diffractogrammes de rayons X obtenus pour MO_x@C (référence ICDD des phases cristallines correspondantes) ; (e-h) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenus pour les matériaux CS@C et MO_x@C. (i-l) Images MEB des matériaux correspondants.

En outre, des mesures XPS ont été effectuées pour identifier l'environnement électronique des espèces de carbone, d'azote et de titane (Figure IV-3). Des signaux typiques de carbone attribuables à C-C/ C=C, C-N et C-O sont observés à 284,8, 286,3 et 288,1 eV. La décomposition du spectre N 1s (Figure IV-3-c) révèle la présence de trois contributions à 398,8, 400 et 401,5 eV, caractéristiques de l'azote intégré dans le réseau de graphène. Les espèces azotées incorporées peuvent exister sous différentes formes, notamment les formes pyridinique, pyrrolique, graphitique et nitroso en fonction principalement de la température de pyrolyse.²¹ Étant donné que le traitement hydrothermal a été entrepris en dessous de 200 °C, la présence d'une partie significative des espèces azotées sous forme pyridiniques et graphitiques est assez improbable car elle nécessite une température élevée dépassant $T > 700^{\circ}\text{C}$.²² Le signal majeur à 400,0 eV peut être attribué aux sites acides de Lewis coordonnant l'azote ($\text{N} \rightarrow \text{Ti-O}$), sa position étant très proche de celle précédemment observée pour l'énergie de liaison de NH_2 du chitosane lors de la coordination avec les espèces acides de Lewis ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{M}$)²⁴ et le remplacement de l'oxygène par l'azote dans le réseau cristallin du TiO_2 .²³ La décomposition du signal Ti 2p révèle la présence de deux signaux à 458,6 et 464,5 eV attribuables à Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2}, respectivement (Figure IV-3-d). Le signal Ti 2p du nanocomposite TiO_2 @C présente un décalage de 0,5 eV vers des énergies de liaison inférieures par rapport au TiO_2 pur.²⁵ La présence d'azote dans la sphère de coordination externe de Ti induit un transfert de charge partiel, communément appelé transfert de charge ligand-métal (LMCT). Dans l'ensemble, le spectre XPS semble confirmer la formation d'un réseau de type carbone avec la présence à la fois d'espèces azotées et de titane à distance proche.²⁶

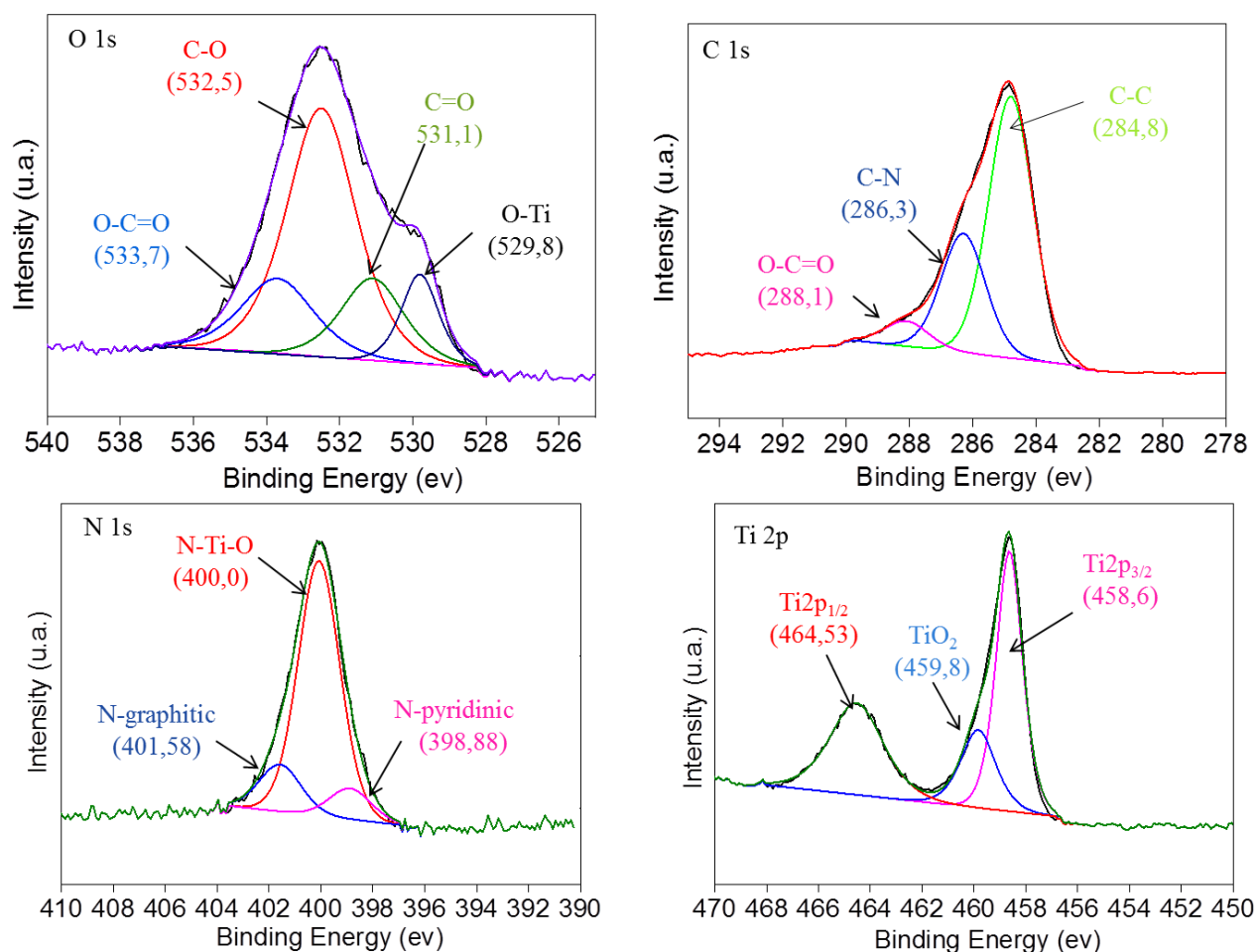


Figure IV-3. Spectre XPS des niveaux C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c) et Ti 2p (d) du matériau TiO₂@C

Les analyses MEB révèlent que le CS@C carbonisé est construit à partir d'unités de microsphères primaires interconnectées (Figure IV-2-i). Un tel réseau poreux est généré lors de la dégradation thermique de l'hydrate de carbone suivie de sa graphitisation. La première étape implique la destruction des régions cristallines entre les chaînes adjacentes, suivie de l'hydrolyse du pyranose squelettique et de la déshydratation-cyclisation qui permettent la formation du réseau étendu. Un réseau légèrement différent est observé pour TiO₂@C, qui présente une surface plus dense et uniforme probablement en raison du recouvrement par le réseau de carbone tel que formé en présence du dioxyde de titane (Figure IV-2-j).

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de CS@C révèle une absorption substantielle à haut P/P₀. Le profil d'isotherme est caractéristique de solides présentant une porosité de type larges mésopores/ macropores (Figure IV-2-e). Une surface spécifique de 75 m² g⁻¹ et un diamètre de pore moyen de 16 nm ont été calculés.

L'isotherme de $\text{TiO}_2@\text{C}$ affiche une boucle d'hystérèse caractéristique d'un réseau mésoporeux ouvert (Figure IV-2-f). Une surface spécifique de $94 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un diamètre de pore moyen de $11,5 \text{ nm}$ et un volume de pore de $0,27 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ sont obtenus. Cela indique que le réseau poreux est plus structuré en présence de dioxyde de titane. Pour mieux comprendre la stabilité du $\text{TiO}_2@\text{C}$, son profil de dégradation thermique a été comparé à celui de $\text{CS}@\text{C}$. La perte de masse débute par l'évaporation de l'eau qui permet une condensation chimique et une consolidation du réseau. Cette étape est suivie par la décomposition simultanée des espèces carbonées et la minéralisation / élimination de certaines espèces organiques légères (Annexe IV-5). Une augmentation significative de la valeur de T_{50} (température de décomposition de 50% de la masse initiale) a été observée pour $\text{TiO}_2@\text{C}$ ($523 \text{ }^\circ\text{C}$, vs. $466 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $\text{CS}@\text{C}$). Alors qu'une dégradation et une minéralisation totales ont été observées pour $\text{CS}@\text{C}$, l'hybride $\text{TiO}_2@\text{C}$ conserve 48% de son poids à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui correspond à la quantité incorporée de dioxyde de titane. Cette quantité est cohérente avec le rapport engagé dans le mélange de gel initial (rapport 1:1 $\text{Ti}:\text{NH}_2$). L'amélioration de la stabilité thermique est d'un énorme intérêt et doit être prise en compte lors de la recherche de nanomatériaux carbonés stables.

Pour élargir la bibliothèque de carbone fonctionnels accessibles, nous avons étudié cette double approche structuration-carbonisation en utilisant d'autres précurseurs métalliques, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ (Tableau IV-1). Dans le cas particulier de $\text{GeO}_2@\text{C}$, des cristaux tronqués d'oxyde de germanium sont observés par MEB (Figure IV-2-k). La diffraction des rayons X révèle des réflexions attribuables à l'oxyde de germanium hexagonal.²⁷ Une taille de cristal de 71 nm est estimée (Figure IV-2-c). Parallèlement, l'analyse de la physisorption d'azote montre la formation d'un réseau poreux ouvert, avec une surface spécifique de $71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un diamètre moyen de pores de $19,7 \text{ nm}$ et un volume de pores de $0,35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (Figure IV-2-g). Un traitement hydrothermal de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans une solution de chitosane a également été réalisé. Les analyses par diffraction des rayons X démontrent la formation de la phase cristalline Fe_2O_3 bien résolue, avec une taille moyenne de cristal de $\sim 46 \text{ nm}$ (Figure IV-2-d). Dans ce cas, des blocs de construction primaires homogènes sont observés par microscopie électronique à balayage (Figure IV-2-l), tandis que la présence d'un réseau poreux ouvert ($S_{\text{BET}} = 56 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{\text{pore}} = 25,7 \text{ nm}$ et $V_{\text{pore}} = 0,22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) a été confirmée par des analyses de physisorption d'azote (Figure IV-2-h).

IV-2-2 Caractérisations de MO_x@CD

La soumission du mélange obtenu après traitement hydrothermal à une centrifugation poussée produit une solution transparente dénommée CS@CD dans le cas du chitosane pur et MO_x@CD lorsque l'alcoolate métallique a été mélangé avec du chitosane. Les mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) montrent que CS@CD montre des particules d'une taille moyenne d'environ 3 nm en suspension (Figure IV-4). Comparativement, TiO₂@CD montre des particules d'une taille moyenne d'environ 9 nm, tandis que des tailles moyennes plus élevées ont été mesurées pour GeO₂@CD (58 nm) et Fe₂O₃@CD (50 nm). Les analyses MET montrent que le réseau TiO₂@CD est construit principalement à partir de particules sphériques de carbone avec des tailles moyennes d'environ 6 nm (sur la base d'analyses statistiques de plus de 80 nanoparticules, Figure IV-5-b).

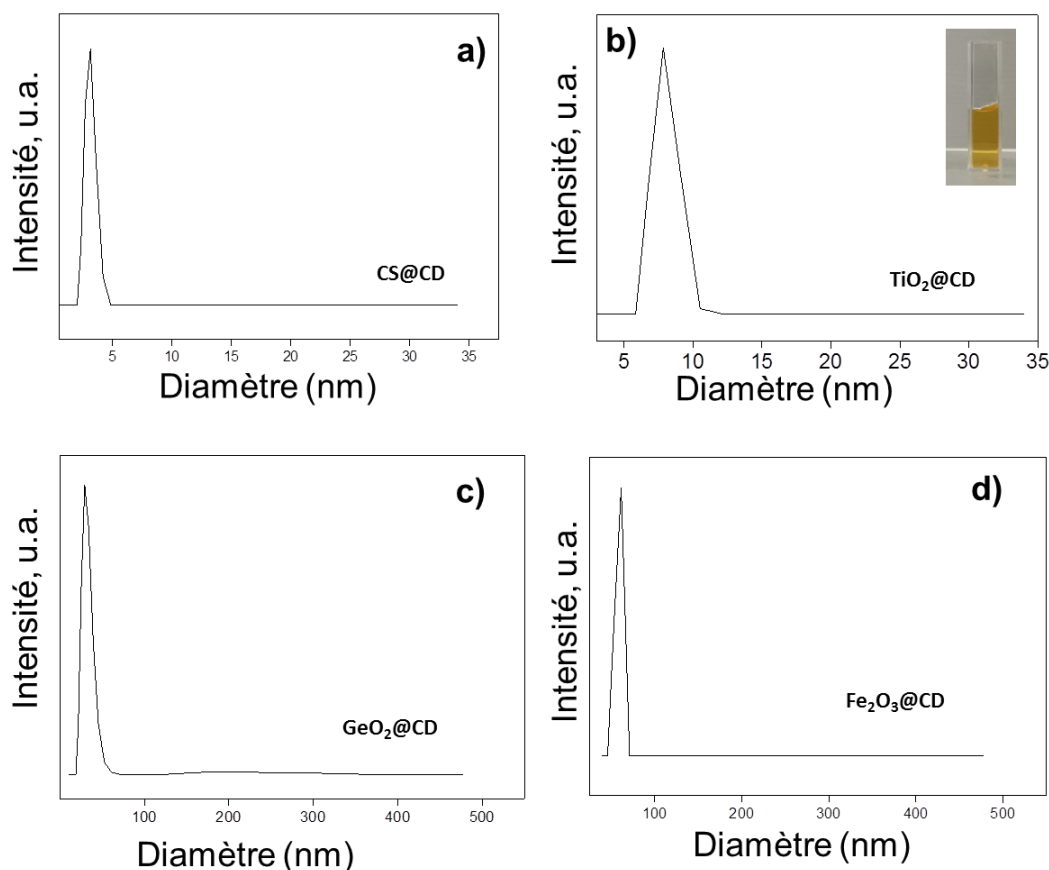


Figure IV-4. Spectres DLS de MO_x@CD

Les analyses MET montrent la présence de petites particules hybrides monodispersées (Figure IV-5-a). Les distances entre plans de 0,23 nm observées sur les clichés MET peuvent être attribuées au plan [002] du carbone graphitique. Une seconde distance entre plan à 0,34 nm est également observée. Cette distance est attribuable au plan (101) de la phase cristalline anatase. La distribution homogène de C, N et Ti dans l'ensemble du réseau apporte la preuve de la synthèse réussie d'oxyde métallique de taille nanométrique et de nanodots de carbone intimement fusionnés, sans séparation de phase ni ségrégation. Un modèle similaire de distribution à l'échelle nanométrique de l'oxyde métallique et de la phase carbonée nanométrique est observé pour $\text{GeO}_2@CD$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3@CD$ (Figure IV-5-b,c), validant ainsi la polyvalence de cette approche pour accéder à une grande diversité d'oxyde minéraux@nanodots de carbone.

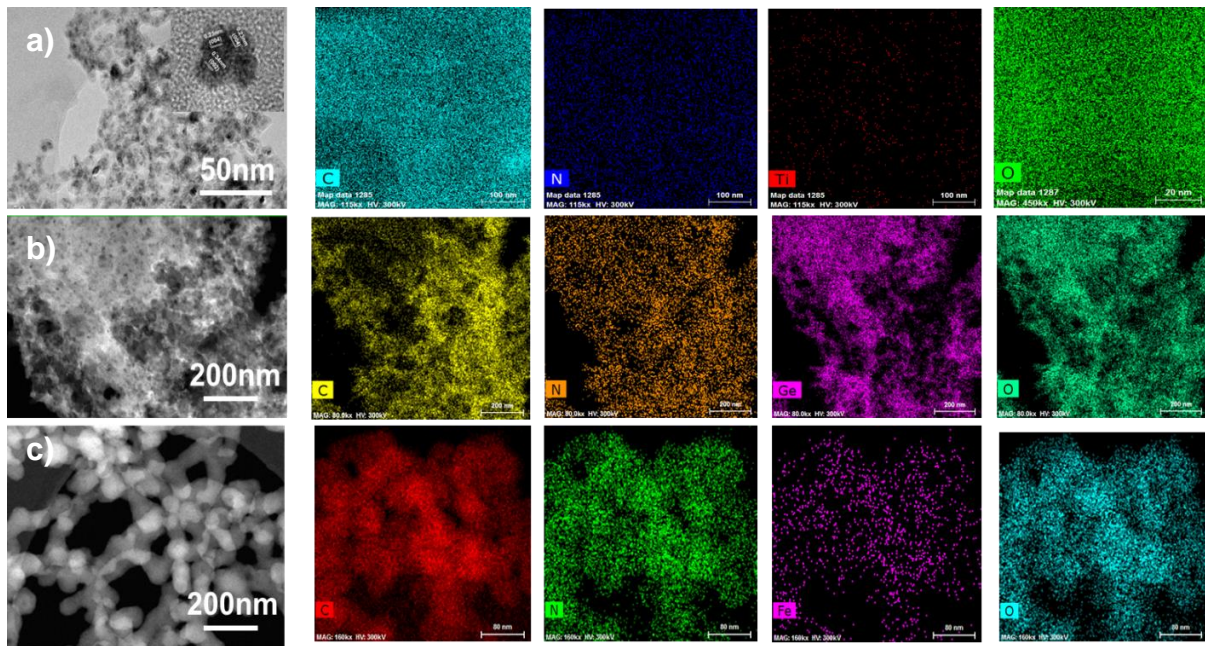


Figure IV-5. Caractérisation des nanohybrides $\text{MO}_x@CD$. Images MET représentatives de (a). $\text{TiO}_2@CD$; (b). $\text{GeO}_2@CD$; (c). $\text{Fe}_2\text{O}_3@CD$. Pour chaque hybride, l'analyse STEM-EDX du carbone, de l'azote et du métal correspondant (Ti, Ge et Fe) confirme la répartition homogène des deux phases sur une échelle de plusieurs centaines de nanomètres.

La spectroscopie d'absorption UV-Vis de $\text{CS}@CD$ révèle une bande d'absorption à 286 nm, attribuée aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ du système π aromatique (Figure IV-6-a). On observe également les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des groupes carbonyle, caractérisées par un épaulement faible à ~ 320 nm qui s'étend vers des longueurs

d'onde plus élevées.²⁸ Les solutions aqueuses CS@CD apparaissent légèrement brun jaunâtre sous la lumière du jour et présentent un bleu intense lors d'une exposition à un rayonnement UV ($\lambda=365$ nm). Lors d'une excitation à 330 nm, le spectre de photoluminescence (PL) montre une bande intense à 402 nm. La modification de la longueur d'onde d'excitation de 310 à 350 nm augmente considérablement l'intensité de la bande d'émission de 402 nm, tandis que sa variation de 370 à 400 nm décale la bande d'émission de 415 à 442 nm et diminue fortement l'intensité (Figure IV-6-b). Un tel comportement de PL dépendant de l'excitation est similaire à celui rapporté pour d'autres nanodots de carbone.²⁹⁻³³ Ce comportement peut résulter de l'excitation sélective de différentes tailles de CD, de différents sites de pièges émissifs à la surface des CDs et de diverses espèces polyaromatiques fluorescentes de surface formées pendant la synthèse.³⁴

Le dopage avec des oxydes métalliques n'annule pas les propriétés émissives du CD (Figure IV-6). Alors que TiO₂@CD (Figure IV-6-(c-d)) et GeO₂@CD (Figure IV-6-(e-f)) présentent la même tendance d'intensité que CS@CD, Fe₂O₃@CD montre de manière intéressante une augmentation continue de l'intensité de la bande d'émission sur toute la plage d'excitation couverte (de 310 à 400 nm). Un déplacement des longueurs d'onde d'émission a également été observée entre les différents échantillons : $\lambda_{em} = 445$ nm, 447 nm et 454 nm pour TiO₂@CD, GeO₂@CD et Fe₂O₃@CD, respectivement lors d'une excitation à 400 nm. Ces résultats soulignent la complexité des propriétés optiques des CD qui doivent encore être élucidées, et le rôle notable des différents métaux sur les défauts de surface émissifs.^{35,36}

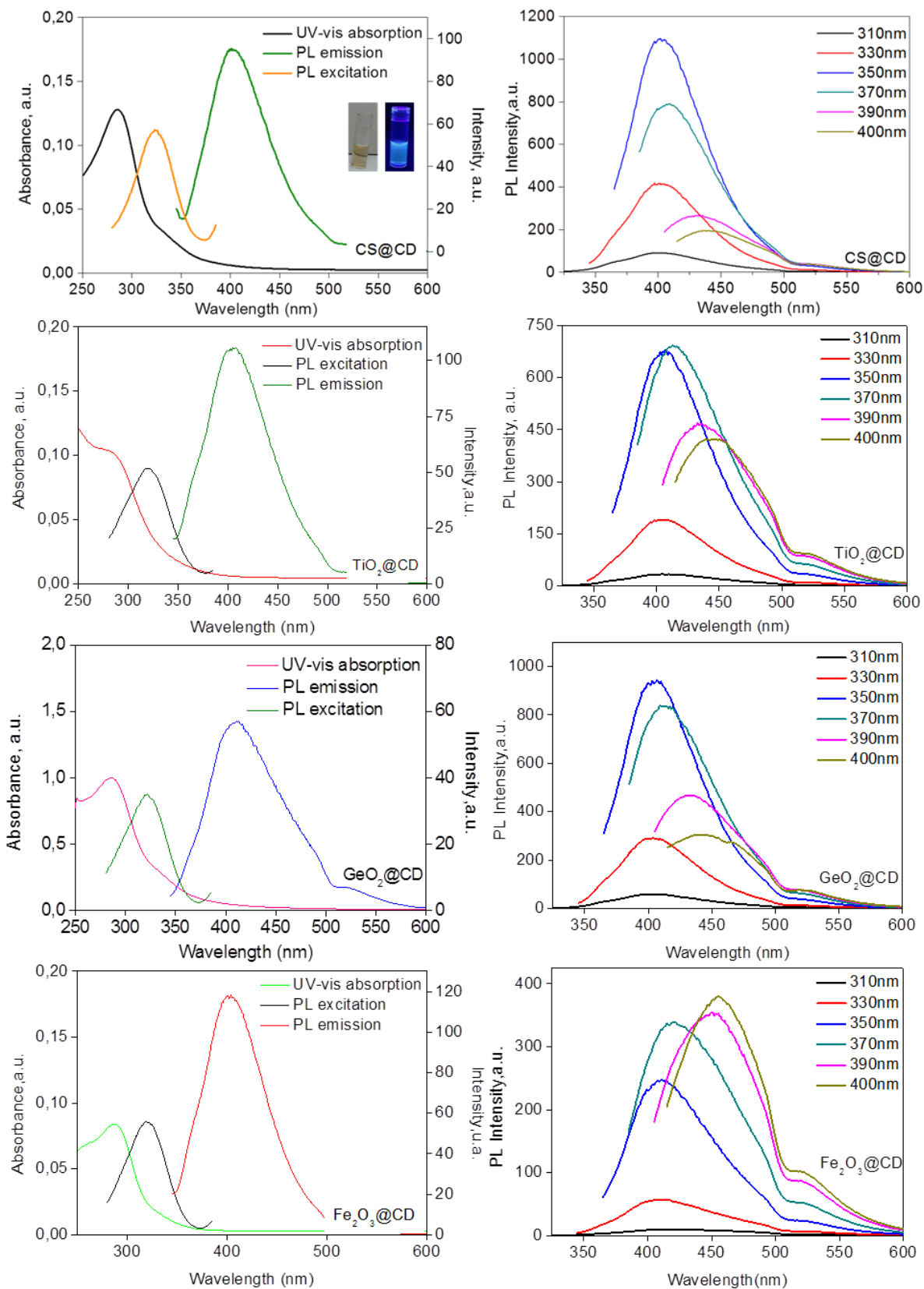


Figure IV-6. Spectres d'absorption UV-visible et d'excitation PL ($\lambda_{em} = 400$ nm) et d'émission ($\lambda_{ex} = 310$ nm) de CS@CD, à droite: Image photographique de CS@CD à la

lumière du jour et sous irradiation UV à 365 nm ; $\text{TiO}_2@\text{CD}$; $\text{GeO}_2@\text{CD}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CD}$. Spectres d'émission de fluorescence à différentes longueurs d'onde d'excitation de $\text{CS}@\text{CD}$; $\text{TiO}_2@\text{CD}$; $\text{GeO}_2@\text{CD}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CD}$

Conclusion

Contrairement aux procédures de greffage post-synthèse généralement utilisées, nous rapportons ici une approche durable basée sur le caractère structurant du chitosane pour la croissance / cristallisation d'oxyde métallique lors de la carbonisation du biopolymère. Les avantages conférés par l'utilisation des déchets marins dérivés du chitosane comme charpente glucidique résident dans : i) son abondance et son coût modéré, ii) ses riches fonctionnalités qui permettent de modéliser divers nano-objets et iii) sa carbonisation dans des conditions sans métal. La méthode de synthèse repose sur la double croissance de deux phases dissemblables «oxyde métallique @ carbone» par conversion hydrothermale d'une solution aqueuse de chitosane-alcoolate métallique. Un ensemble d'oxydes métalliques cristallins comprenant des clusters de dioxyde de titane, d'oxyde de germanium et d'oxyde de fer ont été intimement incorporés dans le cadre de carbone azoté formé *in situ*. L'approche utilisée a permis d'obtenir simultanément les nanodots de carbone et le carbone poreux. Les nanodots de carbone@oxyde métallique sont obtenus dans le surnageant du produit de la synthèse hydrothermale. Les matériaux présentaient une fluorescence bleu vif sous un rayonnement UV. Les matériaux carbone@oxyde métallique poreux, obtenu dans la partie solide de la même synthèse, présentent des surfaces spécifiques importantes ($70\text{-}80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Une augmentation significative de la stabilité thermique a été observée pour $\text{TiO}_2@\text{C}$ (523°C , vs. 466°C pour $\text{CS}@\text{C}$ à une température de décomposition de 50% de la masse initiale). Cette stratégie de synthèse permet donc d'utiliser pleinement les ressources de la biomasse en les convertissant en matériaux à valeur ajoutée.

Références

1. El Kadib, A.; Molvinger, K.; Bousmina, M.; Brunel, D., Decoration of Chitosan microspheres with Inorganic Oxide Clusters: Rational Design of Hierarchically Porous, Stable and Cooperative Acid-base Nanoreactors. *Journal of Catalysis*. **2010**, 273, 147.
2. El Kadib, A.; Bousmina, M.; Brunel, D., Recent Progress in Chitosan Bio-Based Soft Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2014**, 14, 308.
3. El Kadib, A., Green and Functional Aerogels by Macromolecular and Textural Engineering of Chitosan Microspheres. *Chemical Record*. **2020**, Doi.org/10.1002/tcr.201900089.
4. El Kadib, A.; Primo, A.; Molvinger, K.; Bousmina, M.; Brunel, D., Nanosized Vanadium, Tungsten and Molybdenum Oxide Clusters Grown in Porous Chitosan Microspheres as Promising Hybrid Materials for Selective Alcohol Oxidation. *Chemistry—A European Journal*., **2011**, 17, 7940.
5. Ospina, N. M.; Alvarez, S. P. O.; Sierra, D. M. E.; Vahos, D. F. R.; Ocampo, P. A. Z.; Orozco, C. P. O., Isolation of chitosan from *Ganoderma lucidum* mushroom for biomedical applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2015, 26, 135.
6. Yang, Y.; Cui, J.; Zheng, M.; Hu, C.; Tan, S.; Xiao, Y.; Yang, Q.; Liu, Y., One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Fluorescent Carbon Nanoparticles by Hydrothermal Carbonization of Chitosan. *Chemical Communications*. **2012**, 48, 380.
7. Tsung, C.K.; Fan, J.; Zheng, N.; Shi, Q.; Forman, A.J.; Wang, J.; Stucky, G.D., A General Route to Diverse Mesoporous Metal Oxide Submicrospheres with Highly Crystalline Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. **2008**, 47, 8682.
8. Hammi, N.; Wrońska, N.; Katir, N.; Lisowska, K.; Marcotte, N.; Cacciaguerra, T.; Bryszewska, M.; El Kadib, A., Supramolecular Chemistry-Driven Preparation of Nanostructured, Transformable, and Biologically Active Chitosan-Clustered Single, Binary, and Ternary Metal Oxide Bioplastics. *ACS Applied Bio Materials*. **2019**, 2, 61.
9. El Kadib, A., Metal–Polysaccharide Interplay: Beyond Metal Immobilization, Graphenization-Induced-Anisotropic Growth. *ChemSusChem*. **2016**, 9, 238.
10. El Kadib, A.; Molvinger, K.; Cacciaguerra, T.; Bousmina, M.; Brunel, D., Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2011**, 142, 301.

11. Grosso, D.; Galo, J. A. A. S. I.; Eduardo, L. C.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chemistry of Materials*. 2003, 15, 4562.
12. Łuczak, J.; Paszkiewicz-Gawron, M.; Długokęcka, M.; Lisowski, W.; Grabowska, E.; Makurat, S.; Rak, J.; Zaleska-Medynska, A., Visible-Light Photocatalytic Activity of Ionic Liquid TiO₂ Spheres: Effect of the Ionic Liquid's Anion Structure. *ChemCatChem*. 2017, 9, 4377.
13. Brahmi, Y.; Katir, N.; Ianchuk, M.; Collière, V.; Essassi, E. M.; Ouali, A.; Caminade, A. M.; Bousmina, M.; Majoral, J.; El Kadib, A., Low temperature synthesis of ordered mesoporous stable anatase nanocrystals: The phosphorus dendrimer approach. *Nanoscale*. 2013, 5, 2850.
14. Tan, L. L.; Chai, S.P.; Mohamed, A.R., Synthesis and Applications of Graphene-Based TiO₂ Photocatalysts. *ChemSusChem*. 2012, 5, 1868.
15. Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Coman, S. N.; Candu, N.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H., One-Step Pyrolysis Preparation of 1.1.1 Oriented Gold Nanoplatelets Supported on Graphene and Six Orders of Magnitude Enhancement of the Resulting Catalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016, 55, 607.
16. Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Blandez, J., High catalytic activity of oriented 2.0.0 copper(I) oxide grown on graphene film. *Nature Communications*. 2015, 6, 8561.
17. Alamelu, K.; Raja, V.; Shiamala, L.; Jaffar, B.M., Biphasic TiO₂ nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*. 2018, 430, 145.
18. Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J.M.; García, H., High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan. *Carbon*. 2014, 68, 777.
19. Štengl, V.; Bakardjieva, S.; Grygar, T.M., TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chemistry Central Journal*. 2013, 7.
20. Benjwal, P.; Kumar, M.; Chamolia, P.; Kar, K. K., Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and adsorption of arsenic(III) by reduced graphene oxide (rGO)-metal oxide (TiO₂/Fe₃O₄) based nanocomposites. *RSC Advances*. 2015, 5, 73249.
21. Anouar, A.; Katir, N.; Mamede, A. S.; Aboulaich, A.; Draoui, K.; Royer, S.; El Kadib, A., Synthesis and multifaceted use of phosphorylated graphene oxide: growth

of titanium dioxide clusters, interplay with gold nanoparticles and exfoliated sheets in bioplastics. *Materials Chemistry Frontiers*. **2019**, 3, 242.

22. Yamada, Y.; Kim, J.; Matsuo, S.; Sato, S., Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon*. **2014**, 70, 59.

23. Lavorato, C.; Primo, A.; Molinari, R.; Garcia, H., N-Doped Graphene Derived from Biomass as a Visible-Light Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water/Methanol Mixtures. *Chemistry—A European Journal*. **2014**, 20, 187.

24. Ren, R.; Wen, Z.; Cui, S.; Chen, J., Controllable Synthesis and Tunable Photocatalytic Properties of Ti⁽³⁺⁾-doped TiO₂. *Scientific Reports*. 2015, 5, 10714.

25. Pakkath, S.A.R.; Chetty, S. S.; Selvarasu, P.; Murugan, A. V.; Kumar, Y.; Periyasamy, L.; Santhakumar, M.; Sadras, S. R.; Santhakumar, K., Transition Metal Ion (Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺)-Doped Carbon Dots Synthesized via Microwave-Assisted Pyrolysis: A Potential Nanoprobe for Magneto-fluorescent Dual-Modality Bioimaging. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2018, 4, 2582.

26. Jiaa, T.; Fua, F.; Yua, D. S.; Caob, J.; Sun, G., Facile synthesis and characterization of N-doped TiO₂/C nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. **2018**, 430, 438.

27. Xing, M.; Zhang, J.; Chen, F., New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light. *Applied Catalysis B*. **2009**, 89, 563.

28. Seng, K. H.; Park, M. H.; Guo, Z. P.; Liu, H. K.; Cho, J., Self-Assembled Germanium/Carbon Nanostructures as High-Power Anode Material for the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*. **2012**, 51, 5657.

29. Wang, L.; Li, B.; Xu, F.; Shi, X.; Feng, D.; Wei, D.; Li, Y.; Feng, Y.; Wang, Y.; Jia, D.; Zhou, Y., High-yield Synthesis of Strong Photoluminescent N-doped Carbon Nanodots Derived from Hydrosoluble Chitosan for Mercury Ion Sensing via Smartphone APP. *Biosensors. Bioelectronics*. **2016**, 79, 1.

30. Baker, S. N.; Baker, G. A., Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*. **2010**, 49, 6726.

31. Zhan, J.; Peng, R.; Wei, S.; Chen, J.; Peng, X.; Xiao, B., Ethanol-Precipitation-Assisted Highly Efficient Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Chitosan. *ACS Omega*. **2019**, 4, 22574.

32. Jing, S.; Zhao, Y.; Sun, R.C.; Zhong, L.; Peng, X., Facile and High-Yield Synthesis of Carbon Quantum Dots from Biomass-Derived Carbons at Mild Condition. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2019**, 7, 7833.
33. Liu, X.J. Pang, F.Xu, et X. Zhang, Simple Approach to Synthesize Amino-Functionalized Carbon Dots by Carbonization of Chitosan, *Sci Rep.*,2016, 6, 31100.
34. Yang, Y.; Cui, J.; Zheng, M.; Hu, C.; Tan, S.; Xiao, Y.; Yanga, Q.; Liu, Y., One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. *Chemical Communications*. **2012**, 48, 380.
35. Sun, Y.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Mezziani, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose, M. E.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S., Quantumsized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Society*. **2006**, 128, 7756.
35. Tang. L.; Ji. R.; Cao. X.; Lin. J.; Jiang. H.; Li. X.; Teng. K. S.; Luk. C. M.; Zeng. S.; Hao. J.; Lau. S. P., Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. *ACS Nano*. **2012**, 6, 5102.
36. Guo. Y.; Cao. F.; Li. Y., Solid phase synthesis of nitrogen and phosphor co-doped carbon quantum dots for sensing Fe³⁺ and the enhanced photocatalytic degradation of dyes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2018**, 255, 1105.

Chapitre V :
Hydrogénation catalytique de liaisons C-C doubles et triples et de
N-hétéroarènes en présence des nanoparticules de cuivre
supportées sur carbone dopé à l'azote

L'hydrogénation catalytique est une réaction largement utilisée pour la synthèse de produits chimiques. Des exemples importants peuvent être trouvés dans la transformation réductrice de diverses liaisons doubles C=C et triples C≡C, des N-hétérocycles,¹ nitrocyclohexane² et l'hydrogénation / hydrogénéolyse de molécules plateformes dérivées de la biomasse (furfural, 5-hydroxyméthylfurfural, glycérol).³ Il est connu que les catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles (platine, palladium, rhodium et ruthénium) présentent d'excellentes activités pour un large éventail de substrats, en raison de leur capacité pour l'activation de H₂.⁴ Compte tenu de la raréfaction de certains métaux nobles, leur remplacement dans les formulations catalytiques est préférable. Des solutions alternatives devraient être trouvées dans les métaux de transition non nobles (Cu, Co, Fe, Ni), plus abondants et de faible coût. Certains catalyseurs à base de métaux non nobles Co / Ni / Cu encapsulés dans une matrice microporeuse et / ou mésoporeuse (zéolite, MOF, carbone, silice) ont présenté des stabilités et des activités élevées dans des conditions douces pour certaines réactions d'hydrogénation.⁵

Parmi les métaux non nobles, le Cu fait l'objet d'une attention particulière en raison de sa conductivité, de son caractère biocompatible et de son faible coût, qui conduisent à son utilisation dans des domaines variés.⁶ Cependant, l'instabilité thermique du Cu, dérivée de la forte énergie de surface des nanoparticules de cuivre, se traduit souvent par l'agrégation de ces nanoparticules lors des étapes du traitement thermique, voire durant la réaction catalytique, ce qui limite leur utilisation pratique.⁷ Il a été démontré que l'incorporation de nanoparticules de cuivre dans une phase appropriée, telle une charpente de carbone dopée à l'azote, pouvait aider à améliorer l'activité catalytique tout en développant une meilleure stabilité.⁸ En effet, l'incorporation de l'azote dans les nanostructures de carbone permet d'améliorer les propriétés du catalyseur en : (i) offrant des sites d'ancrage pour le dépôt de nanoparticules métalliques et en inhibant l'agrégation de ces NPs ;⁹ (ii) induisant des effets électronique via l'altération de la structure électronique des NP de carbone et de métal.¹⁰ Les catalyseurs au cuivre ont donc déjà été largement appliqués dans différentes réactions d'hydrogénation, y compris l'hydrogénation de liaisons doubles C=C et triples C≡C et l'hydrogénation de N hétérocycles,¹¹ où la silice, certaines zéolites ou le carbone sont généralement utilisés comme support. Nous avons étudié la synthèse de catalyseurs Cu supporté sur carbone dopé à l'azote (CuNC) en utilisant du chitosane comme source de N et C. Les catalyseurs CuNC ont été préparés par synthèse hydrothermale suivi d'un traitement thermique sous N₂ à 700 ° C. Des matériaux à différentes charges de cuivre ont été préparés

(jusqu'à 41% en poids), sur des supports présentant différentes teneurs en N. Les résultats de cette étude montrent que la dispersion du Cu pouvait être améliorée par la présence de l'azote du support. Les catalyseurs monométalliques CuNC se révèlent être des systèmes actifs pour l'hydroconversion de liaisons doubles C=C, triple C≡C et N hétérocycles.

V-1 Synthèse des catalyseurs de Cu supporté sur carbone dopé à l'azote (CuNC)

V-1-1 Précurseurs utilisés

Le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la mélamine (MA), l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'éthanol absolu, l'acide acétique (99%), le chitosane (faible poids moléculaire) avec un degré de désacétylation de 85% et l'alginate de sodium ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich et utilisés sans aucune purification.

V-1-2 Procédure générale pour la synthèse des catalyseurs CuNC

Les composites cuivre-carbone dopé à l'azote ont été préparés par le mode opératoire suivant : le chitosane (0,4 g) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (0,08 g) ont été mélangés dans 64 mL d'acide acétique aqueux (1 % v/v). Ensuite, la mélamine (0,06 g) a été ajoutée au mélange réactionnel et l'agitation a été poursuivie pendant 3 h. Une solution alcoolique de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a ensuite été ajoutée selon les rapports molaires $\text{NH}_2:\text{Cu} = 1:1, 1:2, 2:1$ et le mélange a été agité pendant 24 h. La solution résultante a été versée dans un autoclave en Téflon pour traitement à 180 °C pendant 24 h. Le précipité a été récupéré par centrifugation et lavé avec de l'eau distillée (3 x 20 mL). Le solide a été ensuite séché à 80 °C pendant 12 h. Finalement, le matériau est pyrolysé à 700 °C sous N_2 pendant 2 h (rampe = 2 °C/min). Les échantillons sont nommés CuNC-x-700, où x représente le rapport $\text{NH}_2:\text{Cu}$ (x = **0,5, 1, 2**) appliqué pour la synthèse.

Afin d'étudier l'effet et le rôle de chaque élément utilisé pour la synthèse du composite CuNC, différents matériaux ont été préparés comme références en suivant une procédure comparable (Tableau V-1).

Tableau V-1. Précurseurs utilisés pour les synthèses des catalyseurs au cuivre.

Code	Composition	Rapport molaire NH₂:Cu
CS-700	Chitosane	-
NC-700	Chitosane, mélamine, EDTA	-
CuCS-1-700	Chitosane, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:1
CuC-1-700	Alginate de sodium, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:1
CuCS,EDTA-1-700	Chitosane, EDTA, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:1
CuNC-1-700	Chitosane, mélamine, EDTA, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:1
CuNC-2-700	Chitosane, mélamine, EDTA, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2
CuNC-0,5-700	Chitosane, mélamine, EDTA, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	2:1

V-2 Caractérisations de catalyseurs de Cu supporté sur du carbone dopé à l'azote (CuNC)

Comme le montre la Figure V-1, la mélamine (MA) a été greffée sur le squelette de chitosane (CS) en utilisant l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) comme agent de liaison et source d'azote, pour donner le précurseur de support MA-EDTA-CS. Ensuite, l'incorporation des espèces Cu(II) est réalisée en ajoutant différentes quantités de Cu(NO₃)₂ afin de faire varier la teneur finale en métal. La solution a été soumise à un traitement hydrothermal pour polymérisation, conduisant à la formation d'un gel hybride, qui a été pyrolysé à une température de 700 °C. L'analyse TG de l'échantillon de CuNC-1-700 démontre que la température de 700 °C est suffisamment élevée pour obtenir un matériau stable (pas d'étapes de décomposition consécutives à des températures plus élevées, Annexe V-2). Les teneurs en cuivre dans CuNC-0,5-700, CuNC-1-700 et CuNC-2-700, telles que déterminées par analyse ICP sont de 19 %pds, 41 %pds et 59 %pds, respectivement.

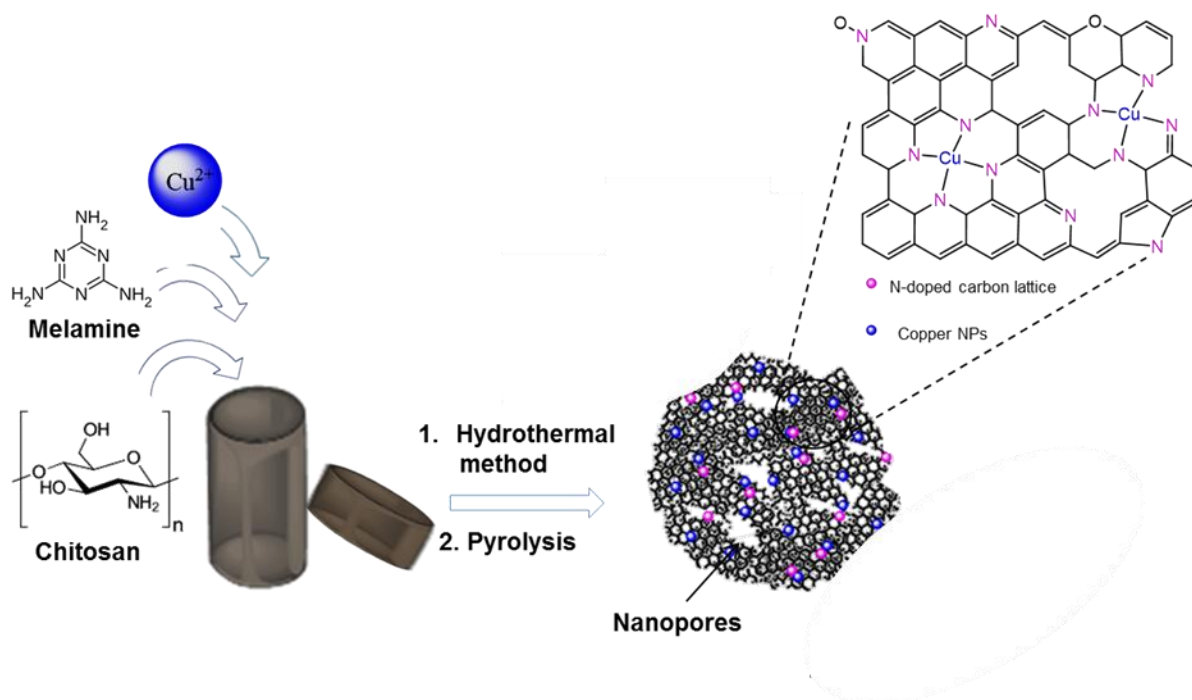


Figure V-1. Vue simplifiée de la procédure de synthèse pour produire le cuivre supporté sur carbone dopé à l'azote.

L'analyse FTIR de CuNC-1-700 montre une bande d'absorption à 3386 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement de OH et NH issus du chitosane (Annexe V-3). Les bandes caractéristiques du chitosane pur (1548 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} pour les unités glucosamine et N-acétylglucosamine) ne sont pas observées, ce qui confirme leur décomposition pendant l'étape de pyrolyse. Les bandes à 1624 cm^{-1} , 1443 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} proviennent des vibrations C=O, C-C et C-N, respectivement.¹² En comparaison avec le spectre de carbone sans métal NC-700, les nouveaux signaux à 900 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations N-Cu-N. Ces résultats confirment que le Cu est coordonné dans la matrice carbonée.

Les analyses par physisorption d'azote montrent le rôle joué par le métal pour texturer les catalyseurs. En effet, NC-700 montre une surface spécifique de $33\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Après insertion du métal, une augmentation des surfaces spécifiques a été observée (Tableau V-2): CuNC-0,5-700 présente une surface de $203\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Pour les charges de Cu plus élevées, à savoir CuNC-1-700 et CuNC-2-700, la surface spécifique diminue par rapport à CuNC-0,5-700. Sur CuNC-2-700, une surface spécifique de $97\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ est obtenue. On observe que le diamètre moyen des pores diminue avec l'augmentation de la charge métallique, ce qui suggère que les NPs de Cu métalliques ont été incorporés avec succès à l'intérieur de la matrice polymérique

et affectent la formation du matériau pendant le traitement thermique. La présence de Cu affecte donc la porosité du matériau de différente manière: (i) Cu joue un rôle direct dans la formation de la structure squelettique du matériau lors de la pyrolyse ; de cette manière, une augmentation de la surface spécifique est possible avec l'addition de Cu ; (ii) à des charges plus élevées, un excès de Cu entraîne la formation d'amas métalliques, amas pouvant bloquer les pores du NC.

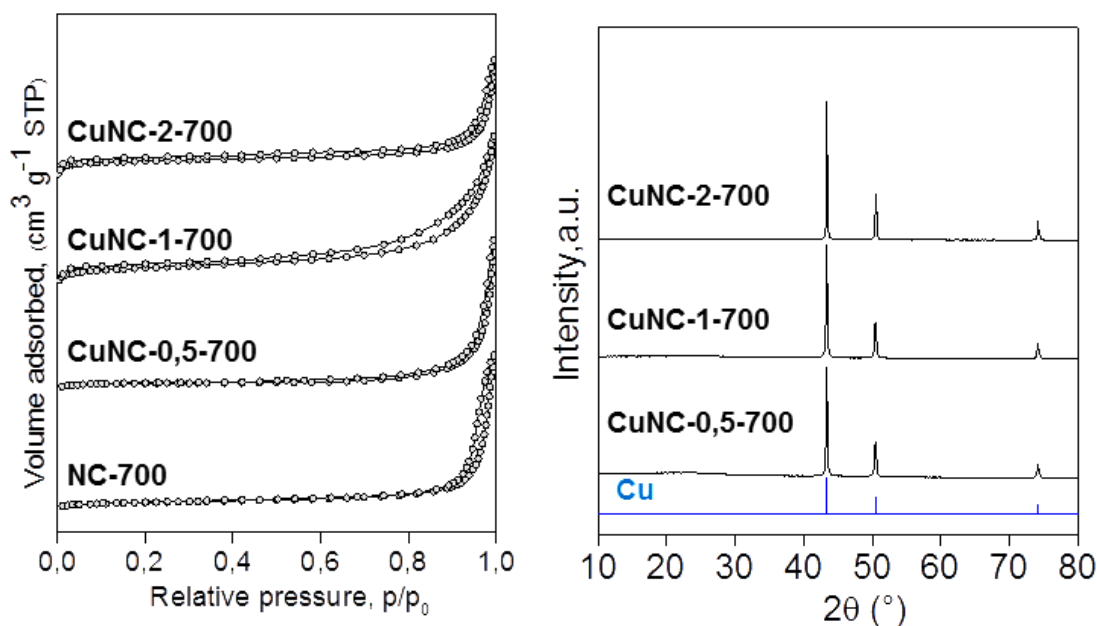


Figure V-2. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ (a) et diffractogrammes de rayons X (b) obtenus pour les matériaux NC-700 et CuNC-x-700

Tableau V-2. Propriétés texturales obtenues pour NC-700 et CuNC

Samples	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	S _μ (m ² .g ⁻¹)	V _p ^b (cm ³ .g ⁻¹)	V _μ (cm ³ .g ⁻¹)	D _{pore} ^c (nm)
NC-700	33	23	0.22	<0.001	26
CuNC-0,5-700	203	13	0.16	0.08	3,2
CuNC-1-700	106	16	0.13	0.04	4.8
CuNC-2-700	97	42	0.16	0.02	6.9

^a surface spécifique. ^b volume absorbé à P/P₀ = 0.98. ^c taille de pore calculée par la méthode BJH.

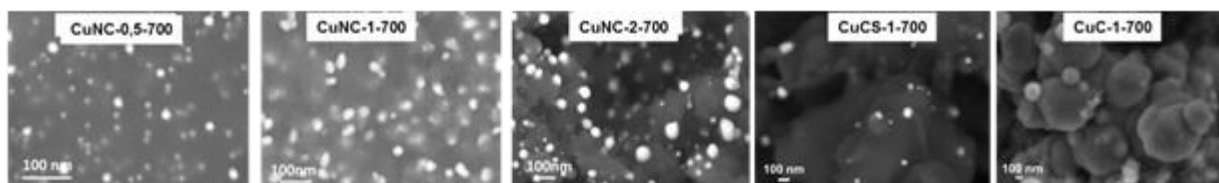


Figure V-3. Images MEB des catalyseurs CuNC-x-700

La formation de la phase Cu(0) a été confirmée par DRX (Figure V-2-b) pour l'ensemble des échantillons CuCN-x-700, avec la présence des réflexions caractéristiques de cuivre métallique à $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ et $74,1^\circ$ (ICDD n° 04-0836) lors de l'analyse des échantillons après l'étape de pyrolyse à 700°C .¹³ Le signal large situé à $\sim 25^\circ$ provient du réseau de carbone amorphe. Les phases oxydes de cuivre ne sont plus observées, suggérant une réduction massive de la phase Cu lors de l'étape de pyrolyse. L'augmentation du rapport molaire de Cu par rapport au NH_2 du chitosane, et l'absence d'EDTA entraînent une augmentation substantielle de l'intensité de diffraction de la phase Cu(0), ce qui suggère une taille de cristal plus élevée pour ces échantillons. Finalement, seule l'analyse de CuC-1-700 (échantillon sans azote) montre l'apparition de pics caractéristiques de phases d'oxyde de cuivre (Annexe V-4).

Les clichés MEB permettent de mettre en évidence la formation des nanoparticules de cuivre sur l'ensemble des échantillons observés (Figure V-3). L'analyse de CuNC-1-700 à faible grossissement (Figure V-3) a montré que la plupart des NPs de Cu se dispersaient avec une taille moyenne de 55 nm (moyenne sur 120 NPs observées). Une porosité large présente dans les matériaux est clairement observée. L'augmentation de la quantité du métal a induit une augmentation de la taille moyenne des NPs. Egalement, les images MEB des catalyseurs CuC-1-700 et CuCS-1-700, montrent une mauvaise dispersion des nanoparticules et la présence d'agglomérats au sein de matrice carbonée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX. En se basant sur les images MET, un autre groupe de nanoparticules de Cu ayant une taille moyenne de 2 nm est observé. A cette même échelle, les résultats de la cartographie des éléments (Figure V-4-(f-i)) ont confirmé une dispersion homogène des éléments. Au total, l'analyse microscopique indique une bi-dispersion des nanoparticules de Cu (Figure V-4-b). Les objets observés par SEM sont des assemblages de plusieurs particules agrégées entre elles et présentes à la surface externe des particules de carbone, tandis que des particules de faibles tailles sont présentes au sein de la matrice carbonnée.

Une interprétation préliminaire du phénomène pourrait être que les précurseurs de Cu peuvent être dispersés efficacement au cours du processus de polymérisation du chitosane, de

la mélamine et de l'EDTA. Les atomes d'azote ancrent ces précurseurs et les protégeront de l'agglomération. Ils maintiendront également la phase Cu vis-à-vis du frittage lors des traitements thermiques, et notamment l'étape de pyrolyse à 700 °C. Lorsque la charge de Cu augmente, dépassant la quantité de sites d'ancrage azotés, les NPs de Cu en excès auront tendance à s'agréger et à former des NPs larges.

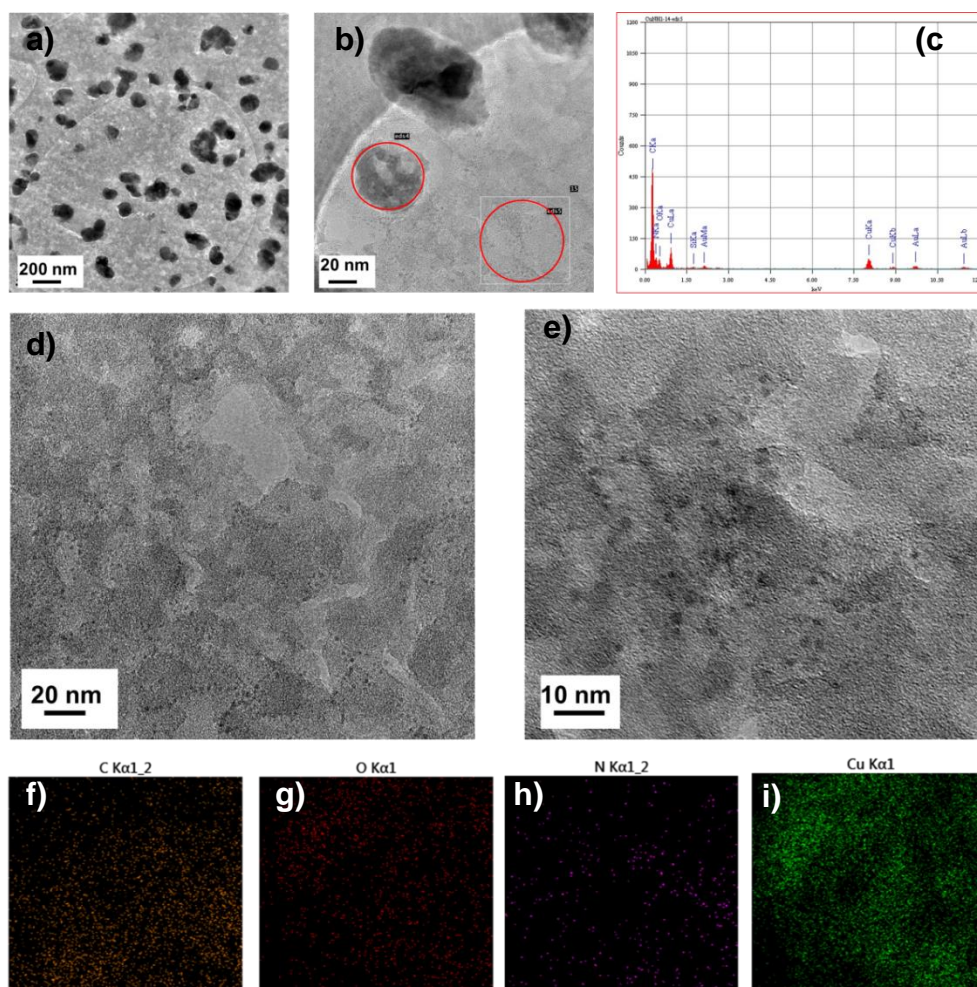


Figure V-4. Images TEM (a-e) obtenues pour le matériau CuNC-1-700. (c) spectroscopie EDX; (f-i) cartographie élémentaire (EDX) de C, Cu, O et N de CuNC-1-700.

Des analyses XPS ont été effectuées pour identifier l'état d'oxydation et l'environnement électronique des espèces de cuivre dans les échantillons de CuNC-x-700. Les résultats obtenus pour CuNC-0.5-700, CuNC-1-700 et CuNC-2-700, présentent des signaux pour C 1s, N 1s, O 1s et Cu 2p (Figure V-5). La décomposition du signal N 1s comporte une contribution à 399,2 eV attribuée aux espèces Cu-N,¹⁴ ainsi que des contributions caractéristiques de N-pyridinique (398,2 eV), N-pyrrolique (400,5 eV), N-graphitique (401,1 eV) et N-oxydé (402,03 eV).¹⁵ Les abondances relatives des différents types d'espèces

azotées obtenues pour CuNC-0.5-700, de CuNC-1-700 et de CuNC-2-700 sont répertoriées dans l'Annexe V-5. Les résultats montrent que la teneur en N-pyrrolique diminue avec l'augmentation de la charge métallique (de 45% à 22% pour CuNC-0,5-700 et CuNC-1-700, respectivement). La diminution s'accompagne d'une augmentation des espèces N-graphitiques. Ces évolutions pourraient s'expliquer par la formation d'un complexe Cu avec l'azote pyrrolique, provoquant un déplacement de la bande pyrrolique vers la position de la bande graphitique.¹⁶ Les espèces N-graphitiques jouent un rôle crucial en tant qu'espèce active dans les réactions de réduction de l'oxygène. Les espèces N-pyridinique et le N-pyrrolique quant à elles peuvent servir de sites de coordination des métaux.¹⁷⁻¹⁹

Les décompositions des niveaux Cu 2p sont présentées sur la Figure V-5. Des signaux principaux de Cu 2p_{3/2} à 932,4 eV et de Cu 2p_{1/2} à 952,2 eV montrent la présence de cuivre métallique,²⁰ ce qui confirme donc la réduction du cuivre par les espèces organiques au cours du processus de pyrolyse. Les signaux à 934,5 eV (Cu 2p_{3/2}) et 954,4 eV (Cu 2p_{1/2}) en combinaison avec les pics de satellite à 940,6 eV et 943,6 eV sont caractéristiques de la phase CuO.²¹ Cette phase oxyde n'a pas été observée par DRX, ce qui peut s'expliquer par une oxydation de la surface des particules lors de l'exposition à l'air après synthèse.

Les signaux O 1s sont également présentés dans la Figure V-5. Le signal obtenu pour CuNC-2-700 se compose de deux pics majeurs à 530,0 eV et à 532,0 eV correspondant à O²⁻ et aux espèces oxygénées adsorbées en surface, respectivement. Dans le cas des échantillons à plus faible teneur en Cu (CuNC-0.5-700 et CuNC-1-700), un signal additionnel à 533,5 eV est observé. Cette contribution correspond aux espèces O=C-O⁻.

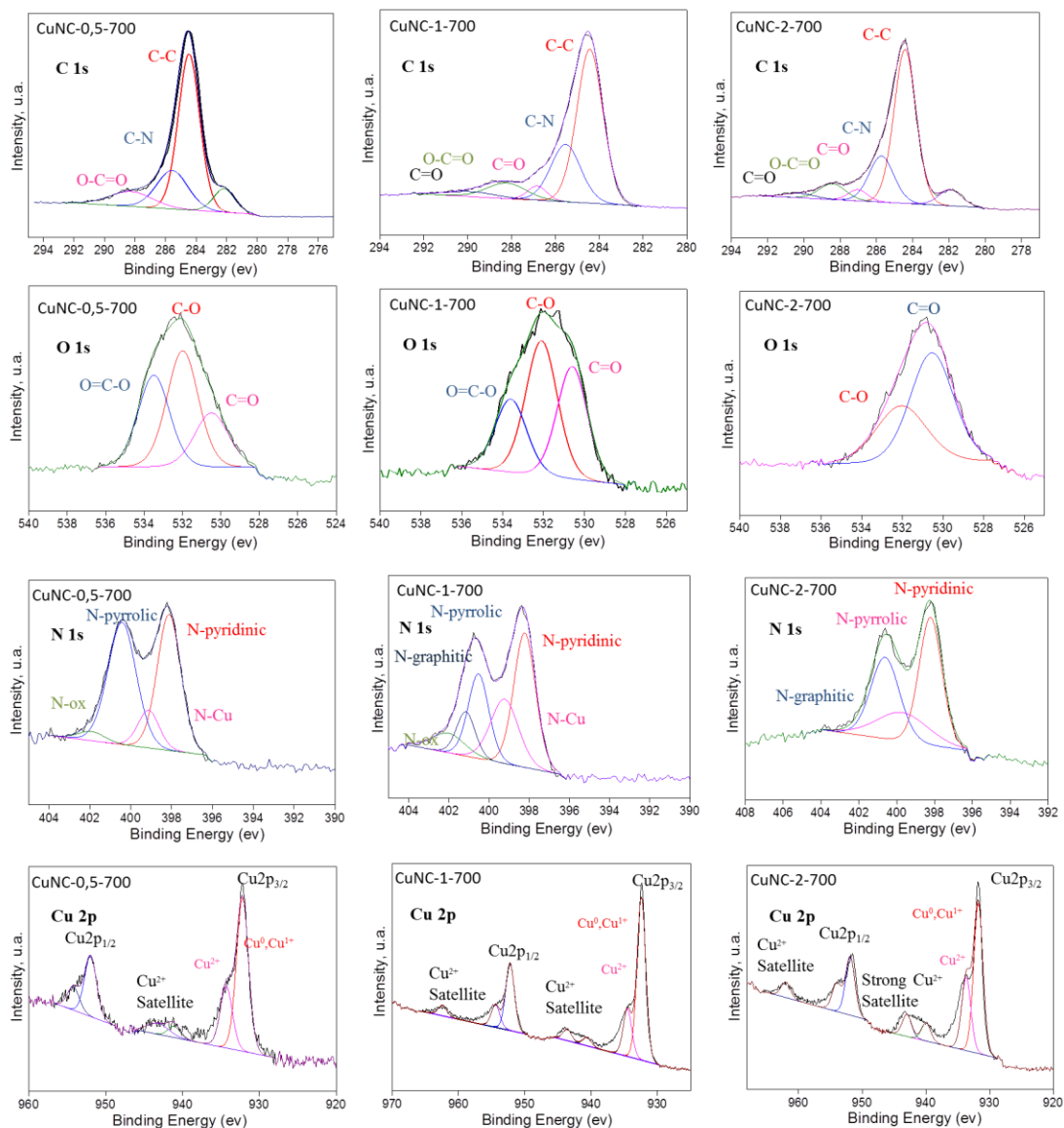


Figure V-5. Spectres XPS des niveaux C 1s, O 1s, N 1s et Cu 2p_{3/2} obtenus pour les matériaux CuNC-x-700

V-3 Activités catalytiques

V-3-1 Procédure générale pour les tests d'hydrogénation

Les réactifs (0,7 mmol, 1 éq.) et une masse sélectionnée de catalyseur (0,01 g) ont été introduits dans un autoclave contenant 4 mL d'isopropanol. L'autoclave fermé a ensuite été rempli d'hydrogène sous pression après avoir été purgé. Le mélange réactionnel a ensuite été chauffé à 80 ° C sous agitation pendant la durée sélectionnée (habituellement 13 h). A la fin

de la réaction, l'autoclave a été refroidi puis dépressurisé. Le produit de réaction a été récupéré après filtration sur célite et évaporation du solvant sous vide. Il a ensuite été directement purifié par chromatographie flash ou par CCM préparatrice.

Tous les matériaux préparés ont été testés dans l'hydrogénation de la quinoléine. La réaction est conduite dans des conditions relativement douces (80 ° C, 50 bars d'hydrogène, 4 mL d'isopropanol, 13 h). Les résultats préliminaires obtenus pour l'hydrogénation de la quinoléine sont présentés dans le Tableau V-3. Lors de l'introduction du carbone dopé à l'azote sans métal, aucun produit souhaité n'a été produit ce qui démontre l'importance de la présence de sites métalliques actifs pour l'hydrogénation de la quinoléine. La conversion la plus élevée est obtenue avec le CuNC-1-700, une activité qui résulte de : (1) une porosité ouverte ($106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); (2) une charge de Cu plus élevée que celle de CuNC-0,5-700; (3) une taille de particule de Cu plus petite que celle de CuNC-2-700 (pour lequel une croissance notable de la taille de particules a été remarquée, et par conséquent une diminution de la surface active exposée). D'autre part, le catalyseur sans azote, CuC-1-700, présente une faible conversion. L'activité catalytique ne dépend donc pas seulement de la taille des particules, et une amélioration importante de l'activité a été observée sur le catalyseur dopé à l'azote : dans le cas de CuCS-1-700, la conversion était presque doublée par rapport au CuC-1-700, grâce à la présence d'atomes N dans la charpente de carbone, qui conduit à une modification remarquable de l'activité globale pour la réaction d'hydrogénation. Cependant, l'activité de conversion de CuCS-1-700 n'était pas aussi élevée que CuNC-1-700. Cela démontre bien l'intérêt de l'ajout de d'EDTA, qui peut servir de source d'azote ainsi que de sites de fixation des précurseurs métalliques pour obtenir un contrôle précis de la distribution des ions métalliques dans le carbone dopé avant pyrolyse.

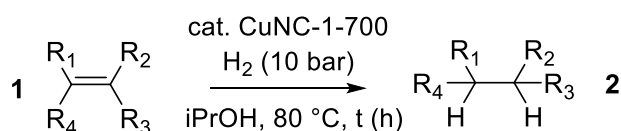
Le CuNC-1-700 a ensuite été sélectionné pour l'hydrogénation catalytique de diverses liaisons doubles C = C (Tableau V-4) et triples C \equiv C (Tableau V-5), et l'hydrogénation de N-hétérocycles (Tableau V-6). Premièrement, le catalyseur CuNC-1-700 a été appliqué avec succès pour catalyser l'hydrogénation sélective de divers composés contenant des liaisons C = C et C \equiv C. Sous une pression d'hydrogène de 10 bar, les alcènes 1(a-d) portant des substituants aromatiques et/ou aliphatiques ont tous été hydrogénés quantitativement (Entrées 1 à 4, Tableau V-4) en 13 heures à 80 ° C. Notamment, l'hydrogénation des alcynes 3(a-d) a également été réalisée avec des rendements quantitatifs en 13 heures de réaction (Entrées 1-4, Tableau V-5).

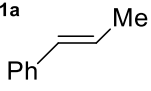
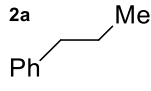
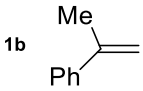
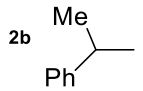


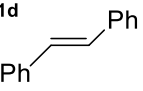
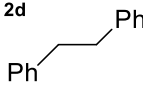


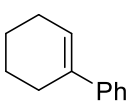
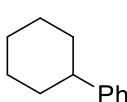
Tableau V-3. Résultats catalytiques obtenus pour l'hydrogénation de la quinoléine.

Entrée	Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)
1	CuNC-0.5-700	80	74
2	CuNC-1-700	80	82
3	CuNC-2-700	80	13
4	CuCS-1-700	80	26
5	CuC-1-700	80	11
6	NC-700	80	0

^a Conditions de réaction: 0,7 mmol de quinoléine, 0,010 g de catalyseur, 4,0 mL d'isopropanol, 50 bar H₂, 80 °C.

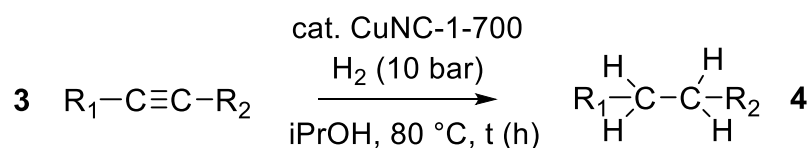
Tableau V-4. Performances catalytiques de CuNC-1-700 pour l'hydrogénation de doubles liaisons carbone carbone.



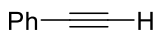
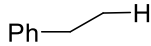
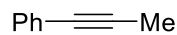
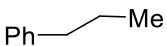
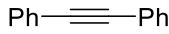
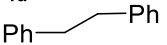


Entrée	Réactif	Produit	Temps (h)	Rendement (%) ^{[a][b]}
1			13	>99
2			13	>99
3			13	>99
4			13	>99
5			16	>99
6			64	46

^[a] Conditions de réaction: 0.7 mmol of réactif, masse de catalyseur = 0.005 g, isopropanol = 4.0 mL, H₂ = 10 bar, T = 80 °C. ^[b] déterminé par GC.

Tableau V-5. Performances catalytiques de CuNC-1-700 pour l'hydrogénation de triples liaisons carbone carbone.

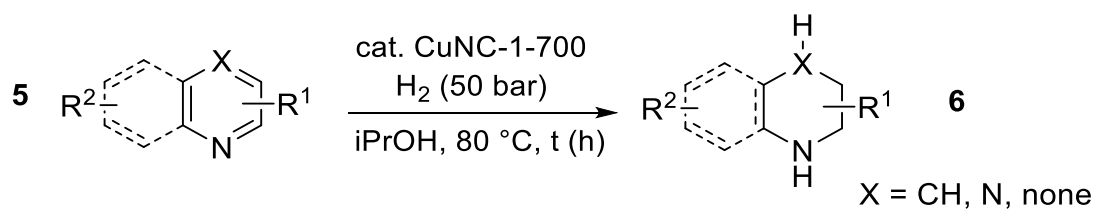


Entrée	Réactif	Produit	Temps (h)	Rendement (%) ^{[a][b]}
1	$\mathbf{3a}$ 	$\mathbf{4a}$ 	13	>99
2	$\mathbf{3b}$ 	$\mathbf{4b}$ 	13	>99
3	$\mathbf{3c}$ 	$\mathbf{4c}$ 	13	>99
4	$\mathbf{3d}$ 	$\mathbf{4d}$ 	13	>99

^[a] Conditions de réaction: 0,7 mmol de réactif, masse de catalyseur = 0,005 g, isopropanol = 4,0 mL, H₂ = 10 bar, T = 80 ° C. ^[b] Déterminé par GC.

Ensuite, le catalyseur CuNC-1-700 a été utilisé avec succès pour hydrogéner des réactifs N-hétérocycles. Pour l'hydrogénation de la 2-méthyl-quinoléine (5a), de la quinoléine (5b) et de la phénanthridine (5c), CuNC-1-700 donne des rendements en produits cibles de 77%, 82% et 75%, respectivement, en 61 h à 80 ° C sous 50 bar d'H₂ (Tableau 1, entrées 1-3). Alors que pour les réductions d'acridine (5d) et de pyrazine (5e) en présence de CuNC-1-700, des rendements quasi quantitatifs en produits cibles ont été atteints en 13 heures (entrées 4 et 5). Il a fallu 48 h pour que la réduction de Benzo [h] quinoléine (5f) atteigne un rendement moyen (entrée 6). L'hydrogénation du 2-méthyl-indole (5g) a nécessité 61 heures et l'utilisation d'une quantité stoechiométrique d'acide (R)(-)-camphre-10-sulfonique pour obtenir un rendement moyen (entrée 7). Cependant, la réaction de la 2-chloro-quinoléine (5h) conduit exclusivement au produit déchloré (6h, entrée 8). Enfin, l'hydrogénation de la 8-hydroxyquinoléine (5i) et de la benzo [f] quinolone (5j) était plus difficile à réaliser même après 61 h de réaction. Les produits réduits correspondants 6i et 6j ont été obtenus respectivement avec de faibles rendements (entrées 9 et 10).

Tableau V-6. Performance catalytique de CuNC-1-700 pour l'hydrogénation de N-hétérocycles.



Entrée	Réactif	Produit	Temps (h)	Rendement (%) [a][b]
1	5a	2a	61	77
2	5b	6b	61	82
3	5c	6c	61	75
4	5d	6d	13	99
5	5e	6e	13	81
6	5f	6f	84	51
7	5g	6g	61	65 ^[c]
8	5h	6h	13	77
9	5i	6i	61	24
10	5j	6j	61	11

[a] Conditions de réaction: 0,7 mmol de réactif, masse catalyseur = 0,010 g, 4,0 mL d'isopropanol, 50 bar H₂, 80 ° C; [b] Déterminé par GC; [c] Réaction réalisée en présence de 1 eq. d'acide (R) - (-) - camphre-10-sulfonique (pas de réaction en absence de l'acide).

Les expériences de recyclage du catalyseur CuNC-1-700 ont également été étudiées pour l'hydrogénation du stilbène. Lorsque le catalyseur est réutilisé lors de 3 cycles successifs, nous avons remarqué une perte d'activité significative à chaque cycle, le rendement diminuant progressivement de 99% lors du cycle 1, à 42% lors du cycle 3. Après le troisième recyclage, l'image TEM de CuNC-1- 700 montre une augmentation significative de la taille des particules de cuivre, ce qui pourrait expliquer la perte d'activité du catalyseur.

Conclusion

Nous rapportons ici une méthode efficace pour synthétiser des catalyseurs à base de nanoparticules de cuivre stabilisées dans une matrice de carbone contenant de l'azote. L'élément clé de cette approche est la combinaison du chitosane avec la mélamine en utilisant l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) comme agent de liaison et source d'azote. Des nanoparticules métalliques bien dispersées avec une charge métallique pouvant atteindre 41 %pds et des tailles relativement faibles ont été préparés.

Les catalyseurs obtenus, lorsque la pyrolyse est effectuée à une température de 700 ° C, présentent une double porosité, avec une petite porosité associée à la phase carbonée, et une (macro) porosité large. Les surfaces qui en résultent sont stabilisées, même lorsque la charge de cuivre est élevée. La présence de cuivre est même nécessaire pour stabiliser la porosité puisque le carbone sans cuivre contenant de l'azote présente une surface spécifique qui reste faible ($33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Ces matériaux ont été utilisés pour l'hydrogénation de N-hétérocycles et pour l'hydrogénation de liaisons carbone-carbone double et triple. Un rendement d'environ 75% en produits cibles est obtenu en 61 h pour les réactifs 2-méthyl-quinoléine, quinoléine et phénanthridine. Des rendements quasi quantitatifs sont obtenus en 13 h avec des réactifs acridine et pyrazine. Des rendements moyens sont obtenus en 48 h pour la réduction de la benzo [h] quinolone, et en 61 h pour l'hydrogénation du 2-méthyl-indole (avec l'utilisation d'une quantité stoechiométrique de (R) - (-) - camphre-10 -acide sulfonique). La 2-chloro-quinoléine conduit exclusivement au produit déchloré tandis que les hydrogénations de la 8-hydroxyquinoléine et de la benzo [f] quinolone sont plus difficiles. Le catalyseur au cuivre est également actif pour les hydrogénations carbone-carbone à double et triple liaison. Sous une pression d'hydrogène gazeux de 10 bar, les alcènes portant des substituants aromatiques et / ou aliphatiques ont tous été hydrogénés quantitativement en 13 heures à 80 ° C. L'hydrogénation

de l'alcyne a également été réalisée avec des rendements quantitatifs. Tous ces résultats confirment l'excellente capacité des catalyseurs CuNC pour l'hydrogénation et des améliorations sensibles de performance pourraient être attendues en optimisant la dispersion de la phase métallique et sa stabilité.

Références

1. Gong, J.; Yue, H.; Zhao, Y.; Zhao, S.; Zhao, L.; Lv, J.; Wang, S.; Ma, X., Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰-Cu⁺ Sites. *Journal of the American Chemical Society*. **2012**, 134, 13922.
2. Zhang, Q. Q.; Dong, J.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Wang, Y. D., An efficient noble-metal-free supported copper catalyst for selective nitrocyclohexane hydrogenation to cyclohexanone oxime. *Chemical Communications*. **2017**, 53, 2930.
3. Osadchii, D. Y.; Olivos-Suarez, A. I.; Bavykina, A. V.; Gascon, J., Revisiting Nitrogen Species in Covalent Triazine Frameworks. *Langmuir*. **2017**, 33, 14278.
4. Feng, J.; Chuanbo, G.; Yadong, Y., Stabilization of noble metal nanostructures for catalysis and sensing. *Nanoscale*. **2018**, 10, 20492.
5. Chen, F.; Sahoo, B.; Kreyenschulte, Carsten.; Lund, Henrik.; Zeng, Min.; He, Lin.; Junge, Kathrin.; Beller, Matthias., Selective cobalt nanoparticles for catalytic transfer hydrogenation of N-heteroarenes. *Chemical Science*., **2017**, 8, 6239.
6. Yoshida, K.; Gonzalez-Arellano, C.; Luque, R.; Gai, P. L., Efficient hydrogenation of carbonyl compounds using low-loaded supported copper nanoparticles under microwave irradiation. *Applied Catalysis A: General*. **2010**, 379, 38.
7. Chen, L.; Wang, H.; Liu, C.; Liu, X.; Xing, S., One-pot achieving well-dispersed copper nanoparticles on N-doped carbon films. *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, 656, 622.
8. Siva Prasanna Sanka, R. V.; K, B.; Leterrier, Y.; Pandey, S.; Srivastava, M.; Srivastava, A.; Binder, W. H.; Rana, S.; Michaud, V., Nitrogen-doped graphene stabilized copper nanoparticles for Huisgen [3+2] cycloaddition “click” chemistry. *Chemical Communications*. **2019**, 55, 6249.
9. Renfeng, N.; Meng, M.; Weichen, D.; Juanjuan, S.; Yingchun, Liu.; Zhaoyin, Hou., Selective hydrogenation of Cdouble bondC bond over N-doped reduced graphene oxides supported Pd catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2016**, 180, 607.
10. Liu, L.; Corma, A., Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*. **2018**, 118, 4981.
11. Chen, S.; Wojciesz, R.; Dumeignil, F.; Marceau, Eric.; Royer, S., How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Chemical Reviews*. **2018**, 118, 11023.

12. Du, J.; Zhao, Y.; Chen, J.; Zhang, P.; Gao, L.; Wang, M.; Cao, Cong.; Wen, W.; Zhu, C., Difunctional Cu-doped carbon dots: catalytic activity and fluorescence indication for the reduction reaction of p-nitrophenol; *RSC Advances*. **2017**, 7, 33929.
13. Sahaia, A.; Goswamia, G.; Kaushikb, S.D.; Tripath, Shilpa., Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization. *Applied Surface Science* . 2016, 390, 974.
14. Yuecheng, Z.; Pengwe, C.; Hong-Yu, Z.; Guohui, Y.; Jiquan Z., Cobalt nanoparticles anchoring on nitrogen doped carbon with excellent performances for transfer hydrogenation of nitrocompounds to primary amines and N-substituted formamides with formic acid. *Catalysis Communications*. **2019**, 129, 105747.
15. Yamada, Y.; Kim, J.; Matsuo, S.; Sato, S.; Nitrogen-containing graphene analysed by X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon*. **2014**, 70, 59.
16. Bulushev, D.A.; Chuvilin, A. L.; Sobolev, Vl. I.; Stolyarova, S. G.; Shubin, Y. V.; Asanov, I. P.; Ishchenko, A.V.; Magnani, G.; Riccò, M.; Okotrub, A.V.; Bulusheva, L. G., Copper on carbon materials: stabilization by nitrogen doping. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5, 10574.
17. Tian, H.; Zhangn, C.; Su, P., Metal-organic-framework-derived formation of Co–N-doped carbon materials for efficient oxygen reduction reaction, *Journal of Energy Chemistry*. 2020, 40, 137.
18. Liu, R.; Wu, D.; Feng, X .; Müllen, K. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*. **2010**, 49, 2565.
19. Xiuxia, Z.; Hao, Y.; Peng, J.; Wei, S.; Guangming, Y.; Peng, Cheng., A Metal-Organic Framework Approach toward Highly Nitrogen-Doped Graphitic Carbon as a Metal-Free Photocatalyst for Hydrogen Evolution . *Small*. **2017**, 1603279
20. Sun, K. ; Sun, S.; Zhu, C.; Huanfang, T.; Huaixin, Y.; Jianqi, L., Hidden CDW states and insulator-to-metal transition after a pulsed femtosecond laser excitation in layered chalcogenide 1T-TaS_{2-x}Se_x. *Science Advances*. **2018**,4.
21. Ganguly, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P.; Hamilton, J., Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry C*. **2011**, 115, 17009.

Chapitre VI :
Conclusions générales et perspectives

VI-1 Conclusions générales

Durant ces dernières décennies, un intérêt croissant a été consacré à la recherche de matériaux biosourcés pour substituer leurs analogues issus des ressources pétrochimiques non renouvelables, dont les ressources diminuent et qui génèrent chaque année une quantité significative de déchets avec un impact négatif sur l'environnement et la santé des organismes vivants. Les travaux développés dans le cadre de cette thèse ont ainsi porté sur la préparation de nouveaux nanomatériaux à partir de polysaccharides, le chitosane, considéré comme un sous-produit de la pêche maritime. Les avantages conférés par l'utilisation du chitosane, représentatif des déchets marins résident dans : (i) son abondance et son faible coût, (ii) ses fonctionnalités variées qui permettent d'interagir au niveau moléculaire avec divers nano-objets, (iii) sa facilité de mise en œuvre permettant de fabriquer des matériaux fonctionnels sous différentes formes (films, microsphères, monolithes, etc.) et (iv) sa possible conversion dans des conditions douces. Quatre études successives ont été menées :

1. Préparation de matériaux hybrides de chitosane - oxyde métallique simple, binaire et ternaire

Une synthèse versatile de bioplastiques flexibles de chitosane et de clusters d'oxyde métallique a été développée. La chimie supramoléculaire du chitosane permet de contrôler cinétiquement la transformation des alcoolates métalliques en oxyde métallique, et ceci grâce aux interactions acide-base entre les groupements amine du chitosane et le précurseur métallique présentant une acidité de Lewis. Une large gamme d'oxydes simples, binaires et ternaires a été incorporée dans ces films. Cette approche a permis un accès inédit aux matériaux hybrides biomimétiques de chitine-oxydes métalliques par oxydation des groupements NH_2 . Des nanoparticules métalliques encapsulées dans un polymère biocompatible et hydrosoluble ont été aussi obtenues. Les matériaux obtenus ont démontré une activité antibactérienne marquée par rapport aux films non-modifiés, activité associée à la présence des nanoparticules métalliques.

2. Croissance biomimétique des nanoparticules de MOFs dans le chitosane et leur utilisation pour l'adsorption des colorants

Nous avons démontré l'intérêt de ces polysaccharides pour la production de composites biopolymère-MOF, possédant un réseau poreux hiérarchique et une flexibilité aisée de mise en forme. Les conditions expérimentales affectent la formation du réseau étendu de nanoparticules de MOFs au sein du composite. Le caractère moulable du squelette polysaccharidique a permis la préparation d'objets de différentes formes : poudre dispersible dans l'eau, films minces, microsphères autoportantes, monolithes poreux. La présence du chitosane permet la formation de méso- et macropores au sein du composite, en plus de la présence des micropores issus de la phase MOF. La polyvalence de cette approche a été illustrée lors de l'étude de l'incorporation d'alginate et d'amidon dans les films flexibles tels que préparés, ouvrant plus d'opportunités pour la valorisation de la biomasse. Ces matériaux polysaccharides@MOF poreux présentent des caractéristiques intéressantes pour le traitement de l'eau.

3. Préparation de nanodots de carbone@oxyde métallique nanostructuré par double croissance et carbonisation

Nous avons étudié, dans ce troisième chapitre, la synthèse de nanodots hybrides à base de chitosane par une approche rapide et simple. Les nanodots hybrides dopés à l'azote ont été préparés par fonctionnalisation directe du chitosane par des précurseurs inorganiques de différentes natures, ce qui a permis d'obtenir, dans des conditions hydrothermales, des nanodots de carbone@oxyde métallique présentant des propriétés photoluminescentes.

4. Hydrogénation catalytique de liaisons C-C doubles et triples et de N-hétéroarènes en présence des nanoparticules de cuivre supportées sur carbone dopé à l'azote

Ce dernier chapitre expérimental décrit la synthèse de catalyseurs de cuivre supporté sur du carbone dopé à l'azote. La méthode mise au point consiste à réduire un précurseur moléculaire de Cu au cours de la procédure de pyrolyse du chitosane. L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) a été utilisé comme complexant et agent réticulant. Des nanoparticules métalliques homogènes en taille, dispersées au sein de la matrice carbonée et avec une teneur en métal de 41 % en masse ont été obtenues. Les matériaux, lorsque la pyrolyse est effectuée à une température de 700 °C, présentent une mésoporosité associée à la phase carbonée. Les surfaces spécifiques restent conséquentes, même lorsque la charge de cuivre est élevée ($106 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Ces matériaux ont ensuite été utilisés avec succès

pour l'hydrogénation de N-hétérocycles et pour l'hydrogénation de liaisons C-C doubles et triples.

VI-2 Perspectives

De nombreuses perspectives découlent de ces travaux. A l'heure actuelle, différentes études sont initiées, notamment la **préparation de composites nanostructurés de chitosane-oxyde métallique simple, binaire et ternaire pour des applications biologiques**. L'utilité de ces films fonctionnels a été démontrée par leur utilisation comme agents antimicrobiens, où une amélioration significative pour inhiber la croissance des bactéries positives et négatives a été observée par rapport aux films de chitosane non modifiés. D'autres tests supplémentaires sont en cours de développement, dans le cadre d'une collaboration, sur un ensemble de films (CS-f, CS-ZnO-f, CS-TiO₂-f, CS-V₂O₅-f, CS-GeO₂-f, CS-Fe₂O₃-f) pour effectuer des tests de cytotoxicité et d'hémolyse. L'utilisation de diverses sources métalliques (seules ou en combinaison en tant que composants binaires ou ternaires) permettra de rationaliser leur effet. Par ailleurs, selon les nanoobjets incorporés, ces bioplastiques peuvent être utilisés dans l'emballage, comme pansements, comme capteurs ou comme dispositifs pour les microélectroniques flexibles. Des interrogations persistent cependant quant à la stabilité mécanique des films obtenus lors de ce travail. Il serait souhaitable de s'assurer de leur stabilité, et des tests supplémentaires permettraient donc de compléter les résultats expérimentaux et ainsi ouvrir d'autres opportunités d'applications. Finalement, les films préparés et caractérisés durant ce travail, peuvent être graphitisés afin d'élaborer une nouvelle gamme de matériaux avec des applications prometteuses (batteries, transistors, panneaux solaires).

La **croissance biomimétique des nanoparticules de MOFs dans des films de chitosane** a mené également à des résultats prometteurs avec un fort potentiel de développement associé aux multiples structures MOFs et leurs applications. Ainsi, une étude portant sur la synthèse de microsphères hybrides chitosan-MOF (UiO-66, HKUST-1, ZIF-67 et Fe-BTC) est en cours pour des études d'adsorption de gaz spécifiques. L'approche étudiée devrait permettre d'améliorer, dans une certaine mesure, la stabilité de certaines phases lors des cycles adsorptions.

L'utilité des **nanodots@oxyde métallique nanostructuré** est également en cours de développement, mais un point reste à résoudre au préalable : l'amélioration du rendement,

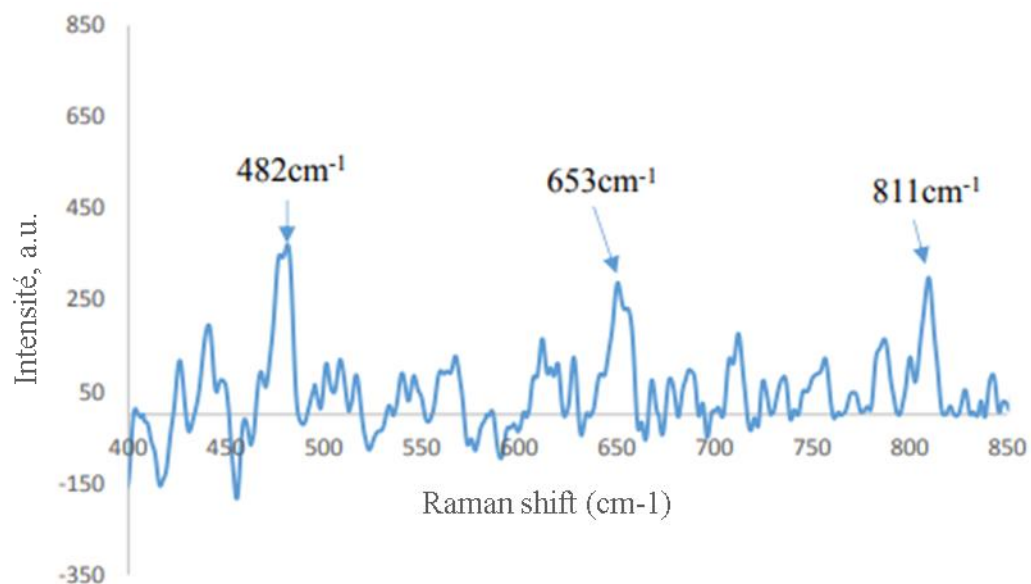
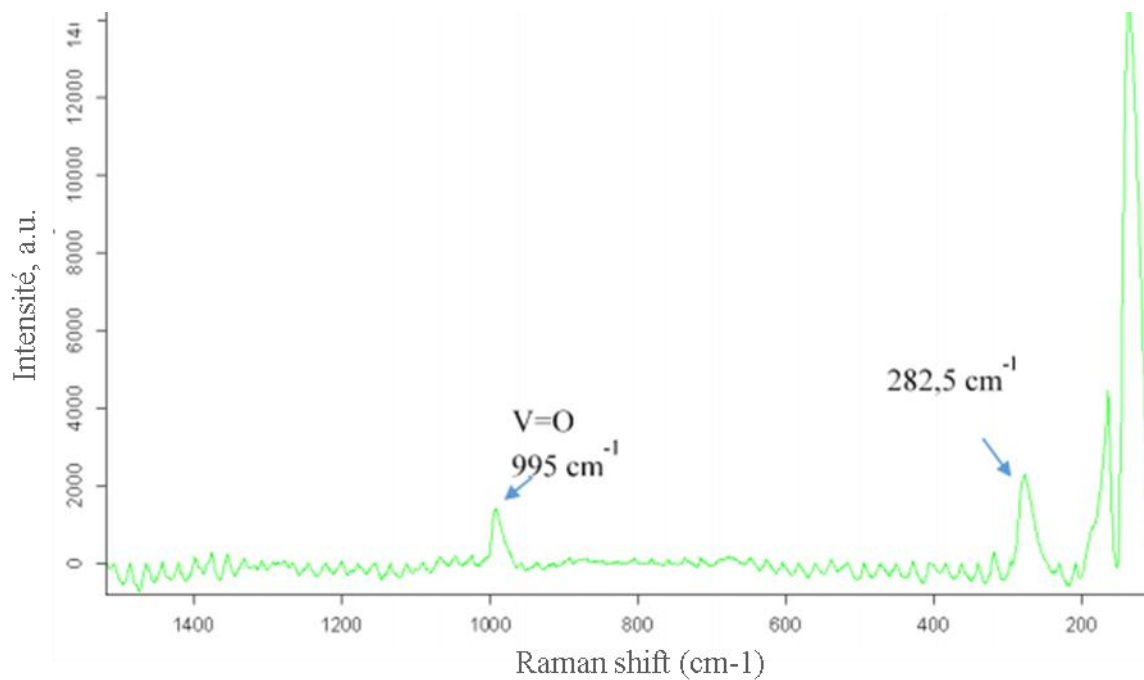
qui reste faible (< 20%). Ces matériaux sont obtenus en suspension, et toute une étude est à mener sur leur stabilité après séchage et mise en forme à l'état solide.

Finalement, le développement de catalyseurs métalliques à partir de chitosane n'en est qu'à son début, avec une seule formulation à base de cuivre étudiée sur des réactions bien particulières : **l'hydrogénation des doubles et triples liaisons carbone-carbone et l'hydrogénation des N-hétéroarènes**. Ce travail appelle maintenant à une meilleure compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules métalliques au sein du réseau de carbone, afin d'améliorer les conditions de synthèse et obtenir des phases mieux divisées au sein de la charpente carbonée. Tout un travail exploratoire peut être engagé également sur le développement d'autres formulations simples et mixtes (Co, Ni, Fe) pour un panel de réaction plus large.

Annexes

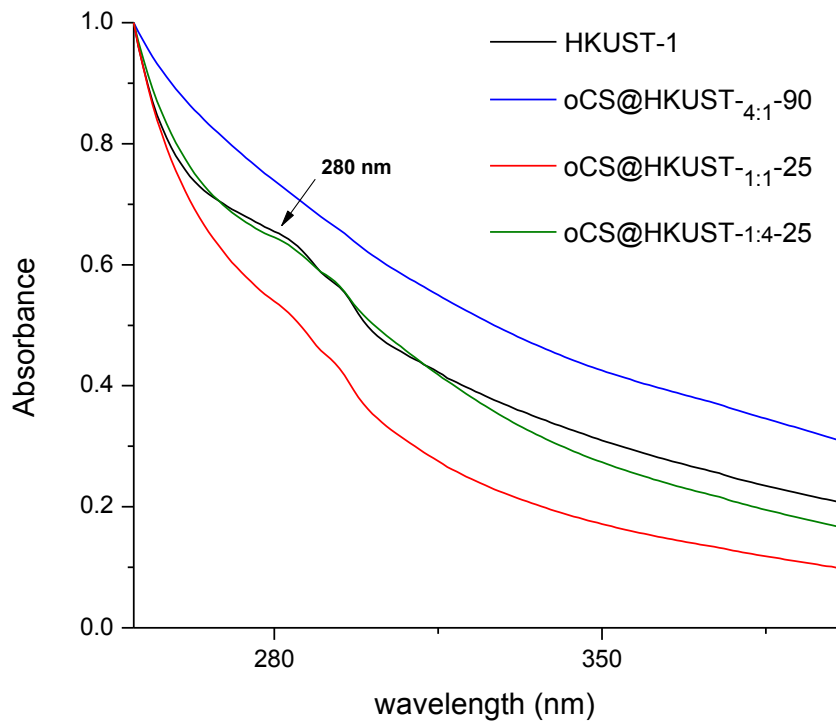
Annexe Chapitre II : Préparation de matériaux hybrides de chitosane - oxyde métallique simple, binaire et ternaire

Annexe II-2 Spectres Raman obtenus pour les échantillons CS-V₂O₅-f et CS-SnO₂-f



Annexe Chapitre III : Croissance biomimétique de nanoparticules de MOFs dans le chitosane et leur utilisation pour l'adsorption de colorants

Annexe III-1 Spectres UV-visible obtenus pour les échantillons HKUST-1 et biopolymère@HKUST-1

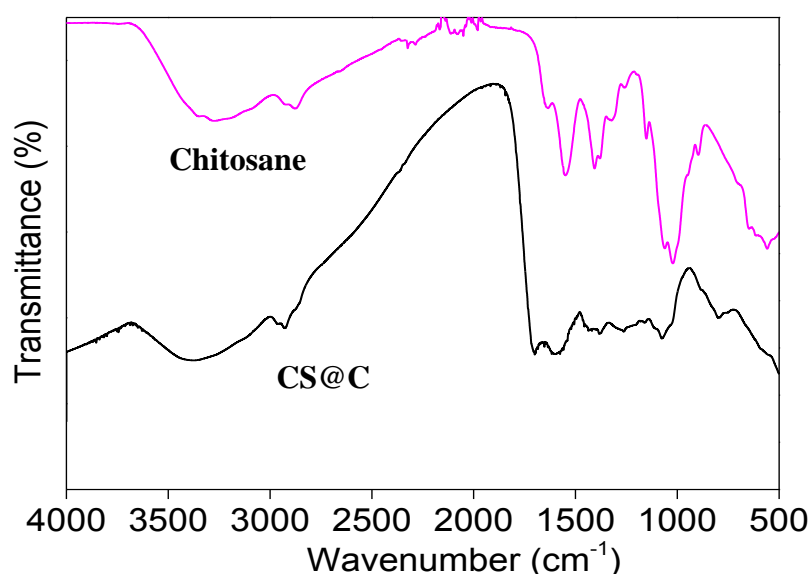


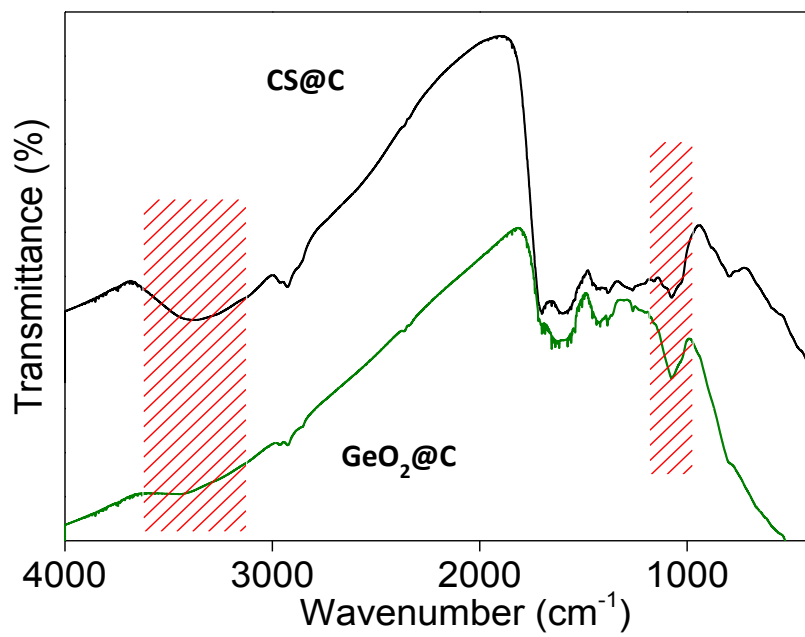
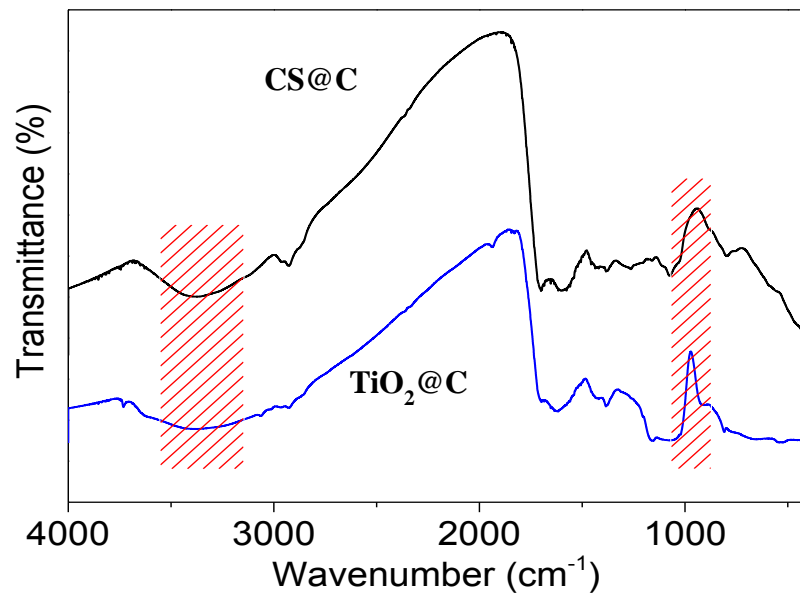
Annexe Chapitre IV : Préparation de nanodots de carbone@oxyde métallique nanostructuré par formation séquentielle à partir du chitosane

Annexe IV-1 Techniques de caractérisations

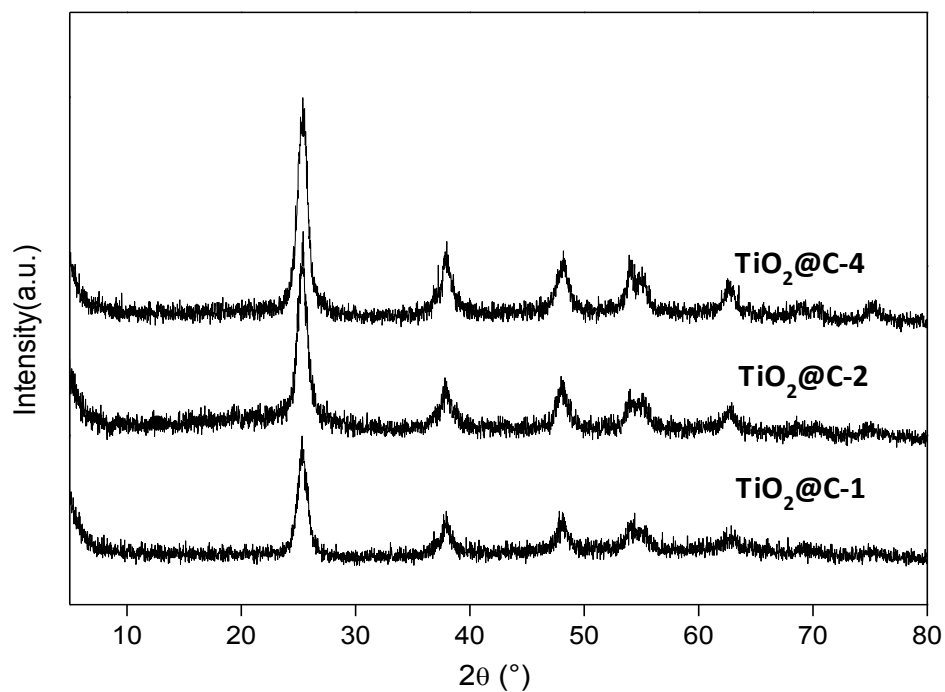
Des expériences de fluorescence à l'état d'équilibre ont été réalisées sur un fluoromètre à phase multifréquence (K2-001, ISS, Champaign, USA) à géométrie à angle droit en utilisant des cellules de quartz de 10 mm (Hellma). Des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été effectuées avec un instrument Autosizer 4800 (Malvern, Royaume-Uni) avec un laser de 50 mW fonctionnant à 532 nm. Les diamètres hydrodynamiques (D_h) ont été obtenus en ajustant la fonction d'autocorrélation d'intensité par la méthode des cumulants. Les images de microscopie électronique à balayage (SEM) ont été obtenues en utilisant un appareil de chez JEOL, type JSM 6700F. Les images de microscopie électronique en transmission (TEM) ont été obtenues à l'aide d'un instrument JEOL JEM 2010 de tension d'activation de 200 kV. Les analyses de spectroscopie Raman a été réalisées sur un système Raman SENTERRA (Bruker) équipé d'un laser émettant à 785 nm, en utilisant un temps d'intégration de 20 s et une puissance laser de 10 mW à la source, sur un interval d'analyse de 200 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} .

Annexe IV-2 Spectres IR obtenus pour les échantillons CS@C et $\text{MO}_x\text{@C}$

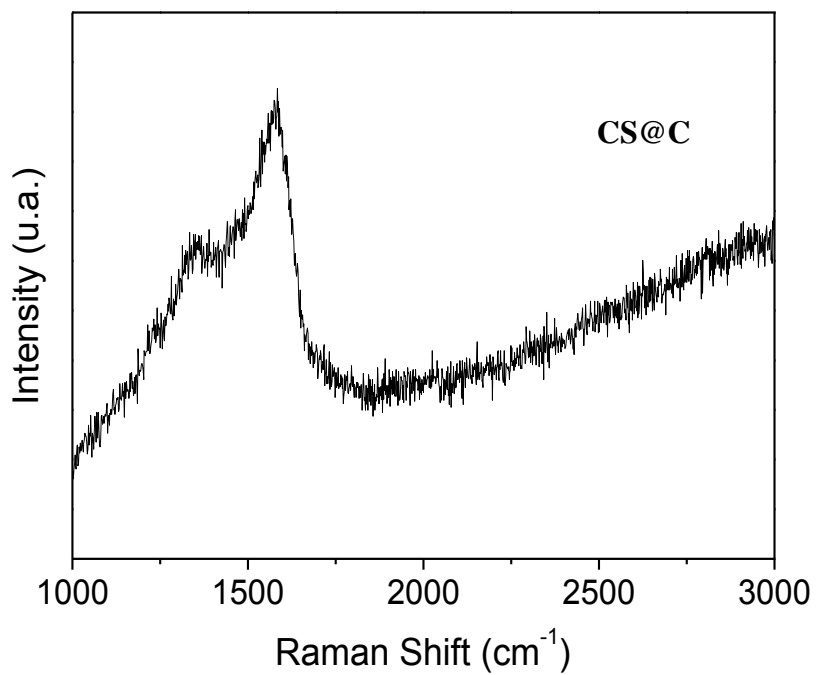




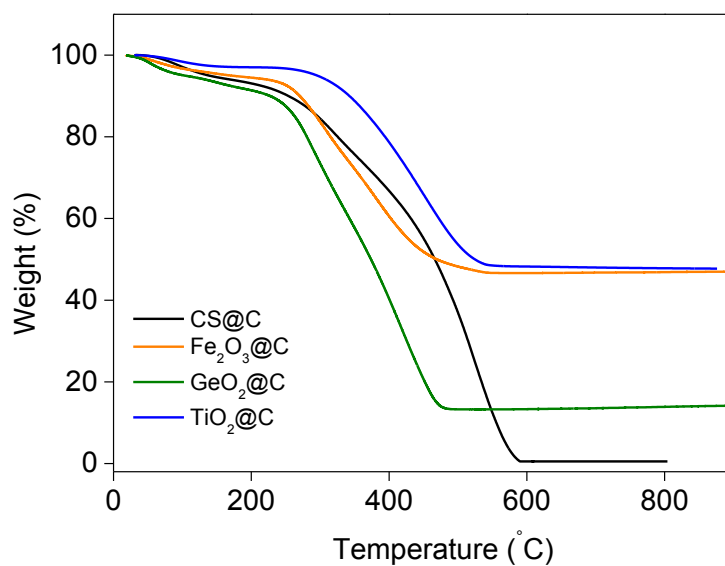
Annexe IV-3 Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons $\text{TiO}_2@\text{C}$ à différents taux de chargements



Annexe IV-4 Spectre Raman obtenu pour l'échantillon $\text{CS}@\text{C}$

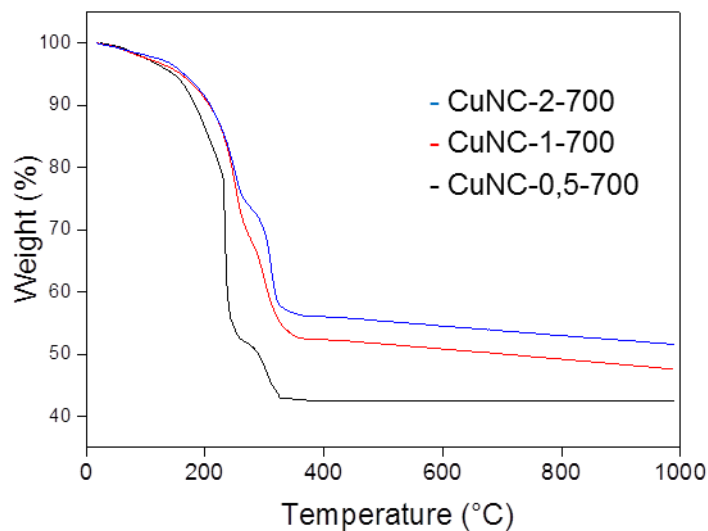


Annexe IV-5 Courbes ATG obtenues pour les échantillons MO_x@C



Annexe Chapitre V : Hydrogénation catalytique de liaisons C-C doubles et triples et de N-hétéroarènes en présence des nanoparticules de cuivre supportées sur carbone dopé à l'azote

Annexe V-1 Courbes ATG obtenues pour l'échantillon CuNC-x-700



Production scientifique

Brevet :

Fabrication par chimie douce de nouveaux films organique-inorganiques nano-structurés à partir de solutions colloïdales de polysaccharide

A.El Kadib, **N. Hammi**, N. Katir, PCT/MA2017/000021 (WO/2018/070855)

Publications:

N. Hammi, N. Wrońska, N. Katir, K. Lisowska, N. Marcotte, T. Cacciaguerra, M. Bryszewska, A. El Kadib, Supramolecular chemistry driven preparation of nanostructured, transformable and biologically-active Chitosan-clustered metal oxide bioplastics. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2, 61-69

N. Hammi, S. El Hankari, N. Katir, N. Marcotte, K. Draoui, S. Royer, A. El Kadib, Polysaccharide Templated Biomimetic Growth of Hierarchically Porous Metal-Organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 306, 110429

C. Ciotonea, **N. Hammi**, J. Dhainaut, M. Marinova, A. Ungureanu, A. El Kadib, C. Michon, S. Royer, Phyllosilicate-derived Nickel-cobalt Bimetallic Nanoparticles for the Catalytic Hydrogenation of Imines, Oximes and N-heteroarenes. *ChemCatChem*, 2020, 12, 4652-4663

N. Hammi, S. Chen, F. Dumeignil, S. Royer, A. El Kadib, Chitosan as a sustainable precursor for nitrogen-containing carbon nanomaterials: synthesis and uses. *Materials Today Sustainability*, Doi: 10.1016/j.mtsust.2020.100053

N. Hammi, N. Marcotte, M. Marinova, K. Draoui, S. Royer, A. El Kadib, Nanostructured Metal Oxide@Carbon Dots Through Sequential Chitosan Templating, Twin Growth and Carbonisation. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, Soumis

Communication orale :

N. Hammi, A. El Kadib, S. Royer, N. Katir

Matériaux Appliqués à l'Environnement - 5-7 Décembre 2018 (congrès national).

Communication par affiche :

Summer School « New Polymeric Materials from microalgal biomass »; Université de Mons (BE) – 14-15 septembre 2018

3rd European Summer School on catalyst preparation (CatPrep); Vogüé (FR) - 16- 21 Juin 2019

Remerciements

Je voudrais remercier tout particulièrement Abdelkrim El Kadib qui m'a dirigé tout au long de ces années de thèse. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que vos conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail.

Je tiens à remercier Sébastien Royer d'avoir supervisé ce travail de thèse. Il m'a tout d'abord permis d'intégrer son équipe et m'a accordé une grande liberté dans mes travaux. En m'encourageant à faire preuve d'initiative, il a largement contribué à mon épanouissement scientifique.

J'adresse aussi mes vifs remerciements au Professeur Khalid Draoui de m'avoir accepté dans son équipe de recherche, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils précieux, et la confiance totale qu'il m'a accordée durant ces années de thèse.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail: mesdames Catherine Pinel, Anne-Sophie Mamede, et Messieurs Tarik Chafik, Peter Hesemann et Mohamed Lahcini.

J'aimerais également montrer ici ma reconnaissance et ma gratitude envers toutes les personnes que j'ai côtoyées et qui m'ont aidé à me former avec peu ou beaucoup de moyens : Je me permets de remercier tout particulièrement Dr. Nathalie Marcotte pour son accueil chaleureux et pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour le bon déroulement de mon stage au sein de son laboratoire. Aussi Dr. Christophe Michon qui, malgré son planning très serré, a accepté de me consacrer du temps. Il n'a pas hésité à s'investir davantage dans mes travaux de recherches. Je le remercie également pour les conseils qu'il m'a donné. Pr. Nadia Katir pour sa gentillesse et son grande aide dans les premiers pas de ce travail.

Egalement un grand remerciement à toutes les personnes du laboratoire pour leur esprit d'équipe et leur aide notamment : Olivier Gardoll, Pardis Simon, Martine Frère, Laurence Burylo, Jean-Charles Morin, Maya Marinova et Thomas Cacciaguerra

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe MATCAT, pour leur bonne humeur, leurs discussions enrichissantes (sérieuses ou non !), notamment Jean-Philippe Dacquin pour sa gentillesse et sa patience surtout après 18h (je ferme ...), Jeremy Dhainaut pour son aide multiforme (j'ai rien explosé...), Une mention spéciale à Carmen Ciotonea ambassadrice de toutes les cultures, je la remercie pour ses blagues fameuses et ses délicieux repas partagés.

Comme le meilleur moyen de n'oublier personne, c'est de ne citer personne, j'adresse un remerciement à toutes les personnes que j'ai pu croiser au cours de ces trois années au sein du laboratoire à l'UMEF, à l'université de lille et à l'ICGM Montpellier.

Mention spéciale à M. Chen (Wo ai ni) qui m'a supporté et m'a permis de me lever motivé depuis le début de ma thèse à Lille. Très humblement, je voudrais te dire merci pour ton soutien pendant mes périodes de doutes et pour tes multiples encouragements répétés.

Enfin, je ne sais pas si un simple merci est suffisant pour remercier ma petite famille (ZIN DJLA) pour le soutien inconditionnel qu'ils ont manifesté durant toutes mes années d'études et la foi sans faille qu'ils eurent en mes capacités à réussir, plus que moi-même quelquefois.

Luneeeeeettes

