

UNIVERSITÉ des SCIENCES et TECHNOLOGIES DE LILLE
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire

THÈSE de DOCTORAT

Présentée par

Stéphanie WILLAI

Pour l'obtention du grade de Docteur en Chimie
Discipline : Chimie Organique et Macromoléculaire



**MATÉRIAUX ORGANOSILICÉS MÉSOPOREUX PORTEURS
DE β -CYCLODEXTRINE ET DE FONCTIONS AMINES**
Synthèse par voie sol-gel structurante et propriétés

Soutenue publiquement le 11 décembre 2007 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

- B. ALONSO** **Chargé de Recherches CNRS**
 UMR 5253, Institut Charles Gerhardt de Montpellier
- C. AMIEL** **Professeur**
 UMR 7182, Université de Paris XII

Examineurs :

- E. PAYEN** **Professeur**
 UMR 8181, Université des Sciences et Technologies de Lille
- O. MELNYK** **Chargé de Recherche CNRS**
 UMR 8161, Institut de Biologie de Lille
- M. BACQUET** **Professeur**
 UMR CNRS 8009, Université des Sciences et Technologies de Lille

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, où Monsieur Michel Morcellet, Professeur à l'IUT de Biochimie de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, a bien voulu m'accueillir. Je le remercie sincèrement pour sa sympathie et sa disponibilité au cours de ces trois années de thèse.

Je tiens particulièrement à remercier Madame Maryse Bacquet, Professeur à l'USTL, qui est à l'origine de ce travail et l'a dirigé avec compétence. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour sa disponibilité, ses conseils, son dynamisme et la confiance qu'elle a su m'accorder tout au long de ce travail.

Monsieur Bruno Alonso, Chargé de Recherches à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, et Madame Catherine Amiel, Professeur à l'Université de Paris XII, m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je leur adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Messieurs Oleg Melnyk, Chargé de Recherche à l'Institut de Biologie de Lille et Edmond Payen, Professeur à l'USTL. Qu'ils veuillent bien accepter mes plus vifs remerciements.

Je remercie Mademoiselle Adeline Page, Ingénieur d'Études au Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour son aide dans la réalisation des spectres de masse MALDI-TOF.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Bertrand Revel, Technicien au Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour son efficacité et sa rapidité dans la réalisation des spectres RMN en milieu solide et Madame Nathalie Azaroual, Professeur à l'Université du Droit et de la Santé de Lille pour les spectres RMN HR-MAS.

Je remercie également Monsieur Christophe Boyaval, Technicien à l'IEMN de Lille, pour son aide dans la réalisation des clichés de Microscopie Électronique à Balayage et les analyses EDS.

Je remercie Monsieur Jean-François Barthe, Technicien au Laboratoire de Chimie Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour son aide efficace dans les analyses par émission atomique à plasma.

Enfin, je ne saurais oublier l'ensemble du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour la bonne ambiance qui y règne :

Karine, Patrick et Nadine, pour leur sympathie et tous les bons moments passés ensemble,

L'ensemble des permanents du laboratoire, pour leur collaboration et leur gentillesse,

Les thésards et stagiaires, passés et présents, pour leur complicité, leur bonne humeur et leur soutien constant.

SOMMAIRE

ABREVIATIONS ET GLOSSAIRE	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE	3

PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE
--

INTRODUCTION	9
Chapitre 1 : La silice microporeuse	12
1. Présentation des différentes silices	12
1.1. La silice colloïdale	12
1.2. Les gels et poudres de silice	12
1.3. La porosité de la silice	15
2. Le procédé sol-gel	15
2.1. Hydrolyse des alcoxysilanes	16
2.2. Condensation	17
3. Structure et propriétés de la silice	20
3.1. Structure en masse	20
3.2. Structure en surface	21
Références bibliographiques	24
Chapitre 2 : La silice mésoporeuse structurée	26
1. Généralités	26
1.1. Principe de formation de la silice mésoporeuse	26
1.2. Historique rapide	27
1.3. Définitions et classifications	29
1.3.1. Les agents tensioactifs	29
1.3.2. Interactions tensioactif/précurseur de silice	34
1.3.3. Différentes familles de silices mésostructurées	35
2. Synthèse de silice mésoporeuse structurée	41
2.1. Mode opératoire général	41
2.2. Rôle des différents composants de synthèse	42
2.3. Extraction du tensioactif	47
2.4. Contrôle de la morphologie	48
3. Méthodes de caractérisation	50
3.1. Analyse de la structure chimique	51
3.2. Analyse de la morphologie	51
3.3. Mesures d'adsorption de gaz	52
3.4. Diffraction des rayons X	53
4. Applications des silices mésostructurées	54
Références bibliographiques	57
Chapitre 3 : Les cyclodextrines	62
1. Généralités - Historique	62
1.1. Période de découverte	62
1.2. Études systématiques sur les cyclodextrines et leurs complexes d'inclusion	62

1.3.	Production industrielle et utilisation des cyclodextrines.....	63
2.	Chimie des cyclodextrines	64
2.1.	Structure chimique	64
2.2.	Complexes d'inclusion des cyclodextrines	65
3.	Modification chimique des cyclodextrines.....	67
3.1.	Réactivité des groupes hydroxyles	67
3.2.	Réactions de monomodification de la β -cyclodextrine.....	68
3.3.	Les cyclodextrines silylées.....	70
4.	Les cyclodextrines dans les milieux dispersés	70
5.	Application des cyclodextrines à la complexation de polluants.....	74
5.1.	Cas des sols contaminés	74
5.2.	Cas des eaux contaminées	75
	Références bibliographiques	77
	Chapitre 4 : Matériaux hybrides organosilicés	83
1.	Les organoalkoxysilanes	83
1.1.	Les différents types d'organoalkoxysilanes	83
1.2.	Application en tant qu'agent de couplage - Traitements de surface	87
1.3.	Application en tant qu'agent de réticulation	89
1.4.	Application en tant qu'agent dispersant	90
2.	Matériaux organosilicés	90
2.1.	Introduction	90
2.2.	Greffage d'organoalkoxysilanes	91
2.3.	Co-condensation directe à partir d'organoalkoxysilanes	93
2.4.	Matériaux hybrides polymère/silice	99
2.5.	Matériaux hybrides cyclodextrine/silice	103
3.	Propriétés d'adsorption des matériaux hybrides mésoporeux.....	107
3.1.	Adsorption des métaux lourds.....	108
3.2.	Adsorption de polluants organiques.....	108
	Références bibliographiques	110
	CONCLUSION	115

DEUXIÈME PARTIE : SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX HYBRIDES ET CARACTÉRISATION

INTRODUCTION	118
Chapitre 1 : Partie expérimentale	122
1. Choix des réactifs	122
1.1. Les silanes	122
1.1.1. Le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APS)	122
1.1.2. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS)	122
1.2. La β -cyclodextrine (β -CD).....	123
1.3. Le chlorure de <i>p</i> -toluène sulfonyle (TsCl)	123
1.4. Les agents tensioactifs.....	124
1.4.1. Le dodécylsulfate de sodium (SDS).....	124
1.4.2. Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB)	125
1.4.3. Le dodécanol	125

1.4.4. Le Triton X-45	126
2. Caractérisation de la structure chimique	127
2.1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG).....	127
2.2. Analyse Élémentaire (AE).....	127
2.3. Dosage conductimétrique.....	127
2.4. Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	128
2.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	128
2.6. Spectrométrie de masse MALDI-TOF	129
3. Caractérisation texturale.....	129
3.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	129
3.2. Mesure de surface spécifique, de volume poreux	130
Références bibliographiques	135
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation du précurseur hybride β-CDAPS	137
1. Tosylation de la β -cyclodextrine.....	137
1.1. Mode opératoire	137
1.2. Caractérisation.....	138
2. Synthèse du précurseur β -CDAPS - Plan d'expériences.....	144
2.1. Schéma de synthèse envisagé.....	144
2.2. Choix des conditions	145
2.3. Optimisation des résultats	146
3. Caractérisation et détermination de la structure du précurseur hybride β -CDAPS	147
Références bibliographiques	154
Chapitre 3 : Synthèse des matériaux hybrides	156
1. Synthèse de matériaux sans tensioactif.....	156
1.1. Optimisation du mode opératoire.....	156
1.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons	159
1.3. Bilan	165
2. Synthèse de matériaux hybrides avec SDS	167
2.1. Mode opératoire	167
2.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons	167
3. Synthèse de matériaux hybrides avec CTAB.....	167
3.1. Mode opératoire	176
3.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons	177
4. Synthèse de matériaux hybrides avec dodécanol	182
4.1. Mode opératoire	182
4.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons	183
5. Synthèses de matériaux hybrides avec Triton X-45.....	188
5.1. Mode opératoire	188
5.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons	188
Références bibliographiques	194
Chapitre 4 : Bilan et comparaison	196
1. Corrélation paramètres de synthèse / structure.....	196
1.1. Bilan général	196
1.2. Mécanismes mis en jeu	199
1.2.1. Synthèses à base de SDS (série TbSn).....	199
1.2.2. Synthèses à base de CTAB (série TbCn).....	201
1.2.3. Synthèses à base de dodécanol (série TbDn)	203

1.2.4. Synthèses à base de Triton X-45 (série TbTn)	204
2. Influence de la nature du tensioactif	206
2.1. Sur la texture des matériaux	206
2.2. Sur la quantité de groupes fonctionnels	208
3. Influence de la quantité de tensioactif (séries TbCn et TbTn)	209
3.1. Sur la texture des matériaux	209
3.2. Sur la quantité de groupes complexants	211
4. Influence de la proportion en précurseur β -CDAPS	211
5. Comparaison avec les matériaux de la littérature	213
5.1. Synthèses sans tensioactif	213
5.2. Synthèses à base de SDS	214
5.3. Synthèses à base de CTAB	215
5.4. Synthèses à base de dodécanol	216
5.5. Synthèses à base de Triton X-45	216
Références bibliographiques	217
CONCLUSION	218

TROISIÈME PARTIE : RELATION STRUCTURE / PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION OU DE COMPLEXATION

INTRODUCTION	221
Chapitre 1 : Description des choix	223
1. Le nitrate de plomb comme molécule modèle	223
1.1. Chélation du plomb par les fonctions amines	223
1.2. Généralités sur le nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$	224
2. Le <i>p</i> -nitrophénol comme molécule modèle	224
2.1. Complexation β -CD/ <i>p</i> -NP	224
2.2. Généralités sur le <i>p</i> -nitrophénol	226
3. Tests en mode batch	227
Références bibliographiques	228
Chapitre 2 : Techniques d'analyse	231
1. Spectroscopie ultraviolet/visible	231
1.1. Principe	231
1.2. Appareillage et mode opératoire	231
2. Spectroscopie d'absorption atomique ICP-AES	232
Chapitre 3 : Résultats et discussion	234
1. Adsorption du plomb	234
1.1. Influence de la quantité de fonctions complexantes	235
1.2. Influence de la texture	236
1.3. Influence conjointe de la quantité de sites complexants et du rayon des pores	238
2. Adsorption du <i>p</i> -nitrophénol	240
2.1. Influence de la quantité de fonctions complexantes	242
2.2. Influence de la texture	243
2.3. Influence conjointe de la quantité de sites complexants et du rayon des pores	244
Références bibliographiques	246

SOMMAIRE

CONCLUSION.....247

CONCLUSION GÉNÉRALE250

ANNEXES

ANNEXE 1 Plan d'expériences255

ANNEXE 2 Tableau Récapitulatif Partie II261

ANNEXE 3 Tableau Récapitulatif Partie III.....262

ABREVIATIONS ET GLOSSAIRE

Abréviations

Techniques de caractérisation

AE	:	Analyse Elémentaire
ATG	:	Analyse ThermoGravimétrique
BET	:	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	:	Barett, Joyner, Helenda
EDS	:	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ICP-AES	:	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
IRTF	:	spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
MALDI-TOF	:	Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization – Time Of Flight
MEB	:	Microscopie Electronique à Balayage
RMN	:	Résonance Magnétique Nucléaire
HR-MAS	:	High Resolution Magic Angle Spinning
UV	:	spectroscopie Ultra-Violette

Produits

APS	:	(3-aminopropyl)triméthoxysilane
β -CD	:	β -cyclodextrine
β -CDAPS	:	précurseur hybride à base de β -CD et d'APS
β -CDOTs	:	β -cyclodextrine tosylée
CD(s)	:	cyclodextrine(s)
CTAB	:	bromure d'hexadécyltriméthylammonium
DMSO	:	DiMéthylSulfOxyde
p-NP	:	<i>p</i> -NitroPhénol
PEO	:	Poly(Oxyde d'Ethylène)
PPO	:	Poly(Oxyde de Propylène)
SDS	:	dodécylsulfate de sodium
TsCl	:	chlorure de <i>p</i> -toluène sulfonyl ou chlorure de tosylo

Glossaire

CMC	:	Concentration Micellaire Critique (mol/L)
N_a	:	Nombre d'Agrégation
q_e	:	quantité de substance adsorbée par unité d'adsorbant ($\mu\text{mol/g}$)
r_p	:	rayon poreux maximum (nm)
$S_{spé}$:	surface spécifique (m^2/g)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nature produit des matériaux et nanomatériaux depuis des millions d'années en utilisant des structures hautement sélectives (nacre des coquillages, ferritine, muscles, zéolithes...). La construction de structures complexes nécessite des liaisons spécifiques et des conformations topologiques variées. Les matériaux naturels peuvent donc servir de modèles pour développer de nouvelles stratégies dans l'ingénierie des matériaux [1], en particulier la stratégie utilisant la voie chimique. Cette dernière permet, par la maîtrise des facteurs qui gouvernent la réactivité chimique, l'organisation des solides et des solutions (détergence, agrégation...), d'accéder à de nouveaux systèmes (matériaux mésoporeux, nanoparticules, vésicules, etc...). En particulier, les nouveaux matériaux constitués de cavités régulièrement réparties et de taille contrôlées ouvrent de nombreuses possibilités sur le plan de nouvelles propriétés physicochimiques (propriétés de luminescence, magnétiques, en catalyse, en adsorption). Leur élaboration utilise des méthodes d'assemblage relevant de la chimie des polymères organiques et de procédés connus sous le vocable de voies sol-gel, qui correspondent en fait à une polymérisation inorganique conduisant à des oxydes [2]. Cette polycondensation hydrolytique à partir d'un précurseur d'oxyde (alkoxysilane par exemple), se fait par des voies de chimie douce (température ambiante et conditions expérimentales simples). Par ailleurs, c'est un procédé qui est compatible avec des molécules organiques, et donc peut favoriser l'assemblage contrôlé de ces molécules en solution, permettant ainsi d'élaborer des matériaux structurés avec des tailles de pores ajustables et de distribution étroite. Parallèlement, l'introduction de nombreuses fonctions et groupements organiques à l'intérieur des pores fait l'objet de nombreux travaux de recherches [3]. En effet ces matériaux ouvrent de larges perspectives comme agents sélectifs de séparation, et en particulier dans le domaine de la dépollution.

C'est donc pour cette application dépollution que nous avons choisi, dans le cadre de ce travail, de synthétiser une nouvelle famille de matériaux hybrides organosilicés mésoporeux, porteurs de β -cyclodextrines et de fonctions amines.

En effet, le nombre de sites contaminés, notamment en région Nord-Pas de Calais résultant à la fois des utilisations domestiques, agricoles et des rejets industriels, a considérablement augmenté au cours des dernières années. C'est pourquoi le développement de nouvelles voies pour la dépollution de sols et eaux contaminés est devenu une priorité

environnementale. La présence conjointe de polluants métalliques (tels que le plomb, le zinc, le cadmium...) et organiques (tels que les hydrocarbures polyaromatiques, les pesticides, les dioxines...), combinée à leur faible solubilité dans l'eau, complique leur extraction.

Dans la littérature, on peut trouver différents types de matériaux testés en tant qu'adsorbants de métaux lourds [4-6] ou de molécules organiques [7-10] séparément. Cependant, la décontamination des eaux et sols pollués nécessite l'extraction de ces deux types de polluants en un nombre d'étapes le plus limité possible. Ainsi, nous avons envisagé la préparation d'une nouvelle série de matériaux hybrides organique-inorganique bifonctionnels à porosité contrôlée, utiles pour la complexation simultanée des différents types de polluants. De tels matériaux n'existent pas dans la littérature.

Notre stratégie consiste à associer les propriétés de complexation de molécules organiques par les cyclodextrines (oligosaccharides cycliques se présentant sous la forme de molécules-cages) et les propriétés de chélation de métaux lourds par les fonctions amines d'un aminosilane. La partie inorganique à base de silice permettra d'assurer une bonne tenue mécanique de nos matériaux hybrides. Au laboratoire, nous avons l'expérience du greffage de groupes réactifs sur des gels de silice (cyclodextrines [7], fonctions amines [6]). En revanche la voie que nous avons choisie - *synthèse directe à partir de précurseurs inorganiques fonctionnels* - est exploratoire et doublement originale. ① Elle est basée sur l'utilisation d'un précurseur hybride bifonctionnel à base de β -cyclodextrine et d'aminosilane qui permettra de mieux contrôler les quantités de fonctions réactives introduites. ② L'utilisation d'un gabarit (de type tensioactif), qui pourra interagir avec les groupes fonctionnels du précurseur, permettra de contrôler la taille des pores et l'orientation des groupes fonctionnels.

La *première partie* de ce manuscrit sera consacrée à l'étude bibliographique des composés utilisés dans cette étude. Le premier chapitre présentera la synthèse et les propriétés de la silice microporeuse synthétique obtenue par voie sol-gel. L'utilisation d'un agent tensioactif au cours du procédé sol-gel permet d'obtenir des silices mésoporeuses, découvertes en 1992 [8, 9] : ces matériaux feront l'objet du deuxième chapitre. L'intérêt des cyclodextrines, choisies comme sites complexants des molécules organiques, sera exposé dans le troisième chapitre, ainsi que leurs interactions possibles avec les différents composants de nos systèmes et leur utilisation dans le domaine de la dépollution. Enfin, le quatrième chapitre présentera les différents types de matériaux hybrides existant dans la littérature. Plus particulièrement, la synthèse de silices mésoporeuses fonctionnalisées, par synthèse directe à partir de précurseurs

inorganiques fonctionnels, sera abordée. Les matériaux hybrides de la littérature, à base de matrice organique et notamment à base de cyclodextrine seule, seront détaillés, ainsi que leurs propriétés d'adsorption.

Ensuite, la *deuxième partie* de cette étude présentera le processus d'élaboration de nos séries de nouveaux matériaux hybrides mésoporeux. Dans le premier chapitre seront détaillés les différents réactifs utilisés dans nos expériences ainsi que les méthodes de caractérisation, tant au niveau chimique que structural. Puis, une première étape dans la synthèse des matériaux hybrides sera détaillée dans le deuxième chapitre : la préparation du précurseur hybride bifonctionnel β -CDAPS, porteur de groupes β -cyclodextrines et de fonctions amines. Le troisième chapitre détaillera la synthèse des matériaux hybrides proprement dite à partir de ce précurseur et leur caractérisation complète. Les différentes séries de matériaux hybrides préparées seront finalement comparées entre elles et avec les matériaux hybrides de la littérature dans le quatrième chapitre et nous tenterons d'élucider les mécanismes de formation de silice mésoporeuse mis en jeu.

Enfin, la *troisième partie* sera dédiée à l'application de nos matériaux hybrides bifonctionnels en tant qu'adsorbants de métaux lourds et de molécules organiques. Elle permettra de mettre en évidence la relation structure/propriétés d'adsorption de ces matériaux hybrides. Le choix des molécules modèles (le plomb et le *p*-nitrophénol) sera détaillé dans le premier chapitre, ainsi que la méthode expérimentale en mode batch. Le deuxième chapitre exposera les techniques de caractérisation utilisées pour mettre en évidence l'adsorption par les matériaux hybrides. Les résultats d'adsorption du plomb et du *p*-nitrophénol seront présentés dans le troisième et dernier chapitre. L'influence des caractéristiques des différentes séries de matériaux sur leurs capacités d'adsorption sera étudiée.

Grâce à l'analyse de ces résultats d'adsorption et la corrélation avec la structure de ces nombreux matériaux, nous pourrons orienter et proposer des perspectives à la poursuite de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Nanosciences, Nanotechnologies, ISBN 2 7430-0666-8, Editions TEC et DOC Avril 2004.
- [2] B. Boury, R.J.P. Corriu, *Chem. Commun.*, (2002), 795.
- [3] C. Sanchez, P. Gomez-Romero: Functional hybrid materials, Ed. Wiley-VCH, ISBN 3527304843.
- [4] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* (1998), **32**, 2749.
- [5] J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous Mesoporous Mater.* (2000), **37**, 41.
- [6] M. Ghoul, Structures composites « Silice/Poly(éthylèneimine) » modifiées : élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux, Thèse USTL, N° d'ordre 3206 (2003).
- [7] T.N.T. Phan, Supports à base de silice et de dérivés de cyclodextrines : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agents de dépollution, Thèse USTL, N° d'ordre 2726 (1999).
- [8] G. Crini, M. Morcellet, *J. Chromatogr. Sci.* (1996), **34**, 485.
- [9] A. Bibby, L. Mercier, *Green Chem.* (2003), **5**, 15.
- [10] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 6452.
- [11] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* (1992), **359**, 710.
- [12] J.S. Beck, J.C. Vartuli, M. E. Leonowicz, C.T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 10834.

PREMIÈRE PARTIE
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Les matériaux que nous nous proposons d'élaborer sont des matériaux hybrides à base de cyclodextrine et d'aminosilane. Cette première partie sera donc consacrée à l'étude bibliographique des différents composés proches ou intégrés dans nos systèmes et de leurs propriétés.

Nos matériaux hybrides comportent une structure minérale à base de silice, il est donc nécessaire de décrire celle-ci. La silice, de structure SiO_2 , se présente sous différentes formes, amorphes ou cristallines. La silice synthétisée sans agent structurant est souvent microporeuse. La silice microporeuse sans agent structurant non fonctionnelle sera le thème du *premier chapitre*. Elle est obtenue par le procédé sol-gel. Sa structure, tant en masse qu'en surface, sera abordée dans ce chapitre.

L'utilisation d'un agent structurant au cours de la synthèse sol-gel permet d'obtenir une silice mésoporeuse. Ce type de silice a été introduit au début des années 1990 et se compose de plusieurs familles, réparties selon le type d'agent structurant (ou tensioactif) utilisé. Les différents paramètres du procédé sol-gel et leur rôle dans le contrôle de la morphologie seront détaillés. Le *deuxième chapitre* rassemblera ces informations sur la silice mésostructurée non fonctionnalisée ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et quelques applications.

Deuxième élément important de nos systèmes, les groupes fonctionnels cyclodextrines seront présentés dans le *troisième chapitre*. Ces oligosaccharides cycliques possèdent la capacité de former des complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules organiques. Cette propriété permet d'envisager de nombreuses applications, nécessitant souvent la préparation de dérivés de cyclodextrines. De plus, elle implique l'évaluation de toutes les interactions possibles avec le milieu. Une application particulière sera détaillée : la décontamination des eaux et sols pollués.

Enfin, le *quatrième chapitre* abordera la synthèse de matériaux hybrides organosilicés. Pour cela, les molécules fonctionnelles les plus appropriées sont les organoalkoxysilanes, dont les différents types seront présentés. Les matériaux mésoporeux hybrides de la littérature peuvent être répartis en plusieurs familles : silices organomodifiées, hybrides polymère/silice,

hybrides cyclodextrine/silice... Celles-ci seront détaillées. Finalement, les capacités d'adsorption de métaux lourds et de molécules organiques mettront en évidence le caractère prometteur des matériaux hybrides mésoporeux publiés dans la littérature.

CHAPITRE 1

LA SILICE MICROPOREUSE

Chapitre 1 : La silice microporeuse

Le nom de silice comprend une large classe de produits de formule générale SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La silice est un matériau naturellement présent dans les minéraux, tels que le quartz et le silix, et dans les plantes telles que le bambou, le riz et l'orge. Cependant, la plupart des silices utilisées dans les applications chimiques sont d'origine synthétique. La silice en tant que matériau est utilisée dans de nombreuses applications en raison de la large gamme de ses structures et de ses propriétés physico-chimiques qui dépendent fortement des procédés de synthèse.

Les silices synthétiques ont été décrites par Iler [1]. Nous présentons dans ce chapitre les deux types de silice microporeuse les plus utilisés : la silice colloïdale et les gels et poudres de silice, ainsi que le procédé sol-gel permettant de les obtenir. Enfin, la structure en masse et en surface est évoquée. Ce chapitre concerne la silice microporeuse non fonctionnalisée et sans agent structurant.

1. Présentation des différentes silices

1.1. La silice colloïdale

Il s'agit d'une dispersion de particules isolées de silice amorphe en milieu liquide. Cette dispersion est généralement appelée *sol*. La taille des particules varie de 1 à 100 nm.

Les sols peuvent être stabilisés à l'aide d'hydroxydes alcalins tels que les hydroxydes de sodium ou à l'aide d'ammoniaque. Leur pH est compris entre 8 et 10.

Les domaines d'utilisation de la silice colloïdale sont particulièrement nombreux et variés. Ils s'étendent du traitement des textiles au moulage des céramiques, en passant par l'industrie du sucre (en tant qu'agent fluidifiant) ou les biomatériaux composites dentaires par exemple.

1.2. Les gels et poudres de silice

Les gels et poudres de silice sont formés par agrégation des particules de silice colloïdale.

Les *gels* sont obtenus lorsque l'ensemble des particules agrégées constitue un réseau tridimensionnel rigide : le milieu devient visqueux et se solidifie sous forme d'un réseau de

particules qui retient le liquide par capillarité. Plusieurs types de gels peuvent être formés. L'*hydrogel* est formé dans l'eau, tandis que l'*alcogel* est formé dans l'alcool.

Vieillir ou sécher l'hydrogel résulte en une perte de liquide remplissant les pores. Les forces capillaires exercées par ce liquide rendent les pores étroits. Un *xérogel* est formé, avec une porosité et une surface dépendant des conditions de vieillissement et de séchage, c'est-à-dire un traitement thermique sous-critique (à une température inférieure à la température d'évaporation du solvant).

Si un alcogel est séché sous conditions hyper-critiques, le rétrécissement des pores par attraction capillaire est exclu. Le gel ainsi formé a un volume de pore très large (jusqu'à 98% du volume total) et est appelé *aérogel*. Les pores d'un aérogel ne collapsent pas après immersion dans l'eau et séchage.

Les *poudres* sont obtenues de plusieurs manières.

La *silice pyrogénée* est formée par condensation à température élevée, en utilisant une flamme, un arc ou un plasma. L'une des sources de silice pure les plus utilisées est la combustion de SiCl_4 en présence d'hydrogène et d'oxygène. Ce procédé a été développé par Degussa et les silices ainsi formées sont commercialisées sous le nom d'*Aerosil*[®]. Les silices arc sont formées par la réduction de sable haute pureté dans un four. Ce type de silice présente une plus grande variation de la taille de particule. Enfin, la volatilisation de sable dans un jet plasma produit les silices plasma. Ce sont des poudres de silice ultra fines.

La *silice précipitée* est formée par coagulation et précipitation de particules discrètes en milieu aqueux sous forme d'agrégats lâches (la croissance du gel est évitée). La silice est ensuite lavée et séchée.

Les différents types de silices sont regroupés dans le tableau II-1.

I	SILICES NATURELLES	Possèdent une surface spécifique, similaire à leur surface géométrique.
II	SILICES SYNTHÉTIQUES (amorphes pour la plupart)	Surface, volume des pores, taille des pores et des particules sont jusqu'à un certain point contrôlables indépendamment.
	1. Silice colloïdale Sols de silice	Dispersion stable ou sols de particules discrètes de silice amorphe.
	2. Gels de silice	Réseaux 3D cohérents et rigides de particules contiguës de silice colloïdale.
	2.1 Hydrogels/Alcogels	Gel de silice dont les pores sont remplis du liquide correspondant (eau/alcool).
	2.2 Xérogels	Gel dont le milieu liquide a été retiré, résultant en une structure compressée et une porosité réduite.
	2.3 Aérogels	Forme spéciale de xérogel, dont le liquide a été retiré de telle manière à éviter de collapser ou changer la structure lorsque le liquide est retiré. Gel à macropores non collapsables dans l'eau, mesurables par porosimétrie directe.
	3. Poudres de silice pyrogénée	Silices formées à températures élevées.
	3.1 Aérosils	®, produits de l'hydrolyse à la flamme de SiCl_4 , matériaux très purs.
	3.2 Silices arc	Obtenues par réduction de sable très pur.
	3.3 Silices plasma	Poudres ultra fines de silice, obtenues par volatilisation directe de sable dans un jet de plasma.
4. Poudres de silice précipitée	Obtenues par précipitation d'une solution d'acide silicique.	

Tableau II-1 : Classification des différents types de silice en général [3]

Le schéma présenté sur la figure II-1 récapitule les moyens d'obtention des différents types de silices synthétiques.

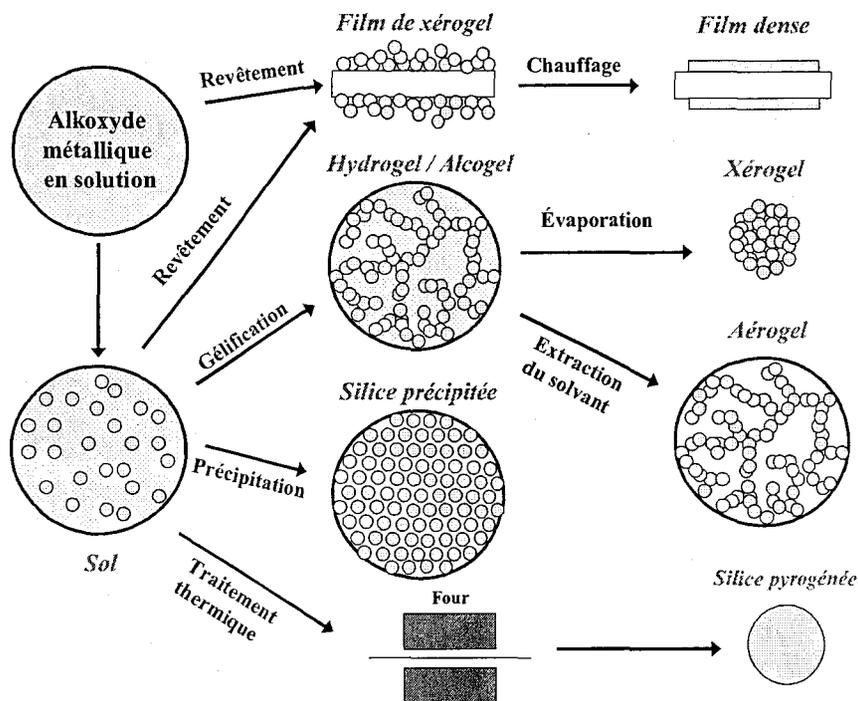


Figure II-1 : Obtention des différents types de silices synthétiques

Les domaines d'utilisation sont également très variés. Par exemple, la silice précipitée, constituée d'agrégats de silice poreuse, est utilisée comme renfort d'élastomère dans l'industrie pneumatique afin d'améliorer l'élasticité et l'anti-adhérence. Dans les dentifrices, elles apportent les propriétés polissante et nettoyante tout en permettant de maîtriser la rhéologie des pâtes. La silice pyrogénée, amorphe, à grande surface spécifique est fréquemment utilisée pour renforcer des élastomères silicones ou dans un but de modification rhéologique. Quant aux gels de silice, particulièrement hygroscopiques, ils sont fréquemment employés comme agents déshydratants, aussi bien dans l'industrie agro-alimentaire qu'en électronique.

1.3. La porosité de la silice

Le principal intérêt de la silice est sa *porosité*. L'espace poreux correspond aux vides situés entre les particules élémentaires compactées entre elles. La porosité introduit une large surface à l'intérieur des particules de silice. Étant donné que les processus d'interphase nécessitent un large rapport surface/masse, les silices amorphes sont de loin plus intéressantes pour les applications physiques et chimiques que les silices cristallines.

Les gels de silice sont donc des silices poreuses, mais pas les silices pyrogénées. L'importance de la surface spécifique de ces dernières est due à la grande dispersion des particules.

La silice poreuse a été très étudiée par Unger [2]. Les paramètres de caractérisation d'un système poreux sont les suivants : le diamètre moyen des pores, noté D_p , la forme et la distribution de ces pores dans les particules de silice. La surface spécifique, notée $S_{spé}$, prend en compte la surface externe et la surface interne due aux pores. Plus les pores sont grands, plus la surface spécifique est petite et inversement.

Trois domaines de tailles de pores peuvent être définis selon l'IUPAC [4] :

- les **micropores** : leurs diamètres sont inférieurs à 2 nm,
- les **mésopores** : leurs diamètres sont compris entre 2 et 50 nm,
- les **macropores** : leurs diamètres sont supérieurs à 50 nm.

2. Le procédé sol-gel

En modifiant la méthode et les paramètres spécifiques de la préparation de la silice, on peut jusqu'à un certain point contrôler la surface, le volume des pores, la taille des pores et

des particules. Ce sont les quatre variables qui gouvernent le comportement chimique et physique de la silice non fonctionnelle.

Étant donné les diverses applications dans lesquelles elle se trouve impliquée, la silice et ses procédés d'élaboration ont fait l'objet de nombreuses études depuis une quarantaine d'années. Ainsi, la mise au point de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux a été longtemps recherchée. Dans ce contexte, la chimie « sol-gel » s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport à celles, beaucoup plus lourdes et coûteuses, de la mise en forme des matériaux naturels.

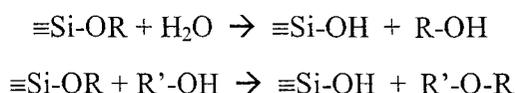
L'intérêt de cette méthode est sa capacité à former des produits purs et homogènes à de très faibles températures. Ainsi, la technologie sol-gel remplace le procédé de fabrication millénaire des céramiques dans lequel des poudres sont broyées et ensuite densifiées à des températures proches de leur liquidus.

Le procédé sol-gel est une méthode chimique en milieu aqueux, comprenant l'hydrolyse et la condensation d'alkoxydes métalliques et de sels inorganiques. La synthèse de gel de silice non fonctionnalisée à partir de silicate de sodium a été bien étudiée par Iler [1], Unger [2] et Barby [3] à la fin des années 1970. Depuis le début des années 1980, le procédé sol-gel, utilisant des précurseurs alcoxysilanes, est un sujet de recherche majeur.

Ce procédé se déroule en deux grandes étapes : l'hydrolyse des alcoxysilanes suivie par une condensation. Ces étapes ont été décrites par Iler [1], Vansant et al. [5] et Brinker [6].

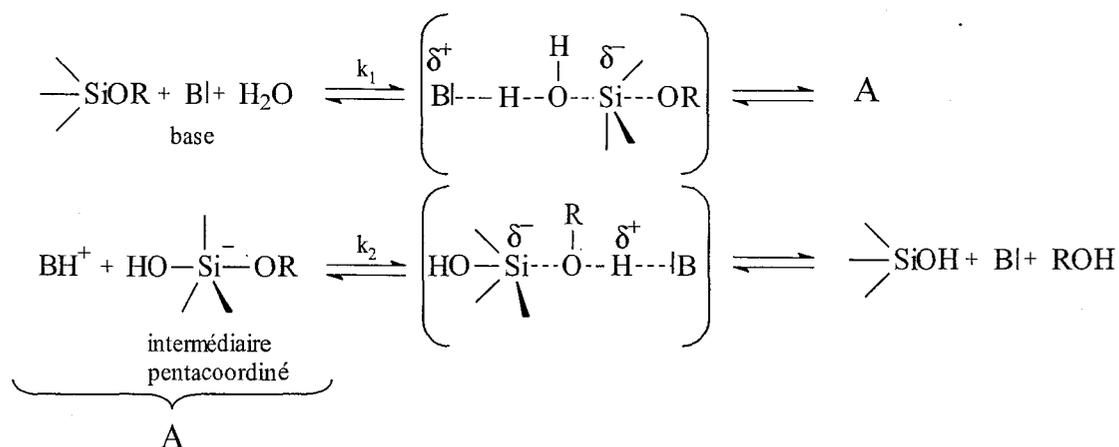
2.1. Hydrolyse des alcoxysilanes

Les alcoxysilanes ont une formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$. Étant donné qu'ils sont insolubles dans l'eau, un co-solvant tel qu'un alcool est habituellement utilisé en tant qu'agent homogénéisant. Cependant, des gels peuvent être préparés à partir de mélanges alcoxysilane/eau sans solvant additionnel, l'alcool produit par la réaction d'hydrolyse suffit à homogénéiser le système initial à phases séparées.

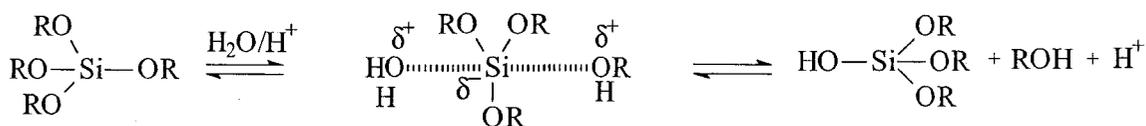


Afin d'obtenir une hydrolyse rapide et complète, un catalyseur acide ou basique peut être utilisé. Dans les deux cas, la réaction se produit par une attaque nucléophile de l'oxygène de l'eau ou d'un alcool sur l'atome de silicium.

L'hydrolyse catalysée par une base suit un mécanisme en deux étapes, avec formation d'un intermédiaire pentacoordiné [5].



L'hydrolyse catalysée par un acide suit un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$. Le groupe alkoxy partant est rapidement protoné et une molécule d'eau exécute une attaque nucléophile sur l'atome de silicium central.



2.2. Condensation

Les molécules d'acide silicique se condensent pour former des liaisons siloxanes, avec libération d'eau :



La condensation peut également se produire par la réaction de l'alkoxysilane avec un groupe silanol, libérant un alcool :



La condensation peut être catalysée par un acide ou une base. La réaction est totale dans des solvants protiques, tandis qu'un équilibre est atteint dans les solvants aprotiques.

L'hydrolyse et la condensation se produisent simultanément. La vitesse relative de ces deux procédés détermine la structure du sol. En conditions acides, l'hydrolyse est plus rapide que la condensation. En conditions basiques, au contraire, la condensation est plus rapide que l'hydrolyse.

La figure II-2 simplifie les structures obtenues en catalyse basique et acide : l'étape de condensation est favorisée dans le cas de la catalyse basique, tandis que l'étape d'hydrolyse est favorisée dans le cas de la catalyse acide.

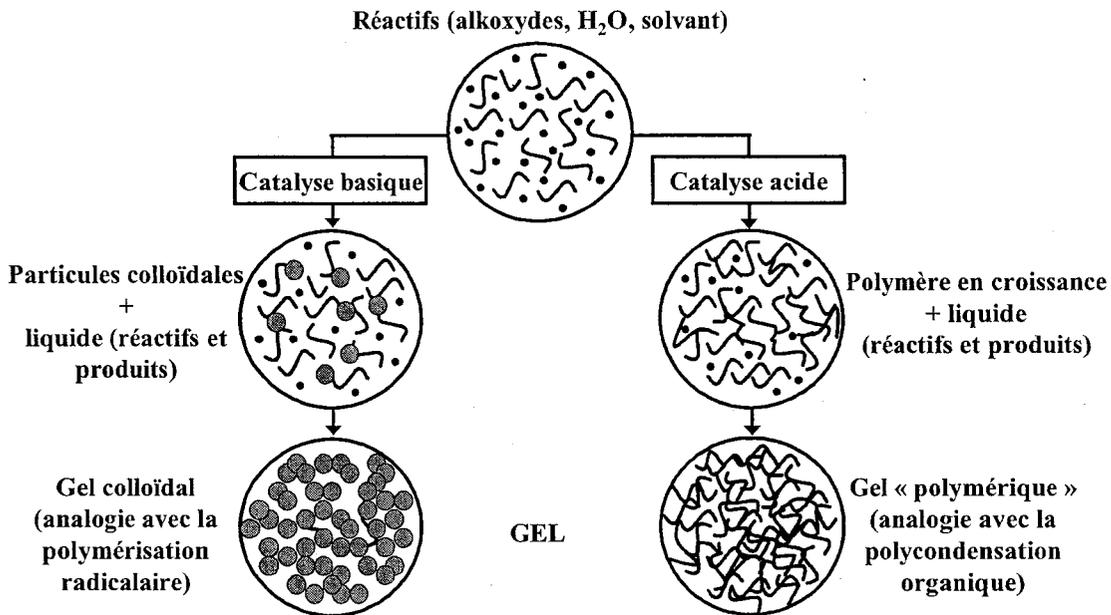


Figure II-2 : Formation de la silice en catalyse basique et acide

Trois étapes constituent la polymérisation de l'acide silicique :

- ① polymérisation de monomères pour former de petites particules primaires
- ② croissance des particules primaires
- ③ réticulation des particules en chaînes branchées, puis en réseaux et finalement extension à travers le milieu liquide, épaissement en un gel.

La figure II-3 schématise la formation des gels de silice et des silices de précipitation en milieu aqueux.

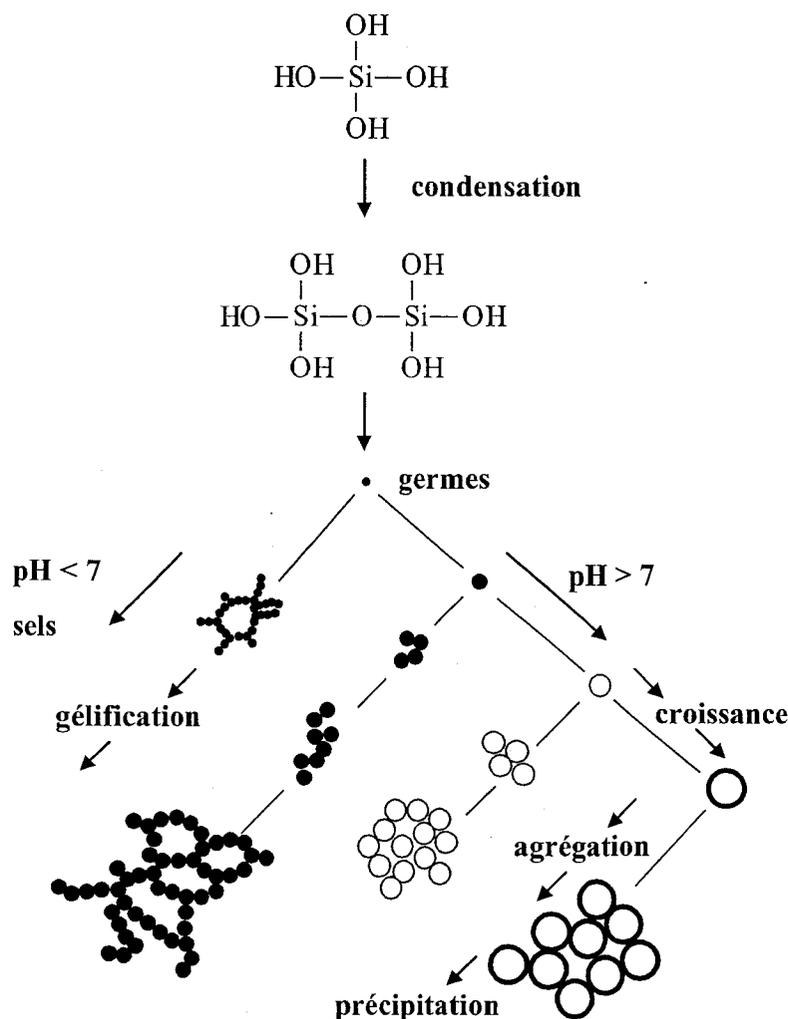


Figure II-3 : Formation des gels et des silices précipitées en milieu aqueux (d'après Iler [1])

Dans les premiers instants du processus d'hydrolyse-condensation, les oligomères formés ne sont pas encore visibles au niveau macroscopique et chacun suit son propre mode de croissance, en suspension dans un milieu liquide : le système est appelé *sol*. Puis au cours de la croissance, ces objets atteignent une taille critique pour laquelle ils se retrouvent quasiment au contact de leur plus proche voisin, cette situation correspondant au *point de gel*. Au-delà de cette limite, les réactions de polycondensation peuvent se produire entre deux particules initialement distinctes. La condensation prend place de telle façon à maximiser le nombre de liaisons Si-O-Si et minimiser le nombre de groupes hydroxyles terminaux par condensation interne. Ainsi, des anneaux sont rapidement formés auxquels les monomères se greffent. Comme le phénomène se déroule simultanément et de manière isotrope, on obtient un matériau tridimensionnel, gonflé par le solvant et le reste des réactifs, à l'échelle du réacteur : c'est le *gel*. L'arrêt du processus lorsque les particules ont atteint une taille importante

(supérieure à 300-1000 Å) provoque une précipitation des particules.

En faisant varier le pH et en ajoutant du sel, l'agrégation des particules élémentaires en particules secondaires ou la croissance des particules est régulée : l'importance des étapes ② et ③ peut varier. Ainsi, la taille des particules et la structure de la silice sont contrôlées [1, 7]. La distribution des tailles de pores est contrôlée par l'addition de différents types de sels inorganiques et de tensioactifs dans le mélange de réaction sol-gel. Les sels inorganiques (chlorure de sodium, chlorure d'ammonium...) accélèrent la formation des mésopores.

Les gels obtenus à partir de sols à faibles proportions en eau contiennent des groupes organiques résiduels, causés par une hydrolyse incomplète, qui contribue à la formation de micropores au cours du traitement thermique. Dans le cas particulier des aminosilanes, aucun catalyseur n'est nécessaire : les fonctions amines en bouts de chaînes jouent le rôle d'auto-catalyseur.

Les gels et précipités obtenus sont ensuite séchés et lavés. Selon le type de séchage utilisé (cf. paragraphe 1.2.), on obtient divers types de silices : aérogels, xérogels pour les gels et la silice de précipitation pour les précipités.

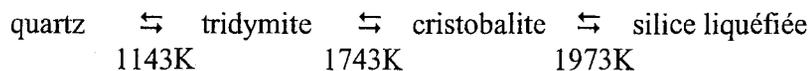
Parfois, des traitements thermiques ou hydrothermiques peuvent être appliqués sur les gels afin d'augmenter le diamètre moyen des pores D_p . Les micropores deviennent des mésopores, les mésopores deviennent des macropores.

3. Structure et propriétés de la silice

L'influence de la structure en masse et en surface de la silice non fonctionnalisée sur les propriétés de la silice est importante et son étude permet de comprendre son comportement en milieu aqueux.

3.1. Structure en masse

La silice est constituée d'un arrangement tridimensionnel d'unités tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Dans sa forme naturelle, la silice se présente le plus souvent en phase cristalline. Différentes phases peuvent se former, selon la température, la pression et le degré d'hydratation. À pression atmosphérique, la silice cristalline anhydre peut être classée dans les phases suivantes, selon la température :



La forme cristalline induit un haut degré d'ordre dans une structure dense. La surface active, qui peut participer à des interactions chimiques ou physiques, se limite à la surface externe des particules cristallines. La surface spécifique est alors similaire à la surface géométrique. La présence d'impuretés telles que des métaux alcalins ou des alcalino-terreux peut entraîner la formation de silicates modifiant les propriétés chimiques de la silice.

En revanche, la forme amorphe de la silice poreuse présente une structure désordonnée due à un arrangement aléatoire des unités tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$. De petits domaines ordonnés, dus à la présence d'impuretés (essentiellement les métaux alcalins tels que le sodium), peuvent apparaître dans la structure amorphe lorsque celle-ci est portée à haute température (supérieure à 1000°C).

3.2. Structure en surface

La chimie de surface des silices est assez complexe du fait de la grande diversité d'environnements rencontrés et des types d'interactions : la compréhension globale de la réactivité chimique des silices nécessite l'emploi d'un grand nombre de techniques de caractérisation.

La surface de la silice est constituée d'espèces chimiques appelées *silanols*, qui jouent un rôle important dans les interactions entre la silice et le milieu ou diverses molécules (mécanisme d'adsorption par exemple). Les silanols sont des atomes de silicium liés à des groupes hydroxyles afin de maintenir leur coordination tétraédrique, en association avec de l'eau physisorbée.

Il existe différents types de silanols. Ceux-ci ont été mis en évidence par spectroscopie Infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire [8, 9].

Trois classifications sont décrites dans la littérature :

- une classification basée sur la multiplicité du site (figure II-4). Les espèces ne possédant pas de groupement hydroxyle (Q^4) constituent surtout la charpente tétraédrique du cœur de la silice mais sont également présentes en surface,

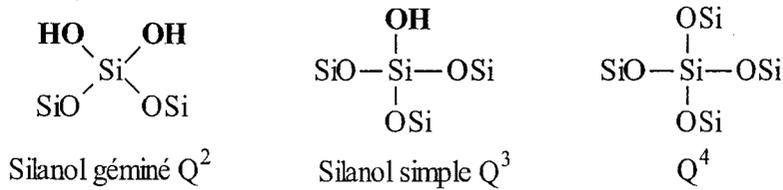


Figure II-4 : Les différents types de silanols en fonction de la multiplicité du site Si

- une classification basée sur le type d'association : les hydroxyles de surface peuvent s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, entre eux ou avec l'eau de la surface (figure II-5),

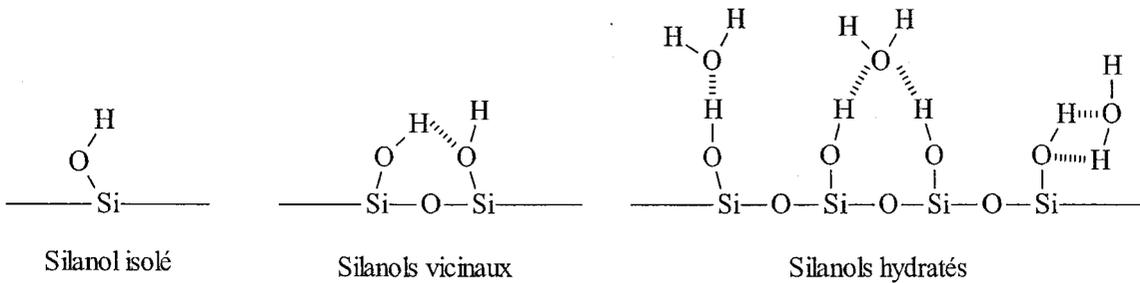


Figure II-5 : Les différents types de silanols selon l'association

- une classification basée sur l'état de l'eau physisorbée : on sait que l'eau s'adsorbe préférentiellement par liaison hydrogène sur les silanols (isolés, terminaux et vicinaux) qui sont alors appelés silanols hydratés (figure II-5). On peut également trouver en surface de petits clusters d'eau à proximité des silanols. L'eau peut donc se trouver dans des environnements très différents et présenter des dynamiques contrastées.

De plus, sous l'effet de la température, deux silanols peuvent conduire à la formation d'un pont siloxane (figure II-6) en libérant une molécule d'eau. Ce processus de déshydroxylation est réversible jusque 773 K.

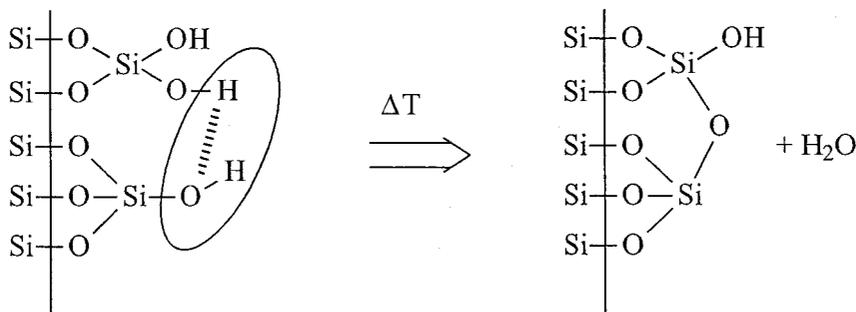


Figure II-6 : Déshydroxylation de la silice conduisant à la formation de ponts siloxanes

On différencie également les silanols externes des silanols internes, ces derniers n'étant pas accessibles à la vapeur d'eau.

Selon un calcul théorique effectué par Iler, le nombre maximum de groupements silanols ne devrait pas dépasser 8 OH/nm^2 pour le modèle de la surface d'une phase cristalline de cristobalite pour des silanols simples [1]. Selon le type de silice, Zhuravlev a montré que ce nombre pouvait atteindre 30 OH/nm^2 , en tenant compte de la présence de silanols internes de la particule de silice [10].

Au niveau de la quantification du nombre d' OH/nm^2 , deux types de méthodes sont utilisés : les méthodes dites globales (méthodes chimiques ou gravimétriques) et les méthodes de spectroscopie (infra-rouge ou résonance magnétique nucléaire) [11].

Références bibliographiques

- [1] R.K. Iler: *The chemistry of silica*; Ed. Wiley Interscience, New York (1979).
- [2] K.K. Unger: *Porous silica*; Ed. Elsevier, Amsterdam (1979).
- [3] D. Barby: *Characterization of powder surfaces*; G.D. Parfitt & G.S.W. Sings Ed. Academic Press, London (1979).
- [4] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Simieniewska, *Pure Appl. Chem.* (1985), **57**, 603.
- [5] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken: *Characterization and chemical modification of the silica surface. Studies in Surface Science and Catalysis*; Vol 33 (1995).
- [6] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Achley, *J. Non-Cryst. Solids* (1982), **48**, 47.
- [7] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* (1968), **26**, 62.
- [8] R.M. Almeida, T.A. Guiton, C.G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids* (1990), **121 (1-3)**, 193.
- [9] J.M.J. Vankan, J.J. Ponjee, J.W. De Haan, L.J.M. Van de Ven, *J. Colloid Interface Sci.* (1988), **126 (2)**, 604.
- [10] L.T. Zhuravlev, *Colloids Surf., A* (2000), **173**, 1.
- [11] A. P. Legrand, H. Taibi, H. Hommel, P. Tougne, S. Leonardelli, *J. Non-Cryst. Solids* (1993), **155(2)**, 122.

CHAPITRE 2

LA SILICE MÉSOPOREUSE STRUCTURÉE

Chapitre 2 : La silice mésoporeuse structurée

Depuis la découverte par Stöber, en 1968, de la formation de particules de silice, le procédé sol-gel a été largement utilisé [1]. Les matériaux sol-gel traditionnels synthétisés sans agents structurants ont tendance à être microporeux lorsqu'ils sont séchés à l'air. En 1992, la découverte des silices mésoporeuses structurées par Kresge et al. ouvre la voie au développement de matériaux mésostructurés à tailles de pores variables possédant de grandes surfaces spécifiques avec un arrangement uniforme des pores [2]. Un certain nombre d'appellations concernant les matériaux mésoporeux a été donnée dans la littérature et rend difficile une vision globale.

Ce chapitre présente d'abord quelques généralités sur le principe de la préparation de silices mésoporeuses non fonctionnalisées ainsi qu'un historique rapide concernant ces matériaux. Quelques définitions sont ensuite données à propos des types de tensioactifs existants et une classification des mécanismes de formation et des familles mésostructurées obtenues dans la littérature est exposée. Puis, les paramètres de synthèse sont détaillés et leur influence sur la morphologie des matériaux mésoporeux obtenus est présentée. Les propriétés intéressantes de ces matériaux permettent des applications tout particulièrement dans la catalyse hétérogène, dans le moulage de nanoparticules et la séparation de particules.

1. Généralités

1.1. Principe de formation de la silice mésoporeuse

La préparation de silice mésoporeuse non fonctionnelle et structurée est fondée sur le principe du procédé sol-gel. La figure I2-1 schématise les différentes étapes de synthèse.

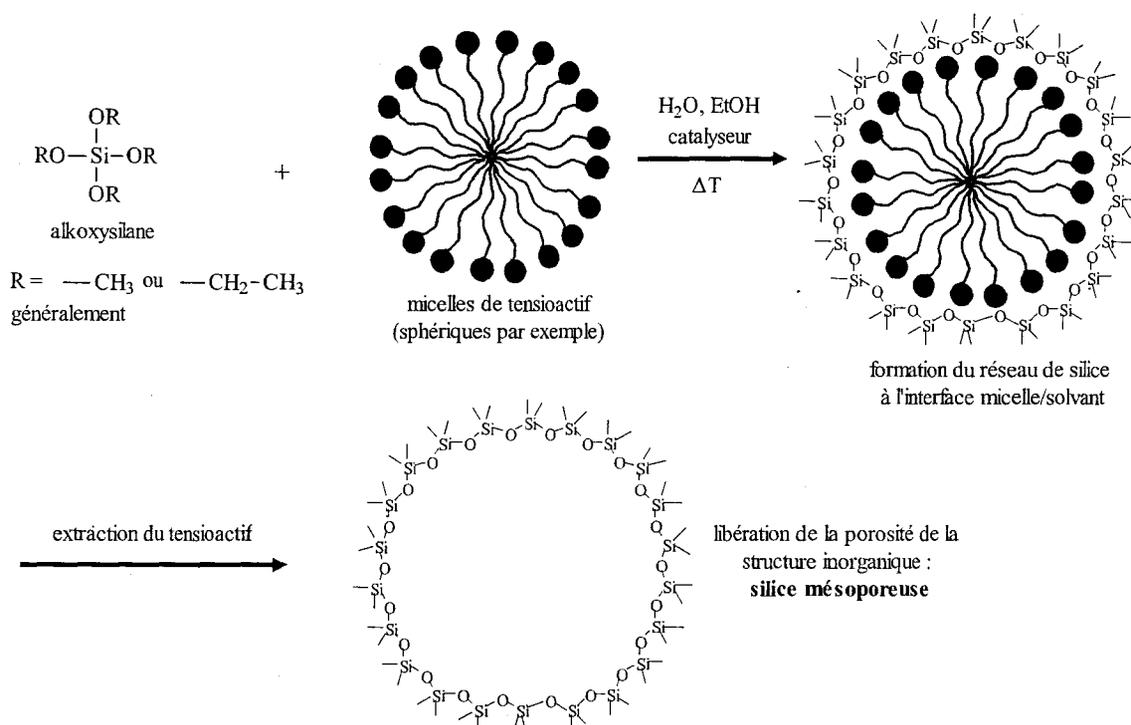


Figure I2-1 : Principe de formation de silice mésoporeuse structurée non fonctionnalisée

Le tensioactif est mis en solution dans l'eau et l'éthanol à une concentration supérieure à sa CMC (définie dans le paragraphe 1.3.1.) de manière à former des micelles.

Le précurseur de silice alcoxysilane est alors introduit dans la solution micellaire et s'organise autour des micelles puis s'hydrolyse et se condense. L'agent tensioactif joue le rôle de gabarit pour déterminer la taille des pores.

La solution est généralement portée à haute température pendant une durée déterminée et le précipité est filtré et séché.

Le tensioactif est alors extrait à l'aide de différentes méthodes décrites dans le paragraphe 2.3. et libère la structure mésoporeuse du matériau. Les silices mésoporeuses sont constituées d'une structure mésoporeuse plus ou moins ordonnée à l'intérieur d'un réseau de silice amorphe.

1.2. Historique rapide

Les notions introduites dans ce bref historique (mécanismes de formation, classification des différentes familles de matériaux) seront détaillées dans le paragraphe 1.3.2.

La découverte de cette nouvelle classe de silices mésoporeuses M41S (et plus particulièrement de la silice MCM-41) a été faite en 1992 par Kresge et al. [2, 3]. La

description du mécanisme proposée était un modèle LCT (Liquid Cristal Templated). Cependant, les conditions de synthèse ne se trouvent pas dans le régime de concentration des cristaux liquides. Aujourd'hui, ce mécanisme n'a pas encore été totalement élucidé. En France, ces matériaux mésoporeux ont également été nommés matériaux Mésoporeux aux Tensioactifs Structurants (MTS, en anglais Micelle-Templated Silica) [4, 5].

En 1995, Firouzi et al. proposent un mécanisme d'auto-assemblage coopératif [6]. Dans ce modèle, la source structurante est constituée de micelles cylindriques (recouvertes d'ions silicates) d'abord désordonnées. Puis la condensation de la silice conduit à un auto-assemblage coopératif. Ils mettent en évidence l'importance des interactions entre la silice et le tensioactif, facteur-clé du contrôle des mésostructures M41S.

À l'origine, la famille M41S était synthétisée à l'aide de tensioactifs cationiques. Tanev et Pinnavaia, en 1996, introduisent une autre série de matériaux dérivés de la première [7]. Ces procédures ont été étendues aux tensioactifs non ioniques tels que les poly(alkyléthers) ou les alkylamines. En particulier, ils ont obtenu les matériaux HMS par précipitation, en milieu neutre, du tétraéthylorthosilicate (TEOS) en présence de tensioactifs à longues chaînes amines primaires. Ils ont postulé que la formation des silices HMS se produit par des interactions à liaisons hydrogène entre les silanols du précurseur et les paires d'électrons libres des groupes de tête (amines) du tensioactif.

Entre 1997 et 2000, des recherches ont été effectuées afin de suivre le processus entier de synthèse des matériaux MCM-41 [8-10].

Frasch et al. [11] ont étudié les changements des propriétés des micelles, qui peuvent être induits par les espèces silicates au cours de la formation de silice hexagonale mésoporeuse, et ont modélisé leurs résultats. La formation de pré-polymères de silice est considérée comme l'étape-clé. La croissance de ces espèces pré-polymériques s'effectue de manière coopérative avec l'apport de tensioactif. Ensuite, la polymérisation et l'organisation des entités micellaires à base de silice se produit au cours de la séquence de vieillissement conduisant finalement aux structures M41S.

Plus récemment, les recherches se focalisent principalement sur les applications des M41S, l'amélioration de leur stabilité mais aussi sur la préparation de silices mésoporeuses fonctionnalisées, afin de rendre les silices mésoporeuses utiles pour des applications pratiques (cf. Chapitre 4, paragraphe 2.). L'utilisation de différents types de tensioactifs et leur

influence sur la structure de silice mésoporeuse, fonctionnalisée par des ligands phosphatés, a été étudiée en 2005 par Hu et al. [12]. D'autres recherches concernant l'expansion des pores de silices mésostructurées ont également été publiées [13-15].

1.3. Définitions et classifications

Un certain nombre de notions relatives aux matériaux mésoporeux a été introduit. Il semble donc nécessaire de les détailler afin d'acquérir une meilleure compréhension de la synthèse de matériaux mésoporeux structurés à base de silice. Tout d'abord, les agents tensioactifs sont présentés et leur rôle dans la synthèse des silices mésoporeuses est exposé. Ensuite, les différents mécanismes mis en jeu sont expliqués. Enfin, une classification des matériaux mésoporeux décrits dans la littérature est donnée.

1.3.1. Les agents tensioactifs [16-18]

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais « surfactants » (SURFace ACTive AgeNTS) possèdent la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales.

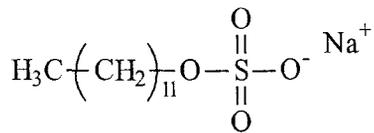
Les tensioactifs sont constitués de molécules comportant deux polarités différentes :

- une partie *apolaire*, hydrophobe, lipophile. Celle-ci est constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou encore alkylaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations,
- une partie *polaire*, hydrophile. Celle-ci, également appelée tête polaire, est constituée d'un ou de plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques.

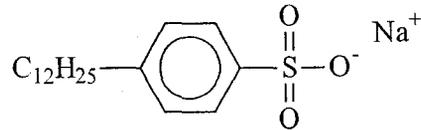
Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de leur partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. On distingue les tensioactifs *ioniques* (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les tensioactifs *non ioniques*. Une autre classe, composée des tensioactifs « polymère », existe mais elle est très peu utilisée, principalement pour des applications spécifiques dans lesquelles le coût n'est pas un facteur limitant. Ils sont produits en associant des structures polymérisées de type hydrophile et lipophiles, soit sous forme de bloc, soit greffées.

Il faut également noter que contrairement aux résines échangeuses d'ions, le terme anionique ou cationique se réfère à la charge portée par le tensioactif : par exemple, le dodécylsulfate de sodium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$) est un tensioactif anionique.

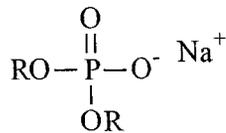
Les tensioactifs **anioniques**, dont quelques exemples sont donnés en figure I2-2, comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate.



dodécylsulfate de sodium



dodécylbenzène sulfonate de sodium



ester phosphorique de nonylphénol éthoxylé

Figure I2-2 : Structures chimiques de quelques tensioactifs anioniques

Leur nature chimique leur permet d'assurer la stabilisation électrostatique des particules. Les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés industriellement.

Les tensioactifs **cationiques** (figure I2-3) comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Leur usage dans l'industrie est très peu répandu, du fait de leur coût et de leur incompatibilité quasi-totale avec toutes les espèces anioniques qui sont largement utilisées dans les formulations.

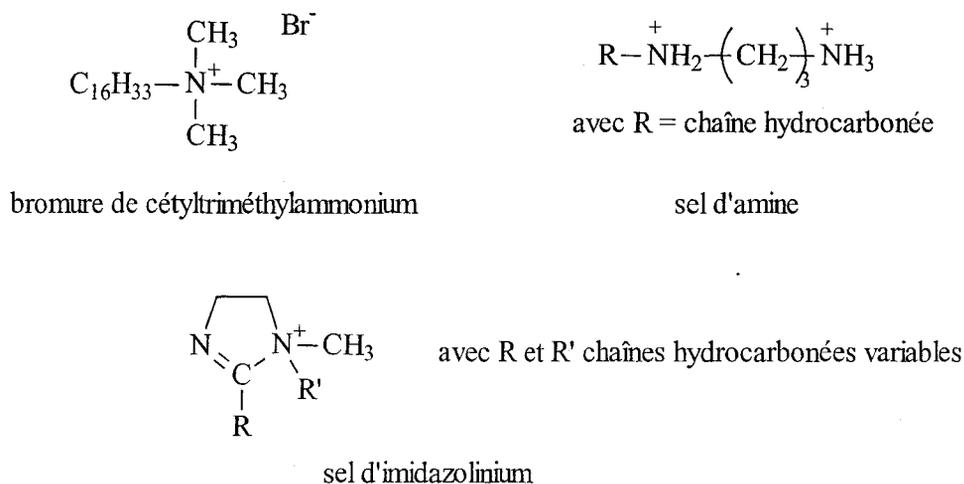


Figure I2-3 : Structures chimiques de quelques tensioactifs cationiques

Les tensioactifs **zwitterioniques** ou **amphotères** comportent deux charges ioniques : un groupement cationique et un groupement anionique, lesquels se neutralisent au point isoélectrique. Les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines présentés sur la figure I2-4. Ils sont parfois classifiés comme non ioniques.

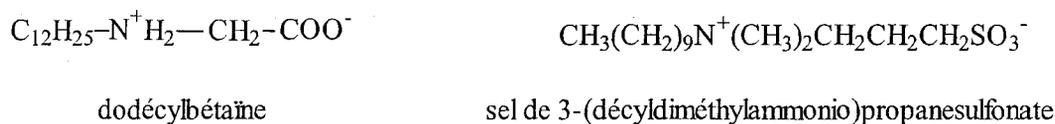


Figure I2-4 : Structures chimiques de quelques tensioactifs amphotères

Les tensioactifs **non ioniques** possèdent un (des) groupement(s) fonctionnel(s) non chargé(s) polaire(s) (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes (O, N, S, P). La partie apolaire est constituée d'une chaîne alkyl ou alkylaryl, avec typiquement 10 à 20 atomes de carbone. Les plus couramment utilisés (présentés sur la figure I2-5) sont constitués d'un acide gras linéaire ou d'un alkylphénol (partie hydrophobe) et de motifs oxyde d'éthylène (partie hydrophile).

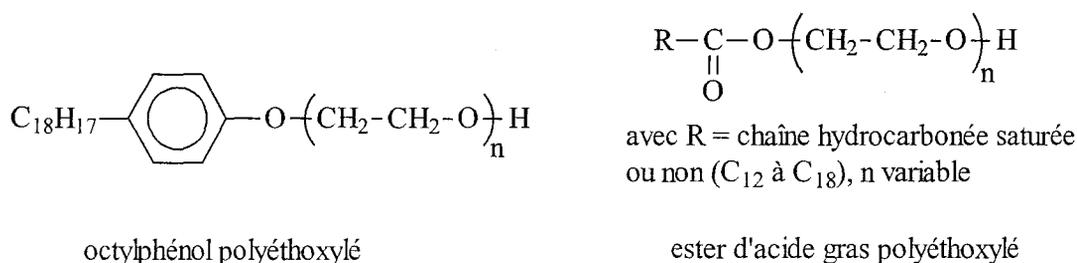


Figure I2-5 : Structures chimiques de quelques tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques sont compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs et sont plus solubles dans les solvants non aqueux que les tensioactifs ioniques.

Les dérivés d'oxyde d'éthylène présentent le phénomène de la *solubilité inverse* : leur solubilité dans l'eau diminue lorsque la température augmente. Certains tensioactifs non ioniques solubles à température ambiante peuvent laisser apparaître une phase insoluble à une température spécifique à chacun d'entre eux et appelée **point de trouble**. Le point de trouble croît avec le nombre de motifs éthoxy.

Les différentes classes d'agents tensioactifs ont été décrites. L'intérêt de ces composés pour la synthèse de silice mésoporeuse réside dans l'une de leurs propriétés particulières : la **micellisation** ou **autoagrégation**.

En solution aqueuse diluée, un composé tensioactif s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air. Au-delà d'une certaine concentration, appelée **Concentration Micellaire Critique** (CMC), l'interface est saturée et les molécules de tensioactif en excès s'auto-associent en solution sous forme d'agrégats appelés **micelles** (figure I2-6, cas d'un tensioactif ionique): les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle tandis que les têtes polaires sont dirigées vers l'eau.

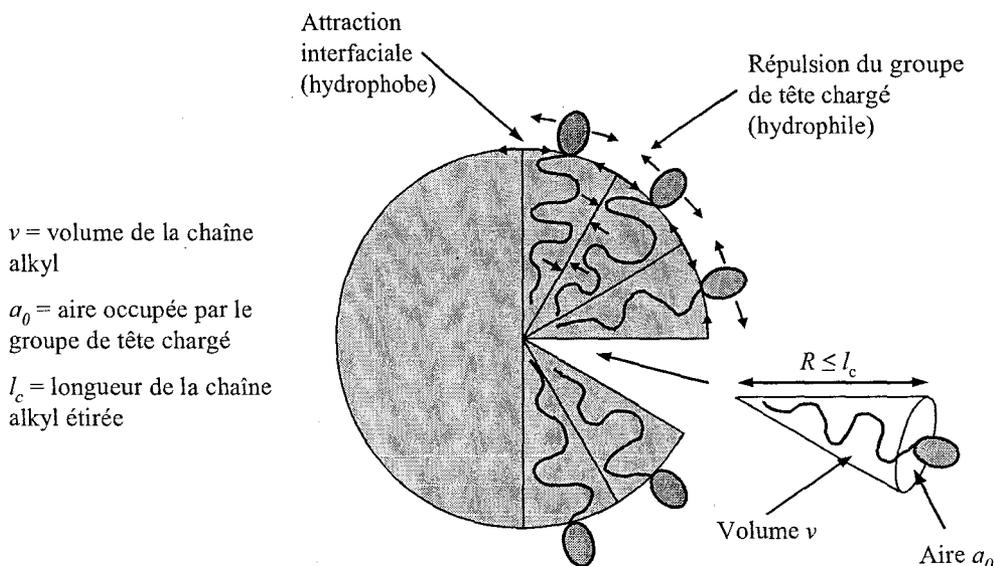


Figure I2-6 : Arrangement micellaire en solution aqueuse d'un tensioactif ionique à concentration supérieure à sa CMC

Les groupes de têtes chargés subissent des interactions répulsives entre eux, tandis qu'à l'interface micelle/solvant, les chaînes alkyl hydrophobes subissent des interactions attractives.

La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouches...) dépend de la nature du tensioactif et de sa concentration. Un paramètre géométrique permet de déterminer l'arrangement micellaire (appelé en anglais « surfactant packing parameter ») : v/al [19]. Ainsi, la taille relative des parties hydrophobe et hydrophile gouverne l'arrangement optimal des chaînes de tensioactif (figure I2-7).

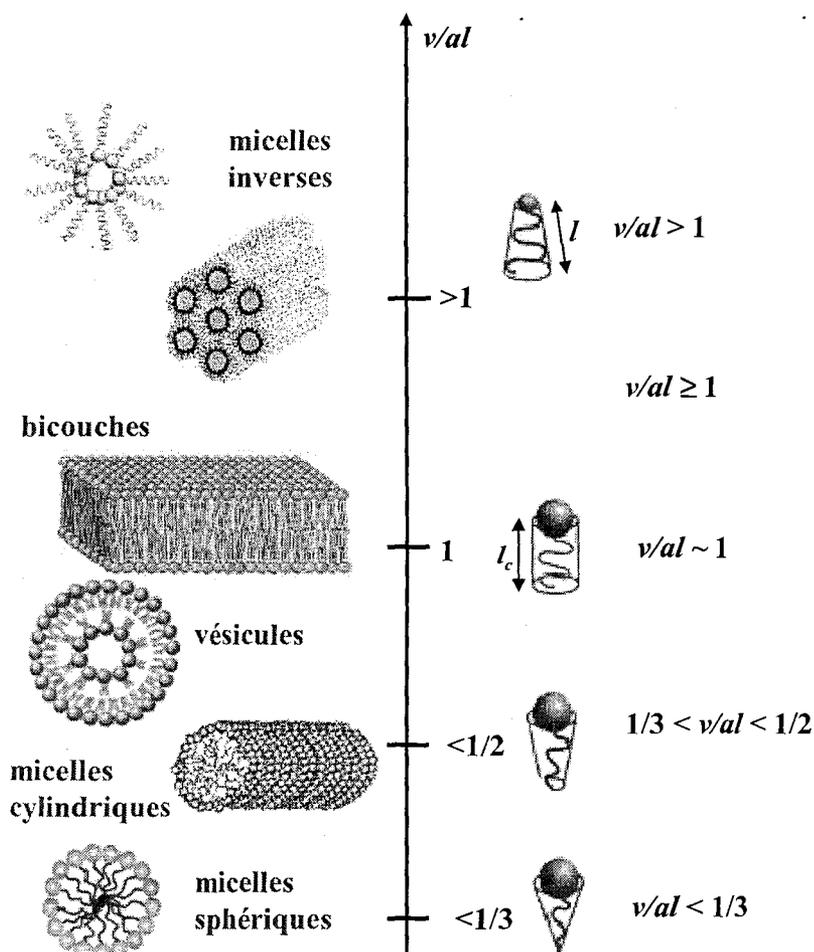


Figure I2-7 : Représentation des arrangements micellaires en fonction du paramètre v/al

- Si $v/al < 1/3$, seules les micelles sphériques existeront en solution. Une augmentation de la concentration permettra une organisation de ces micelles en structure cubique 3D (cf. figure I2-9 MCM-48).
- Si $v/al > 1/3$, les micelles seront cylindriques. À concentration supérieure, l'organisation micellaire sera hexagonale (cf. figure I2-9 MCM-41).
- Si $v/al = 1$, il existe une balance entre la taille des parties hydrophobe et hydrophile conduisant à un arrangement planaire en bicouches. Une augmentation de la concentration mènera à une structure lamellaire (cf. figure I2-9 MCM-50).
- Si $v/al > 1$, des systèmes inverses sont formés.

La valeur de la CMC est caractéristique du composé tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne hydrophobe, nature de la tête hydrophile) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. De manière générale :

- les tensioactifs non ioniques possèdent des CMC inférieures (de l'ordre de 10^{-5} mol/L) à celles des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} mol/L),
- pour une même classe de tensioactifs, la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (c'est-à-dire lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente),
- la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif,
- la CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels,
- la CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.

Enfin, la propriété de micellisation des agents tensioactifs permet la solubilisation de composés hydrophobes (huile par exemple) à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles : on parle de micelles gonflées. Cette solubilisation dépend de la taille des micelles, laquelle est déterminée par le nombre d'agrégation N_A (nombre de chaînes de tensioactif formant la micelle). En règle générale, les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grande taille (nombre d'agrégation de l'ordre de la centaine à plusieurs milliers) par rapport aux tensioactifs ioniques (nombre d'agrégation de l'ordre des dizaines aux centaines).

1.3.2. Interactions tensioactif/précurseur de silice

Plusieurs types de mécanismes conduisent à la formation de matériaux mésoporeux. Ils dépendent de la nature de l'agent tensioactif et du précurseur inorganique (figure I2-8).

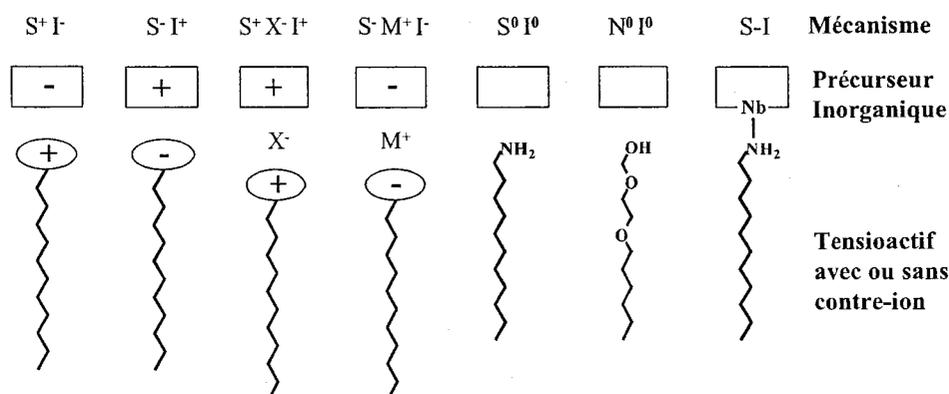


Figure I2-8 : Différents mécanismes de formation de silice mésoporeuses selon la nature du tensioactif et de la phase inorganique (inspiré de Galarneau et al. [66]). Les sigles correspondent aux éléments mis en jeu dans le mécanisme : S = Surfactant (tensioactif), I = Inorganic precursor (précurseur inorganique de silice), X = ion halogénure, M = ion métallique, N = Non-ionic surfactant (tensioactif non ionique).

Comme le montre la figure I2-8, trois grands types de mécanismes sont proposés :

Les *mécanismes directs* ST^+ ou S^+T mettent en jeu des interactions électrostatiques à l'interface des micelles entre le précurseur inorganique chargé et le tensioactif, possédant des groupes de tête hydrophiles portant une charge négative (tensioactif anionique) ou positive (tensioactif cationique) [2, 3, 20-22].

Les *mécanismes par intermédiaire* S^+XT^+ ou S^-M^+T mettent en jeu l'utilisation d'un contre-ion entre le précurseur de silice chargé et le tensioactif ionique par des interactions électrostatiques [20-22].

Les *mécanismes neutres* sont de deux types : S^0T^0 et N^0T^0 , ils mettent en jeu des interactions à liaison hydrogène entre le précurseur inorganique et le tensioactif non ionique. Pour les mécanismes S^0T^0 le tensioactif est de type alkylamine primaire (par exemple octylamine ou dodécylamine) [7, 23] tandis que pour les mécanismes N^0T^0 le tensioactif est de type copolymère à base d'oxydes d'éthylène [24-31].

D'autres mécanismes moins répandus existent : les mécanismes **S-I** par complexation mettent en jeu l'utilisation de métaux de transition (par exemple Nb [32] ou Ta [33]) pour former des complexes par liaison covalente entre le précurseur inorganique et le ligand.

Enfin, les mécanismes par cristaux liquides, non représentés sur la figure, mettent en jeu l'utilisation de mésophases ordonnées de cristaux liquides en tant qu'agent structurant [34].

1.3.3. Différentes familles de silices mésostructurées

La classification des silices mésostructurées est délicate : on trouve dans la littérature de nombreux matériaux avec des codes très différents mais possédant parfois des structures très proches. Ces notations données aux silices mésoporeuses sont souvent données par l'institution qui les a découvertes. Ce paragraphe rassemble les informations trouvées dans la littérature sur les principales familles de silices mésostructurées. Le tableau I2-1 regroupe les principales familles de matériaux mésoporeux non fonctionnalisés présentés dans ce paragraphe et les mécanismes qui y conduisent.

Mécanisme	Type de tensioactif	Milieu	Type d'interaction	Matériau obtenu
S^+T^+ ou S^+T^-	cationique ou anionique	basique	électrostatique	MCM-41, MCM-48, MCM-50, LMU
S^+XT^+ ou S^+MT^+				
S^+XT^+	cationique	acide	électrostatique	KSW-2
		basique	électrostatique	KIT-1
			échange ionique	FSM-16
S^0T^0	non ionique (alkylamine)	basique	liaison hydrogène	HMS
N^0T^0	non ionique (poly(oxydes d'éthylène))	acide	liaison hydrogène	HOM
		neutre	liaison hydrogène	MSU-X
	non ionique (alkyldiamine)	neutre	liaison hydrogène	MSU-V, MSU-G
	non ionique (copolymère tribloc)	acide	liaison hydrogène	SBA-15, SBA-16, MCF, FDU-1

Tableau I2-1 : Différentes familles de matériaux mésoporeux obtenus en fonction des mécanismes de synthèse

La famille la plus importante et la plus étudiée est la série **M41S** (dont la signification n'est pas donnée dans la littérature) découverte en 1992 par Kresge et al. du groupe Mobil Corporation [2, 3]. Elle est constituée de silices mésoporeuses structurées par des tensioactifs (cationiques au début, puis la famille a été étendue aux tensioactifs anioniques) possédant des pores calibrés à l'échelle du nanomètre (de 1,5 à 10 nm). Dans cette famille, on trouve les silices **MCM** (*Mobil Composition of Matter*), dont les trois structures les plus courantes sont données sur la figure I2-9 (avant extraction du tensioactif). Les nombres 41, 48 et 50 sont des identifiants consécutifs donnés lors de leur découverte.

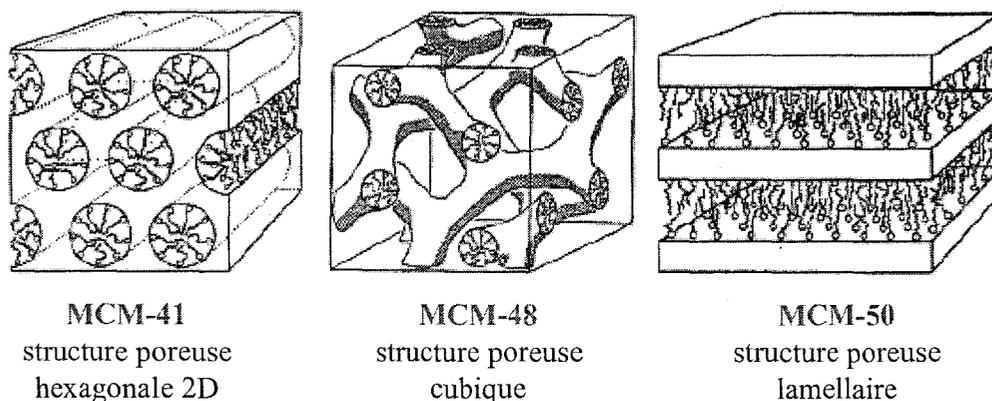


Figure I2-9 : Structures mésoporeuses ordonnées des silices M41S (avant extraction du tensioactif) : MCM-41, MCM-48 et MCM-50

La silice **MCM-41** est synthétisée en milieu très basique à l'aide d'un tensioactif cationique (de type alkyltriméthylammonium, par exemple le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)) par un mécanisme direct (S^+T) ou par intermédiaire (S^+XT^+) [2, 3]. Elle se présente sous la forme d'un réseau hexagonal 2D de pores cylindriques non interconnectés à l'intérieur d'un réseau de silice amorphe (figure I2-9), dont les parois ont une épaisseur de 1 à 1,5 nm. La silice **MCM-41** présente une fraction de vide importante due à la présence des mésopores et une densité relativement faible. Ainsi, elle possède une surface spécifique très élevée de l'ordre de 1000 m²/g. Cependant, sa stabilité thermique est assez limitée à cause des parois très fines de silice. De plus, l'instabilité de ce matériau en présence d'ions hydroxydes ou fluorures (solvants de la silice) limite sa stabilité en solution aqueuse aux valeurs de pH ≤ 7.

La silice **MCM-48** est beaucoup moins utilisée. Sa structure mésoporeuse est cubique 3D (figure I2-9) mais les parois de silice amorphe ne sont pas uniformes. Les conditions de synthèse sont très spécifiques et nécessitent l'utilisation d'un mélange de tensioactifs ainsi que l'addition de sels pour augmenter la stabilité en milieu basique [35]. Elle peut également conduire à un mélange de structures ordonnées de type **MCM-41** et désordonnées.

La silice **MCM-50** est très peu utilisée. Elle se présente sous forme lamellaire (figure I2-9) généralement instable.

Les familles de matériaux mésoporeux à base de silice présentés ci-après ont été découvertes depuis le début des années 1990 par d'autres équipes. Cette liste non exhaustive présente les séries les plus fréquemment rencontrées.

Le matériau **FSM-16** (*Folded Sheet Mesoporous*) a été découvert par un groupe de japonais peu avant les matériaux **M41S** [36]. Il possède une structure très proche de celle de la silice **MCM-41**, c'est-à-dire une structure mésoporeuse hexagonale (figure I2-10a).

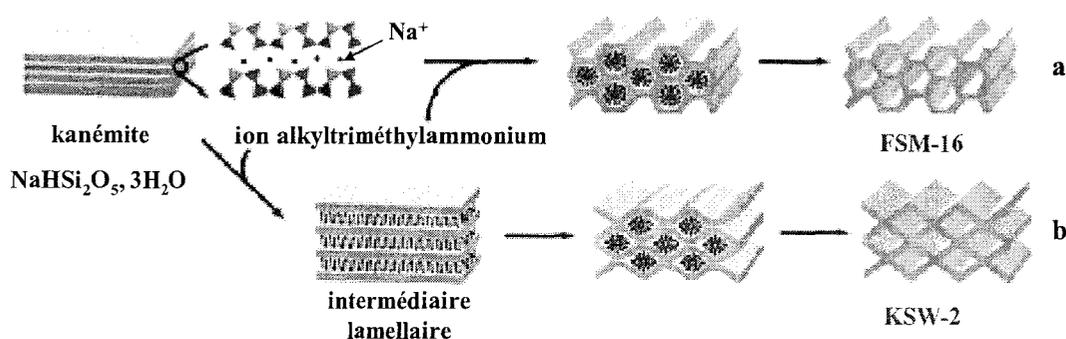


Figure I2-10 : Formation des matériaux **FSM-16** (a) et **KSW-2** (b) à base de kanémité [37, 38]

La principale différence est l'utilisation de kanémitite cristalline comme précurseur inorganique : il s'agit d'un minéral à base de silicate de sodium, de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se présentant sous la forme de feuillets. Entre chaque feuillet de silicate se positionnent les molécules de tensioactif de type alkyltriméthylammonium. Le mécanisme proposé est un échange ionique entre les Na^+ , H^+ de la kanémitite et les chaînes chargées de tensioactif. La réticulation s'effectue ensuite entre les feuillets par condensation des silanols. Le nombre 16 dans FSM-16 indique que la chaîne de tensioactif comporte 16 atomes de carbone.

Le même groupe a préparé le matériau **KSW-2** (dont le sigle n'est pas expliqué clairement dans la littérature), également à base de kanémitite et d'agents tensioactifs alkyltriméthylammonium [38]. Cette fois la synthèse s'effectue en conditions légèrement acides et le matériau présente une structure orthorhombique avec des arrangements rectangulaires de pores semi-carrés (figure I2-10b).

Les matériaux **HMS** (*Hexagonal Mesoporous Silica*) ont été obtenus par le groupe de Tanev et Pinnavaia en 1995 à partir de tensioactifs non ioniques (alkylamines) par un mécanisme S^0I^0 et sont beaucoup plus réticulés que leurs analogues MCM-41 [7, 23]. Grâce au caractère neutre et réticulé de la structure de ces matériaux, le tensioactif peut être retiré par simple extraction de solvant, ce qui est non seulement sans danger pour l'environnement mais permet d'éviter la dégradation partielle du réseau mésoporeux. Les silices HMS présentent généralement de plus épaisses parois (2 à 3 nm) et leur structure poreuse plutôt vermiculaire que réellement hexagonale est beaucoup moins ordonnée que les silices MCM-41 et difficile à représenter [39].

Le matériau **KIT-1** (*Korean Institute of science and Technology*) a été décrit par Ryoo et al. en 1996 [40]. Ce matériau mésoporeux est obtenu à partir de tensioactifs cationiques, de silicate de sodium et de sels. Sa structure est similaire à celle des matériaux HMS.

Schechner et al. ont obtenu le matériau **LMU** (*Ludwigs Maximilian Universität*) à partir de tensioactif cationique en 1997 [41]. Il ne présente pas de structure poreuse symétrique définie mais possède des caractéristiques poreuses comparables à la silice mésoporeuse MCM-41.

Les silices **MSU-X** (*Michigan State University*) sont préparées à l'aide de poly(oxydes d'éthylène) en milieu neutre par un mécanisme N^0I^0 [27-30, 42-43]. Elles présentent une

structure vermiculaire 3D faiblement symétrique dont le diamètre des pores peut varier avec la température au cours de la synthèse. La valeur de X est comprise entre 1 et 4, elle correspond au nombre de chaînes alkyl présentes sur la molécule de tensioactif. Ces matériaux sont plus stables que les silices MCM-41, du fait des liaisons hydrogène entre le tensioactif et la silice.

Les matériaux MSU-V sont préparés à partir de longues chaînes alkylamines neutres symétriques ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ avec $n = 12$ à 22) et de TEOS [44]. Ils présentent une structure lamellaire hiérarchisée.

Les matériaux MSU-G (figure I2-11) sont préparés à partir de tensioactifs diaminés non symétriques ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ avec $n = 10, 12$ ou 14 et $m = 3$ ou 4) [45, 46]. Ils possèdent une structure lamellaire hiérarchisée avec des pores vésiculaires et des parois épaisses, ce qui leur confère une bonne stabilité thermique.

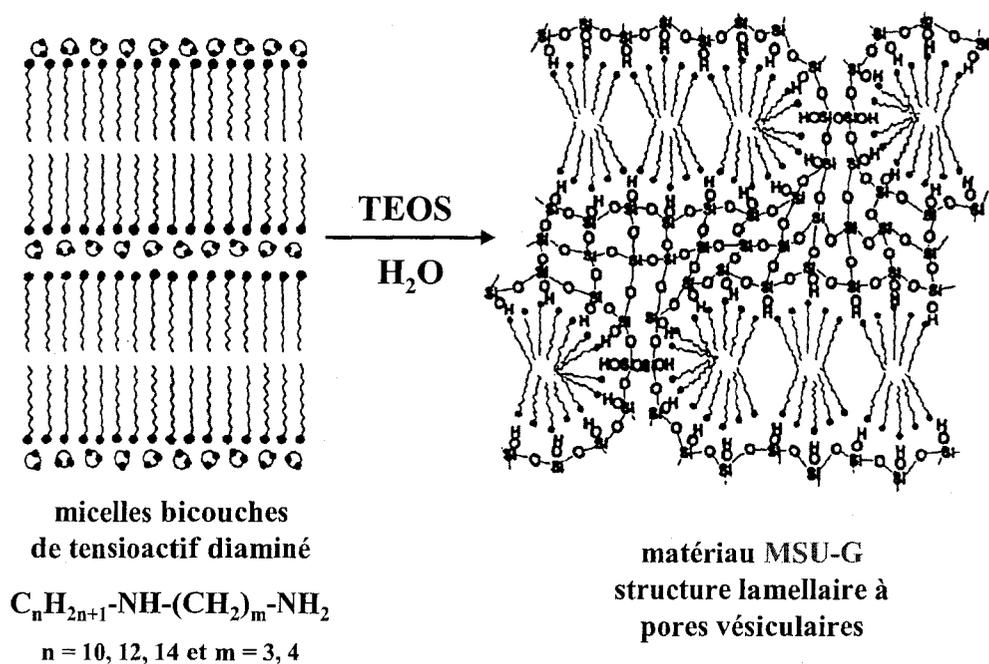


Figure I2-11 : Représentation de la structure mésoporeuse de la silice MSU-G [46]

Les silices SBA (*Santa Barbara university*) ont été préparées par Stucky et al. [47, 48]. Le matériau SBA-15 est préparé en milieu acide à partir de tensioactifs non ioniques (copolymères triblocs) et de TEOS par un mécanisme N^0I^0 [47]. Il possède une structure mésoporeuse hexagonale similaire à celle de la silice MCM-41 (figure I2-9). Les surfaces spécifiques et les volumes poreux sont légèrement inférieurs à ceux des matériaux M41S, mais les parois sont plus épaisses : la stabilité thermique est donc supérieure. Les diamètres

des pores peuvent varier entre 5 et 20 nm en fonction de la température (30 à 90°C) et du tensioactif.

La silice **SBA-16** est préparée en milieu acide à partir de tensioactifs non ioniques (poly(oxydes d'éthylène)) [48]. Sa structure mésoporeuse cubique est proche de celle de la silice **MCM-48** (figure I2-9).

Les matériaux **MCF** (*MesoCellular Foams*) présentés sur la figure I2-12 sont des dérivés des matériaux **SBA-15** préparés dès 1999 [49]. La taille des micelles de tensioactif est augmentée grâce à un agent porogène (mésitylène) ajouté au copolymère tribloc. Le système poreux consiste en des pores sphériques interconnectés, allant jusqu'à 20 nm de diamètre.

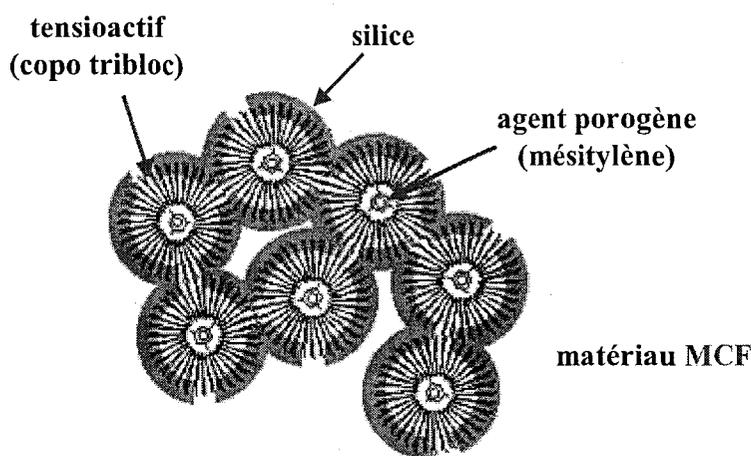


Figure I2-12 : Représentation de la structure poreuse des matériaux mésoporeux **MCF** [49]

Le matériau **FDU-1** (*FuDan University*) découvert en 2000 est préparé en conditions acides à partir de copolymères triblocs [50]. La structure mésoporeuse possède une symétrie cubique et les pores ont un diamètre allant jusqu'à 12 nm.

La série des matériaux **HOM** (*Highly Ordered Mesoporous silica*) a été décrite en 2003 [51]. Le tensioactif non ionique utilisé est le Brij 56 ($C_{16}H_{33}-(OCH_2CH_2)_{10}-OH$) en milieu acide. En faisant varier la température de réaction et la quantité de tensioactif, des structures mésoporeuses hexagonales, cubiques et lamellaires ont été obtenues.

Une autre série de matériaux, les **PMOs** (*Periodic Mesoporous Organosilicas*), fait également l'objet de nombreuses recherches depuis 1999. Cependant, ces matériaux mésoporeux organisés sont préparés à partir d'organoalkoxysilanes fonctionnels et sont donc constitués de parties organiques et inorganiques : ils seront présentés dans le chapitre 4 traitant de la silice fonctionnalisée.

Cette liste non exhaustive met en évidence le grand foisonnement de matériaux mésostructurés inorganiques ayant fait l'objet de nombreuses études ces dix dernières années.

2. Synthèse de silice mésoporeuse structurée

La synthèse de silice mésoporeuse nécessite différents éléments : un tensioactif (ou un mélange de tensioactifs), un solvant (l'eau, souvent additionnée d'alcool) et un précurseur de silice. Un agent minéralisant ou un catalyseur ainsi qu'un agent porogène (permettant d'agrandir la taille des pores) peuvent également être ajoutés. Le mode opératoire général de synthèse de silice mésoporeuse non fonctionnelle est présenté puis le rôle de chacun des paramètres mis en jeu et les méthodes d'extraction du tensioactif sont détaillés. Enfin le dernier paragraphe montrera comment la morphologie finale du matériau peut être contrôlée en agissant sur les différents paramètres.

2.1. Mode opératoire général

La première étape consiste à dissoudre ou à disperser l'agent tensioactif (à une concentration supérieure à sa CMC) dans un mélange eau/alcool (souvent éthanol) sous agitation (agitateur magnétique ou homogénéiseur). L'alcool est utilisé comme co-solvant pour améliorer la solubilité. Le tensioactif adopte alors une formation micellaire. Pour une synthèse en milieu acide, le rapport molaire eau/alcool est généralement inférieur à 1/1. En conditions basiques, le rapport molaire eau/alcool est très supérieur à 1/1 (souvent 9/1).

Ensuite, le précurseur de silice est introduit dans la solution. Lorsque la synthèse nécessite l'emploi de plusieurs alcoxysilanes, ceux-ci sont préalablement mélangés. L'addition d'acide ou de base pour contrôler le pH du mélange s'effectue simultanément à l'introduction des précurseurs de silice.

Ces premières étapes se déroulent à température ambiante. La durée peut varier jusqu'à quelques heures. En milieu acide, un sel de fluorure (par exemple NaF) peut être ajouté pour catalyser la réaction de condensation plutôt que celle d'hydrolyse.

Après arrêt de l'agitation, le mélange réactionnel est ensuite porté à plus haute température, typiquement 100 à 200°C pour une durée allant de quelques heures à quelques jours. La réaction par « polymérisation » de la silice conduit à un précipité. Celui-ci est alors filtré et séché sous vide. Enfin, le tensioactif est éliminé selon l'une des méthodes présentées dans le paragraphe 2.3..

2.2. Rôle des différents composants de synthèse

La synthèse de silice mésoporeuse non fonctionnelle structurée nécessite l'emploi d'un précurseur inorganique de silice, l'agent minéralisant, l'agent tensioactif et accessoirement d'un agent porogène (l'utilisation de ce dernier dépend de la structure souhaitée du matériau).

Différents **précurseurs de silice** peuvent être utilisés. Le plus souvent ce sont le tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS), mélangé à un organoalkoxysilane dans le cas de la préparation de silice mésoporeuse organomodifiée.

Un **agent « minéralisant »** est utilisé pour dissoudre la (ou les) source(s) de silice. Le plus fréquemment il s'agit d'hydroxyde de sodium, d'ammoniaque concentrée ou parfois d'acide fluorhydrique. Des ions silicates sont formés au cours de la dissolution.

L'originalité de la synthèse de silice mésoporeuse vient de l'utilisation d'**agent(s) tensioactif(s)** induisant la mésoporosité. Deux cas sont à dissocier : celui des tensioactifs ioniques et celui des tensioactifs non ioniques.

Cas des tensioactifs ioniques

Les tensioactifs ioniques à longues chaînes alkyl minimisent leur énergie en solution aqueuse en adoptant une formation micellaire à concentration supérieure à leur CMC [2].

La figure I2-13 représente la formation de silice mésoporeuse MCM-41 à partir d'un tensioactif cationique selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif proposé par Firouzi et al. [6].

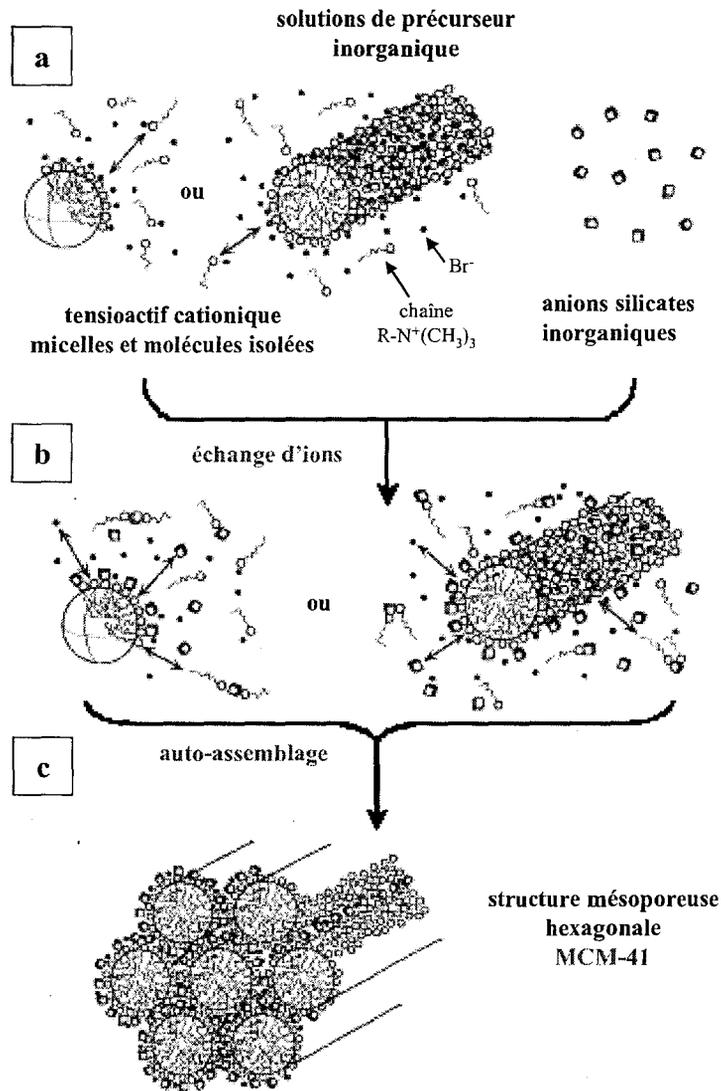


Figure I2-13 : Formation de la silice mésoporeuse MCM-41 d'après le mécanisme d'auto-assemblage coopératif [6]

La solution de tensioactif cationique, par exemple le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$) sous forme d'un mélange de micelles et de molécules de tensioactifs isolées et la solution de précurseur organique (ions silicates) sont mises en contact (figure I2-13a).

Les anions silicates diffusent vers les surfaces des micelles par attraction électrostatique et un échange ionique se produit entre les ions bromures (contre-ions des ammoniums quaternaires du tensioactif) et les ions silicates (figure I2-13b).

La concentration en ions silicates à la surface de ces micelles augmente alors rapidement, de même que les répulsions électrostatiques entre les ions silicates. Ceux-ci commencent à se condenser pour réduire ces répulsions et forment une monocouche de silice amorphe autour

des micelles. À ce niveau, les micelles recouvertes de silice s'allongent et peuvent commencer à se regrouper par condensation des couches de silice : c'est le mécanisme d'auto-assemblage coopératif. La structure mésoporeuse hexagonale est ainsi obtenue (figure I2-13c).

Cas des tensioactifs non ioniques

Plusieurs types de tensioactifs non ioniques peuvent être utilisés : chaînes alkylamines neutres, chaînes à base de poly(oxydes d'éthylène) (PEO) ou copolymères triblocs à base de poly(oxydes de propylène et d'éthylène). Les mécanismes de synthèse à base de ces tensioactifs non ioniques sont moins élucidés que ceux à base de tensioactifs ioniques.

Dans le cas des *alkylamines primaires* (C_{12} à C_{18}) en tant que tensioactif, la formation du réseau mésoporeux peut être représenté comme sur la figure I2-14.

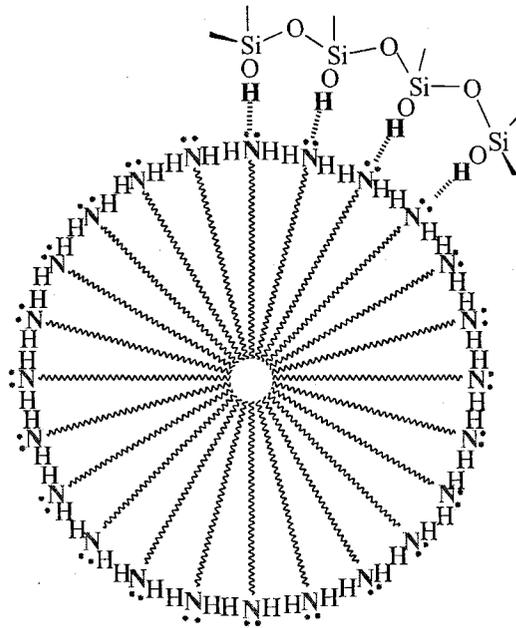


Figure I2-14 : Représentation de la formation du réseau mésoporeux autour des micelles alkylamines primaires par liaisons hydrogène

Les molécules de tensioactif s'organisent en micelles cylindriques neutres au-delà de leur CMC. L'addition du précurseur organique (TEOS par exemple) dans la solution micellaire permet la formation d'espèces intermédiaires hydrolysées $Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x$. Ces espèces participent aux interactions par liaisons hydrogène avec les paires d'électrons libres des groupes de tête amines du tensioactif, conduisant à des complexes tensioactif/groupes inorganiques. Ensuite l'hydrolyse et la condensation des silanols à l'interface micelle/solvant conduit à l'auto-assemblage des micelles et ainsi à la formation du réseau mésoporeux.

Dans le cas des tensioactifs à base de poly(oxydes d'éthylène), l'arrangement micellaire est plus complexe. Leur structure $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$ présente une partie hydrophile (PEO) plus encombrante que dans les tensioactifs de type anionique ou alkylamine. La figure I2-15 représente une version simplifiée de leur arrangement micellaire en milieu aqueux.

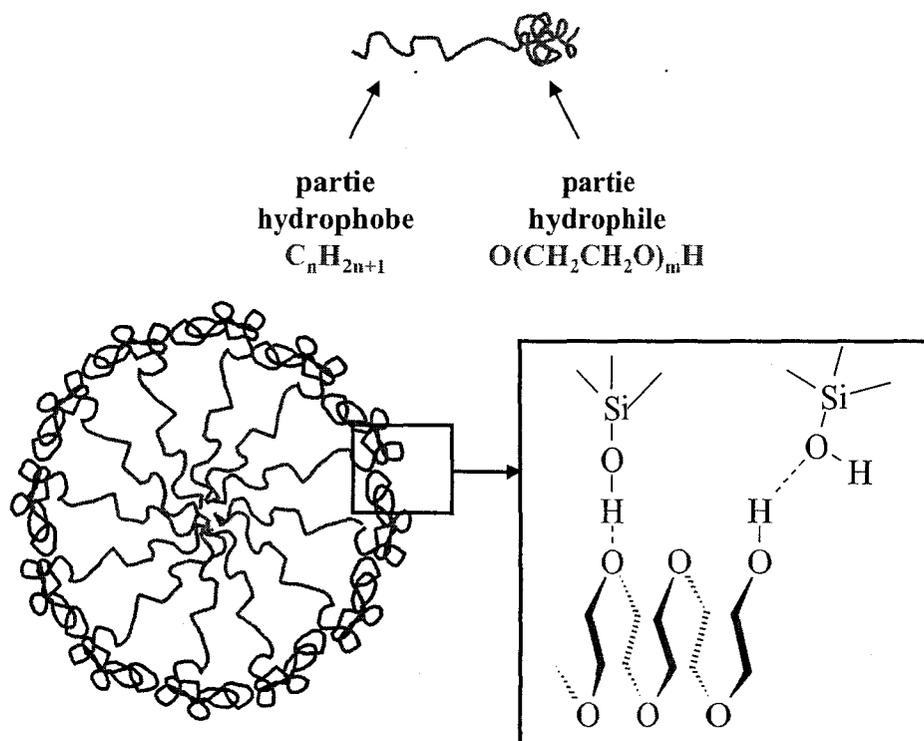


Figure I2-15 : Représentation des micelles de tensioactif non ionique à base de PEO en milieu aqueux

Les interactions par liaison hydrogène ont lieu entre les OH des espèces silicées intermédiaires hydrolysées et les OH terminaux du tensioactif ainsi que les liaisons éther -C-O-C- des chaînes PEO.

Dans le cas des *copolymères triblocs* (PEO-PPO-PEO ou PPO-PEO-PPO avec PPO = poly(oxyde de propylène), la chaîne PPO compose la partie hydrophobe tandis que la chaîne PEO compose la partie hydrophile. Deux cas peuvent se présenter : le bloc central est constitué d'un bloc PPO (hydrophobe) ou d'un bloc PEO (hydrophile) comme détaillé sur la figure I2-16. Les deux autres blocs sont identiques.

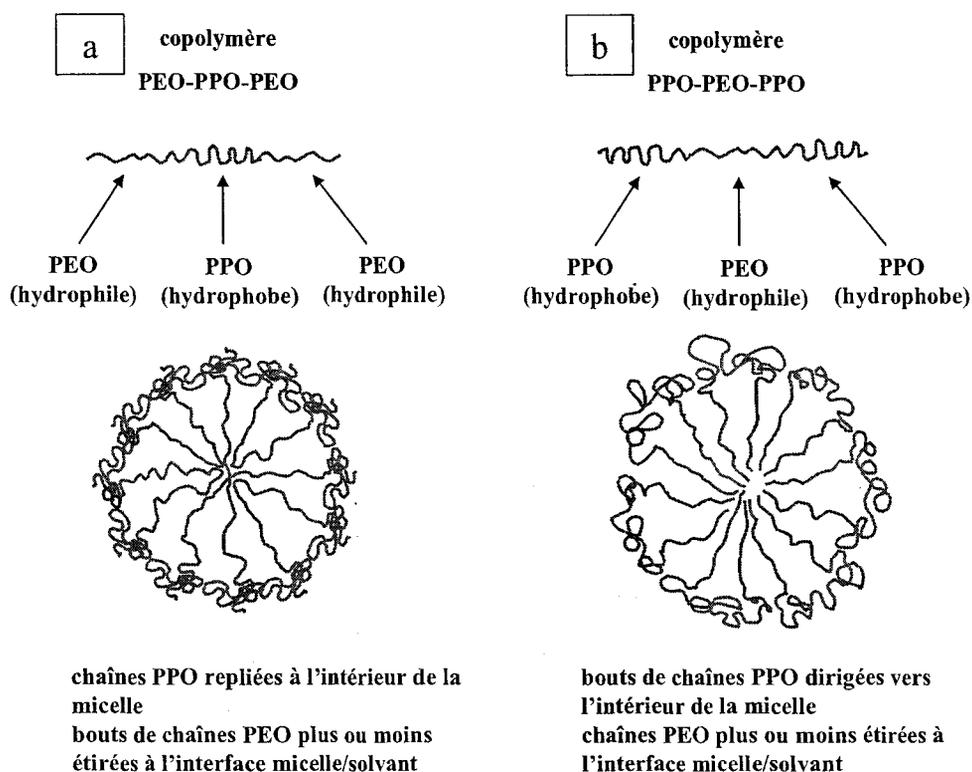


Figure I2-16 : Représentation des micelles de copolymères triblocs selon leur structure en milieu aqueux

Lorsque le bloc central est composé de PPO (figure I2-16a), la chaîne PPO se replie sur elle-même et les blocs PEO en bout de chaîne se placent à l'interface micelle/eau : les interactions par liaison hydrogène des liaisons -C-O-C- des chaînes PEO et des OH terminaux avec les OH du précurseur de silice hydrolysé apparaissent. Lorsque le bloc central est composé de PEO (figure I2-1b), les bouts de chaînes PPO se dirigent vers le noyau hydrophobe de la micelle, tandis que les blocs PEO (plus ou moins étirés) se placent à l'interface micelle/eau : les interactions par liaison hydrogène des liaisons -C-O-C- des chaînes PEO avec les OH du précurseur de silice hydrolysé apparaissent.

L'utilisation d'un *agent porogène* permet d'ajuster la taille des pores. L'agent porogène est une molécule apolaire qui aura tendance à se placer dans le noyau hydrophobe des micelles. Cela augmente la courbure des micelles et donc leur taille : les mésopores obtenus sont plus grands. La figure I2-17 présente le cas de silices mésoporeuses M41S synthétisées à l'aide d'un tensioactif cationique et avec trois types d'agent porogène (benzène, triméthylbenzène et triisopropylbenzène) [15].

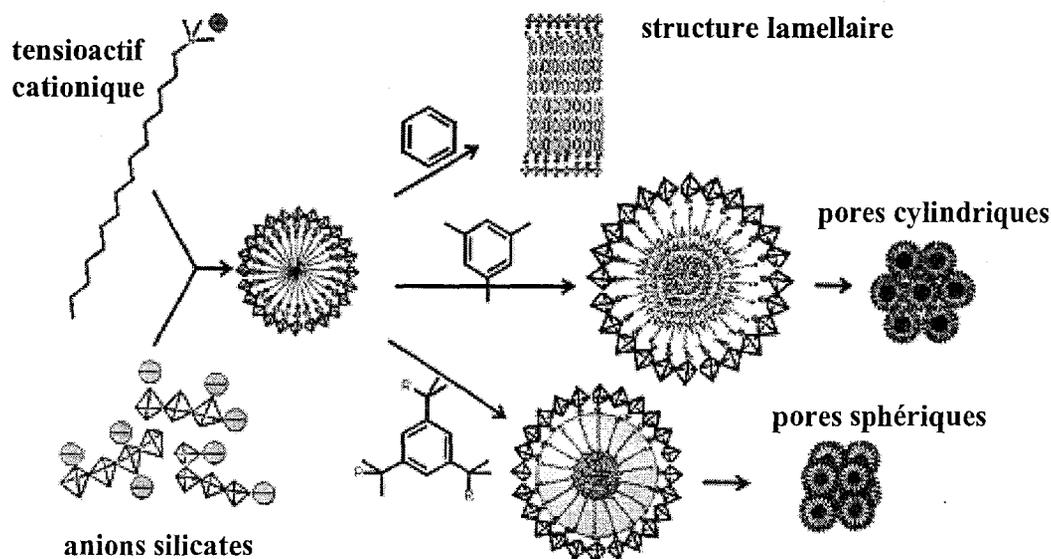


Figure I2-17 : Influence de la nature de l'agent porogène sur la taille et la forme des pores [15]

En faisant varier la quantité et la nature de l'agent porogène, la taille et la forme des pores peuvent être ajustées [15]. Des matériaux lamellaires sont obtenus avec le benzène, des pores cylindriques avec le triméthylbenzène et des pores sphériques avec triisopropylbenzène.

2.3. Extraction du tensioactif

Afin d'obtenir des matériaux poreux, le tensioactif doit être retiré de la structure. Pour cela, différentes méthodes peuvent être utilisées [52, 53]. Leur choix dépend de la nature du tensioactif utilisé, de la morphologie désirée et de la stabilité thermique du matériau synthétisé.

La calcination (sous air, azote ou argon) entre 200°C et 900°C permet de brûler la phase organique pour faire apparaître la structure de silice mésoporeuse. Cependant, cette méthode peut causer un rétrécissement structural ou une perte des structures ordonnées.

Le lavage par extraction au soxhlet (à l'eau, à l'éthanol ou à l'acétone) est une technique plus douce mais ne permet pas toujours une élimination complète du tensioactif, ce qui peut conduire à des défauts de structure ou à un blocage des pores.

L'extraction chimique consiste à mettre le matériau synthétisé en présence d'une solution d'ions donneurs, souvent en milieu très acide, afin d'améliorer la solubilité du tensioactif.

La centrifugation peut également être utilisée mais c'est la méthode la moins efficace.

Enfin, des méthodes alternatives existent : extraction au CO₂ supercritique, irradiation micro-ondes ou oxydation O₃. Ces techniques sont assez délicates à mettre en œuvre et nécessitent un appareillage particulier et coûteux.

Le choix de la méthode d'extraction s'effectue donc de la manière suivante :

- pour les mécanismes mettant en jeu des tensioactifs ioniques et donc des interactions électrostatiques entre le tensioactif et le précurseur de silice, l'agent structurant est plus difficile à retirer, la calcination est dans ce cas la plus appropriée et la plus utilisée [12, 14, 28, 54].
- pour les mécanismes mettant en jeu des tensioactifs non ioniques et donc des interactions à liaisons hydrogènes, l'extraction par lavage au soxhlet est suffisante [55-61].

2.4. Contrôle de la morphologie

L'un des principaux intérêts des matériaux mésoporeux structurés par des tensioactifs est la possibilité de contrôler la forme et la taille des pores, ainsi que la structure de ces matériaux. Différents paramètres permettent ce contrôle, l'agent tensioactif ayant un rôle primordial. L'agent porogène, le solvant et le catalyseur ont également une influence.

Le rôle du *tensioactif* a déjà été évoqué dans les paragraphes 1.3. et 2.2. : selon le type de tensioactif choisi, on peut accéder à différentes familles de silices mésoporeuses et différentes structures poreuses (hexagonale, cubique, lamellaire...).

L'une des explications de l'influence du tensioactif sur la forme des pores obtenus est la concentration en tensioactif dans la solution aqueuse. La construction d'un diagramme binaire de phases tensioactif/solvant/température permet de déterminer la conformation du tensioactif. Dans la littérature, on trouve assez peu d'exemples de tels diagrammes. Nous prendrons ici l'exemple du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) dans l'eau présenté sur la figure I2-18 [62]. Pour des concentrations en CTAB inférieures à sa CMC₁, les molécules de CTAB sont isolées dans l'eau. Lorsque l'on atteint la CMC₁, les chaînes de tensioactif s'agrègent entre elles et commencent à former des micelles sphériques. Lorsque la CMC₂ est atteinte, les micelles sphériques coalescent en micelles cylindriques. Si la concentration en tensioactif augmente encore, des phases cristal-liquide sont formées : les micelles cylindriques s'agrègent et s'arrangent en blocs hexagonaux. Une augmentation de la concentration du CTAB peut conduire à des phases cristal-liquide cubiques et même des phases cristal-liquide lamellaires.

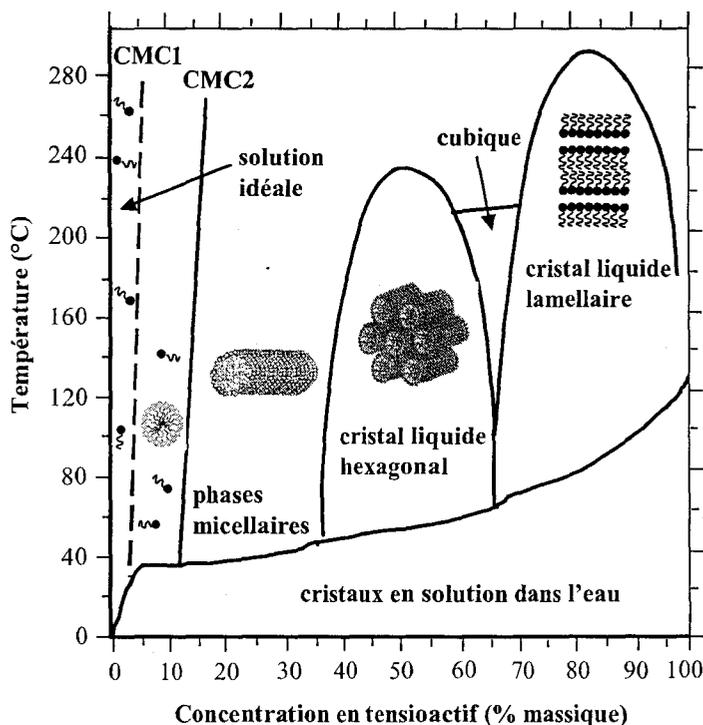


Figure I2-18 : Diagramme binaire du CTAB dans l'eau [62]

Ce diagramme met également en évidence l'influence de la température sur les différentes organisations micellaires formées. Dans le cas du CTAB, plus la température augmente, plus la CMC (1 et 2) augmente, donc la quantité de tensioactif nécessaire pour former des micelles sera plus importante.

Dans le cas des tensioactifs à base de poly(oxydes d'éthylène) (PEO, copolymères à blocs), les interactions à liaison hydrogène entre chaînes de PEO diminuent lorsque la température approche le point de trouble du tensioactif. À cette température, le caractère amphiphile du tensioactif disparaît et une séparation de phase apparaît : le tensioactif précipite. Ainsi aucune mésostructure ne peut être formée [27, 58].

L'agent tensioactif influe également sur la taille des pores. Les tailles des pores et les distance intercouches peuvent être ajustées en changeant la longueur des chaînes hydrocarbonées du tensioactif : plus la longueur de chaîne augmente (C_8 à C_{16}), plus le diamètre du pore est grand (8 C : pores de 18Å de diamètre, 16 C : pores de 35Å de diamètre).

Lorsque la température augmente, le déploiement de la chaîne hydrophobe augmente : l'hydrophilie et la taille du groupe de tête (par rapport à l'ensemble de la molécule de tensioactif) diminuent. La courbure de la micelle diminue alors du fait de l'augmentation de la taille du noyau hydrophobe. Ainsi la taille des pores augmente mais l'épaisseur des parois diminue et les pores sont moins uniformes [63].

L'*agent porogène* permet également de faire varier la taille des pores. Comme cela a déjà été présenté dans le paragraphe 2.2., l'addition d'un agent porogène (tel que le 1,3,5-triméthylbenzène) permet une augmentation de la taille des micelles (et donc des pores après extraction du tensioactif) par solvatation des molécules hydrophobes porogènes dans le noyau hydrophobe des micelles [15].

Certains paramètres de synthèse permettent de contrôler la structure amorphe des matériaux mésoporeux : c'est le cas du catalyseur et du (des) solvant(s).

Si la réaction est *catalysée* par un *acide*, l'hydrolyse est favorisée par rapport à la condensation du précurseur de silice. Dans ce cas, des ions silicates linéaires sont formés. Le matériau obtenu présente alors une structure amorphe moins dense et moins réticulée. Si la réaction est *catalysée* par une *base*, ni l'hydrolyse ni la condensation ne sont favorisées. Le matériau préparé est alors plus condensé, plus ordonné et plus compact donc plus stable [64].

Le solvant de la réaction a également une influence sur la structure des matériaux mésoporeux et la taille des pores comme l'ont montré Pinnavaia et al. dans le cas de matériaux HMS par exemple [39, 65]. Ils ont trouvé que plus le milieu est riche en eau, plus l'hydrolyse est rapide et la vitesse de nucléation des particules est élevée : on obtient ainsi des particules élémentaires plus nombreuses et plus petites. Le matériau contient alors beaucoup de pores interparticulaires (porosité texturale). De plus, la formation de mésopores dus à la présence du tensioactif (porosité structurale) est favorisée. Di Renzo et al. ont obtenu des résultats similaires dans le cas de silices MCM-41 [66]. Les milieux plus riches en eau conduisent à des pores texturaux et structuraux plus grands. Dans les milieux riches en éthanol, les micelles de tensioactif auront tendance à se contracter plus la proportion en alcool augmentera. Ainsi les pores structuraux formés auront des diamètres plus faibles.

3. Méthodes de caractérisation

Afin de mettre en évidence la structure spécifique des silices mésoporeuses, plusieurs techniques de caractérisation peuvent être employées. Outre les méthodes généralement utilisées pour analyser la structure chimique (spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Analyse ThermoGravimétrique (ATG)), d'autres techniques permettent d'observer la morphologie des matériaux (Microscopie Électronique en Transmission (TEM) et à Balayage (MEB)) et leur porosité

(adsorption/désorption de gaz). De plus, une technique permet particulièrement d'étudier l'organisation régulière de la structure poreuse : la diffraction des rayons X.

3.1. Analyse de la structure chimique

La *spectroscopie IRTF* permet d'élucider la chimie de surface. Dans la zone caractérisant la silice ($1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$), le spectre IRTF fournit des détails sur les substitutions isomorphes, tandis que la région hydroxyle ($4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) contribue à la détermination des différents sites acides et des groupes silanols.

La *spectroscopie RMN* peut être utilisée à la fois en milieu solide et liquide. Elle permet de déterminer les espèces actives au niveau moléculaire au cours de la synthèse et de caractériser l'environnement local des ions métalliques dans le solide : les spectres RMN ^{29}Si MAS sont très sensibles à la nature et l'environnement chimique des atomes. Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS donnent des informations sur l'incorporation d'agents structurants organiques intacts à l'intérieur des pores.

L'*ATG* est utilisée pour obtenir des précisions sur la stabilité thermique des matériaux mésostructurés. De plus, elle permet de déterminer la température de désorption de l'eau physisorbée, la décomposition des matières organiques incluses dans le matériau (tensioactifs, agent porogène, fonctions organiques) et la déhydroxylation des groupes Si-OH dans les pores.

3.2. Analyse de la morphologie

Les informations topographiques obtenues par microscopie électronique en transmission (*MET*) à résolution presque atomique permettent d'identifier les diverses phases des matériaux mésoporeux, par exemple les phases hexagonale (MCM-41, figure I2-19), cubique (MCM-48) et lamellaire (MCM-50).

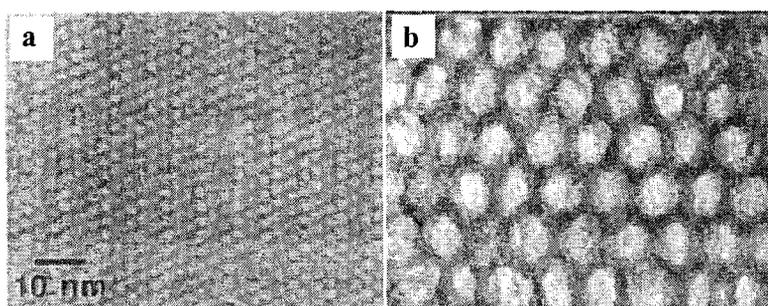


Figure I2-19 : Photos MET de deux matériaux MCM-41 avec un arrangement hexagonal de mésopores de tailles 20 \AA (a) et 100 \AA (b) [3]

On observe bien un arrangement hexagonal régulier de pores uniformes. Cette technique peut être couplée à la diffraction des rayons X pour confirmer la structure organisée observée.

La microscopie électronique à balayage (*MEB*) est une technique importante pour la caractérisation morphologique des matériaux microporeux et mésoporeux. Différents types de morphologies (forme et taille des particules) des matériaux synthétisés dans l'échantillon peuvent être mis en évidence grâce à cette technique. Un exemple de cliché obtenu pour une silice MSU est donné sur la figure I2-20.

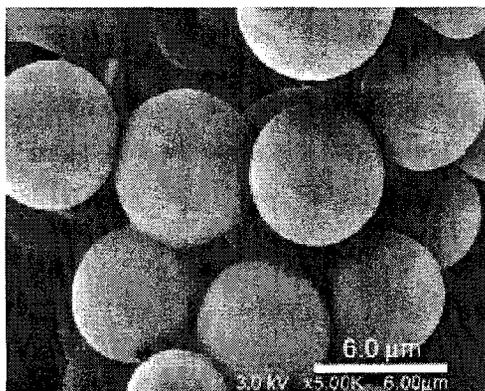


Figure I2-20 : Photo MEB d'une silice MSU calcinée, synthétisée à 35°C en présence de Tergitol 15-S-12 (tensioactif non ionique à base de poly(oxyde d'éthylène)) [43]

Le principal avantage de cette méthode est la possibilité d'étudier directement des échantillons massifs.

3.3. Mesures d'adsorption de gaz

Cette technique exploite la propriété d'adsorption de molécules de gaz par les matériaux mésoporeux. Elle fournit des informations sur les volumes des pores, leur distribution en taille et la surface spécifique mais également sur le caractère hydrophobe ou hydrophile du matériau.

La méthode standard consiste en l'étude de l'adsorption et de la désorption d'azote dans le matériau à la température de l'azote liquide (77K). L'utilisation de l'équation BET (Brunauer-Emmet-Teller) permet de déterminer la surface spécifique du matériau en exploitant la courbe d'adsorption. L'équation BJH (Barrett-Joyner-Helenda) permet de calculer le volume des pores et leur diamètre ainsi que la distribution des tailles de pores en exploitant la courbe de désorption. L'application de modèles d'isothermes d'adsorption sera détaillée en Partie II. L'allure d'une isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par une silice MSU-X est représentée sur la figure I2-21.

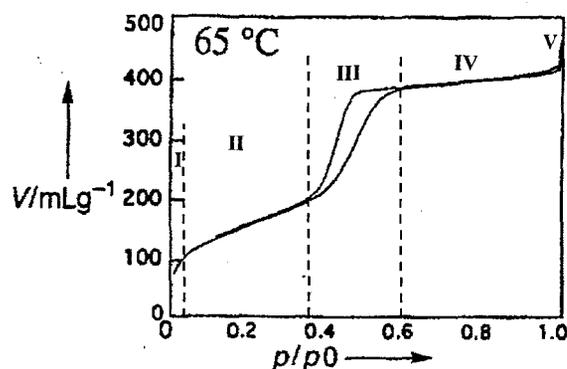


Figure I2-21 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote d'une silice MSU-X calcinée synthétisée à 65°C en présence de Tergitol 15-S-12 [27]

Zone I : $P/P_0 < 0,03$ → quantité de gaz adsorbée proportionnelle à P/P_0

Zone II : $0,03 < P/P_0 < 0,4$ → formation de la monocouche interne (mésopores)

Zone III : $P/P_0 > 0,4$ → formation des multicouches (remplissage des mésopores)

Zone IV : formation des multicouches de la surface externe

Zone V : $P/P_0 \approx 1$ → condensation de l'azote dans les vides interstitiels

3.4. Diffraction des rayons X

Les silices mésoporeuses sont constituées de parois de silice amorphe et d'un arrangement ordonné bien défini de pores. La diffraction des rayons X permet d'étudier cette structure régulière des pores.

En cristallographie, la longueur des paramètres cristallographiques est généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans les matériaux mésoporeux, ces paramètres sont plutôt de l'ordre du nanomètre. Ainsi, les diffractogrammes obtenus sont constitués d'un nombre limité de réflexions situées aux petits angles, tel que celui de la silice MCM-41 présenté sur la figure I2-22.

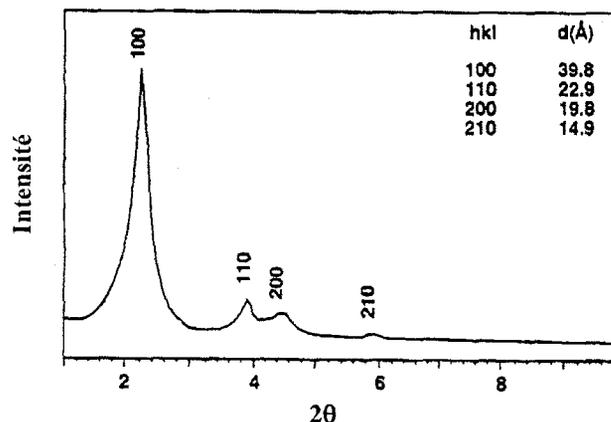


Figure I2-22 : Diffractogramme RX de la silice MCM-41 présentant quatre réflexions attribuées à la structure poreuse hexagonale du matériau [3]

La structure du matériau peut alors être indexée selon une structure hexagonale (cas de la figure I2-22) avec les paramètres cristallographiques $a = b$ et $c = \infty$. Les indices de Miller (h,k,l) décrivent la direction des plans cristallins dans l'espace. Ainsi le plan (100) correspond aux parois de la structure poreuse cylindrique.

Les informations apportées par la diffraction des rayons X permettent également de calculer l'épaisseur des parois de silice amorphe à l'aide de l'équation de Bragg.

4. Applications des silices mésostructurées

Les propriétés physiques particulières (surface spécifique importante, taille contrôlée des pores...) des matériaux mésoporeux à base de silice permettent de nombreuses applications, exploitant surtout leur sélectivité vis-à-vis de certaines molécules. Deux grands domaines d'applications sont envisagés : l'utilisation comme supports de fonctions réactives (avec contrôle de la porosité) et l'utilisation des céramiques dans le domaine de la nanotechnologie.

Dans le domaine des supports réactifs, l'application la plus étudiée est la *catalyse* [67-70]. Les silices mésoporeuses permettent de préparer différents types de catalyseurs acides, basiques ou d'oxydation, en substituant un atome de Si par un métal (Al conduit à un catalyseur acide, Ti à un catalyseur d'oxydation [71], Al suivi d'un échange ionique conduit à un catalyseur basique [72]). Une autre voie, la *catalyse hétérogène* [73, 74], consiste à introduire des fonctions actives dans les pores, par exemple des fonctions amines conduisant à des catalyseurs dans la synthèse de monoglycérides [75] ou des ligands à base de phosphate [12]. L'hétérogénéisation de centres actifs peut améliorer l'efficacité des procédés catalysés pour plusieurs raisons : le catalyseur solide ainsi formé est plus facile à séparer de la solution par filtration (contrairement à l'extraction ou la distillation nécessaires en catalyse homogène), le catalyseur est souvent régénérable et recyclable et le confinement du catalyseur à l'intérieur des mésopores permet une sélectivité de taille et/ou forme et ainsi apporte une plus grande spécificité à la réaction. De plus, contrairement aux polymères organiques, les catalyseurs à base de silice mésoporeuse ne gonflent pas ni ne se dissolvent dans les solvants organiques. Les silices mésostructurées présentent un grand intérêt dans ce domaine grâce à l'étendue des fonctionnalités qu'elles peuvent prendre. Leurs grandes surfaces spécifiques permettent un contact très étendu entre la surface des espèces actives et le système réactif.

Les silices mésoporeuses fonctionnalisées font l'objet de nombreuses applications en tant qu'*adsorbants* en particulier dans le domaine de l'environnement [14, 55, 73, 76]. Les fonctionnalités à l'intérieur des pores permettent une adsorption sélective des ions métalliques

dans les eaux usées. Ces silices mésoporeuses fonctionnalisées seront détaillées dans le chapitre 4.

Les matériaux mésoporeux à base de silice non fonctionnelle peuvent être utilisés dans des applications *chromatographiques* [43, 77-80]. Par exemple, les silices MSU-X [43, 77] ainsi que les silices SBA-15 [78] présentent des résultats obtenus proches des silices HPLC commerciales. Une étude sur la silice MCM-41 a montré qu'elle permet la séparation d'espèces ioniques Al dans une solution d'aluminium partiellement neutralisée en HPLC [79]. La silice MCM-41 peut également être utilisée en chromatographie d'exclusion stérique pour séparer des polystyrènes de faibles masses [80]. Des silices mésoporeuses préparées à partir de mélanges de tensioactifs (copolymères triblocs à base de poly(oxydes d'éthylène) et CTAB) puis greffées par des chaînes en C18 ont été testées en HPLC [81]. Les matériaux mésoporeux à base de silice possèdent un grand potentiel car peu de matière suffit pour une grande efficacité.

Une autre application potentielle des silices mésoporeuses concerne les *membranes de filtration* [43, 82]. Celles-ci doivent être semi-perméables, ce qui dépend des caractéristiques poreuses. De plus, la membrane doit être aussi fine que possible, la synthèse est donc plus difficile car la membrane ne doit pas avoir de défaut. Ainsi dans le cas des silices MSU-X, la synthèse peut être effectuée directement sur le support poreux imprégné de NaF [43]. La membrane de silice mésoporeuse croît sur le support poreux. Les membranes peuvent être obtenues par évaporation de solvant, à partir de TEOS et de chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) et leur épaisseur peut être contrôlée [82].

Dans le domaine de la nanotechnologie, les applications concernent aussi bien les matériaux pour l'électronique, pour l'optique, les capteurs...

La préparation de dispositifs *électroniques ou optoélectroniques* à base de silice mésoporeuse consiste principalement à introduire des clusters de métal (Mo, Pt, Pd, Ag...) dans les pores du matériau [83, 84]. Le plus souvent, la silice mésoporeuse est mise en œuvre sous forme de film mince, présentant de faibles constantes diélectriques. Par exemple, les propriétés photovoltaïques de films minces de SBA-15, dans laquelle des particules de TiO₂ ont été incorporées, sont pratiquement deux fois plus importantes que dans des films de silice non poreuse contenant les mêmes particules de TiO₂ [84].

Les applications *optiques* concernent plus particulièrement les silices mésoporeuses fonctionnalisées [73]. Elles comprennent les lasers, les filtres anti-UV, les capteurs, les piles solaires, les pigments, le stockage de données optiques, la photocatalyse... Des fibres de silice

mésoporeuse peuvent fonctionner comme guides d'ondes optiques [85]. Les propriétés optiques peuvent être contrôlées par la modification de fibres mésoporeuses en incorporant des colorants appropriés, par exemple un colorant laser fluorescent (sulforhodamine B) définitivement ancré dans la silice MCM-41 [86].

Une autre application est possible dans les *capteurs* de gaz [87]. La formation de filtres catalytiques de silice mésoporeuse recouverts de Pd et Pt permet par exemple d'éliminer les réponses de gaz non désirés : l'oxydation sélective du CO dans le filtre entraîne l'élimination d'interférences dues au CO dans le signal capté.

Références bibliographiques

- [1] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* (1968), **26**, 62.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* (1992), **359**, 710.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, M. E. Leonowicz, C.T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 10834.
- [4] N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 967.
- [5] F. Di Renzo, D. Desplandier, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* (2001), **66(1)**, 73.
- [6] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Schmelka, *Science* (1995), **267**, 1138.
- [7] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* (1996), **8**, 2068.
- [8] J. Zhang, Z. Luz, D. Godfarb, *J. Phys. Chem. B* (1997), **101**, 7087.
- [9] J. Zhang, Z. Luz, H. Zimmermann, D. Godfarb, *J. Phys. Chem. B* (2000), **104**, 279.
- [10] P. Agren, M. Linden, J.B. Rosenholm, R. Schwarzenbacher, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, P. Laggner, J. Blanchard, F. Schüth, *J. Phys. Chem. B* (1999), **103**, 5943.
- [11] J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, R. Zana, *Langmuir* (2000), **16**, 9049.
- [12] Q. Hu, J.E. Hampsey, N. Jiang, C.Li, Y. Lu, *Chem. Mater.* (2005), **17**, 1561.
- [13] Y. Liang, R. Anwender, *Microporous Mesoporous Mater.* (2004), **72**, 153.
- [14] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, *Chem. Mater.* (2005), **17**, 212.
- [15] B. Lindlar, A. Kogelbauer, P.J. Kooyman, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* (2001), **44**, 89.
- [16] Techniques de l'Ingénieur, C. Larpent, Tensioactifs, K 342.
- [17] Techniques de l'Ingénieur, G. Bognolo, Tensioactifs non ioniques – Mise en œuvre industrielle, J 2 265.
- [18] J.C. Daniel, C. Pichot: *Les Latex Synthétiques – Élaboration, Propriétés, Applications*; Ed. Tec&Doc, ISBN 2-7430-0741-9 (2006).
- [19] J.N. Israelachvili: *Intermolecular & Surface Forces, 2nd Edition*; Academic Press, (1992).
- [20] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Schmelka, *Science* (1993), **261**, 1299.
- [21] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.H. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature* (1994), **368**, 317.

- [22] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Schmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* (1994), **6**, 1176.
- [23] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* (1995), **267**, 865.
- [24] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* (1995), **269**, 1242.
- [25] S.A. Bagshaw, T. Kemmitt, N. Milestone, *Microporous Mesoporous Mater.* (1998), **22**, 419.
- [26] S.A. Bagshaw, *J. Mater. Chem.* (2001), **11**, 831.
- [27] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1997), **36**, 516.
- [28] C. Boissière, A. van der Lee, A. El Mansuri, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Commun.* (1999), 2047.
- [29] C. Boissière, A. Larbot, A. van der Lee, P.J. Kooyman, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* (2000), **12**, 2902.
- [30] C. Boissière, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Mater.* (2000), **12**, 1937.
- [31] E. Prouzet, F. Cot, G. Nabias, A. Larbot, P. Kooyman, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* (1999), **11**, 1498.
- [32] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1996), **35**, 426.
- [33] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Chem. Mater.* (1996), **8**, 874.
- [34] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* (1995), **378**, 366.
- [35] R. Ryoo, S.H. Joo, J.M. Kim, *J. Phys. Chem. B* (1999), **103**, 7435.
- [36] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn* (1990), **63**, 988.
- [37] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993), 680.
- [38] T. Kimura, T. Kamata, Y. Katano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (2000), **39(21)**, 3855.
- [39] W. Zhang, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* (1997), **9**, 2491.
- [40] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin, *J. Phys. Chem.* (1996), **100(45)**, 17718.
- [41] P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemuller, G. Schechner, *Solid State Ion.* (1997), **101**, 255.
- [42] C. Boissière, A. Larbot, C. Bourgaux, E. Prouzet, C.A. Bunton, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 3580.
- [43] E. Prouzet, C. Boissière, *C.-R. Chimie* (2005), **8**, 579.
- [44] P.T. Tanev, Y. Liang, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 8616.
- [45] S.S. Kim, W. Zhang, T.J. Pinnavaia, *Science* (1998), **282**, 1302.
- [46] T.J. Pinnavaia, S.S. Kim, W. Zhang, US Patent 6,528,034 (2003).

- [47] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Schmelka, G.D. Stucky, *Science* (1998), **279**, 548.
- [48] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G.D. Stucky, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* (2002), **124**, 4556.
- [49] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D.Y. Zhao, P.D. Yang, B.F. Schmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* (1999), **121**(1), 254.
- [50] C.Z. Yu, Y.H. Yu, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* (2000), **7**, 575.
- [51] S.A. El Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* (2003), **15**(5), 2892.
- [52] C.L. Hui, X.G. Li, I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta* (2005), **51**, 711.
- [53] T.M. Long, B.A. Simmons, J.R. McElhanon, S.R. Kline, D.R. Wheeler, D.A. Loy, K. Rahimian, T. Zifer, G.M. Jamison, *Langmuir* (2005), **21**, 9365.
- [54] J. Pang, H. Na, Y. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* (2005), **86**, 89.
- [55] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* (1997), **9**, 500.
- [56] J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous Mesoporous Mater.* (2000), **37**, 41.
- [57] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 2999.
- [58] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, J.E. Mdoe, J.H. Clarck, *New J. Chem.* (1999), **23**, 539.
- [59] L. Beaudet, K.Z. Hossain, L. Mercier, *Chem. Mater.* (2003), **15**, 327.
- [60] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, S. Tailland, K.A. Utting, *J. Mater. Chem.* (2001), **11**, 1843.
- [61] Y. Liang, R. Anwender, *Microporous Mesoporous Mater.* (2004), **72**, 153.
- [62] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, *Chem. Mater.* (1996), **8**, 1682.
- [63] C. Boissière, M.A.U. Martines, M. Tokumoto, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Mater.* (2003), **15**, 509.
- [64] C.Y. Mou, H.P. Lin, *Pure Appl. Chem.* (2000), **72**(1-2), 137.
- [65] T.R. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S.J.L. Billinge, T.P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* (1999), **121**, 8835.
- [66] F. Di Renzo, F. Testa, J.D. Chen, H. Cambon, A. Galarneau, D. Plee, F. Fajula, *Microporous Mesoporous Mater.* (1999), **28**, 437.
- [67] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* (1994), **368**, 321.
- [68] T. Mashmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* (1995), **378**, 159.
- [69] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, *Chem. Commun.* (1997), 1785.
- [70] D. Brunel, A.C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* (2002), **73**, 139.
- [71] S. Bagshaw, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Commun.* (1996), 2209.
- [72] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* (2004), **73**, 3.

-
- [73] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.* (2000), **12**, 1403.
- [74] F. Fajula, A. Galarneau, F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* (2005), **82**, 227.
- [75] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.* (1997), **62**, 749.
- [76] J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1999), 69.
- [77] M.U. Martines, E. Yeong, M. Persin, A. Larbot, W.F. Voorhout, C.K.U. Kübel, P. Kooyman, E. Prouzet, *C. R. Chimie* (2005), **8**, 627.
- [78] M. Mesa, L. Sierra, B. Lopez, A. Ramirez, J.L. Guth, *Solid-State Sci.* (2003), **5**, 1303.
- [79] T. Shindo, H. Kudo, S. Kitabayashi, S. Ozawa, *Microporous Mesoporous Mater.* (2003), **63**, 97.
- [80] T. Nassivera, A.G. Eklund, C.C. Landry, *J. Chromatogr. A* (2002), **973**, 97.
- [81] Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Colloids Surf., A* (2003), **229**, 1.
- [82] K. Nakagawa, H. Matsuyama, T. Maki, M. Teramoto, N. Kubota, *Sep. Purif. Technol.* (2005), **44**, 145.
- [83] K.J. Chao, P.H. Liu, K.Y. Huang, *C.R. Chimie* (2005), **8**, 727.
- [84] W.A. Adams, M.G. Bakker, T.I. Quickenden, *J. Photochem. Photobiol., A* (2006), **181**, 166.
- [85] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.* (1997), **9**, 974.
- [86] M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000), **39**, 161.
- [87] A. Cabot, J. Arbiol, A. Cornet, J.R. Morante, F. Chen, M. Liu, *Thin Solid Films* (2003), **436**, 64.

CHAPITRE 3
LES CYCLODEXTRINES

Chapitre 3 : Les cyclodextrines

Les cyclodextrines (CDs) sont des oligosaccharides cycliques issus de la dégradation enzymatique de l'amidon. Un bref historique permet de mettre en évidence la principale propriété de ces molécules-cages : la formation de complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules organiques, par exemple à base de phénols. Les cyclodextrines natives ne sont pas les seules utilisées : de nombreux dérivés peuvent être synthétisés. La capacité de complexation engendre des interactions avec les espèces présentes en solution notamment en milieu dispersé et est exploitée dans de nombreuses applications telles que la décontamination des eaux et sols pollués, dont l'état de l'art sera résumé dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

1. Généralités - Historique

1.1. Période de découverte : de 1891 jusqu'aux années 1930

La première référence à une substance qui fut plus tard appelée cyclodextrine fut publiée par Villiers en 1891 [1]. À partir de la dégradation de l'amidon par un microorganisme *Bacillus amylobacter*, il isola une substance cristalline et détermina sa composition : $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$. Il nomma ce produit « cellulose » en raison de sa ressemblance avec la cellulose. Douze ans plus tard, Schardinger continua à étudier ces dextrines (alors appelées dextrines de Schardinger) [2-5]. Il nomma le microbe responsable de la dégradation de l'amidon *Bacillus macerans*. Pendant les 24 années suivant la dernière publication de Schardinger (en 1911), Pringsheim joua un rôle important dans la recherche sur les cyclodextrines, démontrant qu'elles formaient des complexes stables en milieu aqueux avec de nombreuses molécules [6-7].

1.2. Études systématiques sur les cyclodextrines et leurs complexes d'inclusion : des années 1930 aux années 1970

Au début de cette seconde période, Freudenberg et al. déterminèrent que les dextrines de Schardinger étaient formées d'unités de glucose et contenaient uniquement des liaisons α -1,4 et postulèrent en 1936 la structure cyclique de ces dextrines cristallines (α - et β -cyclodextrine) [8-11]. En 1948-50, la γ -CD fut découverte et sa structure déterminée [12].

Puis, au début des années 1950, French et al. [13] et Cramer et al. [14] commencèrent simultanément à travailler intensivement sur la production enzymatique de cyclodextrines. French découvrit qu'il existait de plus grandes cyclodextrines (δ , ϵ ...), pendant que le groupe de Cramer portait son attention sur les propriétés de formation de complexes d'inclusion. Freudenberg, Cramer et Plieninger obtinrent un brevet en 1953 [15]. A la fin des années 1960, les méthodes de préparation des cyclodextrines en laboratoire, leur structure, leurs propriétés chimiques et physiques aussi bien que leur capacité à former des complexes d'inclusion étaient découvertes.

1.3. Production industrielle et utilisation des cyclodextrines : des années 1970 jusqu'à maintenant

Après avoir prouvé que les cyclodextrines n'étaient pas toxiques, le nombre de publications relatives aux cyclodextrines a considérablement augmenté. La production mondiale de cyclodextrines en 1995 était de 1000 tonnes/an.

La première étape dans la production de cyclodextrines est la liquéfaction à température élevée de l'amidon, préalablement hydrolysé. Après refroidissement à la température optimum, l'enzyme glucosyl transferase (CGT-ase) est ajoutée à la solution d'amidon. La CGT-ase est produite par un grand nombre de microorganismes, tels que *Bacillus macerans*, *Klebsiella oxytoca*...

Dans le cas d'une production en présence de solvant, un agent complexant approprié est ajouté au mélange de conversion. Si du toluène est ajouté par exemple, le complexe toluène/ β -CD formé est immédiatement retiré et la conversion est ramenée vers la formation de β -CD. Si du 1-décanol est ajouté au mélange de conversion, de l' α -CD sera principalement produite tandis qu'en présence de cyclohexadecanol ce sera de la γ -CD. Le choix de l'agent complexant dépend principalement de la facilité à retirer le solvant du produit final mais également de son prix et de sa toxicité. La solution aqueuse obtenue après avoir retiré l'agent complexant est traitée avec du charbon actif et filtrée.

Les cyclodextrines sont alors séparées de cette solution par cristallisation et filtration. La pureté des cyclodextrines produites industriellement est généralement supérieure à 99%.

2. Chimie des cyclodextrines

2.1. Structure chimique

Les trois cyclodextrines les plus étudiées sont des substances cristallines, homogènes, qui se présentent sous la forme d'un cône tronqué construit à partir d'unités glucopyranoses, comme le montre la figure I3-1.

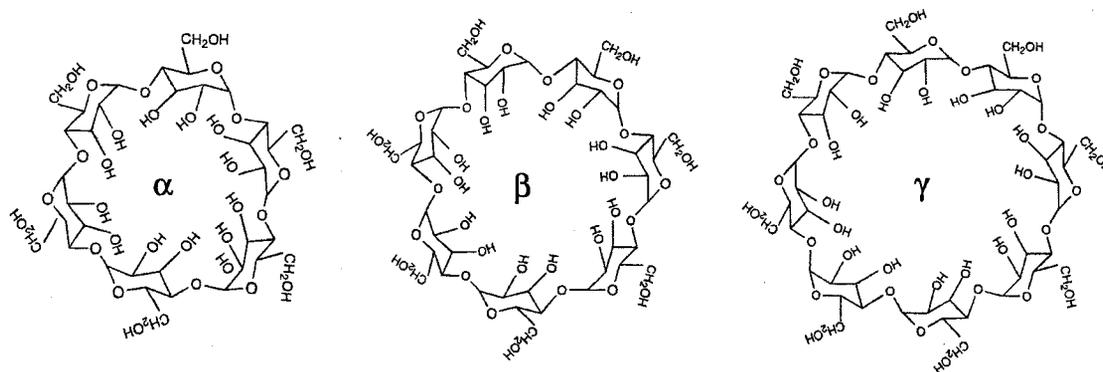


Figure I3-1 : Structure des cyclodextrines natives

L' α -cyclodextrine (également appelée α -dextrine de Schardinger, cyclomaltohexaose, cyclohexaglacane, cyclohexaamylose, α -CD, ACD, C6A) comprend six unités glucopyranoses, la β -cyclodextrine (ou β -dextrine de Schardinger, cyclomaltoheptaose, cycloheptaglacane, cycloheptaamylose, β -CD, BCD, C7A) en comprend sept et la γ -cyclodextrine (ou γ -dextrine de Schardinger, cyclomaltooctaose, cyclooctaglacane, cyclooctaamylose, γ -CD, GCD, C8A) en comprend huit.

Le nom IUPAC de la β -CD par exemple est 5,10,15,20,25,30,35-heptakis-(hydroxyméthyl)-2,4,7,9,12,14,17,19,22,24,27,29,32,34-étradécaoxaocyclo[31.2.2.2^{3,6}.2^{8,11}.2^{13,16}.2^{18,21}.2^{23,26}.2^{28,31}]nonatétracotane-36,37,38,39,41,42,43,44,45,46,47,48,49-tétradécol, c'est pourquoi des noms plus courants et plus simples sont utilisés.

En conséquence de la conformation des unités glucopyranoses, tous les groupes hydroxyles secondaires sont situés sur l'un des deux côtés de l'anneau, tandis que tous les groupes hydroxyles primaires sont situés de l'autre côté. La figure I3-2 détaille cette structure.

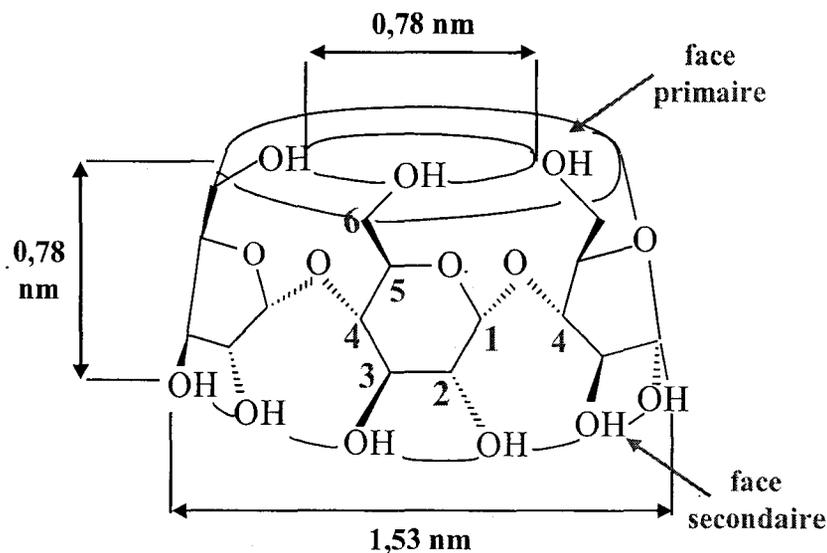


Figure I3-2 : Structure tridimensionnelle de la β-cyclodextrine

L'anneau, en réalité, est un cylindre conique. La cavité est formée par les atomes d'hydrogène et les ponts oxygène glycosidiques. Les paires d'électrons libres des ponts oxygène glycosidiques sont dirigées vers l'intérieur de la cavité, produisant une haute densité électronique et apportant quelques caractéristiques des bases de Lewis. L'intérieur du tore est hydrophobe, en raison de l'environnement électronique dû particulièrement aux oxygènes glycosidiques, tandis que l'extérieur du tore est hydrophile.

Le groupe C2-OH d'une unité glucopyranoside peut former une liaison hydrogène avec le groupe C3-OH de l'unité glucopyranoside adjacente. Dans la molécule de β-cyclodextrine, une ceinture complète secondaire est formée par ces liaisons hydrogène, c'est pourquoi elle possède la structure la plus rigide. Cette formation intramoléculaire à liaisons hydrogène explique probablement la faible solubilité de la β-CD par rapport aux autres cyclodextrines.

Dans la molécule d'α-cyclodextrine, la ceinture de liaison hydrogène est incomplète. La γ-CD possède une structure non coplanaire et plus flexible, c'est pourquoi c'est la plus soluble des trois cyclodextrines.

2.2. Complexes d'inclusion des cyclodextrines

Le caractère amphiphile des CDs (intérieur de la cavité hydrophobe et extérieur hydrophile) leur confère une propriété particulière : la formation de complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules organiques. La plupart des applications des CDs mettent en jeu cette formation de complexes avec des molécules organiques incluses au moins

partiellement dans la cavité. Les complexes peuvent être obtenus à la fois en solution (nécessitant parfois le chauffage et l'utilisation d'un co-solvant) et à l'état solide [16].

En solution aqueuse, la cavité apolaire de la CD est occupée par des molécules d'eau dans un état défavorable (interactions polaire-apolaire) qui peuvent donc être substituées par des « molécules invitées » appropriées moins polaires que l'eau. La cyclodextrine dissoute est la « molécule hôte ». Le mécanisme est schématisé sur la figure I3-3.

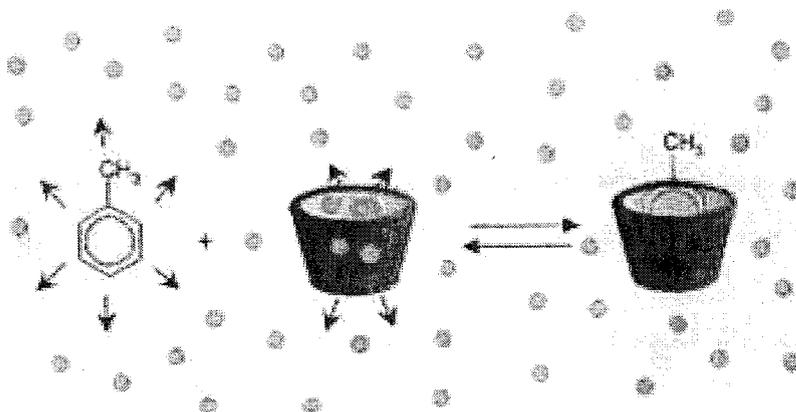
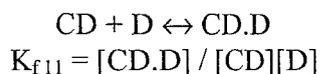


Figure I3-3 : Mécanisme de complexation : exemple du toluène dans l'eau

Les molécules d'eau sont « expulsées » de la cavité de la CD, de même que la couche d'hydratation polaire de la molécule invitée apolaire. La molécule invitée entre dans la cavité vide de la CD dans laquelle elle est stabilisée par de faibles mais nombreuses interactions attractives van der Waals. La couche d'hydratation se reforme autour de la partie exposée de la molécule invitée et s'intègre à la couche d'hydratation du macrocycle hôte [17]. Le complexe existe dans un équilibre dépendant des concentrations en cyclodextrine, molécule invitée et eau.

Les complexes formés peuvent être isolés en tant que substances cristallines stables. L'association de la CD et de la molécule invitée (D) ainsi que la dissociation du complexe formé CD/invité sont gouvernées par un équilibre thermodynamique :



où K_f est la constante de formation du complexe.

Les proportions molaires hôte/invité sont déterminées surtout par l'accessibilité de la molécule invitée vers la cavité de la CD (dépendant de la géométrie, de la taille de la molécule invitée et de la taille de la cavité de la CD) et l'importance de la force motrice thermodynamique. Le plus fréquemment, le rapport hôte/invité est 1:1. Il existe également 2:1, 1:2, 2:2 ou d'autres associations plus compliquées, presque toujours simultanément.

Les complexes se forment généralement assez rapidement. Cependant, dans le cas de substances extrêmement insolubles dans l'eau, le véritable équilibre ne peut être atteint avant des heures ou des jours.

Les conséquences les plus importantes de l'interaction entre la CD et une molécule invitée peu soluble en solution aqueuse sont les suivantes :

- la solubilité de la molécule invitée augmente généralement, ce qui permet d'augmenter sa concentration en solution aqueuse,
- les propriétés spectroscopiques de l'invité mais également de la CD sont modifiées (on observe des déplacements de pics). Par exemple, Le complexe d'inclusion peut être mis en évidence par spectroscopie RMN ^1H . En effet, la présence de la molécule invitée dans la cavité provoque un déplacement des pics des protons situés à l'intérieur de la cavité de la CD. On peut également observer un déplacement des protons de la molécule incluse,
- la réactivité des molécules incluses est modifiée,
- l'invité, au départ hydrophobe, devient indirectement « hydrophile » grâce à la complexation, cette propriété peut être exploitée en chromatographie.

3. Modification chimique des cyclodextrines

De nombreux groupements chimiques différents peuvent être introduits dans la molécule de cyclodextrine par réaction avec les groupes hydroxyles situés sur les faces primaire et secondaire du tore, par exemple : méthyl, hydroxypropyl, carboxyméthyl, acétyl... Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à la monofonctionnalisation de la β -CD.

3.1. Réactivité des groupes hydroxyles

Deux facteurs prédominants doivent être considérés pour les réactions de modification mettant en jeu des cyclodextrines : le *caractère nucléophile* des groupes hydroxyles en position C2, C3 et C6 (présentés sur la figure I3-4) et la capacité des cyclodextrines à former des *complexes d'inclusion* avec les réactifs utilisés.

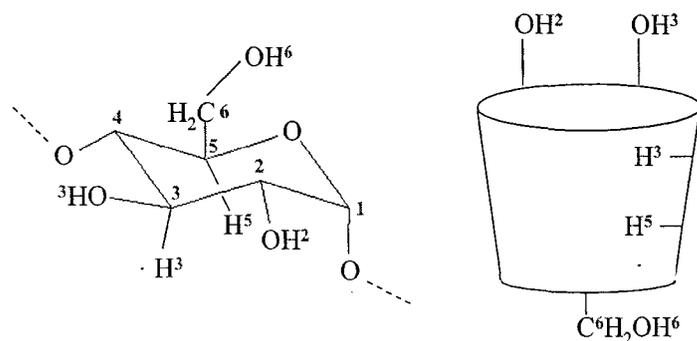


Figure 13-4 : Numérotation des atomes et orientation des groupes hydroxyles

Par nature, les groupes hydroxyles sont nucléophiles, la réaction de modification est donc une attaque électrophile sur ces positions. Parmi les trois types de groupes hydroxyles, les groupes C6-OH (face primaire de la CD) sont les plus basiques et les plus nucléophiles, les groupes C2-OH sont les plus acides et les groupes C3-OH les plus inaccessibles.

Étant donné que chaque groupe hydroxyle de la cyclodextrine diffère dans sa réactivité chimique, la réaction de fonctionnalisation peut produire un mélange d'isomères optiques et de position. Les cyclodextrines contiennent 18 (α -CD), 21 (β -CD) ou 24 (γ -CD) groupements OH, le nombre possible de dérivés est alors assez élevé. Les réactifs électrophiles vont attaquer en premier lieu les groupes C6-OH. Les réactifs plus électrophiles attaqueront non seulement les C6-OH mais également les C2-OH et les C3-OH. La taille de la cavité de la CD a également un effet sur la force et l'orientation du complexe intermédiaire (quand il se forme) et affecte la structure du produit. Par exemple, en solution alcaline, le chlorure de tosylo réagit sur les C2-OH de l' α -CD alors qu'il réagit sur les C6-OH de la β -CD [18].

À l'heure actuelle, environ une centaine de dérivés de cyclodextrine sont commercialisés, notamment l'hydroxypropyl- β - ou γ -cyclodextrine (HP- β -CD ou HP- γ -CD), la β -cyclodextrine partiellement méthylée (RAMEB) ou diméthylée (DIMEB), les cyclodextrines acétylées, sulfatées, sulfobutylées et branchées (glucosyl- et maltosyl- β -cyclodextrines).

3.2. Réactions de monomodification de la β -cyclodextrine

Plusieurs types possibles de modification (mono-, di-, tri- ou per-) sur les faces primaire et secondaire peuvent être réalisées. En particulier, les cyclodextrines monofonctionnalisées peuvent être obtenues par réaction d'un groupe hydroxyle sur un réactif électrophile.

Cependant le nombre élevé de groupes hydroxyles à 3 positions différentes (C2, C3, C6) ne conduit pas facilement à une modification unique à l'emplacement désiré. Nous nous limiterons ici à la monofonctionnalisation en position C6 de la face primaire de la CD.

Afin de privilégier la monofonctionnalisation, il est possible de protéger tous les autres groupes hydroxyles. La méthode la plus courante consiste à utiliser un groupe protecteur : le *tert*-butyldiméthylsilyl, qui peut être facilement éliminé à la fin de la réaction [19-21]. Le recours au chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyl (TBDMSCl) dans des conditions réactionnelles bien définies (DMF/imidazole) permet d'obtenir préférentiellement le composé monosilylé en position 6 [21]. Les alkylations ou acylations subséquentes de tous les groupes hydroxyles restés libres, suivies de l'hydrolyse de la liaison du groupe protecteur donnent, après purification sur colonne de silice, des composés ne comportant qu'un seul groupement OH sur la face primaire.

La mono-6-tosyl- β -cyclodextrine est le principal précurseur conduisant à une variété considérable de CDs monomodifiées. En effet, une substitution nucléophile sur le carbone portant le groupement tosyloxy, bon groupement partant, permet d'introduire la fonctionnalité désirée. Cette réaction de tosylation a été effectuée à l'origine en milieu organique dans la pyridine [22, 23]. La réaction de la β -cyclodextrine avec le chlorure de tosyloxy (TsCl) en milieu aqueux alcalin conduit à la mono-6-tosyl- β -cyclodextrine avec un rendement correct [18, 24-27]. Le mécanisme en milieu aqueux alcalin est détaillé sur la figure I3-5.

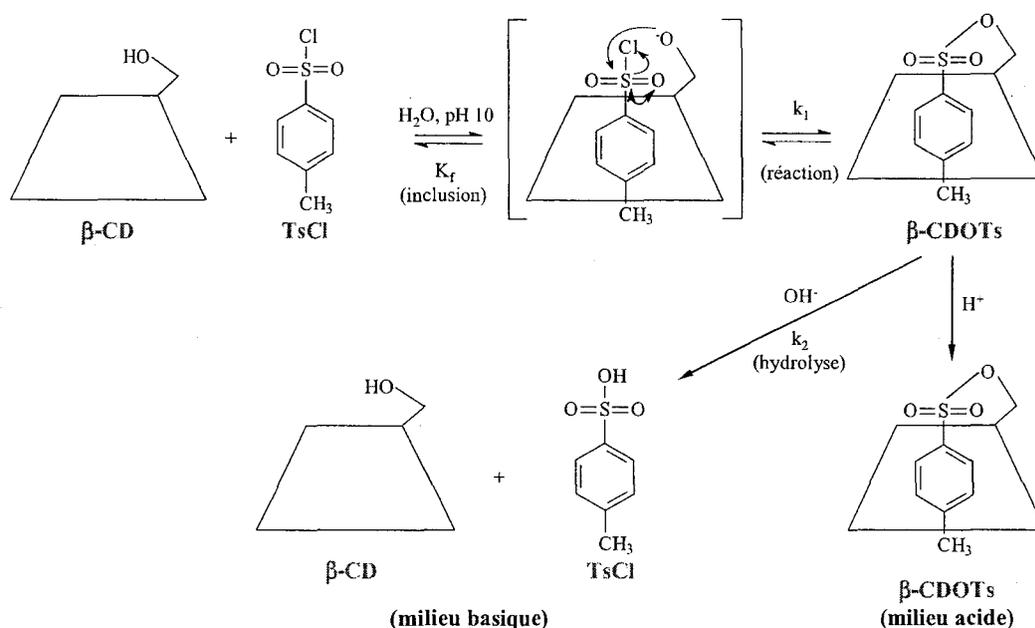


Figure I3-5 : Mécanisme de monofonctionnalisation de la β -CD par le TsCl en milieu aqueux alcalin (d'après [27])

Les modifications des C6-OH par une réaction autre que celle de tosylation sont très rares. Des méthodes de synthèse en une étape de mono-aldéhydes de CDs ont été publiées : en présence de perodinine Dess-Martin [28] ou par mono-oxydation de la β -CD à l'aide d'IBX (1-hydroxy-1,2-benzodiol-3(1H)-one 1-oxyde) et de chitosan [29]. La mono-azo-CD a également été préparée par azidation directe avec l'azide de sodium en présence de tétrabromure de triphénylphosphine-carbone [3].

3.3. Les cyclodextrines silylées

Dans la littérature, on trouve quelques dérivés à base de cyclodextrines et d'alkoxysilane, notamment pour la synthèse de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des cyclodextrines [31-34]. Cependant, ces dérivés ne sont pas monofonctionnalisés : jusqu'à sept groupements silanes au total sont greffés sur la molécule de cyclodextrine, aussi bien sur la face primaire que sur la face secondaire de la CD. Ainsi, l'accessibilité de la cavité de la CD risque d'être diminuée. Ces dérivés seront présentés plus en détail dans le chapitre 4.

4. Les cyclodextrines dans les milieux dispersés [36]

Au cours des synthèses de nos matériaux hybrides, les cyclodextrines seront amenées à être en contact avec différents types de composants. Les propriétés spécifiques des cyclodextrines (extérieur hydrophile, intérieur hydrophobe, formation de complexes d'inclusion) les rendent susceptibles d'avoir une influence particulière dans les milieux dispersés, dont la définition est donnée ci-après. Deux cas sont envisagés : les systèmes dispersés sans tensioactif et les systèmes dispersés contenant des agents tensioactifs. Enfin, les cyclodextrines peuvent même être utilisées comme agents structurants.

La catégorie des *systèmes dispersés* correspond principalement aux systèmes à deux phases tels que les aérosols, les mousses, les émulsions, les sols, les gels [36, 37]. Le tableau I3-1 regroupe les divers systèmes dispersés.

	Milieu dispersé			
		Solide	Liquide	Gaz
Milieux dispersants	Solide	Dispersion solides	Émulsions solides	Mousses solides
	Liquide	Suspensions	Émulsions liquides (huile/eau, eau/huile, eau/huile/eau, huile/eau/huile)	Mousses
	Gaz	Aérosols solides	Aérosols liquides	-

Tableau I3-1 : Les divers systèmes dispersés [36]

Les particules dispersées sont comprises entre 1 nm et 1 μm . En général, ces milieux présentent un certain caractère de stabilité, dans le sens où ils peuvent se maintenir, même en système fermé, sur une échelle de temps plus ou moins longue. Selon la taille des particules, cette propriété est due au mouvement brownien ou à des forces de répulsion (électrostatiques par exemple). Cependant, ils peuvent être le siège de processus de transformation (agrégation, floculation...) qui peuvent mener à la séparation des phases.

Dans de tels systèmes dispersés, les cyclodextrines peuvent interagir avec les différentes espèces présentes.

En l'absence de tensioactif, les cyclodextrines présentent un pouvoir émulsifiant et stabilisant dans les milieux huile/eau [38] et huile/eau/huile [39]. Ce pouvoir stabilisant peut être expliqué par la formation de complexes d'inclusion avec les triglycérides à l'interface huile/eau (figure I3-6).

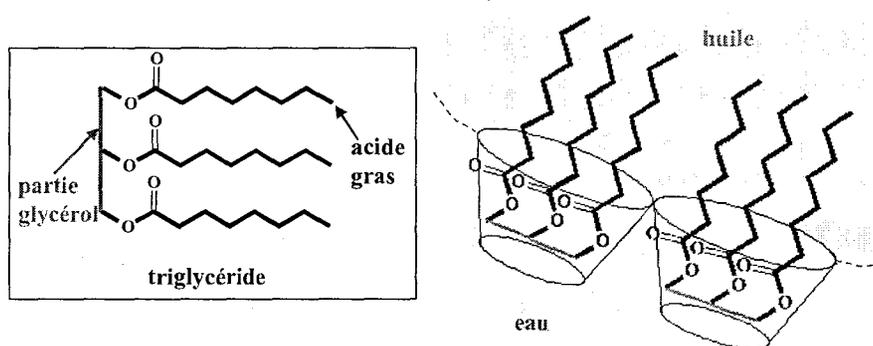


Figure I3-6 : Formation des complexes CD/triglycéride à l'interface huile/eau

Ainsi les chaînes acides gras émergent de la cavité de la cyclodextrine sont orientées vers la phase huile tandis que la cyclodextrine est orientée vers la phase aqueuse. La cyclodextrine joue ainsi le rôle de « co-tensioactif » avec le triglycéride et stabilise l'émulsion. Si des

principes actifs sont ajoutés dans ce système, ils risquent d'interagir avec la cavité de la cyclodextrine, de prendre la place des chaînes triglycérides à l'intérieur et ainsi de déstabiliser l'émulsion.

En particulier, des auteurs ont exploité des propriétés émulsifiantes de la CD dans la polymérisation de nanoparticules (particules de diamètre inférieur à 1 μm et dont le constituant principal est un polymère naturel ou synthétique) [40]. L'utilisation des cyclodextrines au cours de la polymérisation permet par exemple d'introduire des fractions lipophiles (qui ne seraient pas dissoutes dans le milieu aqueux de polymérisation sinon) sous forme de complexes d'inclusion. Les cyclodextrines jouent également un rôle stabilisant à l'interface polymère/solvant : un équilibre dynamique est observé entre le complexe CD/fraction lipophile, les espèces dissociées en solution et les particules polymériques en croissance. De plus, les CDs influent sur la taille des particules. En effet, la quantité de fractions lipophiles incorporées modifie la taille des particules obtenues.

Dans les milieux dispersés en **présence d'agents tensioactifs**, les cyclodextrines peuvent également former des complexes d'inclusion avec ces molécules [41-49].

En général, l'addition de cyclodextrines influe sur plusieurs caractéristiques de l'agent tensioactif :

- la CMC du tensioactif augmente : en effet les molécules de tensioactif incluses dans les cavités de CDs ne sont plus disponibles pour la micellisation,
- la tension de surface du tensioactif augmente,
- le point de trouble des tensioactifs non ioniques à base de PEO est modifié,
- l'activité du contre-ion (dans le cas des tensioactifs ioniques tels que le dodécylsulfate de sodium).

De plus, plus l'hydrophobicité du tensioactif est élevée, plus son affinité vis-à-vis de la cyclodextrine augmente mais parallèlement plus sa tendance intrinsèque à former des micelles est renforcée.

Pour des concentrations inférieures à la CMC (Concentration Micellaire Critique, cf. Partie I, Chapitre 2) du tensioactif en solution, les cyclodextrines interagissent avec les chaînes alkyl et les parties aromatiques des tensioactifs en formant des complexes CD/tensioactif 1:1 [41-44, 46, 48], 2:1 [42, 45] ou 1:2 [41, 48]. La cyclodextrine forme un complexe d'inclusion avec la molécule de tensioactif de manière à ce que le processus de formation de micelles n'ait lieu qu'une fois que la capacité de complexation de la cyclodextrine est saturée. Lorsque la concentration en cyclodextrine est fortement en excès, la

tension de surface tend vers celle de l'eau pure, ce qui montre que ni les complexes CD/tensioactif ni les cyclodextrines elles-mêmes n'ont d'effet émulsifiant.

Comme détaillé dans le chapitre 2, il existe différents types de tensioactifs : ioniques et non ioniques, qui nécessitent d'être étudiés séparément.

Les chaînes alkyl hydrophobes des tensioactifs ioniques sont incluses dans les cavités des CDs [41, 43, 46, 48-50]. Globalement la force des interactions CD/chaîne alkyl augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe [51]. Guo et al. ont montré qu'au-delà de la CMC1 du CTAB, le β -CD forme des complexes d'inclusion à la fois avec les molécules de CTAB isolées et les chaînes de CTAB organisées en micelles sphériques [43]. Quand les proportions molaires β -CD/CTAB atteignent 1/9, le β -CD peut même se solubiliser dans les micelles sphériques.

Les tensioactifs non ioniques à base de PEO sont inclus dans les cavités des CDs [42, 44, 45]. Par fluorescence et calorimétrie, Buschmann et al. ont montré que, dans le cas des tensioactifs non ioniques à base de PEO et possédant un groupement aromatique, les groupements phényl et alkyl participent à la formation du complexe [42]. Ils ont également mis en évidence l'influence de la structure chimique des chaînes alkyl du tensioactif sur la stabilité des complexes CD/tensioactif : les complexes β -CD/phénol sont moins stables que les complexes β -CD/tensioactif à base de phénol substitué alkyl. Plus la chaîne alkyl est longue, plus le complexe formé est stable. De plus, le β -CD peut avoir un effet plus dramatique que dans le cas des tensioactifs ioniques : la formation micellaire peut être détruite [45].

Enfin, les cyclodextrines peuvent être utilisées elles-mêmes comme **agent structurant** dans les silices mésoporeuses [52-57]. Antonietti et al. ont préparé des matériaux possédant des pores de la taille des molécules de cyclodextrine soit 1,5 à 2 nm [52-54]. Les cyclodextrines peuvent également être mélangées à d'autres tensioactifs non ioniques (à base de poly(oxydes d'éthylène), copolymères à blocs) pour former des pseudopolyrotaxanes qui jouent le rôle d'agents porogènes et permettent de « mouler » les pores par une méthode de « nanocasting » [54].

Le même principe a été repris par Qiu et al. [55]. L'emploi de la β -cyclodextrine seule en tant que tensioactif nécessite de longues durées de réaction (~ 1 mois), ainsi un complexe cyclodextrine/urée a été utilisé. Cependant les matériaux formés ne présentent pas de structure ordonnée. Ogoshi et Chujo ont préparé des matériaux hybrides polymère/silice dans lesquels la cyclodextrine joue le rôle d'agent compatibilisant entre le

polymère et la silice [56]. Le polymère forme un complexe d'inclusion avec la cyclodextrine au sein de la matrice de silice.

La β -CD a également été utilisée avec le CTAB pour la synthèse de silice mésoporeuse [57]. La formation de complexes β -CD/CTAB 1:1 et 2:1 conduit à un auto-assemblage structurant la silice formée. Les matériaux obtenus présentent des tailles de pores croissantes avec la proportion en β -CD. Les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 519 à 1374 m²/g.

5. Application des cyclodextrines à la complexation de polluants

Les principaux polluants présents dans les effluents aqueux et les sols sont à la fois organiques (dioxines, pesticides, poly-hydrocarbures aromatiques (PAHs)...) et métalliques (plomb, cadmium, zinc...). La capacité de complexation des cyclodextrines ainsi que sa faible toxicité sont mises à profit pour traiter ces milieux contaminés.

5.1. Cas des sols contaminés

La première application des cyclodextrines pour la décontamination des sols pollués a été envisagée en 1992 [58]. Les cyclodextrines jouent deux rôles importants : d'une part, elles sont utilisées pour laver les sols pollués et d'autre part, elles accélèrent la biodégradation des *polluants organiques*. Par exemple, la complexation de polluants à base de *phénols* est très étudiée [17, 59-65]. Les phénols sont des molécules aromatiques présentes lors de la dégradation de certains polluants organiques, ce qui explique l'intérêt de leur extraction par complexation avec les CDs.

L'utilisation pour les lavages nécessite des solutions concentrées de cyclodextrines [66]. La solubilisation des molécules organiques polluantes permet de les extraire relativement facilement des sols. De plus, le caractère amphiphile des cyclodextrines conduit à une diminution de la tension interfaciale. Ainsi, les CDs réduisent l'adsorption des polluants organiques à la surface du sol et induisent leur désorption [67-69].

Généralement, les dérivés de cyclodextrines sont utilisés plus facilement que les cyclodextrines natives, car ils sont plus solubles donc plus efficaces et peuvent être utilisés à pH moins élevé que la cyclodextrine native. Des études ont été réalisées sur la CMCD (carboxyméthyl- β -cyclodextrine) (adsorption de tétrachlorophénol [70]), l'HPBCD (hydroxypropyl- β -cyclodextrine) (adsorption de phénanthrène et naphthalène [71-73], de

chlorobenzène, trichloroéthène et anthracène [74], pesticides [75]) ou la RAMEB (randomly methylated β -CD) (adsorption de naphthalène, anthracène, phénols [74], solvants chlorés, huiles [76]). L'HPBCD est plus adaptée pour les lavages des sols contaminés que la RAMEB (possédant pourtant un meilleur effet solubilisant) car elle possède une activité de surface plus faible [67]. La forte adsorption des polluants organiques à la surface et à l'intérieur des pores des particules de sol empêche leur biodégradation. Un traitement à l'HPBCD améliore la dégradation du phénanthrène [71-74] et la déchloration des biphenyl polychlorés (PBCs) [76] tandis que la RAMEB augmente la biodégradabilité des huiles dans les sols contaminés [77]. L'influence de la RAMEB sur les propriétés des sols traités a été étudiée par Jozefaciuk et al. [78].

Les cyclodextrines peuvent, sous certaines conditions, adsorber les *métaux lourds*. La complexation entre la cyclodextrine native et le métal lourd s'effectue généralement à pH élevé ; le traitement doit donc utiliser des cyclodextrines modifiées pour être applicable. La dépollution simultanée des polluants organiques (phénanthrène, anthracène, trichlorobenzène, biphenyl) et métalliques (cadmium, nickel, strontium) a été étudiée par Brusseau et al. [79, 80] sur des solutions de CMCD. Dans ce cas, la complexation simultanée est possible car les deux types de molécules sont complexés à des endroits différents : les métaux lourds à l'extérieur de la cavité par les groupements carboxyles et les composés organiques à l'intérieur de la cavité.

5.2. Cas des eaux contaminées

Pour pouvoir être utilisées en tant que supports adsorbants, les cyclodextrines doivent être rendues insolubles. Deux cas existent : soit elles sont *immobilisées sur des supports solides* (insolubles dans l'eau) : les supports insolubles sont de différentes natures : gel de silice [81-83] ou résines polymères [89-93] essentiellement ; soit elles sont *réticulées en polymères de cyclodextrines* [90-99]. Les supports obtenus sont principalement testés pour l'adsorption de polluants organiques, tels que des dérivés de phénols ou des pesticides.

Plusieurs méthodes permettent de préparer les *supports* de silice à base de cyclodextrines : imprégnation, greffage ou polymérisation. Ces techniques seront détaillées dans le chapitre 4. Les essais de décontamination concernent particulièrement l'extraction de nitrophenols (p-NP par exemple) ou de pesticides (tel que le 2,4-D

(2,4-dichlorophénoxyacétate)). De plus, les résultats ont montré une adsorption sélective du p-NP par les supports de silice et de cyclodextrine [86-88].

La polyfonctionnalité des cyclodextrines leur permet de former en milieu aqueux et en présence d'agents réticulants des réseaux réticulés qui deviennent insolubles dans l'eau. L'incorporation de cyclodextrines dans des réseaux *polymères* et son application à l'adsorption de polluants organiques aromatiques ont fait l'objet de nombreuses études [90-99]. Par exemple, des réseaux insolubles sont obtenus par réticulation de l'épichlorhydrine avec les cyclodextrines. Dans ce cas, on obtient un mélange de chaînes d'épichlorhydrine réticulées entre elles et de chaînes réticulées épichlorhydrine/cyclodextrine. Le polymère insoluble présente d'importantes affinités vis-à-vis des dérivés substitués de benzène [90].

Par polymérisation radicalaire, des copolymères de β -cyclodextrine et de méthacrylate à taux variables en β -CD ont également été préparés en milieu aqueux. L'adsorption d'un composé modèle, l'acide 4-*tert*-butyl benzoïque, a mis en évidence l'accessibilité des cyclodextrines et les capacités d'inclusion de molécules aromatiques de ces polymères insolubles [91].

Les cyclodextrines ont également été incorporées dans des matrices à base de polyéthylène imine (adsorption de benzène, toluène et xylène) [95], polypropylène (adsorption de 2-naphtol, 4-nitrophénol, pentachlorophénol) [97-99] ou polyester (adsorption de métaux lourds) [100, 101]. L'efficacité de ces matériaux a été démontrée.

Références bibliographiques

- [1] A. Villiers, *Compt. Rend.* (1891), **112**, 536.
- [2] F. Schardinger, *Z. Unters. Nahr. u. Genussm.* (1903), **6**, 865.
- [3] F. Schardinger, *Wien. Klin. Wochenschr.* (1904), **17**, 207.
- [4] F. Schardinger, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenk. Abt. 2* (1905), **14**, 772.
- [5] F. Schardinger, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenk. Abt. 2* (1911), **29**, 188.
- [6] H. Pringsheim, *Chemistry of the Saccharides*, McGraw-Hill, New York (1932).
- [7] H. Pringsheim, *A Comprehensive Survey of Starch Chemistry*, Walton R. P., Ed., Chemical Catalogue Co., Inc., New York (1928).
- [8] K. Freudenberg, W. Rapp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1936), **69**, 2041.
- [9] K. Freudenberg, H. Boppel, H. Meyer-Delius, *Naturwissenschaften* (1938), **26**, 123.
- [10] K. Freudenberg, M. Meyer-Delius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1938), **71**, 1596.
- [11] K. Freudenberg, G. Blomquist, L. Ewald, K. Soff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1936), **69**, 1258.
- [12] K. Freudenberg, F. Cramer, *Z. Naturforsch* (1948), **3b**, 464.
- [13] D. French, *Adv. Carbohydr. Chem.* (1957), **12**, 189.
- [14] F. Cramer, *Einschlussverbindungen (Inclusion Compounds)*; Springer-Verlag, Berlin (1954).
- [15] K. Freudenberg, F. Cramer, H. Plieninger, Ger. Patent 895,769 (1953).
- [16] L. Szent: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; J.Szejtli, Ed. Pergamon, Oxford (1996), Vol 3, p 243.
- [17] H. Dodziuk: *Cyclodextrins and Their Complexes*; Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [18] K. Takahashi, K. Hattori, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* (1984), **25**, 3331.
- [19] K. Takeo, K. Uemura, H. Mitoh, *J. Carbohydr. Chem.* (1988), **7**, 293.
- [20] K. Takeo, H. Mitoh, K. Uemura, *Carbohydr. Res.* (1989), **187**, 203.
- [21] Z. Chen, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *Tetrahedron Lett.* (1996), **37**, 6831.
- [22] L. D. Melton, K.N. Slessor, *Carbohydr. Res.* (1971), **18**, 29.
- [23] Y. Liu, Y.M. Zhang, A.D. Qi, R.T. Chen, K. Yamamoto, T. Wada, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* (1997), **62**, 1826.
- [24] N. Zhong, H.S. Byun, R. Bittman, *Tetrahedron Lett.* (1998), **39**, 2919.
- [25] F. Djedaini-Pilard, M. Gosnat, S. Steinbruckner, J.P. Dalbiez, G. Crini, B. Perly, A. Gadelle, *Proceedings of the 9th Int. Symp. On Cyclodextrins*, Santiago de Compostella (1999).

- [26] B. Brady, N. Lynam, T. O'Sullivan, C. Ahern, R. Darcy, *Org. Syn. Coll.* (2004), **10**, 686.
- [27] C. Péan, « Synthèse, analyse conformationnelle et évaluation des propriétés biologiques de vecteurs à base de cyclodextrine portant une antenne peptidique », Thèse Paris XI (1999).
- [28] M.J. Cornwell, J.B. Huff, C. Bienarz, *Tetrahedron Lett.* (1995) **36**, 8371.
- [29] V. Jimenez, J. Belmar, J.B. Alderete, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2003), **47**, 71.
- [30] J.L. Jimenez-Blanco, J.M. Garcia Fernandez, A. Gadelle, J. Defhaye, *Carbohydr. Res.* (1997), **303**, 367.
- [31] R. Huq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 4512.
- [32] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 6452.
- [33] C. Liu, J. Wang, J. Economy, *Macromolecular Rapid Communications* (2004), **25**, 863.
- [34] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Org. Chem.* (2004), **69**, 2213.
- [35] L. Trichard, D. Duchêne, A. Bochot: *Cyclodextrin and Their Complexes*; Ed. H. Dodziuk, Wiley-VCH, Weinheim, (2006), p 423.
- [36] J.C. Daniel, C. Pichot: *Les Latex Synthétiques. Elaboration, Propriétés, Applications*; Ed. Tec&Doc, ISBN 2-7430-0741-9 (2006).
- [37] D.H. Everett, L.K. Koopal: *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II - Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I*, IUPAC (1972).
- [38] K. Shimada, K. Kawano, J. Ihsii, T. Nakamura, *J. Food Sci.* (1992), **57**, 655.
- [39] N. Jager-Lezer, I. Terrisse, F. Bruneau, S. Tokgoz, L. Ferreira, D. Clause, M. Seiller, J.L. Grossiard, *J. Control. Release* (1997), **45**, 1.
- [40] A. Monza da Silveira, G. Ponchel, F. Puisieux, D. Duchêne, *Pharm. Res.* (1998), **15**, 1051.
- [41] R. De Lisi, G. Lazzara, S. Milioto, N. Muratore, *J. Phys. Chem. B* (2003), **107**, 13150.
- [42] H.J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (1999), **33**, 233.
- [43] R. Guo, X.J. Zhu, X. Guo, *Colloid Polym. Sci.* (2003), **281**, 876.
- [44] V.K. Smith, T.T. Ndou, I.M. Warner, *Appl. Spectroscop.* (1992), **46**, 659.
- [45] I. Topchieva, K. Karezin, *J. Colloid Interface Sci.* (1999), **213**, 29.
- [46] A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, E.F.G. Azevedo, M. da G. Miguel, H.D. Burrows, *J. Mol. Liq.* (2003), **102**, 285.

- [47] E. Fenyvesi, L. Szente, N.R. Russell, M. McNamara : *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Eds. J. Szejtli, T. Osa, Pergamon, Oxford, (1996).
- [48] A.B. Dorrego, L. Garcia-Rio, P. Herves, J.R. Leis, J.C. Mejuto, J. Perez-Juste, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000), **39(16)**, 2945.
- [49] C. Amiel, C. Galant, L. Auvray, *Prog. Colloid & Polym. Sci.* (2004), **126**, 44.
- [50] C. Galant, V. Wintgens, C. Amiel, L. Auvray, *Macromolecules* (2005), **38(12)**, 5243.
- [51] K.J. Sasaki, S.D. Christian, E.E. Tucker, *Fluid Phase Equilib.* (1989), **49**, 281.
- [52] S. Polarz, B. Smarsly, L. Bronstein, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2001), **40**, 4417.
- [53] B.H. Han, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* (2003), **13**, 1793.
- [54] B.H. Han, M. Antonietti, *Chem. Mater.* (2002), **14**, 3477.
- [55] J.Y. Zheng, J.B. Pang, K.Y. Qiu, Y. Wei, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2002), **24**, 81.
- [56] T. Ogoshi, Y. Chujo, *Macromolecules* (2003), **36**, 654.
- [57] Z. Nan, X. Xue, W. Hou, X. Yan, S. Han, *J. Solid State Chem.* (2007), **180**, 780.
- [58] J. Szejtli: *Minutes, 6th International Symposium on Cyclodextrins*, Ed. A.R Hedges, Santé, Paris (1992).
- [59] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1977), **50**, 1416.
- [60] R.J. Bergeron, M.A. Channing, G.J. Gibeily, D.M. Pillor, *J. Am. Chem. Soc.* (1977), **99**, 5146.
- [61] W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1980), **92**, 344.
- [62] A.S. Wang, Y. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1994), **67**, 2917.
- [63] K. Fujimura, T. Ueda, M. Kitagawa, H. Takayanagi, T. Ando, *Anal. Chem.* (1986), **58**, 2668.
- [64] G.L. Bertrand, J.R. Faulkner, S.M. Han, D.W. Armstrong, *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 6863.
- [65] M. Kamiya, S. Mitsuhashi, M. Makino, H. Yoshioka, *J. Phys. Chem.* (1996), **96**, 95.
- [66] T.B. Boving, X. Wang, M.L. Brusseau, *Environ. Sci. Technol.* (1999), **33**, 764.
- [67] J.E. McCray, T.B. Boving, M.L. Brusseau, *Ground Water Monit. Rem.* (2000), **20**, 94.
- [68] M.L. Brusseau, X. Wang, Q. Hu, *Environ. Sci. Technol.* (1994), **28**, 952.
- [69] E. Fenyvesi, J. Szeman, J. Szejtli, *J. Inclusion Phenom. Recognit. Chem.* (1996), **25**, 229.
- [70] V. Chatain, K. Hanna, C. de Brauer, R. Bayard, P. Germain, *Chemosphere* (2004), **57**, 197.
- [71] T. Badr, K. Hanna, C. de Brauer, *J. Hazard. Mater.* (2004), **B112**, 215.

- [72] K. Hanna, « Étude de faisabilité de l'utilisation de molécules « cage » dans la dépollution des sols : solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines », Thèse INSA Lyon, N° d'ordre 04-ISAL-0070 (2004).
- [73] S.O. Ko, M. A. Schlautman, E.R. Carraway, *Environ. Sci. Technol.* (1999), **33**, 2765
- [74] X. Wang, M. L. Brusseau, *Environ. Sci. Technol.* (1993), **27**, 2821.
- [75] E. Fenyvesi, J. Szeman, J. Szejtli, *Proceedings of the 8th International Symposium on Cyclodextrins*, Ed. J. Szejtli, L. Szenté, Kluwer Academic Publishers (1996), p 605.
- [76] F. Fava, F. Grassi, *Biotechnol. Tech.* (1996), **10(4)**, 291.
- [77] K. Gruiz, E. Fenyvesi, E. Kriston, M. Molnar, B. Horvath, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* (1996), **25**, 233.
- [78] G. Jozefaciuk, A. Muranyi, E. Fenyvesi, *Environ. Sci. Technol.* (2003), **37**, 3012.
- [79] X. Wang, M.L. Brusseau, *Environ. Sci. Technol.* (1995), **29**, 2632.
- [80] M.L. Brusseau, X. Wang, W. Wang, *Environ. Sci. Technol.* (1997), **31**, 1087.
- [81] T.N.T. Phan, M. Bacquet, J. Laureyns, M. Morcellet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999), **1(22)**, 5189.
- [82] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2000), **38**, 345.
- [83] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *React. Func. Polym.* (2002), **52**, 117.
- [84] T.N.T. Phan, « Supports à base de silice et de dérivés de β -cyclodextrine : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agents de dépollution », Thèse USTL, N° d'ordre 2726 (2000).
- [85] A. Ponchel, S. Abramson, J. Quartararo, D. Bormann, Y. Barbaux, E. Monflier, *Microporous Mesoporous Mater.* (2004), **75**, 261.
- [86] Y. Fan, Y.Q. Feng, S.L. Da, P.Y. Feng, *Anal. Sci.* (2003), **19**, 709.
- [87] Y. Fan, Y.Q. Feng, S.L. Da, *Anal. Chim. Acta* (2003), **484**, 145.
- [88] H. Faraji, *J. Chromatogr. A* (2005), **1087**, 283.
- [89] G. Crini, M. Morcellet, *J. Chromatogr. Sci.* (1996), **34**, 485.
- [90] G. Crini, S. Bertini, G. Torri, A. Naggi, D. Sforzini, C. Vecchi, L. Janus, Y. Lekchiri, M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998), **68**, 1973.
- [91] L. Janus, G. Crini, V. El-Rezzi, M. Morcellet, A. Cambiaghi, G. Torri, A. Naggi, C. Vecchi, *React. Func. Polym.* (1999), **42**, 173.
- [92] G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* (2005), **30**, 38.
- [93] M. Arkas, R. Allabashi, D. Tsiourvas, E.M. Mattausch, R. Perfler, *Environ. Sci. Technol.* (2006), **40**, 2771.
- [94] N. Thuaud, B. Seville, A. Deratani, G. Lelievre, *J. Chromatogr. A* (1991), **555**, 53.

-
- [95] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, B. Seville, *Eur. Polym. J.* (1997), **33**, 49.
- [96] G. Crini, L. Janus, M. Morcellet, G. Torri, N. Morin, *J. Appl. Polym. Sci.* (1999), **73**, 2903.
- [97] P. Le Thuaut, B. Martel, G. Crini, U. Maschke, X. Coqueret, M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000), **77**, 2118.
- [98] B. Martel, P. Le Thuaut, G. Crini, M. Morcellet, A. Naggi, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000), **78**, 2166.
- [99] B. Martel, P. Le Thuaut, S. Bertini, G. Crini, M. Bacquet, G. Torri, M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.* (2002), **85**, 1771.
- [100] B. Martel, M. Morcellet, D. Ruffin, L. Ducoroy, M. Weltrowski, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2002), **44**, 439.
- [101] L. Ducoroy, « Modification de fibres de polyester pour l'obtention de textiles échangeurs d'ions. Application à la dépollution métallique des eaux », Thèse USTL (2006).

CHAPITRE 4

MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANOSILICÉS

Chapitre 4 : Matériaux hybrides organosilicés

Les silices fonctionnalisées le plus souvent poreuses trouvent des applications dans de nombreux domaines, par exemple la chromatographie liquide haute performance ou la décontamination des eaux usées (peu développée industriellement). La voie classique consiste à introduire, par post-modification organique d'une silice déjà formée, des organoalkoxysilanes ou des fractions organiques (polymère, cyclodextrine...). Plus récemment, des matériaux formés directement à partir de précurseurs organosilicés aboutissant à des structures réticulées hybride silice/organique très diversifiées ont été développés. Ces matériaux sont utilisés dans des applications identiques mais également dans le domaine de la nanotechnologie (applications optiques, électroniques...).

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les différents types d'organoalkoxysilanes existants et les silices fonctionnalisées par ces organoalkoxysilanes. Ensuite, les matériaux hybrides fonctionnels organique/inorganique silicés, et en particulier ceux incorporant des cyclodextrines, seront détaillés ainsi que leurs voies de synthèse. Enfin l'application des matériaux hybrides mésoporeux pour la dépollution sera présentée.

1. Les organoalkoxysilanes

Les organoalkoxysilanes sont des silanes comportant des groupements organiques de formule générale $(Y)_x-Si-(OR)_y$ (avec $x + y = 4$) où **R** est un groupe alkoxy tels que méthoxy, éthoxy ou acétoxy et **Y** un groupe organofonctionnel tels qu'un groupement amine, époxy ou méthacryloxy.

1.1. Les différents types d'organoalkoxysilanes

Dans cette étude, nous nous limiterons aux organoalkoxysilanes de structure $Y-Si-(OR)_3$. La partie **R** hydrolysable permet la compatibilisation avec la silice ou toute autre surface, tandis que la partie **Y** réactionnelle sera utile pour toute réaction ultérieure.

Le tableau 14-1 regroupe les structures des principaux organoalkoxysilanes commercialisés.

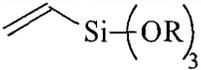
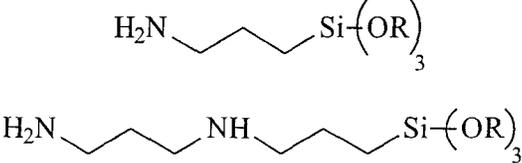
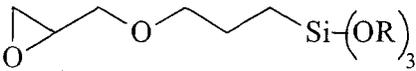
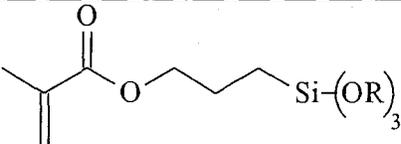
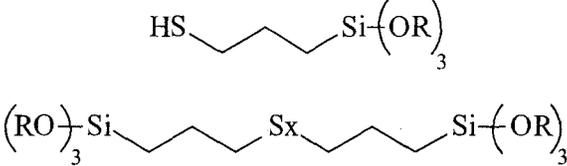
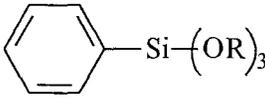
Nom	Structure	Principales applications
vinylsilane		agent réticulant dans les polyéthylènes
aminosilane		agent dispersant et de couplage (renforts, fibres de verre, résines époxy et phénoliques)
époxyxilane		agent de couplage dans les résines phénoliques, époxy, polyester et polyuréthane
méthacryloxysilane		agent de couplage dans les résines polyacrylate, polyester
mercaptosilane		agent dispersant et de couplage dans les élastomères vulcanisés
phénylsilane		additif

Tableau I4-1 : Noms, structures et applications des principaux organoalkoxysilanes de type Y-Si-(OR)₃

La réactivité du groupement hydrolysable -(OR) peut être ajustée par la nature de R. Par exemple, les groupes méthoxy sont plus réactifs que les groupes éthyloxy.

Les parties organiques Y des silanes peuvent réagir avec de nombreux produits chimiques incluant les polymères via des réactions de chimie organique classique. Pour une application donnée, la sélection d'un silane dépend de l'association du groupe Y avec le polymère et de la structure chimique et la réactivité du polymère.

Les *vinylsilanes* sont utilisés pour la réticulation par un mécanisme radicalaire de polymères tels que les polyéthylènes (figures I4-1a et I4-1b) et les copolymères d'éthylène requérant un mécanisme radicalaire.

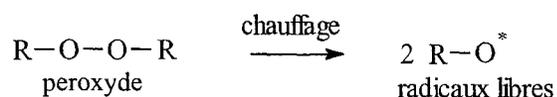
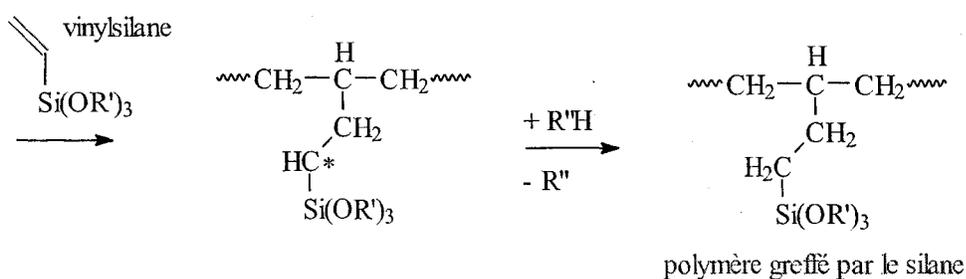
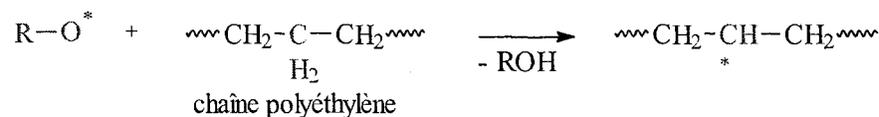
Formation du radical :**Greffage :**

Figure I4-1a : Amorçage par un peroxyde organique puis greffage du vinylsilane sur la chaîne polyéthylène

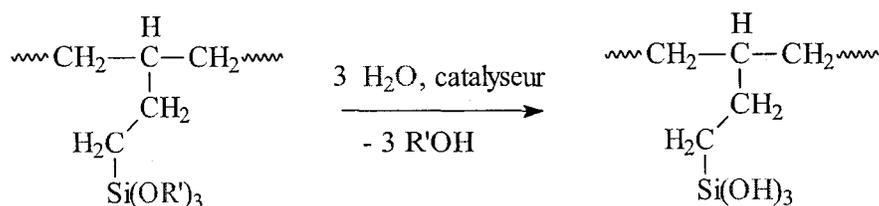
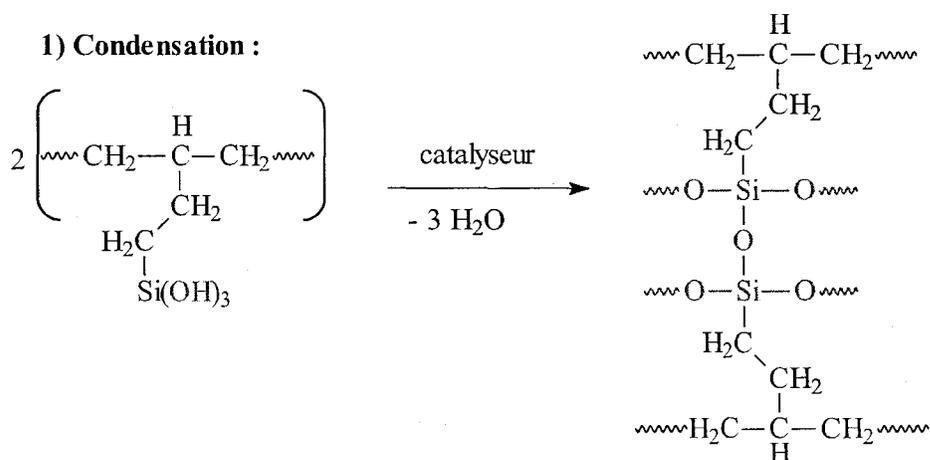
1) Hydrolyse :**1) Condensation :**

Figure I4-1b : Mécanisme de réticulation des chaînes polyéthylène par formation des liaisons -Si-O-Si-

Les *aminosilanes* sont utilisés dans de nombreux pré-traitements de renforts et de fibres de verre. Ils peuvent également être greffés à des matrices polymère époxy (figure I4-2) ou phénoliques.

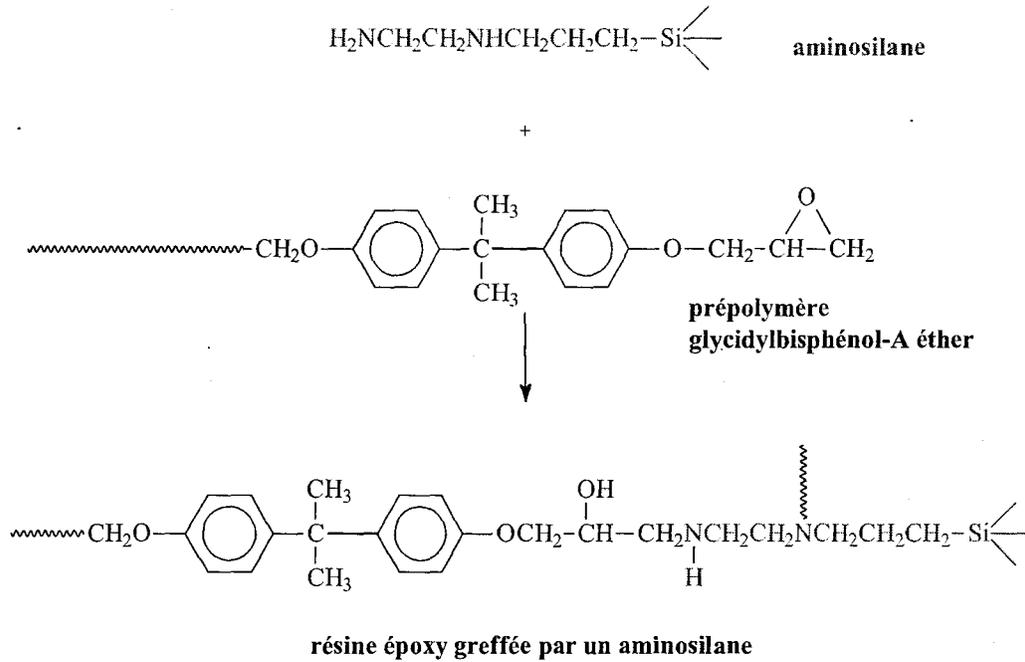


Figure I4-2 : Greffage d'un aminosilane sur une matrice polymère époxy

Les *époxyxilanes* sont utilisés en tant qu'agents de couplage dans les résines phénoliques (figure I4-3), époxy, polyester, polyuréthane.

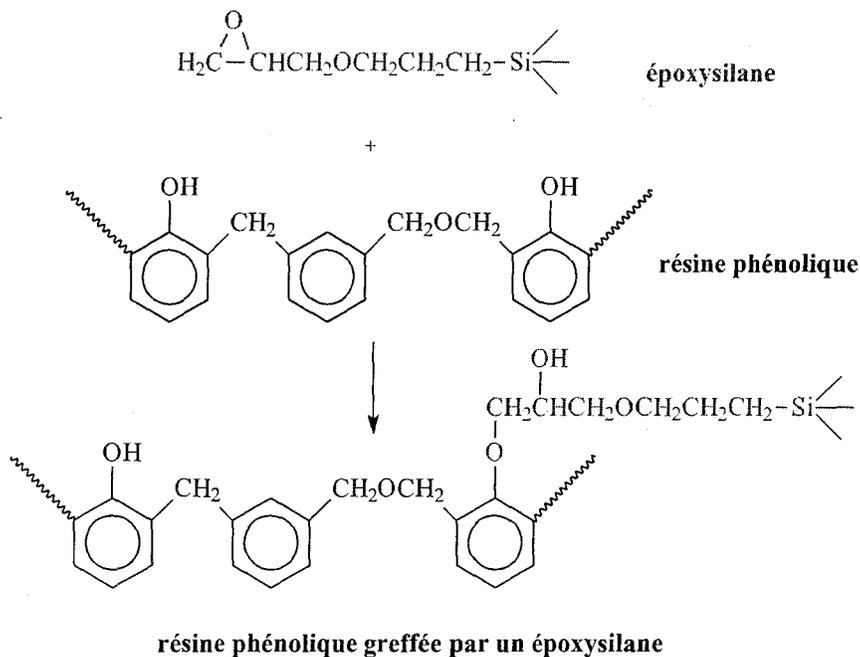


Figure I4-3 : Greffage d'un époxyxilane sur une résine phénolique

Les *méthacryloxysilanes* sont employés pour fonctionnaliser des polymères tels que les polyacrylates et les polyesters via un processus radicalaire (greffage) ou par copolymérisation et pour modifier des surfaces.

Les *mercaptosilanes* sont particulièrement utiles dans les élastomères vulcanisés et chargés en oxydes métalliques, telle que la silice par exemple (figure I4-4).

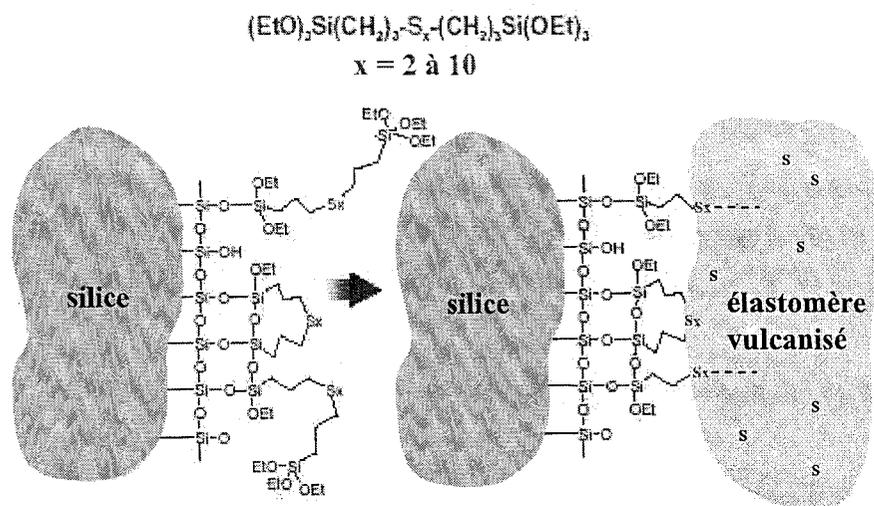


Figure I4-4 : Schématisation du couplage silice/élastomère sulfurisé à l'aide d'un mercaptosilane [1]

Le mercaptosilane est généralement ajouté *in situ* au cours de la synthèse du matériau pour traiter le renfort de silice et renforcer l'interface silice/élastomère. Il réagit à la fois avec la surface du renfort et la matrice élastomère.

Les *phénylsilanes* n'ont pas de groupement Y réactif, ils sont donc plutôt utilisés en tant qu'additif hydrophobe avec d'autres agents de couplage silanes ou comme additif thermiquement stable.

1.2. Application en tant qu'agent de couplage - Traitements de surface

La modification de surface par des silanes est un procédé largement étudié et très répandu [2, 3]. Cette propriété a été découverte au début des années 1940. Les agents de couplage organoalkoxysilanes sont utilisés pour améliorer le lien entre la silice et les composés organiques [4]. La modification de surface par des silanes se fait de manière préférentielle sur des surfaces à base de silice (par exemple sur phase chromatographique de silice). La figure I4-5 présente le mécanisme d'accrochage du silane sur la surface inorganique.

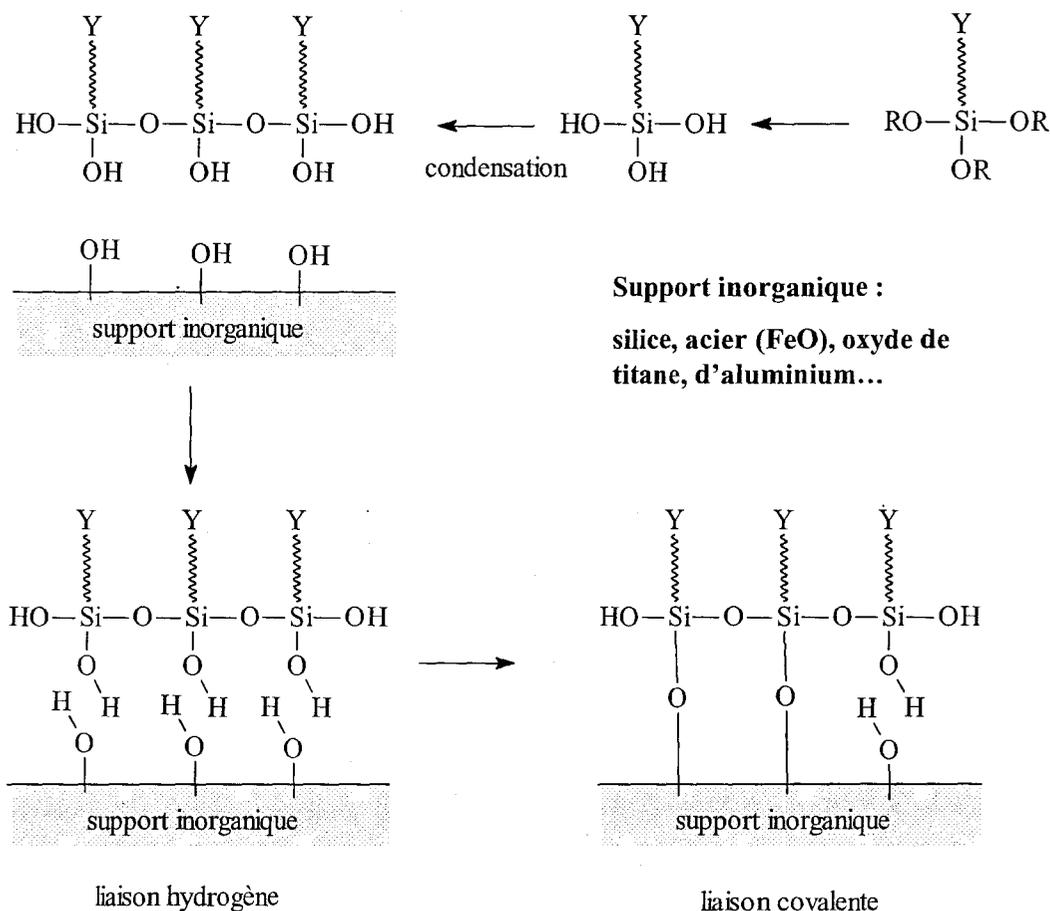


Figure I4-5 : Mécanisme d'accrochage des organoalkoxysilanes sur une surface inorganique

Généralement, en présence d'eau, les silanes s'hydrolysent et forment des silanols hautement réactifs. Ensuite ces silanols se condensent, formant à la fois des structures oligomériques et de faibles liaisons hydrogène à la surface des matériaux inorganiques. Finalement, le séchage de ces matériaux organiques conduit à une condensation plus avancée et une déshydratation entre le silane et la surface. Ce procédé produit des liaisons covalentes multiples, stables et fortes avec la surface.

Dans le domaine des *composites*, l'introduction de l'agent de couplage organosilane permet d'améliorer la liaison entre les fibres (de verre ou polymériques) ou particules inorganiques et la matrice polymère organique, par exemple un composite verre/époxy (figure I4-2). Les groupes hydroxyles métalliques sur la surface des particules inorganiques sont généralement très hydrophobes et très incompatibles avec les polymères organiques. Les silanes sont une manière naturelle de traiter la surface du minéral pour le rendre plus compatible et dispersible dans le polymère, ou même en transformant la charge minérale en additif renforçant. Ceci résulte en une plus grande force du composite et une plus longue

durée de vie. Les applications de ces matériaux comportant des agents de couplage silanes sont nombreuses, par exemple la fabrication de pneus ou de semelles à base d'élastomères renforcés par de la silice ou de l'argile. La technologie silice/silane permet la production de pneus hautes performances. Une plus faible résistance au roulement résulte en une meilleure économie de carburant et un impact moins important sur l'environnement. Les silanes sont utilisés dans le traitement du verre (fibres, billes...) dans des domaines généraux tels que l'automobile, le sport et la construction, mais également dans les domaines de haute performance, dans les circuits imprimés et les composites dans l'aéronautique. Les matériaux en verre traités avec des agents de couplage silanes peuvent être utilisés dans n'importe quel système polymère.

De même, dans le cas d'une matrice *élastomère*, la silice est difficile à disperser et est connue pour avoir une faible compatibilité avec les élastomères (contrairement au carbone, qui peut être incorporé facilement et de manière homogène aux élastomères). L'agent de couplage silane permet de fournir une liaison stable entre les deux surfaces (figure I4-4).

Dans le cas de la modification de *surfaces métalliques*, les silanes peuvent être introduits en tant que « primers » (fournisseur de site d'ancrage) dans un système bicouche époxy/acier par exemple [5]. Ce traitement de surface permet la suppression de la corrosion de l'acier à température élevée et en conditions humides, grâce à la formation de liaisons Si-O-Si et Fe-O-Si à la surface de l'acier. Ces liaisons sont résistantes à la diffusion de l'eau et thermiquement stables à température élevée.

1.3. Application en tant qu'agent de réticulation

Pour les applications hautes performances du polyéthylène en particulier, requérant une température élevée, une résistance chimique, au fluage et à l'abrasion, la réticulation est nécessaire. De toutes les technologies de réticulation, l'utilisation des silanes est celle qui présente la plus grande flexibilité de transformation (en fournissant la possibilité de déclencher la réticulation après extrusion) et une performance mécanique élevée. À l'opposé des autres procédés, la technologie de réticulation par les silanes, en particulier les vinylsilanes et méthacryloxysilanes, est facile à implanter et ne requiert pas d'équipement particulier.

Le mécanisme de réticulation en deux étapes a été présenté dans le paragraphe 1.1. sur les figures I4-1a et I41b. La réticulation du polyéthylène est réalisée par greffage d'un groupe

trialkoxysilyl sur la chaîne polymère. Ensuite, la combinaison d'un catalyseur à base d'étain et de l'humidité cause la réaction des groupes alkoxy-silyl entre eux pour former une réticulation entre les chaînes polymériques.

1.4. Application en tant qu'agent dispersant

Les agents dispersants sont utilisés pour faciliter et stabiliser la dispersion de matériaux solides tels que des charges minérales ou des pigments dans une matrice polymère ou une résine liquide. La compatibilité avec la matrice polymère peut ainsi être augmentée grâce à des interactions spécifiques ou des réactions chimiques entre le polymère et les groupes organofonctionnels des silanes précédemment décrits, ces groupes fonctionnels étant choisis de façon à être réactifs avec le polymère.

Le traitement crée une couche protectrice prévenant la ré-agglomération possible des particules et donc améliore la dispersion. La figure I4-6 représente cette couche protectrice.

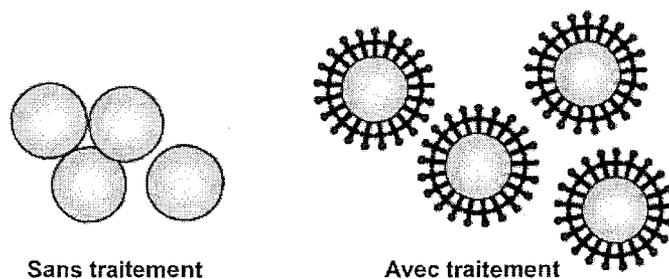


Figure I4-6 : Représentation de la couche protectrice générée par le silane

Utiliser des agents de couplage silanes tels que les phénylsilanes conduit à une augmentation significative de la dispersion des charges et des pigments dans la matrice. Cette amélioration résulte du déplacement ou de la modification de la couche d'humidité, diminuant le regroupement des particules et améliorant la mouillabilité par le polymère. L'amélioration de la dispersion résulte souvent en une diminution de l'occlusion d'air, conduisant à moins de vides, et une viscosité réduite.

2. Matériaux organosilicés

2.1. Introduction

Cette partie présente les différents types de matériaux organosilicés de la littérature. Les matériaux préparés à partir d'organoalkoxysilanes (silices fonctionnalisées) sont peu riches en partie organique. Les matériaux hybrides diffèrent par le fait qu'ils sont constitués d'un

mélange de deux matrices : à base de silice et organique, la fraction organique est ainsi plus importante que dans les silices organomodifiées.

Selon le type de liaison chimique entre les fractions organiques et inorganiques, les matériaux organique/inorganique peuvent être classés dans deux groupes :

- classe I : l'un des composants (organique ou inorganique) est inclus dans un réseau formé par l'autre composant. Dans ce cas il s'agit de liaisons faibles, de type Van der Waals, hydrogène ou électrostatiques, on parle généralement de « composites »
- classe II : les composants organique et inorganique sont liés chimiquement par liaison covalente ou ionique, le terme « hybride » est alors préféré.

Cependant, la frontière entre ces deux classes est faible, car de nombreux matériaux organique/inorganique présentent des caractéristiques des deux classes. Dans cette partie, nous utiliserons le terme « hybride » pour l'ensemble des matériaux organique/inorganique (souvent mésoporeux) à base de matrice organique et de silice.

Les matériaux hybrides « organique/inorganique » représentent actuellement un grand potentiel de recherche car ils permettent d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et certaines propriétés d'un polymère ou d'une molécule organique. Cette symbiose entre deux domaines différents peut aussi amener à des propriétés nouvelles. Les applications de ces matériaux « nouveaux » couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, les biomatériaux...

Deux voies pour obtenir des silices fonctionnalisées par des organoalkoxysilanes sont possibles : soit la silice est synthétisée au cours de la première étape puis on greffe les fonctions voulues sur cette silice dans une seconde étape (*greffage*), soit les silanes organofonctionnels sont directement utilisés comme précurseurs et l'on obtient immédiatement la silice fonctionnalisée (*co-condensation directe*).

Une autre méthode, non présentée dans ce chapitre, consiste à former des silices mésostructurées hybrides par « spray-drying » et fait l'objet de nombreuses études dans la littérature [6-9].

2.2. Greffage d'organoalkoxysilanes

La silanisation réalisée après la synthèse de gel de silice est un procédé très répandu [10-17]. Il consiste à mettre en contact le gel de silice déjà formé avec une solution d'organoalkoxysilanes hydrolysés.

Le gel de silice peut subir un pré-traitement thermique, permettant de faire varier le degré d'hydratation de la surface [10, 11]. À 673K, la surface est complètement déshydratée. Puis il est mis en contact pendant une durée déterminée avec une solution d'organoalkoxysilane. Le processus est le suivant : les molécules d'organoalkoxysilane sont physisorbées à la surface du gel de silice par liaisons hydrogène de la fraction organique aux groupements hydroxyles de la surface. L'eau contenue dans le solvant influence la modification de la structure, impliquant la polymérisation des molécules de silanes et la formation de liaisons siloxanes et résultant en une couche irrégulière du revêtement. Enfin, le substrat est filtré et traité thermiquement pour stabiliser le revêtement. Dans cette étape sont formées la plupart des liaisons chimiques avec la surface.

En absence d'eau, des liaisons siloxanes peuvent cependant être formées lorsque l'organoalkoxysilane utilisé possède des fonctions amines. La fonction amine est rapidement adsorbée par liaison hydrogène avec un groupe OH de la surface de la silice. Après désorption, le groupe amine peut catalyser la condensation de la fraction Si-(OR)₃ de l'aminosilane avec le silanol de la surface (figure I4-7). Les aminosilanes sont plus réactifs que les autres organoalkoxysilanes.

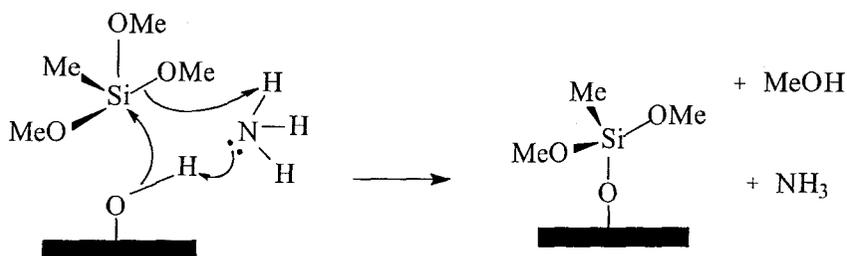


Figure I4-7 : Mécanisme de silanisation de la surface de silice, catalysée par les fonctions amines

De la même façon, le greffage post-synthèse de *silices mésostructurées* (décrites dans le chapitre 2) préalablement préparées est également une méthode couramment utilisée [12-18]. La figure I4-8 schématise ce greffage. Les groupements organiques sont greffés sur la surface des mésopores par des réactions de silylation entre les silanols de la surface et les molécules organosilanes.

Les matériaux ainsi obtenus présentent un meilleur taux de greffage que les silices microporeuses greffées traditionnellement, avec une surface spécifique plus importante et une plus grande distribution de tailles de pores. De plus, le greffage permet de conserver la mésostructure de la silice initiale.

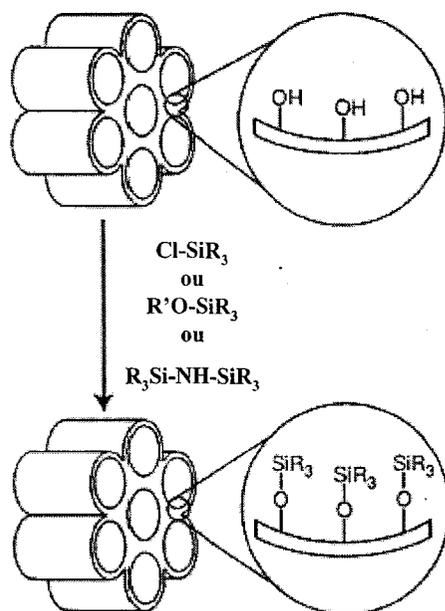


Figure I4-8 : Fonctionnalisation d'une silice mésoporeuse MCM-41 par greffage d'organoalkoxysilanes sur la silice déjà formée [18]

Cependant, ils possèdent quelques *inconvénients*. Les conditions de greffage induisent un faible contrôle sur la charge de la silice. Le greffage chimique des fonctions organiques dépend de la quantité de fonctions hydroxyles à la surface des pores. Ainsi, il est possible que la surface des pores soit recouverte de silanols résiduels et de groupements fonctionnels greffés [17]. Autre inconvénient, si les organoalkoxysilanes réagissent préférentiellement avec les silanols situés à l'ouverture des mésopores (cas des mésopores cylindriques) au début du processus de greffage, la diffusion des autres molécules d'organoalkoxysilanes vers l'intérieur des mésopores peut être empêchée, ce qui mène à une répartition non homogène des groupes organiques à l'intérieur des mésopores. Dans des cas extrêmes, c'est-à-dire lors du greffage de groupes organiques très encombrants, cela peut conduire à un blocage des pores.

2.3. Co-condensation directe à partir d'organoalkoxysilanes

Cette méthode est basée sur le procédé sol-gel décrit dans le chapitre 1 et consiste à utiliser directement les organoalkoxysilanes comme précurseurs de silice.

La réaction de condensation se déroule généralement à température ambiante, en présence d'eau. Cependant, les organoalkoxysilanes sont insolubles dans l'eau, ainsi un co-solvant est ajouté à la solution afin d'éviter une séparation de phase. L'alcool est un solvant de choix pour l'hydrolyse des silanes [19]. Non seulement il joue le rôle de solvant, mais il

prend également part à l'alcoolyse ou l'hydrolyse au cours du procédé sol-gel. De ce fait, en diminuant le rapport eau/silane, l'alcool agit sur la cinétique de formation et croissance des particules. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) est généralement utilisé comme co-précurseur de silice, en raison de la cinétique de condensation plutôt lente des organoalkoxysilanes.

L'avantage de cette synthèse en une étape est principalement la possibilité (théorique) d'obtenir des matériaux à proportions très variées en groupes organiques. En effet, le rapport précurseur de silice non fonctionnel/organoalkoxysilane peut prendre de nombreuses valeurs.

La synthèse directe de *silices mésoporeuses* fonctionnalisées s'effectue selon le même principe. La co-condensation simultanée de l'organoalkoxysilane avec le co-précurseur de silice est réalisée en présence d'un agent tensioactif, comme schématisé sur la figure I4-9.

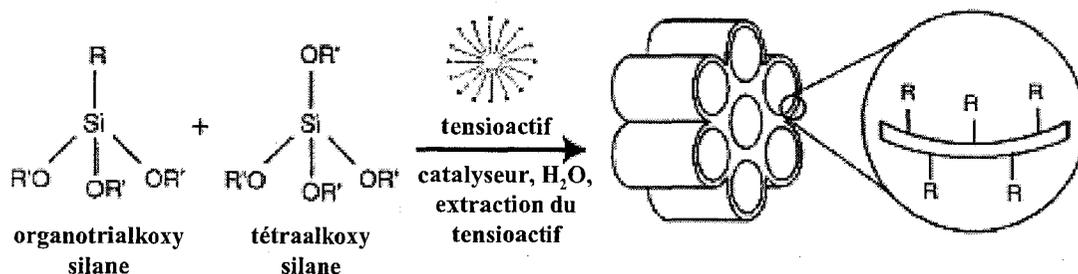


Figure I4-9 : Préparation d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée par co-condensation directe d'un organoalkoxysilane et d'un tétraalkoxysilane [18]

Un nombre important de silices mésoporeuses organomodifiées, dans lesquelles le groupe fonctionnel est probablement mieux intégré qu'avec la méthode de greffage, peut être obtenu par cette méthode. Des dérivés fonctionnalisés des matériaux mésoporeux présentés dans le chapitre 2, par exemple MCM-41 [20-22], HMS [23-25] et MSU-X [26, 27], ont ainsi été préparés. Le tableau I4-2 présente une liste non exhaustive des matériaux de la littérature préparés par co-condensation directe.

Groupe fonctionnel	Tensioactif	Classe	Nb de fonctions (mmol/g)	$S_{spé}$ (m ² /g)	r_p (nm)	Auteur, année
3-mercaptopropyl-	CTAB	MCM-41	4,7	790	0,7	Stein, 1998 [28]
	CTAB	MCM-41	(nc)	(nc)	(nc)	Mann, 1997 [21]
	<i>n</i> -dodécylamine	HMS	1,8	940	(nc)	Jacobs, 1999 [29]
	<i>n</i> -octylamine	HMS	(nc)	1060-1220	1,5-1,7	Mercier, 2000 [24]
	Triton X-100	MSU-2	0,9-2,3	740-1140	1,4-2,1	Mercier, 2000 [25]
			0,4-1,1	760-1180	1,4	Mercier, 1998 [26]
Tergitol 15-S-12	MSU-1	0,4-0,9	860-950	1,1-1,3	Mercier, 1998 [26]	
3-chloropropyl-	<i>n</i> -dodécylamine	HMS	1,1	1600	1,8	Macquarrie, 1999 [30]
phényl-	CTAB	MCM-41	(nc)	880	1	Mann, 1998 [31]
		SBA-3	(nc)	490-1010	0,6-0,8	Babonneau, 1999 [32]
	CTAC	MCM-41	(nc)	760-990	(nc)	Slade, 1998 [33]
		MCM-48	(nc)	1220	1,8	Mann, 1999 [34]
	<i>n</i> -octylamine	HMS	(nc)	970-1770	1,3-1,7	Mercier, 2000 [24]
2-diphénylphosphinoéthyl-	CTAB	(nc)	(nc)	990	1,2	Lu, 2005 [35]
	P123	(nc)	(nc)	500-640	3,0-3,6	
	F127	(nc)	(nc)	550	3,6	
	Brij 58	(nc)	(nc)	640	1,6	
méthyl-, éthyl-, <i>n</i> -octyl-	CTAB	SBA-3	(nc)	(nc)	(nc)	Babonneau, 1999 [32]
<i>n</i> -propyl, <i>n</i> -butyl-, <i>n</i> -octyl-	<i>n</i> -octylamine	HMS	(nc)	380-1160	1,6-1,9	Mercier, 2000 [24]
3-aminopropyl-	<i>n</i> -dodécylamine	HMS	1,1-3,0	700-750	1,8-1,9	Macquarrie, 1999 [30]
			(nc)	(nc)	(nc)	Mann, 1997 [21]
			1,7	720	(nc)	Lin, 2003 [36]
	CTAB	MCM-41	0,5-2,0	660-940	1,3-1,6	Tatsumi, 2004 [38]
			1,7-2,7	230-660	1,6-2,0	Tatsumi, 2006 [39]
	SDS	MCM-41	3,6	270	1,6	Tatsumi, 2003 [37]

Tableau I4-2 : Classification par fonctionnalité des matériaux mésoporeux fonctionnalisés par co-condensation directe (données de la littérature) et quelques caractéristiques. (nc) : non communiqué, $S_{spé}$ = surface spécifique, r_p = rayon des pores dans le matériau. Triton X-100, Tergitol 15-S-12, Brij 58 sont des tensioactifs neutres à base de poly(oxydes d'éthylène), P123 et F127 sont des tensioactifs neutres à base de copolymères de poly(oxydes d'éthylène et de propylène), CTAC = chlorure de cetyltriméthylammonium

Plus particulièrement proche de nos préoccupations, le groupe de Macquarrie a synthétisé des silices fonctionnalisées par des groupements NH_2 à partir de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et de 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) [30, 40, 41]. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques élevées (de l'ordre de 700-750 m²/g) et des

proportions en groupements NH_2 (jusqu'à 3 mmol/g) supérieures à celles obtenues par greffage (0,95 mmol/g).

Tatsumi et al. ont proposé la voie SI^+ pour obtenir des silices mésoporeuses MCM-41 fonctionnalisées par des groupements NH_2 en présence de SDS, selon la figure I4-10 [37].

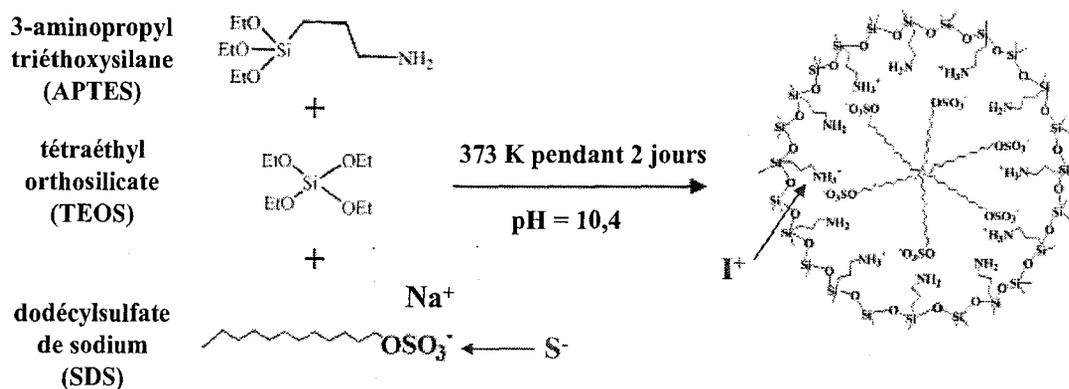


Figure I4-10 : Formation par mécanisme SI^+ du matériau mésostructuré silice/micelle : co-condensation directe du TEOS et de l'APTES en présence du tensioactif SDS [37]

Au pH de la réaction (10,4), une partie des fonctions aminopropyl ($\text{p}K_a \sim 10,6$) est probablement protonée et peut ainsi réagir avec les bouts de chaînes SO_3^- du SDS. La co-condensation avec le TEOS s'effectue ainsi autour de la micelle.

Dans d'autres travaux des mêmes auteurs, l'influence du type de tensioactif (anionique ou cationique) et donc du mécanisme de synthèse sur l'orientation des groupements NH_2 à l'intérieur du pore a été suggérée et schématisée sur la figure I4-11 [38, 39].

Par voie anionique (figure I4-11a), à pH 10, une partie des fonctions aminopropyl de l'APTES est protonée en NH_3^+ et les silanols ($\text{p}K_a \sim 7$) du TEOS sont sous forme d'ions silicates $-\text{SiO}^-$. Les molécules hydrolysées d'APTES pénètrent plus profondément dans la micelle de tensioactif que les molécules hydrolysées de TEOS grâce aux interactions électrostatiques entre les $-\text{COO}^-$ des bouts de chaîne du tensioactif (S^-) et les $-\text{NH}_3^+$ de l'APTES (I^+).

Par voie cationique (figure I4-11b), à pH 13, les fonctions aminopropyl de l'APTES sont sous forme $-\text{NH}_2$ et les silanols du TEOS sous forme d'ions silicate $-\text{SiO}^-$. Les interactions électrostatiques entre les $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ des bouts de chaîne du tensioactif (S^+) et les $-\text{SiO}^-$ du TEOS (I^-) apparaissent et empêchent les groupements aminopropyl de pénétrer à l'intérieur des micelles.

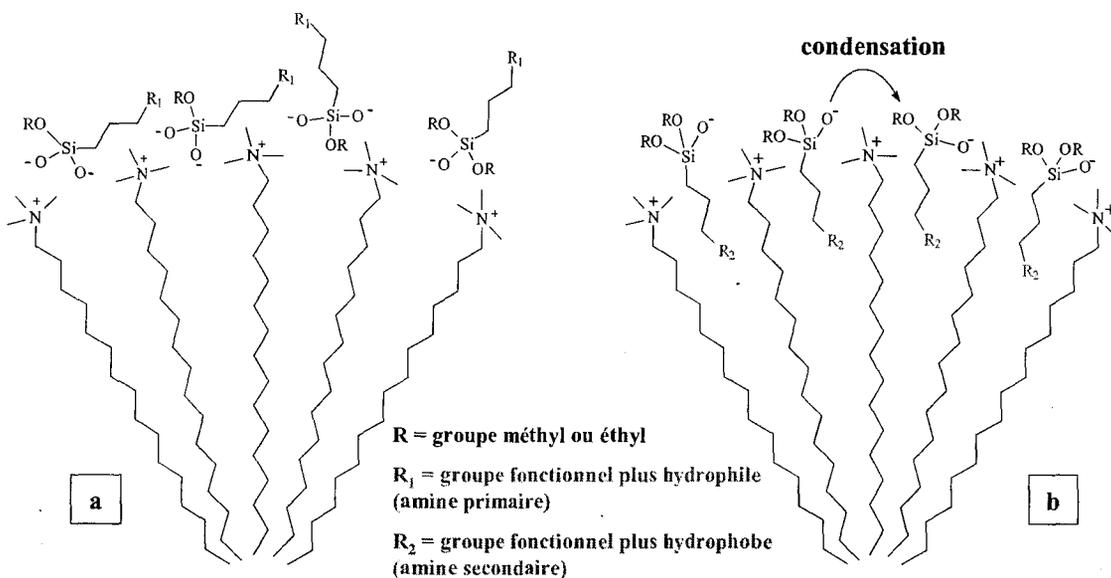


Figure I4-12 : Mécanismes de formation d'une silice mésoporeuse aminée en présence d'un tensioactif cationique (de type ammonium quaternaire) selon le caractère hydrophile (a) ou hydrophobe (b) du groupe fonctionnel [36]

Ils ont montré que plus le groupe fonctionnel de l'organoalkoxysilane est hydrophile, plus il risque de perturber le phénomène de croissance entre les groupes trialkoxysilyl autour des micelles. Les chaînes alkyl portant un groupe plus hydrophobe s'intercalent entre les micelles de tensioactif et donc favorisent une meilleure proximité entre les groupements « condensables » de type -OR.

Cependant, la synthèse directe présente quelques *inconvenients*. En effet, lorsque la proportion en précurseur fonctionnel augmente, le matériau obtenu a tendance à être de moins en moins ordonné jusqu'à être complètement désordonné. Ainsi, les matériaux préparés n'excèdent en général pas 40% molaires en précurseur fonctionnel. De plus, l'augmentation de la proportion en précurseur fonctionnel défavorise la co-condensation avec le tétraalkoxysilane [11]. Ceci est probablement dû à un effet statistique : plus la quantité d'organoalkoxysilane est importante, moins les molécules d'organoalkoxysilane ont de chances de se trouver à proximité d'une molécule de tétraalkoxysilane pour se co-condenser. Les molécules d'organoalkoxysilanes ne sont pas assez réactives pour se condenser entre elles, contrairement au tétraalkoxysilane. De ce fait, une distribution homogène des groupements fonctionnels dans la structure ne peut être garantie.

En outre, la proportion en précurseur fonctionnel peut également provoquer une réduction de la surface spécifique, du diamètre et du volume des pores. Par exemple, Tatsumi et al. ont préparé des silices mésoporeuses fonctionnalisées à différentes proportions en aminosilanes

[38]. Pour des proportions en groupements amines variant de 0,53 à 3,80 mmol/g, la surface spécifique varie de 939 à 367 m²/g et le diamètre des pores varie de 3,10 à 2,66 nm.

Autre inconvénient, concernant le mode opératoire, l'extraction du tensioactif s'effectue pratiquement toujours par lavage afin de préserver les groupes organiques. La calcination ne peut être utilisée que dans quelques cas, tels que les groupements phényl résistant à 350°C [32].



En marge de nos préoccupations, une stratégie un peu différente aboutit à une nouvelle famille de silices mésoporeuses fonctionnalisées appelées silices organomodifiées mésoporeuses périodiques (PMOs) [11, 18, 42-47]. Leur structure est schématisée sur la figure I4-13.

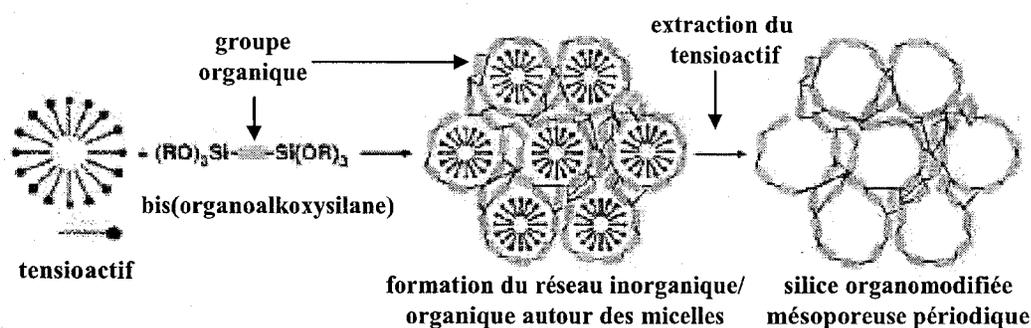


Figure I4-13 : Synthèse des silices organomodifiées mésoporeuses périodiques (PMOs) [42]

Dans ce cas, les précurseurs bis(organoalkoxysilanes) utilisés sont bi-fonctionnalisés (de type $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$) où R est un groupe organique (alkylène ou arylène par exemple) et R' est un groupe alkyl. Les groupes organiques sont cette fois incorporés dans la structure tridimensionnelle de la silice et en font partie intégrante. Ces silices possèdent un système poreux organisé périodiquement avec une distribution de tailles de pores très étroite. Généralement, ces matériaux sont comparables aux MCM-41 car ils possèdent des surfaces spécifiques élevées (entre 600 et 1700 m²/g), des rayons de pores moyens compris entre 1,5 et 5 nm (dépendant du tensioactif et des conditions de synthèse), des parois d'épaisseurs variant de 0,70 à 3,3 nm et des distributions de tailles de pores étroites.

2.4. Matériaux hybrides polymère/silice

Trois voies sont utilisées pour préparer les matériaux hybrides polymère/silice. Elles sont présentées sur la figure I4-14.

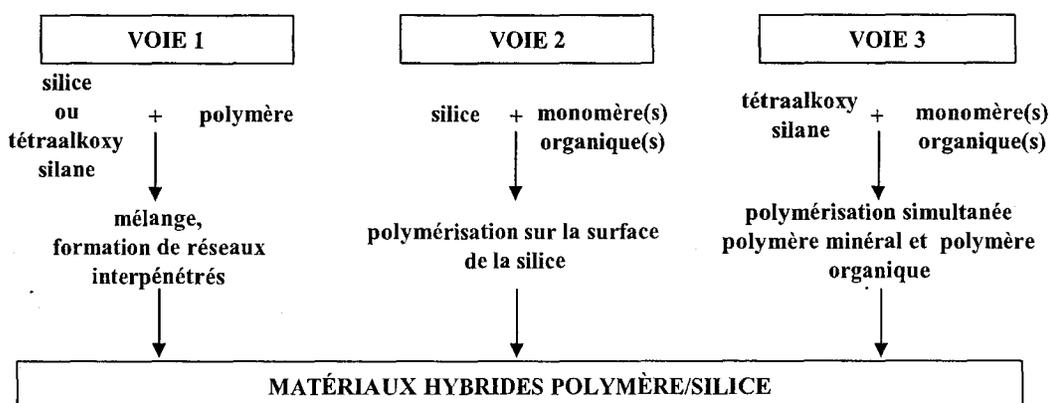


Figure I4-14 : Méthodes de préparation des matériaux hybrides polymère/silice

La première voie consiste à mélanger un polymère avec des particules de silice [48] ou un précurseur de silice (souvent TEOS) [49-51]. La synthèse de ces matériaux hybrides commence par la formation d'un sol inorganique instable selon le procédé sol-gel. Cette formation est obtenue en ajoutant un acide tel que l'acide chlorhydrique ou acétique à un précurseur de silice approprié. Il peut également être obtenu en réduisant par agitation vigoureuse un gel de silice à sa dimension colloïdale.

Le polymère organique est alors ajouté avant la conversion du sol inorganique en gel. Cette addition est réalisée à un point où le pH est approprié pour éviter la précipitation du polymère. En effet, l'insolubilité du polymère est un facteur limitant de cette synthèse. Ainsi le polymère peut être mélangé avec un précurseur du sol ou avec le sol lui-même. Les compositions varient entre 5 et 50% en poids de polymère organique. Le mélange est ensuite vieilli avant d'être cassé et lavé. Au cours de cette étape, la « force » du gel inorganique augmente. Le matériau peut être utilisé sans séchage mais un produit plus fort est obtenu s'il est séché entre 50 et 100°C avant utilisation. Cependant, le processus de séchage est accompagné d'un retrait important de la fraction inorganique (en général plus de 75%). Par exemple, des travaux ont été conduits sur la formation simultanée d'un polymère organique dans le réseau inorganique sol-gel (réseaux interpénétrés simultanés) présentée sur la figure I4-15 [49].

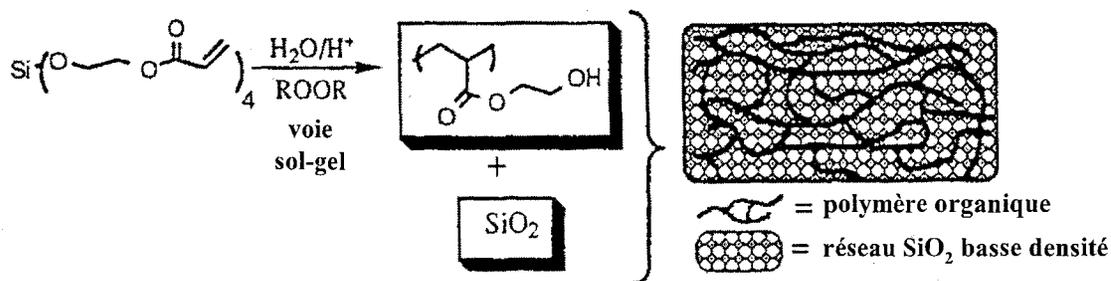


Figure I4-15 : Synthèse de réseaux interpénétrés simultanés par voie sol-gel à partir d'un tétraalkoxysilane possédant des fractions polymérisables [49]

Cette approche implique la formation de réseaux inorganiques (SiO_2) par un procédé sol-gel utilisant un tétraalkoxysilane avec des fractions alkoxydes polymérisables (par exemple (2-hydroxyéthyl)méthacrylate, figure I4-15). Le silane est d'abord hydrolysé. Des catalyseurs de polymérisation organique in situ permettent de polymériser l'alcool ainsi libéré pendant la formation du réseau inorganique. L'eau et le co-solvant (si nécessaire) alcool polymérisable sont ajoutés en proportions stoechiométriques. Tous les composants sont alors convertis en réseau inorganique ou en polymère organique. Puisque aucune évaporation n'est nécessaire, les retraits importants sont éliminés.

Le taux de partie inorganique est contrôlé par la stoechiométrie du précurseur tétraalkoxysilane et se situe généralement entre 10 et 15%. Selon le type d'alkoxyde polymérisable utilisé, des matériaux hybrides de plus de 50% en fraction inorganique peuvent être synthétisés.

Les matériaux obtenus en milieu acide sont transparents, alors que ceux obtenus en milieu basique sont pulvérulents et blanchâtres. Ces différences s'expliquent essentiellement par la morphologie des agrégats de silice : en milieu acide, la silice a une morphologie fibreuse, polymérique (voire fractale) alors que des agrégats compacts de silice sont formés en milieu basique. Dans le cas des matériaux obtenus en milieu acide, l'interface silice-polymère est beaucoup plus développée. Des matériaux à module élevé peuvent être préparés en incorporant des quantités variables d'agents réticulants dans la phase organique. Ainsi l'on obtient des réseaux interpénétrés tridimensionnels et réticulés. Lorsque les chaînes de polymère sont suffisamment longues, ces matériaux présentent des propriétés caoutchoutiques.

Les polymères étudiés peuvent être de type polyphosphazène [52], polyéthylène glycol [53], polyuréthane [54] ou polystyrène [55]. D'autres études ont été réalisées en présence de tensioactif [56, 57].

La *deuxième méthode* consiste à mélanger les monomères organiques avec des particules de silice déjà formée, suivie de la polymérisation à la surface de la silice. En particulier, des études ont été réalisées sur des silices mésoporeuses [58-61].

Moller et al. ont polymérisé du méthacrylate de méthyle (MMA) sur des silices MCM-41 (jusqu'à 37% en poids de PMMA dans le matériau final) et MCM-48 (jusqu'à 45% en poids de PMMA dans le matériau final) de rayon poreux environ 1,5 nm [58]. Les surfaces spécifiques des matériaux hybrides PMMA/silice mésoporeuse sont quasiment nulles : on observe une occlusion importante des pores par le PMMA.

La figure I4-16 présente les travaux de Hampsey et al. [59]. Ils ont d'abord synthétisé une silice mésoporeuse organomodifiée : le TEOS et l'organoalkoxysilane polymérisable (3-triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (TMSPMA) ont été co-condensés en présence du tensioactif non ionique Brij® 56 (à base de poly(oxydes d'éthylène)) puis le tensioactif a été extrait à l'éthanol.

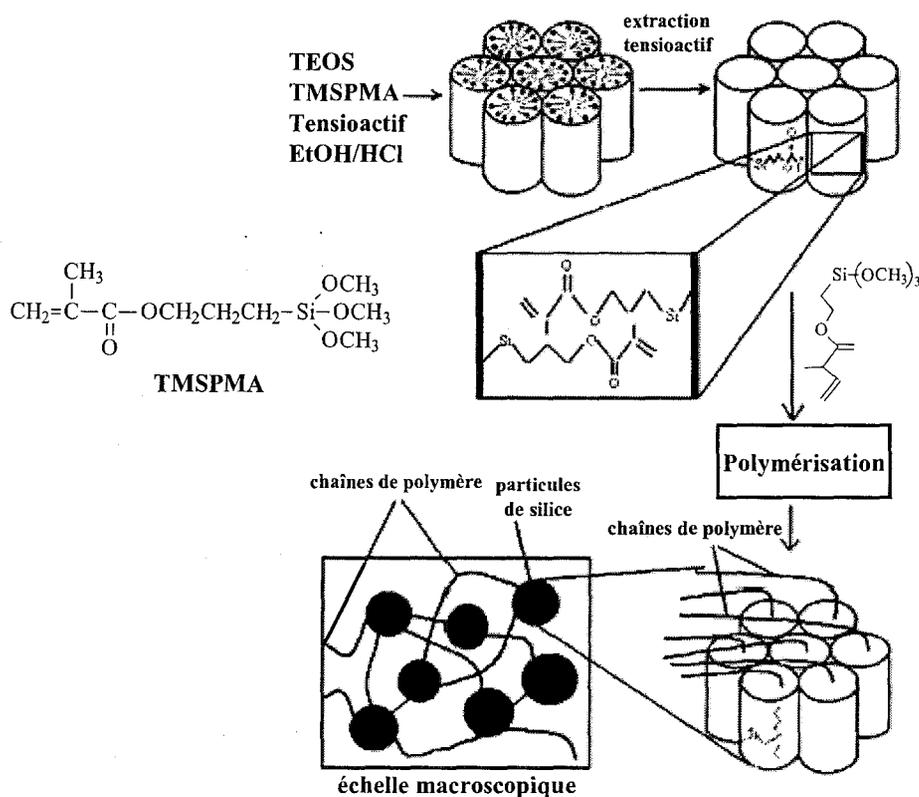


Figure I4-16 : Différentes étapes de synthèse de matériaux hybrides PMMA/silice mésoporeuse par polymérisation à la surface de la silice mésoporeuse organomodifiée [59]

Ensuite, l'addition ultérieure du même monomère (TMSPMA) permet la polymérisation radicalaire des chaînes déjà présentes dans la silice fonctionnalisée. Cette polymérisation s'effectue dans les pores et à la surface des particules, ce qui conduit à des particules dispersées avec des chaînes polymères filetées à l'intérieur des pores. On observe une amélioration des propriétés mécaniques : module, résistance à la traction, dureté.

D'autres matériaux hybrides polymère/silice mésoporeuse ont été préparés à partir d'une silice HMS fonctionnalisée de dianhydride et de diamine [60] ou d'une silice KIT-6 et de monomères vinyliques [61].

Enfin, la *troisième voie* repose sur la polymérisation simultanée des monomères organiques et du (des) précurseur(s) inorganique(s) en présence [62] ou non [63] de tensioactif.

Des matériaux hybrides polymère/silice ont été préparés par polymérisation simultanée d'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) et de TEOS par voie sol-gel sans tensioactif [62]. Des films transparents contenant jusqu'à 30% de Si ont été obtenus.

En présence de tensioactif, les risques de séparation de phase entre les micelles et le monomère organique ainsi que la destruction des formations micellaires constituent les principales difficultés. La polymérisation simultanée d'acrylonitrile et de TEOS a été effectuée en présence d'HCl, d'un amorceur radicalaire (α,α -azoisobutyronitrile (AIBN)) et d'un tensioactif non ionique (copolymères triblocs à base de poly(oxydes d'éthylène et propylène)) [63]. Le rayon des pores des matériaux hybrides obtenus est de 3,25 nm et la surface spécifique de 516 m²/g.

Les matériaux hybrides à base de silice et de polymères trouvent des applications dans de nombreux domaines, notamment en optique avec l'incorporation de chromophores ou les lasers à colorants. Ils sont également très utilisés dans le domaine de l'encapsulation de protéines actives, d'enzymes ou d'anticorps grâce à leur porosité.

2.5. Matériaux hybrides cyclodextrine/silice

Les matériaux hybrides à base de cyclodextrine et de silice sont utilisés dans plusieurs domaines, tirant profit de la propriété d'encapsulation des cyclodextrines : la chromatographie liquide haute performance, la dépollution de molécules organiques et de métaux lourds...

Les cyclodextrines sont *incorporées de manière covalente* dans des réseaux de silice. Le procédé classique consiste à former une liaison covalente stable entre la cyclodextrine et la silice. Cependant, le greffage direct de la cyclodextrine sur la silice n'est pas possible, la cyclodextrine n'étant pas assez réactive pour les silanols de la silice. L'utilisation d'un agent de couplage est alors nécessaire, les organoalkoxysilanes étant les plus appropriés. La partie alkoxy réagit avec les silanols tandis que la partie fonctionnelle se condense avec la cyclodextrine.

L'immobilisation de la cyclodextrine à la surface de la silice peut être réalisée de trois façons différentes :

- l'alkoxysilane est d'abord greffé sur la silice. La silice ainsi fonctionnalisée peut alors réagir avec le dérivé de cyclodextrine. Cette méthode est la plus répandue [64-70],
- le dérivé de cyclodextrine est fonctionnalisé avec l'alkoxysilane, puis ce nouveau dérivé se condense avec les silanols de la surface de la silice [71],
- le dérivé à base de silane et de cyclodextrine peut être lui-même condensé avec un tétraalkoxysilane selon le procédé sol-gel pour obtenir directement un gel de silice et de cyclodextrine, sans utiliser de silice déjà formée [72-78]. Cette méthode récente nous intéresse plus particulièrement et est détaillée ci-après.

La préparation de **silice mésoporeuse à base de cyclodextrine** a fait l'objet de peu de recherches jusqu'à présent. Seules deux équipes ont publié leurs études dans ce domaine. Une approche a été décrite par Mercier et al. [72]. Elle est schématisée sur la figure I4-17.

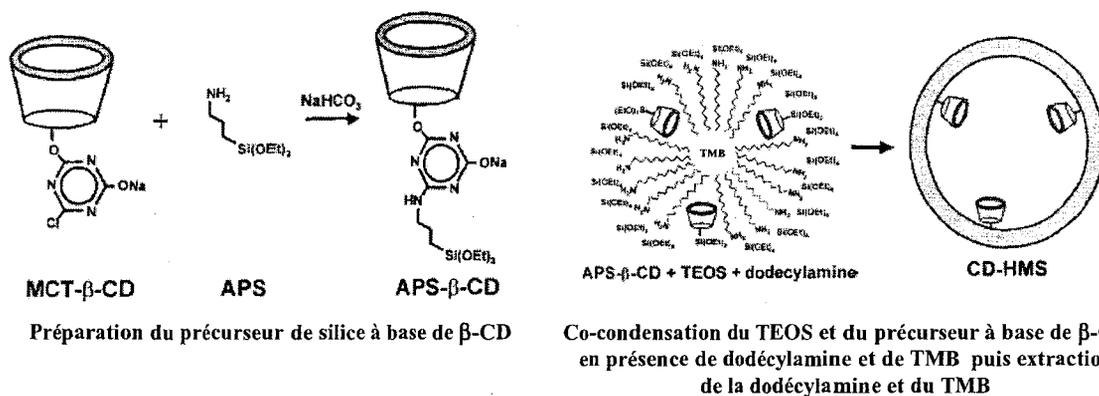


Figure I4-17 : Synthèse directe des matériaux CD-HMS à partir d'un précurseur inorganique à base de β-CD (TMB = 1,3,5-triméthylbenzène) [72]

À partir du dérivé de cyclodextrine monochlorotriazinyl-β-cyclodextrine (MCT-β-CD) (possédant environ 2,8 groupes MCT par molécule de β-CD), les matériaux CD-HMS ont été préparés en présence de dodécylamine (utilisée en tant que tensioactif) et d'un agent porogène (1,3,5-triméthylbenzène (TMB)). Le tensioactif et l'agent porogène sont retirés par extraction à l'éthanol. La taille des pores de la silice doit être suffisante par rapport au volume de la cyclodextrine utilisée et à la taille des molécules incluses dans la cavité. Ces matériaux possèdent une structure mésoporeuse uniforme dans laquelle une quantité de β-CD supérieure à celle obtenue par greffage sur silice a été incorporée, c'est-à-dire de 0,14 à 0,39 mmol/g. Les surfaces spécifiques des CD-HMS sont comprises entre 197 et 547 m²/g pour des pores de rayon compris entre 1,9 et 2,2 nm.

Les avantages de ce procédé sont le taux élevé de cyclodextrines incorporées et la structure chimique robuste. Leur structure ouverte permet des interactions non gênées entre les molécules invitées organiques et les sites de cyclodextrines abondants.

Liu et al. ont préparé des matériaux hybrides cyclodextrine/silice mésoporeuse (rayon des pores 1,5 à 2,0 nm, surfaces spécifiques de 1080 à 560 m²/g) en présence de tensioactif cationique CTAB (figure I4-18) [75].

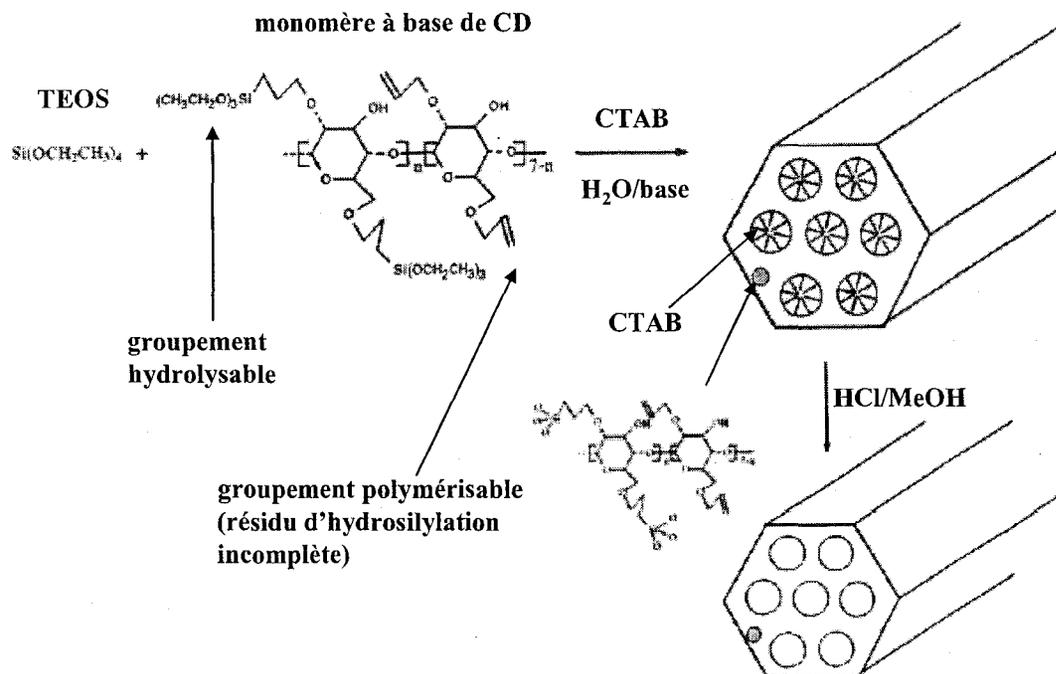


Figure I4-18 : Synthèse de matériaux hybrides cyclodextrine/silice en présence de CTAB et dont les groupements β -CD se situent dans les parois de la silice [75].

Dans ce cas, dans les monomères à base de β -CD, jusqu'à sept groupements hydroxyles sont substitués par des groupements silylés et la co-condensation avec le TEOS s'effectue dans toutes les directions. La CD forme ainsi des « ponts » dans le réseau de silice et apporte une microporosité grâce à sa cavité. La mésoporosité est apportée par l'extraction du tensioactif CTAB et permet une bonne accessibilité des micropores.

Dans la même optique, ils ont exploré la voie des tensioactifs non ioniques à base de copolymère tribloc (poly(oxydes d'éthylène et de propylène)) [76]. La figure I4-19 schématise la synthèse du matériau hybride cyclodextrine/silice mésoporeuse obtenu avec 2% molaires en monomère à base de CD.

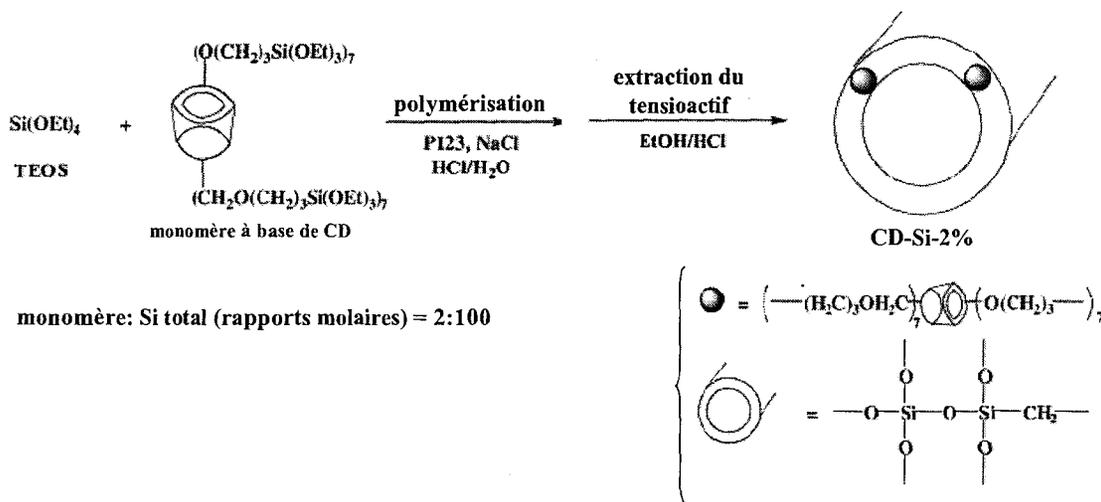
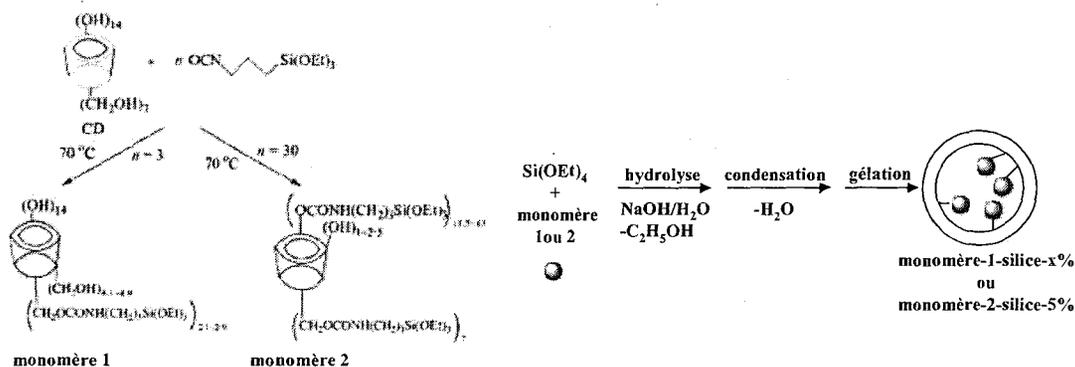


Figure I4-19 : Synthèse du matériau hybride cyclodextrine/silice en présence de tensioactif non ionique (PI23) par co-condensation du TEOS et d'un monomère à base de CD multifonctionnalisée [76]

De même que dans l'étude précédente, les cyclodextrines se situent dans le réseau de silice. La surface spécifique du matériau est de 554 m²/g et il présente une répartition bimodale de tailles de pores, avec des micropores de rayon 0,5 nm (dus au cyclodextrines) et des mésopores de rayon 3,9 nm.

Le même groupe de chercheurs a également préparé des matériaux mésoporeux à base de cyclodextrine sans recourir à un tensioactif (figure I4-20) [77].



a) Synthèse des précurseurs de silice à base de β-CD b) Co-condensation du TEOS et du précurseur à base de β-CD

Figure I4-20 : Synthèse des dérivés multifonctionnalisés de silane et de cyclodextrine (a) et préparation des matériaux hybrides mésoporeux cyclodextrine/silice par co-condensation avec le TEOS sans tensioactif (b) [77]

Cette méthode représentée sur la figure I4-20 nécessite la préparation de monomères multifonctionnalisés de silice et de cyclodextrine par substitution d'isocyanato-propyltriéthoxysilane. Ces monomères sont ensuite co-condensés avec le TEOS et conduisent

à des matériaux mésoporeux dont le rayon des pores est d'environ 1,6 nm. Cette fois, les cyclodextrines sont orientées vers la surface (orientation mise en évidence par RMN ^{29}Si). Les mesures de surfaces spécifiques sur les différents matériaux montrent que plus le matériau contient de monomère de cyclodextrine, plus la surface spécifique diminue. Elle n'excède pas $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour des proportions molaires en monomère de cyclodextrine supérieures à 7%.

Enfin, à partir du monomère 1 de β -CD présenté sur la figure I4-20a, ils ont préparé un matériau hybride mésoporeux (rayon des pores 1,46 nm, surface spécifique $460 \text{ m}^2/\text{g}$) en présence de CTAB et dont les groupements cyclodextrines sont cette fois orientés vers l'intérieur des mésopores [78]. La figure I4-21 représente la synthèse de ces matériaux.

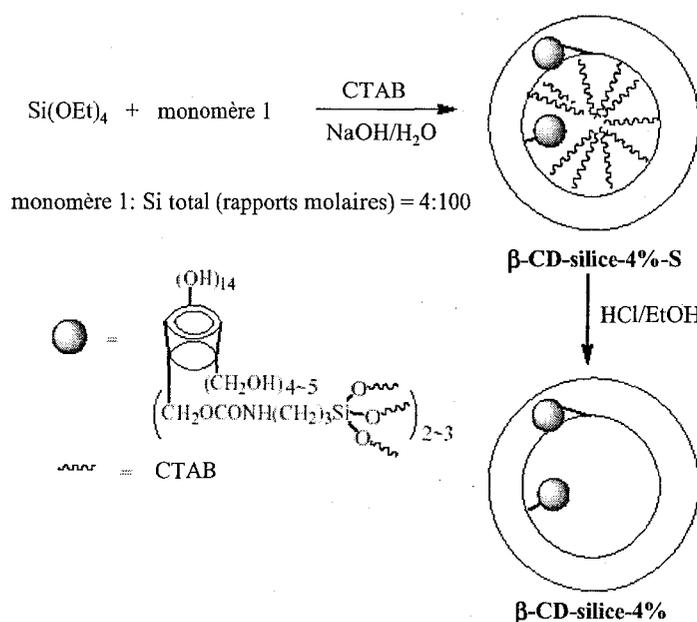


Figure I4-20 : Synthèse des matériaux hybrides cyclodextrine/silice en présence de CTAB et dont les groupements β -CD sont orientés vers l'intérieur des mésopores [78]

Dans le monomère 1, seuls les hydroxyles de la face primaire de la β -CD sont substitués. Ainsi les auteurs suggèrent que les groupes cyclodextrines ne se trouvent pas totalement dans les parois de silice mais plutôt orientées vers l'intérieur des mésopores.

3. Propriétés d'adsorption des matériaux hybrides mésoporeux

Les matériaux hybrides mésoporeux fonctionnalisés par des groupements réactifs ou des cyclodextrines décrits dans la littérature avaient pour application essentielle la complexation (ou adsorption) de molécules spécifiques. Nous avons en particulier recensé les travaux

mentionnant l'utilisation de ces matériaux pour l'adsorption de métaux lourds ou de polluants organiques.

3.1. Adsorption des métaux lourds

Dans tous les articles cités, la chélation des métaux lourds (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ...) se produit par l'intermédiaire de fonctions généralement thiol ou amines qui présentent une affinité élevée pour ces métaux.

Mercier et Pinnavaia ont comparé deux silices mésoporeuses *greffées* (méthode de post-greffage) par des fonctions SH : une silice HMS et une silice MCM-41 [16]. Les fonctions thiol greffées sur la silice HMS (1,5 mmol SH/g) et sur la silice MCM-41 (0,57 mmol SH/g) ont adsorbé un cation Hg^{2+} pour une fonction SH. L'efficacité du greffage des fonctions thiol dans les matériaux HMS réside dans l'extraction au soxhlet du tensioactif, qui a l'avantage de préserver une plus grande partie des fonctions en surface, contrairement à la silice MCM-41 greffée (extraction du tensioactif par calcination). L'augmentation de la taille des pores permet également une meilleure accessibilité des fonctions chélatantes.

Les propriétés d'adsorption de silices mésoporeuses fonctionnalisées *synthétisées par co-condensation directe en une étape* ont été étudiées [12, 14]. Mercier et al. ont testé l'efficacité de silices de type MSU portant des fonctions thiol pour l'adsorption d'ions Hg^{2+} et ont montré qu'elle était comparable aux silices mésoporeuses greffées [25]. Ces silices mésoporeuses fonctionnalisées adsorbent en effet un cation Hg^{2+} pour une fonction SH, soit jusqu'à 2,3 mmol/g.

Les silices mésoporeuses aminées préparées par Tatsumi et al. présentent une affinité des groupements NH_2 vis-à-vis des ions Co^{2+} [39]. L'adsorption dans les pores par la silice pure est négligeable et un cation Co^{2+} est complexé par 3 ou 4 fonctions NH_2 . Ils ont remarqué que l'adsorption était meilleure pour les silices structurées par des tensioactifs anioniques, par rapport aux tensioactifs cationiques, ce qui confirme l'orientation des groupes aminopropyl proposée dans le paragraphe 2.3. (figure I4-11).

3.2. Adsorption de polluants organiques

L'adsorption des polluants organiques et plus particulièrement aromatiques est obtenue par formation d'un complexe d'inclusion entre la molécule organique et la cyclodextrine incorporée au sein du matériau hybride mésoporeux.

Les propriétés d'adsorption des matériaux hybrides CD-HMS préparés par Mercier et al. présentés précédemment ont été étudiées [72-74]. D'abord, leur efficacité a été testée sur des solutions de *p*-nitrophénol pour les différentes proportions en cyclodextrine dans le matériau [72]. Ils ont montré que les matériaux possédant les meilleures capacités d'adsorption étaient ceux contenant 0,35 à 0,43 mmol/g de cyclodextrine (adsorption de 0,33 à 0,39 mmol/g). Ensuite, ils ont évalué l'adsorption d'autres molécules aromatiques (*p*-chlorophénol jusqu'à 0,18 mmol/g, phénol jusqu'à 0,15 mmol/g, *p*-nitroaniline jusqu'à 0,19 mmol/g pour le matériau CD-HMS-8% contenant 0,39 mmol/g de β -CD) et constaté une affinité sélective vis-à-vis de certaines molécules organiques [73]. Enfin, les matériaux CD-HMS ont été appliqués à l'extraction de pesticides (à base d'hexachlorocyclohexanes, hexachlorobicycloheptènes et *p,p'* biphenyl substitués) en milieu aqueux [74]. Ils ont montré une affinité particulière vis-à-vis des *p,p'* biphenyl substitués mais pas de formation de complexes d'inclusion stable avec les pesticides à base d'hexachlorobicycloheptènes et d'hexachlorocyclohexanes, ceci est dû à la géométrie de ces molécules qui ne s'adaptent pas facilement à la cavité de la cyclodextrine.

De même, Liu et al. ont testé les capacités d'adsorption de leurs matériaux mésoporeux à base de cyclodextrine vis-à-vis du *p*-nitrophénol [75]. Ils ont mis en évidence une extraction de l'ordre de 99% pour les meilleurs matériaux hybrides et ont suggéré que la localisation des CDs dans les parois permettait une meilleure efficacité des adsorbants, par rapport aux matériaux hybrides dont les CDs sont situées à la surface des pores, préparés par Mercier et al. [72]. La faible adsorption dans les matériaux sans cyclodextrine confirme la formation de complexes d'inclusion cyclodextrine/*p*-nitrophénol.

D'autres matériaux hybrides synthétisés par le même groupe de chercheurs ont quant à eux été utilisés en tant qu'adsorbants des acides humiques, issus de la dégradation de plantes et de micro-organismes et se présentant comme un mélange complexe de composés aromatiques, aliphatiques et hydrophiles [78]. Ces matériaux ont montré des propriétés prometteuses avec des adsorptions proches de 100% de la solution initiale en acides humiques pour ceux contenant 4% molaire de β -cyclodextrine.

Références bibliographiques

- [1] Brochure Dow Corning Corporation. *A Guide to Silane Solutions* (2005).
- [2] J.B. Brzorska, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* (1994), **10**, 4367.
- [3] H. Yoshioka, M. Ikeno, *Hyomen* (1983), **21(3)**, 157.
- [4] E.P. Plueddemann: *Silane coupling-agents*, 2nd Ed; Plenum Press, New York (1991).
- [5] J. Jang, E.K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* (1999), **71**, 585.
- [6] B. Alonso, A.R. Balkenende, A.A. Albouy, D. Durand, F. Babonneau, *New J. Chem.* (2002), **26**, 1270.
- [7] P. Alberius, N. Andersson, L. Bergström, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, (2003), 22.
- [8] B. Alonso, A.R. Balkenende, P.A. Albouy, H. Amenitsch, M.N. Rager, F. Babonneau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2003), **26**, 587.
- [9] B. Alonso, C. Clinard, D. Durand, E. Véron, D. Massiot, *Chem. Commun.* (2005), 1746.
- [10] K.C. Vrancken, L. De Coster, P. Van der Voort, P.J. Grobet, E.F. Vansant, *J. Colloid Interface Sci.* (1995), **170**, 71.
- [11] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), **45**, 3216.
- [12] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* (1994), **368**, 321.
- [13] T. Mashmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* (1995), **378**, 159.
- [14] W. Zhang, T.J. Pinnavaia, *Catal. Lett.* (1996), **38**, 261.
- [15] W. Zhang, J. Wang, P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1996), 979.
- [16] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* (1998), **32**, 2749.
- [17] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken: *Characterization and chemical modification of the silica surface. Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol 93 (1995).
- [18] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, *Adv. Mater.* (2000), **12**, 1403.
- [19] C.J. Brinker, G.W. Scherer: *Sol-Gel Science*; Academic Press, New York, (1991).
- [20] S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* (1996), 1367.
- [21] C.E. Fowler, S.L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.* (1997), 1769.
- [22] M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 4090.
- [23] D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (1996), 1961.
- [24] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* (2000), **12**, 188.

- [25] J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous Mesoporous Mater.* (2000), **37**, 41.
- [26] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Commun.* (1998), 1775.
- [27] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 2999.
- [28] M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* (1998), **10**, 467.
- [29] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.* (1999), **182**, 156.
- [30] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, J.E. Mdoe, J.H. Clark, *New J. Chem.* (1999), **23**, 539.
- [31] C.M. Bambrough, R.C.T. Slade, R.T. Williams, S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *J. Colloid Interface Sci.* (1998), **201**, 220.
- [32] F. Babonneau, L. Leite, S. Fontlupt, *J. Mater. Chem.* (1999), **9**, 175.
- [33] C.M. Bambrough, R.C.T. Slade, R.T. Williams, *J. Mater. Chem.* (1998), **8**, 569.
- [34] S.R. Hall, C.E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann, *Chem. Commun.* (1999), 201.
- [35] Q. Hu, J.E. Hampsey, N. Jiang, C.Li, Y. Lu, *Chem. Mater.* (2005), **17**, 1561.
- [36] S. Huh, J.W. Wiench, J.C. Yoo, M. Pruski, V.S.Y. Lin, *Chem. Mater.* (2003), **15**, 4247.
- [37] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* (2003), **15**, 4536.
- [38] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* (2004), **14**, 951.
- [39] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Yamada, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* (2006), **16**, 1125.
- [40] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, *Chem. Commun.* (1997), 1785.
- [41] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, S. Tailland, K.A. Utting, *J. Mater. Chem.* (2001), **11**, 1843.
- [42] G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), **43**, 3102.
- [43] R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau, P. Thepot, M. Wong Chi Man, C. Chorro, J.P. Lère-Porte, J.L. Sauvajol, *Chem. Mater.* (1994), **6**, 640.
- [44] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1996), **35**, 680.
- [45] R.J.P. Corriu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000), **39**, 1376.
- [46] B. Boury, R.J.P. Corriu, *Chem. Commun.* (2002), 795.
- [47] C. Sanchez, G.J.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso, *C.R. Chimie* (2003), **6**, 1131.
- [48] E. Robinson, *Composite adsorbents*. Int. Pat. WO 89/8500 (1989).
- [49] M.W. Ellsworth, B.M. Novak, *Macromolecules* (1991), **24**, 5841.
- [50] B.M. Novak, M.W. Ellsworth, *J. Am. Chem. Soc.* (1991), **113**, 2756.
- [51] Y. Wei, D. Yang, L. Tang, M.K. Hutchins, *J. Mater. Res.* (1993), **8**(5), 1143.

- [52] B.K. Coltrain, W.T. Ferrar, C.J.T. Landry, T.R. Molaire, N. Zumbulyadis, *Chem. Mater.* (1992), **4**, 358.
- [53] M. Laridjani, E. Lafontaine, J. P. Bayle, J. Judeinstein, *J. Mater. Sci.* (1999), **34**, 5945.
- [54] Z.S. Petrovic, I. Javni, A. Waddon, G. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000), **76**, 133.
- [55] Q. Feng, J. Xu, H. Dong, S. Li, Y. Wei, *J. Mater. Chem.* (2000), **10**, 2490.
- [56] Y. Wei, Q. Feng, J. Xu, H. Dong, K.Y. Qiu, S.A. Jansen, R. Yin, K.K. Ong, *Adv. Mater.* (2000), **12(19)**, 1448.
- [57] Y.S. Kang, H.J. Lee, Y. Zhang, Y.J. Han, J.E. Yie, G.D. Stucky, J.M. Kim, *Chem. Commun.* (2004), 1524.
- [58] K. Moller, T. Bein, R.X. Fischer, *Chem. Mater.* (1998), **10**, 1841.
- [59] X. Ji, J.E. Hampsey, Q. Hu, J. He, Z. Yang, Y. Lu, *Chem. Mater.* (2003), **15**, 3656.
- [60] L. Baoping, T. Jinan, L. Hongjian, S. Yueming, Y. Chunwei, *J. Solid State Chem.* (2005), **178**, 650.
- [61] A. Dubey, M. Choi, R. Ryoo, *Green Chem.* (2006), **8**, 144.
- [62] P. Hajji, L. David, J.F. Gerard, J.P. Pascault, G. Vigier, *J. Polym. Sci.* (1999), **37**, 3172.
- [63] J. Jang, J. Bae, *J. Non-Cryst. Solids* (2006), **352**, 3979.
- [64] T.N.T. Phan, M. Bacquet, J. Laureyns, M. Morcellet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999), **1(22)**, 5189.
- [65] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2000), **38**, 345.
- [66] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *React. Func. Polym.* (2002), **52**, 117.
- [67] T.N.T. Phan, « Supports à base de silice et de dérivés de β -cyclodextrine : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agents de dépollution », Thèse USTL, N° d'ordre 2726 (2000).
- [68] L. Chen, L.F. Zhang, S.C. Ng, *J. Chromatogr. A* (2002), **950(1-2)**, 65.
- [69] S. Onclin, A. Mulder, J. Huskens, B.J. Ravoo, D.N. Reinhoudt, *Langmuir* (2004), **20**, 5460.
- [70] L.A. Belyakova, K.A. Kazdobin, V.N. Belyakov, S.V. Ryabov, A.F. Danil de Namor, *J. Colloid Interface Sci.* (2005), **283**, 488.
- [71] F. Mizukami, M. Toba, S. Niwa, S. Imai, *Cyclodextrin-silica composite and a method for the preparation thereof*. US Pat. 4781858 (1988).
- [72] R. Huq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 4512.
- [73] A. Bibby, L. Mercier, *Green Chem.* (2003), **5**, 15.
- [74] R. Sawicki, L. Mercier, *Environ. Sci. Technol.* (2006), **40**, 1978.

-
- [75] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 6452.
- [76] C. Liu, J. Wang, J. Economy, *Macromolecular Rapid Communications* (2004), **25**, 863.
- [77] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Org. Chem.* (2004), **69**, 2213.
- [78] C. Liu, N. Naismith, J. Economy, *J. Chromatogr. A* (2004), **1036**, 113.

CONCLUSION

Depuis leur découverte au début des années 1990, l'élaboration des silices mésoporeuses structurées par un agent tensioactif a fait l'objet de nombreuses études. Maintenant, les recherches concernent plutôt la préparation de matériaux mésoporeux organosilicés, portant des groupements fonctionnels et présentant des propriétés d'adsorption améliorées avec une certaine sélectivité, en particulier vis-à-vis des composés organiques (matériaux à base de cyclodextrines).

On trouve dans la littérature assez peu d'exemples de matériaux hybrides mésoporeux à base de cyclodextrine : deux équipes ont publié leurs études sur de tels matériaux hybrides monofonctionnels. Néanmoins, les dérivés de cyclodextrines utilisés ne sont jamais monosubstitués, ce qui rend les cavités de cyclodextrines moins accessibles.

La synthèse de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupes NH_2 a quant à elle fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. De tels matériaux sont en particulier utilisés comme adsorbants de métaux lourds.

Cependant, tous ces matériaux hybrides sont monofonctionnels et il n'existe pas dans la littérature de matériaux mésostructurés organosilicés bifonctionnels, d'où notre stratégie.

L'ensemble des informations regroupées dans cette étude bibliographique permet également de mettre en évidence les propriétés de chacun des composés que nous souhaitons associer :

- ✓ la *propriété de complexation de la cyclodextrine*, qui sera utile pour l'encapsulation de molécules organiques dans nos matériaux.
Cependant, il sera nécessaire de préparer un dérivé de cyclodextrine avant d'envisager la synthèse des matériaux hybrides.
- ✓ la *propriété de chélation de fonctions amines d'un aminoalkoxysilane*, qui permettra la complexation d'ions métalliques.

Ainsi, l'utilisation d'un tétraalkoxysilane (tel que le tétraéthylorthosilicate) couplé à un précurseur hybride bifonctionnel (groupes β -cyclodextrines et fonctions amines), en présence d'un agent tensioactif, conduira à la synthèse en une étape par co-condensation de matériaux

hybrides mésoporeux structurés, comportant à la fois des cyclodextrines et des fonctions amines à l'intérieur de leurs pores.

Les parties suivantes présenteront la démarche suivie pour la synthèse et la caractérisation de tels matériaux, ainsi que leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis de molécules organiques modèles et d'ions métalliques.

DEUXIÈME PARTIE

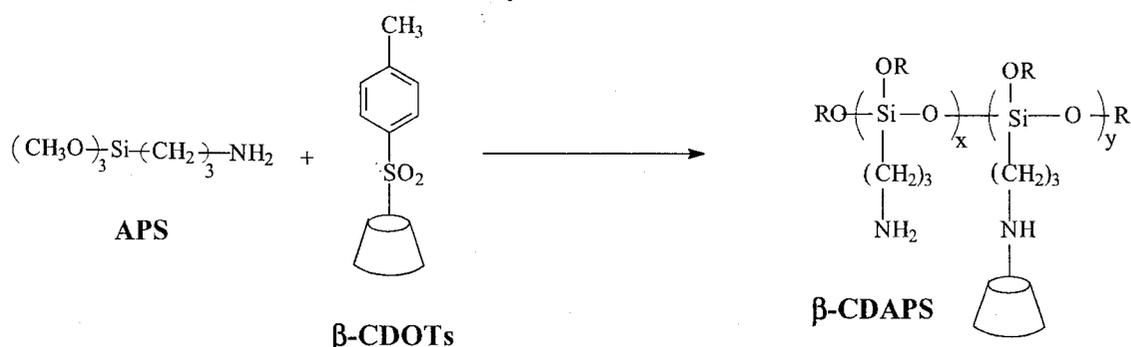
**SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX HYBRIDES
ET CARACTÉRISATION**

INTRODUCTION

L'analyse des études publiées dans la littérature (Partie I, chapitre 4) a montré que le greffage de fonctions réactives sur un gel de silice est un procédé très répandu et facile à mettre en œuvre, que nous avons expérimenté de nombreuses années au laboratoire, notamment pour la fabrication de phases HPLC ou d'adsorbants... Cependant, cette technique ne permet pas de contrôler le taux de greffage et la localisation précise des fonctions organiques à la surface de la silice. Nous avons donc choisi une autre stratégie, encore non abordée au laboratoire, qui consiste à co-condenser directement un précurseur hybride organique/inorganique portant les fonctions réactives sélectionnées avec un précurseur de silice couramment utilisé, le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Dans le but d'augmenter l'accessibilité et la sélectivité envers les fonctions complexantes, nous avons employé des tensioactifs de structures très variables, que l'on peut qualifier de gabarits, pour obtenir une porosité définie et la plus étroite possible. Notre but est de maîtriser et de comprendre les mécanismes de formation et les propriétés d'adsorption de cette large gamme de matériaux.

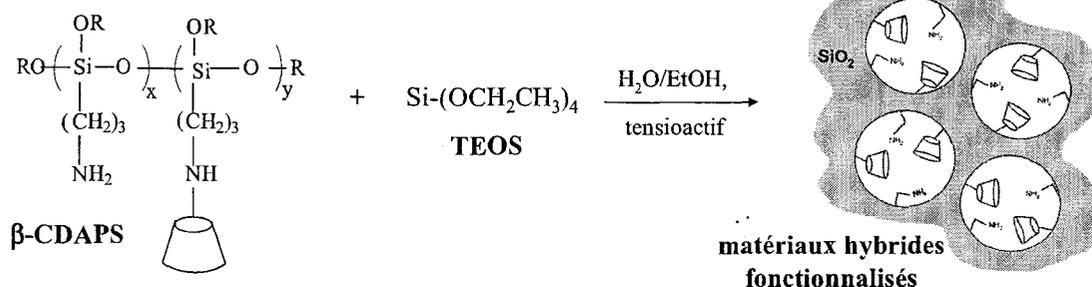
Notre stratégie a donc été la suivante.

1) Synthèse du précurseur hybride β -CDAPS



La β -cyclodextrine native n'étant pas suffisamment réactive, il est nécessaire de préparer dans un premier temps un dérivé de cyclodextrine qui soit monofonctionnalisé pour augmenter l'accessibilité de la cavité de la β -CD : la réaction de monotosylation de la β -cyclodextrine est la plus utilisée dans la littérature (Partie I, chapitre 3). Le précurseur de silice hybride β -CDAPS a été obtenu par réaction entre ce dérivé tosylé et le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APS).

2) Co-condensation avec le TEOS



Ensuite, les matériaux hybrides mésoporeux fonctionnalisés par des cyclodextrines et des fonctions amines ont été préparés par co-condensation entre le précurseur β -CDAPS et le TEOS selon le procédé sol-gel. Afin d'évaluer l'influence de la morphologie sur l'accessibilité des fonctions organiques et donc l'efficacité des matériaux hybrides en complexation, nous avons étudié plusieurs agents tensioactifs, différant par leur structure : anionique, cationique ou neutre (chaîne alkyl ou possédant un groupement aromatique).

Les caractéristiques texturales et chimiques des matériaux intermédiaires et des matériaux hybrides préparés ont été étudiées, de manière à analyser les mécanismes de structuration et si possible expliquer ensuite les propriétés de complexation de ces nouveaux matériaux fonctionnels.

Le *premier chapitre* expose en détail les différents réactifs que nous avons utilisés, en particulier les organoalkoxysilanes et les agents tensioactifs, puis aborde les techniques de caractérisation utilisées, permettant de déterminer la structure chimique et texturale des matériaux hybrides.

La synthèse et la caractérisation du précurseur hybride organique/inorganique à base de β -CD et de groupements amines sont le thème du *deuxième chapitre*. L'optimisation de la synthèse à l'aide d'un plan d'expériences est présentée, puis la structure du précurseur hybride est déterminée grâce à plusieurs techniques de caractérisation.

Le *troisième chapitre* est consacré à nos synthèses de matériaux hybrides proprement dites. Une première étude sans tensioactif a été réalisée, puis quatre tensioactifs ont été considérés : anionique, cationique et non ioniques.

Enfin, le *dernier chapitre* permet de faire le bilan des synthèses réalisées en corrélant la structure de nos matériaux avec les paramètres de synthèse. L'influence de la nature de l'agent tensioactif sur les paramètres morphologiques et la fonctionnalité des matériaux hybrides sera également étudiée.

**PARTIE II - SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX HYBRIDES ET
CARACTÉRISATION**

CHAPITRE 1

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre 1 : Partie expérimentale

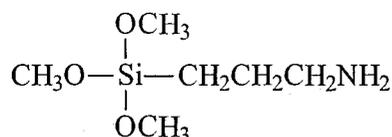
1. Choix des réactifs

1.1. Les silanes

L'organoalkoxysilane utilisé dans cette étude est de type Y-Si-(OR)₃.

1.1.1. Le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APS)

Cet organoalkoxysilane a été choisi pour introduire les fonctions amines dans la synthèse du précurseur hybride β-CDAPS. La structure de l'APS est donnée sur la figure III-1 et quelques caractéristiques dans le tableau III-1.



Pureté	97%
Masse molaire	179 g.mol ⁻¹
Densité	1,027
T _{éb} / 15 mm Hg	91-92°C
Numéro CAS	13822-56-5
Référence	ALDRICH 281778

Figure III-1 : Structure de l'APS

Tableau III-1 : Caractéristiques de l'APS

C'est un agent de couplage très utilisé et la préparation de silice fonctionnalisée par cet aminosilane est très répandue. Par souci de simplicité, nous l'avons appelé APS, mais il est souvent abrégé sous le nom APTMS dans la littérature.

1.1.2. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS)

Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) est un alcoxysilane très souvent utilisé comme précurseur de silice car il possède quatre groupements hydrolysables. Il a été choisi en vue d'être co-condensé avec le précurseur hybride β-CDAPS. Sa structure est présentée sur la figure III-2 ainsi que quelques caractéristiques dans le tableau III-2.

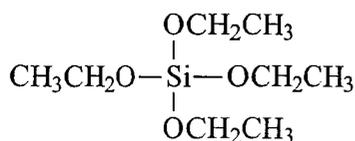


Figure III-2 : Structure du TEOS

Pureté	99,999%
Masse molaire	208,33 g.mol ⁻¹
Densité	0,934
T _{éb} / 15 mm Hg	168°C
Numéro CAS	78-10-4
Référence	ALDRICH 333849

Tableau III-2 : Caractéristiques du TEOS

1.2. La β-cyclodextrine (β-CD)

La β-cyclodextrine (β-CD) a été choisie pour ses propriétés complexantes avec de nombreuses molécules organiques. Sa structure est présentée sur la figure III-3 et ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau III-3.

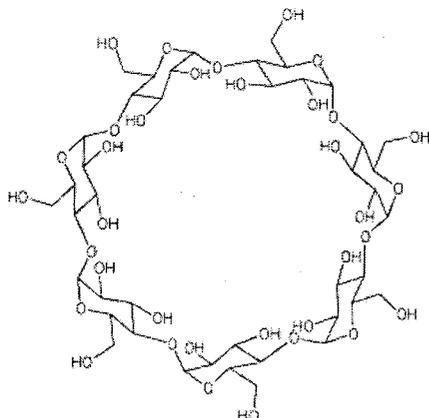


Figure III-3 : Structure de la β-CD

Masse molaire	1135 g.mol ⁻¹
Densité	environ 0,7
Volume de la cavité	environ 262 Å ³
Solubilité	1,85g/100mL (eau, 25°C), DMF, DMSO
Numéro CAS	7585-39-9
Référence	ROQUETTE Kleptose®

Tableau III-3 : Caractéristiques de la β-CD

1.3. Le chlorure de p-toluène sulfonyle (TsCl)

Le chlorure de p-toluènesulfonyle ou chlorure de tosylo (TsCl) permet de préparer le dérivé tosylé de la β-CD, qui sera utilisé lors de la préparation du précurseur hybride bi-fonctionnalisé β-CDAPS. La structure du TsCl est donnée sur la figure III-4 et ses caractéristiques dans le tableau III-4.

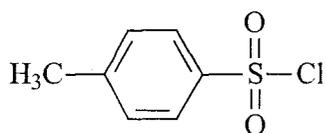


Figure III-4 : Structure du TsCl

Pureté	99%
Masse molaire	190 g.mol ⁻¹
T _f	66-69°C
T _{éb}	134°C
Numéro CAS	98-59-9
Référence	ALDRICH 89730

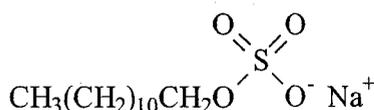
Tableau III-4 : Caractéristiques du TsCl

1.4. Les agents tensioactifs

Plusieurs types de tensioactifs ont été choisis en fonction des mécanismes de formation de la structure mésoporeuse. Les tensioactifs ioniques (SDS et CTAB) sont susceptibles d'interagir avec les précurseurs de silice par interactions électrostatiques et par complexation avec la cavité de la β -CD. Les tensioactifs non ioniques (dodécanol et Triton X-45) sont susceptibles quant à eux d'interagir avec les précurseurs de silice par interactions à liaison hydrogène et par complexation avec la cavité de la β -CD.

1.4.1. Le dodécylsulfate de sodium (SDS)

Le dodécylsulfate de sodium est un tensioactif anionique très répandu, notamment dans le domaine des produits ménagers et des cosmétiques. Sa structure est présentée sur la figure III-5 et quelques caractéristiques sont données dans le tableau III-5.



Masse molaire	288,38 g.mol ⁻¹
T _f	204-207°C
Solubilité	eau, éthanol
CMC (eau pure, 25°C) [1]	0,0082M
N _A (CMC) [1]	64
Numéro CAS	151-21-3
Référence	FLUKA 71728

Figure III-5 : Structure du SDS

Tableau III-5 : Caractéristiques du SDS

Le nombre d'agrégation N_A est le nombre moyen de chaînes aliphatiques dans la micelle sphérique. Le SDS forme des micelles sphériques dans l'eau pure au-delà de sa CMC (figure III-6). L'augmentation de la concentration ou l'ajout d'électrolyte dans la solution conduit à la formation de micelles cylindriques car il modifie les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des molécules de SDS.

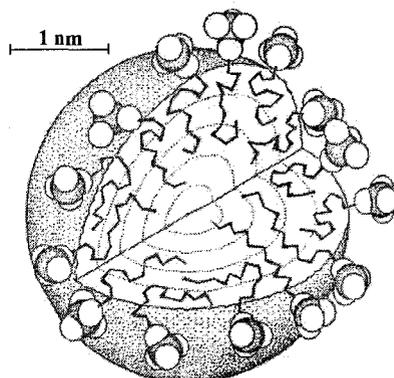
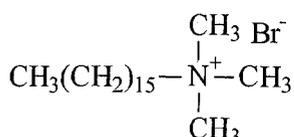


Figure III-6 : Structure d'une micelle sphérique de SDS [2]

1.4.2. Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB)

Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou de cetyltriméthylammonium (CTAB) est un tensioactif cationique très utilisé pour la synthèse de silice mésoporeuse et dans le domaine des détergents. Quelques caractéristiques du CTAB sont regroupées dans le tableau III-6 et sa structure chimique est présentée sur la figure III-7.



Masse molaire	364,5 g.mol ⁻¹
T _f	248-251°C
Solubilité (eau, 20°C)	0,1M
CMC (50mM Na ⁺)	0,9 mM [3]
N _A (CMC)	92 [4]
Numéro CAS	57-09-0
Référence	ACROS 227161000

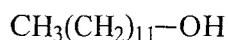
Figure III-7 : Structure chimique du CTAB

Tableau III-6 : Caractéristiques du CTAB

De même que pour le SDS, le CTAB forme des micelles sphériques dans l'eau au-delà de sa CMC, puis cylindriques à concentration croissante ou addition d'électrolyte. Le diagramme binaire CTAB/eau/température a été donné dans le chapitre 2 de la partie I (paragraphe 2.4.). Le diamètre des micelles sphériques est d'environ 4 à 5 nm d'après les données de la littérature [5].

1.4.3. Le dodécanol

Le dodécanol (ou alcool laurylique) n'est pas un tensioactif en tant que tel, il est souvent utilisé en complément de tensioactifs. Sa structure est donnée sur la figure III-8 et ses caractéristiques dans le tableau III-7.



Masse molaire	186,33 g.mol ⁻¹
Pureté	≥98%
Densité	0,8
T _f	248-251°C
T _{éb}	260-262°C
Solubilité	éthanol, insoluble dans l'eau
Numéro CAS	112-53-8
Référence	ACROS 155450010

Figure III-8 : Structure du dodécanol

Tableau III-7 : Caractéristiques du dodécanol

Il est très utilisé dans la synthèse de tensioactifs (notamment du SDS, par réaction avec l'acide chlorosulfonique), d'huiles lubrifiantes et de composés pharmaceutiques. Dans les cosmétiques, il est employé en tant qu'émulsifiant et adoucissant.

N'étant pas un tensioactif à part entière, il ne possède pas de CMC. Dans l'eau, il ne forme pas de micelles, seules quelques molécules s'agrègent entre elles. Il est souvent utilisé comme co-tensioactif avec le SDS [6]. Les molécules de dodécanol se placent entre les molécules de SDS dans les micelles sphériques et favorisent l'interaction attractive entre les chaînes de SDS, ce qui permet de rapprocher les molécules de tensioactif. La CMC du mélange SDS/dodécanol est donc inférieure à celle du SDS pur. Les micelles obtenues sont « gonflées », la taille des micelles sphériques varie de ~ 4 à 5,2 nm.

1.4.4. Le Triton X-45

Le Triton X-45 est le nom commercial du 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol (ou encore octylphénol éthoxylate). Ce tensioactif non ionique possède un noyau aromatique et une longue chaîne carbonée et se présente sous la forme d'un liquide visqueux. Sa structure chimique est donnée sur la figure III-9 ainsi que quelques caractéristiques dans le tableau III-8.

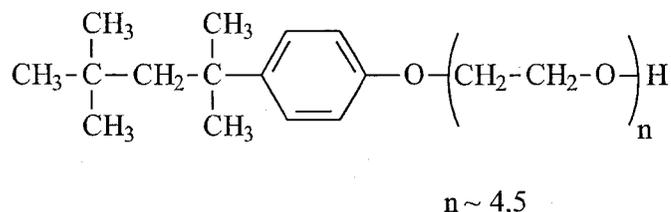


Figure III-9 : Structure chimique du Triton X45

Masse molaire moyenne	425 g.mol ⁻¹
Flash point	218°C
Densité	1,031
CMC dans l'eau à 25°C	0,13 mM (*)
Solubilité	dispersible dans l'eau, soluble dans les solvants organiques
Numéro CAS	9002-93-1
Référence	FLUKA 93419

Tableau III-8 : Caractéristiques du Triton X45, (*) CMC donnée par le fabricant (Dow)

L'influence du noyau aromatique sur la mésoporosité pourra être étudiée, notamment l'éventualité d'une complexation avec la β-CD.

2. Caractérisation de la structure chimique

2.1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'Analyse ThermoGravimétrique consiste à mesurer très précisément la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à un régime de température sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet d'accéder aux températures d'oxydation et de dégradation, et parfois de quantifier les différents groupes fonctionnels d'un composé. Dans notre travail, l'ATG nous a permis d'étudier la modification du profil de décomposition de nos échantillons et de déterminer la proportion en silicium dans nos matériaux à partir des masses des résidus obtenus à 800°C (après correction par rapport à la quantité d'eau dans l'échantillon).

L'appareil utilisé est un TGA Q50 de TA Instruments. Les mesures ont été réalisées sous air et l'échantillon est chauffé de la température ambiante à 800°C à raison de 10°C/min. La balance de l'appareil est précise au microgramme.

2.2. Analyse Élémentaire (AE)

Les différents éléments présents dans nos composés ont été dosés quantitativement par Analyse Élémentaire. Les analyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison (69390, France). Les résultats présentés dans cette partie sont donnés après correction par rapport à la quantité d'eau dans l'échantillon.

2.3. Dosage conductimétrique

La résistance R (ou conductance $1/R$) d'une solution est fonction du nombre et de la nature des ions présents. Un titrage conductimétrique n'est possible que si la conductibilité varie : il faut que le nombre total des ions varie ou que des ions de mobilité donnée soient remplacés par des ions de mobilité différente. Un dosage conductimétrique consiste à mesurer la conductance ou résistance d'une solution en fonction d'un volume d'agent titrant ajouté. Par exemple, lors d'un dosage acide-base, le changement de R va se produire avec un point équivalent. Sur la courbe de titrage obtenue, un point équivalent est marqué par un changement de pente.

Les fonctions amines de nos échantillons ont été dosées par conductimétrie en retour selon le principe du dosage acido-basique : environ 100 mg d'échantillon sont mis sous

agitation une nuit à température ambiante dans 20 mL d'eau et 10 mL d'HCl 0,1N. L'excès d'acide n'ayant pas réagi avec l'échantillon est alors dosé par NaOH 0,1N et permet de déterminer la concentration en fonctions amines accessibles du matériau.

2.4. Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) [7]

La spectrométrie IRTF est basée sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon analysé, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (2,5 - 25 μm). Les absorptions dans ce domaine, correspondant aux mouvements (vibration, rotation...) des groupements fonctionnels organiques, forment une sorte d'empreinte digitale des composés permettant de les reconnaître et de déduire des détails de structure.

Les spectres IRTF présentés dans cette thèse ont été réalisés sur un appareil Spectrum One de PERKIN ELMER Instruments en mode transmission soit sur des pastilles de KBr (pour les échantillons sous forme de poudres) soit entre deux cellules de NaCl (pour les échantillons liquides).

2.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [7]

Grâce à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), on peut accéder à la position des différents atomes du composé ainsi qu'aux couplages entre ces atomes, ce qui permet de déterminer la structure moléculaire du produit analysé.

Le principe de cette méthode est le suivant : l'échantillon est soumis à l'action conjointe de deux champs magnétiques, dont l'un, intense et constant, est produit par un aimant, tandis que l'autre, beaucoup plus faible, provient d'une source de radiations électromagnétiques. Le spectre de RMN correspond à l'absorption par certains atomes de l'échantillon, de fréquences présentes dans la source électromagnétique.

Une technique particulière, la RMN HR-MAS (High Resolution-Magic Angle Spinning), permet d'obtenir des spectres d'échantillons solides ou peu solubles d'une résolution proche de celle obtenue en solution. Cette méthode combine une rotation de l'échantillon suivant un axe orienté à l'angle magique ($54,7^\circ$) à une vitesse élevée (de l'ordre du kHz) et une restriction du volume d'échantillon à quelques microlitres.

Dans cette étude, les échantillons solubles ont été analysés sur un appareil BRUKER AVANCE à la fréquence de 300 MHz. Le précurseur β -CDAPS a été analysé sur un appareil

équipé d'une sonde HR-MAS maintenue à 298K à la fréquence de 500 MHz avec la collaboration de N. Azaroual (Laboratoire de Biophysique, UMR CNRS 8009, Université du Droit et de la Santé de Lille 2). Les matériaux hybrides ont été analysés à l'état solide à la fréquence de 400 MHz en ^{13}C et 100 MHz en RMN CP-MAS ^{29}Si .

2.6. Spectrométrie de masse MALDI-TOF [7]

Le spectromètre de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport masse/charge (rapport m/z) constitue le spectre de masse. Celui-ci permet de caractériser la substance contenue dans l'échantillon, de déterminer sa masse moléculaire et d'identifier certains éléments structuraux.

La méthode MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption and Ionisation – Time Of Flight) permet la détection de molécules non volatiles à masse moléculaire élevée sans fragmentation significative et est donc utilisée particulièrement dans le cas des polymères.

Dans le cas de notre étude, cette technique a été utilisée pour vérifier le taux de greffage du chlorure de tosyloxy sur la β -cyclodextrine. L'appareil utilisé est un VOYAGER-DE STR Applied Biosystems. L'échantillon est mélangé à du DHB (acide 2,5-dihydroxybenzoïque) et de l'eau et dopé au NaCl avant analyse.

3. Caractérisation texturale

3.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage est une technique puissante d'observation de la topographie de surface d'un échantillon, avec un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm, un agrandissement efficace de 10000 à 40000 et une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à quelques micromètres [8].

L'image de l'échantillon est obtenue à partir d'un pinceau d'électrons très fin presque parallèle qui balaye l'échantillon et permet à partir des électrons secondaires émis de former une image point par point.

Dans notre étude, les échantillons ont été métallisés au carbone ou à l'or. L'appareil utilisé est un MEB à émission de champ Ultra 55 de Zeiss, équipé d'un détecteur EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Ce microscope se situe à l'IEMN (Institut

d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, UMR CNRS 8520) de Lille. Le détecteur EDS permet d'identifier la composition élémentaire dans le matériau pour tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du bore. La plupart des éléments sont détectés à partir de concentrations de l'ordre de 0,1%.

3.2. Mesure de surface spécifique, de volume poreux

Plusieurs techniques permettent d'obtenir des informations sur la texture poreuse des matériaux : adsorption de gaz ou de vapeur, méthodes optiques et électroniques, thermoporométrie, porosimétrie à mercure... Leur choix dépend des caractéristiques de l'échantillon à analyser [9]. Parmi ces techniques, nous avons choisi la méthode d'adsorption de gaz, et plus particulièrement l'adsorption d'azote.

Les méthodes fondées sur les phénomènes d'adsorption de gaz consistent à mesurer, à une température donnée (généralement celle de l'azote liquide) et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (avec P_0 pression de vapeur saturante et P pression d'équilibre du gaz), la quantité de gaz adsorbée sur la surface d'un matériau de masse connue [10].

Nous avons choisi deux théories pour traiter mathématiquement les isothermes d'adsorption-désorption obtenues : la théorie Brunauer, Emmet et Teller (théorie BET) [11] et la théorie Barrett, Joyner et Helenda (BJH) [12].

Théorie BET

Cette théorie est utilisée habituellement pour déterminer la surface spécifique. Elle est basée sur l'adsorption physique de molécules de gaz (généralement l'azote) à la température de l'azote liquide sur la surface de l'échantillon. L'*isotherme d'adsorption* à des pressions relatives allant jusqu'à 0,35, c'est-à-dire à des pressions où ne peut intervenir la condensation capillaire, permet d'évaluer la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon.

L'équation BET, prenant en compte la formation de la première monocouche d'adsorption et la formation plus ou moins partielle des couches suivantes, s'écrit sous sa forme linéaire, dite transformée linéaire :

$$\frac{P/P_0}{(1-P/P_0)} \frac{1}{q_{ads}} = \frac{(C-1)}{q_m C} P/P_0 + \frac{1}{q_m C}$$

où P : pression partielle du gaz

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz

q_{ads} : quantité de gaz adsorbé sous la pression P

q_m : quantité de gaz adsorbé correspondant à la formation de la monocouche

Le tracé de cette équation permet de calculer q_m à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. On peut ainsi déterminer la surface spécifique de l'échantillon :

$$S_{\text{spé}} \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{q_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M_a \cdot m}$$

où N : nombre d'Avogadro

A_{cs} : surface occupée par une molécule de gaz (m^2) [pour l'azote, $A_{cs} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$]

M_a : masse molaire du gaz ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

M : masse de l'échantillon (g)

Théorie BJH

Cette théorie permet d'atteindre la répartition de la taille des pores pour des matériaux dont le rayon des pores ne dépasse pas 300 Å (dans l'hypothèse de pores cylindriques). Elle exploite l'*isotherme de désorption*, après avoir saturé l'échantillon lors de l'adsorption.

Le principe est le suivant : un pore de rayon r_k rempli d'un condensat est en équilibre avec sa pression de vapeur P , lorsque la relation de Kelvin est satisfaite :

$$r_k = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \vartheta}{R \cdot T \cdot \ln P / P_0}$$

où P_0 : pression de vapeur saturante du gaz à la température T

R : constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température du système (K)

V : volume molaire du condensat ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

γ : tension superficielle du condensat ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)

θ : angle de mouillage

Dans le cas de l'azote, l'équation devient (r_k en nm) :

$$r_k = - \frac{0,414}{\log P / P_0}$$

L'isotherme de désorption se décompose en plusieurs étapes :

- lors de la première étape, les plus gros pores sont dégazés, laissant un film adsorbé d'épaisseur t sur les gros pores
- lors de la deuxième étape et des suivantes, deux phénomènes ont lieu :
 - les pores dont le rayon correspond aux pressions relatives obéissant à la loi de Kelvin sont dégazés

- l'épaisseur du film adsorbé (de surface S) sur les parois des pores déjà dégazés diminue (Δt)

On obtient alors l'équation : $\Delta V_p = \left(\frac{r_p}{r_k}\right)^2 \cdot (\Delta V_{liq} - \Sigma S \cdot \Delta t)$

où ΔV_p : volume de gaz évaporé lors du passage d'une pression à l'autre

r_p : rayon moyen corrigé de l'épaisseur du film formé ($r_p = r_k + t$)

ΔV_{liq} : volume de liquide évaporé grâce au dégazage des pores de rayon compris entre r_{pi} et r_{pi+1}

S : surface correspondant au volume de pore vidé d'azote ($A = 2 \cdot V_p / r_p$)

ΣS : surface du liquide adsorbé restant dans les pores

Cette équation permet de déterminer le volume poreux de l'échantillon V_p et la distribution des tailles de pores.

L'inconvénient principal de cette méthode est la durée (environ 15h) de réalisation de l'isotherme d'adsorption, en revanche c'est une méthode non destructive.

La figure III-10 représente les différents types d'isothermes d'adsorption/désorption qui peuvent être obtenues, et dont l'allure donne une information sur la forme des pores et le type de particules.

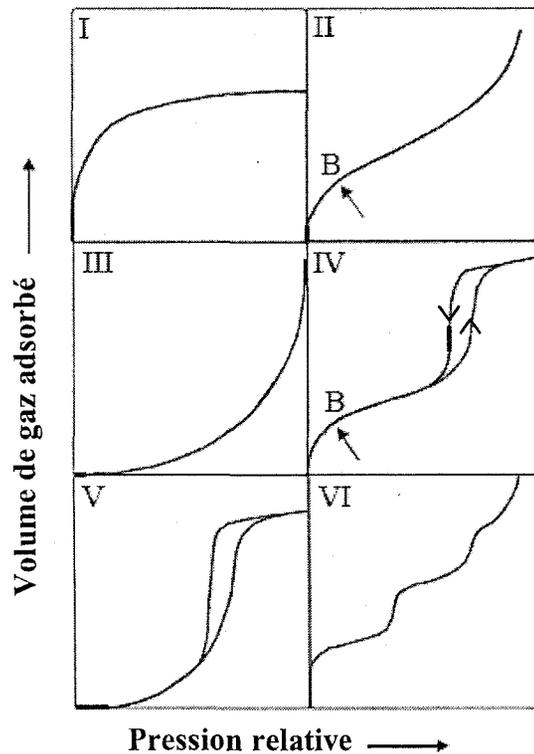


Figure III-10 : Différents types d'isothermes d'adsorption/désorption

L'isotherme réversible de **type I** est obtenue pour des matériaux microporeux (rayon poreux inférieur à 1 nm) à surfaces externes relativement petites (charbon actif, zéolites, quelques oxydes poreux par exemple). La valeur limite est gouvernée par le volume microporeux accessible plutôt que par la surface interne.

L'isotherme réversible de **type II** représente sans distinction l'adsorption de la monocouche et des multicouches et est obtenue pour des adsorbants non poreux ou macroporeux. Le point B correspond à la fin du remplissage de la monocouche et au commencement du remplissage des multicouches.

L'isotherme réversible de **type III** est assez rare et ne présente pas de point B. Elle met en évidence l'importance des interactions adsorbant/adsorbat. Elle est obtenue pour quelques systèmes, par exemple pour l'azote sur du polyéthylène.

L'isotherme de **type IV** obtenue pour les matériaux mésoporeux est associée à la condensation capillaire dans les mésopores. Sa caractéristique principale est l'hystérésis qu'elle présente, dont les différentes formes sont représentées sur la figure III-11.

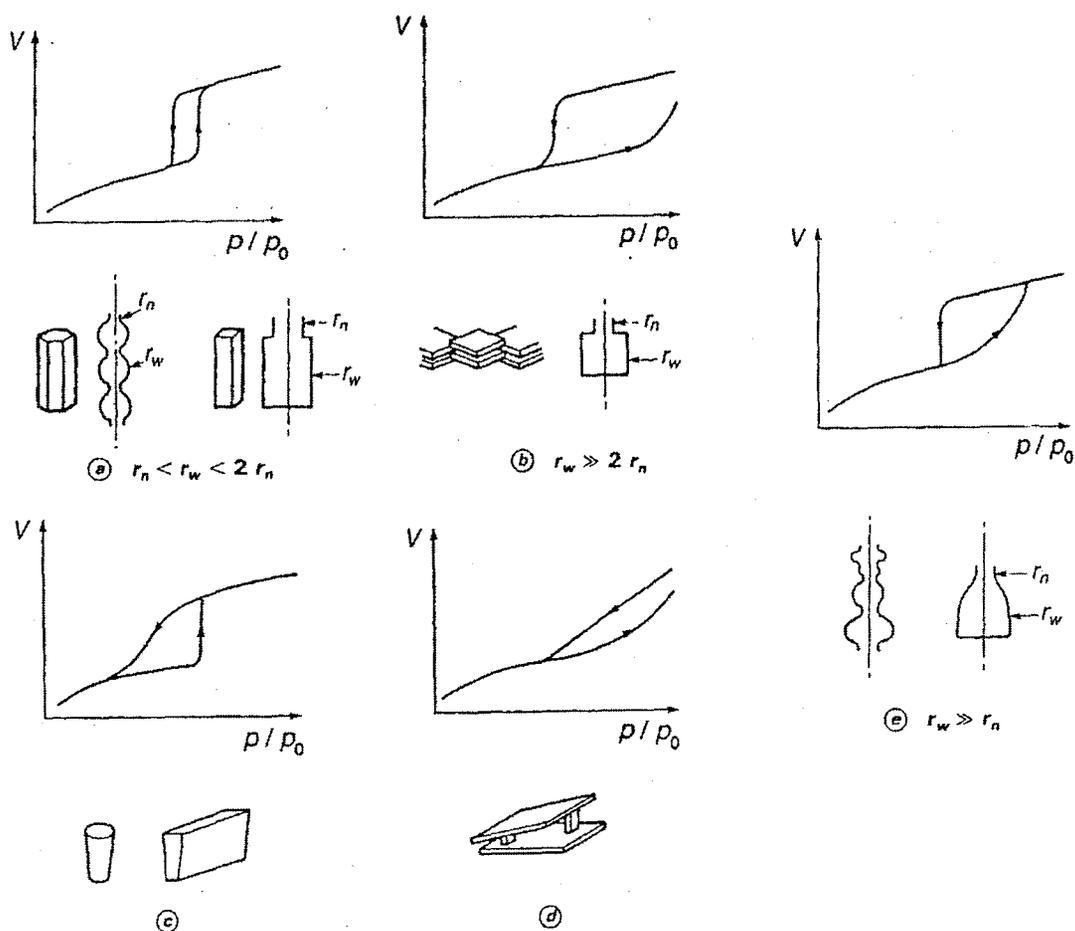


Figure III-11 : Formes caractéristiques des boucles d'hystérésis des isothermes d'adsorption-désorption de type IV et formes des pores correspondantes [9]

Cinq formes de boucles d'hystérésis ont été proposées par De Boer, associables à des formes de pores [13] :

- l'hystérésis de type (a) (figure III-11a) correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités et dont la section, circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube. Ces hystérésis sont très fréquemment rencontrées,
- l'hystérésis de type (b) (figure III-11b) est essentiellement liée aux pores dits en fente, c'est-à-dire ceux qui sont constitués par la superposition des plaquettes cristallines parallèlement entre elles mais séparées par de très petites particules ou par des défauts d'empilement. Ce type d'hystérésis, qui est très répandu, peut être également lié à des pores de très grand diamètre terminés par une ouverture très étroite,
- les hystérésis de type (c) (figure III-11c) et (d) (figure III-11d) dérivent respectivement des types (a) et (b). Elles correspondent à des pores coniques ou pyramidaux (type (c)) ou à des pores formés par des plaquettes cristallines non parallèles entre elles (type (d)). Ces deux types sont assez rares,
- l'hystérésis de type (e) (figure III-11e), très répandue, indique la présence de pores dits « en bouteille », c'est-à-dire constitués d'un corps d'assez grand diamètre terminé par un goulot étroit. Elle est également caractéristique des solides constitués par des agglomérats de très petites particules sphéroïdales.

Comme dans toute classification, il existe des formes d'hystérésis qu'il est difficile de ranger dans l'une de ces cinq catégories. Elles résultent le plus souvent de la superposition de deux phénomènes provenant d'une double répartition poreuse dans l'échantillon.

L'isotherme de **type V**, très rare, est assimilée à l'isotherme de type III pour les matériaux à faibles interactions adsorbant/adsorbant et est obtenue pour quelques adsorbants poreux.

L'isotherme de **type VI** présente plusieurs paliers qui dépendent du système et de la température. L'argon ou le krypton sur des noirs de carbone à la température de l'azote liquide conduisent à de telles isothermes.

Les analyses présentées dans cette étude ont été réalisées sur un appareil SORPTOMATIC 1990 de CE Instruments suivies d'un traitement des données par les théories BET et BJH. L'échantillon est dégazé à 60°C pendant 12h.

Références bibliographiques

- [1] B.L. Bales, L. Messina, A. Vidal, M. Peric, O.R. Nascimento, *J. Phys. Chem. B* (1998), **102**, 10347.
- [2] J. Israelachvili: *Intramolecular and Surface Forces*, Academic Press (1985), p 372.
- [3] M.J. Rosen: *Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons, New York (1989), p 431.
- [4] N.M. van Os, J.R. Haak, L.A.M. Rupert: *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Non-ionic Surfactant*, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [5] K. Weidemaier, H.L. Tavernier, M.D. Fayer, *J. Phys. Chem. B* (1997), **101**, 9352.
- [6] V.K. Paruchuri, J. Nalaskowski, D.O. Shah, J.D. Miller, *Colloids Surf., A* (2006), **272**, 157.
- [7] F. Rouessac: *Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*, Coll. Sciences Sup., Ed. Dunod (2004), p 147, ISBN : 9782100484256.
- [8] H. Paqueton, J. Ruste, *Techniques de l'Ingénieur, Caractérisations P 865V2*.
- [9] J. Charpin, B. Rasneur, *Techniques de l'Ingénieur, Volume 10, Caractérisations P 1050* (1982).
- [10] J. Charpin, B. Rasneur, *Techniques de l'Ingénieur, Volume 10, Caractérisations P 1045* (1982).
- [11] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 309.
- [12] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 373.
- [13] J.H. De Boer: *The Structure and Properties of Porous Materials*, Ed. D.H. Everett, Butterworths (1958), p 68.

CHAPITRE 2

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU
PRÉCURSEUR HYBRIDE β -CDAPS**

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation du précurseur hybride β -CDAPS

L'étude bibliographique a montré que la β -cyclodextrine native n'est pas assez réactive pour être utilisée directement dans la synthèse de précurseur hybride de silice d'une part et, d'autre part, cette voie ne conduit pas de façon sélective à un dérivé monofonctionnalisé de la β -CD. Nous avons donc d'abord préparé le dérivé tosylé de la β -cyclodextrine que nous avons caractérisé. Ce dérivé a permis de synthétiser le précurseur hybride de silice (β -CDAPS) par condensation avec le 3-(aminopropyl)triméthoxysilane. Sa structure exacte a été déterminée en juxtaposant les résultats de plusieurs méthodes de caractérisation.

1. Tosylation de la β -cyclodextrine

1.1. Mode opératoire

Nous avons synthétisé ce dérivé de cyclodextrine en nous inspirant des méthodes en phase aqueuse décrites dans la littérature [1-3]. Le schéma de synthèse est présenté en figure II2-1. La réaction de greffage du chlorure de tosylé (TsCl) sur la β -cyclodextrine est effectuée en milieu aqueux dont le pH est régulé par addition de soude puis d'acide chlorhydrique. La réaction attendue est une monosubstitution régiospécifique en position C6.

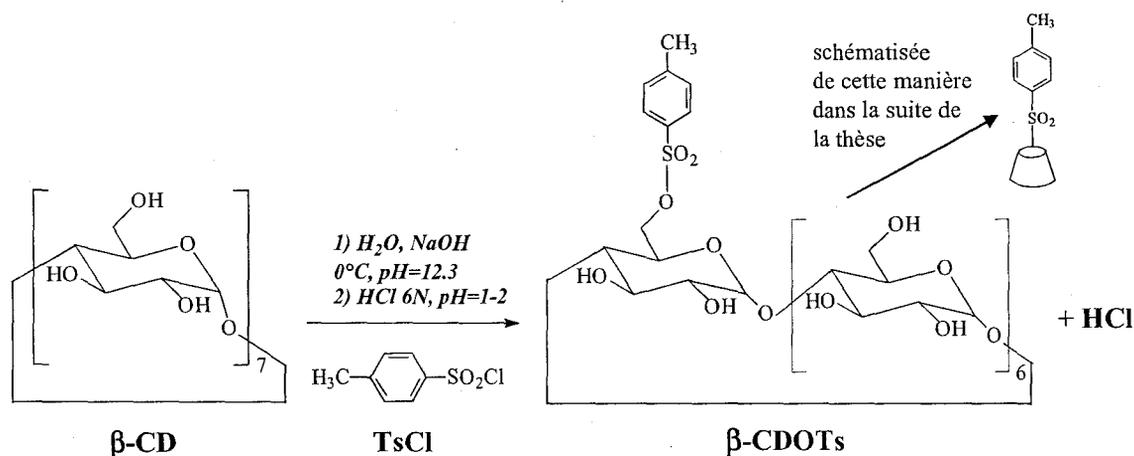


Figure II2-1 : Schéma de synthèse de la tosylation de la β -cyclodextrine

Le mode opératoire est le suivant :

1. Dissolution de 70g de β -CD [0,062 mole] dans 525mL d'eau distillée.
2. Agitation vigoureuse et addition de 24 mL de NaOH 8N. Refroidissement par un bain eau-glace.

3. Addition goutte-à-goutte et sous forte agitation de 1,2 éq de Tscl (14,12g [0,074 mole]) en solution dans 35 mL d'acétonitrile.
4. Dès la fin de l'addition, ajustement du pH à 1,3 à l'aide de HCl 6N (25 mL) goutte-à-goutte.
5. Cristallisation 1 nuit au frigo.
6. Filtration sous vide sur fritté n°3. Séchage 24h à 60°C sous vide.
7. Dissolution dans 600 mL d'eau portée à ébullition. Repos 1h à température ambiante puis recristallisation 1 nuit au frigo.
8. Filtration sous vide sur fritté n°3. Séchage 24h à 60°C sous vide.
9. Dissolution dans 600 mL d'eau portée à ébullition. Repos 1h à température ambiante puis recristallisation 1 nuit au frigo.
10. Filtration sous vide sur fritté n°3. Séchage 24h à 60°C sous vide.
11. Lavage au soxhlet 24h à l'acétone. Séchage 24h à 60°C sous vide.
12. Rendement massique d'environ 16%.

La purification par double recristallisation est nécessaire pour éliminer le chlorure de tosylo non réagi inclus dans la cavité de la β -CDOTs.

1.2. Caractérisation

La structure chimique du dérivé tosylé de la β -cyclodextrine a été étudiée à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation.

La β -CDOTs a été analysée par ATG jusque 600°C à 10°C/min sous air. La courbe obtenue est présentée sur la figure II-2 et comparée à celle de la β -cyclodextrine native.

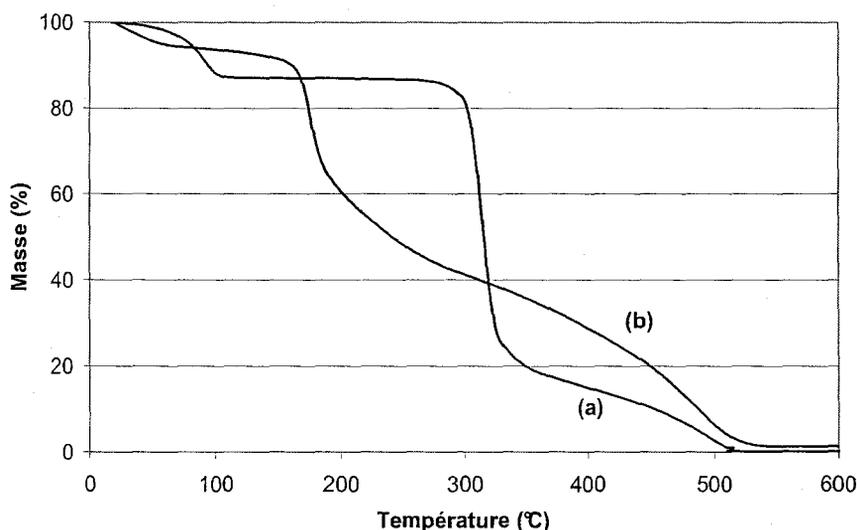


Figure II-2 : Analyse ThermoGravimétrique sous air de la β -CD (a) et de la β -CDOTs (b)

Le graphe se décompose en trois zones de pertes de masse :

- jusque 100°C, élimination des molécules d'eau (environ 5%),
- entre 100 et 220°C, dégradation thermique (environ 35%),
- entre 220 et 500°C, oxydation thermique (environ 60%).

Le groupement tosyle diminue la température de début de dégradation de la β -cyclodextrine à 180°C (au lieu de 325°C pour la β -cyclodextrine native). Ce comportement est expliqué dans la littérature par l'effet du groupement tosyle apolaire qui perturbe la structure à liaisons hydrogène de la cyclodextrine [4].

Le spectre **IRTF** de la β -CDOTs est présenté sur la figure II2-3 et l'attribution des différents pics est donnée dans le tableau II2-1.

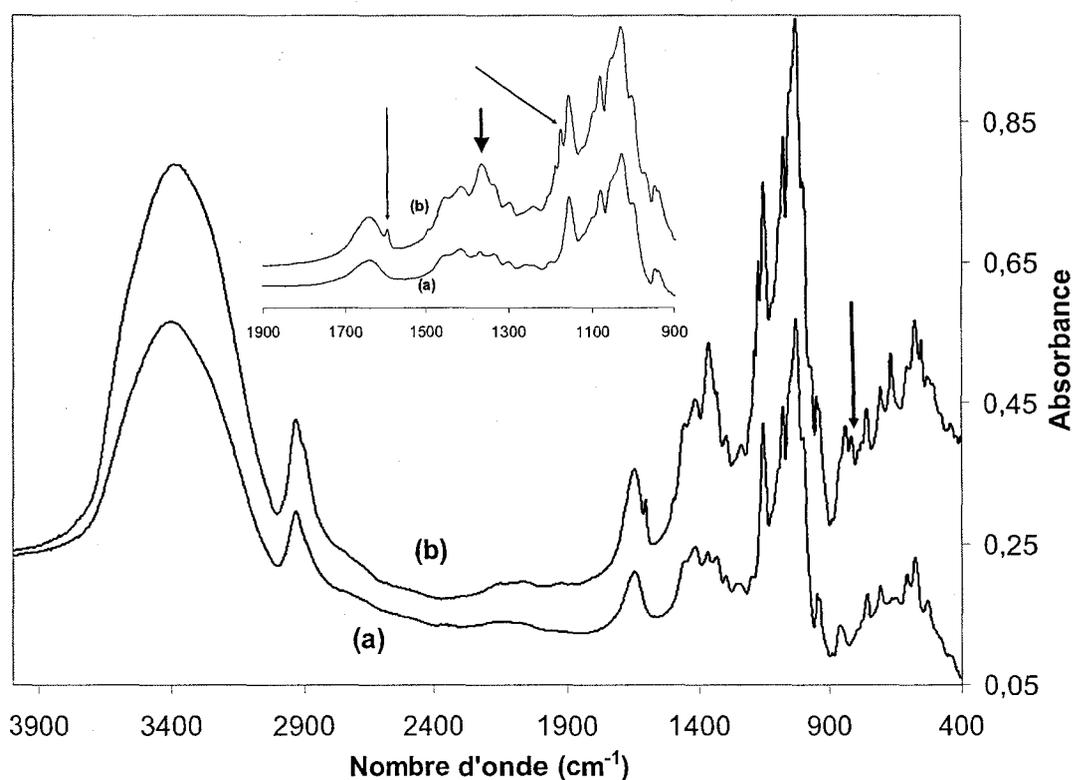


Figure II2-3 : Spectres IRTF de la β -CD (a) et de la β -CDOTs (b)

Par rapport au spectre IRTF de la β -CD, on observe l'apparition des pics dus au benzène parasubstitué (805 cm^{-1}), au SO_2 (1368 et 1175 cm^{-1}) et au $=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ - benzénique (1598 cm^{-1} , les pics vers 1450 et 1500 cm^{-1} caractéristiques de ce type de liaison sont masqués par les autres pics de la β -CD tosylée).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3390 (F)	$\nu_{\text{O-H}}$
2927 (m)	$\nu_{\text{C-H}}$
1642 (f)	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (eau de la cavité de la cyclodextrine)
1598 (f)	$\nu_{\text{C-C=C}}$ benzénique
1410 -1300 (m)	$\delta_{\text{C-H}}$ du CH_2 et O-CH-
1368 (m)	$-\text{SO}_2-\text{O}-$
1258 (f)	$\delta_{\text{O-CH}}$
1175 (m)	ν_{SO_2}
1158 - 1027 (F)	$\nu_{\text{C-O}}$
946 (f)	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (liaison α -1,4)
860 (f)	$\delta_{\text{C(1)-H}}$
805 (m)	$\delta_{\text{C-H}}$ (benzène para substitué)
< 600 plusieurs bandes	vibration du squelette de la cyclodextrine

Tableau II2-1 : Attributions des bandes IR de la β -cyclodextrine tosylée
(F) – forte, (m) – moyenne, (f) – faible

L'analyse infrarouge permet donc de mettre en évidence la présence du groupement tosyle dans la cyclodextrine mais pas le greffage ni la monofonctionnalisation. D'autres méthodes de caractérisation sont donc nécessaires.

L'analyse élémentaire de la β -CDOTs donne les valeurs regroupées dans le tableau II2-2.

Élément	% théorique	% mesuré
C	45,62	45,53 \pm 0,11
H	5,89	5,70 \pm 0,14
O	45,93	46,00 \pm 0,10
S	2,48	2,58 \pm 0,08
Cl	2,75	0,07 \pm 0,02

Tableau II2.2 : Analyse élémentaire de la β -CDOTs

Les valeurs obtenues ont été corrigées par rapport à l'eau et sont assez proches des valeurs théoriques calculées. La proportion en soufre est légèrement plus élevée et peut être interprétée par la présence de chlorure de tosyle non réagi. Si l'on calcule les proportions théoriques en C, H et O du chlorure de tosyle, celles-ci sont inférieures aux proportions théoriques en C, H et O de la β -CD monotosylée. Ainsi, la présence de chlorure de tosyle non réagi augmente la proportion en S et diminue les proportions en C, H et O du produit. En

revanche, si l'on considère la présence de β -CD ditosylée ou d'acide *p*-toluènesulfonique, on observe une augmentation de la proportion en C et une diminution de la proportion en O, opposée à l'évolution des proportions déterminées par analyse élémentaire.

La figure II-4 représente la numérotation des différents protons de la β -CDOTs qui peuvent être détectés par RMN ^1H .

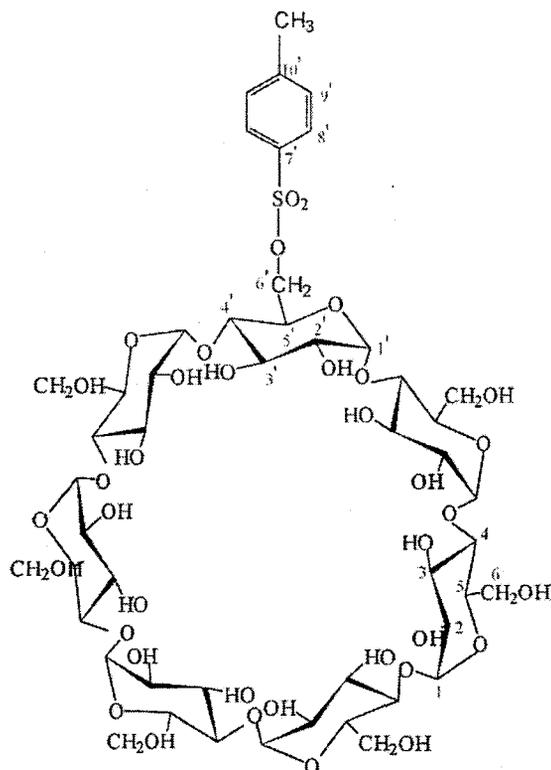


Figure II-4 : Numérotation des protons de la β -CDOTs

Le spectre RMN ^1H dans le DMSO-d₆ de la β -CDOTs est présenté sur la figure II-5 ainsi que l'attribution des différents pics dans le tableau II-3.

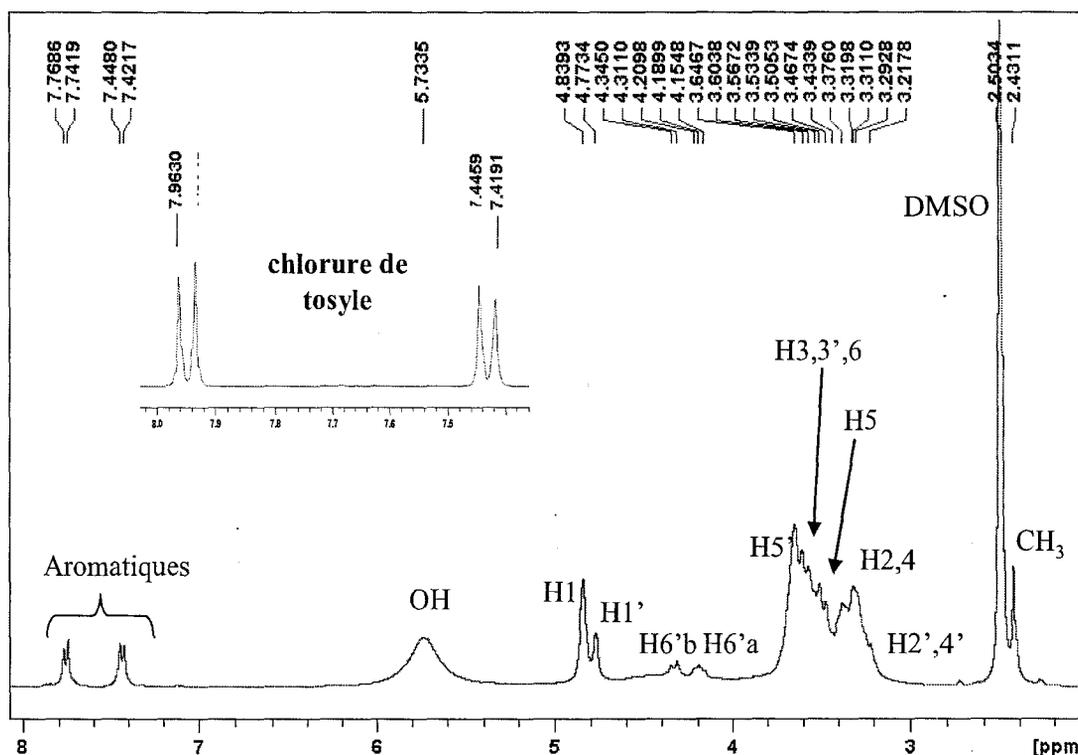


Figure II-5 : Spectres RMN ^1H de la β -CDOTs dans le DMSO- d_6 et du chlorure de tosylo seul (zone des aromatiques) dans CDCl_3

δ (ppm)	Intégration	Attribution
7,77 - 7,74	1,88	4 H aromatiques (2 H8' et 2 H9')
7,45 - 7,42	1,93	
5,73	10	OH
4,84 - 4,77	7	H1 + H1'
4,34 - 4,15	2,2	2 H6'
3,65	43	H5'
3,53 - 3,37		H3,3',6
3,34		H5
3,31-3,29		H2,4
3,21		H2',4'
2,43		3,1

Tableau II-3 : Attribution des pics du spectre RMN ^1H de la β -CDOTs dans le DMSO- d_6

Le pic situé à 5,73 ppm peut être attribué aux OH de l'eau incluse dans la cavité de la β -CDOTs. Les déplacements des protons aromatiques (7,77-7,74 ppm et 7,45-7,42 ppm) de la β -CDOTs sont différents de ceux des protons aromatiques (7,96-7,93 ppm et 7,44-7,41 ppm) du chlorure de tosylo seul, de même que celui du pic attribué au CH₃ (2,43 ppm dans la β -CDOTs et 2,51 ppm dans le chlorure de tosylo seul), ce qui montre le greffage du groupe tosylo sur la β -cyclodextrine.

Le calcul d'intégration des protons aromatiques (7,75 et 7,43 ppm) sur les protons H1 et H1' (4,84 et 4,77 ppm) donne un rapport légèrement inférieur à 2/7, ce qui correspond bien à une monotosylation, mais indique également la présence en faible quantité de β -cyclodextrine native. L'intégration du pic du groupement CH₃ (2,43 ppm) est légèrement supérieure à 3, due au fait que ce pic est imbriqué dans celui du DMSO-d₆.

Le spectre de masse MALDI-TOF de la β -CDOTs présenté sur la figure II-6 a été obtenu dans une matrice à base de DHB et d'eau dopée au NaCl et est constitué de trois séries de pics.

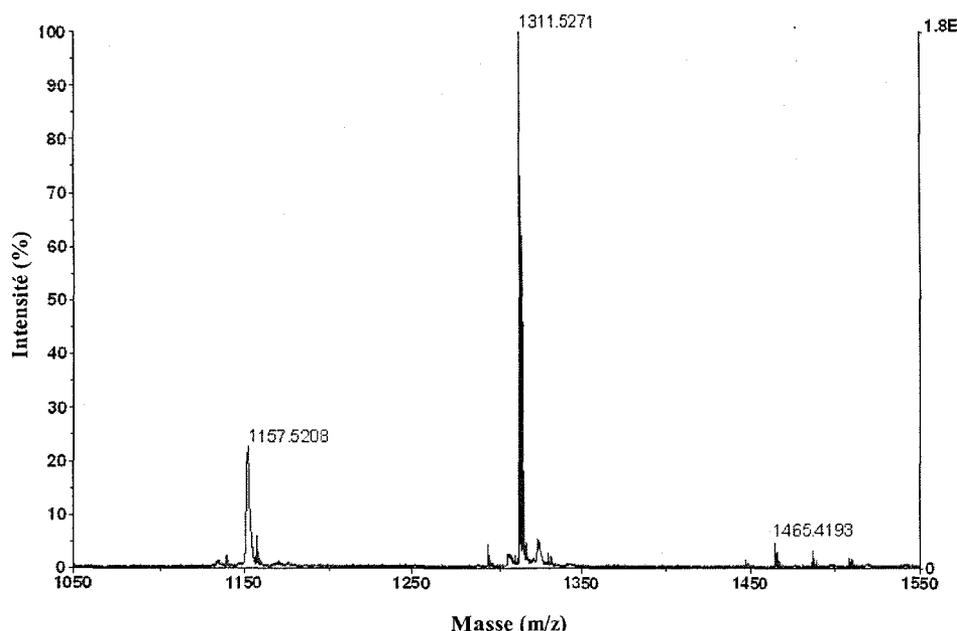


Figure III-6 : Spectre de masse MALDI-TOF de la β -CDOTs dans l'eau et le DHB, dopé au NaCl

Le pic le plus important à $m/z = 1311 \text{ g.mol}^{-1}$ est attribué à la β -cyclodextrine monotosylée associée à un ion Na^+ .

Le pic à $m/z = 1157 \text{ g.mol}^{-1}$ correspond à la β -cyclodextrine native associée à un ion Na^+ . Il s'agit peut-être d'une coupure au niveau du groupement tosylo greffé sur la β -cyclodextrine, due à la préparation de l'échantillon. Enfin, le pic à 1465 g.mol^{-1} met en évidence la présence de β -cyclodextrine ditosylée associée à un ion Na^+ .

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont montré que la β -CDOTs que nous avons synthétisée est constituée majoritairement de β -cyclodextrine monotosylée. Elle contient probablement une faible proportion en β -CD non fonctionnalisée, mais celle-ci n'est pas gênante car elle ne pourra pas participer aux réactions suivantes. En revanche, il faudra

tenir compte de la β -cyclodextrine ditosylée détectée par spectrométrie de masse, car elle est susceptible de réagir avec l'aminosilane et d'entraîner une réticulation de notre précurseur hybride β -CDAPS.

2. Synthèse du précurseur β -CDAPS - Plan d'expériences

2.1. Schéma de synthèse envisagé

Le précurseur que nous souhaitons préparer est à base de β -cyclodextrine et possède des fonctions NH_2 . Le tosylo étant connu pour être un bon groupe partant, la réaction attendue est une réaction de substitution nucléophile du groupement tosylo par la fonction amine de l'APS [5]. Cependant, les groupements méthoxy du silane sont facilement hydrolysables en présence de solvants polaires et la condensation des $-\text{SiOH}$ peut être favorisée par les fonctions amines (Partie I, Chapitre 4, paragraphe 2.1.), d'où la possibilité d'avoir parallèlement une certaine condensation avec formation d'une chaîne polysiloxane. Le schéma de synthèse envisagé est présenté sur la figure II2-7.

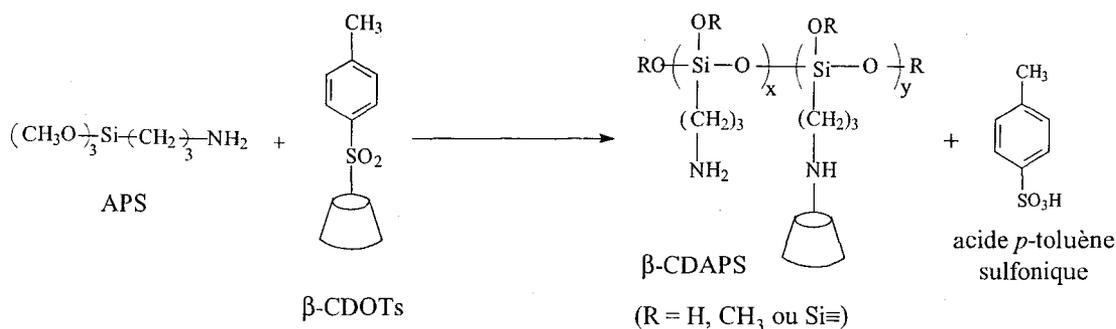


Figure II2-7 : Schéma de synthèse envisagé du précurseur hybride β -CDAPS

Le mode opératoire général est le suivant :

1. Dans un tricol de 250 mL chauffé à $X^\circ\text{C}$ sous balayage d'azote, introduction de :
 - 5 g de β -CDOTs [0,04 mole]
 - 125 mL de solvant (sur tamis moléculaire 4 Å)
 - 7 mL d'APS goutte à goutte [0,04 mole]
1. Maintien sous agitation Xh (obtention d'une solution trouble).
2. Précipitation dans 2L d'acétone distillée (solvant de l'acide *p*-toluènesulfonique et du chlorure de tosylo), maintien sous agitation 1h.
3. Filtration sous vide sur fritté n°3.
4. Séchage 24h à 60°C sous vide, rendement massique $\sim 48\%$.
5. Broyage au broyeur à billes.

2.2. Choix des conditions

Afin de déterminer les conditions optimales de synthèse du précurseur hybride, c'est-à-dire à la fois favoriser le greffage de la CD sur le groupement NH_2 et conserver une certaine proportion de NH_2 libres pour des propriétés de complexation ultérieures, un plan d'expériences (dont le principe est détaillé en annexe) a été utilisé [6, 7]. Il s'agit d'un plan fractionnel 2^{4-1} soit 2^3 . Les quatre facteurs étudiés sont :

- la durée de la réaction,
- la température de la réaction,
- la polarité du solvant utilisé
- et l'ordre d'addition des réactifs.

Pour chacun de ces facteurs, deux niveaux extrêmes ont été choisis. L'ensemble des expériences réalisées alors est regroupé dans le tableau II2-4.

N° essai	Facteurs			
	Durée	Température	Solvant	Addition des réactifs
1	1h	30°C	toluène	successive
2	24h	30°C	toluène	simultanée
3	1h	70°C	toluène	simultanée
4	24h	70°C	toluène	successive
5	1h	30°C	DMAc	simultanée
6	24h	30°C	DMAc	successive
7	1h	70°C	DMAc	successive
8	24h	70°C	DMAc	simultanée

Tableau II2-4 : Essais réalisés à l'aide du plan d'expériences

Le toluène a été choisi comme solvant apolaire (solvant de l'APS) et le DMAc comme solvant polaire (solvant de la β -CDOTs et de l'APS). L'addition successive des réactifs consiste à dissoudre entièrement la β -CDOTs dans le solvant avant d'introduire l'APS.

Deux types de réponses sont étudiées : *qualitativement*, l'analyse IRTF permet de mettre en évidence la formation d'un réseau de silice, la présence de fonctions amines et de β -cyclodextrine et *quantitativement*, le dosage conductimétrique permet de déterminer la concentration en fonctions amines (moyenne sur deux essais). La concentration théorique en fonctions amines primaires dans l'APS seul est de 5,58 mmol/g tandis que la concentration théorique en fonctions amines secondaires dans une molécule d'APS greffée à une molécule de β -cyclodextrine $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\beta\text{-CD})$ est de 0,77 mmol/g.

2.3. Optimisation des résultats

Les résultats des différents essais sont présentés dans le tableau II2-5. Les notations + et - correspondent aux niveaux extrêmes choisis pour chacun des facteurs.

N° essai	Facteurs			Interactions			Facteur	IRTF	C _{amine} (mmol/g) $\pm 0,06$ mmol/g
	X1	X2	X3	12	13	23	X4		
1	-	-	-	+	+	+	-	spectre similaire à celui de la β -CDOTs	0
2	+	-	-	-	-	+	+		1,22
3	-	+	-	-	+	-	+		0,746
4	+	+	-	+	-	-	-		1,77
5	-	-	+	+	-	-	+	réseau Si-O-Si, β -CD, amines	2,26
6	+	-	+	-	+	-	-		2,96
7	-	+	+	-	-	+	-		2,65
8	+	+	+	+	+	+	+		2,64

Tableau II2-5 : Matrice d'expériences, résultats qualitatifs (IRTF) et quantitatifs (concentration en amines (dosage conductimétrique)) avec X1 = durée, X2 = température, X3 = solvant et X4 = addition des réactifs

À partir de ces résultats, l'effet de chacun des facteurs a pu être calculé. Le calcul des contrastes (notés l) se fait en additionnant les réponses de chaque essai, affectées par le signe du facteur dans la matrice pour l'essai considéré et en calculant la moyenne pour tous les essais. On obtient comme résultats : $l_1 = 0,37$; $l_2 = 0,17$; $l_3 = 0,85$; $l_4 = -0,06$.

Les valeurs numériques correspondent à l'effet du facteur sur la réponse lorsque l'on passe du niveau -1 au niveau +1 de ce facteur. Les facteurs les plus influents sont donc la durée de l'expérience (facteur 1) et le solvant (facteur 3).

La caractérisation par spectrométrie IRTF (figure II2-8) des produits obtenus a en outre montré que l'utilisation d'un solvant apolaire tel que le toluène ne favorise pas la condensation β -CDOTs/APS.

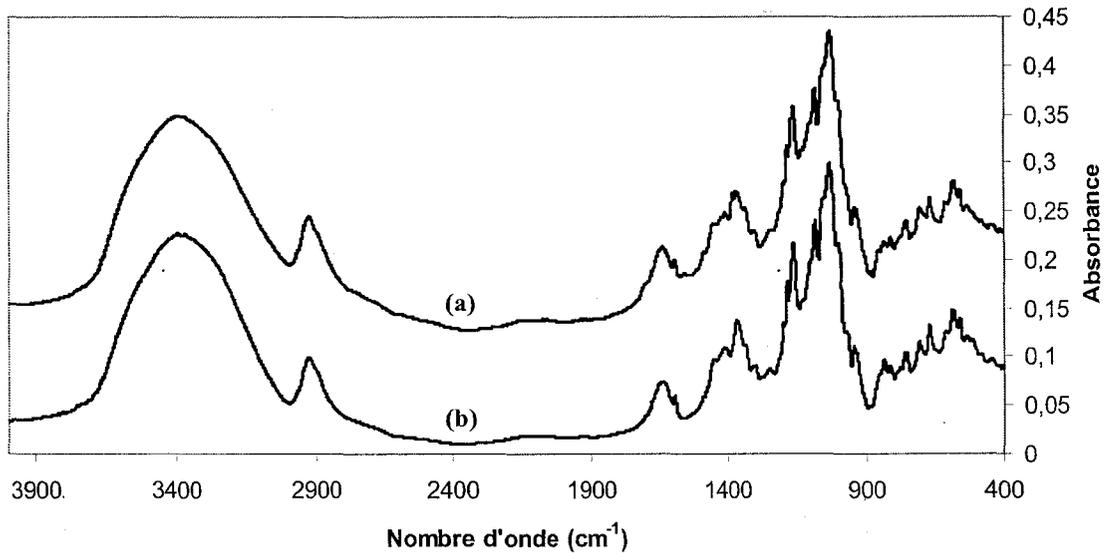


Figure II-8 : Spectres IRTF du produit obtenu lors de l'essai 3 du plan d'expérience (a) et de la β -CDOTs (b)

Les conditions optimisées sont donc :

- Facteur 1 = durée : niveau -1
- Facteur 2 = température : niveau -1 ou +1 (peu de différence)
- Facteur 3 = solvant : niveau +1
- Facteur 4 = ordre d'addition : niveau -1

soit comme conditions d'expériences : 1h à 30°C dans le DMAc avec une addition successive des réactifs.

3. Caractérisation et détermination de la structure du précurseur hybride β -CDAPS

Une fois les conditions optimales définies et après vérification de la reproductibilité de la synthèse, la structure approfondie du précurseur hybride β -CDAPS a été déterminée à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation.

Le précurseur hybride β -CDAPS a été analysé par spectrométrie **IRTF** et le spectre obtenu est présenté sur la figure II-9, où il est comparé aux spectres de l'APS et de la β -CD.

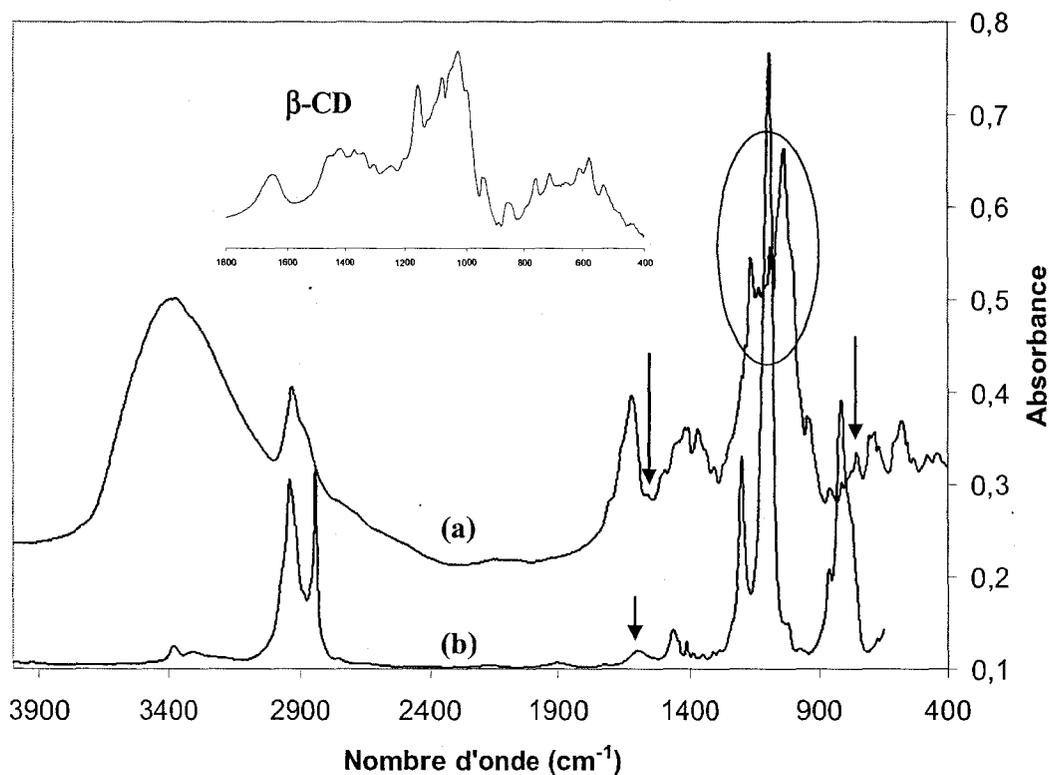


Figure II-9 : Spectres IRTF du précurseur hybride β -CDAPS (a), de l'APS (b) et de la β -CD

Le tableau II-6 regroupe les attributions des différents pics du spectre IRTF du précurseur hybride β -CDAPS.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3370 (F)	$\nu_{\text{O-H}}$
2931 (m)	$\nu_{\text{C-H}}$
1626 (f)	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (eau de la cavité de la cyclodextrine)
1564 (f)	δ_{NH_2}
1500-1330 (m)	$\delta_{\text{C-H}}$ du CH_2 et O-CH-
1299 (f)	$\delta_{\text{O-CH}}$
1158 - 1027 (F)	$\nu_{\text{C-O}}$ et $\nu_{\text{Si-O-Si}}$
944 (f)	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (liaison α -1,4)
860 (f)	$\delta_{\text{C(1)-H}}$ (β -CD)
684 (m)	ν_{NH}
< 600 plusieurs bandes	vibration du squelette de la cyclodextrine

Tableau II-6 : Attribution des pics IRTF du précurseur β -CDAPS
(F) – forte, (m) – moyenne, (f) – faible

Le réseau Si-O-Si formé est mis en évidence vers $1100-1000\text{ cm}^{-1}$. Cependant, la présence des pics de la β -cyclodextrine dans la même zone rend difficile l'attribution exacte des pics. Les groupements Si-OCH₃ (vers $1050-1000\text{ cm}^{-1}$) et Si-CH₂ (vers $1250-1175$ et $760-670\text{ cm}^{-1}$) ne sont pas détectés ou masqués par les pics de la β -CD, l'hydrolyse des groupements méthyles doit être envisagée. En revanche, les groupes NH₂ et NH sont bien détectés vers 1564 et 684 cm^{-1} respectivement (dans l'APS, les groupes NH₂ sont détectés vers 1599 cm^{-1} et il n'y a pas de groupes NH).

L'ensemble des thermogrammes ATG de l'APS, de la β -CDOTs et de la β -CDAPS est présenté sur la figure II2-10.

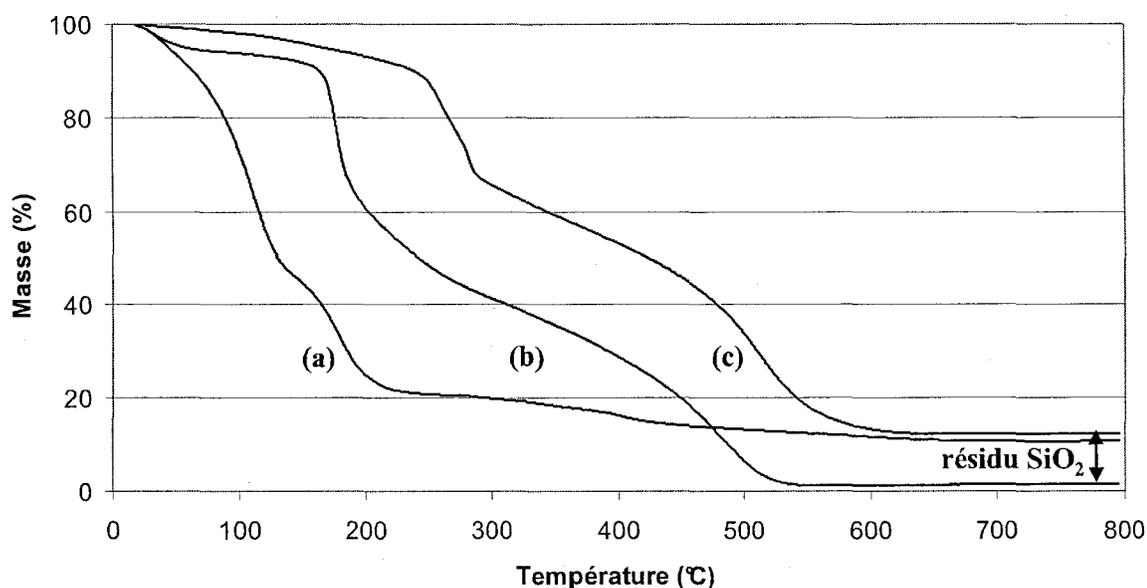


Figure II2-10 : Superposition des graphes ATG de l'APS (a), de la β -CDOTs (b) et de la β -CDAPS (c) sous air

Le graphe ATG de la β -CDAPS (graphe c) présente trois zones de perte de masse :

- jusque 100°C : perte des molécules d'eau (environ 5%)
- de 100 à 280°C : (environ 35%)
- de 280 à 650°C : (environ 50%)

On observe un décalage vers les hautes températures par rapport à la β -CDOTs, ce qui montre que le précurseur hybride est plus thermostable. Ceci est probablement dû à la formation d'une structure de type polysiloxane.

L'APS seul a un résidu de 10,7% (sous-estimé par ATG car l'APS (liquide) est volatile, valeur théorique en SiO₂ 33,5%). L'ATG du précurseur hybride β -CDAPS conduit à un résidu de SiO₂ de 12,5% soit une proportion en Si de $5,8\% \pm 0,1\%$.

Les résultats d'analyse élémentaire sont présentés dans le tableau II2-7.

Elément	C	H	N	Si
Valeurs expérimentales	41,79%	5,69%	2,91%	5,76%
Incertitude	$\pm 0,25 \%$	$\pm 0,02 \%$	$\pm 0,02 \%$	$\pm 0,10 \%$

Tableau II2-7 : Analyse élémentaire du précurseur hybride β -CDAPS, après correction de l'acide *p*-toluènesulfonique

La proportion en silicium obtenue par analyse élémentaire (5,76%) confirme celle déterminée par ATG (5,8%). De plus, la proportion élevée en carbone met en évidence la présence de β -cyclodextrine dans le précurseur hybride. En effet, cette proportion en C du précurseur hybride est comprise entre celle de l'APS (40,22%) et celle de la β -CDOTs (45,62%). L'analyse élémentaire permet également de doser la quantité d'azote totale.

Les fonctions amines accessibles quant à elles ont été dosées par dosage conductimétrique. La concentration trouvée est de $2,13 \pm 0,04$ mmol/g, ce qui correspond à une proportion en azote de $2,98\% \pm 0,02\%$ dans le précurseur hybride. Le dosage conductimétrique confirme donc le résultat d'analyse élémentaire.

Nous avons choisi la RMN ^1H HR-MAS pour l'analyse du précurseur β -CDAPS. En effet, ce précurseur n'est pas soluble dans les solvants classiques mais donne un spectre exploitable qualitativement gonflé dans le D_2O . Le spectre du précurseur préalablement lyophilisé dans le D_2O est présenté sur la figure II2-11.

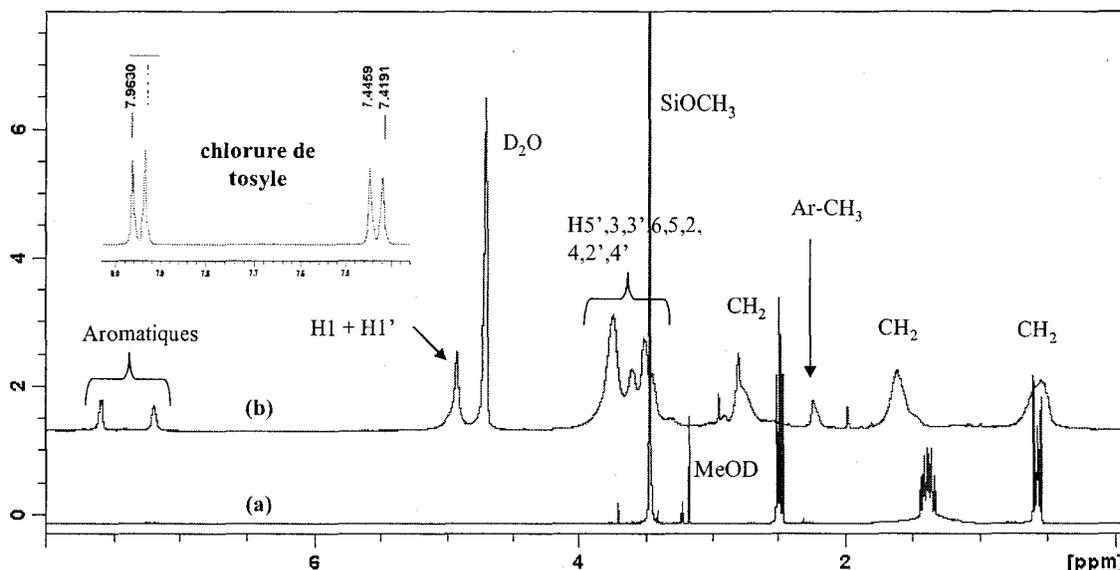


Figure II2-11 : Spectres RMN ^1H dans MeOD de l'APS (a), HR-MAS dans D_2O du précurseur hybride β -CDAPS (b) et du chlorure de tosylo dans CDCl_3

Une attribution des pics est proposée dans le tableau II2-8.

β -CDOTs	acide <i>p</i> -toluène sulfonique	APS	β -CDAPS	
δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	Attribution
7,77-7,74	7,53-7,50	-	7,59	4 H aromatiques (acide <i>p</i> -toluène sulfonique)
7,45-7,42	7,20-7,18	-	7,19	
4,84-4,77	-	-	4,93	H1 + H1' (β -CD)
3,65-3,21	-	-	3,74-3,45	H5',3,3',6,5,2,4,2',4'
-	-	3,52		Si-OCH ₃
-	-	2,44	2,80	CH ₂ proche de NH
2,43	2,22	-	2,24	Ar-CH ₃
-	-	1,38	1,60	CH ₂ central
-	-	0,44	0,55	CH ₂ proche de Si

Tableau II2-8 : Attribution proposée des pics du spectre RMN ¹H HR-MAS du précurseur β -CDAPS et comparaison avec les déplacements des protons de la β -CDOTs (solvant = DMSO-*d*₆), de l'acide *p*-toluène sulfonique (solvant = D₂O) et de l'APS (solvant = MeOD)

Le spectre RMN du précurseur met en évidence à la fois la présence de la β -CD et de l'aminosilane. En effet, les protons H1 et H1' ($\delta = 4,93$ ppm) de la β -CD (regroupés) sont observés. Les OH de l'eau dans la cavité de la β -CD ne sont plus détectés grâce à la lyophilisation dans l'eau deutérée. Quant aux protons dus aux CH₂ des chaînes aminopropyl de l'APS, leurs déplacements sont décalés vers des champs plus faibles, ce qui indique un changement dans leur environnement. Ce déplacement peut être interprété par un greffage de la β -cyclodextrine sur la chaîne aminopropyl. Plus le CH₂ est proche du NH et donc de la β -CD greffée, plus l'écart avec le déplacement du même CH₂ dans l'APS est important. Les pics attribués aux CH₂ des chaînes d'APS ne sont pas fins, cela est dû à la structure légèrement réticulée du précurseur.

Néanmoins, on constate la présence de protons aromatiques vers 7,59 et 7,19 ppm, ainsi que le groupement Ar-CH₃ situé à 2,24 ppm, qui peuvent être attribués à de l'acide *p*-toluène sulfonique ($\delta = 7,50$ et 7,20 ppm pour les aromatiques, 2,22 ppm pour Ar-CH₃ dans le D₂O) libéré lors de la réaction de condensation et piégé dans la cavité de la β -CD, donc très difficile à éliminer. Ces déplacements sont différents de ceux du chlorure de tosylo ($\delta = 7,95$ ppm et 7,43 ppm pour les aromatiques, 2,51 ppm pour Ar-CH₃ dans CDCl₃).

L'interprétation des résultats des différentes techniques de caractérisation permet de faire le **bilan** suivant. L'ATG et l'analyse IRTF ont mis en évidence la formation d'un réseau

Si-O-Si. La présence de motifs « β -CD » a été détectée par IRTF et RMN ^1H HR-MAS, tandis que les fonctions NH_2 , NH ont été dosées et détectées par infrarouge et analyse élémentaire. En outre, l'analyse par RMN ^1H HR-MAS a montré le greffage probable de la β -CD sur la chaîne aminopropyl de l'APS, avec libération d'acide *p*-toluènesulfonique.

En juxtaposant les résultats de ces différentes analyses, nous avons pu préciser le schéma de synthèse (figure II2-12) tenant compte de la présence ou non de β -CD ditosylée. Les groupements Si-OCH_3 n'étant pas détectés par RMN ^1H HR-MAS ni par infrarouge, nous considérons que ces groupements sont hydrolysés.

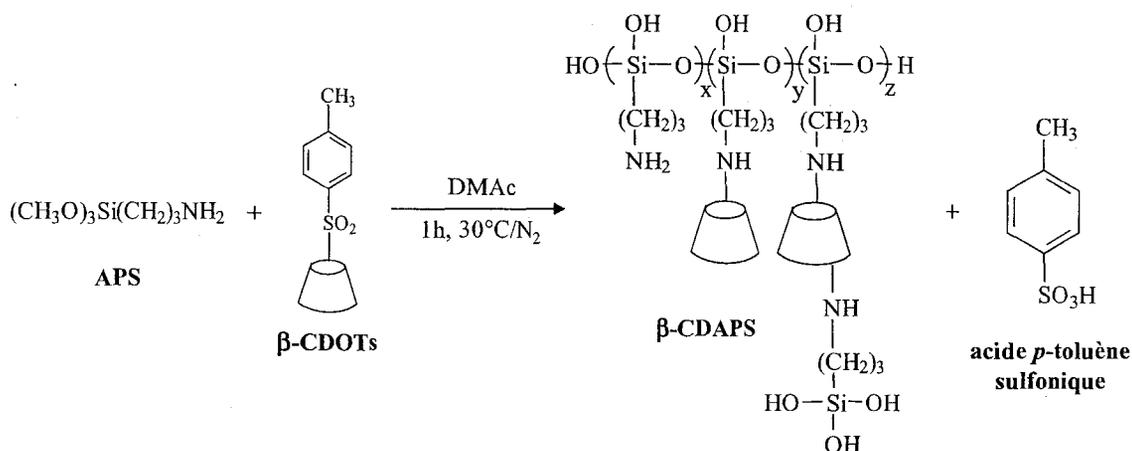


Figure II2-12 : Schéma de synthèse du précurseur hybride β -CDAPS

Par souci de simplification, nous avons représenté ce précurseur comme un agencement linéaire de 3 motifs x , y et z . Bien sûr, ces motifs peuvent être disposés autrement sur la chaîne siloxane et il est également possible que le dérivé de siloxane soit réticulé (par condensation de Si-OH). Néanmoins, les proportions relatives x , y et z sont respectées.

De manière à évaluer x , y et z , nous avons fait une simulation en posant $y = 1$, $z = 0$ ou $0,1$ et x variable. Cette simulation aboutit au tableau II2-10 et par comparaison avec les résultats expérimentaux regroupés dans le tableau II2-9, nous avons estimé la structure probable du précurseur β -CDAPS.

Élément	%Si (ATG)	%Si (AE)	%C (AE)	%H (AE)	%N (AE)	C_{amines} (dosage)	%N (dosage)
Valeur expérimentale	5,80%	5,76%	41,79%	5,69%	2,91%	2,13 mmol/g	2,98%
Incertitude	$\pm 0,10\%$	$\pm 0,10\%$	$\pm 0,25\%$	$\pm 0,02\%$	$\pm 0,02\%$	$\pm 0,04$ mmol/g	$\pm 0,02\%$

Tableau II2-9 : Valeurs expérimentales des proportions en Si, C, H, N et en fonctions amines du précurseur hybride β -CDAPS obtenues à l'aide des différentes techniques de caractérisation

x	1	2	2,1	2,2	2,3	2,4
Masse (mol/g)	1508,5	1627,5	1639,4	1651,3	1663,2	1675,1
%Si	4,08	5,51	5,64	5,77	5,89	6,02
%N	2,04	2,75	2,82	2,88	2,95	3,01
%C	42,00	41,14	41,06	40,99	40,91	40,83
%H	6,40	6,49	6,50	6,50	6,51	6,52
$C_{NH_2, NH}$ (mmol/g)	1,46	1,97	2,01	2,06	2,10	2,15

x	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3
Masse (mol/g)	1687,0	1696,9	1710,8	1722,7	1734,6	1746,5
%Si	6,14	6,26	6,38	6,50	6,62	6,73
%N	3,07	3,13	3,19	3,25	3,31	3,37
%C	40,76	40,69	40,61	40,54	40,47	40,40
%H	6,53	6,53	6,54	6,55	6,55	6,56
$C_{NH_2, NH}$ (mmol/g)	2,19	2,24	2,28	2,32	2,36	2,40

Tableau II-10 : Valeurs théoriques des proportions en Si, N, C, H et $C_{NH_2, NH}$ pour différentes valeurs de x (y est fixé à 1 et z à 0,1) dans le cas d'un système hydrolysé

Le tableau II-10 est donné à titre d'exemple et correspond à la simulation pour un système hydrolysé et comportant de la β -CD ditosylée. En considérant tous les cas de figure (systèmes hydrolysés ou non, présence ou non de β -CD ditosylée), les valeurs expérimentales les plus proches des valeurs théoriques (pour les proportions en Si et N) sont celles pour lesquelles $x = 2,3-2,5$.

On remarque que les proportions en C et H expérimentales sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques. Ceci peut être expliqué par la présence d'acide *p*-toluène sulfonique résiduel. On peut donc représenter la structure de l'unité de répétition du précurseur hybride β -CDAPS selon la figure II-13.

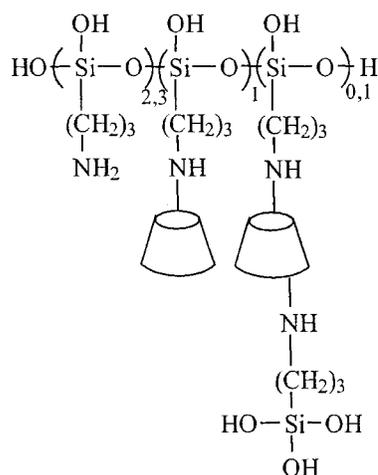


Figure II-13 : Structure du précurseur hybride β -CDAPS

La détermination de la structure du précurseur β -CDAPS a surtout une importance pour ensuite évaluer le taux de fonctions NH_2 et de β -CD introduites dans le mélange réactionnel, lors de la co-condensation avec le TEOS.

Références bibliographiques

- [1] F. Djedaini-Pilard, M. Gosnat, S. Steinbruckner, J.P. Dalbiez, G. Crini, B. Perly, A. Gadelle, *Proceedings of the 9th Int. Symp. On Cyclodextrins*, Santiago de Compostella, (1999).
- [2] C. Péan, « Synthèse, analyse conformationnelle et évaluation des propriétés biologiques de vecteurs à base de cyclodextrine portant une antenne peptidique », Thèse Paris XI (1999).
- [3] B. Brady, N. Lynam, T. O'Sullivan, C. Ahern, R. Darcy, *Org. Syn. Coll.* (2004), **10**, 686.
- [4] F. Trotta, M. Zanetti, G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.* (2000), **39**, 373.
- [5] G. Crini, « Nouvelles phases stationnaires à base de cyclodextrine : applications à différentes séparations en chromatographie liquide haute performance » Thèse USTL, N° d'ordre 1506 (1995).
- [6] J. Goupy, Techniques de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation, *Plans d'expériences*, PE 230.
- [7] J. Goupy: *Introduction aux plans d'expériences*, Ed. Dunod, ISBN 2100056069 (2003).

**PARTIE II - SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX HYBRIDES ET
CARACTÉRISATION**

CHAPITRE 3

SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX HYBRIDES

Chapitre 3 : Synthèse des matériaux hybrides

Ce chapitre présente la synthèse des matériaux hybrides fonctionnels obtenus à partir du précurseur hybride β -CDAPS présenté dans le chapitre 2 et du co-précurseur TEOS. Une première famille a d'abord été synthétisée sans agent structurant, puis quatre tensioactifs (anionique, cationique et neutres (chaîne alkyl et à base de poly(oxydes d'éthylène)) ont été testés pour la synthèse des quatre autres familles. Leur structure chimique et morphologique ont été étudiées.

Les matériaux obtenus seront désignés de la manière suivante : $TbXn$, où T correspond au TEOS, b à la β -CDAPS, X au tensioactif (S pour SDS, D pour dodécanol, C pour CTAB, T pour Triton X-45) et n aux proportions molaires en précurseurs dans le milieu réactionnel (1 pour TEOS/ β -CDAPS = 0,5/0,5, 2 pour TEOS/ β -CDAPS = 0,5/0,25 et 3 pour TEOS/ β -CDAPS = 0,5/0,1). Une série d'échantillons a également été synthétisée en utilisant l'APS à la place du précurseur hybride β -CDAPS avec des proportions TEOS/APS = 0,5/0,5, ces matériaux seront désignés $TAXI$, où A correspond à l'APS.

Pour chaque matériau, la proportion molaire en tensioactif a été fixée à 10% de la proportion totale en précurseurs, cette valeur correspond à la quantité classiquement utilisée dans la littérature pour la fabrication de matériaux mésostructurés [1].

1. Synthèse de matériaux sans tensioactif

1.1. Optimisation du mode opératoire

Dans un premier temps, nous avons tenté de synthétiser directement en une étape des matériaux hybrides à partir d'un mélange β -CDOTs/APS/TEOS dans un milieu $H_2O/EtOH$. Le gel obtenu a été filtré et séché ; le solvant du filtrat a été évaporé jusqu'à obtention d'une poudre blanche.

L'ATG de ces deux produits présentée sur la figure II3-1 montre que le résidu de SiO_2 du gel séché est de 80,1%, tandis que celui du filtrat est de 7,0%. L'allure du thermogramme du résidu solide issu du filtrat est proche de celle de la β -CDOTs (chapitre 2, figure II2-2).

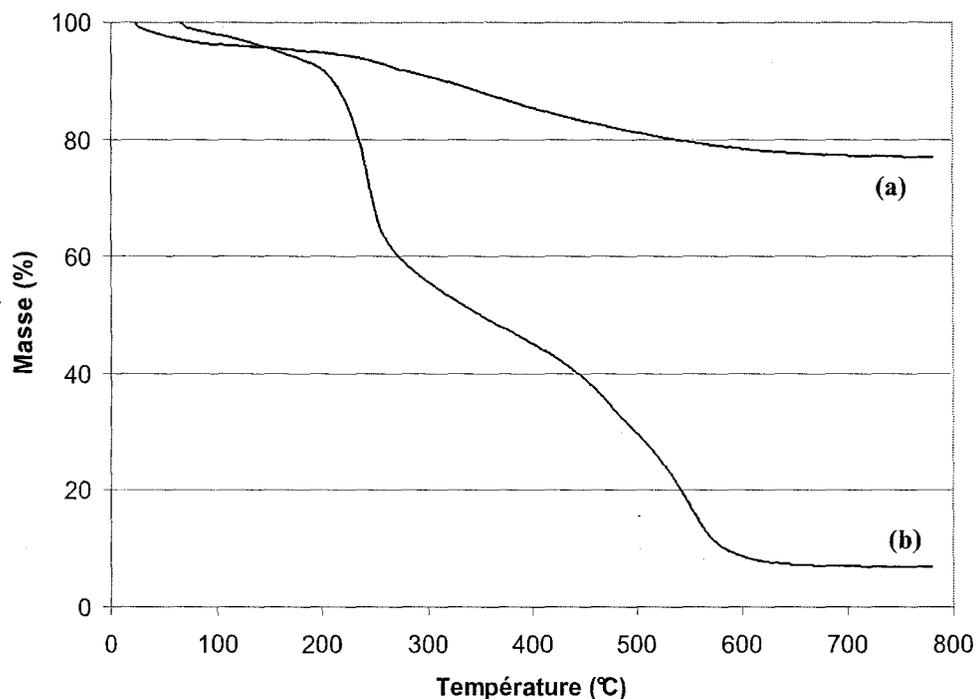


Figure II3-1 : Superposition des courbes ATG sous air du gel séché obtenu par synthèse directe β -CDOTs/APS/TEOS (a) et du résidu de son filtrat (b)

Les spectres IRTF du gel et du résidu du filtrat de synthèse directe β -CDOTs/APS/TEOS sont donnés sur la figure II3-2.

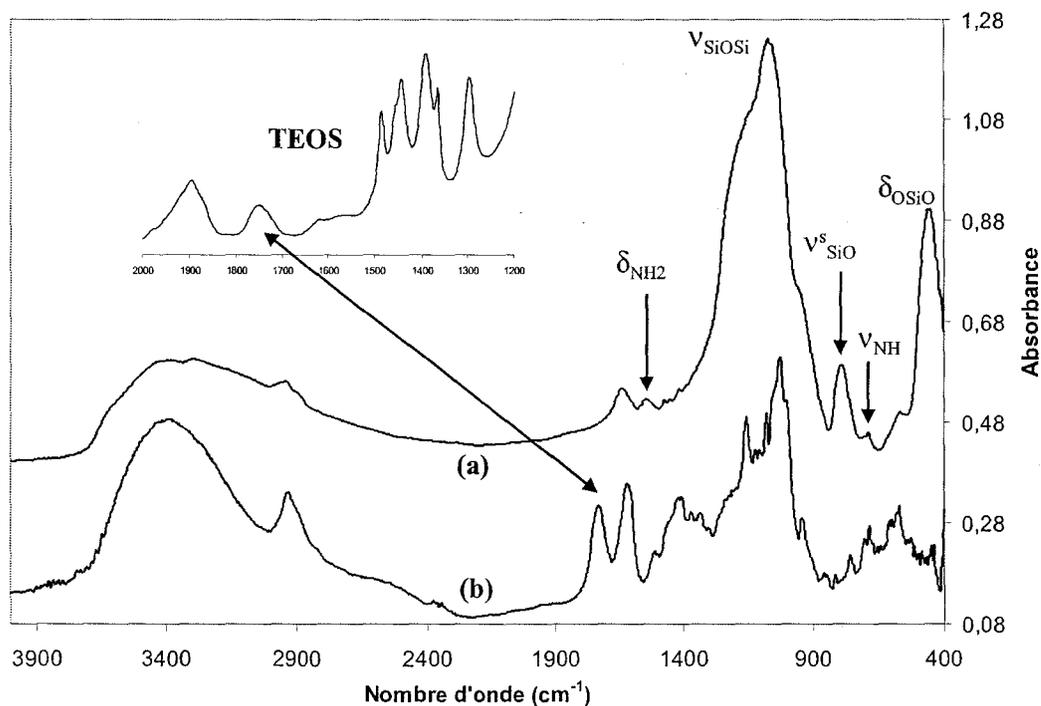


Figure II3-2 : Superposition des spectres IRTF du gel séché obtenu par synthèse directe β -CDOTs/APS/TEOS (a) et du résidu de son filtrat (b)

On retrouve sur le spectre IRTF du gel séché (figure II3-2a) les pics attribués aux fonctions NH_2 et NH (1565 et 692 cm^{-1}), ainsi que les pics caractéristiques des réseaux de silice (Si-O-Si (1065 cm^{-1}), Si-O (792 cm^{-1}) et O-Si-O (464 cm^{-1})). La présence de β -CD n'est pas détectée. Le spectre du « filtrat » présente des pics de la β -CDOTs (chapitre 2, figure II2-3) ainsi qu'un pic caractéristique du TEOS vers 1896 cm^{-1} (absent dans le spectre IRTF de l'APS).

La synthèse directe β -CDOTs/APS/TEOS en milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ conduit donc à la formation d'un réseau de silice par condensation entre l'APS et le TEOS mais ne permet pas l'incorporation de β -cyclodextrine, qui constitue principalement le filtrat, avec du TEOS résiduel. Le milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (non solvant de la β -CDOTs) ne favorise pas sa condensation avec l'APS. Ceci nous a conforté dans notre choix de co-condenser le TEOS avec le précurseur hybride β -CDAPS préalablement préparé (Partie II, chapitre 2).

Toujours dans un esprit d'optimisation des conditions, différents essais préliminaires sans β -CDAPS ont alors été réalisés. Dans la littérature, des synthèses en milieu acide à base de TEOS [2] ou de TEOS et d'aminosilane [3] ont conduit à des particules de silice au bout de 10 minutes environ mais en présence de catalyseur (NaF). De plus, on ne trouve pas de synthèses de silice à partir d'organoalkoxysilane seul. Nos synthèses selon le procédé sol-gel en milieu acide sans catalyseur à base de TEOS seul ou de TEOS/APS ne conduisent pas à la formation de réseaux réticulés de silice, aucun précipité n'est obtenu au bout de 4 jours. La synthèse à base d'APS seul ne conduit pas non plus à la formation de réseaux de silice.

En revanche, en milieu basique, des précipités ont été rapidement obtenus et leur caractérisation par ATG et IRTF a confirmé la présence de silice. Comme nous utilisons un précurseur β -CDAPS aminé, nous sommes dans des conditions basiques favorables pour la condensation.

Les premiers essais de synthèse TEOS/ β -CDAPS réalisés à température ambiante pendant 24h conduisent à des rendements assez faibles. Afin d'améliorer ces rendements, nous avons choisi d'agir sur la température et la durée de la réaction en adaptant le mode opératoire décrit par Tatsumi et al. [1]. Le mode opératoire optimisé est le suivant :

1. Dispersion du précurseur hybride β -CDAPS à un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (rapports molaires 9/1) à l'aide de l'homogénéiseur à 6500 tpm pendant 10 min.
2. Addition du co-précurseur TEOS.
3. Homogénéisation à 6500 tpm pendant 1h à température ambiante (*solution jaune*

laiteuse).

4. Repos 2 jours à 100°C (*précipité orangé et solution limpide jaune*).
5. Filtration sous vide sur fritté n°3 et récupération de la partie insoluble.
6. Séchage 24h à 60°C sous vide.
7. Broyage au broyeur à billes.

Remarque : L'homogénéisation est effectuée à l'aide d'un homogénéiseur ULTRA-TURRAX T25 basic de IKA-WERKE. La quantité initiale de β -CDAPS a été fixée à 5 g et la quantité de TEOS varie selon les proportions molaires.

Les différents essais de la série **Tbn** sont récapitulés dans le tableau II3-1. L'échantillon **TA1** a également été préparé en utilisant l'APS à la place de la β -CDAPS.

Échantillon	Proportions molaires			pH	Rendement massique *
	TEOS	β -CDAPS	APS		
Tb1	0,5	0,5	-	9	3%
Tb2	0,5	0,25	-	9	12%
Tb3	0,5	0,1	-	9	36%
TA1	0,5	-	0,5	11	18%

Tableau II3-1 : Proportions molaires des différents réactifs, pH et rendements des synthèses sans tensioactif Tbn et de la synthèse TA1

* Le rendement massique est calculé en divisant la masse finale obtenue par la somme des masses des précurseurs (TEOS + β -CDAPS ou TEOS + APS).

On remarque que plus la proportion en précurseur hybride β -CDAPS est faible, meilleur est le rendement.

1.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons

Les courbes **ATG** des différents échantillons Tb1, Tb2, Tb3, TA1 sont superposées sur la figure II3-3 et comparées à une synthèse à base de TEOS seul en milieu basique dans les mêmes conditions. Elles mettent en évidence la formation d'un réseau de silice en présence de β -CDAPS.

Les résidus de SiO₂ à 800°C des synthèses Tb1, Tb2 et Tb3 (62,2%, 61,9% et 59,1% respectivement) sont très supérieurs à celui du précurseur β -CDAPS (12,5%, chapitre 2 figure II2-10), ce qui confirme l'hydrolyse et la condensation des chaînes Si-O-Si. Ces résidus sont inférieurs à ceux de la synthèse à base de TEOS seul (88,7%) et du matériau TA1 (78,2%), ce qui met en évidence l'incorporation de groupes organiques issus du précurseur β -CDAPS dans les synthèses Tbn.

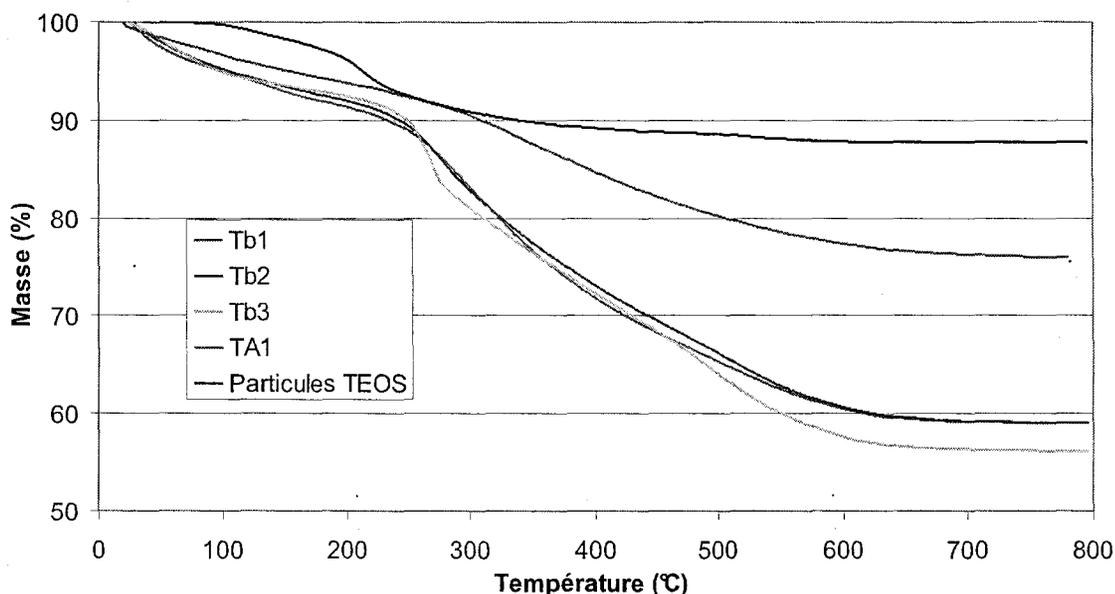


Figure II3-3 : Superposition des graphes ATG des matériaux hybrides Tbn, TA1 et comparaison avec une synthèse à base de TEOS seul dans les mêmes conditions

L'allure des courbes des échantillons Tb1 et Tb2 est similaire avec des résidus très proches. Sur la courbe de l'échantillon Tb3, on devine un épaulement vers 280°C, présent sur la courbe ATG de la β -CDAPS. L'incorporation de β -CDAPS semble donc meilleure dans le matériau Tb3, malgré une plus faible proportion initiale de ce précurseur.

Les spectres IRTF des synthèses Tbn et de la synthèse TA1 sont donnés sur la figure II3-4.

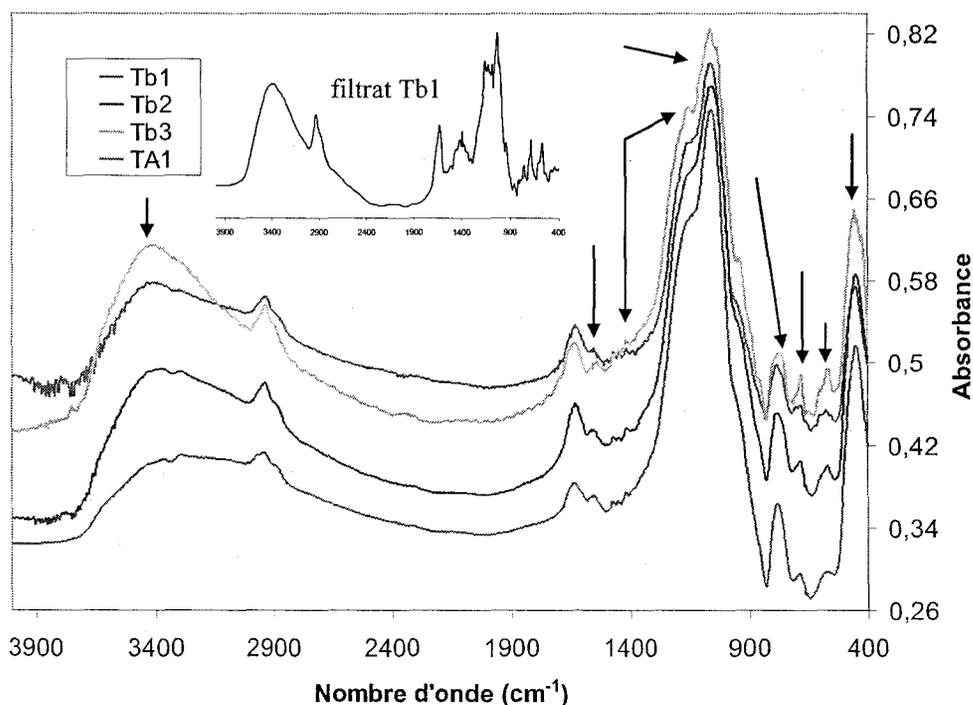


Figure II3-4 : Superposition des spectres IRTF des matériaux hybrides Tbn, TA1 et du résidu du filtrat de la synthèse Tb1

Le tableau II3-2 regroupe les attributions des différents pics IRTF des matériaux hybrides Tbn.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3400-3370 (m)	ν_{OH}
2935 (m)	ν_{CH}
1640 (m)	δ_{H_2O}
1555 (f)	δ_{NH_2}
1470-1340 (f)	δ_{CH} des CH ₂ et CH
1152 (F)	ν_{CO}
1060-1000 (F)	ν_{SiOSi}
945 (m)	ν_{COC}
785 (m)	ν^s_{SiO}
684 (m)	δ_{NH}
570 (m)	ν_{SiO}
450 (F)	δ_{OSiO}

Tableau II3-2 : Attribution des pics des spectres IRTF des matériaux hybrides Tbn
(F) - forte, (m) - moyenne, (f) - faible

Les spectres IRTF des matériaux hybrides sont similaires à celui du matériau TA1. On retrouve les bandes caractéristiques des ν_{SiOSi} (1060-1000 cm⁻¹), ν^s_{SiO} (785 cm⁻¹) et δ_{OSiO} (450 cm⁻¹). La présence des groupements organiques (vers 1470-1340 et 1152 cm⁻¹) est détectée ainsi que les fonctions NH₂ et NH (1555 et 684 cm⁻¹). De même que pour le précurseur hybride β -CDAPS, il est difficile de détecter les pics caractéristiques de la β -CD, ceux-ci étant masqués par les pics du réseau Si-O-Si. Les fonctions OH attribuées au large pic vers 3400-3370 cm⁻¹ peuvent provenir de l'eau, de la β -CD et des SiOH.

Le spectre IRTF du solide isolé du filtrat (fraction soluble) de la synthèse Tb1, présenté sur la figure II3-4, est similaire à celui de la β -CDAPS. La totalité de précurseur hybride introduite dans le milieu réactionnel n'est donc pas incorporée dans les matériaux hybrides Tbn.

Les résultats d'**analyse élémentaire** et de **dosage conductimétrique** des matériaux hybrides Tbn et TA1 sont donnés dans le tableau II3-3. L'analyse élémentaire n'a pu être effectuée sur l'échantillon Tb1 car celui-ci a été totalement utilisé pour les autres caractérisations. La proportion en azote (issue de l'analyse élémentaire) dans les matériaux hybrides permet de déterminer la concentration totale en fonctions amines. Les fonctions amines accessibles sont dosées par conductimétrie.

Échantillon	ATG	AE					Dosage
	%Si	%Si	%C	%N	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amines totale} (mmol/g)	C _{amines accessibles} (mmol/g)
Tb1	29,0% ± 0,1%	épuisé					4,44 ± 0,10
Tb2	28,9% ± 0,1%	27,23% ± 0,10%	21,57% ± 0,60%	4,32% ± 0,05%	0,35 ± 0,01	3,08 ± 0,03	3,29 ± 0,10
Tb3	27,6% ± 0,1%	30,02% ± 0,10%	20,95% ± 1,80%	3,54% ± 0,02%	0,34 ± 0,01	2,52 ± 0,01	1,78 ± 0,10
TA1	36,5% ± 0,1%	33,88% ± 0,30%	12,83% ± 0,20%	4,68% ± 0,3%	-	3,34 ± 0,02	2,79 ± 0,05

Tableau II3-3 : Résultats quantitatifs en Si, C et N, concentration en groupes β-CD et concentration totale d'amines des matériaux hybrides Tbn et TA1

Les proportions en silicium déterminées par AE sont proches et en accord avec les résultats d'ATG : il semble y avoir peu de différences entre les échantillons Tbn alors que les proportions molaires initiales en β-CDAPS sont éloignées. Les teneurs en silicium inférieures à la silice SiO₂ pure d'une part (46,67%) et les teneurs en carbone importantes d'autre part attestent de la significative incorporation d'une phase organique dans ces matériaux.

Dans le cas du TA1 synthétisé avec de l'APS (sans β-CDAPS), en considérant une molécule d'APS hydrolysée, à partir des taux de carbone et d'azote, on peut évaluer un taux d'incorporation molaire d'APS de 48,8% (avec une proportion massique théorique d'azote de l'ordre de 4,99%), proche des proportions molaires initiales.

En ce qui concerne la série Tbn synthétisée avec le précurseur β-CDAPS, on a bien aussi incorporation d'une phase organique dans un réseau de silice, avec des teneurs en carbone plus importantes que l'échantillon TA1. Ceci est logique étant donné les %C plus élevés dans le précurseur β-CDAPS (%C = 41,79% ± 0,25%) que dans une molécule d'APS complètement hydrolysée (%C = 26,28%). Cependant, les échantillons Tbn ont une teneur anormalement élevée en azote, supérieure à la quantité présente dans le précurseur β-CDAPS de départ, aussi bien pour l'azote total (%N = 2,91% dans β-CDAPS), que pour les amines accessibles déterminées par conductimétrie (2,13 mmol/g pour le β-CDAPS). Ceci nous amène à penser qu'une partie des liaisons -NH-β-CD, (motifs issus de β-CDAPS : figure II2-13) a pu subir une hydrolyse en milieu basique et provoquer donc une « perte » de la β-CD. Cependant, cette hydrolyse n'est que partielle puisque le pourcentage d'azote reste inférieur à celui de TA1. Nous avons donc ① évalué cette hydrolyse en comparant le rapport %N/%C des matériaux hybrides avec celui du précurseur β-CDAPS puis ② déduit la quantité de

groupes β -CD dans les matériaux hybrides. On obtient des proportions en groupes β -CD très proches pour la série des Tbn de l'ordre de 0,35 mmol/g.

On remarque également que pour les échantillons Tb3 et surtout TA1, toutes les fonctions amines présentes dans les échantillons (analyse élémentaire) ne sont pas accessibles : une partie de ces fonctions ne sont pas dosables par conductimétrie car piégées dans le réseau de silice. Ceci peut être un signe de la densité du réseau de silice obtenue...

La structure poreuse des matériaux hybrides Tbn et TA1 a été étudiée par **mesure d'adsorption d'azote**. Les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET et les répartitions de tailles de pores déterminées par la méthode BJH sont données sur la figure II3-5.

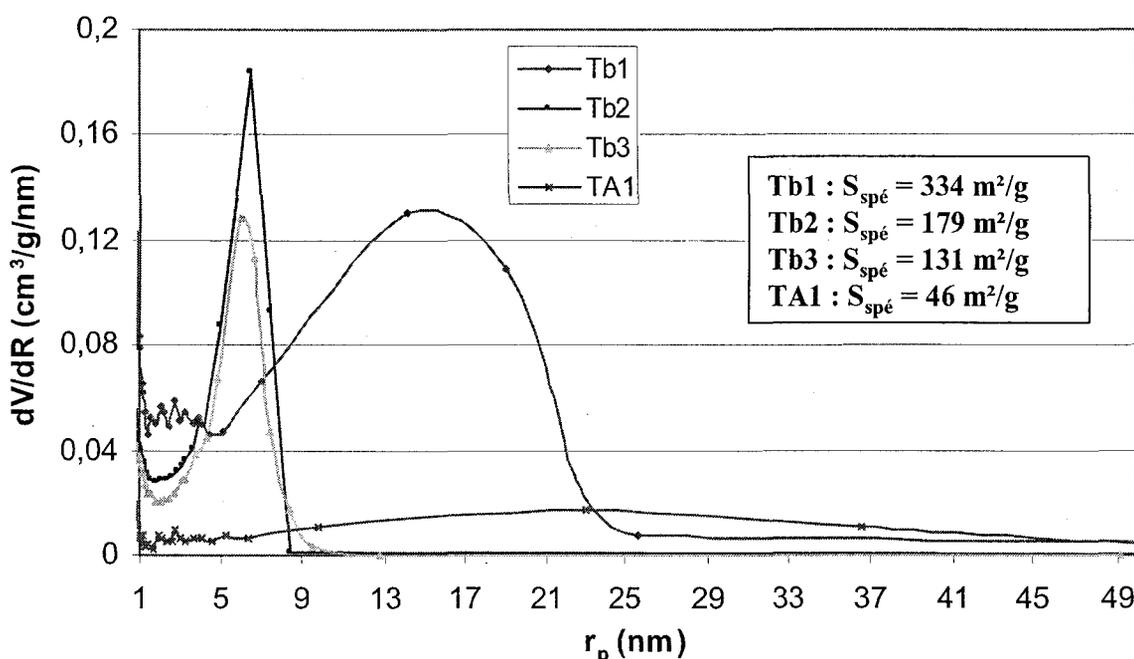


Figure II3-5 : Répartition des tailles de pores (méthode BJH) et surfaces spécifiques (méthode BET) des matériaux hybrides Tbn et TA1

L'échantillon TA1 présente une très faible surface spécifique et une très large gamme de tailles de pores. Sans agent structurant, la co-condensation TEOS/APS ne conduit pas à une répartition étroite de tailles de pores. La présence des groupements β -CD dans les matériaux hybrides semble favoriser la formation de mésopores et apporter intrinsèquement une certaine structuration.

Les surfaces spécifiques de la β -CD et de la β -CDOTs sont de 5 m²/g et 6 m²/g respectivement, tandis que celle du précurseur hybride β -CDAPS est nulle. En revanche, les mesures de surfaces spécifiques des matériaux hybrides Tbn donnent des valeurs assez

élevées, qui montrent que la porosité n'est pas induite directement par la cavité de la β -CD. En effet, les rayons des pores sont de l'ordre de 5 à 10 nm alors que le diamètre de la cavité de la β -CD est d'environ 6,6 Å.

Les échantillons Tb2 et Tb3 présentent une structure poreuse assez similaire avec des pores dont les rayons sont centrés sur 6,45 nm et 6,26 nm respectivement. En revanche, l'échantillon Tb1 possède une surface spécifique plus élevée et une distribution de tailles de pores plus large, centrée sur 16,6 nm. Les trois matériaux hybrides Tb1, Tb2 et Tb3 sont donc mésoporeux. L'échantillon Tb1 se distingue nettement des échantillons Tb2 et Tb3, aussi bien dans les valeurs de surfaces spécifiques que dans la taille des pores. Par ailleurs, le faible rendement obtenu lors de sa synthèse laisse supposer une très mauvaise dispersion des deux précurseurs TEOS et β -CDAPS dans le milieu ou une inhibition de la condensation due à l'encombrement des groupements β -CD en forte proportion. Dans la littérature, il a été montré que l'incorporation excessive de précurseur à base de β -CD apporte une certaine déstructuration des matériaux hybrides obtenus [4].

Les clichés obtenus par **microscopie électronique à balayage** des matériaux hybrides Tbn et TA1 sont présentés sur la figure II3-6.

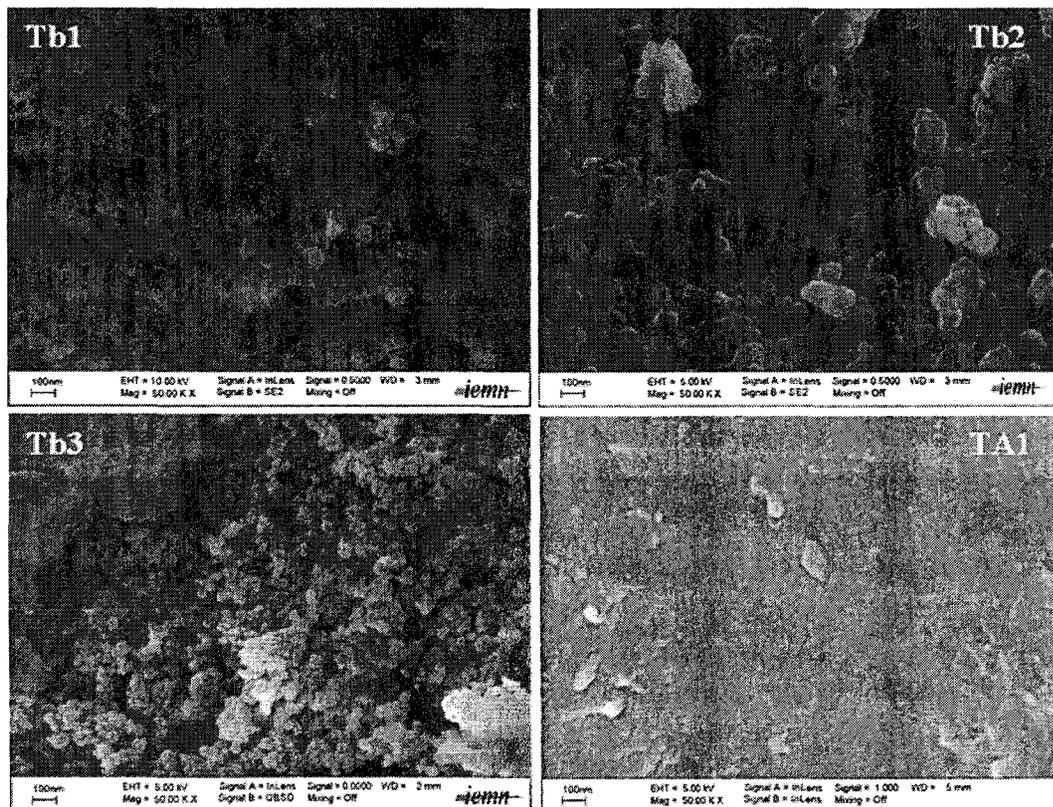


Figure II3-6 : Clichés MEB des matériaux hybrides Tbn et TA1 métallisés à l'or

On observe une grande différence entre les échantillons Tbn et TA1. Les échantillons Tb1, Tb2 et Tb3 sont constitués de particules plus ou moins sphériques de diamètre 52, 80 et 17 nm respectivement. Les photos MEB de ces échantillons mettent en évidence la présence de macrovides entre les particules. L'échantillon TA1 quant à lui est formé de particules de diamètre plus petit (10 nm) et semble beaucoup plus dense.

L'échantillon Tb2 a également été étudié qualitativement par EDS, le spectre obtenu est présenté sur la figure II3-7.

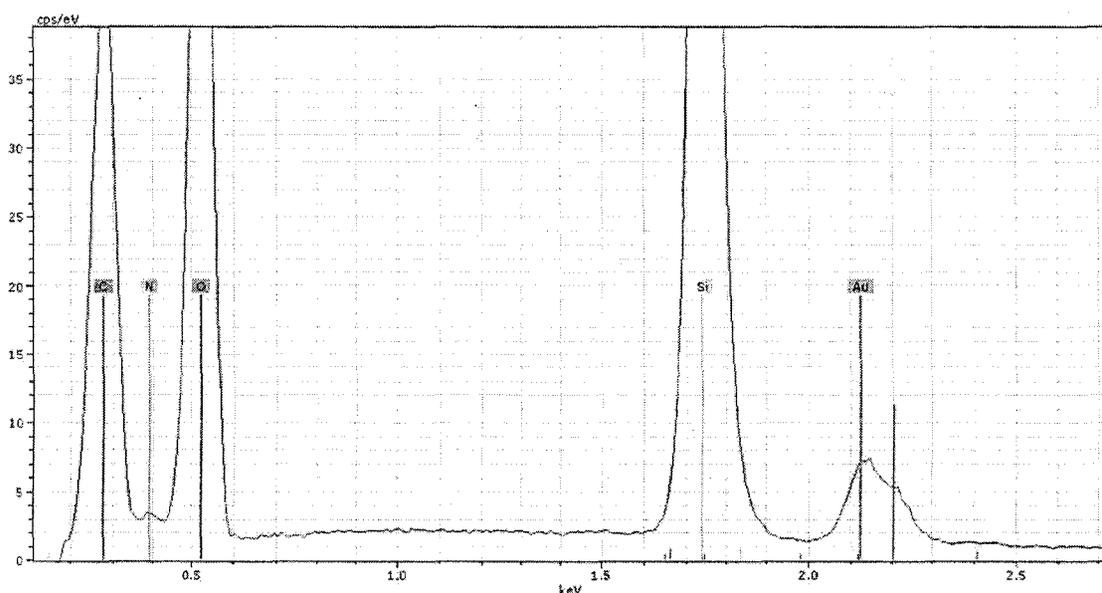


Figure II3-7 : Spectre EDS de l'échantillon Tb2 métallisé à l'or (pic de métallisation)*

Le couplage du MEB avec un analyseur EDS a bien confirmé la présence des espèces organiques sur les échantillons Tbn. À titre d'exemple, le spectre de l'échantillon Tb2 sur la figure II3-7 montre que le matériau hybride Tb2 est bien constitué majoritairement de silicium, carbone et oxygène. La présence d'azote en plus faible quantité est détectée.

1.3. Bilan

Quelles que soient les proportions initiales en précurseurs, les matériaux Tbn obtenus sans tensioactif sont constitués d'un réseau de silice (environ 61% de SiO_2), fonctionnalisé par des groupements β -CD et des fonctions amines. On ne retrouve pas les proportions phase organique/phase minérale initiales dans les matériaux finaux. Il semblerait qu'une forte concentration en β -CDAPS inhibe la co-condensation. À partir du rapport 0,5/0,25, on obtient des matériaux plus homogènes et une porosité conséquente apparaît, avec des teneurs en groupes β -CD et amines tout à fait intéressantes. Cependant, l'incorporation du précurseur

hybride β -CDAPS et la mésoporosité ne sont pas contrôlées, c'est pourquoi l'emploi d'un agent tensioactif structurant a été envisagé. On peut espérer aussi avoir moins de gêne stérique entre les motifs β -CDAPS et trouver le système le plus performant vis-à-vis de l'application visée.

Différents types de tensioactifs ont été sélectionnés afin d'étudier les interactions entre les précurseurs et l'agent tensioactif : ils sont regroupés dans le tableau II3-4.

Tensioactif		Type d'interactions possibles	
Nom	Structure	avec amines protonées ou non	avec β -CD
SDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}^- \text{Na}^+$	électrostatiques	inclusion chaîne alkyl
CTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	électrostatiques	inclusion chaîne alkyl
dodécanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$	liaisons hydrogène	liaisons hydrogène extérieur de la cavité, inclusion chaîne alkyl
Triton X-45	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n\text{H}$ <p style="text-align: center;">$n \sim 4,5$</p>	liaisons hydrogène	inclusion noyau aromatique + partie alkyl, liaisons hydrogène extérieur de la cavité

Tableau II3-4 : Structures des tensioactifs sélectionnés et types d'interactions envisagées avec les fonctionnalités du précurseur hybride

2. Synthèse de matériaux hybrides avec SDS

2.1. Mode opératoire

Le tensioactif anionique choisi est le dodécylsulfate de sodium (SDS). Le mode opératoire est le même que pour la synthèse des matériaux Tbn, avec une première étape supplémentaire : le SDS est d'abord dissous dans un mélange H₂O/EtOH (9/1) à 6500 rpm pendant 10 min (*solution limpide*) avant que la β -CDAPS dispersée et le TEOS ne soient ajoutés. De plus, afin d'extraire le tensioactif, le matériau TbSn subit deux lavages de 2 jours au soxhlet (eau puis éthanol).

Les différents essais de la série **TbSn** sont récapitulés dans le tableau II3-5. L'échantillon **TAS1** a également été préparé en utilisant l'APS à la place de la β -CDAPS.

Échantillon	Proportions molaires				[SDS]	pH	Rendement
	TEOS	β -CDAPS	APS	SDS			
TbS1	0,5	0,5	-	0,1	6,2 mM	9	5%
TbS2	0,5	0,25	-	0,075	9,2 mM	9	5%
TbS3	0,5	0,1	-	0,06	19,9 mM	9	9%
TAS1	0,5	-	0,5	0,1	6,2 mM	11	15%

Tableau II3-5 : Proportions molaires des différents réactifs, pH et rendements des synthèses sans tensioactif TbSn et de la synthèse TAS1

Les rendements des synthèses après les deux lavages au soxhlet sont assez faibles. La CMC du SDS dans l'eau est de 8,2 mM. Dans les échantillons TbS1 et TA1, la concentration en SDS est inférieure à sa CMC, le SDS ne forme pas de micelles. Dans les échantillons TbS2 et TbS3, la concentration en SDS est supérieure à sa CMC, le SDS s'organise donc en micelles.

2.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons

Les courbes **ATG** des échantillons TbS1, TbS2, TbS3 et TAS1 sont superposées sur la figure II3-8 et comparées à l'ATG du SDS.

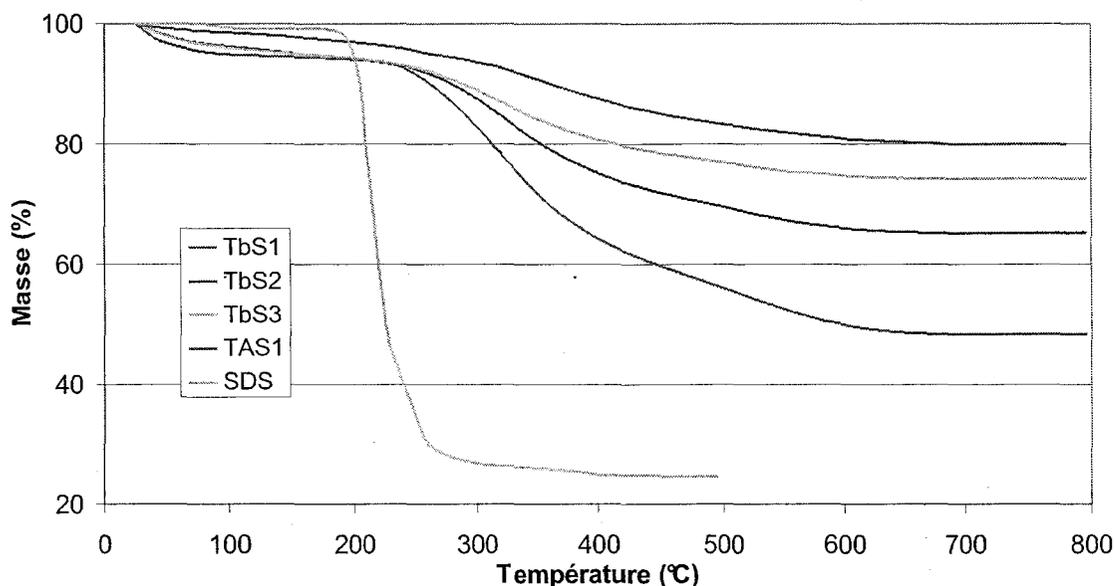


Figure II3-8 : Superposition des graphes ATG des matériaux hybrides TbSn, TAS1 et du SDS

La superposition des courbes des trois synthèses avec celle du tensioactif montre que la totalité ou la quasi-totalité du SDS a été éliminée grâce aux lavages successifs à l'eau et à l'EtOH. À 500°C, le SDS présente un résidu à base de sodium (Na_2S , Na_2O).

L'allure des graphes présentés sur la figure II3-8 est sensiblement la même que pour les synthèses effectuées sans tensioactif. Les résidus obtenus à 800°C sous air pour les échantillons TbS1, TbS2 et TbS3 sont respectivement de 50,9%, 67,8% et 77,3%.

Contrairement aux synthèses sans tensioactif Tbn, les résidus de SiO_2 sont plus en accord avec les proportions en β -CDAPS dans le mélange initial. En effet, plus la proportion en β -CDAPS augmente, plus le résidu de SiO_2 diminue. La présence du SDS permet certainement d'améliorer la dispersion des deux co-précurseurs, donc de favoriser leur co-condensation et ainsi de moduler l'incorporation de β -CDAPS. Les résidus des synthèses TbS1, TbS2 et TbS3 sont tous inférieurs à celui de la synthèse TAS1, ce qui montre bien l'incorporation de groupements organiques plus importants dans les matériaux TbSn.

Les spectres **IRTF** des matériaux hybrides TbS1, TbS2, TbS3 et TA1 ainsi que celui du tensioactif SDS sont présentés sur la figure II3-9. L'attribution des pics a été donnée dans le tableau II3-2.

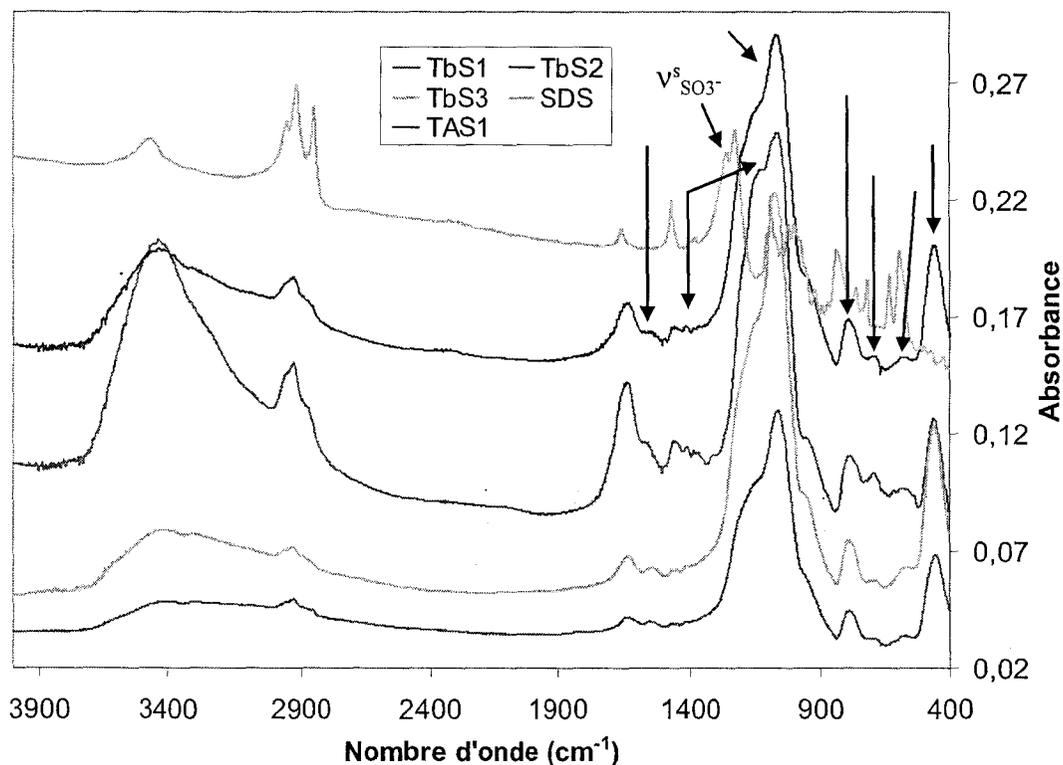


Figure II-9 : Superposition des spectres IRTF des matériaux hybrides TbSn, TAS1 et du tensioactif SDS

Les spectres obtenus sont semblables aux spectres IRTF des synthèses sans tensioactif et le pic des groupes SO_3^- du SDS (vers 1252 cm^{-1}) n'est pas détecté dans les matériaux hybrides, ce qui confirme l'élimination du tensioactif.

Les spectres IRTF des matériaux hybrides TbSn sont similaires à celui du matériau TAS1. On retrouve les bandes caractéristiques des ν_{SiOSi} ($1060\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$), ν_{SiO} (795 cm^{-1}) et δ_{OSiO} (460 cm^{-1}). La présence des groupements organiques (vers $1470\text{-}1340$ et 1155 cm^{-1}) est détectée ainsi que les fonctions NH_2 (1550 cm^{-1}) et NH (684 cm^{-1}). De même que pour le précurseur hybride β -CDAPS, il est difficile de détecter les pics caractéristiques de la β -CD, ceux-ci étant masqués par les pics du réseau Si-O-Si. Les fonctions OH attribuées au large pic vers $3430\text{-}3370 \text{ cm}^{-1}$ peuvent provenir de l'eau, de la β -CD et des SiOH. Les spectres des filtrats de synthèses non présentés ici sont similaires à celui du filtrat de l'échantillon Tb2 (figure II-4), les filtrats sont donc constitués principalement de précurseur β -CDAPS non réagi.

Les résultats d'analyse élémentaire et de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbSn et TAS1 sont donnés dans le tableau II-6.

Échantillon	ATG	AE						Dosage
	%Si	%Si	%C	%S	%N	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amines totale} (mmol/g)	C _{amines accessibles} (mmol/g)
TbS1	23,80% ± 0,1%	20,40% ± 0,10%	38,56% ± 0,32%	<0,32% ± 0,03%	4,63% ± 0,01%	0,63 ± 0,01	3,31 ± 0,01	1,82 ± 0,10
TbS2	31,70% ± 0,1%	29,81% ± 0,10%	24,37% ± 0,13%	0,32% ± 0,03%	3,94% ± 0,04%	0,39 ± 0,01	2,81 ± 0,01	0,76 ± 0,10
TbS3	36,10% ± 0,1%	35,01% ± 0,10%	13,35% ± 0,13%	<0,32% ± 0,03%	2,79% ± 0,03%	0,21 ± 0,01	1,99 ± 0,01	0,70 ± 0,10
TAS1	37,80% ± 0,1%	33,18% ± 0,10%	12,40% ± 0,13%	1,64% ± 0,10%	4,19% ± 0,01%	-	2,99 ± 0,01	1,69 ± 0,05

Tableau II3-6 : Résultats quantitatifs d'ATG, d'analyse et de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbSn et TAS1

La faible proportion en soufre mesurée confirme l'efficacité du lavage au soxhlet, peut-être un peu moins pour l'échantillon TAS1. Quant aux proportions en silicium, les valeurs obtenues par analyse élémentaire sont légèrement inférieures à celles déterminées à partir des résidus d'ATG. La présence d'un faible résidu à base de sodium provenant du SDS et s'ajoutant au résidu de SiO₂ peut expliquer cette légère surestimation (exemple du TAS1 où la différence est la plus marquée).

Le pourcentage de carbone atteste de la présence de groupes fonctionnels organiques dans ces matériaux. Ce taux de carbone croît avec la proportion en β-CDAPS dans le mélange réactionnel. Il est attribué aux groupements β-CD étant donné son importance : en effet, toutes les proportions en carbone des échantillons TbSn sont comprises entre la proportion en carbone dans le précurseur β-CDAPS (41,79% ± 0,25%) et celle du matériau sans β-CD, TAS1, (12,40% ± 0,13%). Pour l'échantillon TAS1, le taux d'incorporation d'APS est de 47%, proche des proportions molaires initiales.

De la même façon que pour la proportion en carbone, le taux d'azote dans les trois matériaux hybrides TbS1, TbS2 et TbS3 augmente avec la quantité de précurseur fonctionnel β-CDAPS dans le mélange initial. Cette observation est en adéquation avec les concentrations mesurées par dosage conductimétrique. Cependant, les proportions d'azote dans les échantillons TbS1 et TbS2 sont supérieures à la proportion d'azote dans le précurseur hybride β-CDAPS (2,91% ± 0,02%), ce qui peut s'expliquer par une hydrolyse partielle du précurseur β-CDAPS dans les matériaux hybrides.

Nous avons tenté d'évaluer la proportion en groupes β-CD dans les matériaux hybrides en comparant le rapport %N/%C des matériaux hybrides avec celui du précurseur β-CDAPS. On

obtient des proportions en groupes β -CD allant de 0,63 à 0,21 mmol/g en fonction de l'échantillon.

La quantité de fonctions amines totale est supérieure à la quantité dosée par conductimétrie. Cette différence est beaucoup plus marquée que pour les matériaux Tbn sans tensioactif. Les matériaux formés en présence de SDS ont peut-être des parois plus denses que les matériaux sans tensioactif et ainsi une plus grande proportion de fonctions NH_2 reste piégée dans le réseau de silice.

Les échantillons TAS1 et TbS1 ont été comparés en analyse RMN ^{13}C CP-MAS en milieu solide afin de confirmer la présence de groupes β -CD dans le matériau hybride TbS1. La figure II3-10 présente les spectres RMN ^{13}C CP-MAS de ces deux échantillons.

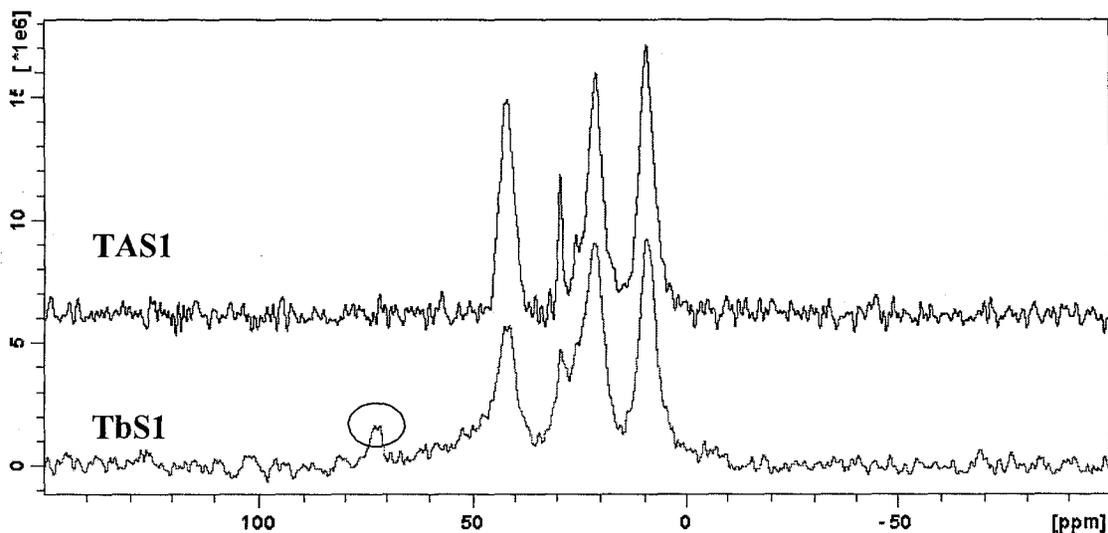


Figure II3-10 : Superposition des spectres RMN ^{13}C CP-MAS en milieu solide des matériaux TAS1 et TbS1

Les deux spectres présentent des pics communs donnés dans le tableau II3-7. L'interprétation des différents pics a pu être obtenue en comparant les spectres RMN ^{13}C de l'APS et du TEOS avec celui de l'échantillon TAS1 (figure II3-11).

TAS1		TbS1	
δ (ppm)	Attribution	δ (ppm)	Attribution
-	-	71,31	C2, C3, C5 (β -CD) [5, 6]
41,40	CH ₂	40,99	CH ₂
29,03	CH ₂ (SDS)	28,83	CH ₂ (SDS)
25,37	CH ₂ (SDS)	25,25	CH ₃ (SDS)
20,76	CH ₂	21,03	CH ₂
9,20	CH ₂	9,26	CH ₂

Tableau II3-7 : Déplacements et attributions des carbones détectés en RMN ¹³C CP-MAS des échantillons TAS1 et TbS1

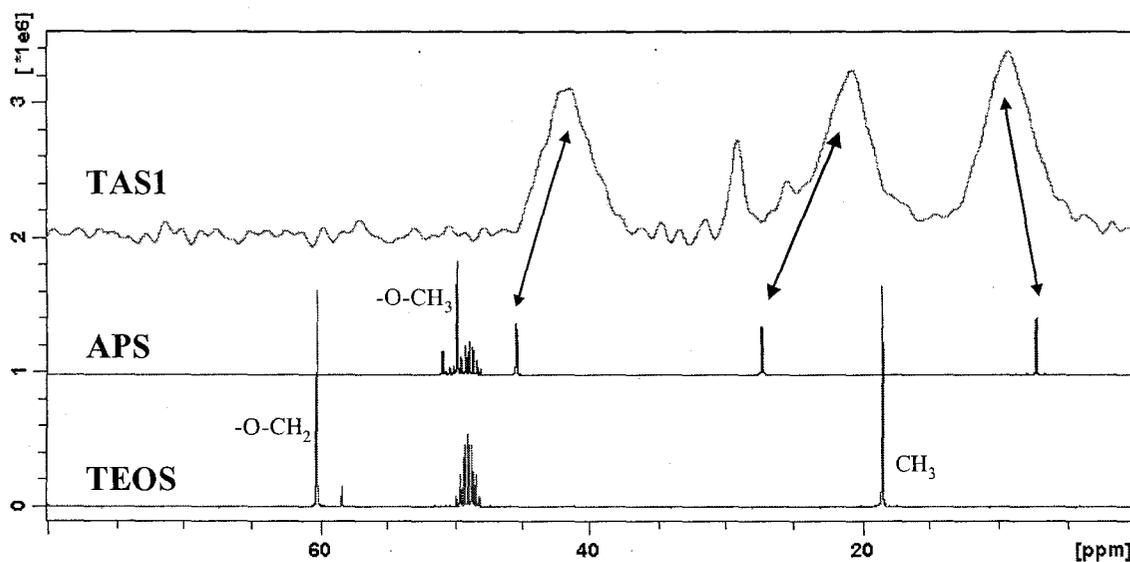


Figure II3-11 : Superposition des spectres RMN ¹³C en milieu solide du matériau TAS1 et en milieu liquide dans MeOD de l'APS et du TEOS

Un pic supplémentaire à $\delta = 71,31$ ppm est présent dans l'échantillon TbS1 par rapport à l'échantillon TAS1, mettant en évidence la présence de β -CD. En effet, ce pic peut être attribué aux C2, C3 et C5 de la β -CD [5, 6].

L'analyse RMN ²⁹Si du TbS1 et TAS1 conduit aux spectres présentés sur la figure II3-12.

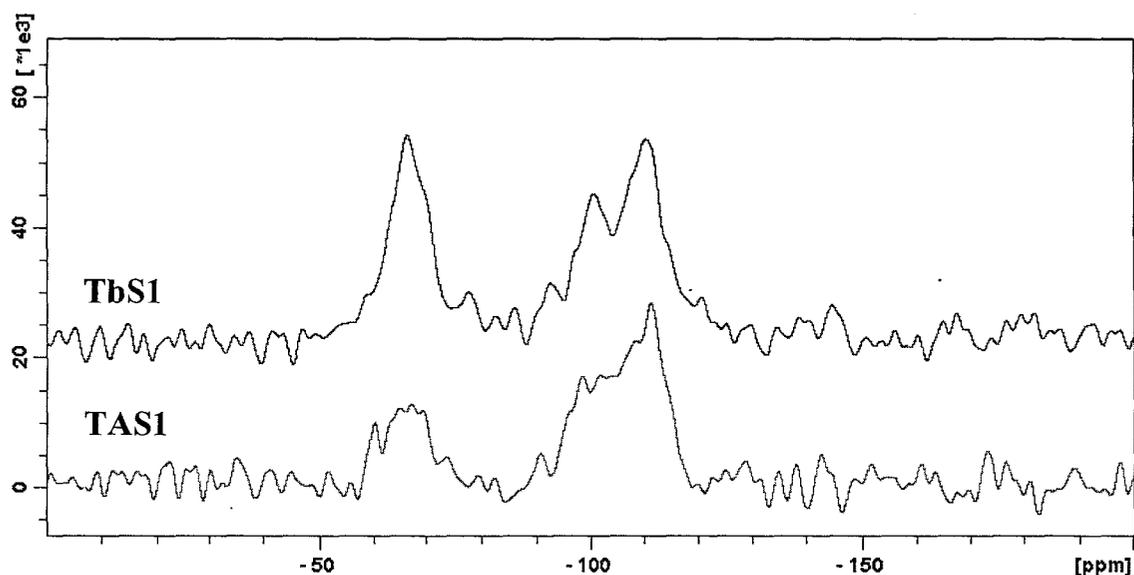


Figure II3-12 : Superposition des spectres RMN ^{29}Si CP-MAS en milieu solide des échantillons TAS1 et TbS1

Les pics sont beaucoup mieux définis dans l'échantillon TbS1 que dans l'échantillon TAS1. L'interprétation des différents pics est donnée dans le tableau II3-8.

TAS1		TbS1	
δ (ppm)	Attribution	δ (ppm)	Attribution
-60,36 à -67,36	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{O})_3$	-66,52	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{O})_3$
-90,45	$\text{Q}^3 \text{HO-Si}(\text{O})_3$	-92,39	$\text{Q}^3 \text{HO-Si}(\text{O})_3$
-98,22	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{O})_4$	-100,81	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{O})_4$
-102,45 à -110,48		-110,55	

Tableau II3-8 : Déplacements et attributions des atomes de silicium détectés en RMN ^{29}Si CP-MAS des échantillons TAS1 et TbS1 d'après [6, 7]

Les échantillons sont donc constitués d'un réseau de silice comportant peu de silanols en surface (sites Q^3). Les groupements organiques liés au réseau de silice sont mis en évidence vers -60 ppm. Pour l'échantillon TbS1, les pics sont légèrement décalés vers des champs forts. On note une différence plus importante dans les déplacements des $\text{CH}_2\text{Si}(\text{O})_3$ entre TAS1 et TbS1, indiquant la présence de groupements organiques différents.

La structure poreuse des matériaux hybrides TbSn et TAS1 a été étudiée par **mesure d'adsorption d'azote**. Les surfaces spécifiques et les répartitions de tailles de pores sont données sur la figure II3-13.

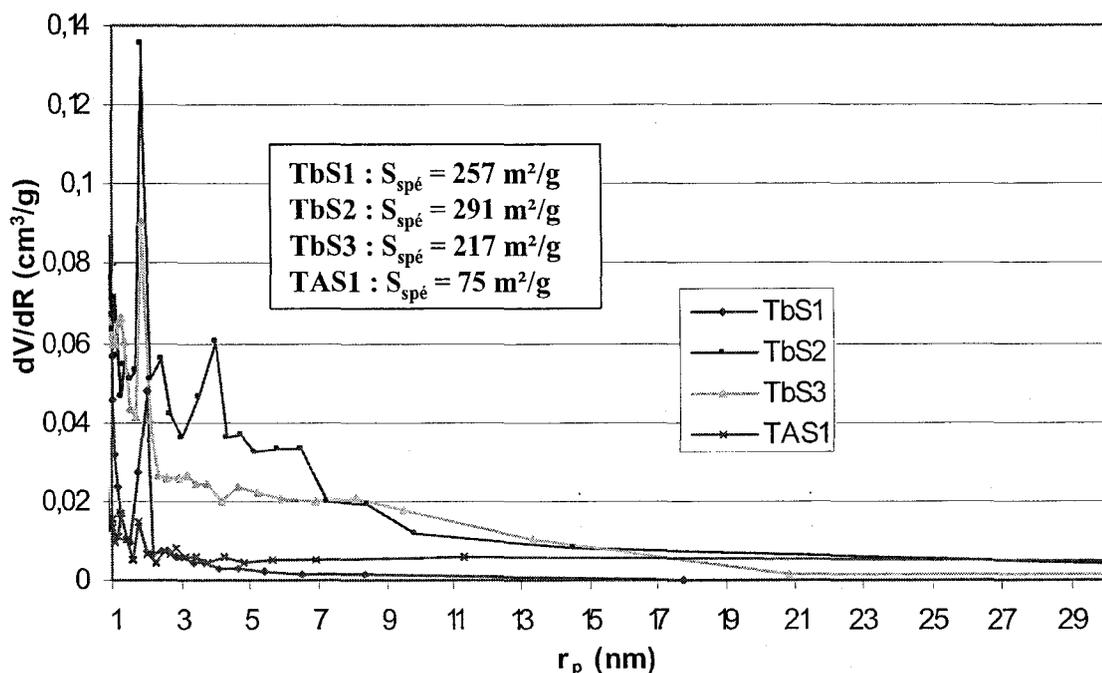


Figure II3-13 : Répartition des tailles de pores et surfaces spécifiques des matériaux hybrides TbSn et TAS1

L'échantillon TAS1 possède une faible surface spécifique et une répartition de tailles de pores très large. L'utilisation de l'APS à la place de la β -CDAPS ne conduit pas à un matériau hybride à porosité bien définie.

La répartition des tailles de pores des différents échantillons TbSn révèle essentiellement des mésopores de rayon compris entre 1 et 10 nm (assez proches des micropores). Les trois échantillons possèdent une famille de pores beaucoup plus resserrée et prépondérante avec pour maxima 2,02 nm (TbS1), 1,87 nm (TbS2), 1,90 nm (TbS3). Un optimum est atteint avec l'échantillon TbS2 (TEOS / β -CDAPS = 0,5 / 0,25) : le matériau possède la surface spécifique la plus importante (due également à la présence de pores de 3 à 5 nm) et la plus grande proportion de mésopores.

L'utilisation du tensioactif anionique SDS a donc permis de diminuer la taille des pores, par rapport à des matériaux sans tensioactif, pour des teneurs différentes en précurseur hybride β -CDAPS. Le rayon des micelles de SDS à la CMC est d'environ 1,8 nm, ce qui correspond bien à la taille des pores formés dans les matériaux TbSn.

Les clichés obtenus par **microscopie électronique à balayage** des matériaux hybrides TbSn et TAS1 sont présentés sur la figure II3-14. L'échantillon TbS1 présente une structure fibrillaire : dans les conditions de synthèse, la concentration en SDS (6,2 mM) est inférieure à

sa CMC (8,2 mM), le SDS ne forme donc pas de micelles et les précurseurs de silices s'organisent différemment.

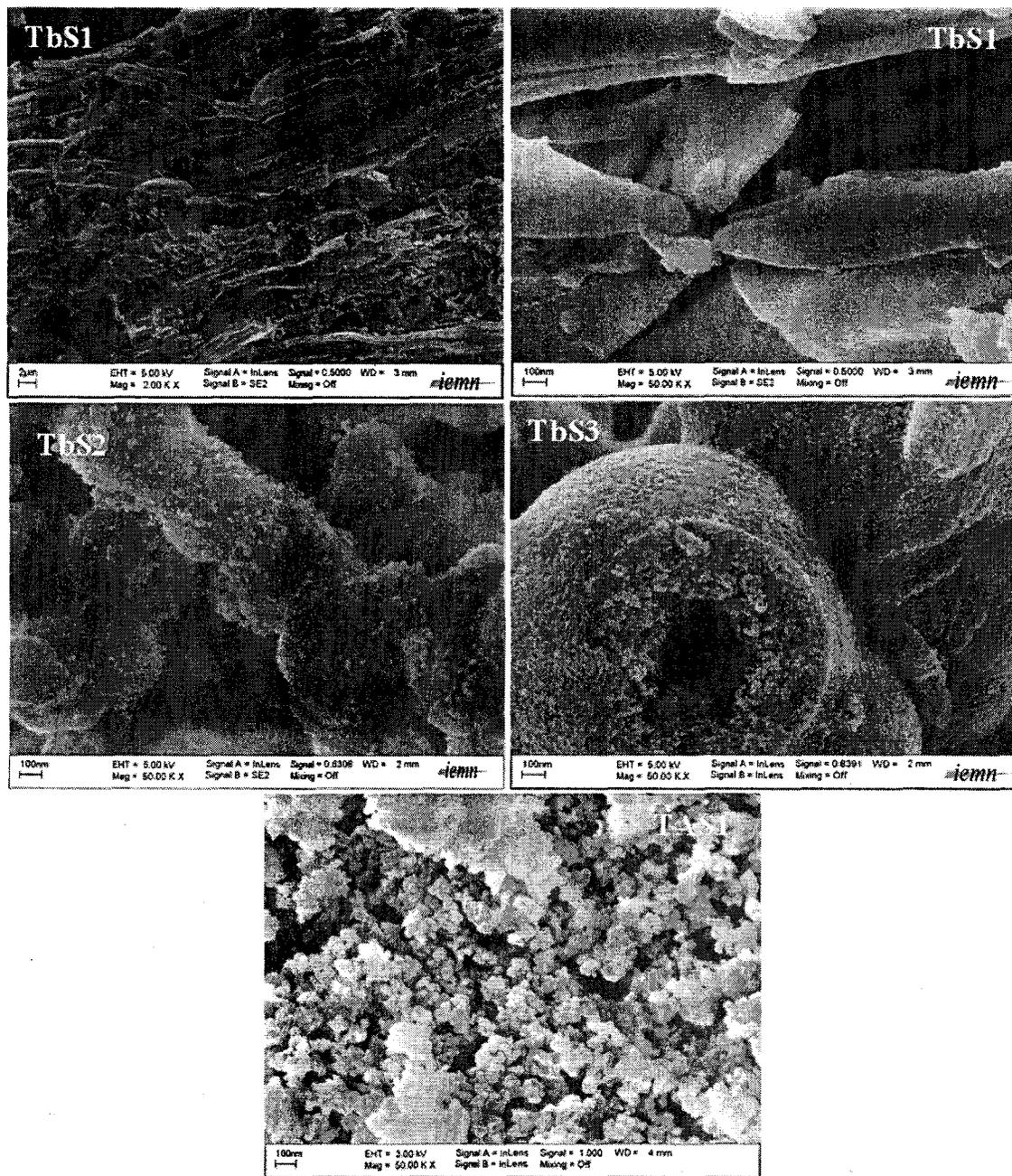


Figure III-14 : Clichés MEB des matériaux hybrides TbSn et TAS1 métallisés à l'or
Les échantillons TbS2, TbS3 et TAS1 sont constitués de particules plus ou moins sphériques de diamètre 70, 20 et 37 nm respectivement. Dans les échantillons TbS2 et TbS3, les particules sont agrégées en particules plus grosses de diamètre 0,3 μm et 1,7 μm respectivement. La présence de macrovides (double porosité) est également mise en évidence.

Une analyse EDS a permis de confirmer la présence sur chaque particule des éléments Si, C, O et N et l'absence de Na. À titre d'exemple, le spectre EDS de l'échantillon TbS2 est présenté sur la figure II3-15.

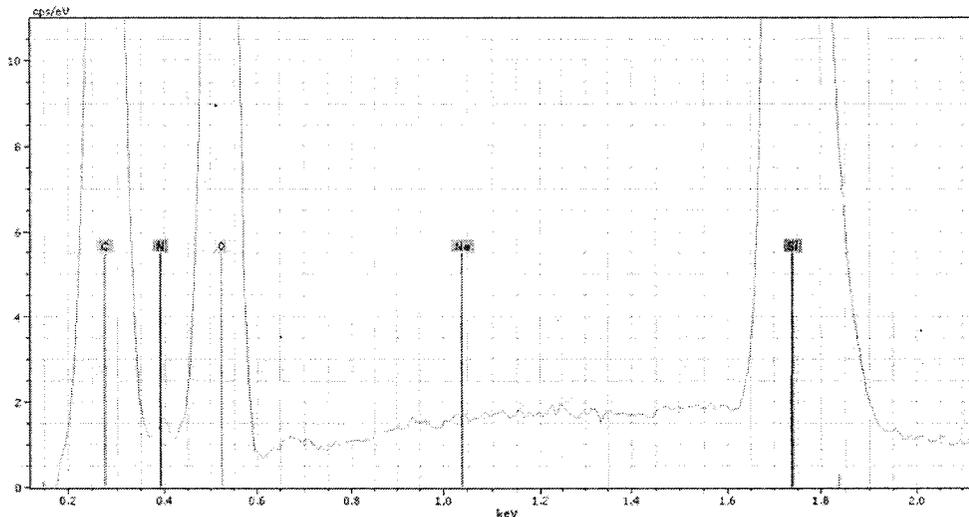


Figure II3-14 : Spectre EDS de l'échantillon TbS2 métallisé au carbone

3. Synthèse de matériaux hybrides avec CTAB

3.1. Mode opératoire

Le tensioactif cationique choisi est le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Le mode opératoire est le même que pour la synthèse des matériaux Tb_n, avec une première étape supplémentaire : le CTAB est d'abord dissous dans l'EtOH à 6500 rpm pendant 10 min (*solution limpide*) avant que le β -CDAPS dispersée et le TEOS ne soient ajoutés. De plus, afin d'extraire le tensioactif, le matériau TbC_n subit un lavage de 2 jours au soxhlet à l'éthanol. Les différents essais de la série TbC_n sont récapitulés dans le tableau II3-9. L'échantillon TbC4 a été préparé pour étudier l'influence de la proportion en tensioactif par comparaison avec l'échantillon TbC2. L'échantillon TAC1 a été préparé en utilisant l'APS à la place de la β -CDAPS.

Échantillon	Proportions molaires				[CTAB]	pH	Rendement
	TEOS	β -CDAPS	APS	CTAB			
TbC1	0,5	0,5	-	0,1	6,2 mM	9	5%
TbC2	0,5	0,25	-	0,075	9,2 mM	9	15%
TbC3	0,5	0,1	-	0,06	19,9 mM	9	9%
TbC4	0,5	0,25	-	0,1	12,3 mM	9	9%
TAC1	0,5	-	0,5	0,1	6,2 mM	11	25%

Tableau II3-9 : Proportions molaires des différents réactifs, pH et rendements des synthèses sans tensioactif TbC_n et de la synthèse TAC1

Les rendements des synthèses après le lavage au Soxhlet sont assez faibles. La CMC du CTAB dans l'eau est de 0,9 mM. Dans tous les échantillons TbCn et TAC1, la concentration en CTAB est supérieure à sa CMC, le CTAB doit théoriquement s'organiser en micelles.

3.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons

Les courbes ATG des échantillons TbC1, TbC2, TbC3, TbC4 et TAC1 sont superposées sur la figure II3-16 et comparées à l'ATG du CTAB.

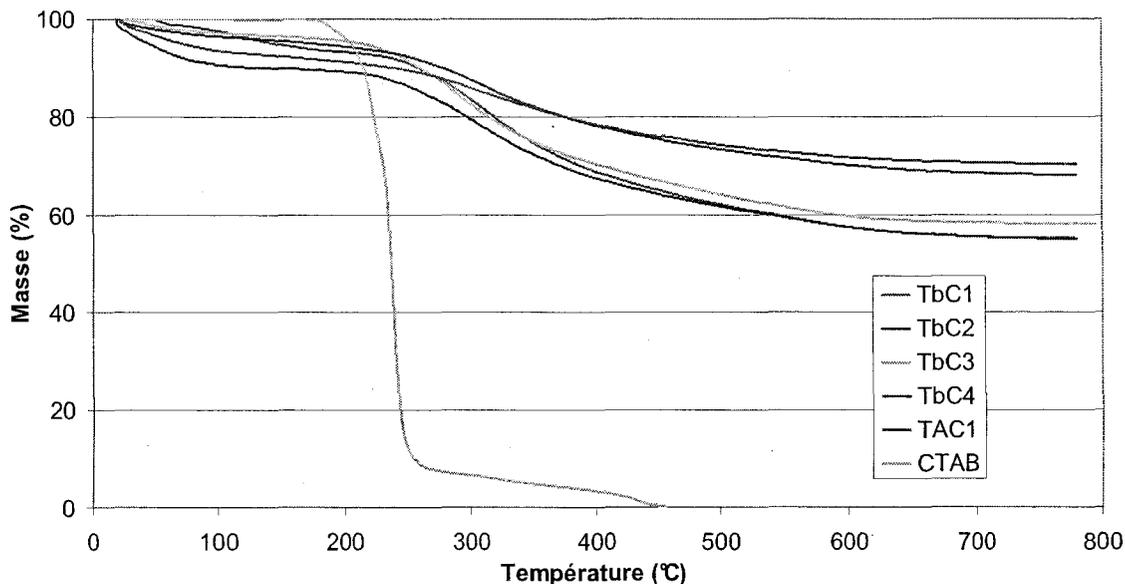


Figure II3-16 : Superposition des graphes ATG des matériaux hybrides TbCn, TAC1 et du CTAB

L'allure des graphes des matériaux hybrides à base de CTAB suggère l'élimination quasiment complète du tensioactif par lavage à l'éthanol.

Les matériaux TbCn présentent des résidus inférieurs à celui de l'échantillon TAC1 : la présence de groupements organiques dans ces matériaux est donc mise en évidence.

La formation du réseau tridimensionnel de silice est prouvée par l'importance des résidus de SiO₂ à 800°C. Les résidus des échantillons TbC1, TbC2, TbC3 et TbC4 sont respectivement de 55,7%, 60,3%, 59,8% et 70,5%. Les valeurs sont assez proches pour les échantillons TbC1, TbC2 et TbC3 comme précédemment pour les échantillons Tbn. L'échantillon TbC4, préparé avec une plus grande quantité de tensioactif, présente un résidu plus important de SiO₂, ce qui suggère une plus grande incorporation de TEOS dans le matériau ou une hydrolyse plus importante du précurseur β-CDAPS.

Les spectres **IRTF** des matériaux hybrides TbCn et TAC1 ainsi que celui du tensioactif CTAB sont présentés sur la figure II3-17. L'attribution des pics a été donnée dans le tableau II3-2.

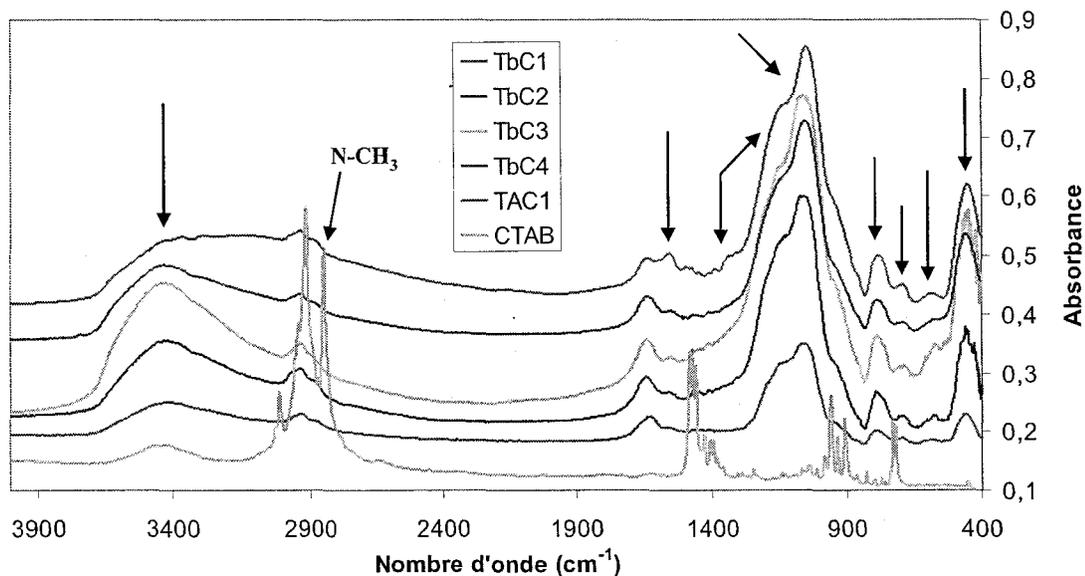


Figure II3-17 : Superposition des spectres IRTF des matériaux hybrides TbCn, TAC1 et du tensioactif CTAB

Les spectres obtenus sont semblables aux spectres IRTF des synthèses sans tensioactif et le pic des liaisons N-CH₃ du CTAB (vers 2850 cm⁻¹) n'est pas détecté dans les matériaux hybrides, ce qui confirme l'élimination du tensioactif.

Les spectres IRTF des matériaux hybrides TbCn sont similaires à celui du matériau TAC1. On retrouve les bandes caractéristiques des ν_{SiOSi} (1070-1000 cm⁻¹), $\nu^{\text{s}}_{\text{SiO}}$ (792 cm⁻¹) et δ_{OSiO} (456 cm⁻¹). La présence des groupements organiques (vers 1470-1340 et 1155 cm⁻¹) est détectée ainsi que les fonctions NH₂ (1557 cm⁻¹) et NH (691 cm⁻¹). De même que pour le précurseur hybride β -CDAPS, il est difficile de détecter les pics caractéristiques de la β -CD, ceux-ci étant masqués par les pics du réseau Si-O-Si. Les fonctions OH attribuées au large pic vers 3430-3370 cm⁻¹ peuvent provenir de l'eau, de la β -CD et des SiOH. Les spectres des résidus de filtrats de synthèses sont constitués essentiellement de précurseur β -CDAPS non réagi.

Les résultats d'**analyse élémentaire** et de **dosage conductimétrique** des matériaux hybrides TbCn et TAC1 sont donnés dans le tableau II3-10.

Échantillon	ATG	AE					Dosage	
	%Si	%Si	%C	%Br	%N	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amines totale} (mmol/g)	C _{amines accessibles} (mmol/g)
TbC1	26,0% ± 0,1%	24,18% ± 0,14%	27,30% ± 0,13%	0,37% ± 0,03%	5,15% ± 0,02%	0,44 ± 0,01	3,68 ± 0,01	2,11 ± 0,10
TbC2	28,1% ± 0,1%	28,54% ± 0,01%	26,50% ± 0,21%	0,81% ± 0,03%	4,67% ± 0,20%	0,43 ± 0,01	3,33 ± 0,01	1,58 ± 0,10
TbC3	27,9% ± 0,1%	26,45% ± 0,10%	20,68% ± 0,31%	0,33% ± 0,03%	3,10% ± 0,03%	0,33 ± 0,01	2,21 ± 0,01	1,61 ± 0,10
TbC4	32,9% ± 0,1%	31,72% ± 0,10%	17,52% ± 0,08%	<0,21% ± 0,03%	4,02% ± 0,05%	0,28 ± 0,01	2,87 ± 0,01	0,90 ± 0,01
TAC1	35,0% ± 0,1%	33,57% ± 0,10%	15,48% ± 0,06%	<0,20% ± 0,03%	5,74% ± 0,03%	-	4,10 ± 0,01	3,89 ± 0,05

Tableau II3-10 : Résultats quantitatifs d'ATG, d'analyse élémentaire et de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbCn et TAC1

La faible proportion de Br mesurée confirme l'élimination presque totale du tensioactif : le CTAB a été éliminé à 96% dans l'échantillon TbC2, 98% dans les échantillons TbC1 et TbC3 et 99% dans les échantillons TbC4 et TAC1.

Les teneurs en Si dans les matériaux hybrides sont très proches de celles obtenues à partir des résidus à 800°C en ATG.

Le taux d'incorporation d'APS dans l'échantillon TAC1 est de 59%, assez proche des proportions molaires initiales. La proportion de fonctions amines accessibles dans cet échantillon est très élevée.

Par calcul de la même manière que pour les autres séries, on obtient des proportions en groupes β-CD variant de 0,44 à 0,28 mmol/g. Les valeurs obtenues pour les échantillons TbC1 et TbC2 sont très proches.

Quant aux résultats de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbCn, ils montrent que toutes les fonctions amines déterminées par analyse élémentaire ne sont pas accessibles par dosage conductimétrique, probablement piégées dans le réseau de silice. On remarque que l'échantillon TbC4, pour lequel la proportion en Si est la plus élevée, présente la proportion en fonctions amines accessibles la plus faible.

La structure poreuse des matériaux hybrides TbCn et TAC1 a été étudiée par **mesure d'adsorption d'azote**. Les surfaces spécifiques et les répartitions de tailles de pores sont données sur la figure II3-18.

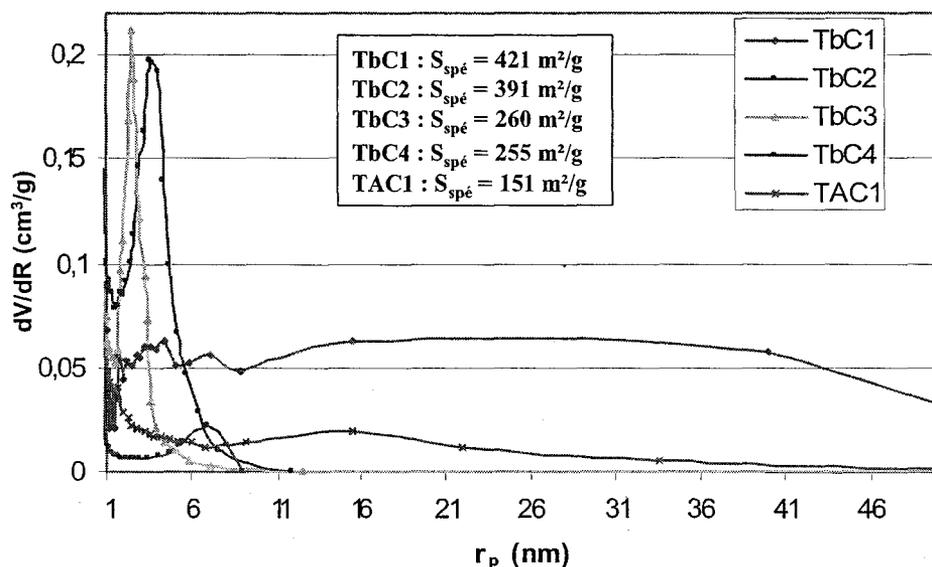


Figure II3-18 : Répartition des tailles de pores et surfaces spécifiques des matériaux hybrides TbCn et TAC1

On retrouve la tendance observée pour les échantillons sans tensioactif. Dans l'échantillon TbC1, pour lequel la proportion en β -CDAPS initiale est la plus élevée, on note l'absence de mésopores avec une allure plutôt monotone sans famille de pores bien définie. Ce résultat peut s'expliquer de la même manière que pour l'échantillon Tb1. La quantité excessive initiale de β -CDAPS entraîne une déstructuration du matériau. Quant aux échantillons TbC2 et TbC3, ils présentent une répartition uniforme de mésopores centrée sur 3,89 nm et 2,38 nm respectivement, de taille plus petite que les pores des échantillons Tb2 et Tb3. L'échantillon TbC4 est constitué de mésopores de 6,82 nm de rayon.

Les surfaces spécifiques présentées sur la figure II3-18 sont supérieures à celles obtenues pour les échantillons sans tensioactif et avec tensioactif anionique (SDS). Plus la proportion initiale de β -CDAPS est importante, plus la surface spécifique est élevée.

L'échantillon TAC1 sans β -CD présente une répartition de tailles de pores plus large que les échantillons TbCn. Sa surface spécifique est plus faible que celle des échantillons TbCn mais supérieure à celle des matériaux TA1 (sans tensioactif) et TAS1 (avec SDS).

Les clichés obtenus par **microscopie électronique à balayage** des matériaux hybrides TbCn et TAC1 sont présentés sur la figure II3-19.

Les échantillons TbC1, TbC2, TbC3 et TbC4 sont constitués de particules plus ou moins sphériques de diamètre 80, 45, 26 et 33 nm respectivement. Les photos MEB de ces échantillons mettent en évidence la présence de macrovides entre les particules. L'échantillon TAC1 est formé de particules de diamètre plus grand (100 nm).

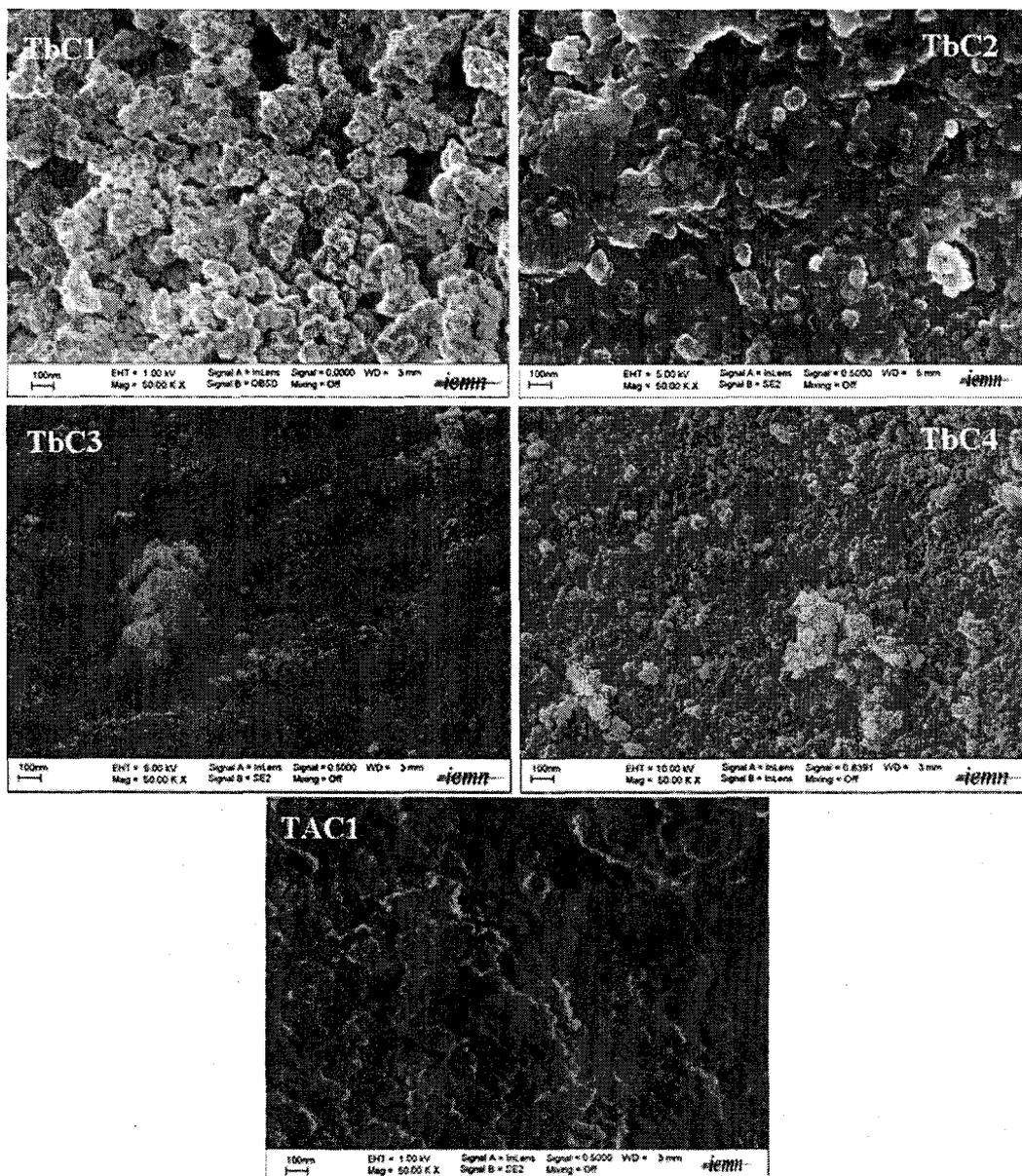


Figure II3-19 : Clichés MEB des matériaux hybrides TbCn et TAC1 métallisés à l'or

L'échantillon TbC1 présente une structure aérée avec de grands pores (ce qui confirme les résultats de mesures d'adsorption). L'échantillon TbC2 possède des particules mal individualisées. Les échantillons TbC3 et TbC4 possèdent des morphologies très proches (de même que leurs surfaces spécifiques, figure II3-18) et plus denses que celles des échantillons TbC1 et TbC2.

L'échantillon TbC2 a également été étudié qualitativement par EDS. Le spectre du matériau métallisé au carbone est présenté sur la figure II3-20.

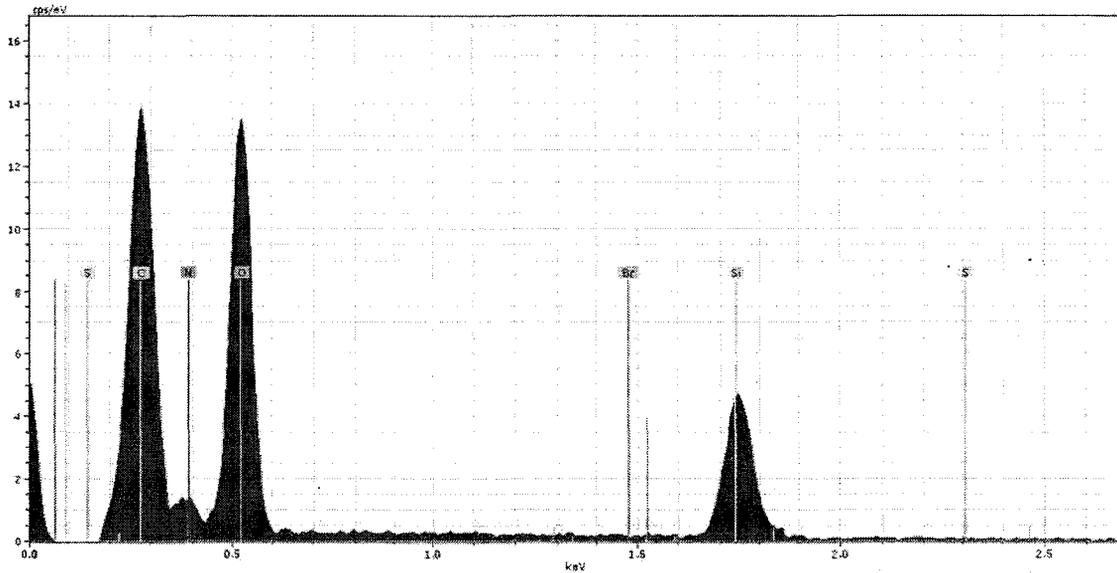


Figure II3-20 : Spectre EDS de l'échantillon TbC2 métallisé au carbone

La présence de brome n'est pas détectée : l'élimination du tensioactif CTAB est confirmée.

4. Synthèse de matériaux hybrides avec dodécanol

Les matériaux hybrides présentés dans ce paragraphe ont été préparés en présence du dodécanol. Comme précisé dans le chapitre 1, cette molécule n'est pas considérée comme un tensioactif en tant que tel et ne possède donc pas de CMC.

4.1. Mode opératoire

Le mode opératoire est le même que pour la synthèse des matériaux TbDn, avec une première étape supplémentaire : le dodécanol est d'abord dissous dans l'EtOH à 6500 tpm pendant 10 min (*solution limpide*) avant que la β -CDAPS dispersée et le TEOS ne soient ajoutés. De plus, afin d'extraire le dodécanol, le matériau TbDn subit un lavage de 2 jours au soxhlet à l'éthanol.

Les différents essais de la série **TbDn** sont récapitulés dans le tableau II3-11. L'échantillon **TAD1** a également été préparé en utilisant l'APS à la place de la β -CDAPS.

Échantillon	Proportions molaires				[dodécanol]	pH	Rendement
	TEOS	β -CDAPS	APS	dodécanol			
TbD1	0,5	0,5	-	0,1	6,2 mM	9	9%
TbD2	0,5	0,25	-	0,075	9,2 mM	9	12%
TbD3	0,5	0,1	-	0,06	19,9 mM	9	20%
TAD1	0,5	-	0,5	0,1	6,2 mM	11	23%

Tableau II3-11 : Proportions molaires des différents réactifs, pH et rendements des synthèses sans tensioactif TbDn et de la synthèse TAD1

Les rendements des synthèses après le lavage au soxhlet sont assez faibles.

4.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons

Les courbes ATG des échantillons TbD1, TbD2, TbD3 et TAD1 sont superposées sur la figure II3-21 et comparées à l'ATG du dodécanol.

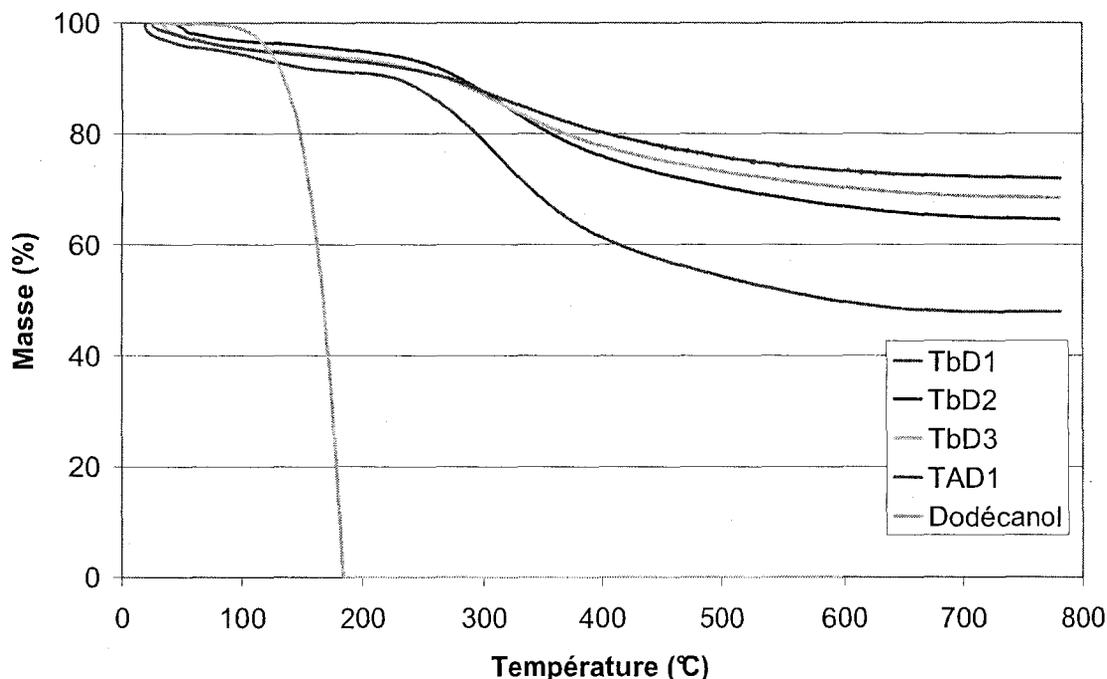


Figure II3-21 : Superposition des graphes ATG des matériaux hybrides TbDn, TAD1 et du dodécanol

Les résidus à 800°C sont respectivement de 49,6%, 66,8%, 71,7% et 75,5% pour les échantillons TbD1, TbD2, TbD3 et TAD. La comparaison avec la courbe ATG du dodécanol semble indiquer l'élimination de celui-ci dans les matériaux hybrides, sauf dans le cas de l'échantillon TbD1 où l'on devine un épaulement vers 180°C.

Les résidus des matériaux hybrides TbDn sont inférieurs à celui du matériau TAD1 exempt de β -CD, ce qui indique la présence de groupes organiques dans ces matériaux hybrides.

On remarque que plus la proportion initiale en précurseur hybride β -CDAPS augmente, plus la proportion en SiO_2 diminue. Les taux de SiO_2 dans les échantillons TbDn sont proches de ceux des échantillons TbSn.

Les spectres IRTF des matériaux hybrides TbD1, TbD2, TbD3 et TAD1 ainsi que celui du dodécanol sont présentés sur la figure II3-22. L'attribution des pics a été donnée dans le tableau II3-2.

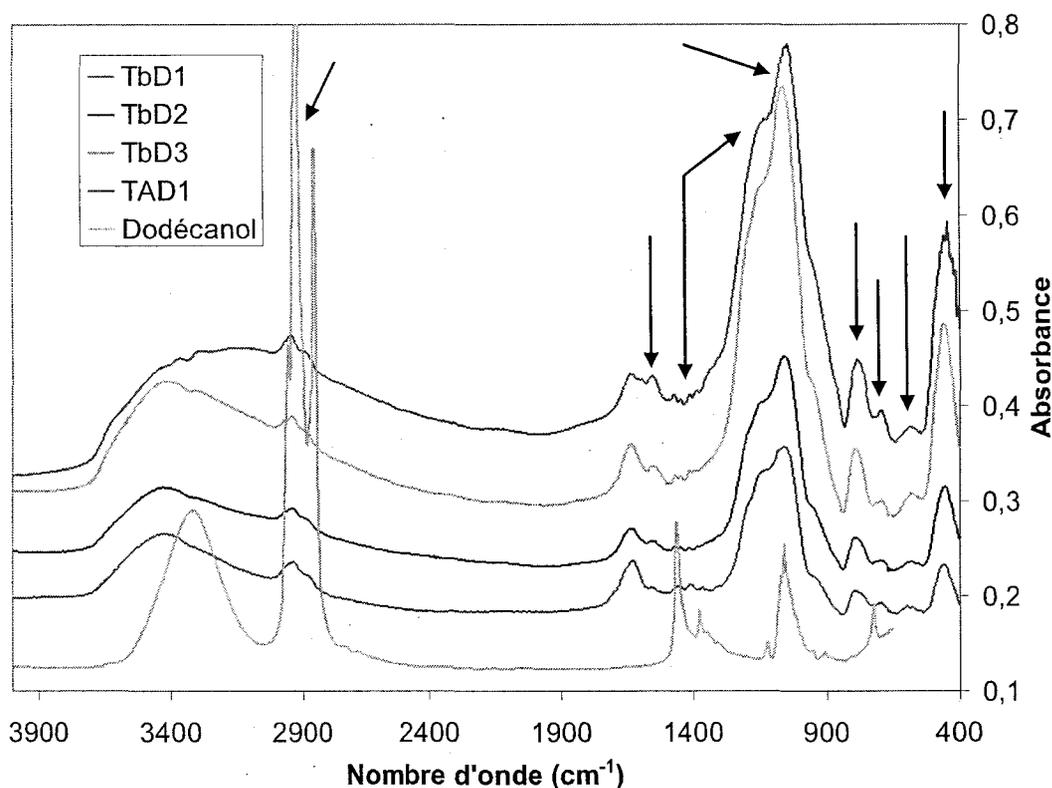


Figure II3-22 : Superposition des spectres IRTF des matériaux hybrides TbDn, TAD1 et du dodécanol

Les spectres obtenus sont semblables aux spectres IRTF des synthèses sans tensioactif. Les pics attribués aux liaisons CH (vers 2900 et 1400 cm^{-1}) ne sont pas très intenses, ce qui suggère une élimination efficace du dodécanol.

Les spectres IRTF des matériaux hybrides TbDn sont similaires à celui du matériau TAD1. On retrouve les bandes caractéristiques des ν_{SiOSi} (1070-1000 cm^{-1}), ν_{SiO}^s (791 cm^{-1}) et δ_{OSiO} (456 cm^{-1}). La présence des groupements organiques (vers 1470-1340 et 1152 cm^{-1}) est détectée ainsi que les fonctions NH_2 (1557 cm^{-1}) et NH (691 cm^{-1}). Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour les séries précédentes, il est difficile de détecter les pics caractéristiques de la β -CD, ceux-ci étant masqués par les pics du réseau Si-O-Si.

Les résultats d'analyse élémentaire et de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbDn et TAD1 sont donnés dans le tableau II3-12.

Échantillon	ATG	AE					Dosage
	%Si	%Si	%C	%N	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amines totale} (mmol/g)	C _{amines accessibles} (mmol/g)
TbD1	23,2% ± 0,1%	24,28% ± 0,10%	32,61% ± 1,07%	4,82% ± 0,01%	0,52 ± 0,01	3,44 ± 0,01	1,75 ± 0,10
TbD2	31,2% ± 0,1%	30,22% ± 0,10%	20,73% ± 0,08%	4,36% ± 0,17%	0,33 ± 0,01	3,11 ± 0,01	1,74 ± 0,10
TbD3	33,4% ± 0,1%	32,69% ± 0,10%	16,48% ± 0,19%	3,64% ± 0,04%	0,26 ± 0,01	2,60 ± 0,01	1,11 ± 0,10
TAD1	35,2% ± 0,1%	34,38% ± 0,10%	14,30% ± 0,05%	5,34% ± 0,13%	-	3,81 ± 0,01	3,89 ± 0,10

Tableau II3-12 : Résultats quantitatifs d'ATG, d'analyse et de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbDn et TAD1

Les teneurs en silicium obtenues par analyse élémentaire sont proches de celles calculées par ATG à partir des résidus à 800°C.

Le pourcentage de carbone croissant avec la proportion en β-CDAPS dans le mélange réactionnel montre la présence des groupes β-CD dans les trois matériaux TbDn.

Pour l'échantillon TAD1, le taux d'incorporation d'APS est de 54%, plus proche des proportions molaires initiales.

De la même façon que pour la proportion en carbone, le taux d'azote dans les trois matériaux hybrides TbD1, TbD2 et TbD3 augmente avec la quantité de précurseur fonctionnel β-CDAPS dans le mélange initial. Cette observation est en adéquation avec les concentrations en fonctions amines accessibles mesurées par dosage conductimétrique.

Par calcul de la même manière que pour les autres séries, on obtient des proportions en groupes β-CD variant de 0,52 à 0,26 mmol/g.

De même que pour les autres synthèses, une différence importante (de l'ordre de 50% pour la série TbCn) est observée entre la quantité de fonctions amines accessibles dosée par conductimétrie et la quantité totale déterminée par analyse élémentaire. Ces fonctions amines sont probablement piégées dans le réseau de silice ou gênées par les groupes β-CD encombrants et ne sont pas accessibles pour le dosage. En revanche, toutes les fonctions amines semblent accessibles dans le matériau TAD1.

La structure poreuse des matériaux hybrides TbDn et TAD1 a été étudiée par **mesure d'adsorption d'azote**. Les surfaces spécifiques et les répartitions de tailles de pores sont données sur la figure II3-23.

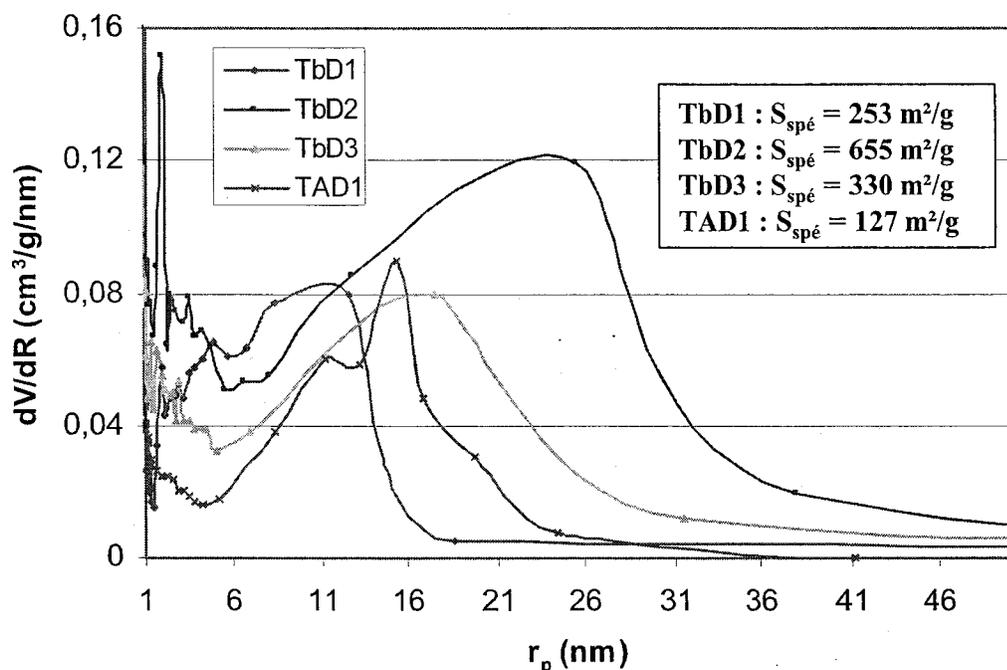


Figure II3-23 : Répartition des tailles de pores et surfaces spécifiques des matériaux hybrides TbDn et TAD1

La série TbDn est très différente des systèmes précédents. En effet, la répartition des tailles de pores des échantillons TbDn est large. Ces tailles de pores sont plus élevées que pour les autres synthèses, ce qui semble indiquer que le dodécanol n'agit pas en tant que tensioactif mais sert plutôt de co-solvant. En particulier, l'échantillon TbD2 possède une répartition de taille de pores bimodale : 1,87 et 25 nm, d'où la surface spécifique importante. Globalement, les échantillons TbDn et TAD1 possèdent des mésopores de rayon compris entre 10 et 25 nm (12,2 nm pour TbD1, 25 nm pour TbD2, 19,04 nm pour TbD3 et 14 nm pour TAD1) :

Les clichés obtenus par **microscopie électronique à balayage** des matériaux hybrides TbDn et TAD1 sont présentés sur la figure II3-24.

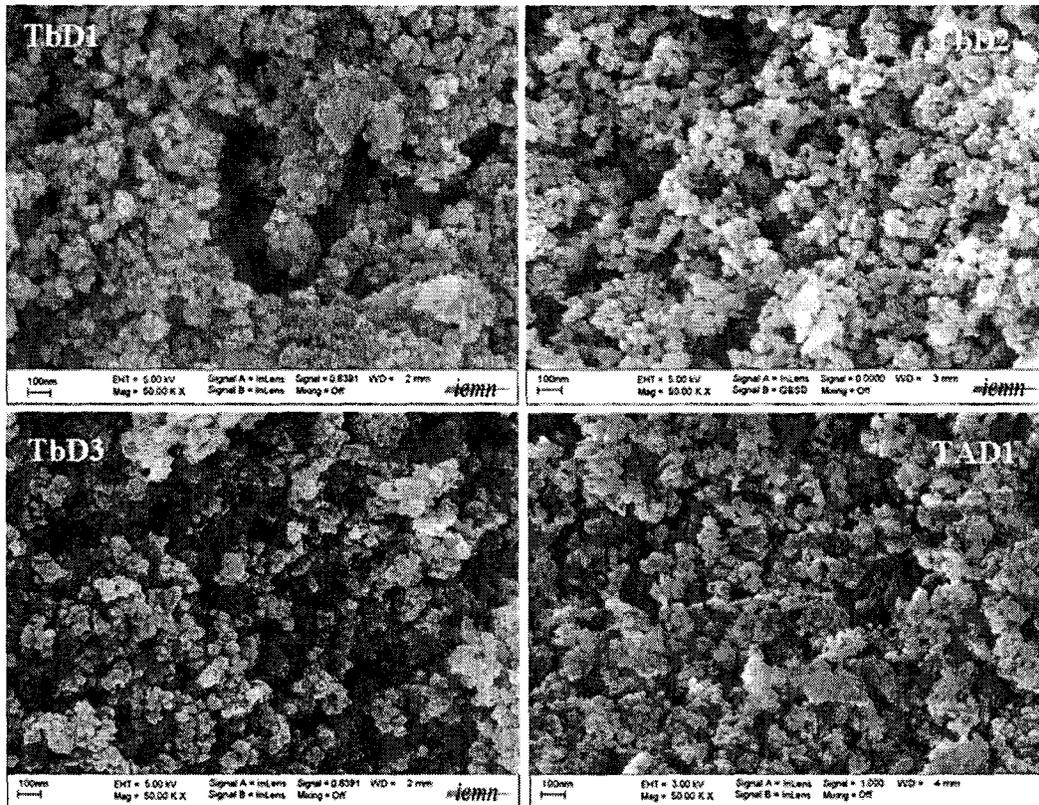


Figure II3-24 : Clichés MEB des matériaux hybrides TbDn et TAD1 métallisés à l'or

Les échantillons TbD1, TbD2, TbD3 possèdent des morphologies très voisines et sont constitués de particules plus ou moins sphériques de diamètre 27, 35 et 31 nm respectivement. Les photos MEB de ces échantillons mettent en évidence la présence de macrovides entre les particules. La morphologie de l'échantillon TAD1 est très proche, les particules ont un diamètre moyen de 28 nm.

À titre d'exemple, l'échantillon TbD2 a été étudié qualitativement par EDS couplé au MEB, le spectre obtenu est présenté sur la figure II3-25.

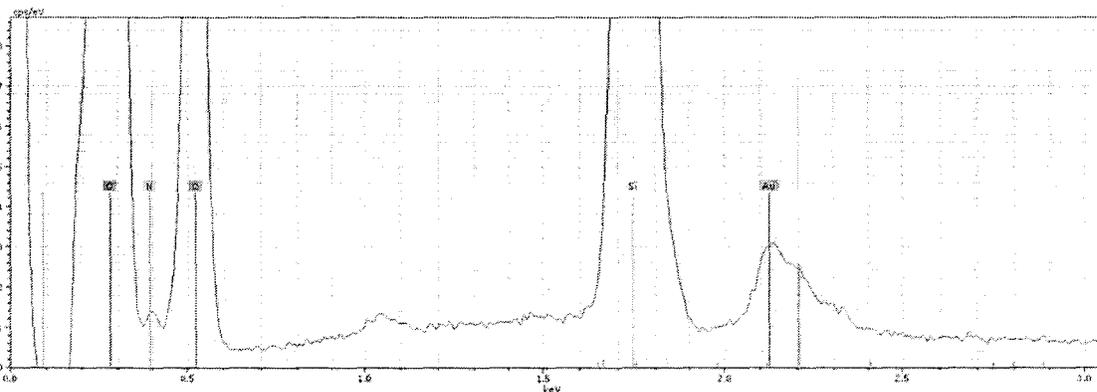


Figure II3-25 : Spectre EDS de l'échantillon TbD2 métallisé à l'or

Le matériau hybride TbD2 est bien constitué majoritairement de silicium, carbone et oxygène. La présence d'azote en plus faible quantité est détectée.

5. Synthèses de matériaux hybrides avec Triton X-45

5.1. Mode opératoire

Le tensioactif non ionique sélectionné est le Triton X-45, possédant une chaîne à base de poly(oxydes d'éthylène) et un noyau aromatique. Le mode opératoire est le même que pour la synthèse des matériaux Tbn, avec une première étape supplémentaire : le Triton X-45 est d'abord dispersé dans l'eau à 6500 rpm pendant 10 min (*solution trouble blanche*) avant que le β -CDAPS dispersée et le TEOS ne soient ajoutés. De plus, afin d'extraire le tensioactif, le matériau TbTn subit un lavage de 2 jours au Soxhlet au chloroforme (le Triton X-45 est insoluble dans l'eau et l'éthanol).

Les différents essais de la série **TbTn** sont récapitulés dans le tableau II3-13. L'échantillon **TbT4** a été préparé pour étudier l'influence de la proportion en tensioactif par comparaison avec l'échantillon TbT2. L'échantillon **TAT1** a été préparé en utilisant l'APS à la place de la β -CDAPS.

Échantillon	Proportions molaires				[Triton X-45]	pH	Rendement
	TEOS	β -CDAPS	APS	Triton X-45			
TbT1	0,5	0,5	-	0,1	6,2 mM	9	2%
TbT2	0,5	0,25	-	0,075	9,2 mM	9	10%
TbT3	0,5	0,1	-	0,06	19,9 mM	9	30%
TbT4	0,5	0,25	-	0,1	12,3 mM	9	10%
TAT1	0,2	-	0,2	0,1	6,2 mM	11	22%

Tableau II3-13 : Proportions molaires des différents réactifs, pH et rendements des synthèses sans tensioactif TbTn et de la synthèse TAT1

Les rendements des synthèses après lavage au Soxhlet sont assez faibles. La CMC du Triton X-45 dans l'eau est de 0,13 mM. Dans tous les échantillons TbTn et TAT1, la concentration en Triton X-45 est supérieure à sa CMC, le Triton X-45 s'organise donc en micelles.

5.2. Caractérisation et comparaison des différents échantillons

Les courbes **ATG** des échantillons TbT1, TbT2, TbT3, TbT4 et TAT1 sont superposées sur la figure II3-26 et comparées à l'ATG du Triton X-45.

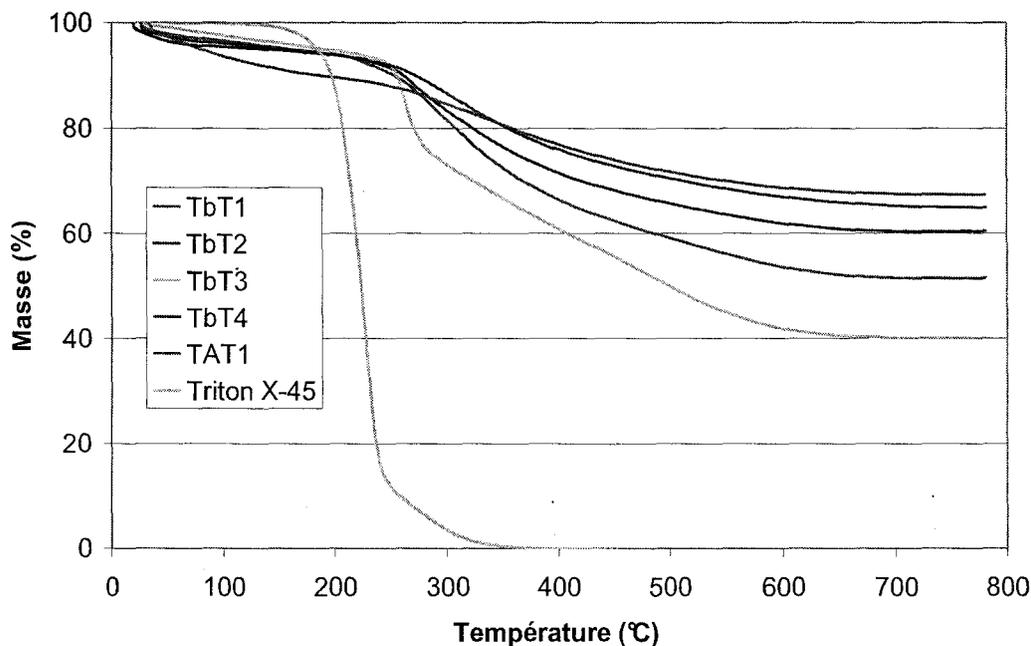


Figure II3-26 : Superposition des graphes ATG des matériaux hybrides TbTn, TAT1 et du Triton X-45

L'échantillon TAT1 présente un résidu plus important (71,9%), ce qui met en évidence indirectement la présence de groupements organiques dans les matériaux TbTn.

On observe un résultat différent par rapport aux synthèses avec les autres tensioactifs. En effet, les résidus des synthèses TbT1, TbT2, TbT3 et TbT4 sont respectivement de 53,3%, 63,0%, 48,0% et 67,6%. L'échantillon TbT3 possédant la plus forte proportion finale en groupes organiques (résidu le moins élevé) est celui pour lequel la proportion initiale en β -CDAPS est la plus faible. De plus, on devine un épaulement vers 280°C pouvant être attribué à la β -CDAPS (chapitre 2, figure II2-10).

Les spectres **IRTF** des matériaux hybrides TbTn et TAT1 ainsi que celui du Triton X-45 sont présentés sur la figure II3-27.

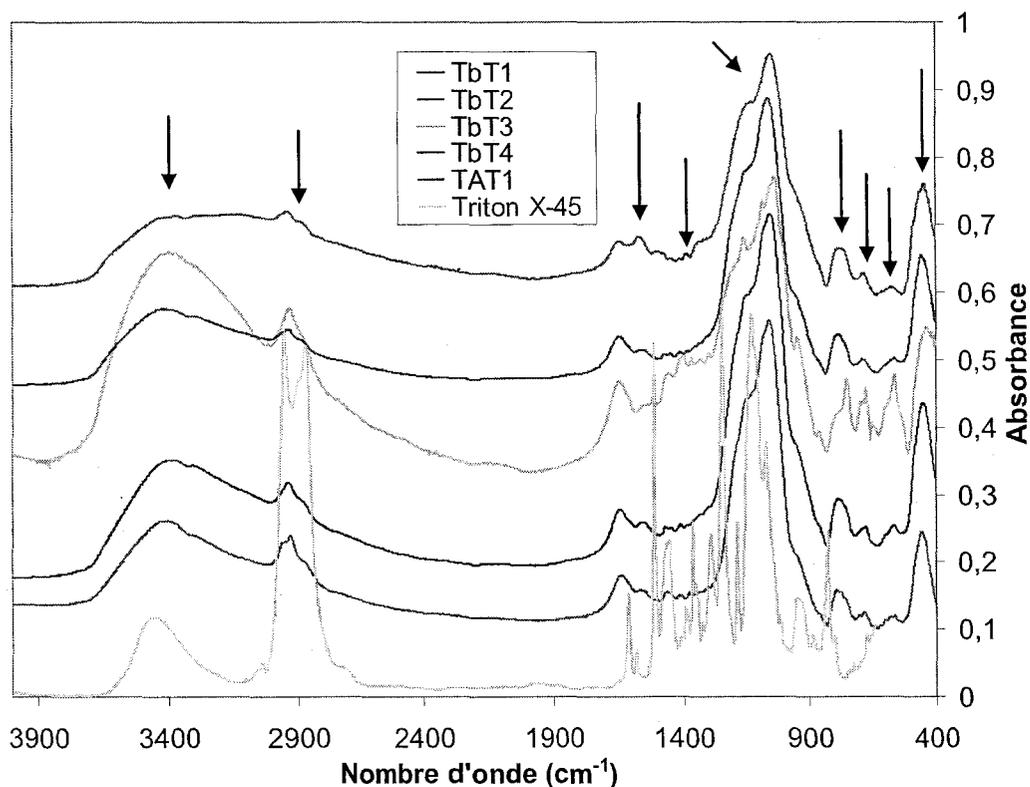


Figure II3-27 : Superposition des spectres IRTF des matériaux hybrides TbTn, TAT1 et du Triton X-45

Le spectre de l'échantillon TbT3 est légèrement différent : il possède un pic plus intense vers 3400 cm^{-1} et quelques pics supplémentaires qui ne correspondent pas à ceux du Triton X-45, mais qui peuvent laisser supposer la présence de β -CD mal éliminée (cf ATG figure II3-26 avec épaulement vers 280°C).

Les spectres IRTF des matériaux hybrides TbT1, TbT2 et TbT4 sont similaires à celui du matériau TAT1. Les mêmes groupements que dans les autres séries TbXn sont détectés.

Les résultats d'analyse élémentaire et de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbTn et TAT1 sont donnés dans le tableau II3-14.

Échantillon	ATG	AE					Dosage
	%Si	%Si	%C	%N	C _{β-CD} (mmol/g)	Camines totale (mmol/g)	Camines accessibles (mmol/g)
TbT1	24,9% ± 0,1%	25,34% ± 0,37%	27,56% ± 0,03%	4,06% ± 0,01%	0,44 ± 0,01	2,90 ± 0,01	2,56 ± 0,1
TbT2	29,4% ± 0,1%	29,16% ± 0,10%	23,84% ± 0,29%	4,02% ± 0,01%	0,38 ± 0,01	2,87 ± 0,01	1,97 ± 0,1
TbT3	22,4% ± 0,1%	24,31% ± 0,10%	24,48% ± 0,07%	3,39% ± 0,06%	0,39 ± 0,01	2,42 ± 0,01	0,56 ± 0,1
TbT4	31,5% ± 0,1%	29,15% ± 0,10%	18,07% ± 0,04%	4,06% ± 0,03%	0,29 ± 0,01	2,90 ± 0,01	0,20 ± 0,01
TAT1	33,6% ± 0,1%	33,18% ± 0,10%	15,27% ± 0,05%	5,42% ± 0,10%	-	3,87 ± 0,01	3,80 ± 0,05

Tableau II3-14 : Résultats quantitatifs d'ATG, d'analyse élémentaire et de dosage conductimétrique des matériaux hybrides TbTn et TAT1

Les proportions en silicium déterminées par analyse élémentaire sont proches de celles calculées par ATG.

Pour l'échantillon TAT1, le taux d'incorporation d'APS est de 58%, assez proche des proportions molaires initiales.

À part pour l'échantillon TbT3 (pour lequel on a mis en évidence la présence de Triton X-45 ou de β-CD non liée), les proportions d'azote dans les matériaux hybrides TbTn sont très voisines.

Par calcul de la même manière que pour les autres séries, on obtient des proportions en groupes β-CD allant de 0,44 à 0,29 mmol/g.

Une différence importante est observée entre la quantité de fonctions amines accessibles dosée par conductimétrie et la quantité totale déterminée par analyse élémentaire, sauf dans le cas des échantillons TbT1 et TAT1.

La structure poreuse des matériaux hybrides TbTn et TAT1 a été étudiée par **mesure d'adsorption d'azote** (figure II3-28).

Les matériaux hybrides TbTn présentent des tailles de pores très différentes.

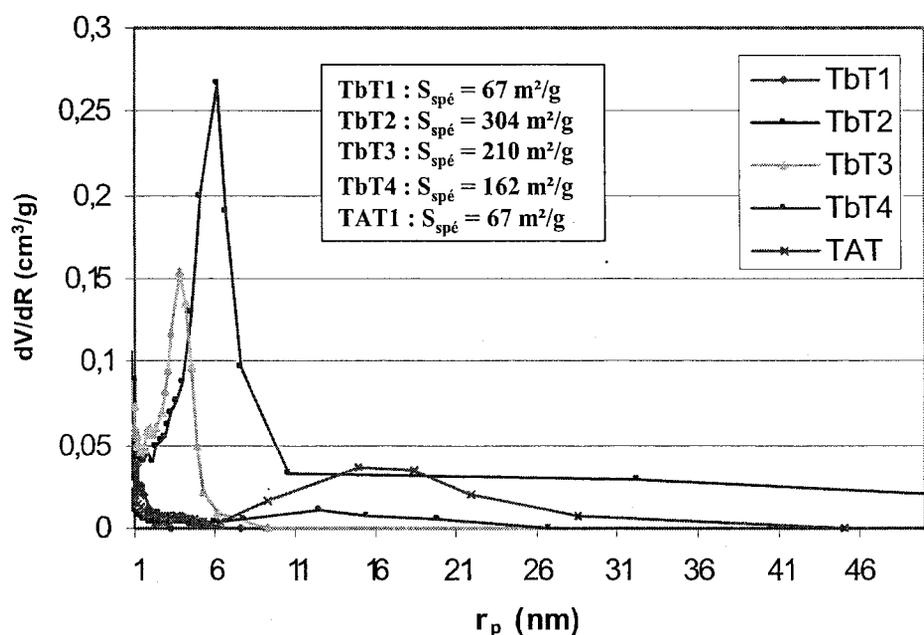


Figure II3-28 : Répartition des tailles de pores et surfaces spécifiques des matériaux hybrides TbTn et TAT1

L'échantillon TbT1 ne possède pas de porosité bien définie et sa surface spécifique est très faible. L'échantillon TbT2 possède une répartition de tailles de pores centrée sur 6,13 nm et une gamme plus large de macropores. Sa surface spécifique est la plus importante. On remarque à nouveau la particularité de l'échantillon TbT3, avec une famille de pores plus petits bien centrée sur 3,63 nm, qui met en évidence une bonne structuration. Sa surface spécifique est moins élevée que celle de l'échantillon TbT2. Enfin, l'échantillon TbT4 possède des pores de grande taille (12,41 nm), compris entre ceux de l'échantillon TbT2 et sa surface spécifique est beaucoup plus faible que celle de l'échantillon TbT2.

Quant au matériau sans β -CD TAT1, sa surface spécifique est très faible et il est constitué de mésopores de 14,44 nm de diamètre.

Les clichés obtenus par **microscopie électronique à balayage** des matériaux hybrides TbTn et TAT1 sont présentés sur la figure II3-29.

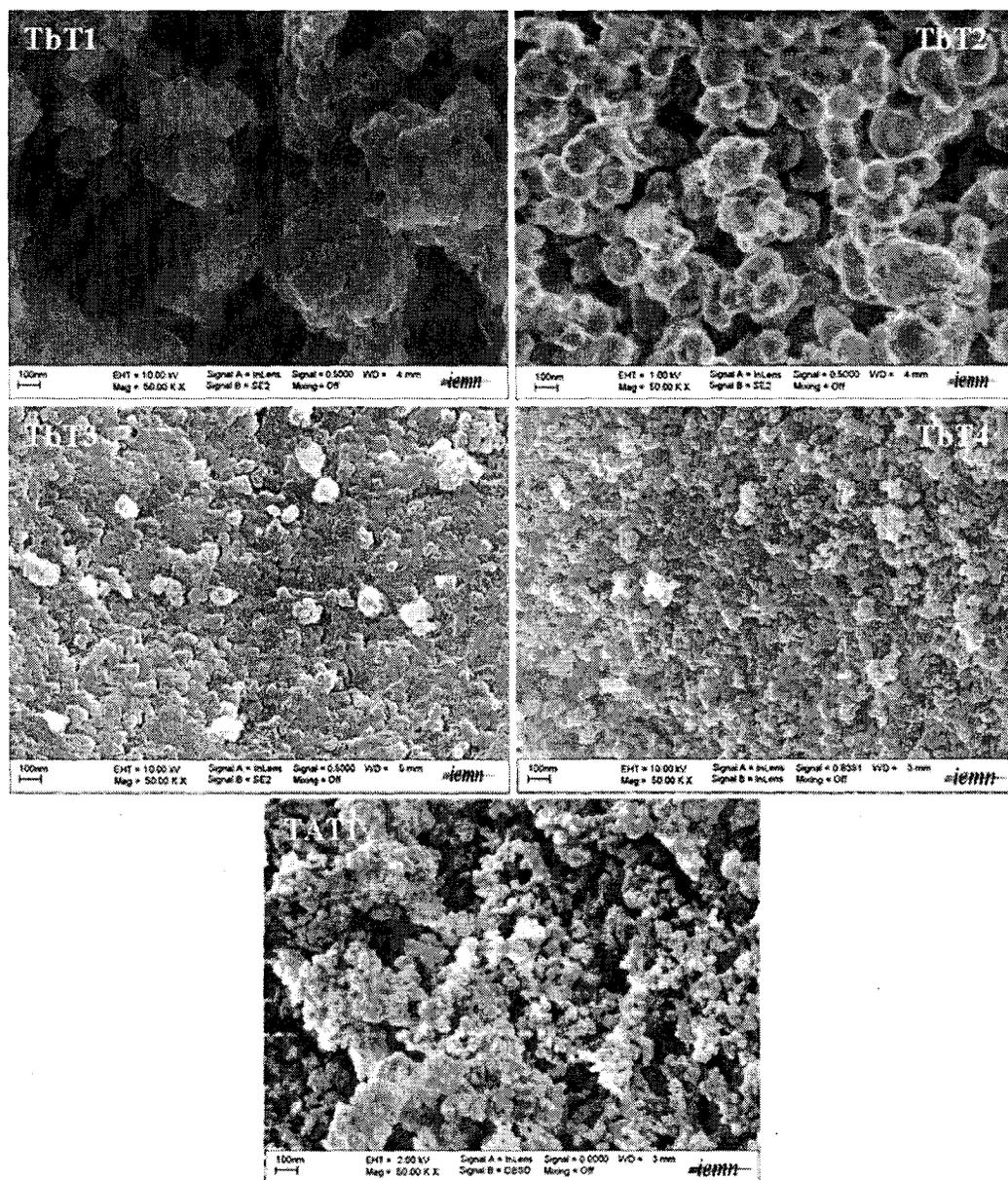


Figure III-29 : Clichés MEB des matériaux hybrides TbTn et TAT1 métallisés à l'or

On remarque des différences importantes entre les matériaux hybrides TbTn.

L'échantillon TbT1 possède une morphologie mal définie avec des particules de 100 nm de diamètre agrégées entre elles et de très grands pores, d'où une surface spécifique faible. L'échantillon TbT2 est constitué de particules plus ou moins sphériques de diamètre moyen 145 nm. Sa morphologie est plus compacte que celle de l'échantillon TbT1. Les échantillons TbT3 et TbT4 sont constitués de particules sphériques plus petites (40 nm et 30 nm respectivement) dans une structure beaucoup plus dense que celle des autres échantillons.

L'échantillon TAT1 présente des particules encore plus petites de diamètre 24 nm.

Par EDS couplé au MEB, nous avons pu mettre en évidence les éléments composant nos matériaux TbTn. À titre d'exemple, le spectre obtenu pour l'échantillon TbT2 est présenté sur la figure II3-30.

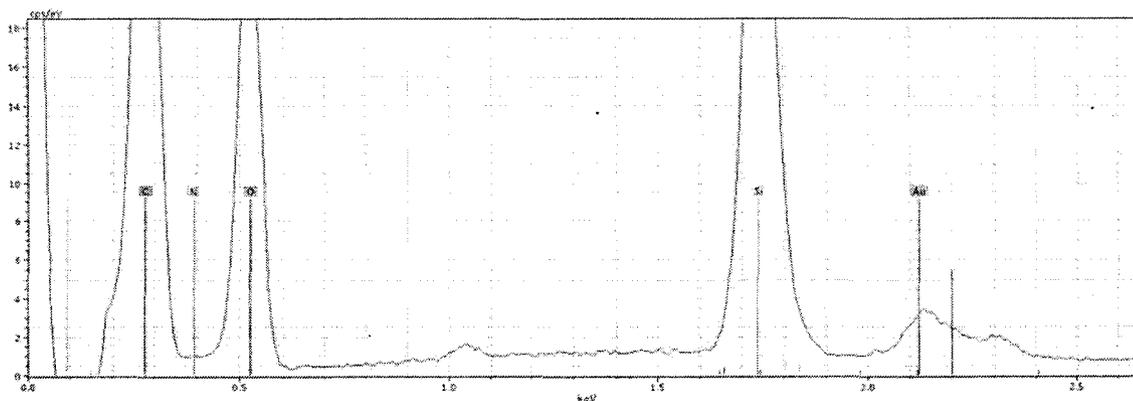


Figure II3-30 : Spectre EDS de l'échantillon TbT2 métallisé à l'or

L'échantillon TbT2 est bien constitué de silicium, oxygène et carbone. La présence d'azote en quantité plus faible est détectée.

Références bibliographiques

- [1] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* (2003), **15**, 4536.
- [2] G. De, B. Karmakar, D. Ganguli, *J. Mater. Chem.* (2000), **10**, 2289.
- [3] C.R. Silva, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* (1997), **195**, 381.
- [4] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Org. Chem.* (2004), **69**, 2213.
- [5] G. Crini, « Nouvelles phases stationnaires à base de cyclodextrine : applications à différentes séparations en chromatographie liquide haute performance » Thèse USTL, N° d'ordre 1506 (1995).
- [6] C. Liu, N. Naismith, J. Economy, *J. Chromatogr. A* (2004), **1036**, 113.
- [7] C. Liu, J. Wang, J. Economy, *Macromol. Rapid Commun.* (2004), **25**, 863.

PARTIE II - SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX HYBRIDES ET
CARACTÉRISATION

CHAPITRE 4

BILAN ET COMPARAISON

Chapitre 4 : Bilan et comparaison

Les tensioactifs que nous avons utilisés sont différents par leur structure : anionique, cationique et non ioniques. Ainsi plusieurs types de mécanismes peuvent être mis en jeu. La comparaison de nos séries de matériaux hybrides TbX_n est difficile car de nombreux paramètres varient en même temps. Néanmoins, ce chapitre étudie la relation entre la structure des matériaux hybrides synthétisés et les paramètres de synthèse. L'influence de la nature du tensioactif sur la morphologie et la quantité de sites complexants est également discutée.

1. Corrélation paramètres de synthèse / structure

Pour faciliter la compréhension et avoir une vue globale des différentes caractéristiques de nos matériaux, un tableau récapitulatif dépliant est donné en annexe 2.

1.1. Bilan général

Globalement, les rendements de synthèse sont meilleurs lorsque la proportion en β -CDAPS diminue, excepté dans le cas des synthèses à base de CTAB : la synthèse de TbC_2 conduit à un meilleur rendement. Cependant, ces rendements ne dépassent pas 36%, ce qui reste assez faible. Ceci peut être expliqué par une différence de solubilité entre les deux co-précurseurs vis-à-vis du milieu réactionnel (en particulier le précurseur β -CDAPS est moins soluble), conduisant à une réaction en phase hétérogène. Cette hétérogénéité entraîne un rendement de co-condensation faible. Néanmoins, la présence d'un tensioactif permet en général d'agencer les précurseurs, de manière à favoriser la condensation. Cet agencement dépend bien sûr de la nature du tensioactif et l'on discutera dans le paragraphe 1.2. plus précisément de cette organisation.

L'efficacité des lavages au Soxhlet a été mise en évidence dans la majorité des cas par analyse élémentaire, y compris dans les cas des synthèses à base de tensioactifs ioniques SDS et CTAB, reconnus difficiles à éliminer : 96 à 99% du tensioactif a été éliminé.

Les paramètres de synthèse que nous avons suivis conduisent à des *réseaux de silice réticulée* possédant des *groupements amines et des groupements organiques*. Les résultats d'ATG, de spectroscopie IRTF et d'analyse élémentaire ont confirmé cette formation. L'incorporation du précurseur est mise en évidence en comparant les séries TAX1 et TbX_n :

dans les synthèses TAX1, la proportion en carbone est inférieure et les proportions en azote et silicium sont supérieures aux synthèses TbXn.

En ce qui concerne les résidus de SiO₂ obtenus à 800°C sous air, on n'observe pas de tendance identique pour tous les tensioactifs. Sans tensioactif, les matériaux présentent des résidus similaires. Avec le SDS et le dodécanol, le résidu de SiO₂ augmente lorsque la proportion en β-CDAPS diminue. Avec le CTAB, la même évolution est observée, mais un optimum est atteint pour l'échantillon TbC2. Avec le Triton X-45, c'est l'évolution inverse avec un optimum pour l'échantillon TbT2.

De plus, en règle générale, les échantillons formés à partir d'une quantité importante de précurseur hybride β-CDAPS (matériaux hybrides TbX1) présentent souvent des particularités par rapport à leurs homologues de la même série.

D'une manière générale, les proportions en fonctions amines accessibles dans les matériaux diminuent avec la proportion en précurseur hybride β-CDAPS dans le milieu réactionnel, sauf dans le cas particulier de l'échantillon TbC2 où la quantité d'amines accessibles est plus faible. Tous les échantillons présentent des concentrations totales en fonctions amines supérieures à celle du précurseur hybride, ce qui indique vraisemblablement une hydrolyse partielle du précurseur avec condensation de la fraction possédant les groupements amines.

De même puisque le taux de β-CD est calculé en fonction du rapport %N/%C, les proportions en groupes β-CD diminuent avec la proportion en précurseur hybride β-CDAPS dans le milieu réactionnel. Toutes séries confondues, les quantités de groupes β-CD sont comprises entre 0,21 et 0,63 mmol/g.

Les résultats de répartition de pores et de surfaces spécifiques ont montré que les tensioactifs testés conduisent à des séries de matériaux de porosité différente, regroupés dans le tableau II4-1. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux TbXn présentent toutes une allure de type IV (indiquant la présence de mésopores), mis à part pour les échantillons TbT1 et TbC1 qui présentent des isothermes de type II (absence de pores ou présence de macropores).

Tensioactif	Échantillon	Rayon maximum des pores (nm)		S _{spé} (m ² /g)
		mésopores (1 < r _p < 25 nm)	macropores (r _p > 25 nm)	
sans	Tb1	16,60	-	334
	Tb2	6,45	-	179
	Tb3	6,26	-	131
	Ta1	-	25,70	46
SDS	TbS1	2,02	-	257
	TbS2	1,87	-	291
	TbS3	1,90	-	217
	TAS1	large gamme	-	75
CTAB	TbC1	-	large gamme	421
	TbC2	3,89	-	391
	TbC3	2,38	-	260
	TbC4	14,28	-	255
	TAC1	large gamme	-	151
dodécanol	TbD1	12,20	-	253
	TbD2	1,87	25,00	655
	TbD3	19,04	-	330
	TAD1	14,00	-	127
Triton X-45	TbT1	-	-	67
	TbT2	6,13	36,70	304
	TbT3	3,63	-	210
	TbT4	-	27,53	162
	TAT1	14,44	-	67

Tableau II-4-1 : Récapitulatif des résultats de répartitions de pores et de surfaces spécifiques des séries TbXn et TAX1

Sans β-CDAPS (série TAX1) et avec tensioactif, on obtient des tailles de pores très proches (environ 14-15 nm) : on n'observe pas d'influence de la nature du tensioactif.

La proportion TEOS/β-CDAPS = 0,5/0,5 (matériaux hybrides TbX1) semble avoir un effet néfaste sur la structure poreuse. En effet, les matériaux obtenus à ces concentrations présentent des pores de rayon plus élevé (Tb1, TbC1, TbD1) voire pas de pores (TbT1). En revanche, la proportion TEOS/β-CDAPS = 0,5/0,25 (matériaux hybrides TbX2) semble être la proportion optimale : les surfaces spécifiques obtenues sont globalement plus élevées et les tailles de pores plus centrées et donc étroites.

Sans tensioactif, les matériaux présentent une répartition uniforme de pores vers 6,5 nm. L'utilisation du SDS diminue ces rayons vers 2 nm tandis qu'avec le CTAB des pores de 2 à 4 nm de rayon sont obtenus. L'utilisation du dodécanol conduit à des mésopores plus grands

compris entre 10 et 25 nm. Les matériaux hybrides à base de Triton X-45 sont différents : soit une répartition uniforme est obtenue (centrée sur 3,63 nm (TbT3) ou 27,53 nm (TbT4)), soit l'échantillon présente une répartition bimodale de tailles de pores (TbT2) avec des mésopores plus petits (vers 6 nm) ainsi que des mésopores de taille plus importante (vers 36 nm).

À l'exception des échantillons TbSn (TbS1 : structure fibrillaire, TbS2 et TbS3 : particules sphériques de taille importante constituées d'agrégats de particules plus petites), tous les matériaux hybrides sont constitués de particules plus ou moins sphériques de diamètre compris entre 20 et 160 nm.



En conclusion, plus la proportion initiale en précurseur fonctionnel est élevée, plus l'incorporation de groupements organiques est importante. Cependant, pour la série TbTn, les proportions en groupes organiques reste constante. Les échantillons préparés avec les taux TEOS/ β -CDAPS : 0,5/0,25 (soit TbX2) semblent être le meilleur compromis : ils possèdent généralement des surfaces spécifiques optimales ainsi qu'une proportion monomodale de mésopores, avec une proportion en sites fonctionnels satisfaisante.

1.2. Mécanismes mis en jeu

Le pH de synthèse est de 9 : les chaînes aminopropyl sont en partie protonées (le pK_a d'une chaîne aminopropyl est de 10,6 à 298K) et les silanols sont sous forme d'anions SiO^- (le pK_a d'un silanol est d'environ 7).

1.2.1. Synthèses à base de SDS (série TbSn)

Dans l'échantillon TbS1, la concentration en SDS est inférieure à sa CMC, il ne forme donc pas de micelles. Dans les échantillons TbS2 et TbS3, la concentration en SDS est supérieure à sa CMC et le SDS s'organise en micelles sphériques. En proportions molaires initiales, le rapport $[\beta\text{-CDAPS}]/[\text{SDS}]$ est de 3,3 pour l'échantillon TbS2 et 1,7 pour l'échantillon TbS3.

Deux types de mécanismes, présentés sur la figure II4-1, peuvent être envisagés : des interactions électrostatiques entre les SO_3^- du SDS et NH_3^+ des chaînes aminopropyl (mécanisme ST^+) et un mécanisme d'inclusion des chaînes de SDS dans la cavité de la β -CD. Compte tenu de la longueur des chaînes aminopropyl, les ions silicates de la surface

n'interagissent vraisemblablement pas avec les chaînes de SDS. En revanche, ils sont susceptibles de neutraliser les ions sodium. Le tableau II4-2 regroupe les quantités de sites fonctionnels β -CD et amines pour chaque échantillon TbSn et TAS1.

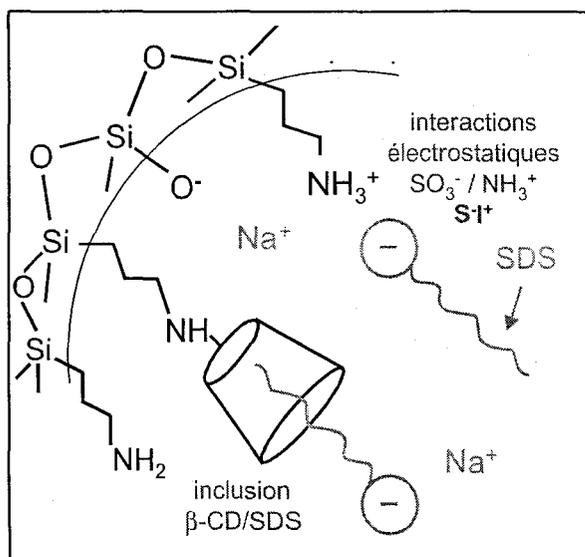


Figure II4-1 : Mécanismes envisagés pour les synthèses à base de SDS

Matériau	β -CDAPS	SDS	$C_{\beta\text{-CD}}$ (mmol/g)	C_{amines} totales (mmol/g)	C_{amines} accessibles (mmol/g)
TbS1	0,5	0,1	0,63	3,31	1,82
TbS2	0,25	0,075	0,39	2,81	0,76
TbS3	0,1	0,06	0,21	1,99	0,70
TAS1	-	0,1	-	2,99	1,69

Tableau II4-2 : Quantités de sites fonctionnels β -CD et amines dans les échantillons TbSn et TAS1

Du point de vue de la taille des pores (due à la taille des micelles) et concentration en fonctions amines accessibles, les échantillons TbS2 et TbS3 sont très proches. Cependant, les proportions en amines totales sont très différentes pour ces deux échantillons. Cette différence s'explique par des interactions électrostatiques entre les fonctions amines et les SO_3^- du SDS, le nombre de fonctions amines engagées dans les interactions (amines accessibles dosées par conductimétrie) étant fixé par le nombre de chaînes de SDS (et le nombre de fonctions aminopropyl protonées). Un seuil semble avoir été atteint en ce qui concerne les amines accessibles. Le reste des fonctions amines (la quantité initiale de précurseur β -CDAPS est toujours supérieure à celle de SDS) est piégé dans le réseau de silice. En revanche, la quantité de β -CD incorporée et la quantité d'amines totales dépendent seulement de la fraction initiale

de β -CDAPS utilisée. Plus la quantité de β -CDAPS augmente, plus on a de fonctions organiques piégées dans le réseau, d'où un épaississement des parois (particules élémentaires plus grosses pour TbS2 que pour TbS3).

La β -CD est connue pour former des complexes 1:1 très stables avec le SDS [1-5]. D'après la littérature, l'effet principal de la β -CD est d'augmenter la CMC, c'est-à-dire la proportion en chaînes de tensioactif suffisante pour former un arrangement micellaire. Cependant, une fois le processus de micellisation commencé, aucune interaction n'est observée entre la β -CD et le système micellaire [5].

Dans le mode opératoire que nous avons suivi, le système micellaire est formé avant l'addition du précurseur hybride porteur de β -CD. La présence de β -CD ne devrait pas influencer sur les micelles de SDS. De plus, dans nos conditions de synthèse, les concentrations en SDS sont bien au-delà de sa CMC et la proportion en groupes β -CD ne devrait pas augmenter la CMC de manière significative. De plus, les échantillons TbS1 (avec β -CD) et TAS1 (sans β -CD) possèdent des proportions en fonctions amines accessibles très proches, ce qui montre bien l'absence d'influence des groupes β -CD.

Le mécanisme de formation de la silice S^+I^- par interactions électrostatiques entre le SDS et les fonctions amines semble donc l'explication la plus appropriée.

1.2.2. Synthèses à base de CTAB (série TbCn)

Dans tous les matériaux TbCn, la concentration en CTAB est supérieure à sa CMC, le tensioactif s'organise donc en micelles. L'échantillon TbC1 présente une forte proportion de macropores et pas de mésopores, il sera donc exclu de cette discussion. En proportions molaires, le rapport $[\beta\text{-CDAPS}]/[\text{CTAB}]$ est de 3,3 pour l'échantillon TbC2, 1,7 pour l'échantillon TbC3 et 2,5 pour l'échantillon TbC4.

Trois types de mécanismes, présentés sur la figure II4-2, peuvent être envisagés : des interactions électrostatiques (S^+I^-) entre les $N^+(\text{CH}_3)_3$ du CTAB et SiO^- , des interactions électrostatiques (S^+XI^-) mettant en jeu le contre-ion Br^- (entre les $N^+(\text{CH}_3)_3$ du CTAB et les NH_3^+ des fonctions aminopropyl protonées) et un mécanisme d'inclusion des chaînes de CTAB dans la cavité de la β -CD. Le tableau II4-3 regroupe les quantités de sites fonctionnels β -CD et amines pour chaque échantillon TbCn et TAC1.

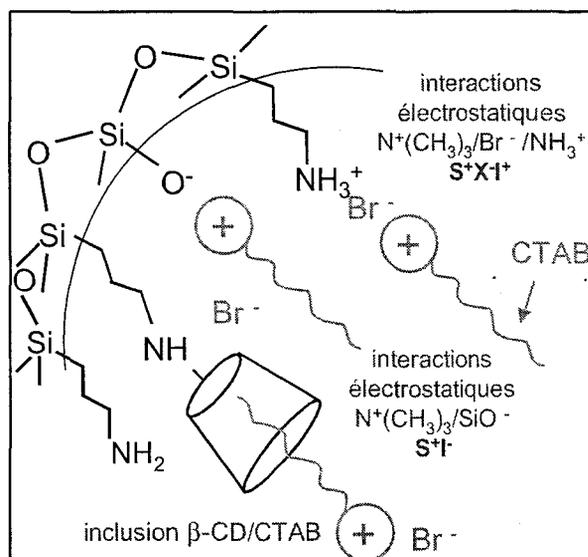


Figure II-2 : Mécanismes envisagés pour les synthèses à base de CTAB

Matériau	β -CDAPS	CTAB	$C_{\beta\text{-CD}}$ (mmol/g)	C_{amines} totales (mmol/g)	C_{amines} accessibles (mmol/g)
TbC1	0,5	0,1	0,44	3,68	2,11
TbC2	0,25	0,075	0,43	3,33	1,58
TbC3	0,1	0,06	0,33	2,21	1,61
TbC4	0,25	0,1	0,28	2,87	0,90
TAC1	-	0,1	-	4,10	3,89

Tableau II-3 : Quantités de sites fonctionnels β -CD et amines dans les échantillons TbCn et TAC1

On observe certaines analogies entre les échantillons TbC2 et TbC3. Ils possèdent des tailles de pores voisines et des concentrations en fonctions amines accessibles très proches. Les teneurs en azote dans ces matériaux sont très différentes. On peut donc envisager des interactions électrostatiques avec le contre-ion Br^- comme intermédiaire entre l'amine quaternaire du CTAB et les fonctions aminopropyl protonées. La taille des pores obtenus est plus élevée que dans les échantillons TbSn, les micelles formées sont donc plus grandes. C'est logique puisque le nombre d'agrégation du CTAB (92) est supérieur à celui du SDS (64). De plus, la concentration en CTAB est très supérieure à sa CMC. Ainsi un nombre plus élevé de fonctions amines est utilisé dans le mécanisme : en effet, les concentrations en fonctions amines accessibles dans les matériaux sont plus élevées que dans les échantillons TbSn.

D'après la littérature, le CTAB peut être inclus dans la cavité de la β -CD, et la β -CD peut également former des complexes avec des molécules de CTAB organisées en micelles

sphériques. Il a été montré que le CTAB et le β -CD peuvent former des micelles sphériques lorsque β -CD/CTAB \sim 1/9 entre les concentrations CMC₁ et CMC₂ (CMC₁ : micelles sphériques, CMC₂ : micelles cylindriques) [6]. Le β -CD et le CTAB peuvent être utilisés en tant que co-agents tensioactifs pour la synthèse de silice mésoporeuse MCM-41 [7].

Dans nos synthèses, la proportion en β -CD est beaucoup plus élevée que celle du CTAB. L'échantillon TbC4, synthétisé à partir d'une proportion plus importante de CTAB, possède moins de fonctions amines accessibles, moins de β -CD et des pores beaucoup plus grands que l'échantillon TbC2 pour une teneur en azote moins élevée. Si le mécanisme par inclusion était prépondérant, on devrait observer une augmentation de la teneur en β -CD et une diminution plus importante de la proportion en amines accessibles. Le mécanisme d'inclusion du CTAB par le β -CD intervient peut-être de façon minoritaire dans la formation du réseau de silice pour des quantités de CTAB plus importantes et provoque une augmentation de la taille des pores.

Le mécanisme de formation mettant en jeu le CTAB semble donc plus complexe qu'en présence de SDS : un mécanisme S⁺XI⁺ par interactions électrostatiques très majoritaire et un phénomène d'inclusion du CTAB par le β -CD (que nous n'avons pu mettre clairement en évidence) se produisent simultanément.

1.2.3. Synthèses à base de dodécanol (série TbDn)

Le dodécanol est assimilé à un tensioactif non ionique. Il ne forme pas de micelles dans l'eau mais seulement des agrégats de quelques molécules [8]. En proportions molaires, le rapport [β -CDAPS]/[dodécanol] est de 5 pour l'échantillon TbD1, 3,3 pour l'échantillon TbD2, et 1,7 pour l'échantillon TbD3.

On pourrait envisager deux mécanismes (figure II4-3) : des interactions à liaisons hydrogène entre les molécules de dodécanol et les chaînes aminopropyl non protonées (N⁰T⁰) et un mécanisme d'inclusion du dodécanol par le β -CD.

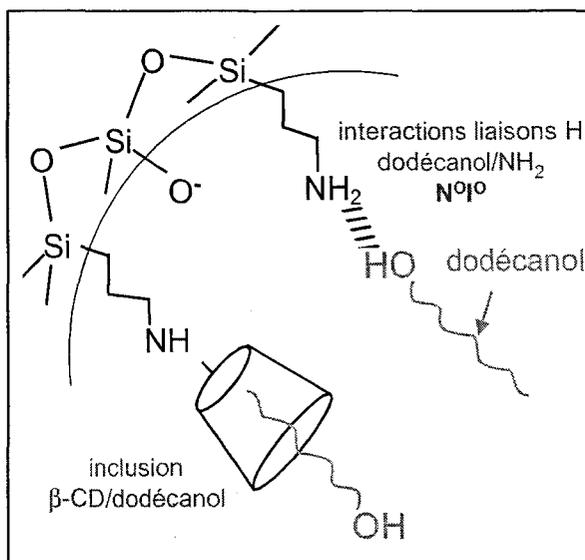


Figure II-3 : Mécanismes envisagés pour les synthèses à base de dodécanol

Les trois échantillons TbDn possèdent des pores de taille très supérieure aux échantillons synthétisés en présence de tensioactifs ioniques. On n'observe pas d'homogénéité bien définie des tailles de pores. De plus, les surfaces spécifiques sont très différentes. Il semble ne pas y avoir de mécanisme de structuration bien identifié, le dodécanol joue peut-être seulement le rôle de co-solvant de la réaction.

1.2.4. Synthèses à base de Triton X-45 (série TbTn)

Le Triton X-45 est un tensioactif non ionique formé d'une chaîne à base de poly(oxydes d'éthylène) et possédant un noyau aromatique. Dans tous les matériaux TbTn, la concentration en Triton X-45 est fortement supérieure à sa CMC, le tensioactif s'organise donc en micelles. L'échantillon TbT1 présente une surface spécifique faible et ne présente pas de porosité bien définie, il sera donc exclu de cette discussion. En proportions molaires, le rapport [β-CDAPS]/[Triton X-45] est de 3,3 pour l'échantillon TbT2, 1,7 pour l'échantillon TbT3 et 2,5 pour l'échantillon TbT4.

Deux mécanismes peuvent être envisagés et sont représentés sur la figure II-4 : des interactions à liaisons hydrogène entre les chaînes poly(oxydes d'éthylène) et les groupes aminopropyl (N⁰T⁰) et un mécanisme d'inclusion de la molécule de Triton X-45 dans la cavité de la β-CD. Le tableau II-4 regroupe les quantités de sites fonctionnels β-CD et amines pour chaque échantillon TbTn et TAT1.

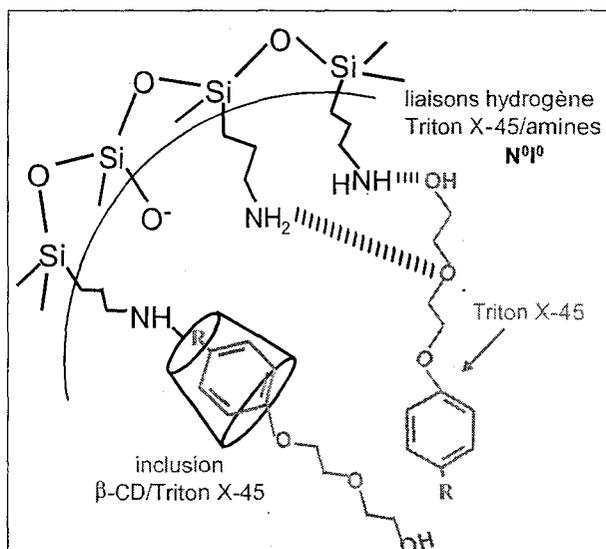


Figure II-4 : Mécanismes envisagés pour les synthèses à base de Triton X-45

Matériau	β-CDAPS	Triton X-45	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amines} totales (mmol/g)	C _{amines} accessibles (mmol/g)
TbT1	0,5	0,1	0,44	2,90	2,56
TbT2	0,25	0,075	0,38	2,87	1,97
TbT3	0,1	0,06	0,39	2,42	0,56
TbT4	0,25	0,1	0,29	2,90	0,20
TAT1	-	0,1	-	3,87	3,80

Tableau II-4 : Quantités de sites fonctionnels β-CD et amines dans les échantillons TbTn et TAT1

D'après la littérature, la structure du Triton X-45 lui confère une affinité élevée vis-à-vis de la cavité de la β-CD. L'étude de la complexation du Triton X-45 par la β-CD a montré que des complexes 1:1 peuvent être formés par inclusion du noyau phényle dans la cavité de la β-CD [9]. Il y a donc possibilité de compétition entre le mécanisme N⁰T⁰ et le phénomène de complexation β-CD/Triton X-45.

À teneur en β-CDAPS la plus faible (échantillon TbT3), le matériau hybride possède une famille de pores bien nette. En revanche, le nombre de fonctions amines accessibles est plus faible, ce qui laisse présager un phénomène d'inclusion du Triton X-45 par les groupes β-CD, ceux-ci se placent en surface et donc gênent les fonctions amines.

Comparons TbT2 et TbT4. Ces deux échantillons sont synthétisés à partir des mêmes proportions de précurseurs organosilicés mais avec des proportions en tensioactif différentes. Ils présentent tous les deux la même quantité d'amines totales. En revanche, l'échantillon

TbT2, synthétisé avec moins de Triton X-45, présente beaucoup plus de fonctions amines accessibles que l'échantillon TbT4. On peut donc penser qu'il y a des interactions de type inclusion β -CD/Triton X-45, qui a pour effet de regrouper les amines libres à l'intérieur du réseau de silice. S'il y avait eu un mécanisme d'interactions N^0I^0 , la tendance inverse aurait été observée. Ce mécanisme d'interactions peut éventuellement déstructurer les micelles, ce qui expliquerait pourquoi, lorsque la quantité de Triton X-45 augmente, la taille des pores augmente et devient plus large.

Le mécanisme de formation du réseau de silice par inclusion du Triton X-45 par le β -CD semble donc privilégié par rapport au mécanisme N^0I^0 .

2. Influence de la nature du tensioactif

Essayons de voir plus précisément l'influence de la nature du tensioactif sur chaque paramètre jugé important.

2.1. Sur la texture des matériaux

De manière à comparer les différentes séries en ne faisant varier que le paramètre « nature du tensioactif », nous avons sélectionné les échantillons TbX2 (synthétisés dans les mêmes conditions). La figure II4-5 rassemble les clichés obtenus pour les cinq échantillons et celui du précurseur hybride β -CDAPS.

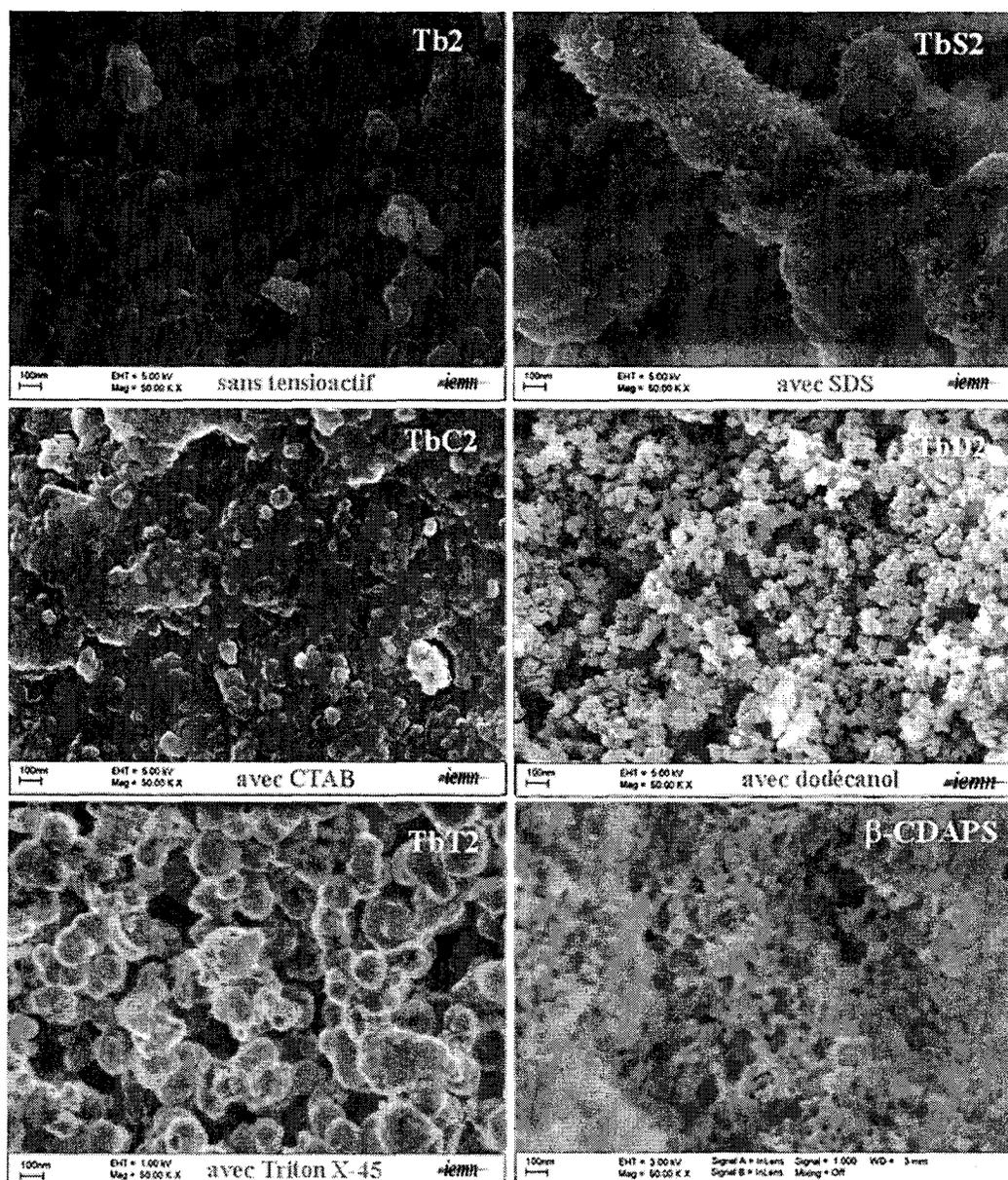


Figure II-5 : Juxtaposition des clichés MEB des échantillons TbX2 et du précurseur β -CDAPS métallisés à l'or

Le précurseur hybride β -CDAPS possède une structure plutôt spongieuse, contrairement aux échantillons TbX2. Les échantillons TbD2 et TbT2 présentent une structure particulière bien sphérique. L'échantillon TbC2 est constitué d'agrégats de plus petites particules moins bien individualisées. L'échantillon TbS2 possède des particules beaucoup plus grosses.

Le tableau II-5 regroupe les tailles de particules, les tailles de pores et les surfaces spécifiques des échantillons TbX2.

Échantillon	Tb2	TbD2	TbS2	TbC2	TbT2
Tensioactif	sans	dodécanol	SDS	CTAB	Triton X-45
Mécanisme proposé	-	-	ST ⁺	S ⁺ XI ⁺ (ε complexation)	complexation
Diamètre moyen des particules (nm)	80	35	300	45	145
Rayon max des pores r _p (nm)	6,45	1,87 et 25,00	1,87	3,89	6,13 et 36,70
S _{spé} (m ² /g)	179	655	291	391	304

Tableau II4-5 : Morphologie des échantillons TbX2 (diamètre moyen des particules (MEB), rayon max des pores et surface spécifique (adsorption de gaz)) en fonction du tensioactif utilisé

Le type de mécanisme de formation du réseau de silice a une influence sur le diamètre des particules formées et la structure poreuse des matériaux hybrides TbX2.

En effet, les mécanismes ioniques (TbS2, TbC2) conduisent à une répartition monomodale de tailles de pores, les matériaux hybrides formés présentent une structure poreuse plus uniforme. Les surfaces spécifiques sont de l'ordre 300-400 m²/g.

Le mécanisme par complexation (TbT2) conduit à plusieurs familles de pores plus grands. Des particules plus grandes sont également formées. La surface spécifique est proche de celle des échantillons préparés par voie ionique.

De plus, l'utilisation d'un tensioactif augmente toujours la surface spécifique.

2.2. Sur la quantité de groupes fonctionnels

Le tableau II4-6 présente les différentes proportions en fonctions amines accessibles (dosées par conductimétrie) obtenues pour chaque tensioactif utilisé. Les amines accessibles peuvent correspondre aux NH₂ et NH-β-CD.

Tensioactif	Sans		Dodécanol		SDS		CTAB		Triton X-45	
Mécanisme proposé	-		-		ST ⁺		S ⁺ XI ⁺ (ε complexation)		complexation	
TbX1	4,44	-	1,75	0,52	1,82*	0,63*	2,11	0,44	2,56	0,44
TbX2	3,29	0,35	1,74	0,33	0,76	0,39	1,58	0,43	1,97	0,38
TbX3	1,78	0,34	1,11	0,26	0,70	0,21	1,61	0,33	0,53	0,39
Groupe fonctionnel	amine	β-CD	amine	β-CD	amine	β-CD	amine	β-CD	amine	β-CD

Tableau II-4-6 : Concentrations en fonctions amines accessibles et β-CD des matériaux hybrides TbXn en fonction du type de tensioactif utilisé ([SDS] < CMC : pas de micelles)*

Nous avons constaté une part d'hydrolyse et libération de β-CD après l'auto-assemblage, il est donc difficile de raisonner sur les taux de β-CD. Ces proportions sont assez voisines quel que soit le système. Une tendance est néanmoins observée : la quantité de β-CD déterminée diminue lorsque la proportion initiale en précurseur hybride β-CDAPS diminue.

Sans mécanisme d'auto-assemblage (Tbn et TbDn), les groupements amines sont plus accessibles : l'auto-assemblage conduit à une répulsion de l'excès de fonctions amines à l'intérieur du réseau de silice. Pour les autres séries, il existe des tendances différentes, car le mécanisme, la taille du tensioactif et le rapport molaire précurseur/CTAB influent, d'où le paragraphe suivant.

3. Influence de la quantité de tensioactif (séries TbCn et TbTn)

3.1. Sur la texture des matériaux

Afin d'étudier l'influence de la quantité de tensioactif sur la texture de nos matériaux, nous avons synthétisé les matériaux TbC2 et TbC4 (mécanisme ionique) et TbT2 et TbT4 (mécanisme par complexation) dans les mêmes proportions molaires en précurseurs mais avec des proportions molaires différentes en agent tensioactif, avec la proportion en tensioactif de la série 2 inférieure à celle de la série 4. La figure II-4-6 compare les clichés MEB des échantillons TbC2, TbC4, TbT2 et TbT4.

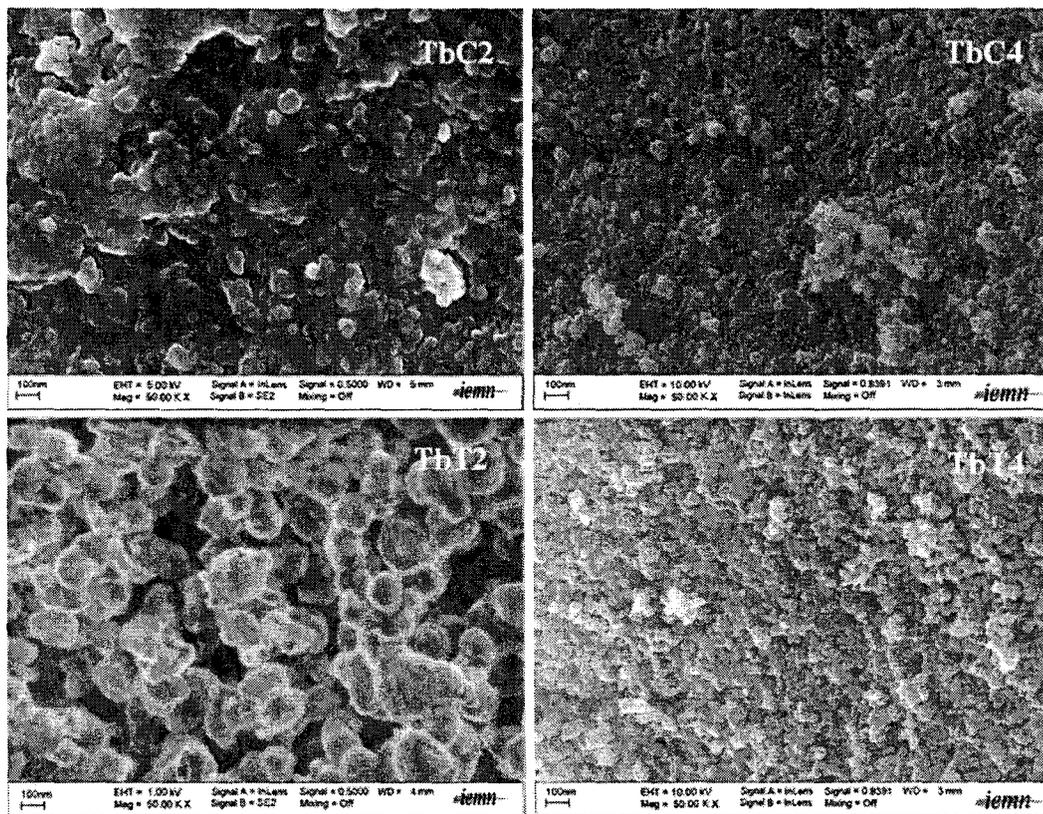


Figure II-4-6 : Clichés MEB des échantillons TbC2, TbC4, TbT2 et TbT4 métallisés à l'or

Les matériaux hybrides formés sont constitués de particules plus ou moins sphériques. Le tableau II-4-7 regroupe les diamètres des particules, les surfaces spécifiques et les rayons moyens des pores de ces quatre échantillons.

Échantillon	Diamètre des particules (nm)	$S_{spé}$ (m ² /g)	r_p (nm)
TbC2	45 ± englobées	391	3,89
TbC4	30	255	14,29
TbT2	145	304	3,13 et 36,70
TbT4	25	162	27,53

Tableau II-4-7 : Diamètres des particules, surfaces spécifiques et rayons moyens des pores des échantillons TbC2, TbC4, TbT2 et TbT4

L'utilisation d'une quantité plus importante de tensioactif (TbC4 ou TbT4) conduit à des particules plus petites et à une structure plus compacte. L'augmentation de la quantité d'agent tensioactif augmente le nombre de micelles possibles, avec peut-être des particules plus nombreuses et plus individualisées : les parois sont donc moins épaisses. En revanche, avec moins de tensioactif, moins de micelles sont formées : on a donc épaississement des parois.

3.2. Sur la quantité de groupes complexants

Le tableau II4-8 présente les résultats d'analyse élémentaire et de dosage conductimétrique des matériaux TbC2, TbC4, TbT2 et TbT4.

Echantillon	AE			C _{amines} totales (mmol/g)	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amines} accessibles (mmol/g)
	%Si	%C	%N			
TbC2	28,54% ± 0,01%	26,50% ± 0,21%	4,67% ± 0,20%	3,33 ± 0,01	0,43 ± 0,01	1,58 ± 0,01
TbC4	31,72% ± 0,10%	17,52% ± 0,08%	4,02% ± 0,05%	2,87 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,90 ± 0,01
TbT2	29,16% ± 0,10%	23,80% ± 0,29%	4,02% ± 0,01%	2,87 ± 0,01	0,38 ± 0,01	1,97 ± 0,01
TbT4	29,15% ± 0,10%	18,07% ± 0,04%	4,06% ± 0,03%	2,90 ± 0,03	0,29 ± 0,01	0,20 ± 0,01

Tableau II4-8 : Proportions en Si, C, N et concentration en groupes amines totales et β-CD (analyse élémentaire) et en amines accessibles (dosage conductimétrique) des matériaux hybrides TbC2, TbC4, TbT2 et TbT4

À quantités de précurseurs équivalentes, on remarque que le nombre de groupements fonctionnels diminue quand la quantité de tensioactif augmente, que ce soit pour un mécanisme ionique (TbCn) ou par complexation (TbTn). Dans le cas de la série TbCn, on voit que lorsque la proportion en tensioactif augmente, le taux de silicium augmente tandis que celui de carbone diminue, ce qui signifie que plus on utilise de tensioactif, plus la réticulation du TEOS est favorisée au détriment de la co-condensation TEOS/β-CDAPS.

Pour tenter d'expliquer ce phénomène, il faudrait envisager de comparer ces matériaux avec des systèmes TAXn dans les mêmes conditions, afin de déterminer la contribution des groupes β-CD, ou faire une étude plus systématique pour des systèmes ternaires TEOS/β-CDAPS/tensioactif avec de multiples combinaisons.

4. Influence de la proportion en précurseur β-CDAPS sur la texture et les groupes fonctionnels

Afin de mettre en évidence l'influence de la proportion en précurseur hybride β-CDAPS, nous avons comparé les échantillons Tb1, TbC1 et TbC4 (mécanisme ionique), TbT1 et TbT4 (mécanisme par complexation), préparés avec la même concentration en tensioactif mais avec des proportions initiales en β-CDAPS différentes. Les clichés MEB sont juxtaposés sur la figure II4-7.

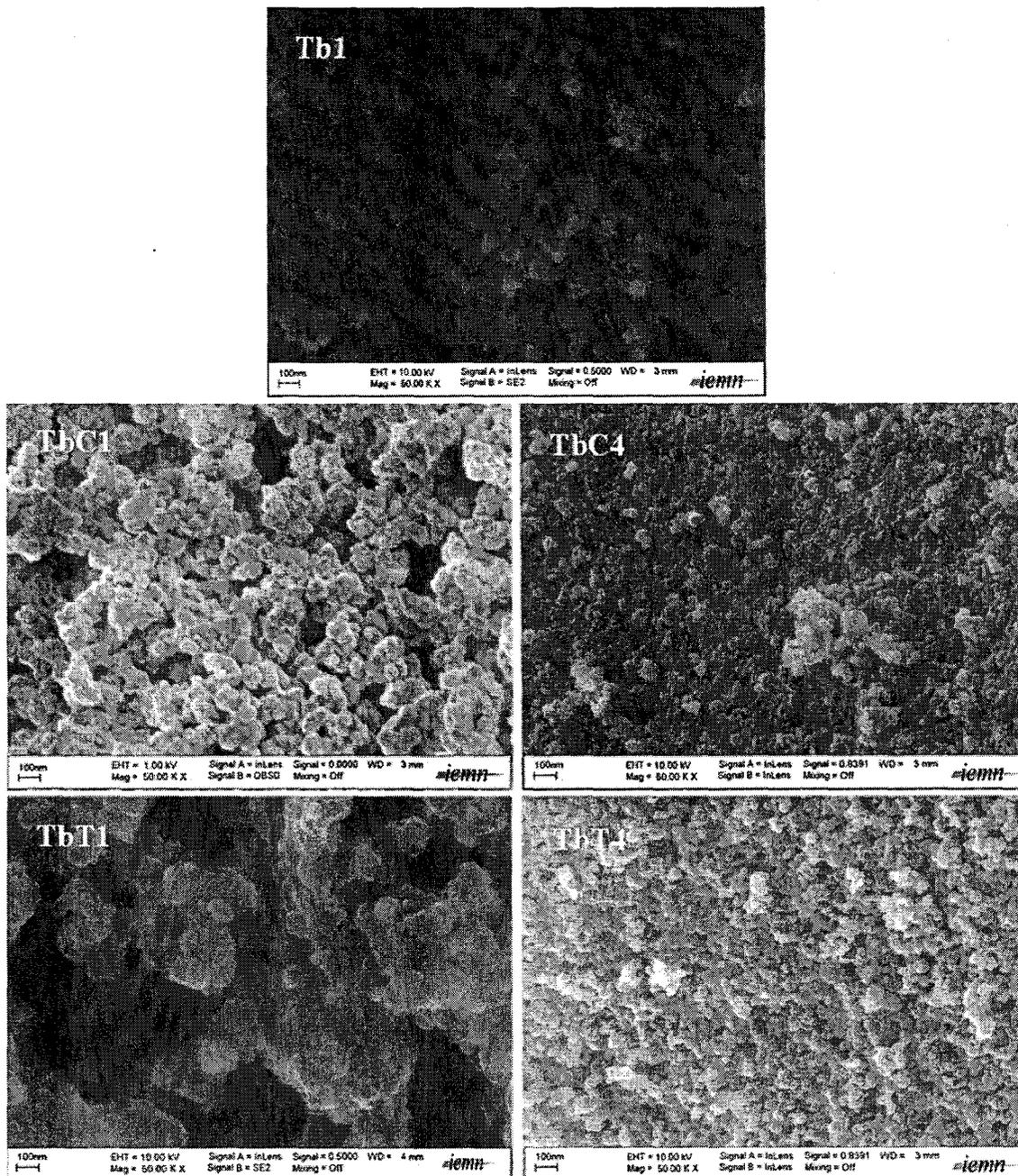


Figure II4-7 : Juxtaposition des photos MEB des matériaux hybrides Tb1, TbC1, TbC4, TbT1 et TbT4 métallisés à l'or

Le tableau II4-9 regroupe les résultats d'analyse élémentaire, de dosage, de mesures d'adsorption d'azote et de MEB de ces différents matériaux.

Echantillon	C _{amines} totales (mmol/g)	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amines} accessibles (mmol/g)	S _{spé} (m ² /g)	r _p (nm)	Diamètre des particules (nm)
Tb1	épuisé		4,44 ± 0,01	334	16,60	52
TbC1	3,68 ± 0,01	0,44 ± 0,01	2,11 ± 0,01	421	large gamme	80
TbC4	2,87 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,90 ± 0,01	255	6,82	33
TbT1	2,90 ± 0,01	0,44 ± 0,01	2,56 ± 0,01	67	large gamme	100
TbT4	2,90 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,20 ± 0,01	162	12,41	30

Tableau II4-8 : Proportions en sites fonctionnels (analyse élémentaire et dosage), surfaces spécifiques et rayons max des pores (mesures d'adsorption d'azote) et diamètres des particules (MEB) des matériaux hybrides Tb1, TbC1, TbC4, TbT1 et TbT4

Sans tensioactif, le matériau obtenu (Tb1) possède une structure plus dense avec une proportion d'amines accessibles très élevée et des pores plus grands.

Dans le cas d'un mécanisme ionique (TbC1 et TbC4), plus le matériau est riche en β-CDAPS (TbC1), plus les proportions en sites fonctionnels sont élevées, de même que les surfaces spécifiques. La répartition des tailles de pores devient très large.

Dans le cas d'un mécanisme par complexation (TbT1 et TbT4), les mêmes observations peuvent être faites, excepté une proportion en amines totale qui reste constante et la surface spécifique qui diminue.

Dans les deux cas (ionique et complexation), plus la proportion initiale en β-CDAPS augmente, plus la structure est aérée et plus les particules sont grandes.

5. Comparaison avec les matériaux de la littérature

Nos matériaux hybrides bifonctionnels sont différents de ceux (monofonctionnels) décrits dans la littérature (Partie I, Chapitre 4). Néanmoins, nous allons comparer nos matériaux avec les matériaux de la littérature les plus proches.

5.1. Synthèses sans tensioactif

La synthèse de silices mésoporeuses à base de β-CD sans fonctions amines en une étape via un procédé sol-gel sans tensioactif a été étudiée par Liu et al. [10]. Ils ont tout d'abord

préparé un monomère à base de β -CD et de cyanosilane, qu'ils ont ensuite co-condensé avec le TEOS. Divers taux de précurseur à base de β -CD ont été incorporés et les meilleures proportions obtenues sont 5 et 7% molaires de précurseur à base de β -CD: au-delà les échantillons présentent une certaine déstructuration due au taux de β -CD trop important. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont de l'ordre de 350 à 400 m²/g avec des répartitions uniformes de pores centrées sur des rayons de 1,85 et 1,90 nm.

Les matériaux de notre série Tbn comportent des taux plus élevés de précurseur à base de β -CD. Ceci peut donc expliquer les surfaces spécifiques plus faibles obtenues (131 à 179 m²/g) et les pores uniformes de rayon beaucoup plus grand (6,26 et 6,45 nm). Il faut noter toutefois que notre précurseur hybride β -CDAPS est moins riche en groupes β -CD que le monomère préparé par Liu et al.

5.2. Synthèses à base de SDS

Des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des **groupements amines sans β -CD** ont été synthétisées par Tatsumi et al. par co-condensation directe entre le TEOS et l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane) [11]. Le tensioactif utilisé est le SDS. Le matériau obtenu pour les proportions TEOS / APTES : 0,5 / 0,5 présente une proportion de fonctions NH₂ de 3,4 mmol/g qui se situent toutes en surface. La répartition uniforme des pores est centrée sur un rayon de 1,65 nm pour une surface spécifique de 274 m²/g.

Les matériaux hybrides de la série TbSn que nous avons synthétisés possèdent quant à eux des mésopores centrés à 2,02, 1,87 et 1,90 nm (TbS1, TbS2 et TbS3 respectivement). La présence des groupes β -CD semble donc générer un encombrement stérique qui conduirait à des pores de tailles différentes. Les surfaces spécifiques de nos matériaux ont le même ordre de grandeur (217 à 291 m²/g). Nos matériaux possèdent des proportions en fonctions amines totales proches du matériau présenté dans la référence [11] (3,4 mmol/g): 3,31, 2,81 et 1,99 mmol/g pour TbS1, TbS2 et TbS3 respectivement. Cependant toutes ces fonctions ne sont pas accessibles.

Mercier et al. ont préparé des silices mésoporeuses à base de **β -CD sans amine** à l'aide de dodécylamine et d'un agent porogène : le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) [12]. Ils ont d'abord synthétisé un précurseur à base de (monochloro)triazinyl- β -CD (MCT- β -CD) et d'APTES, qu'ils ont ensuite co-condensé avec le TEOS. La MCT- β -CD est un dérivé multifonctionnel de la β -CD. Différentes proportions ont été testées (2 à 8% de précurseur à

base de β -CD). Les surfaces spécifiques varient de 197 à 547 m²/g avec des pores de rayon 1,9 à 2,1 nm. La quantité maximale de β -CD incorporée est de 0,39 mmol/g (échantillon à 8% de précurseur à base de β -CD) dans ces matériaux notés CD-HMS.

Pour tous nos matériaux, les quantités de β -CD incorporées déterminées par analyse élémentaire sont très proches et légèrement supérieures (jusqu'à 0,63 mmol/g). Les tailles de pores des matériaux CD-HMS sont proches de celles que nous avons obtenues en présence de SDS. L'utilisation du TMB augmente toutefois la taille des pores qui serait obtenue avec la dodécylamine seule.

5.3. Synthèses à base de CTAB

Le groupe de Tatsumi a également synthétisé à partir d'APS des silices **aminées sans β -CD** mésoporeuses en présence de CTAB [13, 14]. Quatre échantillons ont été préparés avec des proportions en TEOS / APS : 1-x / x où x varie de 0,1 à 0,4. Ainsi, ces matériaux contiennent des taux de fonctions amines accessibles allant de 0,76 à 1,66 mmol/g. Par voie cationique (S^+XI^+), toutes les fonctions ne se trouvent pas exposées à la surface et la quantité non exposée augmente avec la quantité de silane dans le milieu initial.

Cette tendance est également observée pour nos matériaux de la série TbCn. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour nos échantillons de la série TbCn à savoir 1,58 à 2,11 mmol/g. Les surfaces spécifiques de nos matériaux (421 à 260 m²/g) suivent l'évolution inverse des matériaux préparés par Tatsumi et al. (723 à 1114 m²/g) et sont beaucoup plus faibles. Une répartition uniforme des pores centrée sur des rayons de 3,89 et 2,38 nm (TbC2 et TbC3 respectivement) est obtenue : ces tailles de pores sont supérieures à celles des matériaux du groupe de Tatsumi (1,8 à 1,57 nm). Cette observation est logique puisque plus la surface spécifique est élevée, plus les pores sont petits. Cette différence met en évidence l'influence importante du co-précurseur à base de β -CD sur la taille des pores.

Liu et al. ont préparé d'autres silices mésoporeuses hybrides à base de **β -CD sans groupements amines** en présence de CTAB [15] à partir du même monomère que précédemment [10]. La proportion optimale est cette fois de 4% avec une surface spécifique de 460 m²/g. Leur échantillon possède une répartition bimodale de pores : micropores de rayon 0,35 nm dus aux β -CDs (cette taille de pores n'est pas accessible avec notre appareil de mesures d'adsorption de gaz) et mésopores de rayon 1,26 nm.

Dans nos matériaux, les tailles de pores sont supérieures (2,38 et 3,89 nm) et les surfaces spécifiques légèrement inférieures (260 à 421 m²/g). La combinaison des fonctions amines et des groupes β -CD conduit donc à des pores plus grands.

Les mêmes auteurs ont préparé d'autres matériaux en présence de CTAB à partir de β -CD multi-silylés **sans amines** [16]. La co-condensation s'effectue alors dans toutes les directions et les groupes β -CD se situent principalement dans les parois de pores.

5.4. Synthèses à base de dodécanol

Dans la littérature, on ne trouve pas de synthèses de matériaux mésoporeux à base de dodécanol.

5.5. Synthèses à base de Triton X-45

Des matériaux mésoporeux **sans β -CD** et à base de **mercaptosilane** cette fois ont été préparés par Mercier et al. en présence de Triton X-100 [17]. Le tensioactif Triton X-100 diffère du Triton X-45 que nous avons utilisé par la longueur plus importante de sa chaîne poly(oxyde d'éthylène). Les surfaces spécifiques de leurs matériaux varient de 622 à 1405 m²/g pour des pores de 1 à 3 nm de rayon.

Dans notre cas, la co-condensation du précurseur hybride β -CDAPS en présence de Triton X-45 a conduit à la série TbTn. Des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles ont été obtenues (210 à 304 m²/g) mais des pores uniformes de rayons plus importants ont été formés (3,63, 6,13 et 36,70 nm). On peut donc en déduire une influence du mécanisme de formation du système mésoporeux (complexation β -CD/tensioactif), liée à la longueur de la chaîne PEO du Triton.

Le monomère à base de β -CD et de cyanosilane de la référence [10] a été co-condensé avec le TEOS en présence d'un copolymère tribloc (poly(oxyde d'éthylène) – poly(oxyde de propylène) – poly(oxyde d'éthylène) : le P123 [18]. Liu et al. ont ainsi obtenu un matériau à 2% en monomère de β -CD présentant des pores de rayon 3,9 nm pour une surface spécifique de 554 m²/g. Les CDs se situent dans les parois.

Nos matériaux à base de Triton X-45 possèdent des pores plus grands et des surfaces spécifiques plus petites. La structure du monomère de β -CD synthétisé par Liu et al., à savoir une β -CD fonctionnalisée sur chacune de ses deux faces, ne devrait pas faciliter la

complexation des chaînes de P123 à cause d'un certain encombrement stérique. La complexation β -CD/Triton X-45 dans nos matériaux pourrait expliquer les différences entre les matériaux de Liu et al. et nos matériaux TbTn.

Références bibliographiques

- [1] V. T. Livery, G. Cavallaro, G. Giammona, G. Pitarresi, G. Puglisi, C. Ventura, *Thermochim. Acta* (1992), **99**, 125.
- [2] O. Ortona, L. Paduano, L. Constantino, V. Vitagliano, *J. Mol. Liq.* (2003), **102**, 285.
- [3] A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, E.F.G. Azevedo, M. da G. Miguel, H.D. Burrows, *J. Mol. Liq.* (2003), **102**, 285.
- [4] C.E. Lin, H.C. Huang, H.W. Chen, *J. Chromatogr. A* (2001), **917**, 297.
- [5] E. Junquera, G. Tardajos, E. Aicart, *Langmuir*, (1993), **9**, 1213.
- [6] R. Guo, X.J. Zhu, X. Guo, *Colloid Polym. Sci.* (2003), **281**, 876.
- [7] Z. Nan, X. Xue, W. Hou, X. Yan, S. Han, *J. Solid State Chem.* (2007), **180**, 780.
- [8] M. Ferrari, F. Ravera, M. Viviani, L. Liggieri, *Colloids Surf., A* (2004), **249**, 63.
- [9] I. Topchieva, K. Karezin, *J. Colloid Interface Sci.* (1999), **213**, 29.
- [10] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Org. Chem.* (2004), **69**, 2213.
- [11] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* (2003), **15**, 4536.
- [12] R. Huq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 4512.
- [13] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Yamada, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* (2006), **16**, 1125.
- [14] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* (2004), **14**, 951.
- [15] C. Liu, N. Naismith, J. Economy, *J. Chromatogr. A* (2004), **1036**, 113.
- [16] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 6452.
- [17] R. Richer, L. Mercier, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 2999.
- [18] C. Liu, J. Wang, J. Economy, *Macromol. Rapid Commun.* (2004), **25**, 863.

CONCLUSION

L'objectif de cette partie qui consistait à préparer des matériaux hybrides mésoporeux à double fonctionnalité (β -cyclodextrine et NH_2) via un procédé sol-gel en une étape a été atteint.

Pour cela, nous avons dans un premier temps synthétisé le nouveau précurseur hybride β -CDAPS porteur de groupes β -CD et de fonctions NH_2 , afin de contrôler la proportion en groupes fonctionnels apportée dans le milieu réactionnel. La synthèse de ce précurseur a été optimisée à l'aide d'un plan d'expériences et la caractérisation complète a permis de déterminer sa fonctionnalité, c'est-à-dire environ 2 fonctions NH_2 pour 1 β -CD.

Nous avons ensuite co-condensé différentes proportions de ce précurseur bi-fonctionnel avec le TEOS en présence de différents tensioactifs : cinq séries de matériaux ont été obtenues et caractérisées tant au niveau chimique que structural. Les quantités de fonctions amines accessibles varient de 0,20 à 4,44 mmol/g. L'objectif ambitieux était d'obtenir des séries les plus différentes possibles, tant du point de vue texture que de la proportion en sites fonctionnels, cela afin de disposer d'une large gamme de matériaux pour l'application visée. La caractérisation n'a pas toujours été évidente, due aux échantillons solides comportant une partie minérale et une partie organique. Nous avons pu mettre en évidence les différents mécanismes de formation des réseaux mésoporeux (aspect fondamental), qui permettront ensuite d'orienter les voies de recherche et les stratégies à développer.

Tous les matériaux sont constitués de particules plus ou moins sphériques de diamètre compris entre 30 et 300 nm. La proportion TEOS / β -CDAPS : 0,5 / 0,5 semble être critique pour la majorité des séries : une certaine déstructuration est observée. Le contrôle de la porosité a été atteint pour les matériaux à base de CTAB, de SDS et de Triton X-45 (sauf pour certains échantillons) avec une répartition uniforme de tailles de mésopores.

Le mécanisme de formation en présence de SDS et de CTAB est un mécanisme ionique par interactions électrostatiques, tandis qu'en présence de CTAB un mécanisme (minoritaire) par formation de complexes d'inclusion β -CD/CTAB n'a pu être clairement mis en évidence. En présence de Triton X-45, le phénomène de complexation est prédominant. En revanche, en présence de dodécanol, aucun mécanisme particulier n'a pu être établi.

L'influence de divers paramètres a été étudiée. Le type de mécanisme de formation de silice mésoporeuse a une influence sur la taille des particules et la taille des pores. En particulier, la complexation β -CD/tensioactif conduit à de plus grandes particules. L'influence des groupes β -CD a également été mise en évidence dans le cas de synthèses à base de tensioactif ionique (CTAB) et non ionique (Triton X-45) : plus le matériau est riche en β -CDAPS, plus les particules et les pores sont grands.

Nos matériaux possèdent quelques similitudes avec ceux décrits dans la littérature et qui ne contiennent qu'une seule des deux fonctionnalités. Globalement, nos matériaux sont plus riches en groupes β -CD que ceux de la littérature et des pores souvent plus grands sont obtenus. Les proportions en amines sont assez proches de celles des matériaux monofonctionnalisés. Les deux types de sites complexants dans nos matériaux les rendent susceptibles d'être utilisés pour la décontamination d'effluents mixtes.

TROISIÈME PARTIE

RELATION STRUCTURE / PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION OU DE COMPLEXATION

INTRODUCTION

Nous avons synthétisé plusieurs séries de matériaux hybrides bifonctionnels à porosité contrôlée à partir de différents mécanismes de formation de silice mésoporeuse. Les matériaux diffèrent à la fois par le nombre de fonctionnalités qu'ils possèdent mais aussi par leur structure poreuse (étroite, bimodale ou mal définie). L'objectif est avant tout de pouvoir, à partir de cette large gamme de matériaux disponibles et en étudiant leurs résultats en adsorption, d'orienter et de resserrer la stratégie à choisir pour élaborer des matériaux hybrides performants. Pour cela, l'efficacité de nos supports a été évaluée vis-à-vis de l'adsorption de molécules modèles : un métal lourd (le Plomb) et une molécule aromatique (le *p*-nitrophénol).

Dans un premier temps, nous détaillons les motivations qui ont déterminé le choix des polluants modèles en relation avec les sites complexants portés par nos matériaux, c'est-à-dire les fonctions amines d'une part et les cyclodextrines d'autre part.

Ensuite, le principe des méthodes de tests et d'analyse est exposé.

Enfin le dernier chapitre regroupe les résultats obtenus. Leur juxtaposition permet d'analyser la relation entre les différentes structures et les capacités d'adsorption et de complexation des matériaux hybrides. Une analyse critique permettra d'orienter et d'affiner la poursuite de cette voie de recherche.

**PARTIE III - RELATION STRUCTURE / PROPRIÉTÉS
D'ADSORPTION OU DE COMPLEXATION**

CHAPITRE 1

DESCRIPTION DES CHOIX

Chapitre 1 : Description des choix

Au laboratoire, de nombreuses voies de synthèse d'adsorbants pour la dépollution des effluents ont été et sont encore à l'étude. Des silices fonctionnalisées, des résines « polymère », des textiles à échange ionique par exemple ont été développés. Les polluants ciblés sont à la fois les métaux lourds et les molécules organiques (pesticides, polyhydrocarbures aromatiques...). C'est donc aussi dans ce contexte que nous avons fait notre choix en sachant que nous disposions, à titre de comparaison, d'une large palette de matériaux.

1. Le nitrate de plomb comme molécule modèle

1.1. Chélation du plomb par les fonctions amines

Le caractère donneur d'électrons de l'atome d'azote rend les amines susceptibles d'être des sites d'adsorption pour une large gamme de cations métalliques. Différents types d'adsorbants contenant des fonctions amines ont fait l'objet de nombreuses études sur la décontamination métallique.

Par exemple, des adsorbants à base d'éthylène diamine réticulée par l'épichlorhydrine [1] ou fixée sur des billes de PMMA [2] ont permis de mettre en évidence l'influence du pH : en milieu acide, les capacités d'adsorption des fonctions NH_2 sont diminuées. De plus, ces adsorbants présentent une sélectivité envers différents cations métalliques : ils possèdent une affinité particulière envers le plomb.

M. Ghoul au laboratoire a étudié la synthèse de composites silice/polyéthylèneimine [3]. Il a montré que les fonctions NH_2 fixaient préférentiellement les cations métalliques Pb^{2+} plutôt que les cations tels que Na^{2+} naturellement présents dans l'eau.

Les silices mésoporeuses fonctionnalisées par un aminosilane possèdent également des propriétés d'adsorption d'autres métaux lourds. Tatsumi et al. ont mis en évidence l'adsorption d'ions Co^{2+} et Fe^{3+} [4, 5], tandis que Walcarius a étudié l'adsorption de Cu^{2+} [6].

1.2. Généralités sur le nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$

Le nitrate de plomb (II) ou $Pb(NO_3)_2$ se présente sous la forme d'une poudre blanche et est un oxydant stable et fort. Le degré d'oxydation le plus stable est le degré +2. Le tableau III-1 présente quelques caractéristiques physico-chimiques. Il peut former des complexes très stables avec un grand nombre de ligands tels que le soufre, l'azote et l'oxygène.

Pureté	$\geq 99\%$
Masse molaire	$331,21 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique	$4,53 \text{ g/cm}^3$
T_f	470°C
Solubilité dans l'eau	525 g/L
Numéro CAS	10099-74-8
Référence	SIGMA ALDRICH 228621

Tableau III-1 : Caractéristiques du nitrate de plomb (II)

Les dangers du nitrate de plomb (II) sont ceux des composés solubles de plomb en général, et dans une moindre extension, ceux des autres nitrates inorganiques. Il est toxique, et son ingestion peut conduire à un empoisonnement au plomb : les symptômes comprennent des dysfonctionnements intestinaux, des douleurs abdominales fortes, une perte d'appétit, nausées, vomissements et crampes, et les longues expositions peuvent entraîner des problèmes neurologiques et rénaux. Les composés de plomb sont connus pour être des poisons lents et cumulatifs, plus de 90 % du plomb absorbé étant fixé sur les tissus osseux à partir desquels ils sont lentement relâchés sur des périodes longues de plusieurs années.

Le nitrate de plomb (II) est présent dans les eaux naturelles à l'état de traces. La teneur réglementaire en plomb dans les eaux potables en France est de $50 \mu\text{g/L}$ [7, 8].

2. Le *p*-nitrophénol comme molécule modèle

2.1. Complexation β -CD/*p*-NP

Comme nous l'avons montré dans l'étude bibliographique (Partie I, chapitre 3), les cyclodextrines possèdent la capacité de former des complexes d'inclusion stables avec de nombreuses molécules organiques hydrophobes. Le noyau du *p*-nitrophénol (*p*-NP) est donc susceptible d'être inclus dans la cavité de la cyclodextrine.

En particulier, l'étude de l'inclusion du *p*-nitrophénol par l' α -CD a fait l'objet de nombreuses publications [9-14]. Le complexe α -CD peut être modélisé selon la figure III1-1.

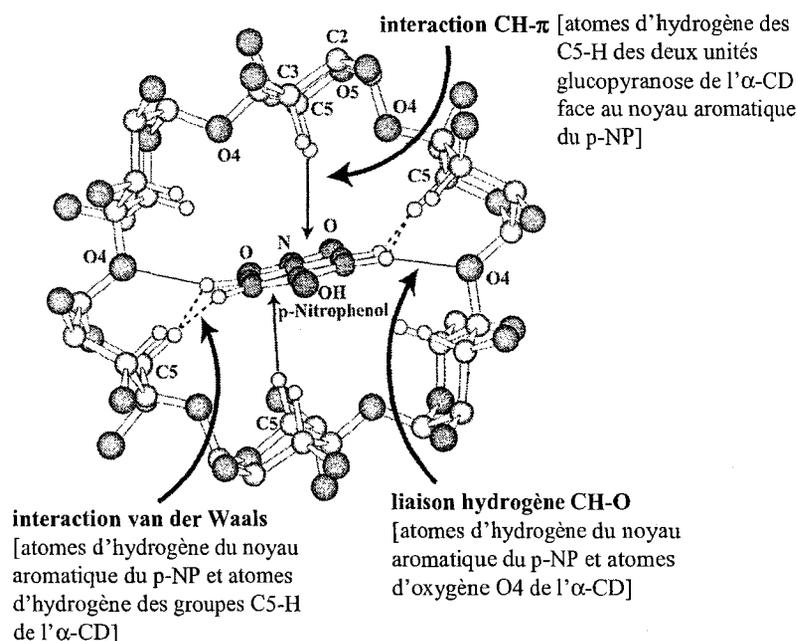


Figure III1-1 : Interactions α -CD/p-NP [14]

Les complexes formés sont de stoechiométrie 1:1. La constante de formation du complexe α -CD/p-NP dépend de la température et du pH.

L'étude du complexe β -CD/p-NP est moins représentée dans la littérature. Néanmoins, des valeurs de constantes de complexation ont été rassemblées par Connors [15]. Celles-ci sont très variées et dépendent beaucoup de la méthode utilisée pour les calculer. De même que pour le complexe avec l' α -CD, la stoechiométrie du complexe β -CD/p-NP est de 1:1. Le tableau III1-2 regroupe quelques valeurs de constante K_f de formation de ce complexe.

K_{11} ($L \cdot mol^{-1}$)	Température	Méthode	Référence
1150	23°C	estimation à partir de $1/K_d$	[16]
260	25°C	calorimétrie	[17]
230	25°C	dichroïsme circulaire	[18]

Tableau III1-2 : Quelques valeurs de la constante de formation K_{11} d'un complexe 1:1 β -CD/p-NP (d'après([15])

D'autres auteurs ont également montré que les matériaux à base de β -CD (essentiellement pour la chromatographie) pouvaient être utilisés comme adsorbants sélectifs pour l'extraction du *p*-nitrophénol [19-22].

Enfin, les matériaux hybrides mésoporeux de la littérature à base de β -CD ont été testés comme adsorbants du p-NP [23-25]. Les résultats ont été présentés précédemment (Partie II, Chapitre 4).

2.2. Généralités sur le p-nitrophénol

Le p-nitrophénol a été choisi comme molécule aromatique modèle dans notre étude. Les composés nitroaromatiques sont rejetés dans l'environnement en conséquence de l'utilisation de teintures, pesticides [26], plastifiants, explosifs ou solvants. Quelques caractéristiques sont présentées dans le tableau III-3 et la structure chimique est donnée en figure III-2. Le p-NP se présente sous la forme d'une poudre cristalline brune.

Pureté	$\geq 99\%$
Masse molaire	$179 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densité	1,27
T _f	113-114°C
pK _a	6,9
Solubilité	eau, alcools, éther, chloroforme
Numéro CAS	100-02-7
Référence	ALDRICH 241326

Tableau III-3 : Principales caractéristiques du p-NP

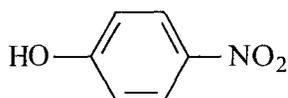


Figure III-2 : Structure chimique du p-NP

À pH 5,6 il est incolore (forme phénol), tandis qu'à pH 7,6 il devient jaune (forme phénolate).

3. Tests en mode batch

3.1. Principe

Les tests d'adsorption en mode batch consistent à mettre en contact une masse prédéfinie de support avec un volume de solution de polluant de concentration connue sous agitation pendant une durée déterminée à température ambiante. Ensuite, la solution est filtrée sur

membrane et la concentration résiduelle en polluant dans le surnageant est dosée par spectroscopie d'émission atomique pour le plomb ou spectroscopie UV pour le p-NP.

Le temps de contact du support avec la solution de polluant a été déterminé d'après des essais préliminaires réalisés au laboratoire sur des supports similaires [3, 23].

3.2. Mode opératoire

Le mode opératoire est le suivant :

1. 30 mg (\pm 0,1 mg) de support hybride sont introduits dans 10 mL d'une solution de polluant à concentration connue (Pb^{2+} à 100 ppm ou p-NP à 20 ppm).
2. La solution est placée sur banc vibrant à 1000 tpm pour mettre les particules de support en suspension dans la solution.
3. Le temps de contact varie en fonction du polluant étudié (20h pour Pb^{2+} ou 4h pour le p-NP).
4. Le pH est maintenu à 5 par addition d'acide.
5. La solution est filtrée sur seringue et le surnageant est récupéré.
6. Le polluant résiduel en solution est dosé par spectroscopie d'émission atomique (Pb^{2+}) ou UV (p-NP).

La vaisselle est rincée à l'acide nitrique 1N avant utilisation afin d'éviter toute pollution.

Deux essais sont réalisés pour chaque support et chaque polluant. Pour les essais d'adsorption du plomb, environ 5 μmol de Pb^{2+} sont mises en contact avec 20 à 130 μmol de fonctions amines (selon le nombre de fonctions amines accessibles dans le support hybride). Pour les essais d'adsorption de p-NP, 1,5 μmol de p-NP sont mises en contact avec 10 à 45 μmol de β -CD. Dans tous les essais d'adsorption, les proportions en sites potentiellement complexants sont donc nettement supérieures aux proportions en polluants introduites.

Références bibliographiques

- [1] N. Biçak, T. Atay, G. Koza, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998), **68**, 103.
- [2] A. Denizli, G. Özkan, M. Yakup-Arica, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000), **78**, 81.
- [3] M. Ghoul, Structures composites « Silice/Poly(éthylèneimine) » modifiées : élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux, Thèse USTL, N° d'ordre 3206 (2003).
- [4] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* (2004), **14**, 951.
- [5] T. Yokoi, T. Tatsumi, H. Yoshitake, *J. Colloid Interface Sci.* (2004), **274**, 451.
- [6] A. Walcarius, N. Luthi, J.L. Blin, B.L. Su, L. Lamberts, *Electrochim. Acta* (1999), **44**, 4601.
- [7] Code de la Santé Publique, article L19 (décret modifié 89-3 du 3 janvier 1989).
- [8] Arrêté Ministériel, J.O. du 16 novembre 1985 et du 8 novembre 1990.
- [9] R.J. Bergeron, M.A. Channing, G.J. Gibeily, D.M. Pillor, *J. Am. Chem. Soc.* (1977), **99**, 5146.
- [10] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1977), **50**, 1416.
- [11] W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1980), **19**, 344.
- [12] A.S. Wang, Y. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn* (1994), **67**, 2917.
- [13] K.A. Connors, *Chem. Rev.* (1997), **97**, 1325.
- [14] H. Dodziuk: *Cyclodextrins and Their Complexes*; Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [15] K.A. Connors, *J. Pharm. Sci.* (1995), **84**, 843.
- [16] K. Fujimura, T. Ueda, M. Kitagawa, H. Takayanagi, T. Ando, *Anal. Chem.* (1986), **58**, 2668.
- [17] G.L. Bertrand, J.R. Faulkner, S.M. Han, D.W. Armstrong, *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 6863.
- [18] M. Kamiya, S. Mitsuhashi, M. Makino, H. Yoshioka, *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 95.
- [19] L.Liu, K.S. Song, X.S. Li, Q.X. Guo, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2001), **40**, 35
- [20] G. Crini, M. Morcellet, *J. Chromatogr. Sci.* (1996), **34**, 485.
- [21] Y. Fan, Y.Q. Feng, S.L. Da, *Anal. Chim. Acta* (2003), **484**, 145.
- [22] T.N.T. Phan, Supports à base de silice et de dérivés de cyclodextrines : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agents de dépollution, Thèse USTL, N° d'ordre 2726 (1999).
- [23] R. Huq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 4512.
- [24] A. Bibby, L. Mercier, *Green Chem.* (2003), **5**, 15.

- [25] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 6452.
- [26] J.R. Dojlido, G.A. Best : *Chemistry of water and water pollution*, Ed. E.Horwood (1993).

**PARTIE III - RELATION STRUCTURE / PROPRIÉTÉS
D'ADSORPTION OU DE COMPLEXATION**

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ANALYSE

Chapitre 2 : Techniques d'analyse

Les capacités d'adsorption de nos matériaux ont été évaluées à l'aide de deux techniques de caractérisation : la spectroscopie UV et la spectroscopie d'émission atomique. Ce chapitre présente le principe de ces deux méthodes.

1. Spectroscopie ultraviolet/visible

1.1. Principe

Le spectre d'adsorption dans l'ultraviolet correspond à une interaction entre une radiation électromagnétique qui fournit de l'énergie et la matière qui transitoirement adsorbe cette énergie. Le principe de la spectroscopie UV est d'exciter les électrons engagés dans les liaisons π ou des doublets mobiles des molécules de l'échantillon par un faisceau incident monochromatique (lampe au deutérium) et d'enregistrer la réponse énergétique. Cette technique a été utilisée pour le dosage du *p*-nitrophénol résiduel.

1.2. Appareillage et mode opératoire

Le spectromètre utilisé est un Nicolet Evolution 300 de ThermoElectron Corporation. Le domaine de longueur d'onde étudié est compris de 250 à 450 nm (le pic d'absorption caractéristique du *p*-NP à pH = 5 se situe à $\lambda = 317$ nm).

Afin de déterminer la concentration en *p*-NP dans nos solutions, nous avons appliqué la loi de Beer-Lambert :

$$D.O. = \epsilon \cdot \ell \cdot C$$

- où
- D.O. désigne l'absorbance, paramètre optique directement accessible à l'aide du spectromètre,
 - ϵ est le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et dépend de la nature du composé, de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Il est déterminé expérimentalement en traçant une droite d'étalonnage à partir de solutions de concentrations connues du composé étudié,
 - C est la concentration molaire de la solution ($mol \cdot L^{-1}$).

2. Spectroscopie d'absorption atomique ICP-AES

Le principal avantage de la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ou ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy), plus communément appelée « torche à plasma », réside dans la possibilité d'effectuer des dosages multi-élémentaires simultanément jusqu'à des concentrations très faibles, de l'ordre du ppb ($\mu\text{g/L}$).

Dans cette technique, l'échantillon est injecté dans un plasma d'argon : les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions vers 6000K. L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide) et doit donc subir les changements d'état suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au μm durant leur temps de résidence au sein du plasma. En quittant le plasma, les atomes ionisés se recombinent avec un électron en émettant un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément.

Le spectromètre utilisé est un appareil VARIAN Vista-Pro (détecteur CCD simultaneous ICP-OES). Il est constitué de :

- un système d'introduction pour l'échantillon liquide et un nébuliseur pneumatique : la solution liquide à doser est convertie en aérosols par nébulisation, puis acheminée jusqu'au plasma, où la température élevée et le temps de résidence relativement long (5ms) permettent une forte atomisation de l'aérosol,
- une source d'excitation (torche à plasma d'argon alimentée par un générateur haute fréquence de 27 MHz) à plus de 5000K : la majorité des espèces moléculaires sont dissociées,
- un monochromateur permettant de séparer les différentes raies d'émissions émanant de l'échantillon. Des phénomènes d'interférences peuvent survenir, il est donc nécessaire de choisir des raies d'émissions distinctes pour chaque élément dosé.

**PARTIE III - RELATION STRUCTURE / PROPRIÉTÉS
D'ADSORPTION OU DE COMPLEXATION**

CHAPITRE 3
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats préliminaires obtenus et étudie l'influence de différents paramètres : la quantité de fonctions complexantes et la texture, découlant du mécanisme de formation du réseau poreux et du type de tensioactif utilisé. L'efficacité de nos matériaux en tant qu'adsorbants a été testée sur deux molécules modèles séparément : le plomb et le *p*-nitrophénol. Pour faciliter la compréhension et avoir une vue globale des différentes caractéristiques de nos matériaux, un tableau récapitulatif dépliant est donné en annexe 3.

1. Adsorption du plomb

Les résultats d'adsorption du plomb par nos matériaux hybrides sont regroupés dans le tableau III3-1.

Tensioactif	Échantillon	$C_{\text{amine accessible}}$ (mmol/g $\pm 0,04$)	$S_{\text{spé}}$ (m ² /g)	r_p (nm)	q_c ($\mu\text{mol/g} \pm 2$)
sans	Tb1	4,44	334	16,60	203
	Tb2	3,29	179	6,45	102
	Tb3	1,78	131	6,26	88
SDS	TbS1	1,82	257	2,02	87
	TbS2	0,76	291	1,87	35
	TbS3	0,70	217	1,90	26
CTAB	TbC1	2,11	421	large gamme	4
	TbC2	1,58	391	3,89	1
	TbC3	1,61	260	2,38	99
Dodécanol	TbD1	1,75	253	12,20	2
	TbD2	1,74	655	1,87 et 25,00	4
	TbD3	1,11	330	19,04	2
Triton X-45	TbT1	2,56	67	-	14
	TbT2	1,97	304	6,13 et 36,70	7
	TbT3	0,56	210	3,63	3
sans	TA1	2,79	46	25,70	145
SDS	TAS1	1,69	75	large gamme	113
CTAB	TAC1	3,89	151	large gamme	41
Dodécanol	TAD1	3,89	127	14,00	17
Triton X-45	TAT1	3,80	67	14,44	43
-	β -CDAPS	2,13	0	-	85

Tableau III3-1 : Résultats préliminaires d'adsorption du plomb en mode batch en milieu aqueux par les matériaux hybrides TbX_n , $TAX1$ et par le précurseur hybride β -CDAPS

Les valeurs de q_e données correspondent à la quantité moyenne en μmol d'ions Pb^{2+} adsorbés par gramme de support hybride testé pour deux essais. L'écart-type est de $2 \mu\text{mol/g}$.

Le rayon r_p correspond au rayon maximum de la famille de pores prépondérante dans l'échantillon. Les amines accessibles peuvent correspondre aux fonctions NH_2 et $\text{NH-}\beta\text{-CD}$.

Malgré l'excès d'amines, on n'atteint pas toujours 100% d'adsorption du plomb. Le mécanisme de chélation met en jeu plusieurs amines qui doivent être géométriquement bien placées [1]. Les résultats peuvent être très différents entre les séries et même à l'intérieur d'une série (différences de répartition spatiale des amines en surface des pores).

Le précurseur hybride $\beta\text{-CDAPS}$ présente une bonne adsorption du plomb : les fonctions amines présentes en surface (l'échantillon n'est pas poreux) sont accessibles pour la chélation du plomb. Les matériaux hybrides les plus efficaces pour l'adsorption du plomb sont donc les séries Tbn, TAX1, TbSn et le matériau TbC3, ainsi que le précurseur hybride $\beta\text{-CDAPS}$.

Pour une première approche, essayons d'analyser l'influence des paramètres - pris individuellement - relatifs aux caractéristiques physico-chimiques des matériaux hybrides sur leurs capacités d'adsorption.

1.1. Influence de la quantité de fonctions complexantes

Le graphe $q_e = f(C_{\text{amine accessible}})$ est donné sur la figure III3-1. Il indique que la présence d'une certaine proportion en fonctions amines accessibles ne suffit pas pour garantir une bonne adsorption du plomb. Le phénomène est plus complexe et met sans doute en jeu la porosité et la morphologie des échantillons. Il semble donc nécessaire de considérer chaque série d'échantillons séparément.

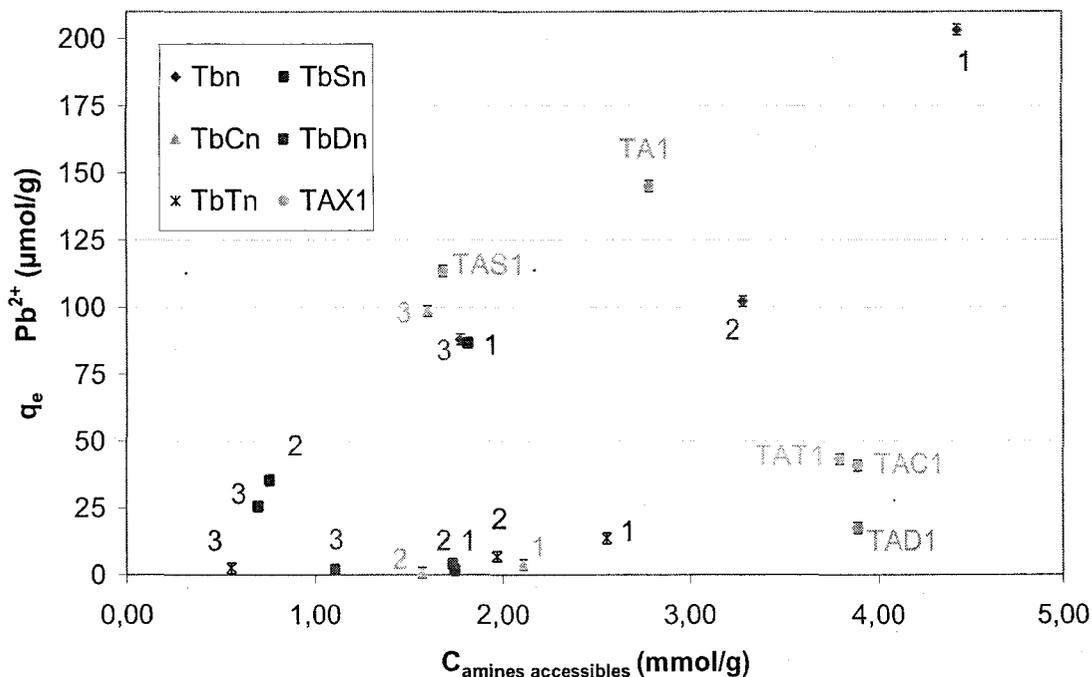


Figure III-1 : Influence de la quantité de fonctions amines accessibles sur l'adsorption du plomb par les matériaux hybrides TbXn et TAX1

Globalement, pour chaque série TbXn, plus le matériau contient de fonctions amines accessibles, plus il adsorbe d'ions Pb^{2+} , sauf dans le cas des matériaux à base de CTAB. En effet l'échantillon TbC3 adsorbe beaucoup plus de plomb que les matériaux TbC1 et TbC2.

Dans le cas des matériaux synthétisés en présence de dodécanol, on n'observe quasiment pas d'adsorption de plomb, pour des proportions en fonctions amines accessibles voisines des autres séries.

Les synthèses TAX1 sans β -CD ne donnent pas non plus de tendance bien affirmée. En effet on distingue d'une part une famille (regroupant TAT1, TAC1 et TAD1) présentant des capacités de complexation relativement faibles par rapport à la quantité élevée d'amines accessibles et, d'autre part, les échantillons TA1 et TAS1 plus performants, ces derniers possédant des proportions en fonctions amines accessibles proches d'autres échantillons TbXn.

1.2. Influence de la texture

L'influence de deux paramètres intervenant dans la texture a été étudiée : la surface spécifique et le rayon des pores.

La figure III-2 présente l'influence de la **surface spécifique**.

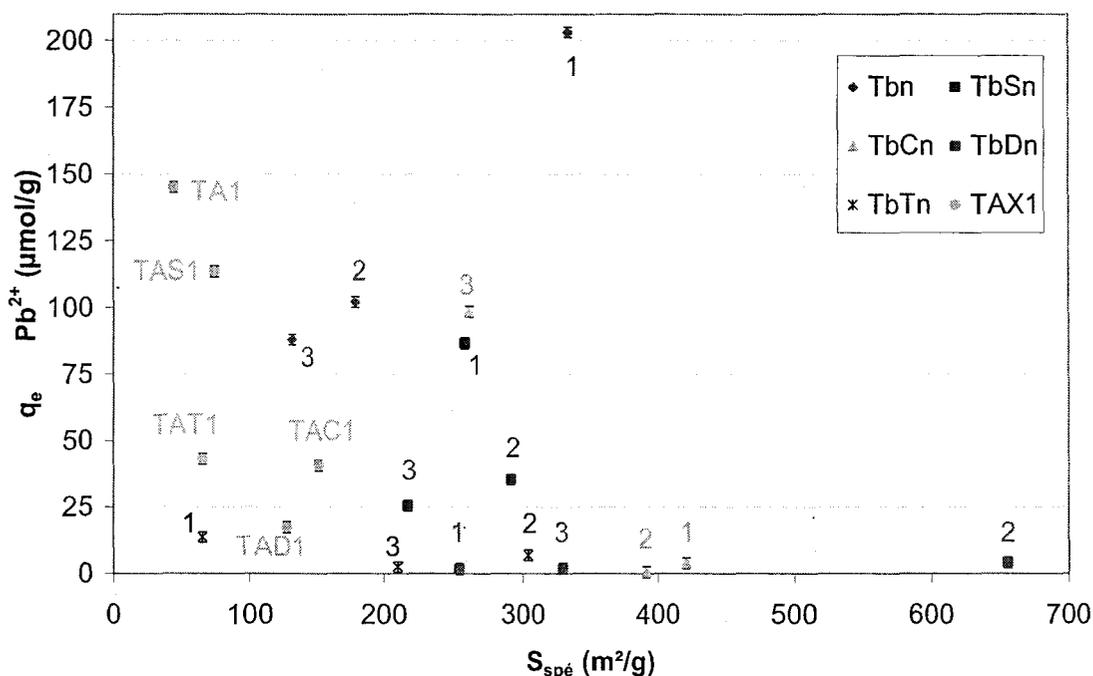


Figure III-2 : Influence de la surface spécifique des matériaux hybrides TbXn et TAX1 sur leurs capacités d'adsorption du plomb

Il ne semble pas exister d'effet particulier de la surface spécifique sur les capacités d'adsorption du plomb par les groupes amines. En effet, si l'on compare des matériaux à proportions en amines accessibles assez proches, par exemple TbC1 ($C_{\text{amines accessibles}} = 2,11 \text{ mmol/g}$, $S_{\text{spé}} = 421 \text{ m}^2/\text{g}$) et TbT1 ($C_{\text{amines accessibles}} = 2,56 \text{ mmol/g}$, $S_{\text{spé}} = 67 \text{ m}^2/\text{g}$), on remarque que la surface spécifique n'influe pas sur la complexation du plomb par les fonctions amines.

Les matériaux TAX1 sans β -CD se situent dans la gamme des surfaces spécifiques les plus faibles et présentent une bonne adsorption du plomb. En revanche, les matériaux possédant les surfaces spécifiques les plus élevées (TbC2, TbC1 et TbD2) adsorbent de faibles quantités de plomb, probablement dues à la présence de β -CD qui gêne le processus de chélation.

Essayons de déterminer l'influence du **rayon des pores**. Celle-ci est donnée sur la figure III-3.

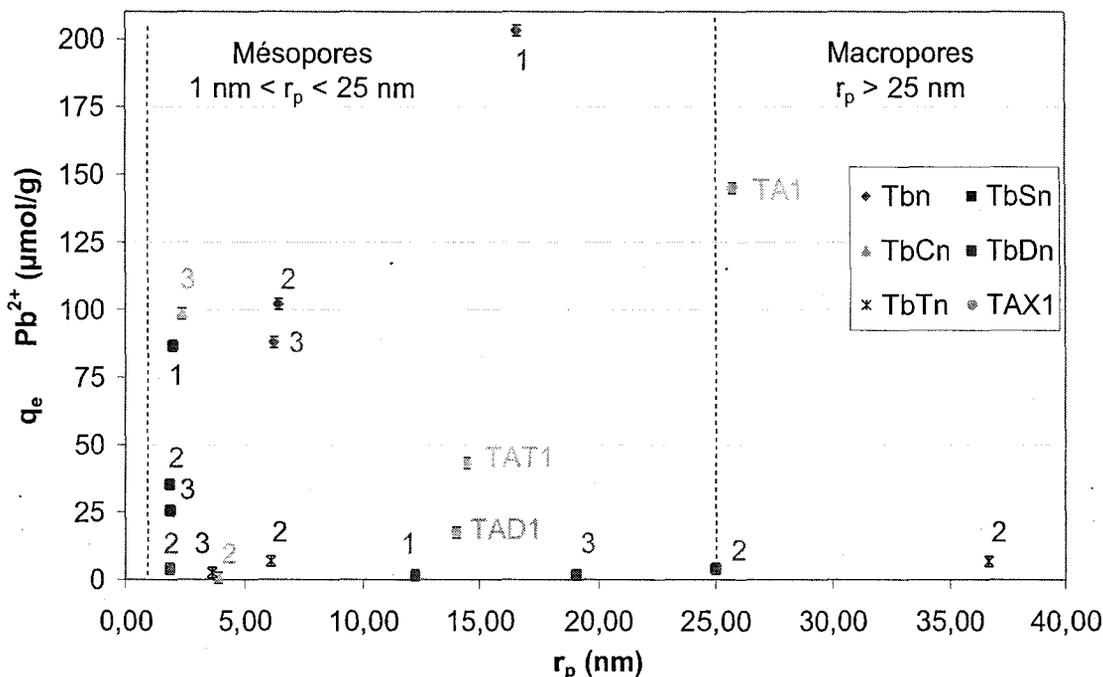


Figure III-3 : Influence du rayon poreux des matériaux hybrides TbXn et TAX1 sur leurs capacités d'adsorption du plomb

Sur ce graphe, seuls les échantillons présentant une répartition étroite de pores sont représentés. Les échantillons TbD2 et TbT2 possèdent une répartition bimodale de tailles de pores, ils sont donc présents deux fois chacun sur la figure III-3.

Dans les séries Tbn et TbTn, l'adsorption du plomb est meilleure pour les matériaux possédant les mésopores de plus grande taille (environ 6 nm de rayon). En revanche, dans les séries TbSn et TbCn, on observe la tendance inverse : l'adsorption du plomb est meilleure pour les matériaux possédant les mésopores de plus petite taille (2 à 4 nm de rayon).

Pour les échantillons possédant des macropores, l'adsorption du plomb est très faible malgré des proportions en fonctions amines accessibles importantes. Dans les pores de grande taille, les fonctions amines peuvent être plus éloignées les unes des autres à la surface des pores. La chélation d'un ion Pb^{2+} nécessitant deux fonctions amines, celle-ci dépend donc de la localisation suffisamment proche de ces fonctions complexantes.

1.3. Influence conjointe de la quantité de sites complexants et du rayon des pores

Il est difficile de dissocier l'influence de la porosité de celle de la quantité de groupes complexants. C'est pourquoi il s'est avéré nécessaire de représenter les résultats d'adsorption du plomb sous forme d'un diagramme ternaire en fonction du rayon poreux r_p et de la quantité d'amines accessibles.

La figure III3-4 représente les résultats d'adsorption du plomb par nos matériaux en fonction du rayon des pores et de la quantité de fonctions amines accessibles dans les matériaux TbXn et TAX1.

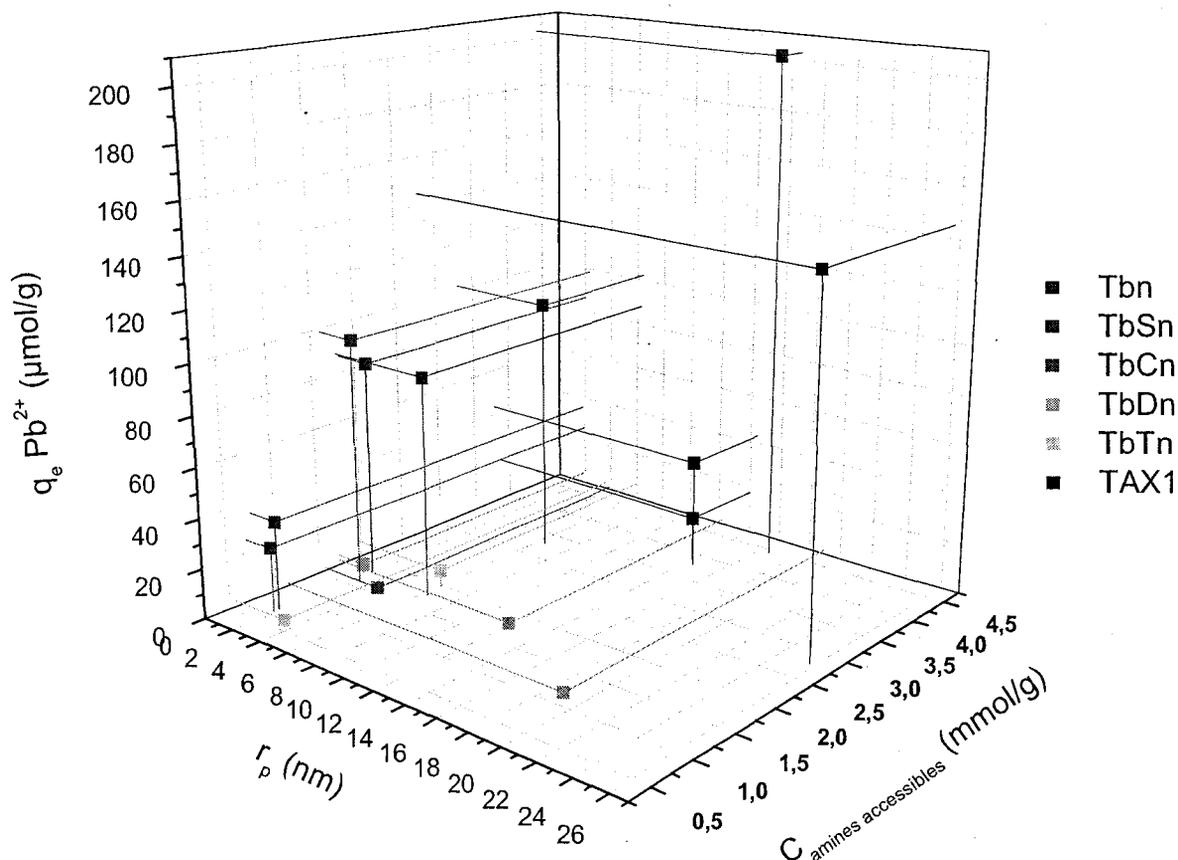


Figure III3-4 : Quantité de plomb adsorbée par les matériaux TbXn et TAX1 en fonction de leur rayon poreux et de la quantité de fonctions amines accessibles

La série TbDn, préparée en présence de dodécanol, présente des capacités d'adsorption du plomb très faibles, quelque soit la taille des pores.

On remarque que l'adsorption du plomb est meilleure dans les matériaux possédant les plus petits pores et qu'elle augmente lorsque la quantité de fonctions amines accessibles augmente pour atteindre un palier de capacité en Pb^{2+} vers $100 \mu\text{mol/g}$. Il existe quelques cas particuliers : les échantillons Tb1 et TA1 dont les pores sont plus grands et qui adsorbent bien le plomb, tandis que l'échantillon TbC2 adsorbe très peu le plomb.

La chélation du plomb en général est meilleure pour les échantillons TbN que pour les échantillons TbSn. Cependant, les proportions en fonctions amines accessibles sont nettement inférieures dans les matériaux TbSn. En comparant deux matériaux à proportions en fonctions amines accessibles équivalentes tels que TbS1 (1,82 mmol/g amines accessibles, avec

tensioactif) et Tb3 (1,78 mmol/g amines accessibles, sans tensioactif), on remarque que la quantité d'ions Pb^{2+} complexés est très proche. Ces deux matériaux possèdent des taux de β -CD très différents. L'échantillon TbS1 contient le double de groupes β -CD par rapport à l'échantillon Tb3 et présente probablement un encombrement stérique qui pourrait porter préjudice à l'accessibilité des fonctions amines. Cependant, grâce au mécanisme de structuration ST^+ mis en jeu avec le SDS, la répartition géographique en surface des groupements amines est favorisée et vient contrebalancer la grande quantité de β -CD.

Ce phénomène de gêne stérique due aux groupes β -CD est par ailleurs bien mis en évidence lorsque l'on examine la série TbTn.

En effet, malgré des proportions en fonctions amines accessibles importantes et proches des matériaux Tbn et TbSn, la présence de groupements β -CD orientés vers l'intérieur des pores apporte un encombrement stérique qui empêche les fonctions amines accessibles de s'associer entre elles par l'intermédiaire d'ions Pb^{2+} , d'où des capacités d'adsorption du plomb faibles. Le mécanisme par complexation β -CD/Triton X-45 envisagé semble judicieux.

Dans l'ensemble, les résultats d'adsorption du plomb par nos matériaux hybrides sont plus faibles que ceux de la littérature, obtenus pour des matériaux monofonctionnalisés sans β -CD [2-6]. Néanmoins, dans nos tests d'adsorption les fonctions amines sont en large excès et certains matériaux (série Tbn, TbS1, TbC3 et TA1) adsorbent plus de 80% des ions Pb^{2+} introduits en solution.

2. Adsorption du *p*-nitrophénol

Les résultats d'adsorption du plomb par nos matériaux hybrides TbXn sont regroupés dans le tableau III3-2.

Tensioactif	Échantillon	$C_{\beta\text{-CD}}$ (mmol/g $\pm 0,01$)	$S_{\text{spé}}$ (m ² /g)	r_p (nm)	q_e ($\mu\text{mol/g} \pm 2$)
sans	Tb1	-	334	16,60	24
	Tb2	0,35	179	6,45	10
	Tb3	0,34	131	6,26	10
SDS	TbS1	0,63	257	2,02	61
	TbS2	0,39	291	1,87	19
	TbS3	0,21	217	1,90	10
CTAB	TbC1	0,44	421	large gamme	30
	TbC2	0,43	391	3,89	17
	TbC3	0,33	260	2,38	17
Dodécanol	TbD1	0,52	253	12,20	20
	TbD2	0,33	655	1,87 et 25,00	15
	TbD3	0,26	330	19,04	15
Triton X-45	TbT1	0,44	67	-	26
	TbT2	0,38	304	6,13 et 36,70	25
	TbT3	0,39	210	3,63	11
sans	TAl	-	46	25,70	8
SDS	TAS1	-	75	large gamme	7
CTAB	TAC1	-	151	large gamme	12
Dodécanol	TAD1	-	127	14,00	11
Triton X-45	TAT1	-	67	14,44	37
-	β -CDAPS	0,63	0	-	2

Tableau III-2 : Résultats préliminaires d'adsorption du p-NP en mode batch en milieu aqueux par les matériaux hybrides TbXn, TAX1 et par le précurseur hybride β -CDAPS

Les valeurs de q_e données correspondent à la quantité moyenne en μmol de p-NP adsorbée par gramme de support hybride testé pour deux essais. L'écart-type est de 2 $\mu\text{mol/g}$.

Le rayon r_p correspond au rayon maximum de la famille de pores prépondérante dans l'échantillon.

Malgré l'excès de groupes β -CD, on n'atteint pas 100% de complexation du p-NP. Les proportions en groupes β -CD dans nos échantillons déterminées par analyse élémentaire ne reflètent probablement pas leur accessibilité dans les matériaux hybrides. Les résultats peuvent être très différents entre les séries et même à l'intérieur d'une série (différences de répartition spatiale des β -CD en surface des pores).

Le précurseur hybride β -CDAPS non poreux, malgré sa forte proportion en β -CD (0,63 mmol/g), n'adsorbe quasiment pas de p-NP. De plus, les échantillons TAX1 dépourvus

de groupes β -CD adsorbent une certaine quantité de p-NP : l'adsorption du p-NP semble donc plutôt être obtenue majoritairement par adsorption physique dans les pores, la complexation β -CD/p-NP étant plutôt minoritaire.

Les matériaux hybrides les plus efficaces pour l'adsorption du p-NP sont les matériaux TbX1 et l'échantillon TbT2.

2.1. Influence de la quantité de fonctions complexantes

La figure III3-5 donne la quantité de p-NP adsorbée en fonction de la proportion en groupes β -CD dans les matériaux hybrides.

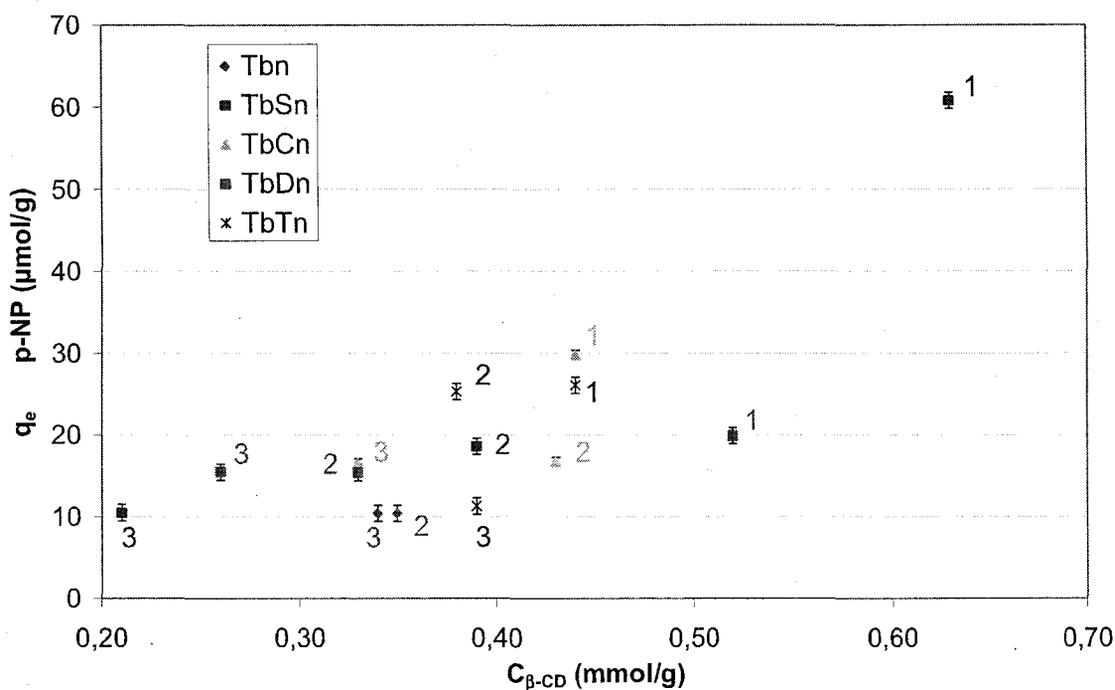


Figure III3-5 : Influence de la quantité de groupes β -CD sur les capacités d'adsorption du p-NP des matériaux hybrides TbXn

Les matériaux hybrides préparés sans tensioactif (Tbn) sont légèrement moins performants que les autres matériaux.

Si l'on compare les différentes séries entre elles, les quantités de p-NP adsorbées restent assez proches, sauf dans le cas de la série TbSn où l'échantillon TbS1 est particulièrement efficace (échantillon possédant la proportion la plus élevée en groupes β -CD). Les échantillons TbX1 à teneur initiale la plus forte en précurseur hybride β -CDAPS et donc en groupes β -CD adsorbent mieux le p-NP.

2.2. Influence de la texture

L'influence de deux paramètres régissant la porosité a été étudiée : la surface spécifique et le rayon des pores.

La figure III3-6 présente l'influence de la **surface spécifique** des matériaux hybrides TbXn et TAX1.

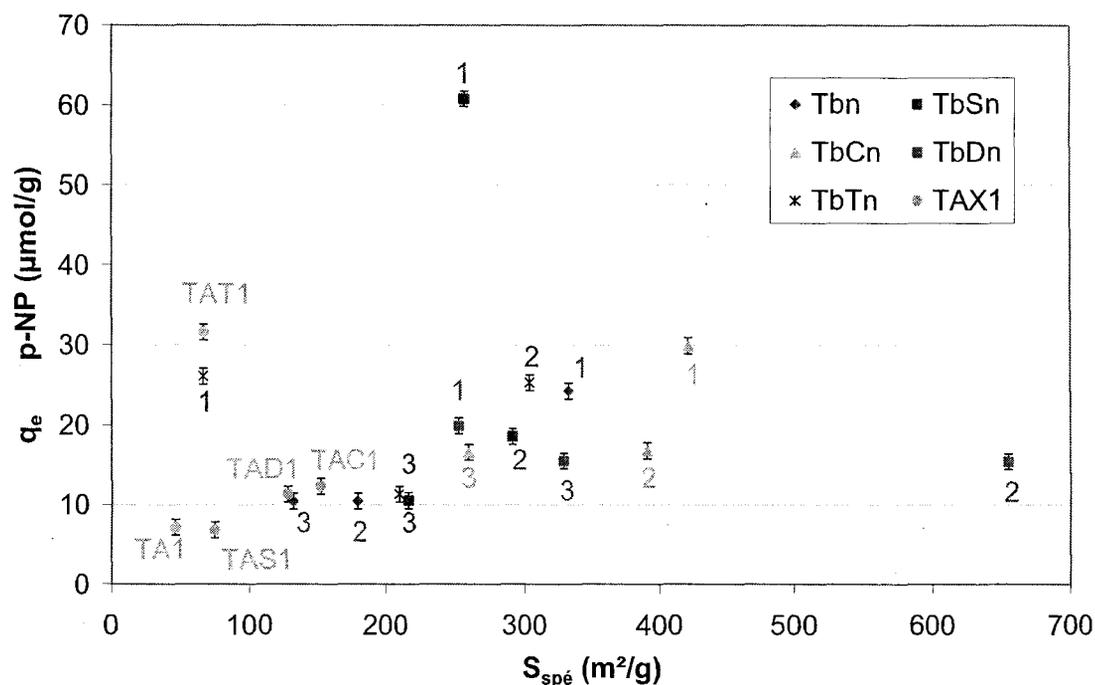


Figure III3-6 : Influence de la surface spécifique des matériaux hybrides TbXn et TAX1 sur leurs capacités d'adsorption du p-NP

Globalement, les matériaux hybrides dont les surfaces spécifiques sont supérieures à 250 m²/g adsorbent mieux le p-NP, exceptés les échantillons TbT1 et TAT1 (dont les surfaces spécifiques sont faibles). Si l'on compare deux échantillons à proportions en groupes β -CD voisines (TbS2 et TbT3 par exemple), l'échantillon possédant la surface spécifique la plus élevée (TbS2, 291 m²/g) adsorbe mieux le p-NP.

Cette évolution est opposée à celle de l'adsorption du plomb par les fonctions amines.

L'influence du **rayon poreux** est représentée sur la figure III3-7. Sur ce graphe, seuls les échantillons présentant une répartition étroite de pores sont représentés. Les échantillons TbD2 et TbT2 possèdent une répartition bimodale de tailles de pores, ils sont donc présents deux fois chacun sur la figure III3-7.

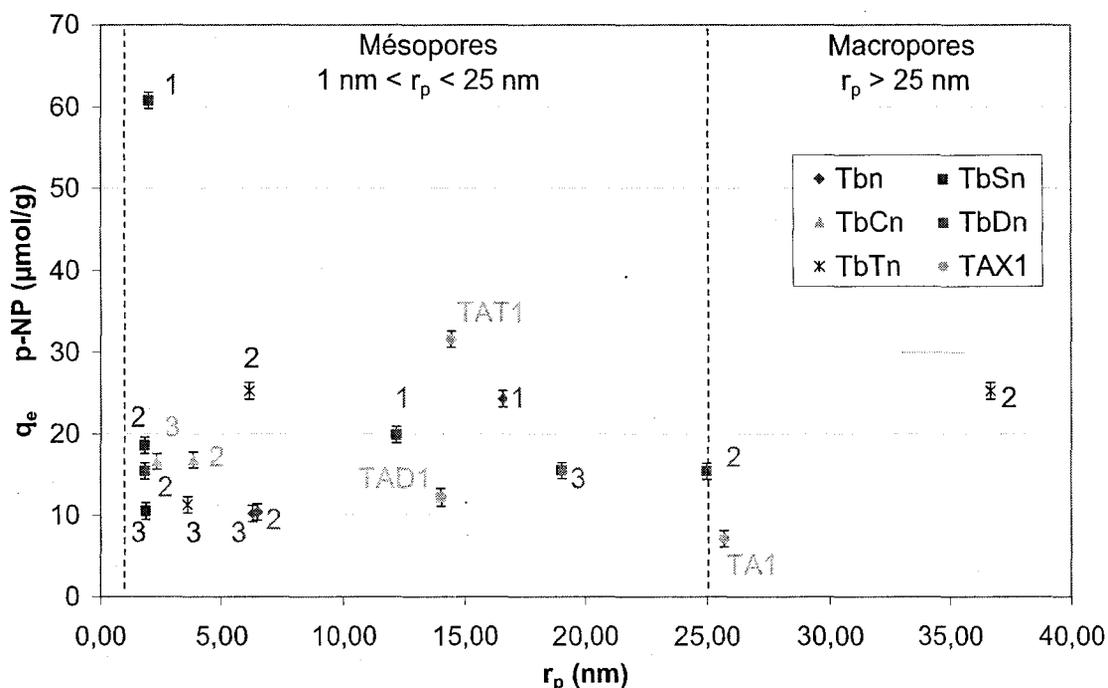


Figure III-7 : Influence du rayon des pores des matériaux hybrides TbXn et TAX1 sur leurs capacités d'adsorption du p-NP

À part l'échantillon TbS1, particulièrement efficace, il ne semble pas, indépendamment de la teneur en β -CD, y avoir une famille de pores plus adéquate dans l'adsorption du p-NP, dans la gamme étudiée entre (1 et 40 nm).

Il semblerait que la surface spécifique soit un facteur plus influent que le rayon des pores.

2.3. Influence conjointe de la quantité de sites complexants et du rayon des pores

Le même type de diagramme ternaire (r_p , $C_{\beta\text{-CD}}$, q_e) (figure III-8) que pour les résultats de chélation du plomb a été tracé afin de déterminer l'influence conjointe du rayon des pores et de la quantité de groupes β -CD sur les capacités d'adsorption du p-NP.

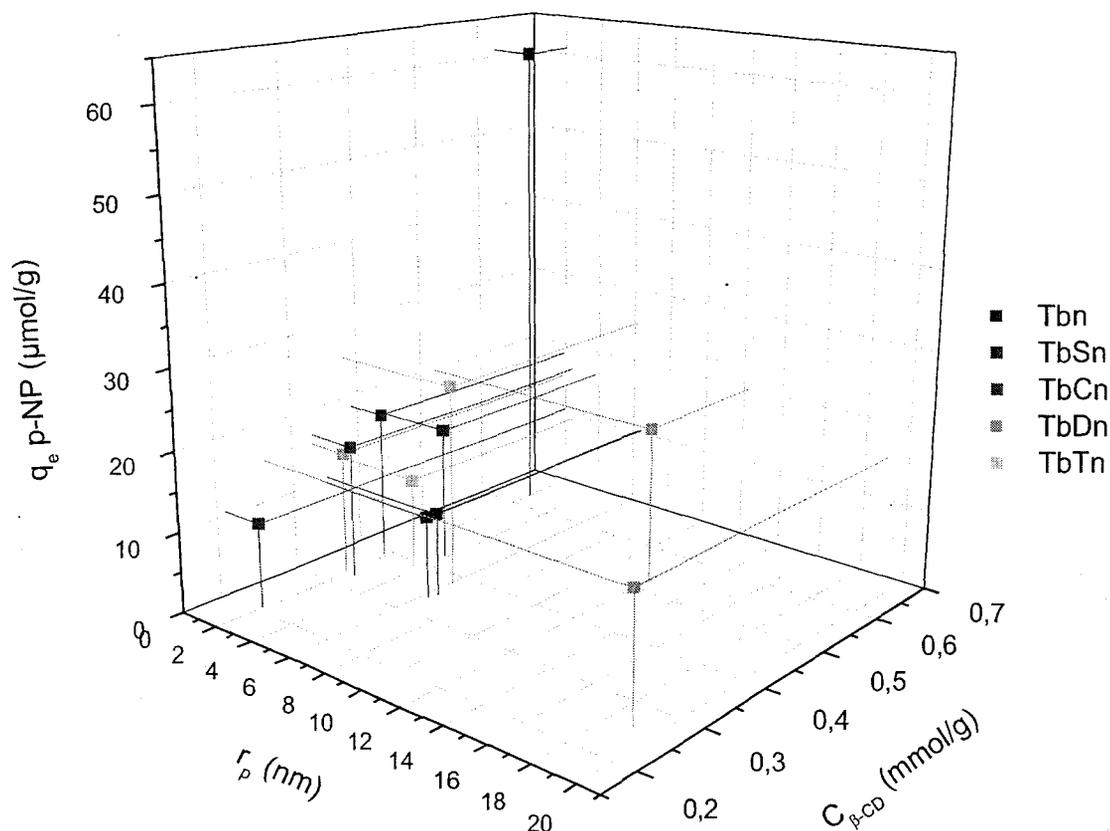


Figure III-8 : Quantité de p-NP adsorbée par les matériaux TbXn en fonction de leur rayon poreux et de la quantité de groupes β -CD

Les échantillons TbDn synthétisés en présence de dodécanol adsorbent des quantités de p-NP relativement proches des échantillons sans tensioactif Tbn. Le dodécanol ne semble pas apporter de mécanisme structurant particulier.

L'échantillon TbS1, à forte teneur en β -CD et petits rayons de pores, se démarque des autres échantillons avec une adsorption importante de p-NP.

Regardons la famille de pores à 2 nm, pour laquelle on a un nombre significatif de matériaux, indépendamment du tensioactif. On remarque que l'adsorption du p-NP augmente lorsque la quantité en groupes β -CD augmente. La même observation peut être faite pour la famille de pore vers 3-4 nm.

L'accessibilité des groupes β -CD est meilleure dans les échantillons synthétisés en présence de SDS que dans les échantillons sans tensioactif de la série Tbn. Les matériaux TbSn possèdent de plus grandes proportions en groupes β -CD et de plus petits pores. Deux explications sont possibles : soit le p-NP est adsorbé physiquement dans les pores, soit le mécanisme ST^+ permet aussi la localisation en surface des groupes β -CD.

L'adsorption du p-NP par les matériaux TbTn est également meilleure que celle des matériaux sans tensioactif. La complexation β -CD/p-NP est donc favorisée grâce au mécanisme de formation du réseau mésoporeux, permettant de mieux orienter les groupes β -CD vers l'extérieur du réseau.

Il est difficile de comparer les deux types de mécanismes (série TbSn et TbTn). En effet, nous n'avons pas d'échantillon à même rayon et même teneur en β -CD dans les deux séries. Néanmoins, on peut remarquer la bonne performance de l'échantillon TbT2 ($r_p = 6,13$ nm, $C_{\beta\text{-CD}} = 0,38$ $\mu\text{mol/g}$), qui pourrait présager d'une optimisation possible : augmenter la teneur en β -CD pour un même rayon de 6 nm.

Dans la littérature, les adsorbants monofonctionnalisés (synthèse directe en une étape) par des groupes β -CD sans fonctions amines présentés ont été testés sur des solutions de p-NP moins concentrées que lors de nos tests préliminaires [7-9]. Les résultats obtenus sont supérieurs, jusqu'à 300 $\mu\text{mol/g}$ [7, 8]. En revanche, nos matériaux sont compétitifs par rapports à des silices greffées par des β -CD [10]. En effet, les quantités de p-NP adsorbées sont de l'ordre de 4 $\mu\text{mol/g}$ dans les mêmes conditions expérimentales que celles de nos essais préliminaires.

Références bibliographiques

- [1] R.D. Hancock, A.E. Martell, *Chem. Rev.* (1989), 89, 1875.
- [2] J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous Mesoporous Mater.* (2000), 37, 41.
- [3] A. Walcarius, N. Luthi, J.L. Blin, B.L. Su, L. Lamberts, *Electrochim. Acta* (1999), 44, 4601.
- [4] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* (1994), 368, 321.
- [5] W. Zhang, T.J. Pinnavaia, *Catal. Lett.* (1996), 38, 261.
- [6] L.A. Belyakova, K.A. Kazdobin, V.N. Belyakov, S.V. Ryabov, A.F. Danil de Namor, *J. Colloid Interface Sci.* (2005), 283, 488.
- [7] R. Huq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.* (2001), 13, 4512.
- [8] A. Bibby, L. Mercier, *Green Chem.* (2003), 5, 15.
- [9] C. Liu, J.B. Lambert, L. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 6452.
- [10] T.N.T. Phan, « Supports à base de silice et de dérivés de β -cyclodextrine : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agents de dépollution », Thèse USTL, N° d'ordre 2726 (2000).

CONCLUSION

Nos matériaux hybrides bifonctionnalisés ont été testés en tant qu'adsorbants d'un métal lourd (le plomb) et d'une molécule aromatique (le *p*-nitrophénol). Les tests préliminaires ont été réalisés en milieu aqueux en mode batch. Les résultats obtenus ont montré que les différents systèmes adsorbent les deux types de polluants. Selon les matériaux, l'adsorption de l'un ou de l'autre de ces polluants est privilégiée.

L'influence de divers paramètres a été mise en évidence. Pour chaque série, l'adsorption de plomb ou de *p*-nitrophénol croît avec la quantité de fonctions amines ou de groupes cyclodextrines respectivement. L'adsorption du plomb ne dépend pas de la surface spécifique, tandis que l'adsorption du *p*-nitrophénol est meilleure pour les matériaux à surface spécifique plus élevée. Pour la chélation du plomb, de petits pores sont préférés. L'adsorption du p-NP met aussi en jeu un mécanisme physique d'adsorption; pour la complexation du *p*-nitrophénol par les groupes β -CD, des pores plus grands seraient préférés. Il faut cependant être prudent car le taux de β -CD que nous avons calculé par analyse élémentaire ne correspond pas forcément à la quantité de groupes β -CD présents en surface, mais à la teneur totale en groupes β -CD.

Les paramètres favorisant la chélation du plomb par les fonctions NH_2 semblent avoir un effet défavorable sur la complexation du *p*-nitrophénol. On a donc une compétition entre les deux phénomènes d'adsorption. L'adsorption du plomb est favorisée dans les séries Tbn, TbSn, et TAX1, tandis que l'adsorption du *p*-nitrophénol est favorisée dans les séries TbSn, TbCn et TbTn. La série TbDn ne donne pas de résultats concluants en ce qui concerne l'adsorption du plomb.

Le tableau suivant rassemble l'efficacité des différents supports testés dans cette étude vis-à-vis du plomb et du *p*-nitrophénol.

Support	Adsorption	
	Pb ²⁺	p-NP
β-CDAPS	+	-
TAXI	+	-
Tbn	+	-
TbSn	+	+
TbCn	-	+
TbDn	-	-
TbTn	-	+

Le précurseur β-CDAPS non poreux n'est pas efficace vis-à-vis du p-NP. L'apport d'une certaine porosité permet l'adsorption du p-NP, d'où l'intérêt de notre stratégie consistant à former des matériaux hybrides poreux.

Les échantillons présentant le **meilleur compromis** adsorption Pb²⁺/p-NP sont ceux préparés **en présence de SDS**, c'est-à-dire la série TbSn.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux présentés dans cette étude avaient pour objectif la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique à double fonctionnalité et à porosité contrôlée. Leurs propriétés d'adsorption de deux types de composés modèles : métallique et organique, ont été évaluées en vue d'une application en dépollution.

À partir des informations trouvées dans la littérature, nous avons sélectionné la méthode de synthèse par voie sol-gel pour obtenir des matériaux hybrides fonctionnalisés par des groupes β -cyclodextrines et des fonctions amines, la matrice de silice permettant une bonne tenue mécanique de nos matériaux. Afin de contrôler la structure poreuse de nos matériaux hybrides, nous avons décidé de réaliser la synthèse en présence d'un agent tensioactif qui joue le rôle de gabarit pour la taille et la forme des pores.

Dans un premier temps, nous avons préparé le précurseur bifonctionnel β -CDAPS à base de dérivé de β -cyclodextrine et d'aminosilane, la β -cyclodextrine native n'étant pas assez réactive pour être condensée directement avec le réseau de silice. La caractérisation de ce précurseur nous a permis de déterminer la quantité de fonctions réactives présentes (environ 2 fonctions amines libres pour 1 groupe β -CD) et donc de connaître la quantité de fonctions réactives introduites au cours de la synthèse des particules hybrides.

Les particules hybrides ont ensuite été préparées selon le procédé sol-gel par co-condensation directe du TEOS et de notre nouveau précurseur β -CDAPS, en présence ou non de tensioactif. Cinq séries de matériaux hybrides ont ainsi été obtenues en faisant varier la nature du tensioactif. Les proportions molaires initiales optimales TEOS/ β -CDAPS, quel que soit le tensioactif, semblent être 0,5/0,25 du point de vue quantité de sites complexants et texture du matériau, les proportions 0,5/0,5 étant plutôt néfastes pour la structure des matériaux hybrides. Nous avons par ailleurs constaté qu'une partie des groupes β -CD du précurseur est perdue par hydrolyse durant la synthèse de ces particules.

Nous avons essayé d'expliquer le type de mécanisme de structuration impliquant les fonctions amines et/ou la cyclodextrine. Ce mécanisme dépend de la nature du tensioactif.

Les matériaux **Tbn**, synthétisés sans tensioactif, possèdent une structure mésoporeuse bien définie avec des pores d'environ 6-7 nm de rayon et des proportions en groupes β -CD et amines assez importantes. Les résultats d'adsorption du plomb et du p-NP montrent que les

fonctions amines sont accessibles pour la chélation du plomb, tandis que les groupes β -CD sont plutôt situés dans le réseau de silice et inaccessibles pour la complexation du p-NP.

Les matériaux **TbSn**, préparés en présence du tensioactif anionique SDS, possèdent une structure mésoporeuse bien définie avec des pores plus petits d'environ 2 nm de rayon, des proportions en groupes β -CD importantes mais de plus faibles proportions en amines accessibles. D'après les bons résultats d'adsorption du plomb et du p-NP, le mécanisme de formation SI^+ proposé permet de répartir à la surface essentiellement les fonctions amines.

Les matériaux **TbCn** ont été synthétisés en présence du tensioactif cationique CTAB. Deux tailles de pores distinctes ont pu être obtenues : environ 4 nm de rayon pour les proportions 0,5/0,25 et environ 2,4 nm de rayon pour les proportions 0,5/0,1. Le mécanisme de formation du réseau mésoporeux majoritairement S^+XI^+ a été proposé, l'inclusion β -CD/CTAB pouvant également intervenir de manière minoritaire.

Les matériaux **TbDn**, préparés en présence de dodécanol, ne présentent pas de gamme de tailles de pores étroite. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de mécanisme particulier de formation du réseau poreux, le dodécanol n'est pas un tensioactif à part entière. Dans les matériaux obtenus, les fonctions amines ne sont pas accessibles pour la chélation du plomb et très peu de groupes β -CD peuvent complexer le p-NP, dans les conditions de nos tests d'adsorption.

Les matériaux **TbTn** ont été synthétisés en présence du tensioactif non ionique Triton X-45 possédant un noyau aromatique. Deux gammes de tailles de pores distinctes ont pu être obtenues : environ 6 nm de rayon pour les proportions 0,5/0,25 et environ 3,6 nm de rayon pour les proportions 0,5/0,1. Le mécanisme par complexation β -CD/Triton X-45 proposé permet l'accessibilité des groupes β -CD en surface pour la complexation du p-NP, mais cela au détriment de l'accessibilité des fonctions amines pour la chélation du plomb dans nos tests d'adsorption.

Nous avons donc préparé de nouveaux matériaux hybrides bifonctionnels, par synthèse directe en une étape. L'utilisation d'un agent structurant de type tensioactif (SDS et CTAB, Triton X-45) permet d'obtenir une gamme de pores beaucoup plus étroite et de taille 2 à 3 fois plus faible que les matériaux sans tensioactifs. Le rayon des pores est de l'ordre de 1,90 à 3,89 nm. Les capacités en tant qu'adsorbants de nos matériaux sont proches de celles des matériaux de la littérature ne portant que l'une ou l'autre des deux fonctionnalités introduites : β -CD et amine. Parmi ces différentes séries de matériaux, les matériaux **TbSn** présentent le meilleur compromis pour la chélation du plomb et la complexation du p-NP séparément, dans

nos conditions de tests d'adsorption. Cependant ces matériaux comportent une fraction de groupements piégés dans le réseau de silice et donc inefficaces pour l'adsorption de polluants.

Ce travail exploratoire, par la gamme très large de matériaux synthétisés et la variété des mécanismes impliqués, nous permet de proposer des perspectives de poursuite à ce sujet de recherche.

Il faudra tout d'abord sélectionner et restreindre le type de tensioactif choisi. Ainsi, le SDS pourra être choisi pour augmenter l'accessibilité des fonctions amines, tandis qu'avec le Triton X-45, l'accessibilité des groupes β -CD sera améliorée. L'utilisation du dodécanol est à abandonner et le mécanisme pour le CTAB à vérifier (par exemple, en comparant avec un précurseur seulement aminé, ou seulement à base de β -CD). Ensuite, après sélection des tensioactifs pour lesquels un mécanisme est bien identifié, il sera nécessaire dans chaque série d'augmenter le nombre d'échantillons (en jouant sur les rapports molaires en précurseurs et tensioactif), afin de trouver le matériau présentant la meilleure sélectivité et capacité d'adsorption, en relation avec sa structure poreuse et le nombre et la localisation des groupes fonctionnels.

Parallèlement, pour favoriser l'interaction groupe fonctionnel / tensioactif, on peut envisager de :

- améliorer la purification du dérivé tosylé de cyclodextrine pour l'obtenir exclusivement monofonctionnel (afin de faciliter l'accès à la cavité de la β -cyclodextrine),
- diminuer la quantité initiale de précurseur fonctionnel, de manière à ce que les groupes fonctionnels se trouvent majoritairement en surface,
- utiliser un silane aminé à longueur de chaîne plus importante, permettant d'éloigner la fonction amine du réseau.

Les matériaux hybrides à propriétés optimisées devront être testés sur des mélanges mixtes cations métalliques et polluants organiques.

En fonction de la nature et de la taille du polluant organique à extraire, la sélectivité de ces matériaux pourra être modulée en jouant sur la taille des pores (structure du tensioactif) et sur la nature de la cyclodextrine (cavité de taille différente).

Bien sûr, il faut s'adapter à l'application envisagée et donc tenir compte du coût de synthèse de ces matériaux. C'est pourquoi, *dans le cas de la dépollution*, il est préférable de

ne pas multiplier les étapes de synthèse et de purification, et de privilégier les précurseurs les moins chers.

En revanche, dans des domaines à plus grande valeur ajoutée telle que la médecine, ces matériaux bifonctionnels et mésostructurés peuvent ouvrir des perspectives pour la vectorisation et le relargage de principes actifs, et là des moyens supplémentaires peuvent être mis à disposition des enjeux.

ANNEXE 1 : Plan d'expériences - Condensation de la β -CDOTs avec l'APS

La théorie des plans d'expériences est une méthode qui permet, une fois le domaine d'application bien cerné :

- d'optimiser les résultats d'un processus,
- d'étudier un grand nombre de facteurs en même temps,
- de détecter d'éventuelles interactions entre facteurs,
- d'obtenir une meilleure précision des résultats,
- tout en effectuant un minimum d'expériences.

La différence principale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs simultanément à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée¹.

1. Les plans factoriels complets

Pour étudier l'influence de plusieurs facteurs sur une réponse, la méthode la plus courante consiste à faire varier un seul facteur en gardant les autres fixes. Une autre stratégie, plus économe en expériences, peut également être envisagée : elle consiste à faire varier tous les facteurs à la fois en choisissant les valeurs extrêmes de chaque facteur pour cerner le domaine expérimental. Les codes utilisés sont alors : niveau +1 pour la valeur maximale et niveau -1 pour la valeur minimale. Les essais à effectuer sont ensuite représentés sous la forme d'une matrice.

Dans le cadre de la réaction de condensation de la β -CDOTs avec le (3-aminopropyl)triméthoxysilane, nous avons choisi d'étudier l'influence de 4 facteurs. Le plan factoriel complet qui en résulte est un plan 2^4 , le 2 représentant les 2 valeurs extrêmes de chaque facteur et le 4 représentant le nombre de facteurs. Ce plan nécessite donc la réalisation de $2^4 = 16$ essais.

Les facteurs à étudier et leurs valeurs extrêmes sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Facteurs	Niveau -1	Niveau +1
1. Durée	1h	24h
2. Température	30°C	70°C
3. Solvant	toluène	DMAc
4. Ordre d'introduction des réactifs	successive	simultanée

Tableau A1-1 : Facteurs étudiés

¹ Plans d'expériences, J. Goupy, Techniques de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation, PE 230.

La matrice d'expériences qui en découle est présentée dans le tableau A1-2. La valeur de la réponse est notée pour chaque essai. La molécule doit être la moins hydrolysée possible, la réponse étudiée est donc la quantité de fonctions amines NH_2 présentes dans la molécule.

N°Essai	Facteurs				Réponse
	X1	X2	X3	X4	
1	-	-	-	-	Y_1
2	+	-	-	-	Y_2
3	-	+	-	-	Y_3
4	+	+	-	-	Y_4
5	-	-	+	-	Y_5
6	+	-	+	-	Y_6
7	-	+	+	-	Y_7
8	+	+	+	-	Y_8
9	-	-	-	+	Y_9
10	+	-	-	+	Y_{10}
11	-	+	-	+	Y_{11}
12	+	+	-	+	Y_{12}
13	-	-	+	+	Y_{13}
14	+	-	+	+	Y_{14}
15	-	+	+	+	Y_{15}
16	+	+	+	+	Y_{16}

Tableau A1-2 : Matrice des expériences du plan factoriel complet 2^4

La colonne du facteur 1 est représentée par une suite de - + - + - +....

La suite des signes de la colonne du facteur 2 est de la forme - - + +.

La colonne du facteur 3 est composée de 4 signes -, suivis de 4 signes + et ainsi de suite.

Enfin, la colonne du facteur 4 comporte 8 signes - suivis de 8 signes +.

Calcul des effets et des interactions

L'effet de chaque facteur E_i sur la réponse est calculé de la manière suivante :

$$E_1 = 1/16 \times (-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8 - Y_9 + Y_{10} - Y_{11} + Y_{12} - Y_{13} + Y_{14} - Y_{15} + Y_{16})$$

$$E_2 = 1/16 \times (-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8 - Y_9 - Y_{10} + Y_{11} + Y_{12} - Y_{13} - Y_{14} + Y_{15} + Y_{16})$$

$$E_3 = 1/16 \times (-Y_1 - Y_2 - Y_3 - Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 - Y_9 - Y_{10} - Y_{11} - Y_{12} + Y_{13} + Y_{14} + Y_{15} + Y_{16})$$

$$E_4 = 1/16 \times (-Y_1 - Y_2 - Y_3 - Y_4 - Y_5 - Y_6 - Y_7 - Y_8 + Y_9 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{12} + Y_{13} + Y_{14} + Y_{15} + Y_{16})$$

Le calcul des effets donne un résultat numérique : un résultat négatif indique que le passage du facteur du niveau -1 au niveau +1 diminue la valeur de la réponse ; inversement, un

résultat positif indique que le passage du niveau -1 au niveau +1 augmente la valeur de la réponse.

On peut également calculer les interactions entre les différents facteurs étudiés. Par exemple, l'interaction entre le facteur 1 et le facteur 2 sera notée 12, c'est le produit des matrices du facteur 1 et du facteur 2 (tableau A1-3):..

N°Essai	Facteurs				Interactions											Réponse
	X1	X2	X3	X4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234	
1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	Y ₁
2	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	Y ₂
3	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	Y ₃
4	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	Y ₄
5	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	Y ₅
6	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	Y ₆
7	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	Y ₇
8	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	Y ₈
9	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	Y ₉
10	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	Y ₁₀
11	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	Y ₁₁
12	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	Y ₁₂
13	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	Y ₁₃
14	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	Y ₁₄
15	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	Y ₁₅
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Y ₁₆

Tableau A1-3 : Matrice des effets et interactions du plan factoriel complet 2⁴

Le calcul des interactions se fait selon le même principe que celui des effets :

$$E_{12} = 1/16 \times (+Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8 + Y_9 - Y_{10} - Y_{11} + Y_{12} + Y_{13} - Y_{14} - Y_{15} + Y_{16})$$

Le calcul des interactions donne un résultat numérique. À partir de la valeur absolue de ce résultat, on peut en déduire si l'interaction entre plusieurs facteurs est significative.

2. Les plans factoriels fractionnaires

Ce type de plan d'expériences permet de réduire le nombre d'expériences réalisées par rapport à un plan factoriel classique présenté précédemment.

Les plans factoriels fractionnaires se basent sur le principe que les interactions d'ordre 3 ou plus peuvent être considérées comme négligeables. Le calcul de ces interactions apportant peu à l'étude, on leur substitue l'étude d'un facteur supplémentaire.

Pour l'étude de 4 facteurs, on se base sur un plan factoriel complet 2^3 et la colonne de l'interaction d'ordre 3 (entre les facteurs 1, 2 et 3, qui a peu de chances d'être significative) est utilisée pour le facteur 4. On attribue donc à ce facteur 4 les niveaux (-1 et +1) de l'interaction 123, et on note :

$$4 = 123$$

Dans ces conditions, on obtient la matrice suivante (tableau A1-4) :

N°Essai	Facteurs			Interactions			Facteur	Réponse
	X1	X2	X3	12	13	23	X4	
1	-	-	-	+	+	+	-	Y_1
2	+	-	-	-	-	+	+	Y_2
3	-	+	-	-	+	-	+	Y_3
4	+	+	-	+	-	-	-	Y_4
5	-	-	+	+	-	-	+	Y_5
6	+	-	+	-	+	-	-	Y_6
7	-	+	+	-	-	+	-	Y_7
8	+	+	+	+	+	+	+	Y_8

Tableau A1-4 : Matrice des expériences du plan factoriel fractionnaire 2^{4-1}

Ce plan fractionnaire permet donc d'étudier 4 facteurs avec seulement $2^{4-1} = 8$ essais.

2.1. Calcul des contrastes

Dans un plan factoriel fractionnaire, les effets et les interactions sont liés, on dit qu'ils sont aliasés. On ne calculera donc plus un effet pur mais un contraste, combinaison de l'effet et de l' (des) interaction(s) qui lui est (sont) aliasé(s).

Un facteur et une interaction sont aliasés lorsque, dans la matrice d'expériences, ils possèdent la même succession de signes.

À partir de l'hypothèse $4 = 123$, on peut calculer le contraste I_4 associé au facteur 4. En effet, le facteur 4 est aliasé avec l'interaction 123.

$$4 = 123 \leftrightarrow I_4 = E_4 + E_{123}$$

et $I = 1234$ est le **générateur d'aliasés**

De même, on en déduit les autres aliasés en comparant les colonnes de signes :

$$1 = 234 \quad \text{donc} \quad I_1 = E_1 + E_{234} \sim E_1 \quad (\text{les interactions d'ordre 3 sont négligeables})$$

$$2 = 134 \quad \text{donc} \quad I_2 = E_2 + E_{134} \sim E_2$$

3 = 124	donc	$l_3 = E_3 + E_{124} \sim E_3$	
13 = 24	donc	$l_{13} = E_{13} + E_{24}$	
12 = 34	donc	$l_{12} = E_{12} + E_{34}$	
23	donc	$l_{23} = E_{23}$	car 4 est combinaison de 1, 2 et 3

et

$$l_1 = 1/8 \times (-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8)$$

$$l_2 = 1/8 \times (-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8)$$

$$l_3 = 1/8 \times (-Y_1 - Y_2 - Y_3 - Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8)$$

$$l_4 = 1/8 \times (-Y_1 + Y_2 + Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8)$$

2.2. Interprétation

L'interprétation des plans factoriels fractionnaires est plus difficile que celle des plans factoriels simples. Les hypothèses de travail qui sont généralement retenues sont les suivantes :

- ◆ les interactions du troisième ordre ou d'ordre plus élevé sont considérées comme négligeables,
- ◆ si un contraste est nul, cela peut signifier :
 - que les effets aliésés sont tous nuls, ce qui est le cas le plus probable,
 - que les effets aliésés se compensent, (cas rare),
- ◆ si 2 effets sont faibles, on supposera que leur interaction l'est aussi,
- ◆ si 2 effets sont forts, leur interaction peut aussi être forte.

2.3. Conclusion sur l'influence d'un facteur

Pour conclure sur le fait qu'un effet ou qu'une interaction sont significatifs, il faut estimer l'erreur Δe que l'on commet sur la détermination du contraste l et de comparer cette erreur à la valeur de ce même contraste.

Trois cas peuvent se présenter :

- $l \gg \Delta e$: dans ce cas, le contraste est significatif,
- $l \ll \Delta e$: dans ce cas, le contraste n'est pas significatif,
- $l \sim \Delta e$: le contraste peut ne pas être significatif ou l'être légèrement.

avec l : valeur du contraste

Δe : valeur de l'erreur.

Pour connaître l'erreur Δe , on exploite les valeurs obtenues lors du plan d'expériences factoriel fractionnaire. En effet, les essais de ce plan ont été doublés : on dispose ainsi d'écart type pour chaque paire d'essais.

On calcule la variance si^2 de chaque essai :

$$si^2 = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (yj - y_{moy})^2$$

avec n : le nombre de mesures réalisées pour un même essai

yj : la réponse pour la mesure j

y_{moy} : la réponse moyenne obtenue pour l'essai

On calcule ensuite la variance moyenne des réponses sy^2

$$sy^2 = \frac{1}{N} \sum_1^n si^2$$

avec N : le nombre d'essais réalisés dans le plan d'expériences

si^2 : la variance de l'essai i .

On en déduit la variance sur un contraste sl^2

$$sl^2 = \frac{1}{N^2} * (Nsy^2)$$

Puis l'erreur-type :

$$\Delta e = \sqrt{sl^2}$$

3. Plan d'expérience de la condensation β -CDOTs/APS

N° Essai	Facteurs			
	durée	température	solvant	ordre d'addition
1	1h	30°C	toluène	successive
2	24h	30°C	toluène	simultanée
3	1h	70°C	toluène	simultanée
4	24h	70°C	toluène	successive
5	1h	30°C	DMAc	simultanée
6	24h	30°C	DMAc	successive
7	1h	70°C	DMAc	successive
8	24h	70°C	DMAc	simultanée

Tableau A1-5 : Expériences réalisées dans le cadre de l'optimisation de la condensation β -CDOTs/APS

Tensioactif	Échantillon	Proportions molaires				ATG			Analyse élémentaire					Dosage		S _{spé} (m ² /g)	Rayon maximum des pores r _p (nm)	Diamètre des particules (nm)
		TEOS	β-CDAPS	APS	Tensioactif	%Si	%Si	%S (SDS)	%Br (CTAB)	%C	%N	C _{β-CD} (mmol/g)	C _{amine totale} (mmol/g)	C _{amine accessible} (mmol/g)				
sans	Tb1	0,5	0,5	-	-	29,0%	-	-	-	-	-	-	-	-	4,44	334	16,60	52
	Tb2	0,5	0,25	-	-	28,9%	27,23%	-	-	21,57%	4,32%	0,35	3,08	3,29	179	6,45	80	
	Tb3	0,5	0,1	-	-	27,6%	30,02%	-	-	20,95%	3,54%	0,34	2,52	1,78	131	6,26	17	
SDS	TbS1	0,5	0,5	-	0,1	23,8%	20,40%	<0,32%	-	38,56%	4,63%	0,63	3,31	1,82	257	2,02	-	
	TbS2	0,5	0,25	-	0,075	31,7%	29,81%	0,32%	-	24,37%	3,94%	0,39	2,81	0,76	291	1,87	300	
	TbS3	0,5	0,1	-	0,06	36,1%	35,01%	<0,32%	-	13,35%	2,79%	0,21	1,99	0,70	217	1,90	20	
CTAB	TbC1	0,5	0,5	-	0,1	26,0%	24,18%	-	0,37%	27,30%	5,15%	0,44	3,68	2,11	421	large gamme	80	
	TbC2	0,5	0,25	-	0,075	28,1%	28,54%	-	0,81%	26,50%	4,67%	0,43	3,33	1,58	391	3,89	45	
	TbC3	0,5	0,1	-	0,06	27,9%	26,45%	-	0,33%	20,68%	3,10%	0,33	2,21	1,61	260	2,38	26	
	TbC4	0,5	0,25	-	0,1	32,9%	31,72%	-	<0,21%	17,52%	4,02%	0,28	2,87	0,90	255	6,82	33	
Dodécanol	TbD1	0,5	0,5	-	0,1	23,2%	24,28%	-	-	32,61%	4,82%	0,52	3,44	1,75	253	12,20	27	
	TbD2	0,5	0,25	-	0,075	31,2%	30,22%	-	-	20,73%	4,36%	0,33	3,11	1,74	655	1,87 et 25,00	35	
	TbD3	0,5	0,1	-	0,06	33,4%	32,69%	-	-	16,48%	3,64%	0,26	2,60	1,11	330	19,04	31	
Triton X-45	TbT1	0,5	0,5	-	0,1	24,9%	25,34%	-	-	27,56%	4,06%	0,44	2,90	2,56	67	-	100	
	TbT2	0,5	0,25	-	0,075	29,4%	29,16%	-	-	23,84%	4,02%	0,38	2,87	1,97	304	6,13 et 36,70	145	
	TbT3	0,5	0,1	-	0,06	22,4%	24,31%	-	-	24,48%	3,39%	0,39	2,42	0,56	210	3,63	40	
	TbT4	0,5	0,25	-	0,1	31,5%	29,15%	-	-	18,07%	4,06%	0,29	2,90	0,20	162	12,41	30	
sans	TA1	0,5	-	0,5	-	36,5%	33,88%	-	-	12,83%	4,68%	-	3,34	2,79	46	25,70	10	
SDS	TAS1	0,5	-	0,5	0,1	37,8%	33,18%	1,64%	-	12,40%	4,19%	-	2,99	1,69	75	large gamme	37	
CTAB	TAC1	0,5	-	0,5	0,1	35,0%	33,57%	-	<0,20%	15,48%	5,74%	-	4,10	3,89	151	large gamme	100	
Dodécanol	TAD1	0,5	-	0,5	0,1	35,2%	34,38%	-	-	14,30%	5,34%	-	3,81	3,89	127	14,00	28	
Triton X-45	TAT1	0,5	-	0,5	0,1	33,6%	33,18%	-	-	15,27%	5,42%	-	3,87	3,80	67	14,44	24	

Tableau A2 : Tableau récapitulatif des analyses des matériaux hybrides TbXn
Incertitudes données dans les tableaux du chapitre 3, Partie II

et TAX1 (ATG, analyse élémentaire, mesures d'adsorption d'azote, MEB)

Tensioactif	Échantillon	Proportions molaires				S _{spé} (m ² /g)	Rayon max des pores r _p (nm)	AE		AE	Dosage	q _e Pb ²⁺ (μmol/g)
		TEOS	β-CDAPS	APS	Tensioactif			C _{β-CD} (mmol/g)	q _e p-NP (μmol/g)			
sans	Tb 1	0,5	0,5	-	-	334	16,60	-	24,3	-	4,44	203,1
	Tb 2	0,5	0,25	-	-	179	6,45	0,35	10,4	3,08	3,29	102,2
	Tb 3	0,5	0,1	-	-	131	6,26	0,34	10,2	2,52	1,78	88,0
SDS	TbS 1	0,5	0,5	-	0,1	257	2,02	0,63	60,8	3,31	1,82	86,7
	TbS 2	0,5	0,25	-	0,075	291	1,87	0,39	18,6	2,81	0,76	35,4
	TbS 3	0,5	0,1	-	0,06	217	1,90	0,21	10,5	1,99	0,70	25,7
CTAB	TbC 1	0,5	0,5	-	0,1	421	large gamme	0,44	29,9	3,68	2,11	3,9
	TbC 2	0,5	0,25	-	0,075	391	3,89	0,43	16,8	3,33	1,58	0,8
	TbC 3	0,5	0,1	-	0,06	260	2,38	0,33	16,6	2,21	1,61	98,6
Dodécanol	TbD 1	0,5	0,5	-	0,1	253	12,20	0,52	19,9	3,44	1,75	1,8
	TbD 2	0,5	0,25	-	0,075	655	1,87 et 25,00	0,33	15,4	3,11	1,74	4,1
	TbD 3	0,5	0,1	-	0,1	330	19,04	0,26	15,5	2,60	1,11	1,9
Triton X-45	TbT 1	0,5	0,5	-	0,1	67	-	0,44	26,1	2,90	2,56	13,7
	TbT 2	0,5	0,25	-	0,075	304	6,13 et 36,70	0,38	25,3	2,87	1,97	6,9
	TbT 3	0,5	0,1	-	0,06	210	3,63	0,39	11,3	2,42	0,56	2,6
sans	TA1	0,5	-	0,5	-	46	25,70	-	7,1	3,34	2,79	145,0
SDS	TAS1	0,5	-	0,5	0,1	75	large gamme	-	6,8	2,99	1,69	113,5
CTAB	TAC1	0,5	-	0,5	0,1	151	large gamme	-	12,3	4,10	3,89	40,8
Dodécanol	TAD1	0,5	-	0,5	0,1	127	14,00	-	11,3	3,81	3,89	17,5
Triton X-45	TAT1	0,5	-	0,5	0,1	67	14,44	-	31,6	3,87	3,80	43,2
Précurseur	β-CDAPS	-	-	-	-	-	-	0,63	1,8	2,13	2,13	85,2

Tableau A3 : Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption en mode hybrides TbXn et TAX1. Incertitudes données dans les

batch en milieu aqueux du plomb et du p-NP par les matériaux tableaux du chapitre 3, Partie II

Mesoporous organosiliceous materials functionalized by β -cyclodextrin and amino groups: Sol-gel templated synthesis and properties



Abstract : This work concerns the elaboration of new hybrid mesoporous materials functionalized by β -cyclodextrin moieties and amino groups, with controlled porosity, and useful for simultaneous adsorption of targeted molecules.

This report begins with bibliographical study of the different components used in this work. Results are then given and analysed.

First we synthesized the novel hybrid precursor β -CDAPS by condensation between monotosyl- β -cyclodextrin and aminosilane. A complete characterization allowed the determination of the structure and the quantity of functional sites.

Then, this precursor has been co-condensed with tetraethylorthosilicate via a sol-gel pathway, first without templating agent and after in presence of surfactant, in order to control pore size. We prepared mesoporous hybrid materials in presence of sodium dodecylsulfate (anionic), cetyltrimethylammonium bromide (cationic), dodecanol and Triton-X45 (neutral). Porosity has been controlled for the different series, except in the case of dodecanol. They possess 0.21 to 0.63 mmol/g of β -cyclodextrin moieties and 0.20 to 4.44 mmol/g of accessible amino groups. Association mechanisms between inorganic-precursor and surfactant have also been investigated.

Finally, we carried out preliminary adsorption tests in batch of lead nitrate and *p*-nitrophenol by our hybrid materials. Results have been discussed in relation to several parameters. The best compromise lead/*p*-nitrophenol adsorption is obtained for hybrid materials prepared in presence of sodium dodecylsulfate.