



HAL
open science

Ingénierie moléculaire de surface appliquée à la conception de catalyseurs hétérogènes bio-inspirés

Sébastien Nicolas Yves Abry

► **To cite this version:**

Sébastien Nicolas Yves Abry. Ingénierie moléculaire de surface appliquée à la conception de catalyseurs hétérogènes bio-inspirés. Matériaux. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON; Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00260531

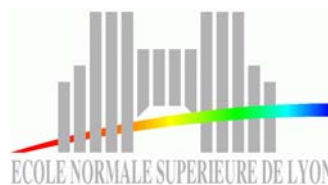
HAL Id: tel-00260531

<https://theses.hal.science/tel-00260531>

Submitted on 4 Mar 2008

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

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



N° d'ordre : 426

N° attribué par la bibliothèque : 07ENSL0 426

THESE

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lyon – Ecole Normale Supérieure de Lyon

Spécialité : Chimie

Laboratoire de Chimie

École Doctorale de Chimie de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 27 novembre 2007

par Monsieur Sébastien ABRY

Titre :

**Ingénierie moléculaire de surface appliquée à la conception de
catalyseurs hétérogènes bio-inspirés**

Directeur de thèse : Monsieur Laurent BONNEVIOT

*Après avis de : Madame Bénédicte LEBEAU, Membre/Rapporteur,
Monsieur Stéphane MENAGE, Membre/Rapporteur,*

Devant la Commission d'Examen formée des membres suivants :

*Madame Belén ALBELA, Membre
Monsieur Laurent BONNEVIOT, Membre
Monsieur Michel CHE, Membre,
Madame Bénédicte LEBEAU, Membre/Rapporteur,
Monsieur Stéphane MENAGE, Membre/Rapporteur,
Monsieur Stéphane PAROLA, Membre*

Sommaire des Chapitres

Chapitre 1 – Introduction.....	1
Chapitre 2 – Revue bibliographique.....	10
Chapitre 3 – Partie expérimentale et caractérisations.....	100
Chapitre 4 – Résultats et discussions.....	153
Chapitre 5 – Conclusions et perspectives.....	306

Résumé :

La double fonctionnalisation de la surface d'une silice mésostructurée de type MCM-41 (LUS) a été étudiée, en utilisant une nouvelle technique de "*pochoir moléculaire*" conduisant à une distribution régulière des fonctions. C'est un procédé de greffage séquentiel qui met en œuvre dans la 1^{ère} étape un principe de rétention du tensioactif assurant la régularité spatiale des groupements à greffer. La 2^{nde} fonctionnalisation par organosilylation est réalisée avec déplacement du reste du tensioactif.

Des complexes polyammino biospirés de cuivre et d'euporium ont été greffés dans des silices mésoporeuses LUS en utilisant cette approche. Les caractérisations effectuées à chaque étape de synthèse en utilisant un panel de techniques (dont XRD, N₂-adsorption-desorption, ¹³C et ²⁹Si MAS-RMN, FT-IR, RPE, EXAFS et MET) confirment l'intégrité de la structure poreuse, la formation des complexes et l'homogénéité de la distribution des fonctions.

Abstract :

Dual functionalisation on the surface of a mesostructured silica MCM-41 type (LUS) is investigated using a novel approach based on the use of so-called "molecular stencil pattern". This is processed via sequential grafting, the principle of which is based on retention or partial displacement of the templating surfactant. The latter provides the patterning from mutual electrostatic repulsion during the grafting of the first function. Then, the second functionalisation step is performed with removal of the remaining surfactant leading to an overall full coverage.

Bioinspired amino complexes of copper and europium were grafted into mesoporous silica using that approach. Characterization performed at each synthesis step using a panel of techniques (including XRD, N₂-adsorption-desorption, ¹³C and ²⁹Si MAS-NMR, FT-IR, EPR, EXAFS and TEM) confirm the integrity of the porous structure, the formation of the complex in the range 1 to 6 metal wt% and the homogeneity of the function distribution.

Chapitre 1

Introduction

Table des matières :

1.1 Introduction générale.....	3
1.2 Références	9

Table des Figures :

Figure 1. 1 Image de microscopie électronique à transmission d'une silice LUS.	5
Figure 1. 2 La protéine Catéchol oxydase et agrandissement de son site actif (d'après C. Eicken <i>et al</i> ^[2])	6
Figure 1. 3 Similitudes entre protéine et le matériau mésoporeux recherché.	7

1.1 Introduction générale

L'un des défis majeurs de ce début de siècle concerne le développement d'une chimie industrielle qui soit efficace, sélective, respectueuse de l'environnement et non dangereuse. Cela se traduit par des études abondantes portant sur la minimisation de la quantité de matière première et des déchets, la diminution du nombre d'étapes réactionnelles dans une synthèse, sur l'optimisation des rendements et sur la minimisation des dépenses d'énergie. Alors que l'ingénieur porte plutôt ses efforts sur l'optimisation du procédé industriel (transfert de masse et de chaleur, recyclage, etc.), les chimistes concentrent leur effort sur la réaction elle-même en la catalysant. Dans cette perspective, la recherche de nouveaux catalyseurs s'avère être un défi très actuel pouvant apporter des solutions plus économiques, plus efficaces et plus propres dans les procédés actuels et même jouer un rôle déterminant dans la diminution de la dépollution par leur traitement catalytique comme dans le cas de pots catalytiques.

La catalyse n'est pas une science nouvelle. Elle connaît depuis longtemps des succès majeurs dans plusieurs domaines de l'industrie lourde et de la chimie fine, ponctués par des avancées scientifiques déterminantes. Pour preuve, citons l'attribution régulière de prix Nobel dans ce domaine comme en hydrogénation (P. Sabatier en 1912, G. Wilkinson en 1973), en synthèse de l'ammoniaque (F. Haber en 1918), en polymérisation (K. Ziegler et G. Natta en 1963), en synthèse chirale (K. Sharpless et R. Noyori en 2001) ou dernièrement en métathèse des oléfines (R. Grubbs, R. Schrock et Y. Chauvin en 2005). L'amélioration des catalyseurs devient de plus en plus difficile, les approches sont multiples et les formulations de plus en plus complexes. Une des voies actuelles d'inspiration des chercheurs par son développement est l'inspiration apportée par la nature. Dans les systèmes biologiques, les enzymes, catalyseurs du vivant, répondent à certains de ces critères recherchés. Elles sont basées sur le concept de reconnaissance moléculaire (mécanisme clé-serrure) et elles possèdent une très grande sélectivité et une grande vitesse de réaction à de faible température. Cependant, il existe des inconvénients à leur utilisation industrielle. En effet, le prix de revient des enzymes est très élevé, elles sont peu stables et d'emploi délicat. Elles nécessitent des volumes de réacteurs importants et leur productivité est faible à comparer aux catalyseurs homogènes et surtout aux catalyseurs hétérogènes. Ceci impose des contraintes d'utilisation très strictes dans

des domaines de températures, de pH, et de solvants étroits, limitant considérablement leur champ d'applications.

Un domaine dans lequel les enzymes font merveilles est la catalyse des oxydations ménagées. C'est un domaine mal maîtrisé en catalyse homogène et encore moins en catalyse hétérogène. Le défi consiste en effet à arrêter l'oxydation à l'étape voulue sachant que la stabilité thermodynamique des produits augmente généralement avec la profondeur d'oxydation. Cet état de fait pousse toute oxydation mal contrôlée vers la formation de molécules non valorisables, voire polluantes comme le CO₂, un gaz à effet de serre indésirable lorsqu'il n'est pas recherché comme dans la dépollution des gaz d'échappement ou le retraitement d'effluents industriels.

La dépollution de nombreuses molécules toxiques, comme le benzène ou le phénol et leurs dérivés qui sont souvent toxiques, passe par une oxydation initiale du cycle aromatique du substrat particulièrement stable ce qui augmente la difficulté de la maîtrise de la sélectivité. Or la chimie dans les organismes vivants maîtrise parfaitement ce problème grâce aux multiples enzymes développées par la nature. Ces dernières possèdent le plus souvent un ou plusieurs sites catalytiques métalliques à base d'atomes de fer ou de cuivre. C'est pourquoi nous avons décidé d'aborder ce type de chimie en adoptant une approche dans laquelle nous nous inspirons du principe structurel des métalloprotéines pour concevoir les nouveaux matériaux préparés dans cette thèse. Nous adoptons une approche plus conceptuelle que mimétique, c'est-à-dire, basée plus sur la transposition des principes de structure et de fonctionnement que sur la copie de la chimie du vivant. Nous allons aborder les différents points de transposition justifiant cette appellation « bio-inspiré » que nous avons adoptée dans la suite.

Une des composantes essentielles des enzymes est de posséder une poche hydrophobe de taille définie compatible avec le substrat à traiter. Cette poche permet d'assurer un confinement moléculaire par l'intermédiaire d'un jeu de liaisons hydrogènes, d'interactions de type hydrophobes et d'interactions coulombiennes qui assurent la reconnaissance moléculaire. Dans cette thèse nous nous contenterons de reproduire la fonction de poche hydrophobe sans pour autant traiter l'aspect reconnaissance moléculaire très complexe qui nécessitera beaucoup de développement dans les solides comme le principe d'empreinte moléculaire (développé dans le groupe de M. Davis^[1]). Nous utiliserons des systèmes plus robustes que

des protéines comme les matériaux siliciques mésoporeux (MSM) dont nous aurons à contrôler la nature hydrophobe de la surface de leur pore.

Bien que les MSM ne soient pas encore utilisés au niveau industriel car économiquement pas encore viables, ils possèdent tous une grande surface spécifique nécessaire à l'utilisation en catalyse. Nous avons choisi un support silicique mésoporeux de type MCM-41 développé à l'Université Laval de Québec, nommé LUS^{[2],[3]} (pour Laval Université Silica). Sa surface spécifique est de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une densité de fonctions silanols de surface d'environ 4 par nm^2 ce qui permet de disposer de beaucoup de sites réactionnels facilitant la caractérisation qui est déterminante dans notre approche, offrant une variété de mode de fixation des molécules organiques par la complexation et le contrôle hydrophobe et ouvrant des possibilités multiples pour la catalyse avec le contrôle de la densité des sites comme nous le verrons plus tard dans cette thèse.

De plus, la LUS possède des pores très régulièrement ordonnés de façon hexagonale sur une longue distance ainsi qu'une distribution étroite de la taille de ces pores avec un diamètre d'environ 3 nm. La paroi des pores étroite est d'environ 1,5 nm. Comme l'on cherchera à cantonner notre chimie à l'utilisation des groupements silanols accessibles sans remodeler la topologie de la surface ,

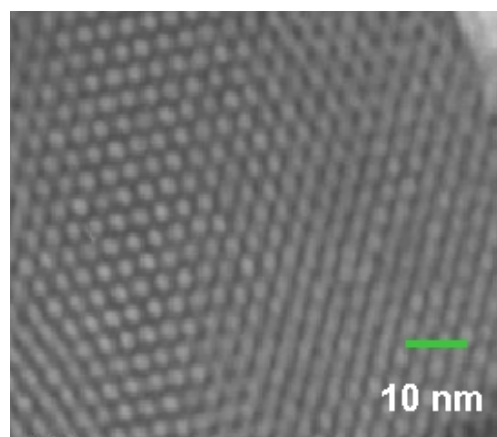


Figure 1. 1 : image de microscopie électronique en transmission d'une silice LUS.

le suivi de la structure par mesure de diffraction des rayons X et de la porosité par mesure d'adsorption-désorption d'azote servira de contrôle permanent de la validité de nos conditions expérimentales. Par ailleurs, le diamètre de pores de 3 nm ne pose pas de problème de diffusion de molécules de taille conséquente à l'intérieur des canaux, contrairement aux zéolithes.

En ce qui concerne le site catalytique proprement dit, celui-ci doit être localisé dans les pores du matériaux et répondre à une structure moléculaire particulière en prenant pour modèle des enzymes responsables de réactions d'oxydation, telle la tyrosinase ou la catéchol oxydase. Ces

enzymes réalisent l'hydroxylation de noyaux aromatiques jusqu'à l'obtention de quinone. Leur site actif, similaire dans ces deux enzymes, est composé de deux atomes de cuivre pontés possédant des ligands de type histidine (voir figure 1.2). Nous avons cherché à reproduire ce type de site actif. Pour ce faire, nous allons greffer à la surface des pores des ligands polyamines qui complexeront le ou les atomes métalliques par des atomes d'azotes que l'on retrouve dans les ligands histidines de la protéine.

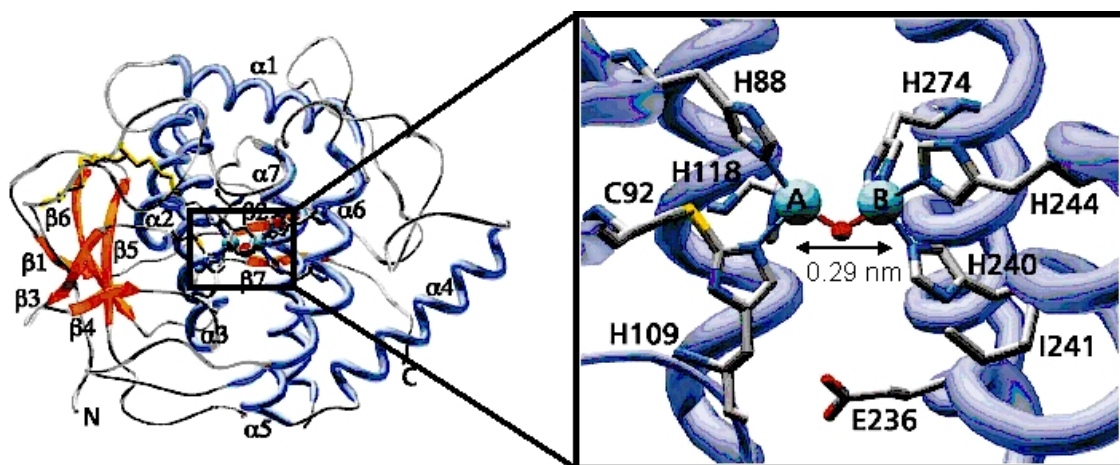


Figure 1. 2 : Protéine catéchol oxydase et agrandissement de son site actif (d'après C. Eicken *et al* ^[4])

Pour résumer, l'approche biomimétique du travail de cette thèse est schématisée dans la figure 1.3. La matrice protéique composée de l'enchaînement des acides aminés de la protéine et qui n'intervient pas dans le site actif est reproduite par la matrice inorganique du matériau mésoporeux. Celle-ci est plus robuste que celle de la protéine. La poche hydrophobe à proximité du site actif de la protéine est recrée par un traitement au niveau de la surface des pores du matériau la rendant plus hydrophobe. Enfin le site actif métallique dans le matériau aura une coordination choisie de façon à ressembler au site d'une métalloenzyme active dans la réaction recherchée.

L'objectif de cette thèse porte donc sur la mise au point d'une démarche bio-inspirée de la conception de catalyseurs hétérogènes pour la catalyse d'oxydation dans l'espoir d'obtenir des systèmes s'approchant non seulement de la sélectivité des enzymes mais aussi de la réactivité et la robustesse des catalyseurs hétérogènes. Les modèles choisis sont des enzymes

capables d'oxyder sélectivement le phénol en catéchol dans lesquelles les ions métalliques sont complexés par trois atomes d'azote de groupe histidine. Notre approche se limitera à créer des matériaux de porosité nanométrique définie, dont l'hydrophobicité sera contrôlée et dans le pore desquels seront logés des complexes aminés tridentates du cuivre. La catalyse ne sera pas abordées ici et fera l'objet d'une thèse en cours.

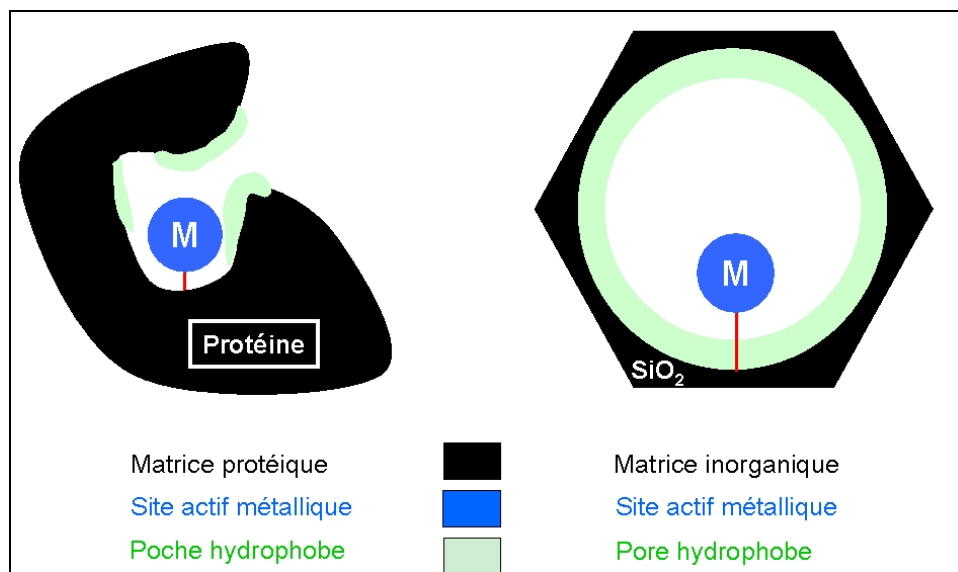


Figure 1. 3 : Similitudes entre la protéine de la métalloenzyme à gauche et le matériau mésoporeux recherché à droite.

Les matériaux seront caractérisés à différentes échelles par diverses techniques (spectroscopies FTIR, RMN ^{13}C et ^{29}Si , RPE, analyses élémentaires, thermogravimétrie, microscopie électronique en transmission, isotherme d'adsorption-désorption de N_2) en essayant de répondre aux exigences de la science des matériaux pour ce qui concerne la morphologie et la porosité, et de la chimie moléculaire en ce qui concerne l'ingénierie de la surface incluant hydrophobicité et coordination du métal.

La thèse est composée de 5 chapitres dont le premier est la présente introduction. Le deuxième chapitre rassemble une revue bibliographique générale sur les matériaux poreux, la fonctionnalisation de leur surface ainsi que sur la chimie de coordination bio-inspirée. Le troisième chapitre décrit les réactifs, les techniques de purification et de synthèse comme aussi une description brève sur les techniques physico-chimiques employés ainsi que le mode

opératoire des expériences menées au cours de cette thèse. Il recense également un récapitulatif de la nomenclature utilisée au cours de ce manuscrit et les données brutes des analyses élémentaires de tous les produits obtenus. Le chapitre quatre concerne les résultats et discussions. Il traite dans un premier temps, des problèmes de fonctionnalisation organique de la surface avant d'aborder dans un deuxième temps la caractérisation de la méthode du *pochoir moléculaire* en utilisant l'euprium comme sonde locale. Enfin dans une dernière partie, nous effectuerons une étude des matériaux bio-inspirés. Le chapitre 5 ouvre sur les conclusions et perspectives.

1.2 Références

- [1] A. Katz, M. E. Davis, *Nature* **2000**, *403*, 286.
- [2] L. Bonneviot, M. Morin, A. Badiei, Patent WO 01/55 031A1, **2001**.
- [3] P. Reinert, B. Garcia, C. Morin, A. Badiei, P. Perriat, O. Tillement, L. Bonneviot, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2003**, *146*, 133.
- [4] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Current Opinion in Structural Biology* **1999**, *9*, 677.

Chapitre 2

Revue bibliographique

Table des matières

2.1 Matériaux poreux	17
2.1.1 Matériaux mésoporeux	18
2.1.1.1 Historique	18
2.1.1.2 Classement	19
2.1.1.3 Tensioactif en milieu aqueux	20
2.1.1.4 Mécanismes de formation	21
2.1.1.5 Interactions à la surface	23
2.1.1.6 Autres matériaux mésoporeux	25
2.1.1.7 Modifications texturales	26
2.1.2 Fonctionnalisation des silices mésostructurées	27
2.1.2.1 Matériaux purement inorganiques	28
2.1.2.1.1 Adsorption de métaux ou d'oxydes de métaux de transition	28
2.1.2.1.2 Incorporation de métaux ou d'oxydes métalliques par co-condensation	29
2.1.2.1.3 Matériaux mésostructurés complètement non-siliciques	29
2.1.2.2 Matériaux organo-siliciques	30
2.1.2.2.1 Matériaux composites	30
2.1.2.2.1 Matériaux hybrides	31
2.1.3 Revues des matériaux hybrides mésostructurés obtenus par post-greffage	36
2.1.3.1 Prétraitement du matériau	36
2.1.3.2 Greffage d'une fonction	38
2.1.3.3 Méthodes de greffage	39
2.1.3.3.1 Greffage direct du ligand	40
2.1.3.3.2 Greffage indirect d'un précurseur pour le ligand	41
2.1.3.4 Taux de greffage	42
2.1.3.5 Homogénéité	43
2.1.3.6 Bifonctionnalisation et isolation de sites	43
2.2 Complexes biomimétiques de cuivre et de fer	49
2.2.1 Complexes biomimétiques de cuivre	50
2.2.1.1 Métalloenzymes à base de cuivre	50
2.2.1.2 Synthèse d'analogues des enzymes à cuivre	55
2.2.1.2.1 Préférences géométriques des centres cuivres	55
2.2.1.2.2 Couple Cu/O ₂	56
2.2.1.2.2 Propriétés des ligands	58

2.2.1.2.3 Les formes des espèces Cu_2O_2	60
2.2.2 Complexes biomimétiques de fer	67
2.2.2.1 Métalloenzymes à base de fer	67
2.2.2.1.1 Catéchol dioxygénase intradiol	67
2.2.2.1.2 Catéchol dioxygénase extradiol	69
2.2.2.1.2 Arène dioxygénase	71
2.2.2.2 Synthèse d'analogues fonctionnels	72
2.3 Complexes de métaux de transition supportés dans des matériaux siliciques	75
2.3.1 Imprégnation de centres métalliques	75
2.3.1.1 Sels métalliques	75
2.3.1.2 Complexes organométalliques	76
2.3.2 Greffage de complexes biomimétiques	77
2.4 Position de l'étude	80
2.4.1 Bilan de la bibliographie	80
2.4.2 Collaborations	82
2.4.2.1 Collaboration avec le professeur Hideaki Yoshitake	82
2.4.2.2 Collaboration avec Gilles Lemercier et Pascal Perriat	82
2.4.2.3 Collaboration avec Frédéric Banse	83
2.5 Références	84

Liste des figures :

Figure 2. 1 : Structures des mésopores des matériaux M41S.....	19
Figure 2. 2 : Phases du système binaire eau-tensioactif.....	20
Figure 2. 3 : Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux	21
Figure 2. 4 : Mécanisme proposé par Davis <i>et al</i> ^[22]	22
Figure 2. 5 : Mécanisme proposé par Stucky <i>et al.</i> ^[25]	23
Figure 2. 6 : Interactions existant entre les espèces inorganiques et les tensioactifs	24
Figure 2. 7 : Greffage post synthétique de fonctions organo/métallo/siliciques.....	32
Figure 2. 8 : Méthode par co-condensation (synthèse directe)	33
Figure 2. 9 : Représentation schématique de la voie de synthèse	36
Figure 2. 10 : Schéma du greffage sélectif.....	37
Figure 2. 11 : Site d'ancrage : à gauche trialcoxysilane, à droite trialkylchlorosilane	39
Figure 2. 12 : Trialcoxysilanes fréquemment utilisés lors du post-greffage.....	39
Figure 2. 13 : Complexe bis(phenylphosphino)ferrocényldichloropalladium-propyltriethoxy- silane ^[115]	40
Figure 2. 14 : Interactions possibles des fonctions amines ^[121]	44
Figure 2. 15 : Molécules utilisées pour créer les tripodes et les dipodes ^[126]	45
Figure 2. 16 : Principe de l'isolation des sites utilisant des tripodes et dipodes ^[126]	45
Figure 2. 17 : Comparaison de deux méthodes (A et B) d'isolation de sites	46
Figure 2. 18 : Trithylimine	46
Figure 2. 19 : Principe détaillé de l'isolation de site d'après Jones <i>et al.</i> ^[121]	47
Figure 2. 20 : Validation de l'isolation des sites. ^[121]	47
Figure 2. 21 : Bilan réactionnel de la dégradation du phénol.	50
Figure 2. 22 : Métalloenzymes de cuivre qui activent O ₂ . D'après la référence ^[130]	51
Figure 2. 23 : Représentation de l'enzyme catéchol oxydase ^[131]	52
Figure 2. 24 : Comparaison de la structure des sites actifs de la CO et de la Hc ^[133]	53
Figure 2. 25 : Mécanisme réactionnel de l'activité catalytique des enzymes Ty et/ou CO proposé par Krebs <i>et al</i> ^[133]	54
Figure 2. 26 : Espèces du couple Cu/O ₂ formées par réaction de O ₂ sur le Cu(I) ^[130]	57
Figure 2. 27 : Ligands testés par le groupe de Karlin ^[154]	59
Figure 2. 28 : Structure RX de l'espèce ^T P [(tmpa) ₂ -Cu ^{II} (O ₂) ²⁺] ^[143]	61
Figure 2. 29 : Diagrammes simplifiés d'orbitales moléculaires des espèces ^T P, ^S P et O. ^[130] ..	61
Figure 2. 30 : Ligand contenant deux unités (tmpa) et un pont noté X ^[130]	62
Figure 2. 31 : Exemples de ligands donnant des complexes de type ^S P ^[130]	64

Figure 2. 32 : Structure RX du complexe O [(Me ₂ tmpa) ₂ Cu(III)O ₂] ²⁺ [130]	64
Figure 2. 33 : Comparaison des spectres UV-visible des complexes de type ^S P et O. [130]	65
Figure 2. 34 : Suivi par spectroscopie UV-visible de la titration du complexe [181]	66
Figure 2. 35 : Dégradation de composés aromatiques par des enzymes bactériennes.	67
Figure 2. 36 : Structure de l'enzyme protocatéchuate-3,4-dioxygénase (3,4-PCD) [184]	68
Figure 2. 37 : Mécanisme pour le clivage intradiol par les catéchol dioxygénases [186]	68
Figure 2. 38 : Structure de dihydroxybiphényl-1,2-dioxygénase	69
Figure 2. 39 : Mécanisme proposé pour le clivage extradiol des catéchol dioxygénases [188]	70
Figure 2. 40 : Structure cristallographique du site actif de la naphthalene-1,2-dioxygénase	71
Figure 2. 41 : Ligand TPA et ses dérivés.	72
Figure 2. 42 : Ligands utilisés par le groupe de Girerd [197]	73
Figure 2. 43 : Formule topologique de la bléomycine [185]	73
Figure 2. 44 : Structure de [Fe(III)(L ₄ ²)(ditertbutylcatechol)] ⁺ [197]	74
Figure 2. 45 : Couplage oxydant du 2-naphtol [1]	75
Figure 2. 46 : Site actif [216]	77
Figure 2. 47 : Ligand L ₁ et L ₂ greffé sur silice [217]	78
Figure 2. 48 : Similitudes entre des ligands DPA greffés et le ligand Py2-Nn	81
Figure 2. 49 : Ligands L ₄ ² et L ₄ ³ liés à la surface par une ou deux branches	82

Liste des tableaux :

Tableau 2. 1 : Taux de greffage d'un mélange de silanes ^[132]	43
Tableau 2. 2 : Données spectroscopiques des espèces Cu:O ₂ 2 :1. D'après ^[142]	58
Tableau 2. 3 : Données spectroscopiques des complexes formées à partir de L ₄ ² et L ₅ ² ^[211] ..	74
Tableau 2. 4 : Oxydation catalytique par le dioxygène du DTBC en DTBQ après 48h ^[228] ...	78

Notre objectif de thèse réside dans la synthèse de complexes biomimétiques greffés dans un matériau mésoporeux. Il est nécessaire de réaliser une revue bibliographique d'une part concernant la chimie des matériaux et d'autre part concernant la chimie biomimétique.

Dans une première partie, nous allons situer ce projet dans le cadre de la découverte et des progrès réalisés sur les voies de synthèse des matériaux mésostructurés siliciques qui seront suivis par une étude plus détaillée des systèmes proches des nôtres. Nous commencerons donc par récapituler les méthodes de préparation de tels matériaux avant d'aborder leur fonctionnalisation dans le but de créer des catalyseurs biomimétiques.

Dans une deuxième partie, ce projet sera situé par rapport aux travaux concernant les approches biomimétiques. Nous commencerons par reporter les travaux relatant l'utilisation de complexes de cuivre puis de fer dans l'élaboration de composés biomimétiques.

Dans une troisième partie, nous aborderons le greffage de complexes métalliques dans des matériaux siliciques et leur application en catalyse.

Enfin, dans une dernière partie, nous expliquerons nos différents choix de synthèses et de stratégies utilisées au cours de ce travail de thèse.

2.1 Matériaux poreux

Hasard de la nature, certaines pierres possèdent une structure poreuse. C'est en étudiant ces pierres exotiques, que le minéralogiste suédois Cronsted les baptisa en 1756 "zéolithes" signifiant: pierre qui boue^[2]. En effet, ces minéraux naturels ont la particularité de se déshydrater lorsque qu'elles sont chauffées.

Mais c'est seulement depuis les travaux de R. M. Barrer^{[3],[4]} autour des années 1940 que les chimistes ont commencé à s'intéresser aux zéolithes. Ce sont des aluminosilicates faits de tétraèdres dont les sommets sont les atomes d'oxygène et le centre un atome de silicium ou de aluminium. Les sommets sont reliés entre eux créant une maille cristalline qui forme des pores et des canaux d'un diamètre pouvant varier de 0,4 à 1,3 nm selon la structure. La distribution de taille des pores est très uniforme ce qui permet de les utiliser comme tamis moléculaire. De plus, ces aluminosilicates contiennent des sites acides qui en font des catalyseurs potentiels pour une multitude de réactions chimiques^{[5],[6]}. Une autre propriété essentielle des zéolithes est leur adaptabilité, en effet, la taille des pores peut être légèrement modifiée permettant d'adapter le tamisage aux molécules visées. Il est également possible de jouer sur la force et la densité des centres acides.

L'intérêt industriel pour les zéolithes a débuté en 1960 lorsqu'il a été montré que certains matériaux étaient actifs et sélectifs pour l'isomérisation d'hydrocarbures^[7-10]. Après quelques années de recherche, ils sont devenus les catalyseurs les plus utilisés pour les transformations d'hydrocarbures (raffinage et pétrochimie)^[11, 12].

Dès lors, le développement de matériaux poreux possédant une grande surface spécifique devient un domaine de recherche intensive notamment grâce aux potentiels de ces matériaux dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage de gaz, par exemple. De nombreux matériaux poreux voient alors le jour et sont avidement étudiés. Il devient alors nécessaire d'établir un classement entre les matériaux poreux de composition et de structure différentes. En 1972, l'union international de chimie pure et appliquée (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux^{[13],[14]}. Les matériaux sont classés suivant la taille de leur pores : ceux possédant des pores inférieurs à 2 nm sont appelés microporeux. Lorsque la taille des pores varie entre 2 et 50 nm, on parle de matériaux

mésoporeux et au delà de 50 nm, on utilise le terme de macroporosité. Néanmoins le terme de « nanoporosité » est de plus en plus usité pour décrire ces matériaux.

Avec leur taille de pores variant de 0,4 à 1,3 nm, les zéolithes sont des matériaux microporeux. Ils conviennent parfaitement à la séparation des hydrocarbures, mais lorsque l'on souhaite traiter des molécules de taille plus importante, il devient nécessaire de travailler avec des matériaux possédant des pores plus grands que ceux des zéolithes. On arrive alors dans le domaine des matériaux mésoporeux.

2.1.1 Matériaux mésoporeux

L'étude présentée dans ce manuscrit concerne la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides mésoporeux. Il nous paraît donc nécessaire de situer ce travail par rapport à la vaste recherche actuelle sur les solides mésostructurés.

Nous allons donc commencer par rappeler l'histoire de la conception de ce type de matériau, leur synthèse et la manière dont les protocoles initiaux ont été étendus. Puis nous verrons en détail comment fonctionnaliser ces matériaux constitués de silice, afin de leur conférer des propriétés catalytiques. Dans ce but, il est possible de préparer des solides purement inorganiques, ce que nous verrons brièvement avant de nous attarder plus longuement sur la fonctionnalisation organique des solides. Parmi ces matériaux organo-siliciques, nous mettrons l'accent sur ceux qui font appel à des liens covalents entre les composantes organiques/organométalliques et inorganiques.

2.1.1.1 Historique

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1971^[15]. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommée Kanémite possédant des couches de silices lamellaires^{[16],[17]}. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont ouvert un nouveau pan de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux.^{[18],[19]} Depuis, le développement de matériaux

poreux à grande surface spécifique est devenu un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci.

2.1.1.2 Classement

Beck et collaborateurs ont synthétisé une nouvelle famille d'aluminosilicate mésoporeux nommée M41S. L'emploi du procédé sol-gel permet une multiplication des synthèses. Ainsi, de légères modifications des conditions de synthèse ou des réactifs permettent de faire varier la composition chimique, le diamètre des pores compris entre 2 et 10 nm ainsi que l'organisation spatiale du matériau. Les représentants les plus connus de cette famille sont les solides siliciques MCM-41 (MCM pour « Mobil Composition of Matter »), dont les pores sont agencés de façon hexagonale 2D à l'instar des nids d'abeille (le groupe d'espace correspondant est $P6mm$), MCM-48, d'arrangement 3D cubique avec des canaux qui s'enchevêtrent (groupe d'espace est $Ia\bar{3}d$) et MCM-50, de structure dite lamellaire (groupe d'espace $P2$), elle est constituée de couches successives séparées par des agents tensioactifs agencés en lamelles, cela ressemble fortement aux membranes cellulaires ^[18-20]. La figure 2.1 schématise ces trois structures.

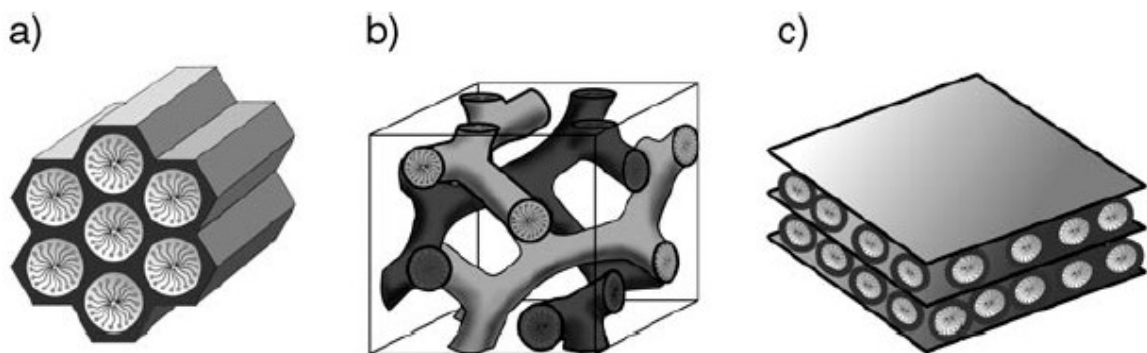


Figure 2. 1 : Structures des mésopores des matériaux M41S : a) MCM-41 (2D hexagonal, $P6mm$), b) MCM-48 (cubique, $Ia\bar{3}d$) et c) MCM-50 (lamellaire, $P2$).

Dans le cadre de cette thèse, le choix s'est fixé sur les matériaux de type MCM-41 car ils présentent d'une part des stabilités thermiques et hydrothermiques supérieures à celles de la MCM-50 mais comparables à la MCM-48. D'autre part sa structure hexagonale 2D est idéale pour pouvoir fournir des sites aisés d'accès, de plus, par rapport aux MCM-48, les MCM-41

ont été plus étudiés et leur synthèse est plus reproductible du fait d'un domaine de prédominance de la phase cristal liquide plus large.

2.1.1.3 Tensioactif en milieu aqueux

La synthèse des matériaux mésoporeux dépend de la capacité des molécules tensioactives à former des micelles en solution aqueuse. Les agents tensioactifs sont de longues chaînes carbonées possédant une tête chargée positivement associée à un contre-ion, classiquement un halogénure. A partir d'une certaine concentration en solution aqueuse, appelée concentration micellaire critique (cmc), ces molécules s'organisent en formant des structures supramoléculaires par auto-assemblage (figure 2.2). Cette conformation correspond à un minimum d'énergie. On peut définir deux concentrations micellaires critiques :

- Concentration micellaire critique $cmc1$ qui correspond à la concentration à laquelle se forment des micelles sphériques ou cylindriques.
- Concentration micellaire critique $cmc2$ qui correspond à la concentration à laquelle les micelles sphériques se réorganisent en amas de micelles, nommés cristaux liquides.

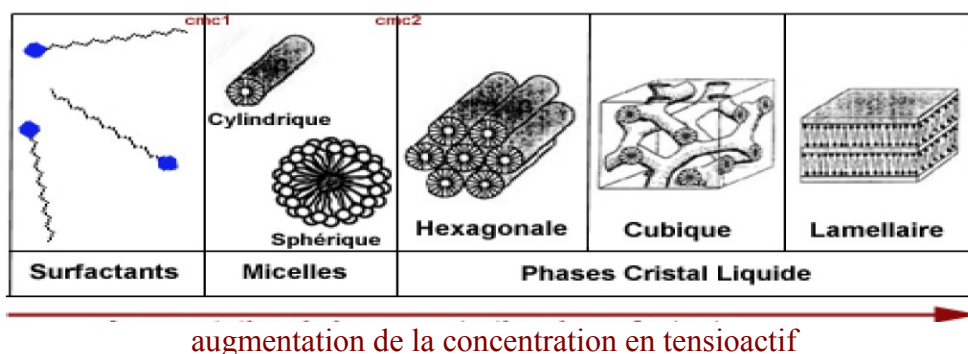


Figure 2. 2 : Phases du système binaire eau-tensioactif.

Ces cmc dépendent de plusieurs facteurs, notamment, la nature de l'agent tensioactif et de la température^[21]. La formation des micelles est déterminée par l'équilibre entre quatre forces :

- les interactions entre les chaînes carbonées et les molécules d'eau.
- les interactions entre les chaînes carbonées.
- la répulsion coulombienne entre les têtes du tensioactif chargées positivement.
- la solvation (principalement celle des têtes polaires et des contre-ions).

2.1.1.4 Mécanismes de formation

Beaucoup de groupes ont discuté des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse de ces matériaux mésoporeux. Tout d'abord, les chercheurs de Mobil corporation ont proposé deux voies de formation^{[18],[19]}. Dans la première voie, les concentrations en agent tensioactif sont telles que la cmc2 est atteinte et que de « vrais » cristaux liquides se forment même en absence de précurseur inorganique. Ensuite, les anions silicates ou aluminates (en milieu basique alcalin) interagissent avec les têtes cationiques des agents tensioactifs et s'organisent autour des cristaux liquides formant un polymère inorganique par condensation.

Cependant, des tamis siliciques mésoporeux ont pu être synthétisés avec une concentration en agent tensioactif bien en dessous de la cmc2. Cette contradiction est à l'origine de la deuxième voie de formation proposée par l'équipe de Beck, dans laquelle, la phase cristaux liquide hexagonal, cubique ou lamellaire se développe par un effet d'auto-assemblage coopératif entre les molécules de tensioactif et les précurseurs inorganiques déjà ajoutés^[19].

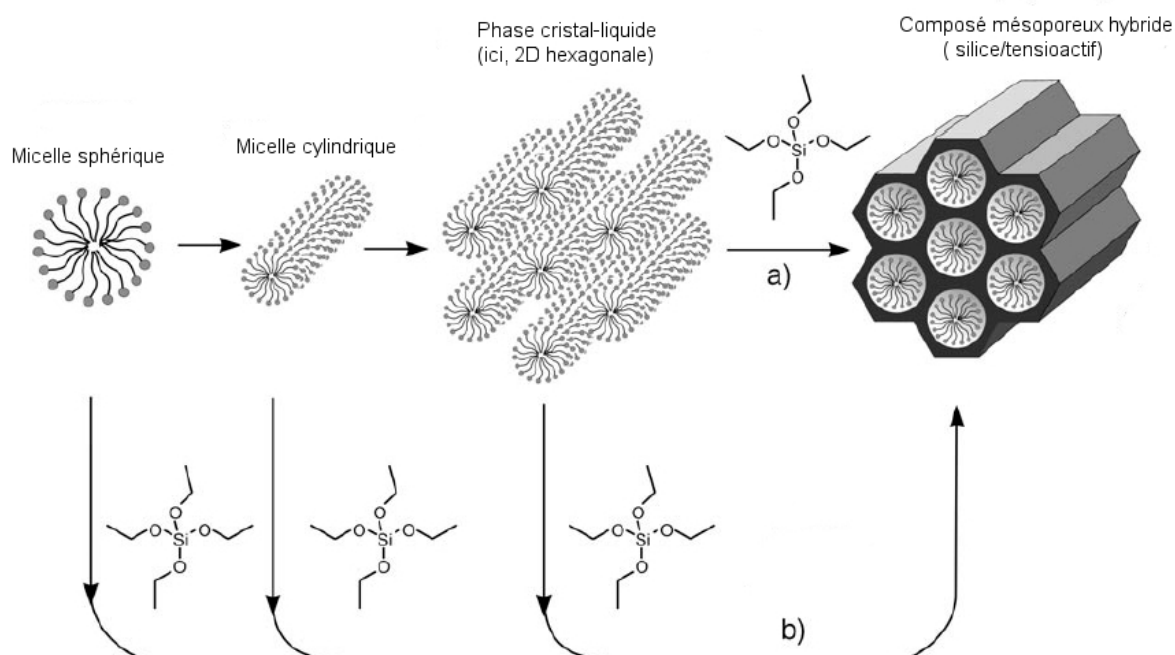


Figure 2. 3 : Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux : a) mécanisme phase cristal liquide, b) mécanisme coopératif. Extrait de Fröba *et al*^[22].

Un autre mécanisme a été imaginé par Davis *et al* [23-25], dans lequel il suggère que des micelles cylindriques se forment dans un premier temps puis interagissent avec des oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelques couches de silicate autour des micelles. Sous l'effet de la température, ces micelles se rapprochent, leurs silicates se condensent aboutissant à la formation progressive d'une structure en cristal liquide, hexagonale par exemple.

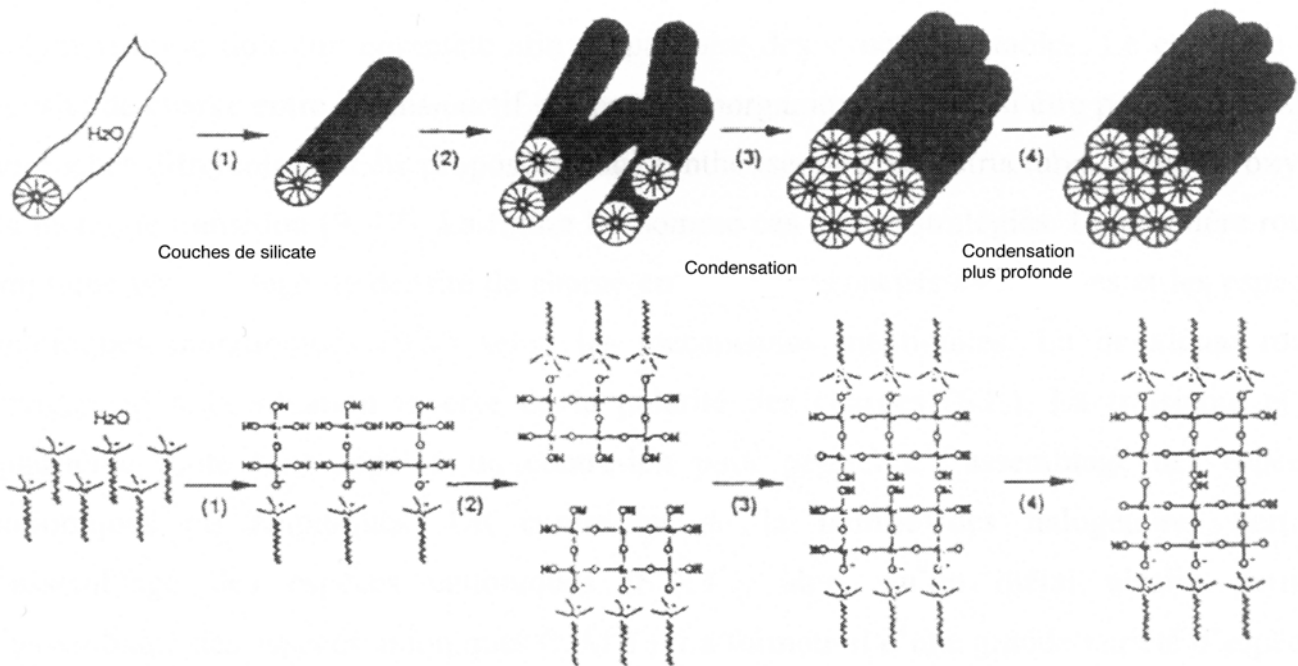


Figure 2. 4 : Mécanisme proposé par Davis *et al* [23].

Enfin, Stucky *et al* [26] ont proposé un mécanisme plus élaboré dans lequel apparaît une transformation progressive d'une phase lamellaire en phase hexagonale, à l'instar de la transformation de la Kanémite en matériau mésoporeux.

Lors de cette transformation, trois processus sont mis en jeu :

- multiples liens entre les oligomères de silicate et les têtes cationiques des agents tensioactifs
- polymérisation préférentielle à l'interface silicate/tensioactif
- similarité des densités de charge du tensioactif et des silicates

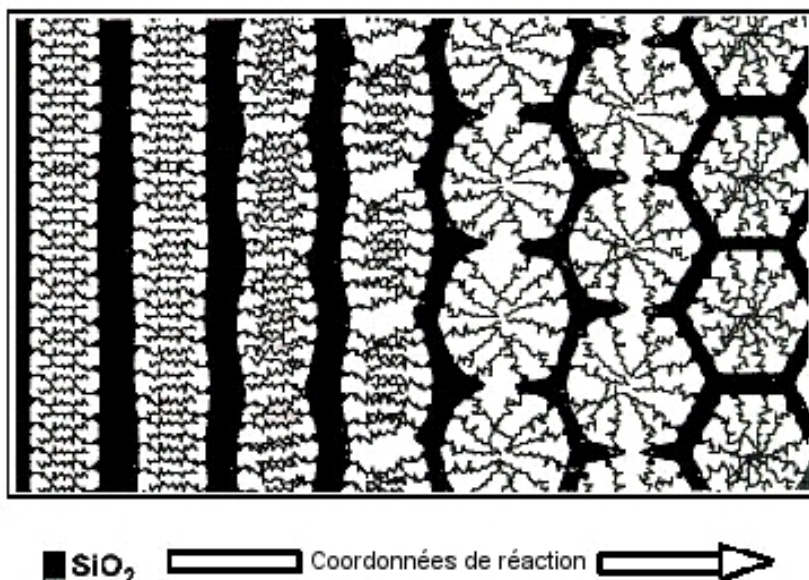


Figure 2. 5 : Mécanisme proposé par Stucky *et al.*^[26]

Une revue par Ying *et al* recense les différents mécanismes proposés jusqu'en 1999 ^[27]. Le mécanisme de formation des MCM-41 a été étudié plus récemment en utilisant des sondes *in situ* soit par RPE (groupe de Zhang ^[28-32]) soit par fluorométrie par Frascch et collaborateurs ^[33]. Le mécanisme proposé par ces derniers se décompose de la façon suivante. Initialement, il y a formation des micelles cationiques en interaction avec leur contre ions généralement bromure. Après ajout de la silice basique, il y a quelques échanges des contre ions avec des ions hydroxydes ou des silicates. Il se forme des petits polymères de silice en interactions avec des agents tensioactifs libres. Ces polymères grandissent pouvant alors interagir avec plus de molécules tensioactives de manière coopérative. Au fur et à mesure que les micelles augmentent, les polymères forment des agrégats et lorsque le système atteint une taille suffisante et devient globalement neutre alors il précipite^[33], ^[34].

2.1.1.5 Interactions à la surface

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le gabarit et le précurseur silicique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases. La figure 2.6 illustre les différentes interactions qui peuvent exister entre les composants inorganiques et les têtes des tensioactifs.

Le groupe de Stucky a proposé le classement suivant ^[21, 35-37] : lorsque la réaction se déroule en milieu basique, où les précurseurs de silice sont anioniques et que l'agent structurant est un cation ammonium quaternaire, l'interaction se modélise en $\text{S}^+\Gamma^-$ (S désigne l'agent structurant

et I le polymère inorganique). Lorsqu'elle se déroule en milieu acide, c'est-à-dire en dessous du point isoélectrique des silanols Si-OH, soit $\text{pH} \approx 2$, ceux-ci sont chargés positivement. Il est donc nécessaire d'utiliser un anion médiateur X^- (typiquement un halogénure), l'interaction se définit donc en $S^+X^-I^+$. Quand les tensioactifs employés sont chargés négativement (tensioactifs phosphates d'alkyle par exemple), il est possible de travailler en milieu basique, mais un contre-ion M^+ doit intervenir pour assurer l'interaction (voie $S^-M^+I^-$). En milieu acide par contre, aucun ion médiateur n'est nécessaire (voie S^-I^+).

Nous venons de décrire des interactions de type électrostatiques. Cependant, il est aussi possible de créer des interactions via des liaisons hydrogène. C'est le cas quand des tensioactifs non ioniques sont utilisés (S^0 : amine à longue chaîne ou N^0 : polyéthylène glycol) et que les précurseurs sont non chargés (voie S^0I^0 et N^0I^0) ou que des paires d'ions sont présentes (voie $S^0(XI)^0$).

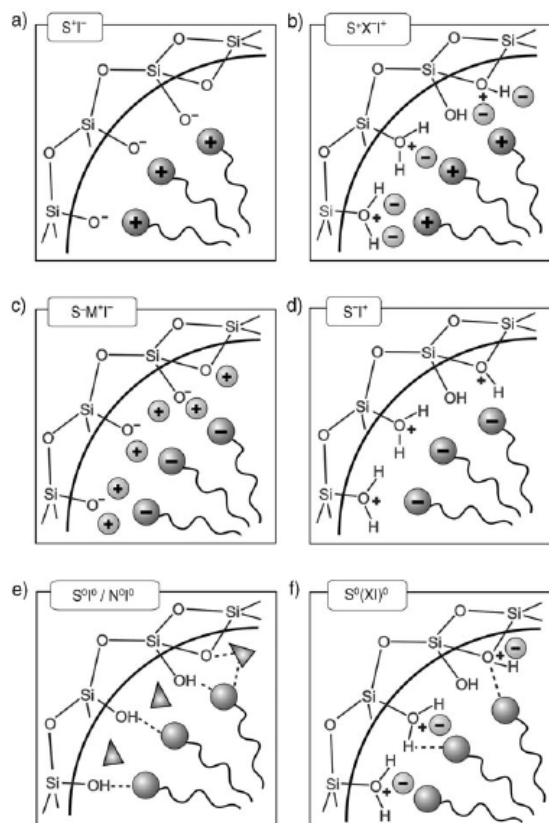


Figure 2. 6 : Interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre. Interactions électrostatiques : S^+I^+ , $S^+X^-I^+$, $S^-M^+I^-$, S^-I^+ ; ou par liaison hydrogène : S^0I^0/N^0I^0 , $S^0(XI)^0$. (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques) ^[22].

La grande versatilité des méthodes de synthèse basées sur les interactions que nous venons de décrire a permis de conduire à la formation de nouvelles familles de structures, dont nous allons citer quelques exemples dans le paragraphe qui suit.

2.1.1.6 Autres matériaux mésoporeux

La découverte des matériaux de la famille M41S a donc constitué le point de lancement de nombreuses études sur la synthèse de matériaux mésostructurés étendant le concept de gabarit supramoléculaire. Un grand nombre de facteurs peuvent influencer sur la structure du matériau finalement obtenu. Une série de revues couvre l'ensemble des méthodes de synthèse de matériaux mésoporeux, qu'ils soient purement siliciques ou à base d'autres oxydes métalliques, avec leurs applications ^[38-45].

Par exemple, Tanev *et al* a développé deux classes de matériaux basés sur des interactions non ioniques (interaction S^0I^0). Ils ont utilisé des tensioactifs neutres tels que des amines primaires pour préparer la classe des silices HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) ^[46] et des polyéthylènes glycol pour obtenir la classe MSU (Michigan State University) ^[46]. Le système poreux de ces derniers se caractérise par un arrangement d'apparence de trous de vers plutôt que par un ordre à longue distance hexagonal comme c'est le cas pour le matériau MCM-41 ^[47, 48]. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des familles HMS et MSU sont comparables aux MCM-41 ou MCM-48, mais leur distribution de taille de pores est plus large. Puisque l'interaction entre le réseau inorganique et les tensioactifs structurants est basée sur des liaisons hydrogène, l'extraction de ces derniers est aisée, ce qui offre des avantages du point de vue écologique et économique. En effet, 90% des molécules peuvent être récupérées par simple lavage à l'éthanol ^[46] ou à l'eau acidifiée ^[49].

L'utilisation de polymères à base de glycols a été particulièrement étudié par Stucky et ses collaborateurs, et plus particulièrement les co-polymères à trois blocs constitués d'un assemblage d'unités de polyéthylène glycol – polypropylène glycol – polyéthylène glycol tels que les Pluronic® commerciaux. Ces tensioactifs sont en effet capables de former des structures de type cristal liquide, et ils sont utilisés pour produire des matériaux mésoporeux à larges pores en milieu fortement acide ^[50-53]. Les unités éthylène glycol interagissent avec la silice cationique pour former l'assemblage mésostructuré (interaction $S^0(XI)^0$), bien que le détail du mécanisme ne soit pas aussi clair que pour les matériaux MCM-41 ^[54].

L'exemple le plus connu est celui du matériau SBA-15 (Santa Barbara numéro 15), dont l'arrangement des pores est 2D hexagonal ($P6mm$) et qui possède des murs poreux épais

(entre 3 et 7 nm) et des tailles de pores ajustables de 4 à 15 nm environ. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale. La taille des pores dépend des conditions de synthèse, et elle est facilement contrôlée par la durée de vieillissement du gel de synthèse ^[51, 55].

Le groupe de Che et Tatsumi a mis au point récemment une nouvelle voie de synthèse de silices mésoporeuses utilisant des tensioactifs anioniques (interaction ST^+) et les ont baptisés AMS-n (Anionic surfactant templated Mesoporous Silica) ^[56, 57]. Ici l'agent structurant (acide carboxylique organique) chargé négativement interagit avec la tête cationique des molécules de 3-animopropyl-triméthoxysilane présentes dans le gel de synthèse. Ces dernières sont utilisées comme précurseurs de silice avec le tétraéthoxysilane (TEOS).

2.1.1.7 Modifications texturales

L'une des caractéristiques les plus intéressantes des matériaux mésostructurés est la multitude des possibilités de modification. Celles leur donnant des propriétés catalytiques seront détaillées dans une partie ultérieure, nous allons ici discuter de quelques modifications concernant les propriétés texturales.

Une utilisation pratique ou commerciale des tamis moléculaires mésoporeux leur impose de remplir des critères de stabilité de structure. Les murs poreux sont en effet amorphes et ne peuvent offrir une stabilité a priori aussi élevée que celle des structures zéolithiques.

Les stabilités thermiques, hydrothermales et mécaniques ont été scrupuleusement étudiées pour plusieurs silices mésoporeuses telles que les MCM-41, MCM-48 et HMS ^[58] ainsi que SBA-15 ^[59-61]. Il en résulte que la stabilité thermique dépend grandement de l'épaisseur des murs et du précurseur de silice utilisé dans le gel de synthèse. La stabilité hydrothermale est elle aussi influencée par l'épaisseur des murs, mais aussi par le degré de condensation de la silice. Enfin, la stabilité mécanique ne varie que peu en fonction des conditions synthétiques. Puisque la stabilité hydrothermale est essentielle à la plupart des applications catalytiques, plusieurs approches ont été développées pour l'améliorer ^[54]. Les stratégies étudiées comptent entre autres l'addition de sels pendant la synthèse ^[62], l'utilisation pour le tensioactif d'un contre ion organique à la place de l'halogénure ^[63, 64], la modification de la surface par silylation pour en augmenter l'hydrophobicité ^[65], ou bien la modification par ajout de composés inorganiques qui ont pour effet de stabiliser chimiquement la surface ^[66]. La plus utilisée est la passivation de la surface par silylation des silanols dont le nombre, lié au degré de condensation, a une influence directe sur la stabilité structurale ^[60, 61].

Les propriétés hydrophobes ou hydrophiles des surfaces catalytiques sont également des paramètres structuraux importants dans le design de catalyseurs solides, en particulier pour les matériaux mésoporeux. Il y a plusieurs exemples illustrant la nécessité de finement contrôler la polarité de la surface, le plus spectaculaire d'entre eux étant celui de l'époxydation d'alcènes catalysée par des matériaux contenant du titane. Ici, les titanosilicates mésostructurés silylés sont hydrophobes et lorsqu'un peroxyde organique est utilisé comme l'oxydant, l'activité constatée est beaucoup plus élevée [67-69].

Enfin, la large taille des pores des matériaux mésoporeux permet évidemment une diffusion facile de substrats encombrants qui ne rentraient pas dans les canaux des zéolites. Néanmoins nous pouvons nous attendre à ce que la taille et la morphologie des particules catalytiques ait un effet sur le transfert de masse des molécules. Parmi d'autres, Wong *et al* [70] a étudié l'effet de la morphologie des matériaux MCM-41 sur les performances catalytiques, en faisant varier les conditions de synthèse de manière à obtenir des MCM-41 particulaires ou tubulaires supportant des particules de métaux de transition [71],[72]. D'autres travaux ont permis d'obtenir des films, des fibres, des sphères ou des monolithes [54]. Dans tous les cas, il semblerait que les différences d'activité catalytique observées ne soient pas vraiment prononcées d'une morphologie à l'autre. La mise en forme est donc utile essentiellement lorsque des applications spécifiques sont en jeu. C'est pourquoi, bien qu'une part importante de la littérature sur les matériaux mésoporeux traite du contrôle de la morphologie, nous n'aborderons pas, dans ce manuscrit, le problème du contrôle de la morphologie.

2.1.2 Fonctionnalisation des silices mésostructurées

La silice, faiblement acide, n'est que très rarement utilisée en tant que telle pour la création de catalyseurs. Il est donc nécessaire d'ajouter des fonctions catalytiques et cela peut se faire selon deux concepts différents. Soit *via* le recouvrement de la surface interne des pores par les fonctions, soit par leur incorporation à même les murs de silice.

La première méthodologie fait usage des silanols présents à la surface de la silice, puisque ce sont les sites d'ancrage des futurs sites actifs ou des agents de couplage de silanes. Il est à noter que la densité de silanols à la surface des matériaux de la famille M41S est moindre que pour une silice hydroxylée classique [73]. En effet, cette dernière présente typiquement une densité de 4 à 6 Si-OH.nm⁻², et plusieurs travaux ont estimé que la densité pour les MCM-41 et MCM-48 se situe plutôt entre 2 et 3 Si-OH.nm⁻² [74, 75]. Ces données permettent de voir que

les groupements silanols ne sont donc pas forcément distribués de manière homogène sur la surface et qu'il peut exister des zones où un greffage serait rendu difficile par une densité trop faible de silanols ^[59].

Dans cette section, nous allons donc voir comment les matériaux mésostructurés, dans leur grande majorité basés sur la silice, peuvent être fonctionnalisés pour créer des catalyseurs. Plusieurs voies sont décrites, nous allons les séparer en deux grandes catégories. La première concerne les méthodes produisant des matériaux purement inorganiques, comme l'adsorption de métaux de transition, la co-condensation avec des précurseurs de métaux, ainsi que les oxydes de métaux mésostructurés. Nous les passerons brièvement en revue. La deuxième concerne les méthodes produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organiques, elles-mêmes divisées en méthodes donnant des matériaux 'composites' et matériaux 'hybrides'. Nous distinguons en effet ces deux catégories, selon que les liens entre les parties organiques et inorganiques sont de nature strictement covalente (hybride) ou non (composite) ^[76]. Les interactions pour ces derniers peuvent donc être des liaisons hydrogène, de Van der Waals, des interactions π ou encore électrostatiques. Les solides dont l'agent structurant se trouve encore à l'intérieur des pores sont un exemple typique de matériau composite.

Pour créer des catalyseurs composites, les matériaux peuvent par exemple être constitués de complexes qui sont inclus dans les pores. Quant aux matériaux strictement hybrides qui nous intéressent plus particulièrement, nous les distinguerons selon leur méthode de synthèse. Nous verrons rapidement la méthode dite de « co-condensation » ou « synthèse directe » dans laquelle différents précurseurs de silice sont associés dès le départ. Classiquement $R_nSi(OR)_{3-n}$ ou $(RO)_3Si-Z-Si(OR)_3$ est mélangé à $Si(OR)_4$ (avec Z = fonction organique ou organométallique et $R = Et$ ou Me). L'autre méthode que nous étudierons plus précisément consiste à un greffage post-synthétique d'un organosilane sur une silice mésoporeuse (typiquement $R_nSi(OR)_{3-n}$ avec les silanols de surface $\equiv Si-OH$).

2.1.2.1 Matériaux purement inorganiques

2.1.2.1.1 Adsorption de métaux ou d'oxydes de métaux de transition.

Cette méthode consiste à immobiliser des atomes métalliques à la surface d'une silice mésoporeuse préformée, par exemple en imprégnant celle-ci avec une solution contenant un sel métallique. Il n'y a cependant que quelques exemples d'utilisation de ce type de matériau en catalyse, essentiellement en phase gazeuse, puisque la faiblesse des liaisons avec le support

empêche leur usage en phase liquide. Citons l'exemple de ZrO_2 supporté sur une silice SBA-15, dont l'activité catalytique a été évaluée *via* la réaction de synthèse de l'éther méthyl-*t*-butyle par condensation et de celle de la déshydratation de l'isopropanol, et comparée à celle de la zircone massique [77]. Les résultats montrent une meilleure activité pour le catalyseur à base d'oxyde supporté.

2.1.2.1.2 Incorporation de métaux ou d'oxydes métalliques par co-condensation

Cette méthodologie, contrairement à la précédente, permet d'obtenir des hétéroatomes hautement dispersés à l'intérieur même du réseau de silice. De nombreux éléments ont été étudiés, tels que le bore, le fer, le gallium, le titane, le vanadium ou l'étain, mais l'aluminium reste le plus documenté. L'incorporation de celui-ci est particulièrement intéressant puisqu'on s'attend à former ainsi des sites acides de Brønsted, à l'instar de la chimie des zéolites [18]. De tels matériaux sont obtenus par synthèse directe, c'est-à-dire que le gel de synthèse contient à la fois les précurseurs de l'élément et de la silice. Dans le cas de l'aluminium, un mélange d'aluminium tétraédrique (incorporé) et octaédrique (alumine à la surface) est souvent obtenu [78, 79]. En changeant la source utilisée, il est possible de n'obtenir que des sites tétraédriques incorporés, bien qu'une étude ait montré que cette approche ne garantisse pas que l'élément ne puisse plus migrer en dehors par la suite [78].

L'incorporation du titane est également très étudiée puisque celui-ci permet de générer des sites oxydoréducteurs [80]. La plupart des protocoles utilisent l'éthoxyde ou l'isopropoxyde de titane comme source dans les gels de synthèse [80, 81]. Cela permet l'incorporation aisée malgré la différence de vitesse d'hydrolyse entre les précurseurs de titane et de silice. Lors des réactions d'oxydation catalysées par ces matériaux, l'un des problèmes majeurs est la lixiviation du titane puisque les peroxydes utilisés comme oxydants possèdent des propriétés complexantes et solvolytiques fortes [82]. L'utilisation de peroxydes organiques permet de réduire le phénomène, surtout si les surfaces ont été préalablement rendues hydrophobes. Les titano-silicates mésoporeux étendent donc aux molécules encombrantes les propriétés des zéolites [83].

2.1.2.1.3 Matériaux mésostructurés complètement non-siliciques.

La découverte de la possibilité d'utiliser les tensioactifs micellaires pour structurer d'autres oxydes que la silice ouvre la voie à nombre d'applications potentiellement très intéressantes [21, 43, 84, 85]. Ceux-ci peuvent servir de catalyseurs ou bien de supports catalytiques ou d'hôtes pour des nanocomposites [86]. Toutefois, leur stabilité thermique est le plus souvent plus faible

que pour la silice. Les raisons en sont une condensation incomplète du réseau inorganique, des changements de valence et de coordination lors de la calcination, une épaisseur insuffisante des murs et des cristallisations partielles à l'intérieur de ces mêmes murs. En dépit de ces inconvénients, ces matériaux ont suscité beaucoup d'intérêt. Leur application en catalyse semble prometteuse, mais leur commercialisation pourrait être fortement empêchée par le prix des matières premières, autrement plus chères que la silice [87].

2.1.2.2 Matériaux organo-siliciques

Les espèces catalytiques moléculaires offrent fréquemment de meilleures performances catalytiques – activité et sélectivité – que les solides que nous venons de décrire, surtout en synthèse organique fine de produits pharmaceutiques ou agrochimiques. En même temps, les matériaux solides sont beaucoup plus faciles à manipuler, à récupérer et à recycler. L'immobilisation d'espèces moléculaires sur des supports solides constitue donc une classe de catalyseurs extrêmement intéressante. La silice mésoporeuse a fréquemment servi de support du fait des grandes surfaces spécifiques. L'immobilisation provoque cependant très souvent une diminution de l'activité catalytique, même si dans certains cas, au contraire, les performances ont été améliorées. Par exemple des complexes cationiques à base de bipyridine et de manganèse sur gel de silice ou zéolite se sont révélés plus actifs que leurs contreparties homogènes [88, 89].

La méthode la plus couramment employée pour ancrer des complexes métalliques est de créer une interaction avec les silanols en surface. Il faut donc garder en tête le fait que la densité de ces derniers est plus faible sur les solides mésoporeux que sur d'autres silices. Pour contourner le problème, il peut être judicieux de modifier la surface afin d'ancrer plus facilement le complexe. Les différentes approches font déjà l'objet de revues détaillées [42, 90-92].

Nous allons ici distinguer deux méthodes d'ancrage. Toutes celles qui ne mettent pas en jeu un lien strictement covalent entre le(s) complexe(s) seront dénommées matériaux composites organiques – inorganiques. Celles créant un lien covalent (greffage post-synthétique, co-condensation et matériaux organosiliciques) constituent les matériaux hybrides [22, 76].

2.1.2.2.1 Matériaux composites

Nous ne parlerons que des matériaux mésoporeux fonctionnalisés avec des complexes métalliques. Celui-ci peut simplement être adsorbé à la surface.

C'est le cas par exemple du complexe de manganèse $\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_2$, immobilisé dans un matériau aluminosilicate type Al-MCM-41, dérivé de la MCM-41 classique. Il présente de meilleurs résultats dans l'oxydation du styrène que le catalyseur correspondant en phase homogène^[93]. Ceci est expliqué par l'isolation des centres catalytiques dans le matériau qui entrave la dimérisation présente en phase homogène.

Une autre possibilité est l'encapsulation. Le concept d'encapsulation dans des systèmes sol-gel a été étendu pour immobiliser des catalyseurs homogènes ou des enzymes. Par exemple, la trypsine, un cytochrome C^[94] et une catalase^[95] ont été encapsulés dans des structures MCM-41. Les meilleurs résultats ont néanmoins été rapportés pour des SBA-15 préalablement fonctionnalisées avec des groupements thiol (liaisons hydrogènes), ce qui a permis de minimiser grandement le relargage de l'enzyme^[96].

C'est justement ce dernier phénomène qui est l'inconvénient majeur de cette méthode de simple imprégnation du solide mésoporeux avec les complexes. Il convient donc de créer des liens plus forts avec la surface.

2.1.2.2.1 Matériaux hybrides

2.1.2.2.1.1 Greffage post synthèse

Ce processus implique la réaction de groupements organosilanes de type $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ avec les silanols à la surface des murs. Il est également possible d'utiliser des chlorosilanes $\text{Cl}_{4-n}\text{SiR}_n$ ou des silazanes $\text{H}_n\text{N}(\text{SiR}_3)_{3-n}$. En principe, ce type de fonctionnalisation peut se faire avec une grande variété de groupements R (figure 2.7). Dans les conditions réactionnelles généralement employées, cette méthode présente l'avantage de garder intact la mésostructuration du matériau de départ. Elle s'accompagne d'une diminution du volume poreux puisque les groupements R occupent une partie de l'espace. Le désavantage de cette approche réside dans la possibilité que l'organosilane réagisse préférentiellement à l'entrée des pores, ralentissant la diffusion des autres molécules vers le milieu. Ceci peut entraîner une distribution inhomogène des fonctions et dans les cas extrêmes où la fonction est très encombrante, à un blocage des pores.

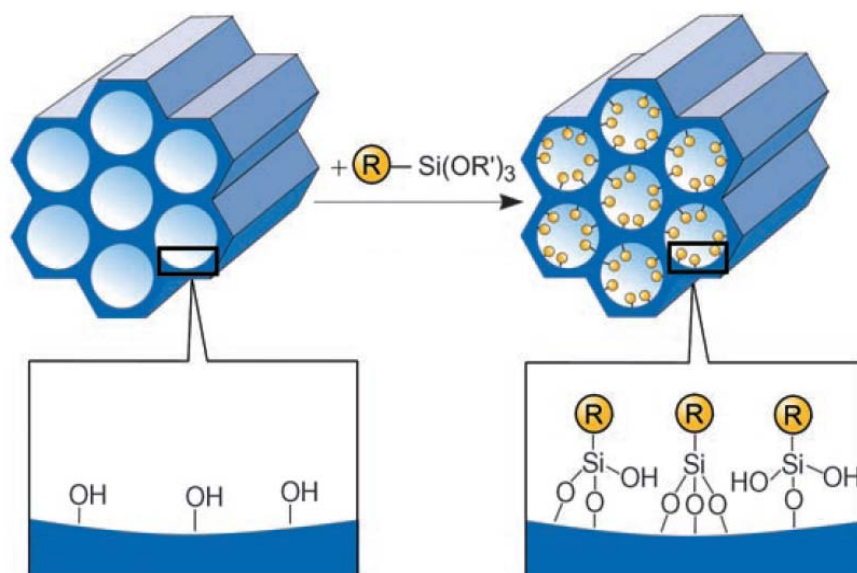


Figure 2. 7 : Greffage post synthétique de fonctions organo/métallo/siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement $(R'O)_3SiR$ (R et R', fonctions organiques). D'après la référence ^[22].

Cette méthode est de loin la plus documentée. Il est en effet possible de greffer ainsi toutes sortes de groupements. Les revues de Tagushi *et al* ^[54], de DeVos *et al* ^[91] ou de Wight *et al* ^[97] en mentionnent un grand nombre. En général, il est question de petites molécules contenant des fonctions R simples comme une courte chaîne alkyle terminée par des groupements halogénés, thiols, acide carboxylique, amines, vinyle, etc. et elles sont souvent disponibles commercialement. Ces molécules simples peuvent aussi jouer le rôle de précurseur réactionnel. Leur greffage permet alors de créer une première modification de la surface, ce qui constitue un point de départ pour l'introduction de fonctions plus élaborées. C'est la méthode de greffage que nous avons sélectionnée dans ce travail de thèse. C'est pourquoi une étude bibliographique plus poussée sur le greffage post-synthétique de fonctions sera présentée dans la partie 2.1.3

2.1.2.2.1.2 Co-condensation ou synthèse directe

Une alternative à la méthode de greffage post-synthétique est la préparation de phases organosiliciques par co-condensation. Dans cette méthode, des molécules précurseurs de silice pure, généralement tétraalcoxysilanes ($\text{Si}(\text{OR}')_4$ avec $\text{R}' = \text{Me}$ ou Et), sont co-condensées avec des trialkoxy-organosilanes $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ en présence d'agents structurants. Le matériau qui en résulte contient des groupements organiques ancrés de manière covalente aux murs ^[54]. En utilisant les agents connus pour structurer les matériaux purement siliciques (MCM ou SBA), les fonctions organiques se projettent à l'intérieur des pores. La figure 2.8 illustre schématiquement la méthode de synthèse.

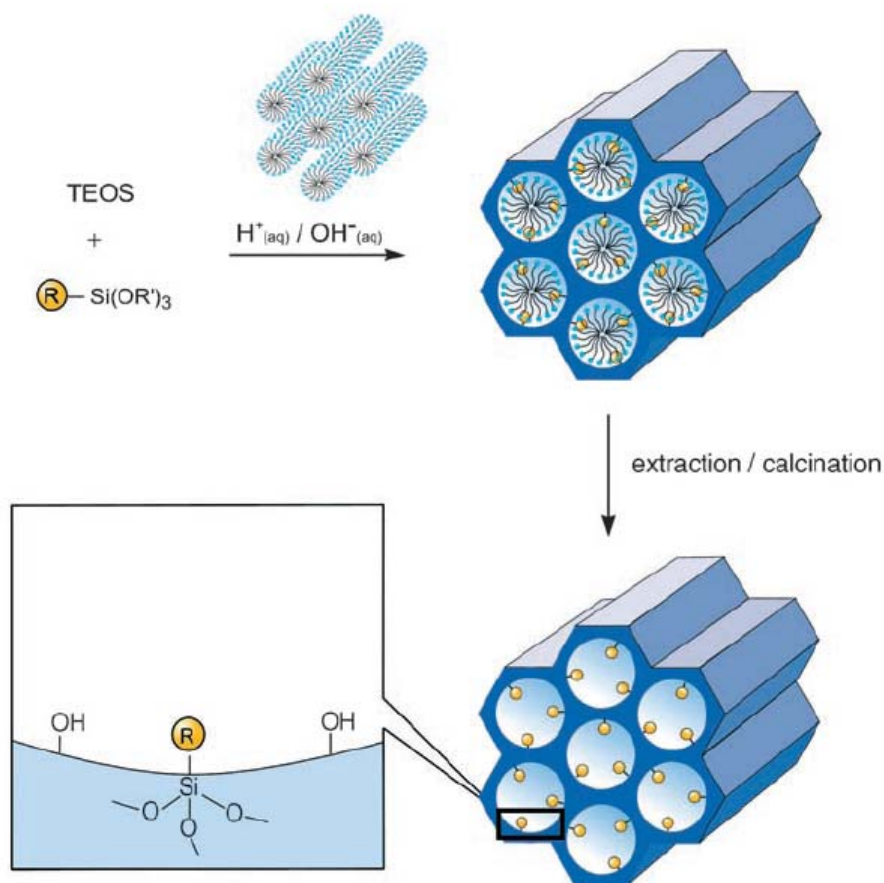


Figure 2. 8 : Méthode par co-condensation (synthèse directe) de fonctionnalisation organique ou organométallique des silices mésoporeuses (R = groupe fonctionnel). D'après la référence [22]

Puisque ici les fonctions R sont des composantes directes du réseau silicique, le blocage des pores par des groupements encombrants devrait beaucoup moins être un problème. De plus, ceux-ci sont à priori répartis de manière plus homogène sur toute la surface interne, comparé à la méthode de greffage post synthétique. Cependant, la synthèse directe présente quelques désavantages. La mésostructuration et plus particulièrement l'ordre à longue distance est moins bien définie lorsque l'on augmente la concentration en précurseurs organosiliciques, et peut conduire à des matériaux totalement désordonnés. De ce fait, une limite supérieure de 40% molaire environ est généralement constatée. De plus, la proportion de fonctions effectivement incorporées dans le réseau silicique est fréquemment plus faible que celle attendue lors du mélange des réactifs. Ces observations peuvent trouver une explication dans le fait qu'à haute concentration en précurseurs organosiliciques, l'homocondensation est favorisée au détriment des réactions de réticulation avec les précurseurs de silice pure. Cette homocondensation intervient à d'autant plus faible concentration que la différence de vitesse d'hydrolyse et de condensation entre précurseurs de nature différente est grande. Ceci est un problème récurrent dans ce type de synthèse et c'est la raison pour laquelle une distribution parfaitement homogène ne peut être garantie. Une concentration trop élevée a aussi un effet négatif sur les propriétés de porosité du matériau final (diamètre, volume poreux et surface spécifique plus faibles). Enfin, des précautions particulières doivent bien entendu être prises pour retirer l'agent structurant. La présence de fonctions thermiquement sensibles interdit la calcination et des méthodes extractives sont généralement utilisées.

Les travaux initiateurs de cette méthodologie [23, 98, 99] ont permis à un grand nombre de matériaux diversement fonctionnalisés de voir le jour. Les fonctions organiques incorporées comptent entre autres des groupements alkyle [100], thiol [100], amine [101, 102], nitrile/isocyanate [98, 103], vinyle [101, 103], aromatique [23, 101, 103], alcoxy [101] ou organophosphine [103, 104]. Les matériaux ainsi modifiés présentent des propriétés intéressantes en catalyse acide/base et en adsorption. Ils peuvent également servir de structures de base pour ancrer ultérieurement des fonctions plus élaborées [97].

Les fonctions amines ainsi co-condensées ont fait l'objet de travaux dans des réactions catalysées par des bases faibles, comme par exemple les condensations de Knoevenagel d'aldéhydes ou de cétones sur le cyanoacétate d'éthyle [105, 106]. Comparé aux mêmes matériaux obtenus par greffage post synthétique, les nouveaux solides hybrides ont une teneur plus élevée en fonctions amines et leurs performances catalytiques sont meilleures.

La fonctionnalisation par synthèse directe peut tout aussi bien servir à ancrer des groupements plus encombrants. A partir d'un matériau obtenu en condensant une fonction 3-chloropropylsilane, il a été possible de substituer le chlore pour ancrer des molécules chélatantes de type cyclame (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) afin de complexer du cuivre ou du cobalt ^[107]. La co-condensation directe d'un ligand chiral (3-triméthoxysilylpropyl)[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]acétamide a aussi été rapportée ^[108]. Ce matériau a permis la complexation d'un oxyde de molybdène MoO(O₂)₂ conduisant à un catalyseur actif dans l'époxydation du cyclooctène par le *t*BuOOH.

2.1.2.2.1.3 Organosilicates mésoporeux périodiques

La synthèse de matériaux hybrides organique – inorganiques par hydrolyse et condensation de précurseurs de type (EtO)₃Si–R–Si(OEt)₃ (silsesquioxanes) est connue en chimie des sol-gels ^[109, 110]. Les unités organiques sont incorporées à même le réseau tridimensionnel silicique au travers de deux liaisons covalentes (condition nécessaire mais pas suffisante) et sont de ce fait distribuées de manière très homogène au sein des matériaux. Ceux-ci sont obtenus sous la forme d'aérogels ou de xérogels et peuvent avoir des surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à 1800 m²/g) et une grande stabilité thermique, mais le système poreux est très désordonné et la distribution de taille est très large ^[22].

L'extension du concept d'agent structurant à la synthèse de matériaux à partir de précurseurs silsesquioxanes donne lieu à la création d'une nouvelle classe de matériaux hybrides mésostructurés où les fonctions organiques font partie intégrante du mur poreux (figure 2.9). Ils sont dénommés organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS pour Periodic Mesoporous OrganoSilicas). Les premiers travaux sur ce type de solides ont été rapportés en 1999 par trois groupes travaillant indépendamment les uns des autres ^[17, 111, 112].

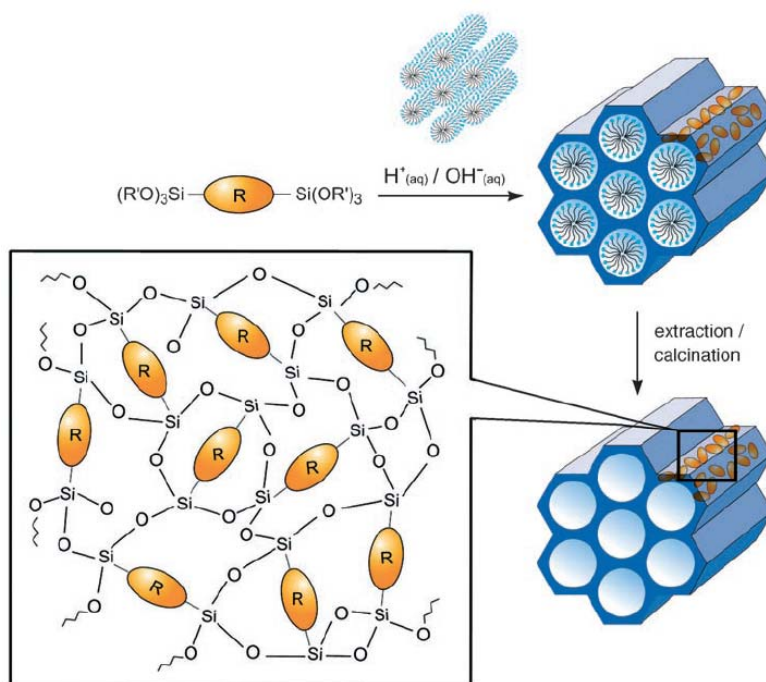


Figure 2. 9 : Représentation schématique de la voie de synthèse pour l'obtention d'organosilicates mésoporeux périodiques (R = pont organique). D'après la référence [22].

A l'heure actuelle, la recherche sur cette classe de matériaux est très active car les applications techniques attendues sont nombreuses (adsorption, chromatographie, nanoélectronique parmi d'autres).

2.1.3 Revues des matériaux hybrides mésostructurés obtenus par post-greffage

Dans cette partie, nous allons discuter du greffage de fonctions après la synthèse du matériau par autoclave. Nous étudierons dans un premier temps les méthodes et le taux de greffage puis dans un deuxième temps les techniques de bifonctionnalisation.

2.1.3.1 Prétraitement du matériau

Après la synthèse d'un matériau mésoporeux silicique type MCM-41 ou LUS (figure 2.3), les pores du matériau obtenu sont remplis de molécules (cations) de tensioactifs hexadécyltriméthylammonium. Généralement pour greffer des fonctions à la surface des pores, les agents tensioactifs sont retirés. Classiquement, ces molécules organiques en interaction électrostatique avec les fonctions silanolates de la surface sont retirées par un traitement thermique appelé calcination, qui consiste à chauffer le matériau vers $500^\circ C$ sous

un flux d'air pendant plusieurs heures. La plupart des publications traitant de post-greffage procèdent à ce prétraitement afin de libérer la porosité pour des réactions de greffage. L'inconvénient de ce traitement à haute température est qu'il produit une réaction de condensation entre deux fonctions silanol voisines, ce qui diminue la densité de fonctions silanol à la surface disponible pour une réaction de type post-greffage ou post-synthèse. Il existe une alternative à la calcination. Il s'agit d'un traitement chimique que l'on appelle extraction chimique [46]. Ce traitement consiste à réaliser une réaction acido-basique entre un acide ou un ion ammonium et les fonctions silanolate de la surface qui sont en interaction avec les agents tensioactifs. Les silanolate devenant des silanols, l'interaction coulombienne disparaît et le sel organique formé est solubilisé dans le solvant libérant les pores.

De Juan et Ruiz-Hitzky [113] ont choisi d'utiliser des silices MCM-41 issues de synthèse qui contiennent toujours les agents tensioactifs. Ils affirment que la présence de molécules organiques dans les pores permettrait de greffer sélectivement deux types de fonctions. En effet, dans un matériau MCM-41 constitué de canaux disposés en nid d'abeille, on distingue la surface « externe » qui entoure l'amas de canaux et la surface « interne » existant à l'intérieur des canaux. La présence du tensioactif oriente le greffage d'un premier type de fonctions (triméthylsilyl) sur la surface « externe » des pores puis après extraction des agents tensioactif le greffage du deuxième type de fonctions (phénylsilyl) se fait sur la surface interne des canaux. (figure 2.10).

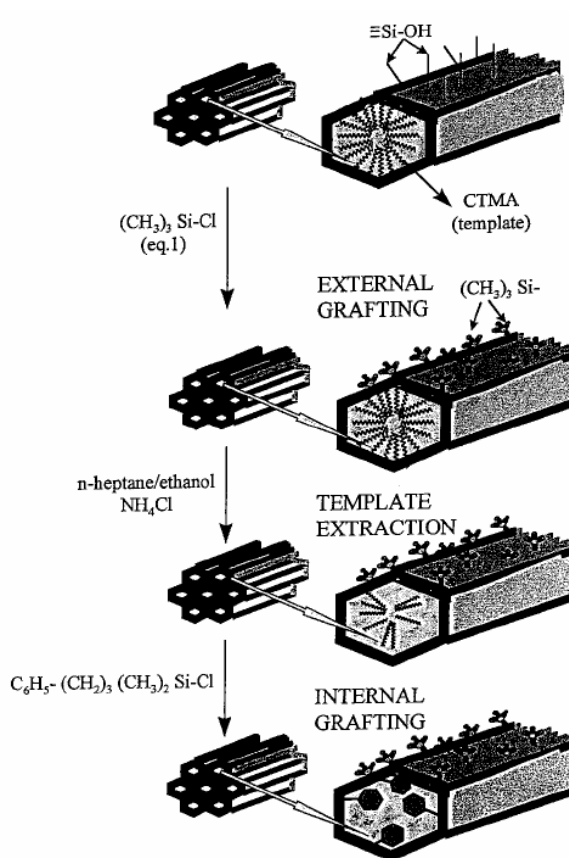


Figure 2. 10 : Schéma du greffage sélectif [113]

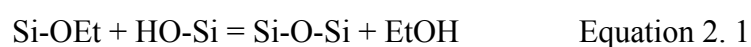
Cependant le greffage externe est réalisé à partir d'un excès de triméthyl-chlorosilane (15 mmol.g⁻¹ de solide) en présence d'HCl (248 mmol.g⁻¹). On peut émettre un doute concernant ces résultats car en présence d'HCl, il est probable que la majorité des tensioactifs soient retirés dès la première phase. D'ailleurs ces résultats sont en contradiction avec les ceux de Antochshuk et Jaroniec. En effet, en 1999, ils ont montré qu'il n'était pas nécessaire de retirer

les molécules de tensioactif pour pouvoir greffer des fonctions à la surface interne. Le greffage de fonctions à la surface interne est effectué simultanément avec l'extraction des molécules tensioactives ^[114]. Pour cela ils ont utilisé un grand excès d'agent silylant sur une silice MCM-41 brute de synthèse ^[115]. Ils ont comparé deux types d'agents silylants différents par leur site d'ancrage : trialkylchlorosilane *et* alkyltriethoxysilane. Le taux de greffage obtenu avec l'octyldiméthylchlorosilanes (2,4 mmol.g⁻¹ SiO₂) est supérieur à celui obtenu avec l'octyltriethoxysilane (1,8 mmol.g⁻¹ SiO₂). Les quantités greffées dans les deux cas sont telles qu'il est improbable que le greffage se restreigne à la surface « externe ». Le greffage est également effectué sur la surface « interne » des pores. De plus, quel que soit l'agent silylant utilisé, au moins 94% des molécules tensioactives sont retirées durant la réaction. Cette méthode permet non seulement un greffage de fonctions avec un fort taux mais permet aussi de supprimer une étape dans la synthèse du matériau fonctionnalisé.

Parallèlement le groupe du Professeur Bonneviot cherchant également à greffer sélectivement les surfaces interne et externe a abouti à des résultats similaires à ceux de Jaroniec *et al.* Les taux de greffage obtenus sont trop importants pour que la réaction se passe uniquement sur la surface externe. Ils ont également découvert que la quantité de tensioactif retiré pouvait varier suivant l'agent silylant utilisé ^{[64],[116]}. En utilisant le triméthylchlorosilane sur une silice LUS brute de synthèse, un greffage de 2,5 mmol.g⁻¹ SiO₂ est obtenu avec une extraction totale du tensioactif. En revanche, en utilisant l'héxaméthylidisilazane, ils obtiennent un greffage de 1,0 mmol.g⁻¹ SiO₂ mais en retirant très peu de tensioactif. Étonnamment le taux de greffage est encore trop important pour considérer un greffage uniquement sur la surface « externe ». Le greffage se fait donc également sur la surface « interne » sur des sites qui ne sont pas en interaction avec les agents tensioactifs. Le fait de conserver le tensioactif en greffant cette fonction devrait permettre le greffage d'un deuxième type de fonctions à la surface. C'est une méthode de bifonctionnalisation que nous allons exploiter durant ces travaux de thèse.

2.1.3.2 Greffage d'une fonction

Le greffage de fonctions organiques peut s'effectuer à partir de types d'ancrage différents. La liaison covalente à la surface s'effectue lors de la réaction d'un silane avec les silanols de la surface (Equations 2. 1 et 2. 2). Les silanes utilisés possèdent des sites d'ancrage contenant au moins une liaison du type Si-R (avec R= OEt, OMe, Cl).



La réaction se fait plus rapidement lors de l'utilisation de composé contenant Si-Cl car cette liaison est plus réactive que la liaison Si-OEt, cependant la conservation et la manipulation de ce type de réactif sont plus difficiles à cause du risque accru d'hydrolyse. Les sites d'ancrage couramment employés lors de réaction post-greffage sont les trialkoxysilanes et les trialkylchlorosilanes (figure 2.11). Les trialkoxysilanes ont l'avantage d'être facilement disponibles avec une grande variété de groupes R différents. Ils sont de loin les plus utilisés dans ce domaine ^[54].

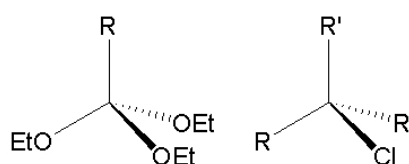


Figure 2. 11 : Site d'ancrage : à gauche trialkoxysilane, à droite trialkylchlorosilane

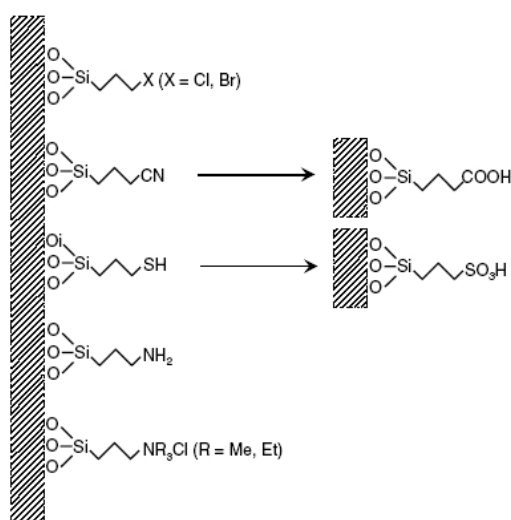


Figure 2. 12 : Trialkoxysilanes fréquemment utilisés lors du post-greffage de fonctions à la surface de matériaux mésoporeux ^[54].

2.1.3.3 Méthodes de greffage

Lorsqu'il s'agit de greffer un catalyseur à la surface d'un matériau par méthode dite de post greffage, il s'offre deux possibilités. La première que l'on nommera greffage direct (à ne pas confondre avec synthèse directe ou co-condensation) consiste à greffer directement le complexe final ou bien un des ligands du complexe final catalyseur. La deuxième possibilité

appelée greffage indirect ou séquentiel s'inspire du concept de construction pas à pas à l'intérieur des mésopores. La fonction greffée est un précurseur simple du complexe ou du ligand. Ensuite d'autres étapes sont nécessaires faisant régir la fonction du précurseur avec un ligand ou directement avec le complexe.

2.1.3.3.1 Greffage direct du ligand

En greffage direct, nous pouvons artificiellement séparer les groupes qui utilisent des molécules silanes disponibles commercialement pour des raisons de simplicité et les groupes qui synthétisent des silanes sophistiqués portant les fonctions désirées.

Kühn *et al* ont publié un article en 2006^[117] dans lequel ils relatent le greffage direct de aminopropyltriméthoxylane dans des solides SBA-15 suivi de la métallation des ligands amine par un complexe de cuivre $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4]_2$

Parmi les applications possibles, de nombreux travaux portent sur la dépollution. Par exemple, le groupe de Yoshitake^[118] greffe plusieurs types de polyamines-trialcoxysilanes commerciales sur des solides mésoporeux MCM-41 qui après métallation par des ions Fe^{3+} possèdent des propriétés de forte complexation avec les oxyanions toxiques comme les chromates et les arsénates. D'autres chercheurs, Sayari^[119] *et al* et Hiyoshi^[120] *et al* ont également greffé des polyamines commerciales respectivement sur des solides MCM-41 et SBA-15 afin d'étudier les réactions avec le monoxyde de carbone. Parallèlement au groupe de Fryxell^{[121],[122]} les groupes de Pinnavaia^[123] et de Walcarius^{[124],[125]} ont greffé des molécules mercaptopropyltriéthoxysilane à la surface de MCM-41 ou de HMS afin d'obtenir des solides capables de capter des traces de polluant mercure.

D'autres groupes synthétisent eux-mêmes des silanes beaucoup plus imposants et compliqués à l'instar de Mantle *et al*^[126] qui ont développé la synthèse d'un complexe possédant une extrémité trialcoxysilane. Ce complexe, nommé bis(phenylphosphino)ferrocényl-dichloropalladium-propyltriéthoxysilane est chiral (figure 2.13). Après greffage direct dans un solide MCM-41, un excès énantiomérique de 17% est induit lors de la réaction de réduction de l'éthynicotinate.

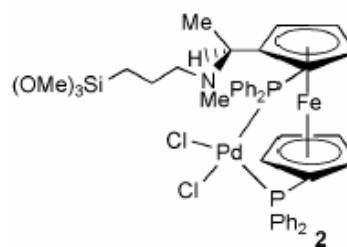


Figure 2. 13 : Complexe bis(phenylphosphino)ferrocényl-dichloropalladiumpropyl-triéthoxysilane^[126]

2.1.3.3.2 Greffage indirect d'un précurseur pour le ligand

On rencontre également des synthèses de solides mésoporeux avec un greffage indirect c'est-à-dire multiétape. Un premier greffage est réalisé avec une molécule silane simple. Puis la fonction précurseur ainsi greffée est utilisée dans une étape de dérivatisation. En 2001, le groupe de Mayoral ^[127] fait réagir sur un solide poreux non structuré le mercaptopropyltriéthoxysilane. Les fonctions thiols réagissent ensuite avec les groupes vinyliques du ligand bis(oxazoline) chiral puis le tout est complexé par le triflate de cuivre (II). Le solide est ensuite testé comme catalyseur de la réaction de cyclopropanation. Les rendements observés sont similaires à ceux obtenus à partir de polymères polyvinyliques créés par différents mélanges de ce ligand et du styrène.

Freire *et al* ^[128] ont décrit la synthèse d'un catalyseur supporté sur un matériau de type HMS fonctionnalisé par des groupes amines. La première étape de greffage est réalisée avec l'aminopropyltriéthoxysilane. La deuxième étape est la réaction avec un complexe de cuivre, Cu(acac)₂. Cette fois-ci, le groupe amine réagit bien avec le ligand acétylacétonate et forme une fonction imine par réaction de Schiff.

Kühn *et al* ^[129] ont d'abord greffé le iodobenzyltriméthoxysilane à la surface d'une silice MCM-41, puis l'iode est substitué par la fonction amine secondaire du ligand tétrahydrosalen. Le solide obtenu est alors testé comme catalyseur de réaction d'époxydation avec le cyclooctène. La régiosélectivité est identique à celle obtenue grâce au catalyseur homogène en revanche la conversion est un peu plus faible.

Dès 1999, Brunel a reporté ^[92] le greffage sur une MCM-41 de plusieurs halogénopropyltrialcoxysilanes (chloropropyltrialkylsilane et iodopropyltriméthoxysilane) et d'aminopropyltrialcoxysilane. Le greffage est réalisé grâce à un léger excès d'organosilanes dans le toluène à reflux pendant 3h. Il a ensuite procédé au couplage des bras halogénopropyl par diverses amines dont un ligand type salen complexant ensuite un ion manganèse. Il a également utilisé les fonctions aminopropyl greffé comme catalyseurs hétérogènes lors de la réaction de Knoevenagel de la formation de trans- α -cyanocinnamate.

Nous avons présenté ici divers types de dérivatisation d'un précurseur greffé. Nous retiendrons la réaction d'une fonction amine greffée avec un carbonyle et la substitution nucléophile d'une fonction halogène greffée par une amine que nous allons exploiter par la suite.

2.1.3.4 Taux de greffage

Ils existent plusieurs critères de comparaison des matériaux poreux fonctionnalisés. Outre la surface spécifique, on compare souvent le taux de greffage de fonctions car il est important pour un matériau catalytique de posséder de nombreux sites actifs. Une grande difficulté dans la comparaison des travaux publiés est la pluralité des unités du taux de greffage. En effet, dans différents articles, on peut trouver les valeurs de taux de greffage en mg.g^{-1} de solide, en mmol.g^{-1} de solide, en mmol.g^{-1} de SiO_2 , en molécule.nm^{-2} et en pourcentage de recouvrement de la surface. Pour se dédouaner du type de matériau et donc de la surface spécifique, il nous semble plus correct de comparer les taux de greffage en molécule.nm^{-2} .

Parmi les travaux traitant de post greffage dans les matériaux siliciques mésoporeux, le taux maximal de greffage trouvé est de $5,1 \text{ molécules.nm}^{-2}$ [121]. La valeur donnée par Fryxell *et al* de $5,1 \text{ molécule.nm}^{-2}$ peut sembler surprenante. En effet, si l'on considère un modèle de remplissage de la surface par une monocouche de fonctions, alors le taux de $5,1 \text{ molécule.nm}^{-2}$ de fonctions est impossible à réaliser. D'après des calculs théoriques, l'aire d'un groupe trialkoxysilane est proche de $0,5 \text{ nm}^{-2}$ [130]. La valeur calculée limite est donc d'environ $2 \text{ molécules.nm}^{-2}$. De plus, la densité des silanols à la surface d'une silice mésoporeuse est au maximum de 4 par nm^{-2} qui est compatible avec la présence de 2 fonctions greffées par seulement deux de ces trois groupes alcoxy, laissant un groupe alcoxy libre. La valeur déterminée à $5,1 \text{ molécule.nm}^{-2}$ indique nécessairement que la réaction de greffage se fait avec un remplissage volumique du pore et ne pas seulement avec le remplissage d'une monocouche. Ceci est possible par la nature du système d'ancrage : trialkoxysilane, qui peut polymériser en présence d'eau. Ce problème devra être pris en compte lorsque nous utiliserons ce type de site d'ancrage.

Logiquement, les meilleurs taux de greffage devraient être obtenus à partir des matériaux bruts de synthèse (non-calcinés), car la calcination a pour effet de réaliser des réactions de condensation entre deux silanols voisins et donc de diminuer la densité de silanols disponibles pour réagir avec les fonctions. Le groupe de Jaroniek [115] et celui de Bonneviot [64], [116] réussissent à obtenir un greffage proche de $2,5 \text{ molécule.nm}^{-2}$. Mais comment être sur du remplissage en monocouche ? Très simplement, ils ont utilisé un autre système d'ancrage, le alkyl-diméthylchlorosilane. Ces silanes ne disposent que d'une seule possibilité d'attache (la liaison chlorosilane), la polymérisation est impossible une fois la fonction greffée. Avec ce type de fonction, on peut donc atteindre des taux de greffage de l'ordre de $2,5 \text{ molécule.nm}^{-2}$.

L'aire de recouvrement du système d'ancrage du type Si-Cl est plus faible car il ne possède que un seul site de liaison à la surface.

2.1.3.5 Homogénéité

Souvent il est reproché à la méthode de post greffage de ne pas être homogène à longue distance, c'est-à-dire le long des canaux, contrairement à la méthode de co-condensation^[131]. Les difficultés de diffusion à l'intérieur du canal laisse penser que la densité de fonctions greffées à l'entrée du pore est supérieure à celle présente à mi-longueur du canal. Cependant, au regard des taux importants de greffage obtenus par les groupes de Jaroniec^[115] et de Bonneviot^{[64],[116]}, on peut tout de même imaginer que le greffage a lieu tout le long du canal et d'une manière homogène. En revanche, lorsque les taux de greffage sont plus faibles, la question de l'homogénéité est légitime.

2.1.3.6 Bifonctionnalisation et isolation de sites.

Un des objectifs de la recherche sur les matériaux est l'obtention de matériaux bifonctionnels. Dès lors, il est nécessaire de s'intéresser non seulement à la distribution de chacune des fonctions mais également à la distance existante entre ces deux types de fonctions.

Yang *et al* ont étudié le greffage direct d'un mélange de deux fonctions (chloropropyltrichlorosilane CPTCS et méthyltrichlorosilane MTCS). Deux proportions initiales différentes du mélange de silanes ont été comparées, les résultats sont donnés dans le tableau suivant^[132].

Tableau 2. 1 : Taux de greffage d'un mélange de silanes^[132]

MCM-41 fonctionnalisée	Proportion initiale du mélange CPTCS/MTCS	CP greffé (mmol.g ⁻¹)	méthyl greffé (mmol.g ⁻¹)	fonctions (mmol.g ⁻¹)
Solide 1	3/5	0,56	1,17	1,73
Solide 2	5/3	0,88	0,72	1,60

Les rapports CP/méthyle greffés sont plus faibles que les rapports initiaux. Yang *et al* expliquent cette évolution par une diffusion dans les pores plus aisée du MCTS, du fait de sa petite taille. Le matériau est bifonctionnel, la fonction méthyle servant à diluer l'autre fonction dans le but de produire des sites isolés. Cependant, l'homogénéité des fonctions n'est pas prouvée que se soit à longue distance, le long du canal ou à courte distance, entre deux fonctions différentes. Les auteurs supposent que la distribution statistique est garante d'une distribution homogène et de l'isolement des sites.

D'autres approches traitent de l'isolation de site par un contrôle moléculaire. L'isolation de site peut se révéler très important car les fonctions peuvent réagir les unes avec les autres ou encore la surface elle-même. En particulier, la fonction amine est basique et peut interagir avec des sites acides. De plus les fonction amine peuvent former des liaisons hydrogène avec les silanols de la surface (figure 2.14-A) ou avec d'autres fonctions amines suffisamment proches (figure 2.14-B). En revanche, il est possible qu'elles n'interagissent pas s'elles sont suffisamment isolées les unes des autres (figure 2.14-C). On réalise aisément que l'isolation de sites permet de préparer une surface bien définie conduisant à des sites homogènes. Ce type d'approche est particulièrement adapté à la conception de catalyseurs supportés.

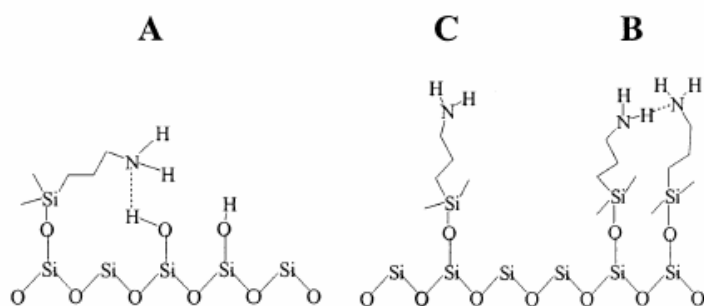


Figure 2. 14 : Interactions possibles des fonctions amines^[133].

Sur des matériaux siliciques non mésoporeux, Wulff *et al.*^{[134],[135]} ont démontré qu'il est possible de greffer deux groupes d'amine à une distance spécifique l'un par rapport à l'autre en les reliant par l'intermédiaire d'un « espaceur » qui est ensuite retiré par l'hydrolyse dans des conditions modérées. Sasaki et collaborateurs ont employé un procédé semblable pour placer trois amines en utilisant différents types de tripode sur une surface de silica-gel non poreuse^{[136],[137]}.

Cet approche a été poursuivie par Exarhos *et al* afin de placer une, deux ou trois amines sur une silice poreuse mésostructurée de type SBA-15, créant des cavités d'environ 1,0 nanomètre^[138]. Pour ce faire, ils ont formé des tripodes et des dipodes par réaction de Schiff entre les fonctions aldéhydes des molécules de la figure 2.15 avec respectivement 3 et 2 équivalents d'aminopropyltriéthoxysilane (APS). Sur une silice SBA-15 calcinée a été comparé le greffage des tripodes, dipodes et de l'APS seul. (figure 2.16 respectivement a, b et c). La deuxième étape consiste à greffer de longues chaînes carbonées octadécyltriméthoxysilane (OTS) afin de recouvrir le reste de la surface. Enfin, les molécules organiques formant les

tripodes et les dipodes sont retirées par un traitement acide laissant des groupes de fonctions aminopropyles isolées.



Figure 2. 15 : Molécules utilisées pour créer les tripodes (à gauche) et les dipodes (à droite) [138]

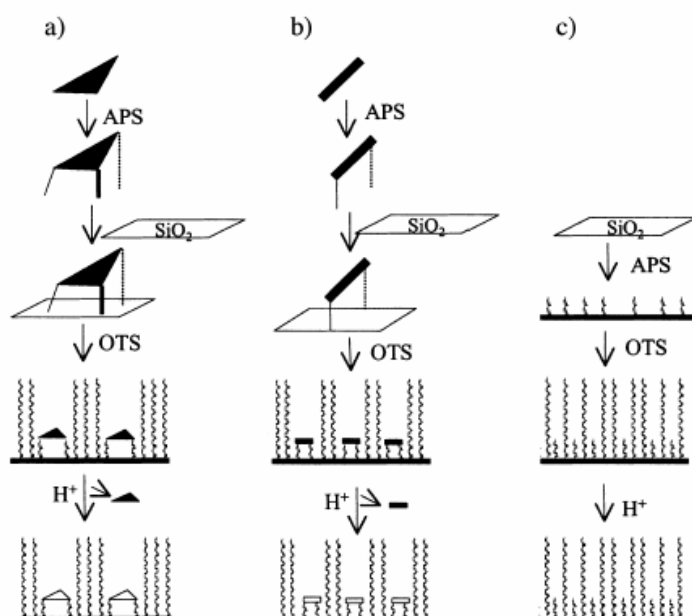


Figure 2. 16 : Principe de l'isolation des sites utilisant des tripodes et dipodes [138].

Une approche semblable a été développée par Katz et Davis [139] qui ont greffé trois groupes amines à une distance spécifique les uns par rapport aux autres en utilisant dans ce cas-ci une synthèse directe de silice façonnée par empreinte moléculaire.

Dans tous les cas cités, la distance entre les deux ou trois fonctions dans chaque site est contrôlée. Cependant, l'isolation de site est obtenu seulement avec un faible taux de greffage des fonctions (<1 molécule nm^{-2}). Cette méthode reste valable tant que la distance entre les dipodes ou tripodes (R) reste inférieure à la distance séparant deux dipodes ou tripodes (X).

Lorsque l'on augmente le taux de greffage, nécessairement la distance R va devenir supérieure à X, et l'isolation de site ne sera plus véritable (figure 2.17-A)

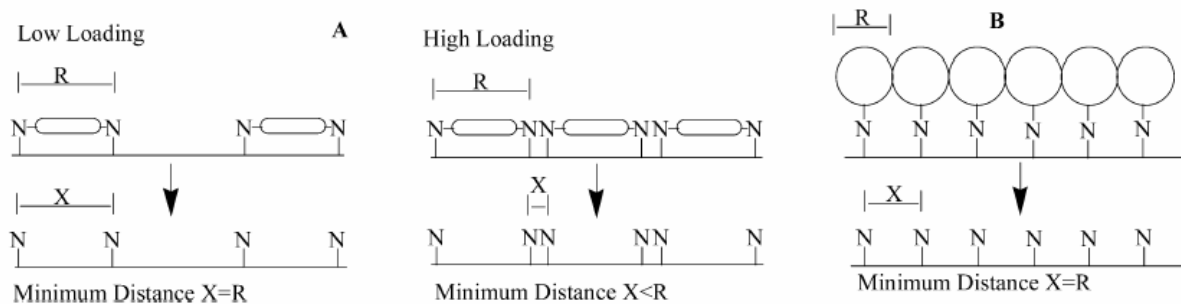


Figure 2. 17 : Comparaison de deux méthodes (A et B) d'isolation de sites. La distance R représente la distance correspondant à la taille de l'espèce greffée. La distance X représente la distance la plus courte entre deux fonctions amines notées N à la surface. ^[133]

Dans le but d'obtenir un taux de greffage plus élevé, une méthode d'empreinte moléculaire peut être employée comme celle décrite par McKittrick et Jones ^{[140],[133]} dans laquelle un agent façonnant volumineux : la trithylimine (figure 2.18) est employé pour positionner spatialement les sites amine de telle sorte qu'il y ait une distance minimum entre eux (figure 2.19-2).

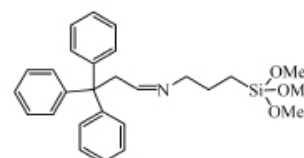


Figure 2. 18 : Trithylimine

Ensuite une étape de greffage d'une deuxième est réalisée avec l'hexamethyldisilazane (HMDSA) afin de rendre la surface plus hydrophobe et empêcher les interactions entre les amines et les fonctions silanols de surface (figure 2.19-3). Une étape d'hydrolyse permet de régénérer les fonctions amines (figure 2.19-4). Une autre étape de greffage de HMDSA permet d'éviter la présence de silanols (figure 2.19-5). Dans cette méthode (figure 2.17-B), les distances X et R sont identiques permettant ainsi une isolation de site quel que soit le taux de greffage.

L'isolation des sites a été démontrée par une réaction entre les fonctions amines greffées et le dichlorure de terephthaloyl (figure 2.20). Le composé (6) synthétisé directement par greffage de APTES sur une SBA-15 possède les fonctions amines suffisamment proches pour que le dichlorure d'acyl réagisse par ses deux extrémités. En revanche, l'échantillon préparé par la méthode précédente d'isolation de site (5) présente une certaine quantité de dichlorure d'acyl qui ne réagit que par une seule extrémité. La mise en évidence se fait par spectroscopie

Raman. En effet, l'élongation de la liaison C=O est différente pour une fonction amide et pour un chlorure d'acyl. Cette isolation de site a également été démontrée par réaction entre les fonctions amines et des polycycles pyrène. La fluorescence des composés obtenus dépend de la distance entre les pyrènes ^[141].

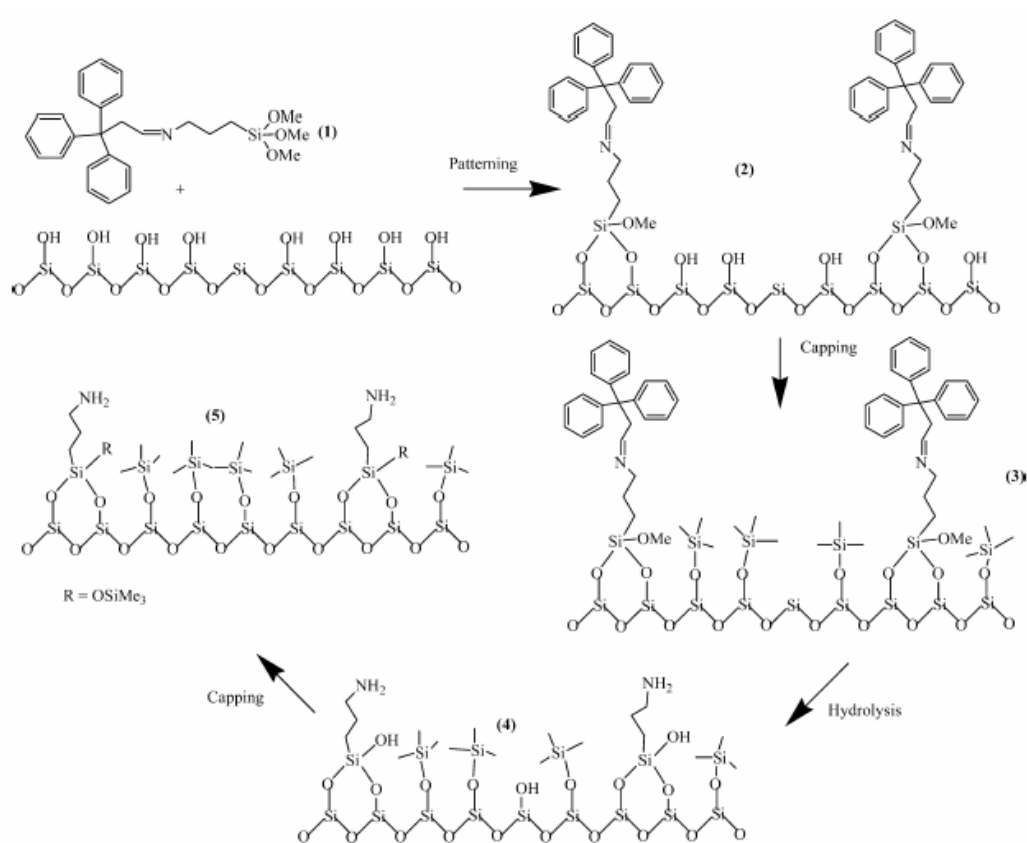


Figure 2. 19 : Principe détaillé de l'isolation de site d'après Jones *et al.* ^[133]

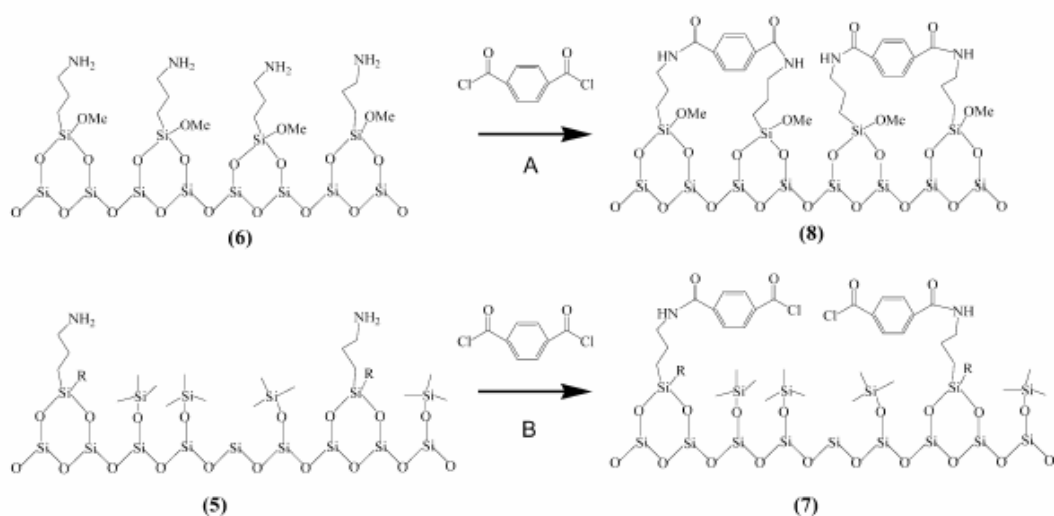


Figure 2. 20 : Validation de l'isolation des sites. ^[133]

Dans toutes ces stratégies, seule l'homogénéité à courte distance a été montrée. Le long des canaux, une distribution statistique des sites est postulée. Cependant, des problèmes de diffusion des espèces peuvent empêcher l'homogénéité à longue distance. Au sein du laboratoire, nous développons une stratégie qui consiste à profiter de la présence de l'agent tensioactif dans la silice brute de synthèse pour assurer une meilleure homogénéité à longue distance lors de l'incorporation de la deuxième fonction. Les détails de cette stratégie sont décrits dans le chapitre 4 et nous apporterons les premières preuves d'une homogénéité à longue et à courte distance.

2.2 Complexes biomimétiques de cuivre et de fer

Depuis plus de vingt ans, la chimie inorganique biomimétique connaît un véritable essor. Elle repose sur la conception de complexes généralement de poids moléculaire assez faibles qui copient ou s'approchent des sites actifs biologiques en termes de composition, type de ligands, structure et degrés d'oxydation. De tels modèles, ou analogues synthétiques, ne peuvent pas bien évidemment simuler strictement les effets stériques et les contraintes structurales imposées par la conformation de la protéine entière. Cependant, on peut considérer cela comme un avantage des analogues synthétiques. En effet, le fait de ne pas être encombré par la matrice protéique permet l'étude des propriétés intrinsèques du site actif de coordination. Dans le domaine de la chimie inorganique biomimétique, on peut habituellement séparer les analogues synthétiques en deux branches :

- les analogues structuraux, qui reproduisent la structure du site actif enzymatique ce qui permet des études approfondies des caractéristiques et propriétés du site actif sans pour autant être gêné par la matrice protéique.
- les analogues fonctionnels, qui reproduisent la réaction catalytique qui transforme le substrat en produit comme le fait la métalloenzyme sans pour autant conserver systématiquement les mêmes rendements et stœchiométries.

Il est possible d'obtenir un modèle fonctionnel qui ne soit pas un bon modèle structurel mais idéalement un modèle structurel très fidèle à l'enzyme sera probablement un bon modèle fonctionnel. Généralement, la construction d'un complexe analogue d'enzyme est un procédé itératif mené jusqu'à l'obtention d'un analogue possédant le bon niveau de similarité.

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons aux analogues fonctionnels de réactions d'oxydation. Généralement ces enzymes possèdent soit des sites actifs comportant un hème (entité composée d'un cycle porphyrine complexant un ion fer), on parle alors de systèmes hémiques, soit des sites actifs métalliques à base de cuivre ou de fer, on parle alors de système non-hémiques. Nous avons décidé de nous focaliser sur les systèmes non-hémiques et donc nous n'aborderons pas les études traitant des systèmes hémiques dans ce chapitre.

Plus précisément, nous nous intéressons aux analogues structuraux et fonctionnels des métalloenzymes qui activent le dioxygène et qui sont responsables de la réaction d'oxydation de composés aromatiques tels le phénol ou le catéchol parmi lesquelles on trouve des

enzymes à cuivre comme la tyrosinase ou la catéchol oxydase et des enzymes à fer comme la catéchol dioxygénase. La Figure 2. 21 présente les équations bilans des différentes réactions d'oxydation par le dioxygène (O₂) du phénol puis du catéchol catalysées par ces enzymes.

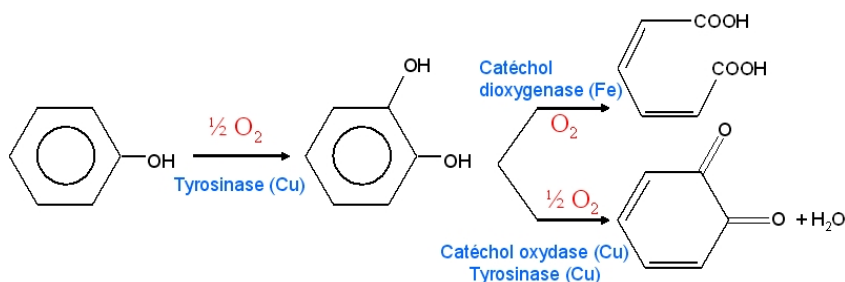


Figure 2. 21 : Bilan réactionnel de la dégradation du phénol.

2.2.1 Complexes biomimétiques de cuivre

Les complexes Cu/O₂ et leurs propriétés oxydantes ont largement été étudiés d'une part pour leur correspondance avec les systèmes biologiques et d'autre part pour leurs applications catalytiques. Dans cette partie, nous parlerons d'abord des enzymes et de leurs réactions biologiques associées puis de la synthèse biomimétique en phase homogène et enfin de l'application dans la chimie des matériaux.

2.2.1.1 Métalloenzymes à base de cuivre

Le rôle prédominant des métalloenzymes à cuivre est l'activation du dioxygène et l'oxydation d'un substrat qui en découle. Logiquement, le cuivre en biologie ne permet que des réactions à un électron alternant entre les degrés d'oxydation Cu(I) et Cu(II). Le degré d'oxydation Cu(III) est considéré comme inaccessible à cause du haut potentiel redox du couple Cu(III)/Cu(II) ($E^\circ \approx +2,3V$ vs ENH à 25°C) dans les complexes qui possèdent des ligands d'acides aminés (typiquement imidazole ou phénolate). Dans ces métalloenzymes, le cuivre peut se trouver sous des configurations mononucléaires ou multinucléaires (généralement dinucléaires) (Figure 2. 22).

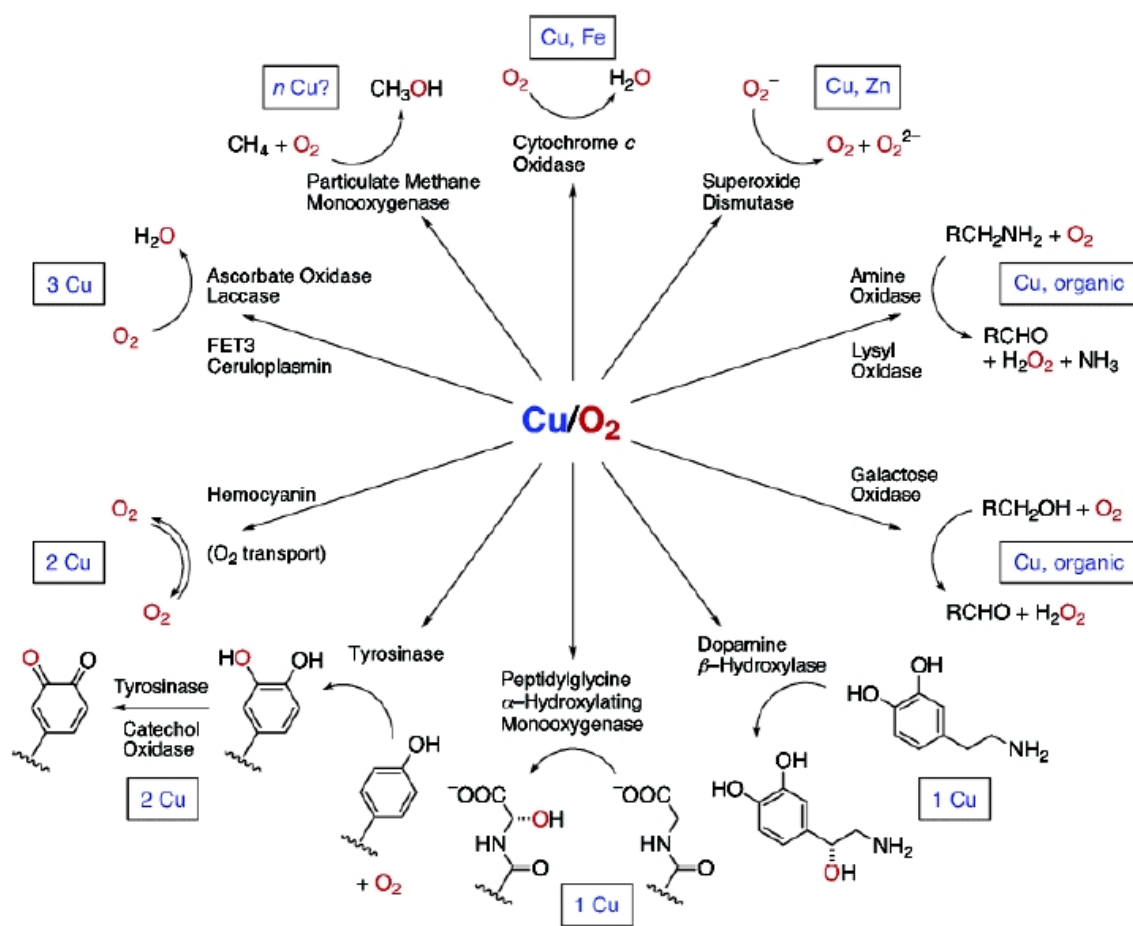


Figure 2. 22 : Métalloenzymes de cuivre qui activent O_2 .^[142]

Les enzymes contenant du cuivre activant le O_2 peuvent jouer le rôle de dioxygénase, monooxygénase et oxydase indépendamment du nombre d'atomes métalliques présents dans le site actif. L'étude de la coordination du cuivre dans les sites actifs de ces métalloenzymes permet d'obtenir les indices clés sur la structure nécessaire à reproduire pour la synthèse d'analogues structuraux mais aussi fonctionnels. Malheureusement il existe plus de données sur les formes réduites que sur les formes oxygénées de ces enzymes, et c'est justement la corrélation entre ces deux formes qui est le plus instructif sur le mécanisme réactionnel. Dans ces enzymes la coordination 3 du Cu(I) est principalement assurée par des ligands neutres de type imidazole provenant des acides aminés histidine, mais il est possible de trouver sporadiquement d'autres ligands tel que des molécules d'eau ou des phénolates provenant des acides aminés tyrosine.

La protéine binucléaire de cuivre hémocyanine (Hc) et les enzymes binucléaires de cuivre tyrosinase (Ty) et catéchol oxydase (CO) se lient à O_2 réversiblement et forment des espèces peroxydes similaires d'un point de vue spectroscopique. Cependant la forme oxydée de la

protéine Hc responsable du transport de O₂ chez les invertébrés, comme les arthropodes et les mollusques, n'oxyde pas le catéchol en quinone comme le font les formes oxygénées des enzymes Ty et CO. Cette différence de réactivité peut s'expliquer par une différence d'accessibilité des substrats jusqu'au site actif oxygéné. On voit que la matrice protéique peut jouer un rôle déterminant dans la réactivité des enzymes et cela doit être pris en compte lors de la conception d'analogues fonctionnels.

Les métalloenzymes au cours du cycle catalytique voient leur environnement et leur degré d'oxydation se modifier, passant successivement entre autres par des formes dites oxydée et réduite. L'Hc est la seule protéine à cuivre qui a été cristallisée à la fois dans sa forme réduite et dans sa forme oxydée. Dans les deux formes de cette protéine, chaque centre métallique est coordonné par trois ligands imidazoles. Cependant, dans la forme réduite, les atomes de cuivre sont séparés de 0,45nm tandis que dans la forme oxydée, O₂ est réduit en ion peroxyde qui forme un pont de configuration $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ entre les deux atomes de cuivre alors espacés de 0,36nm. Chaque centre cuivre (II) possède une coordination de cinq avec une géométrie pyramidale base carrée distordue. La similarité spectroscopique des formes oxydées de Ty et CO avec celle de Hc suggère un environnement et une coordination similaires de ces trois formes.

En 1998, Eicken *et al*^[143, 144] ont réussi à obtenir une structure cristallisée de la forme oxydée de la CO issue de la patate douce (*I. batatas* (ibCO)). Sur la Figure 2. 23, nous pouvons observer à gauche une représentation de la protéine avec les hélices α et les feuillets β , à droite nous avons un agrandissement du site actif composé de deux ions cuivre (II) notés A et B espacés de 0,29 nm entourés de trois ligands histidines et pontés par un ligand oxo ou hydroxo (non discernables).

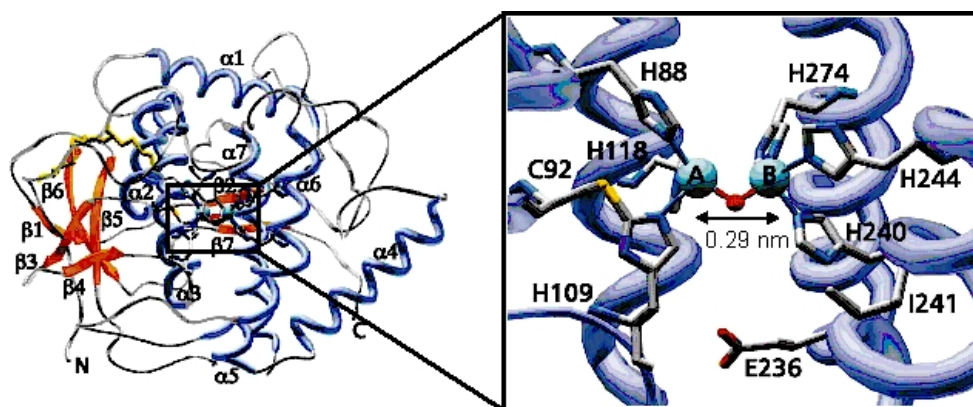


Figure 2. 23 : A gauche, représentation de l'enzyme catéchol oxydase, à droite un agrandissement de son site actif binucléaire à cuivre.^[143]

Cette avancée leur a permis de pouvoir comparer un peu plus précisément les enzymes CO et l'Hc ^[145]. Bien que seulement 25% de leur séquence protéique (structure primaire) soit identique, ils possèdent une très grande similarité au niveau structurel. Leurs structures tertiaires sont presque identiques et on retrouve les mêmes motifs (hélices, feuillets de la structure secondaire) au même endroit. L'hémocyanine possède une masse globale plus grande se traduisant par la présence d'un domaine supplémentaire. Ce domaine agit comme un bouclier qui empêcherait un substrat de s'approcher du site actif à cuivre. Par exemple, dans l'hémocyanine issue du crabe, un résidu phénylalanine (Phe49) se surimpose exactement avec la position du substrat dans la catéchol oxydase. Ce résidu bloque l'accès d'un éventuel substrat ce qui explique le caractère non oxydatif des protéines type hémocyanine. (Figure 2. 24)

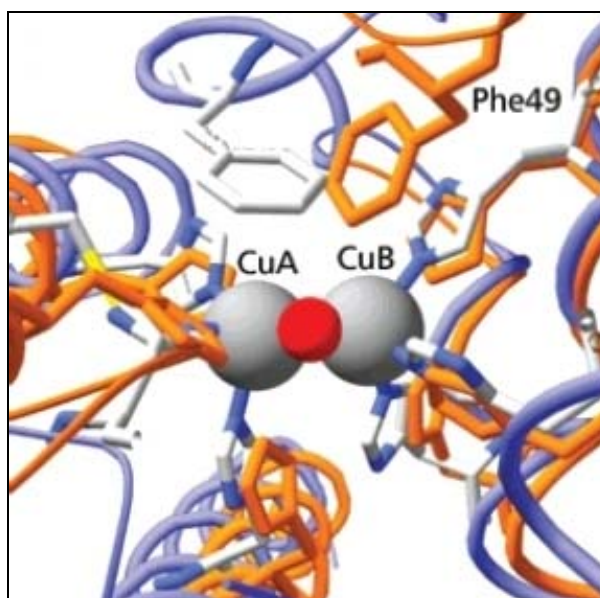


Figure 2. 24 : Comparaison de la structure tridimensionnelle des sites actifs de la CO issue de la patate douce (*I. batatas* (ibCO)) (en bleu) et de la Hc issue du crabe (*limulus polyphemus*) (en orange). En rouge, un atome d'oxygène pontant ^[145].

La tyrosinase qui n'a toujours pas été cristallisée est supposée posséder un site actif similaire aux enzymes précédentes d'après des données spectroscopiques. Au niveau réactivité, le mécanisme catalytique de la Ty a été étudié par le groupe de Solomon ^[146]. En 2002, Krebs *et al* ^[145] ont proposé un mécanisme commun (Figure 2. 25) pour la Ty et la CO à partir de celui de Solomon. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 2. 21, la tyrosinase est capable d'oxyder aussi bien les monophénols (phénol, crésol, ...) que les diphénols (catéchol) alors

que la catéchol oxydase ne peuvent oxyder que les diphénols. Cette différence de réactivité n'est pas encore bien expliquée.

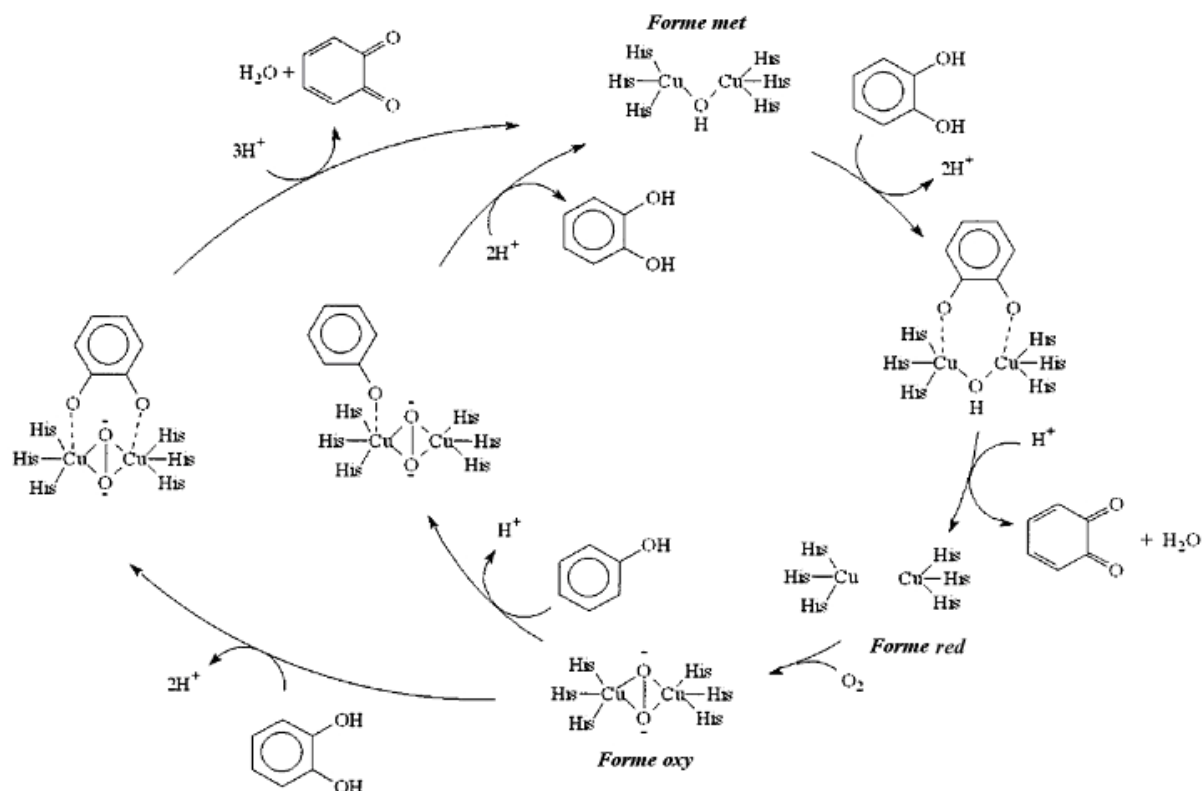


Figure 2. 25 : Mécanisme réactionnel de l'activité catalytique des enzymes Ty et/ou CO proposé par Krebs *et al* ^[145]

Le mécanisme concernant l'activité monophénolase (cercle intérieur) commence par l'addition d'une molécule de monophénol sur la forme oxy. Le dioxygène activé sous forme de pont peroxy oxyde le monophénol et crée le diphénol. Le site actif est alors sous la forme met (sorte de forme intermédiaire entre la forme oxydée et la forme réduite).

Le mécanisme peut se poursuivre par l'addition du diphénol pontant les deux atomes de cuivre. On passe alors dans le domaine d'activité catécholase. L'oxydation du catéchol peut se faire indifféremment à partir des formes oxy et met. Après oxydation, la quinone formée est éliminée et on obtient la forme met ou forme red selon que l'on commençait avec la forme oxy ou met. La forme red redevient la forme oxy après activation d'une nouvelle molécule de dioxygène.

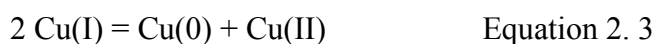
2.2.1.2 Synthèse d'analogues des enzymes à cuivre

La création d'analogues fonctionnels de petite masse moléculaire capables d'activer le dioxygène est difficile à réaliser. La nature a subtilement réussi tout en utilisant des macromolécules à développer des sites actifs métalliques présentant d'une part un grand niveau de sélectivité du substrat et d'autre part une remarquable stabilité face aux réactions d'oxydation s'y déroulant. C'est grâce à la labilité et à la flexibilité dans la coordination des complexes de cuivre à la fois aux degrés d'oxydation I et II que le ligand peut diriger la réactivité du couple Cu/O₂. Dans le site actif des analogues fonctionnels, les ligands doivent d'une part assurer une certaine géométrie du site et d'autre part garder une flexibilité permettant de s'accommoder de divers degrés d'oxydation du métal au cours du cycle catalytique tout en empêchant des réactions parasites ou des processus de oligomérisation qui peuvent avoir lieu en solution homogène. La conception des sites actifs est grandement influencée par les préférences géométriques des centres métalliques.

2.2.1.2.1 Préférences géométriques des centres cuivres

2.2.1.2.1.1 Cuivre au degré d'oxydation +I^[142]

Le cuivre (I) est de configuration d^{10} . En milieu aqueux, il se produit une dismutation suivant la réaction présentée dans l'équation 2.3.



Il est relativement indifférent à la topologie de la coordination. Sa géométrie est principalement déterminée par les contraintes stériques. Les complexes de cuivre I sont très labiles et cette flexibilité lui permet de nombreuses géométries différentes. Les plus communes sont la forme de coordination 4 tétraédrique et pyramidale trigonal. Ils existent également sous forme de coordination 3 en T ou en Y et de coordination 2 linéaire.

2.2.1.2.1.2 Cuivre au degré d'oxydation +II^[142]

Les complexes de cuivre (II) sont de configuration d^9 . Dans un champ octaédrique, il se produit la distorsion de Jahn-Teller se manifestant par une contraction ou une élongation axiale des ligands. La géométrie des complexes de cuivre (II) est la plus souvent octaédrique déformée (D_{4d}) mais elle peut devenir également plan carré (D_{4h}) ou pyramidal à base carrée (D_{4d}) suivant l'éloignement des ligands axiaux. D'après la théorie du champ cristallin, l'électron célibataire est situé dans l'orbital $d_{x^2-y^2}$. Une autre géométrie possible est bipyramidale trigonal (D_{3h}). Dans ce cas, l'électron isolé est situé dans l'orbitale d_{z^2} . En

solution, il est très fréquent d'obtenir des complexes pontés par des ligands anioniques (par exemple HO⁻) dans lesquels on peut observer des couplages ferromagnétiques (S=1) ou antiferromagnétiques (S=0) entre les deux atomes de cuivre.

2.2.1.2.1.3 Cuivre au degré d'oxydation +III^[142]

Les complexes de cuivre (III) sont plus rares que les deux premiers. Ils sont stabilisés par des ligands fortement basiques qui prennent généralement une géométrie plan carré. Bien que les centres métalliques cuivre (III) de configuration d^8 peuvent exister dans un état haut spin (S=1)^[147], les complexes de cuivre (III) liés à un atome d'oxygène sont bas spin et donc diamagnétiques^[142].

2.2.1.2.2 Couple Cu/O₂

Beaucoup de recherches ont été effectuées pour stabiliser puis caractériser les espèces Cu/O₂ formées à partir de la réaction de l'O₂ avec des complexes de cuivre (I). L'utilisation de basse température permet d'augmenter le temps de vie de ces complexes et de diminuer les réactions d'oxydation parasites. En effet, certaines espèces Cu/O₂ sont tellement oxydantes qu'elles oxydent le ligand. La réaction de l'O₂ sur l'ion cuivre (I) est possible lorsque le cuivre (I) a une géométrie de coordination 3 ou de coordination 4 plan carré ou pyramidale trigonal. L'addition de O₂ est difficile sur un complexe cuivre (I) tétraédrique mais pas impossible car lors de la réaction, le complexe de coordination 4 adopte une géométrie pyramidal trigonal ou une géométrie trigonal en perdant un ligand labile^[148].

La diversité des espèces Cu/O₂ provient des nombreux degrés d'oxydation accessibles du cuivre (I, II ou III) mais aussi du ligand O₂ (oxyde O²⁻, peroxyde O₂²⁻ ou superoxyde O₂⁻). Il est possible de classer ces espèces en fonction de la stoechiométrie de Cu:O₂ (Figure 2. 26).

2.2.1.2.2.1 Cu:O₂ = 1:1

Dans les espèces CuO₂, l'O₂ a deux façons de se lier au cuivre pour former un complexe dit η^1 ou terminal et η^2 ou ponté. Le groupe de Zuberbühler a réussi à caractériser un complexe de type η^1 -superoxo cuivre II (^ES) avant qu'il ne dimérise^{[149],[150]}. Fujisawa *et al*^{[151],[152]} ont étudié un complexe de type ponté η^2 -superoxo cuivre II (^SS). Le groupe de Tolman a étudié un complexe de type η^2 -peroxo cuivre (III) (^MP)^{[153],[154]}.

2.2.1.2.2.2 Cu:O₂ = 2:1

Cinq différents types structuraux de complexes Cu/O₂ 2:1 sont connus, mais seulement trois ont été structurellement caractérisés : trans- μ -1,2-peroxo cuivre (II) (^TP), μ - η^2 : η^2 -peroxo

cuivre (II) (^SP), et bis(μ-oxo) cuivre (III) (O). La première espèce Cu/O₂ à avoir été structurellement caractérisée par Karlin *et al.* en 1988 était de type ^TP^[155]. Kitajima et collaborateurs ont publié la structure d'un complexe de type ^SP seulement une année après^[156]. Ce fut la première caractérisation de structure avec un mode d'attache de O₂ de type μ-η²:η²-peroxo. La caractérisation structurale de l'oxyHc (forme oxydée de Hc) a montré après coup le même mode d'attache de O₂. Le dernier type d'espèces Cu:O₂ 2:1 structurellement caractérisé, (O), a été rapporté pour la première fois en 1996 par Tolman *et al*^{[157],[158]}. La preuve expérimentale de la présence des centres de Cu (III) dans ce type de complexes (O) est venue de l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X : XAS au seuil K du cuivre^[159]. Il est intéressant de noter que bien que les espèces de types ^TP, ^SP, et O soient des isomères isoélectroniques, ils possèdent des caractéristiques spectroscopiques distinctes (Tableau 2. 2).

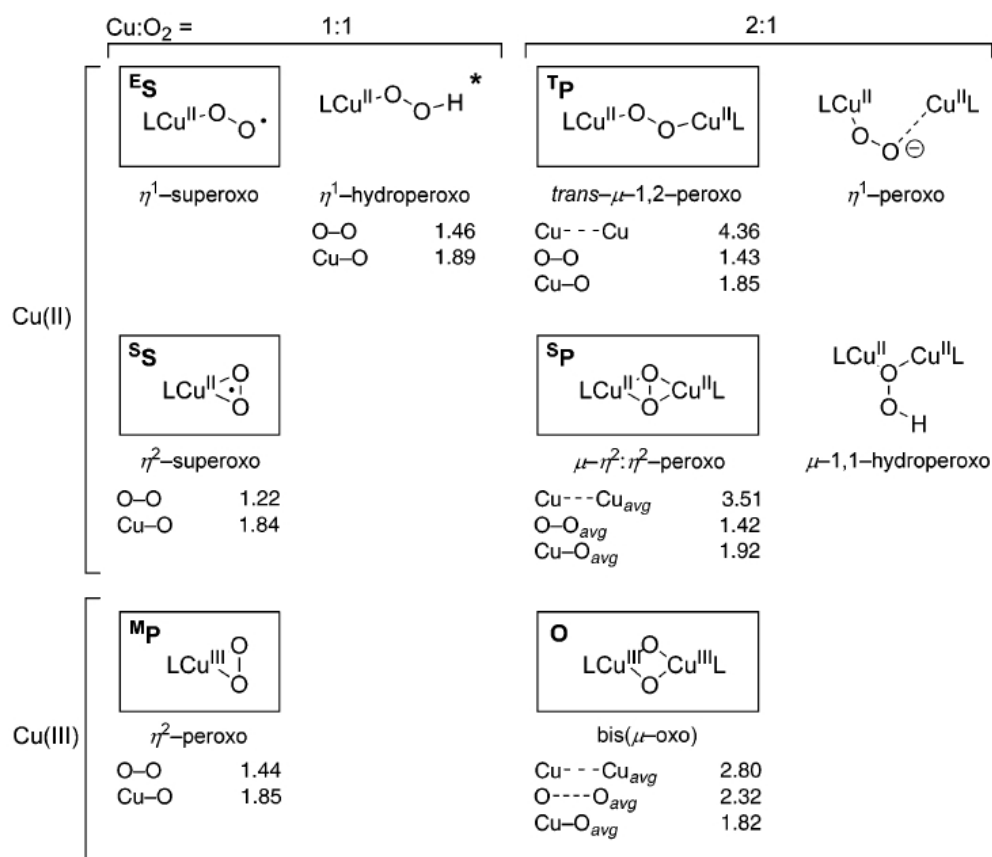


Figure 2. 26 : Espèces du couple Cu/O₂ formées par réaction de O₂ sur le Cu(I)^[142]. Les distances de liaison sont données en Angström.

Tableau 2. 2 : Données spectroscopiques des espèces Cu:O₂ 2 : 1 [142].

Espèces	UV-visible		Raman de résonance	
	λ (nm)	ε (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	Δ([¹⁸ O ₂])*
^t P	530	10 000	830	46
	600	7 000		
^s P	360	24 000	740	40
	520	1 000		
O	300	20 000	600	28
	400	24 000		

*différence de l'élongation en cm⁻¹ entre les liaisons ¹⁶O-¹⁶O et ¹⁸O-¹⁸O.

2.2.1.2.2 Propriétés des ligands

La synthèse de nombreux analogues fonctionnels a été reporté [142],[146],[160],[161],[162],[163]. Lors de la conception de ces analogues fonctionnels, des familles entières de ligands ont été synthétisées. Une famille de ligand représente plusieurs ligands possédant le même squelette et ne variant que très peu. Dans cette partie, nous allons discuter des propriétés des ligands et des différences et similarités que cela engendre entre les familles de ligands.

2.2.1.2.2.1 Atomes électrodonneurs

La majorité des complexes utilisés dans les études biomimétiques contiennent des ligands amines aromatiques (imidazole, pyridine, pyrazole). Cependant, il existe quelques analogues comportant uniquement des ligands amines aliphatiques [149],[163]. Généralement, les ligands possèdent les deux types d'amines. D'autres ligands possédant des atomes électrodonneurs comme l'oxygène (phénols, ...), le soufre ou le phosphore sont plutôt rares. En effet, ils tendent à former des complexes de cuivre (I) très stables qui sont alors inertes face à O₂.

2.2.1.2.2.2 Denticité

Les ligands aminés monodentates sont rares car du fait de la labilité des complexes de cuivre (I) ainsi formés, leur étude pose des difficultés [164]. Les ligands utilisés sont généralement polydentates, ce qui réduit les possibilités de mélange d'espèces. La réaction avec le O₂ est bien observée avec les analogues fonctionnels qui adoptent la géométrie monopyramidal-trigonal avec un ligand tétradentate. Etant donné que les complexes de cuivre (II) préfèrent avoir une coordination 5, la liaison d'un ligand tétradentate sur l'ion Cu (I) n'autorise que la formation d'espèces de type terminal (^ES) lors de la réaction avec O₂. En revanche, les complexes de Cu (I) contenant des ligands bidentates ou tridentates ont une plus grande flexibilité de coordination ce qui permet d'obtenir des espèces pontées après attache de O₂. L'ion Cu (III) préfère avoir une géométrie de type plan carré. Les complexes de Cu^{III}/O₂ seront plutôt formés avec des ligands bidentates.

2.2.1.2.2.3 Charge

Les ligands les plus communs sont neutres. Cependant les quelques complexes de cuivre (I) qui possèdent un ligand chargé monoanionique présentent une réactivité exacerbée vis-à-vis de l'oxygène^[142].

2.2.1.2.2.4 Cycles chélates

En utilisant des ligands polydentates, la chélation du métal fait apparaître des cycles dits chélates. Ils présentent un gain énergétique important lorsqu'ils sont sous forme d'anneaux à 5 ou 6 atomes. Le comportement des complexes de cuivre (I) face à O₂ est fortement influencé par le nombre de ces cycles chélates et par le nombre d'atomes dans le cycle. En effet, Foxon *et al*^[165] ont montré que lors de la diminution de cycles à 5 en cycles à 4 atomes, l'oxygénation des complexes de cuivre (I) devenait de plus en plus lente. De même, le groupe de Karlin^[166] a étudié le passage progressif de cycle à 5 en cycle à 6 atomes par modification d'un ligand tétradentate polyaminé. (Figure 2. 27)

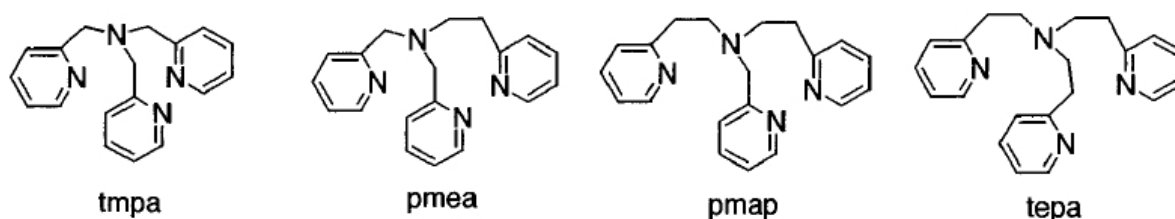


Figure 2. 27 : Ligands testés par le groupe de Karlin : tris(2-pyridylmethyl)amine (tmpa), bis^[165]-2-(2-pyridyl)ethylamine (pmea), bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-(2-pyridyl)methylamine (pmap), et tris[2-(2-pyridyl)ethyl]amine (tepa)^[166].

Le ligand tmpa forme un complexe avec 3 cycles à 5 que l'on le note (5,5,5). Les ligands pmea, pmap et tepa donnent respectivement des complexes de type (5,6,6), (5,5,6) et (6,6,6). La réaction de ces complexes avec l'oxygène est de plus en plus faible au point que le composé (6,6,6) ne réagit même pas avec O₂. La même évolution a également été démontrée pour des ligands polyaminés non aromatiques^[163].

En conclusion, ces observations montrent que complexes de cuivre contenant un ligand polyamine tripodal formant des cycles chélates à 5 atomes sont les plus prompts à réagir avec O₂ et donc sont les plus efficaces pour former des complexes binucléaires de cuivre.

2.2.1.2.2.5 Contraintes stériques

L'encombrement stérique est le paramètre qui a été le plus étudié dans la conception des analogues fonctionnels, d'une part à cause de la relative facilité à faire varier les substituants et d'autre part du fait que les effets sur les produits sont plus simples à interpréter. Généralement, les ligands les plus volumineux favorisent la formation de complexes binucléaires (Cu_2O_2) avec une grande distance inter-cuivre (type ^TP : 0,44 nm en moyenne). Dans certains cas cela peut carrément empêcher la dimérisation ^[167]. Kitajima and Tolman^[168] ont réussi à isoler un complexe mononucléaire de type ^SS en utilisant un ligand très encombré : [tris(3-tert-butylpyrazol-1-yl)borate] ^[169]. En revanche, l'utilisation de ligands faiblement encombrés favorise la formation de complexes de cuivre ayant une sphère de coordination plus compacte de type ^SP ou O qui ont des distances intercuivre de respectivement 0,35 et 0,28 nm en moyenne.

2.2.1.2.3 Les formes des espèces Cu_2O_2

Reproduire le caractère oxydant des enzymes binucléaires à cuivre oxyTy (forme oxydée de la Ty) et oxyCO (forme oxydée de la CO) reste l'objectif principal dans la synthèse d'espèces Cu/O_2 . La réduction de O_2 en peroxyde (O_2^{2-}) est plus favorable thermodynamiquement que la réduction en superoxyde (O_2^-). Ceci se traduit par le fait que les espèces de type Cu_2O_2 sont les plus abondantes des espèces Cu/O_2 . Deux voies de synthèse sont explorées. La première consiste à synthétiser un ligand polydentate capable de se complexer et d'arranger deux atomes de cuivre et la seconde réside dans la synthèse de monomères de cuivre (I) qui dimérisent au moment de la coordination de l' O_2 . D'autre part, les complexes de type ^TP sont générés exclusivement à partir de ligands tétradentates encombrants alors que les complexes de type ^SP et O peuvent être générés à partir de ligands bi-, tri- ou tétradentates.

2.2.1.2.3.1 Forme ^TP : trans- μ -1,2-peroxo cuivre II

Bien que la présence des complexes de type ^TP dans les systèmes biochimiques ne soit pas prouvée, leur synthèse plutôt aisée et donc de nombreuses données spectroscopiques en font des éléments incontournables en chimie biomimétique. La formation de ces complexes ^TP dépend fortement du ligand (nature et denticité principalement). Tous les ligands de ces complexes sont tétradentates et fortement coordonnés, l'encombrement du ligand empêchant l' O_2 de se lier deux fois au même cuivre. Le premier complexe ^TP à avoir été cristallisé par le groupe de Karlin est le $[(\text{tmpa})_2\text{-Cu}_2^{\text{II}}(\text{O}_2)]^{2+}$ ^{[155],[170]} (Figure 2. 28). Il est issu de la dimérisation de deux complexes mononucléaires de cuivre (I) lors de la réaction avec O_2 .

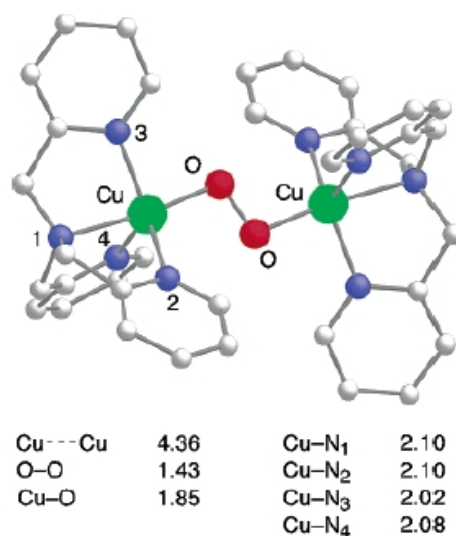


Figure 2. 28 : Structure RX de l'espèce 1P [$((tmpa)_2-Cu_2^{II}(O_2))^{2+}$] et quelques paramètres en Angström^[155]

Cette structure montre la présence d'un pont trans- μ -peroxo entre deux ions cuivre séparés de 0,436 nm. Chaque ion Cu(II) présente une géométrie bipyramidal trigonal distordue avec un des atomes d'oxygène de l'ion peroxyde en position axiale. En spectroscopie UV-visible, ce complexe donne une bande intense vers 530 nm ($\epsilon \sim 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) ainsi qu'un épaulement à 600 nm ($\epsilon \sim 7.10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹)^[149], expliquant la couleur violette du complexe. Ces bandes correspondent à des transitions de transfert de charge entre le ligand peroxy et le métal (L→M) (Figure 2. 29).

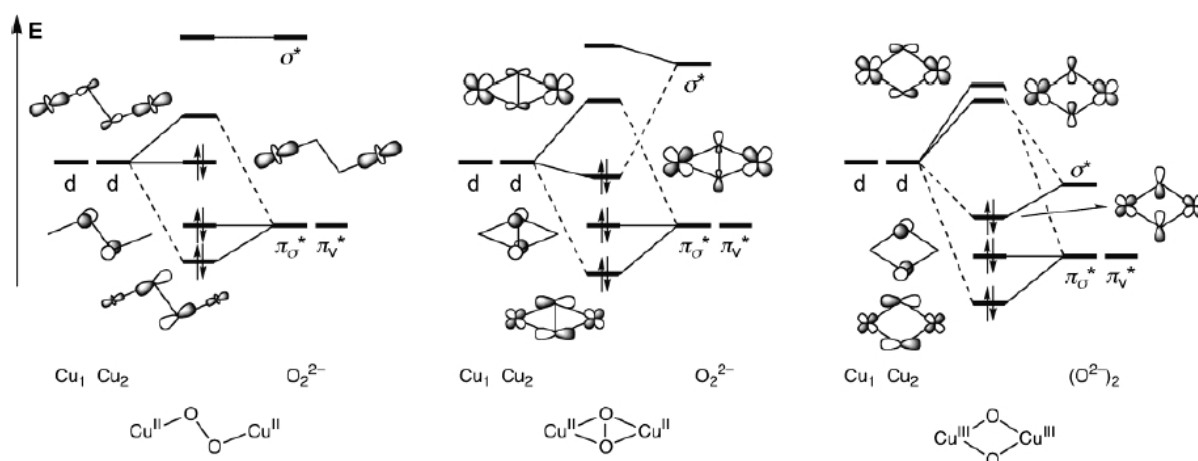


Figure 2. 29 : Diagrammes simplifiés d'orbitales moléculaires des espèces de gauche à droite respectivement 1P , 3P et O.^[142]

La modification du ligand entraîne de grandes différences de réactivité. Le groupe de Karlin a étudié le remplacement successif des pyridines par des imidazoles dans le ligand tmpa ^[171]. A partir de la deuxième modification, le complexe devient complètement instable. Pareillement, si les groupements pyridines simples sont remplacés par des groupements plus encombrés comme des pyridines substituées ^[172] ou des quilonéines ^[173] alors le complexe formé sera de type O.

Généralement, la dimérisation de complexes monomère de cuivre est entropiquement défavorable. Pour baisser ce coût entropique, il est possible de préalablement relier les deux entités monomères. Karlin *et al* ont synthétisé un ligand basé sur deux unités (tmpa) reliées par un pont X=CH₂-CH₂ (Figure 2. 30). Malheureusement, ce gain entropique est contre balancé par un effet enthalpique défavorable dû à une contrainte trop importante au niveau du pont éthylène.^[174] En modifiant le pont par X=CH₂-O-CH₂, Zuberbühler et Karlin ^[175] ont obtenu un complexe stable de type ^TP.

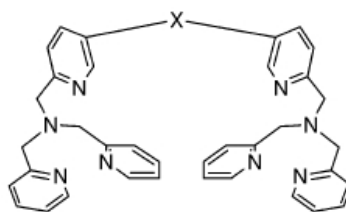


Figure 2. 30 : Ligand contenant deux unités (tmpa) et un pont noté X^[142].

2.2.1.2.3.2 Forme ^SP: μ - η^2 : η^2 -peroxo cuivre II

Les premiers analogues fonctionnels présentait des propriétés spectroscopiques différentes de celles de l'oxyHc ($\lambda=345$ nm avec $\epsilon=21000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ et $\lambda=550$ nm avec $\epsilon=800$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). Après la détermination structurale par rayons X de l'enzyme redHc (forme réduite de Hc) ^[176] dans laquelle chaque cuivre (I) est lié à trois histidines (imidazoles), des recherches intensives ont été menées sur la réactivité des espèces Cu/O₂ complexées par des ligands tridentates. D'ailleurs la grande distance inter Cu(I) (0,45 nm), ainsi que la flexibilité de coordination des ions Cu(II) ont mené à beaucoup de spéculations au sujet du mode de liaison de l'ion peroxyde dans l'oxyHc ^{[177],[178]}. La première preuve du mode de liaison de l'ion peroxyde dans l'oxyHc a été obtenue par la détermination de la structure d'une famille de complexes de type ^SP par Kitajima *et al.* ^{[177],[179],[180]}. Cette famille de complexes a été obtenue à partir de la dimérisation de deux complexes de cuivre (I) possédant le ligand T_p^{R3}

(Figure 2. 31 à gauche). En spectroscopie UV-visible, ces complexes $[\text{tris}(\text{R}^3\text{-pyrazolylborate})]_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ (ou $(\text{Tp}^{\text{R}^3})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$,) avec $\text{R}^3=\text{Me}$, iPr ou Ph présentent une bande large à 338 nm avec $\epsilon=21000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$ et une bande plus faible à 530 nm avec $\epsilon=800 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$ [180](Figure 2. 33 à gauche). La correspondance entre l'oxyHc et les complexes de type $^{\text{S}}\text{P}$ est flagrante.

D'autres complexes de type $^{\text{S}}\text{P}$ peuvent être obtenus à partir de ligands polyaminés mixtes aromatiques/aliphatiques comme le bis[2-(2-pyridyl)ethyl]alkylamine (RPy2) (Figure 2. 31). La réaction de $[(\text{RPy}2)\text{Cu}(\text{I})(\text{MeCN})]^+$ avec O_2 donne un complexe de type $^{\text{S}}\text{P}$ [181]. Le complexe $(\text{RPy}2)_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ (avec $\text{R}=\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$) présente en spectroscopie UV-visible, une bande large à 365 nm avec $\epsilon=18000 \text{ L}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et une bande plus faible à 518 nm avec $\epsilon=900 \text{ L}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [182]. Ces bandes correspondent à des transitions par transfert de charge entre l'ion peroxy et l'ion cuivre ($\text{L}\rightarrow\text{M}$) (Figure 2. 29 au centre).

L'amine secondaire présente dans le ligand RPy avec $\text{R}=\text{H}$ permet de créer, avec une grande variété de groupes pontants, un ligand qui peut complexer deux ions Cu. Après réaction avec O_2 , les complexes ainsi formés sont de type $^{\text{S}}\text{P}$. Leur stabilité et leurs propriétés spectroscopiques dépendent de la nature du groupe pontant. Les espèces $^{\text{S}}\text{P}$ formées en utilisant les ligands $(\text{Py}2\text{-}m\text{-xyl})^{\text{R}}$ (Figure 2. 31) sont semblables à celles formées avec RPy2, sauf que le cycle aromatique du groupe pontant est hydroxylé [183],[184]. La stabilité des espèces $^{\text{S}}\text{P}$ augmente avec la diminution de la densité électronique du pont aromatique, accentuant l'importance des effets électroniques sur la stabilité thermique de telles espèces Cu/O_2 [185]. Les considérations géométriques sont également importantes [186]. Le ligand Py2-Un (Figure 2. 31), créé par la réduction d'un carbone du pont de $\text{Py}2\text{-}m\text{-xyl}^{\text{H}}$, donne des espèces $^{\text{S}}\text{P}$ plus stables thermiquement. L'augmentation de la stabilité thermique permet d'effectuer l'observation de la liaison réversible de O_2 . [187] D'autres ligands similaires Py2-Nn (Figure 2. 31) contiennent des ponts alkyls $-(\text{CH}_2)_n-$ (avec $n=3\text{à}5$) plus stables vis-à-vis de l'oxydation. Ils sont généralement plus flexibles que leurs homologues $\text{Py}2\text{-}m\text{-xyl}$ mais la distance entre les entités Py2 est plus courte. En faisant varier le nombre de carbone dans le pont, on peut étudier directement les effets de cette distance sur les caractéristiques spectroscopiques et la géométrie [186],[188]. Grâce à la spectroscopie EXAFS réalisée sur les systèmes Py2-N4 et Py2-N3, des distances intercuivre sont évaluées respectivement à 0,337 et 0,322 nm [189], un peu plus courtes que la distance typique des espèces $^{\text{S}}\text{P}$ ($\sim 0,35 \text{ nm}$). Cette contraction sur la distance intercuivre est cohérente avec une augmentation de l'intensité de la bande de transfert de charge à 350 nm en fonction de n . Ces données sont cohérentes avec

l'idée d'une déformation dite «papillon» du cœur Cu_2O_2 . Une telle déformation hors du plan entraîne l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire dans la gamme de 420-490 nm, due à une deuxième transition de transfert de charge peroxy/métal ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) interdite par les règles de Laporte dans le système totalement plan^[188]. Le complexe $\text{Py}_2\text{-N}_5\text{Cu}_2\text{O}_2$ présente donc trois transitions électroniques de transfert de charge: $\lambda_1=360$ nm avec $\epsilon_1=21000$ mol⁻¹.L.cm⁻¹, $\lambda_2=423$ nm avec $\epsilon_2=4000$ mol⁻¹.L.cm⁻¹ et $\lambda_3=520$ nm avec $\epsilon_3=1200$ mol⁻¹.L.cm⁻¹.

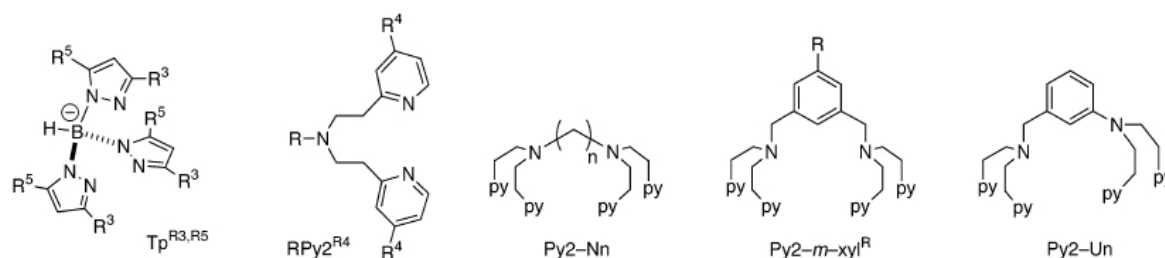


Figure 2. 31 : Exemples de ligands donnant des complexes de type ^5P (dans l'ordre $\text{R}_3, \text{R}_5 = \text{Ph}, \text{iPr}, \text{Me}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bn}, \text{Me}, \text{H}$; $\text{R}_4 = \text{H}$; $n=3$ à 5 ; $\text{R}' = \text{tBu}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{H}$)^[142].

2.2.1.2.3.3 Forme O : bis(μ -oxo) cuivre III

Les complexes de forme O ont été les derniers à être découverts en 1993^{[173],[190]}. Cependant, il n'existe pas de preuve de leur présence dans les systèmes biochimiques^[191]. La structure cristalline du premier complexe de type O a été déterminée en 1996 par Tolman *et al*^[157]. En utilisant des ligands $\text{Me}_2(\text{tmpa})$, le groupe de Suzuki a également généré un complexe de type O $[(\text{Me}_2\text{tmpa})_2\text{Cu}(\text{III})\text{O}_2]^{2+}$ dont la structure a été déterminée par rayons X^[172] (Figure 2. 32).

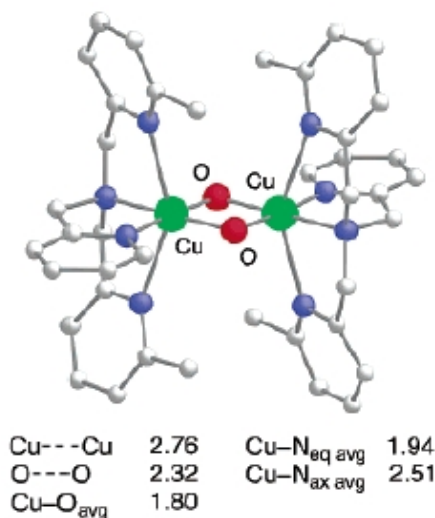


Figure 2. 32 : Structure RX du complexe O $[(\text{Me}_2\text{tmpa})_2\text{Cu}(\text{III})\text{O}_2]^{2+}$ ^[142]

Les distances Cu---Cu, Cu---O et O---O respectivement de 0,276 ; 0,180 et 0,232 nm sont caractéristiques des complexes de type O. Les deux atomes d'oxygène et les azotes de l'amine et de la pyridine non substituée sont situés en position équatoriale avec la distance Cu---N_{eq} égale à 0,194 nm, alors que les deux groupes 6-méthylpyridine ont une coordination plus faible (Cu---N_{ax}=0,251 nm). Ce complexe présente la capacité de fixer réversiblement O₂, processus à 4 électrons qui requiert la formation et rupture de la liaison O---O.

Contrairement aux complexes de type ^SP, les espèces O présentent généralement, en spectroscopie UV-visible, deux bandes intenses correspondant à des transitions de transferts de charge (Figure 2. 29 à droite et Figure 2. 33) à 300 et 400 nm avec des coefficients d'extinction molaire autour de 20 000 mol⁻¹.L.cm⁻¹.

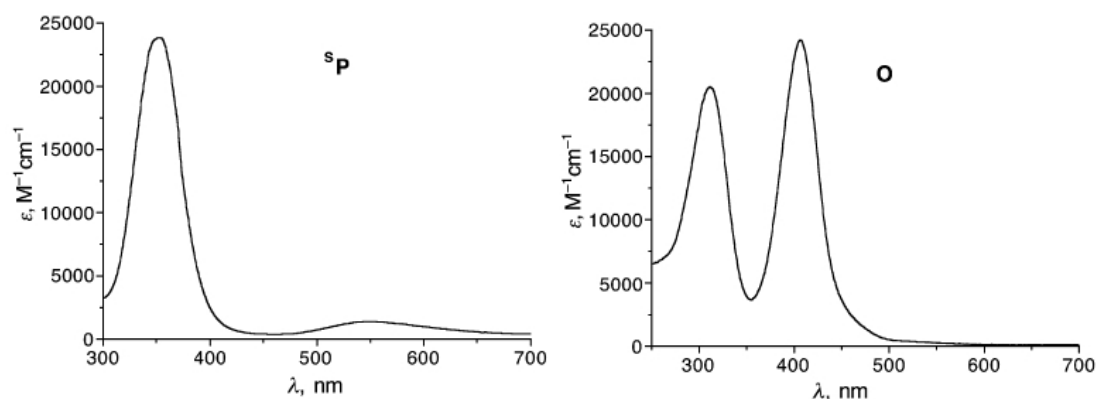


Figure 2. 33 : Comparaison des spectres typiques en UV-visible des complexes de type ^SP et O : à gauche (Tp^{R3})₂Cu(II)₂O₂, à droite [(N-méthyl-,N'-isopropyl-ethylenediamine)₂-Cu(III)₂(O)₂]²⁺[142].

La bande de transfert de charge (L→M) présente à 300 nm dans les complexes O sort à 350 nm dans les complexes ^SP. En revanche, on observe une nouvelle la bande assez intense à 400 nm provenant également d'un transfert de charge (L→M) due à un meilleur recouvrement entre les orbitales σ* du ligand et *d* du métal.

2.2.1.2.3.4 Mélange des formes ^SP et O

Les deux formes ^SP et O sont des isomères et dans certains cas, il existe un équilibre entre ces deux espèces. Lors de la réaction avec O₂, un mélange ^SP/O peut être obtenu dans certaines conditions^[192]. Cet équilibre est principalement influencé par les contraintes stériques du ligand même si le contre-ion, le solvant et la température peuvent avoir un effet non

négligeable sur l'équilibre. La spectroscopie UV-visible est une méthode de choix pour déterminer le ratio de l'équilibre. Dans la Figure 2. 34 suivante, on observe la modification progressive du ratio $^{\text{SP}}\text{P}/\text{O}$ par ajout de mésitylate (2,4,6-triméthylphenolate noté MsO^-)^[193].

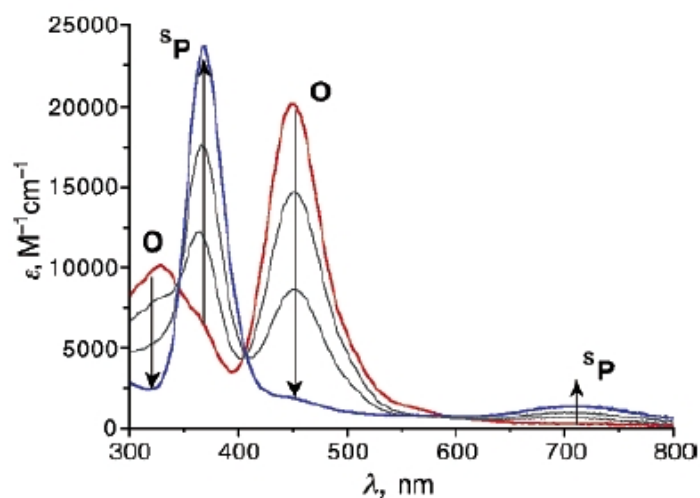


Figure 2. 34 : Suivi par spectroscopie UV-visible de la titration du complexe $[(\text{N-méthyl-},\text{N}'\text{-tertbutylethylenediamine})_2\text{-Cu(III)}_2(\text{O})_2]^{2+}$ par ajout de MsO^- qui augmente la quantité d'espèce $^{\text{SP}}\text{P}$ dans le mélange^[193].

Une étude très intéressante de Holland et Tolman ^[161] établit une comparaison entre les formes $^{\text{SP}}\text{P}$ et O sur les thèmes de la stabilité et de la réactivité. La facile modification du ratio $^{\text{SP}}\text{P}/\text{O}$ en fonction des contraintes stériques et donc de l'environnement du cœur Cu_2O_2 peut laisser supposer qu'il se produit une interconversion des deux cœurs isomériques dans les systèmes biochimiques. Cependant, même si seule la forme $^{\text{SP}}\text{P}$ est actuellement observée dans l'oxyTy, cela n'exclut pas la présence de l'autre forme. Tolman et collaborateurs ^[194] ont alors étudié la réactivité en oxydation des complexes de type O . Ils ont trouvé une réactivité différente. Avec le ligand étudié ($\text{Py}2\text{-}m\text{-xyl}$), alors que la forme $^{\text{SP}}\text{P}$ provoquait l'hydroxylation du cycle aromatique du ligand, la forme O provoque une N-déalkylation du pont de ce même ligand. En utilisant un autre ligand, Tolman *et al* ont réussi à hydroxyler un cycle aromatique du ligand par une espèce de type O ^[195].

2.2.2 Complexes biomimétiques de fer

2.2.2.1 Métalloenzymes à base de fer

D'une façon assez surprenante, certaines bactéries sont capables de se développer sur des hydrocarbures aromatiques comme le naphthalène. Certaines de leurs enzymes dont le site actif est composé d'un atome de fer, réalisent une oxydation des composés aromatiques. Le schéma réactionnel est donné dans la Figure 2. 35. Un premier type d'enzyme appartenant à la catégorie des arènes dioxygénases est capable d'hydroxyler les composés aromatiques à l'aide de O_2 jusqu'à formation du catéchol. Un deuxième type appelé catéchol dioxygénase est capable d'oxyder le catéchol en provoquant une ouverture du cycle soit entre les deux groupes hydroxy, on parle alors de rupture intradiol, soit entre un groupe hydroxy et un proton situé en α , on parle de rupture extradiol. Bien que ces enzymes utilisent le même substrat, les enzymes intradiol et extradiol ont des mécanismes réactionnels différents et les produits de clivages respectifs sont obtenus de manière quasi-totale.

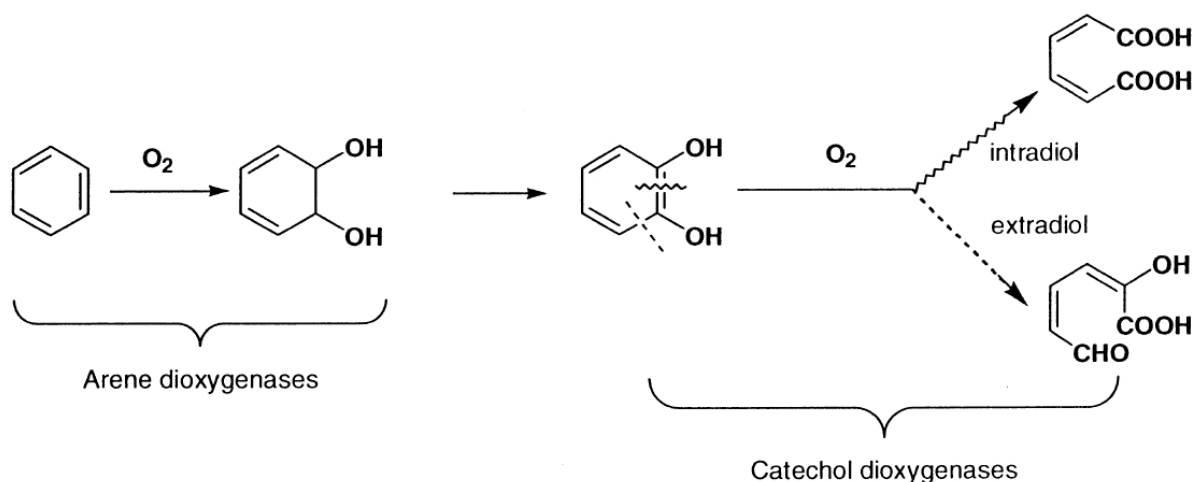


Figure 2. 35 : Dégradation de composés aromatiques par des enzymes bactériennes.

2.2.2.1.1 Catéchol dioxygénase intradiol

Les dioxygénases intradiol contiennent un ion $Fe(III)$ dans leur site actif coordonné à deux groupes tyrosines, deux groupes histidines et un anion HO^- . Ohlendorf et Orville ^[196] ont déterminé la structure par rayons X de l'enzyme en 1994 issu de *Pseudomonas putida* (Figure 2. 36).

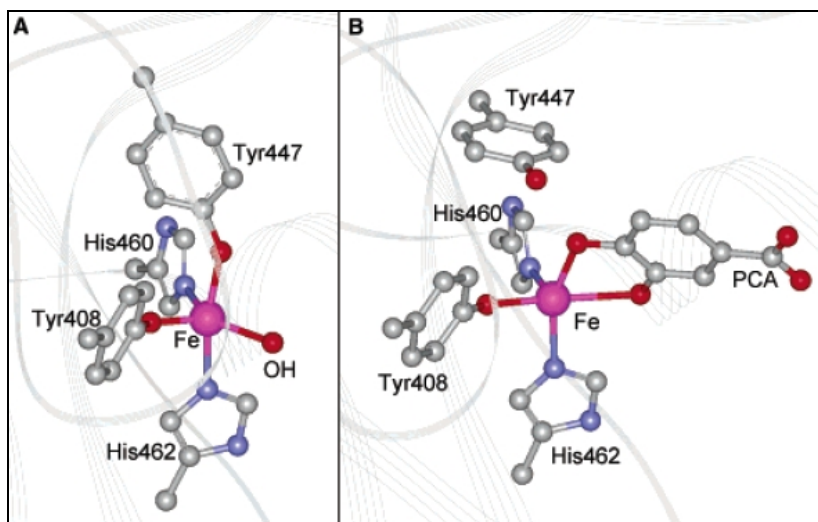


Figure 2. 36 : Structure de l'enzyme protocatéchuante-3,4-dioxygénase (3,4-PCD). A : site actif, B : site actif en présence d'un substrat type catéchol. (*Pseudomonas putida*)^[196]

Le centre à fer est de coordination 5 et possède une géométrie bipyramidal trigonal. La structure de l'entité enzyme-substrat (Figure 2. 36 B) indique que la liaison du substrat résulte du déplacement des ligands HO⁻ et du groupe tyrosine447. Le catécholate se coordine au métal par ses deux atomes d'oxygène. La chélation est asymétrique à cause de l'effet trans différent entre la tyrisine408 et l'histidine462. Cette asymétrie est supposée déterminante dans le mécanisme catalytique^[197]. Le mécanisme suivant (Figure 2.37) a été proposé dès 1977 par Que *et al*^[198] puis a été validé après détermination structurale.

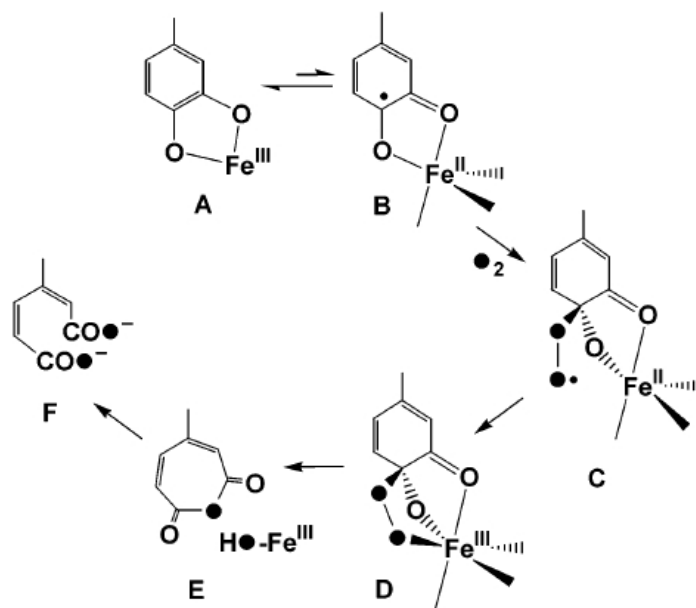


Figure 2. 37 : Mécanisme suggéré pour le clivage intradiol par les catéchol dioxygénases^[198]

Le catécholate chélate le centre fer(III) (Figure 2. 37 A). L'entité formée est en équilibre avec la forme radicalaire (Figure 2. 37 B). Celle-ci est réactive vis-à-vis de O₂, donnant après réaction un intermédiaire alkylperoxo (Figure 2. 37 C). L'électron célibataire du ligand peroxo radical réagit avec le métal donnant un intermédiaire alkylperoxofer(III) (Figure 2. 37 D) qui va former par arrangement de type Criegee l'anhydride muconique et l'espèce Fe(III)-OH de départ(Figure 2. 37 E). L'anhydride muconique devient ensuite le produit Figure 2. 37 F par ouverture du cycle.

2.2.2.1.2 Catéchol dioxygénase extradiol

Contrairement aux dioxygénases intradiol, les dioxygénases extradiol possèdent un site actif avec un ion Fe(II) coordonné par deux histidines, un glutamate et deux molécules d'eau. La structure de l'enzyme dihydroxybiphényl-1,2-dioxygénase (BphC) (issu de *Pseudomonas* sp.) a été déterminée en 1995 par Han *et al* ^[199](Figure 2. 38).

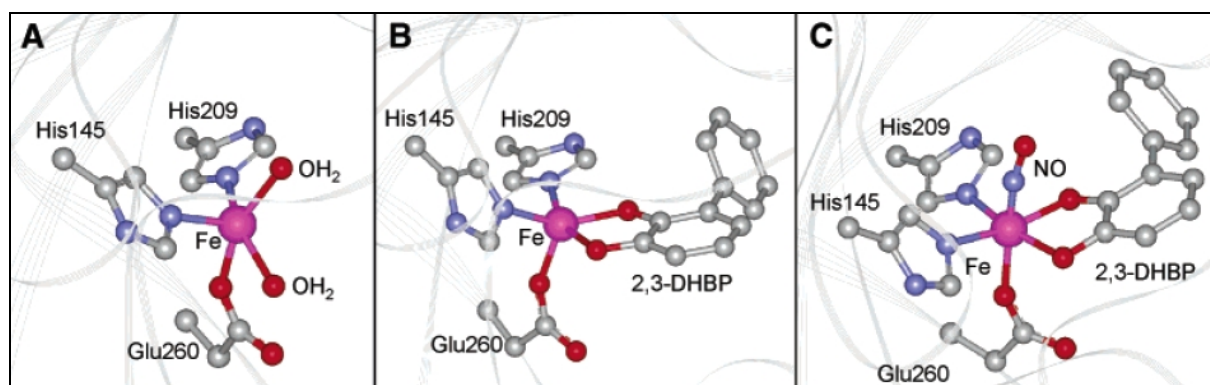


Figure 2. 38 : Structure de dihydroxybiphényl-1,2-dioxygénase (BphC issu de *Pseudomonas* sp.). A : site actif, B : site actif en présence d'un substrat type catéchol, C : adduit enzyme-substrat-NO.

La coordination du catécholate résulte du déplacement des deux molécules d'eau pour former un complexe de géométrie pyramidal à base carrée (Figure 2. 38 B). A l'instar du cas précédent, le catécholate est chélaté de manière asymétrique, cependant, le catécholate est plutôt de nature monoanionique dans les enzymes extradiol alors qu'il est dianionique dans les dioxygénases intradiol. Cette différence peut s'expliquer par la différence des propriétés acide de Lewis entre les espèces Fer(II) et Fer(III). La Figure 2. 38 C montre un adduit enzyme-substrat qui a réagi avec NO. Celui-ci remplace O₂ sans pour autant que l'adduit soit oxydant. NO se place dans le site vacant en trans du glutamate260. En effet, aucune forme du

complexe après réaction avec O_2 n'a pu être observée. Un mécanisme a cependant été suggéré par Que et collaborateurs ^[200] (Figure 2. 39).

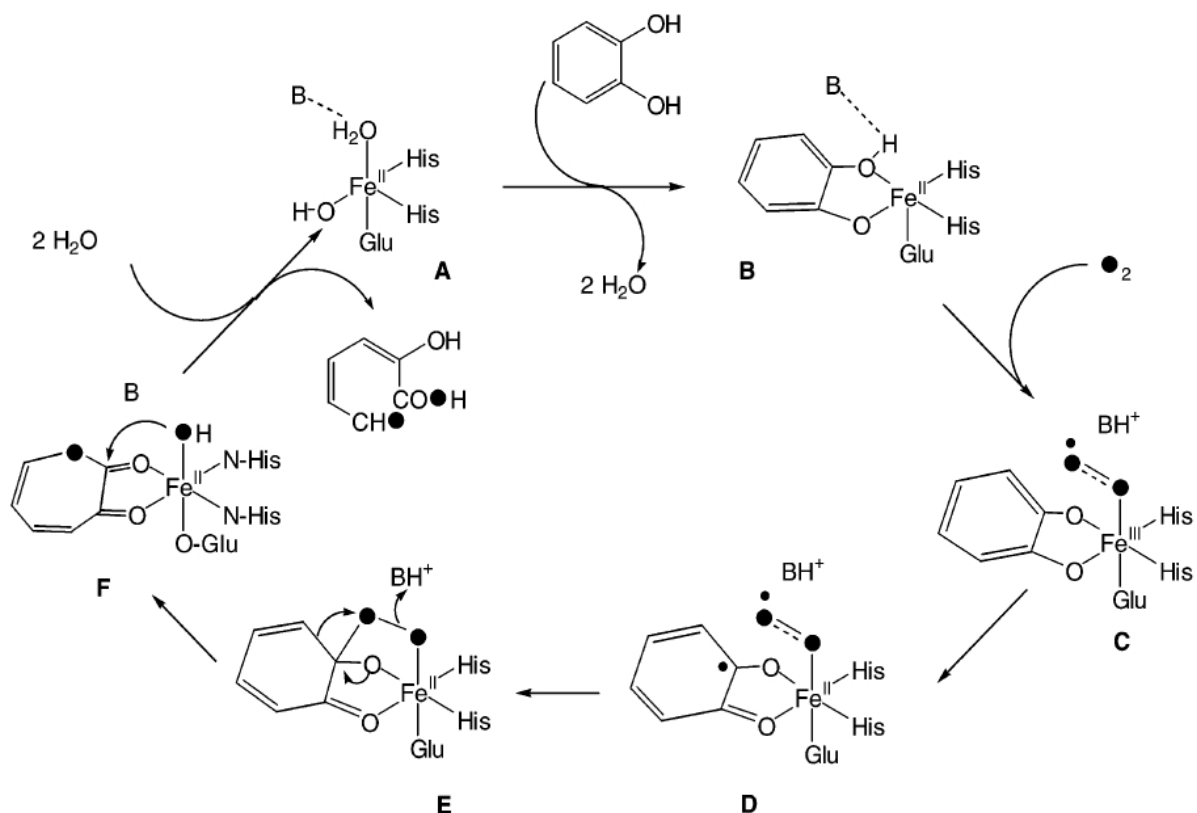


Figure 2. 39 : Mécanisme proposé pour le clivage extradiol des catéchol dioxygénases ^[200].

Partant de la forme A, le catéchol chélate le fer(II) en déplaçant les deux molécules d'eau pour former une espèce fer(II) possédant une coordination de 5. Le catéchol devient alors un catécholates monoanionique (Figure 2. 39 B). Le potentiel redox du fer(II) diminue ce qui doit permettre la réaction avec O_2 . Le complexe ternaire enzyme-substrat- O_2 de fer(III) (Figure 2. 39 C) ainsi formé a une géométrie octaédrique légèrement distordue similaire à celle déterminée dans la Figure 2. 38 C. Un transfert électronique du substrat vers le centre métallique donne l'intermédiaire biradicalaire D. La réaction entre les deux électrons célibataires donne l'intermédiaire alkylperoxo de fer(II) (Figure 2. 39 E). Il se produit ensuite le même type de réarrangement (Criegee) menant vers la formation d'un cycle α -oxolactone à sept côtés (Figure 2. 39 F), qui donne le produit d'ouverture de cycle après hydrolyse.

2.2.2.1.2 Arène dioxygénase

La cis-dihydroxylation des cycles aromatiques catalysée par les arènes dioxygénases constitue la première étape dans le processus de biodégradation des molécules aromatiques formant des catéchols. Il existe une seule arène dioxygénase qui a été cristallographiquement caractérisée. Il s'agit de la naphthalène-1,2-dioxygénase (NDO) (issus de *Pseudomonas* sp.) en 1998 par Kauppi *et al*^[201]. Il y a deux centres métalliques, un fer(II) monoatomique où a probablement lieu l'activation de O₂ et un cluster fer soufre Fe₂S₂ de type Rieske, qui joue le rôle de réservoir d'électrons pour le centre à fer monoatomique. Ce centre monoatomique est coordonné par deux résidus histidines et un résidu asparagine bidentate (Figure 2. 40 A). Le centre Rieske est situé à environ 0,12 nm du centre fer monoatomique. Le cinquième site de coordination est occupé par une molécule d'eau. La géométrie du complexe est pyramidale à base carrée. Dans la structure du complexe avec le substrat naphthalène (Figure 2. 40 B), on peut remarquer que celui-ci n'est pas directement coordonné au métal, mais reste dans une poche hydrophobe créée par la matrice protéique et située à 0,4 nm du centre monoatomique à fer.

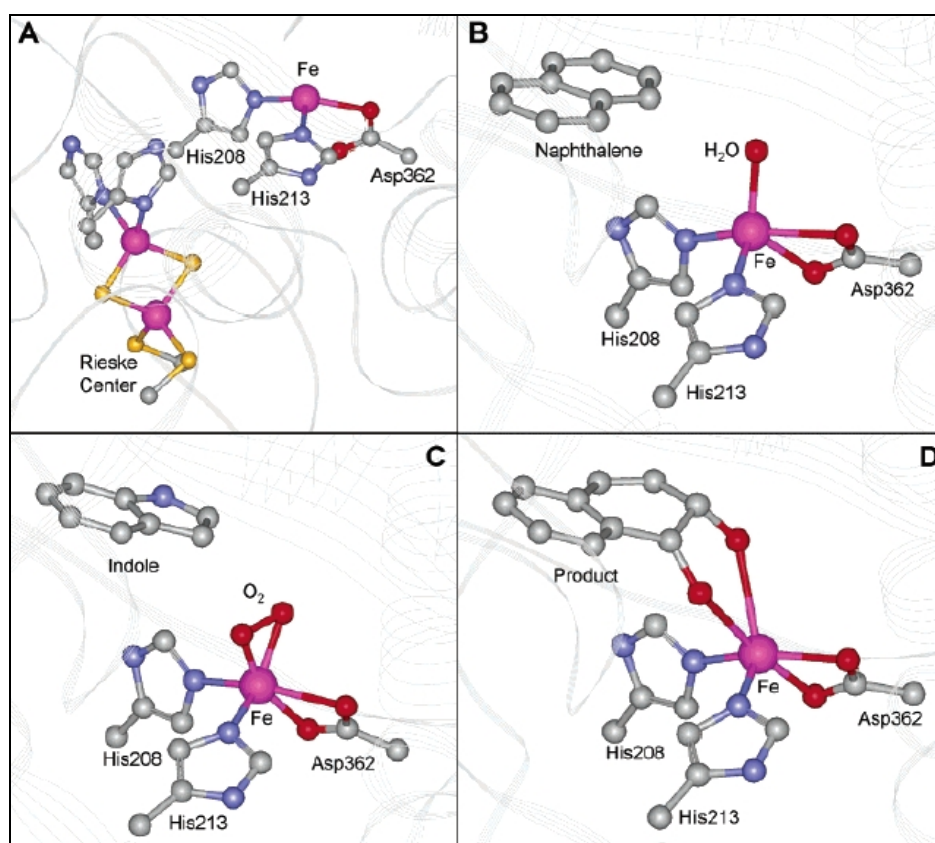


Figure 2. 40 : Structure cristallographique du site actif de la naphthalène-1,2-dioxygénase : A) enzyme seule, B) enzyme avec substrat naphthalène, C) enzyme avec un substrat analogue (indole) et O₂, D) enzyme et produit.

La structure donnée en Figure 2. 40 C montre la fixation de O₂ ponté en présence d'un analogue de substrat (indole)^[202]. La dernière structure cristallographique (Figure 2. 40 D) montre le site actif chélaté par le produit, ce qui explique le caractère cis de la dihydroxylation du naphthalène^[203].

2.2.2.2 Synthèse d'analogues fonctionnels

Les premiers analogues fonctionnels des catéchol dioxygénases ont été reportés par le groupe de Funabiki^{[204],[205]}, qui ont utilisé une combinaison de ligands pyridines et bipyridines. Avec ce modèle, les deux réactions de clivages intra- et extradiols se produisent. L'utilisation de ligands mono- et bidentate n'a pas permis de déterminer la composition précise du catalyseur. Les études qui suivirent utilisent généralement des ligands tétradentates.

Parmi les modèles décrits dans la littérature^{[197],[200]}, la grande majorité montre une réactivité de type intradiol catéchol dioxygénase. Le groupe de Que a contribué fortement au développement des modèles analogues d'intradiol dioxygénases^{[206],[207],[208]}. En effet, il a effectué des études systémiques de modèles fonctionnels et a caractérisé des séries de complexes utilisant des ligands tripodaux, modifiant progressivement les fonctions carboxylate en fonctions pyridine. La modification du ligand entraîne la modification de l'acidité au sens de Lewis du fer(III). Une augmentation de cette acidité entraîne un décalage bathochrome des deux bandes de transfert de charge (L→M) dans le spectre UV-Vis. Ce décalage bathochrome est corrélé avec une augmentation de la réactivité avec O₂ et un meilleur rendement^[206].

Bien évidemment, il existe d'autres paramètres influençant la réactivité. Par exemple, l'encombrement stérique dans le composé formé à partir du ligand tripyridylmethylamine (TPA) est inférieur à celui formé à partir du 6-triméthyltripyridylmethylamine (6-Me₃-TPA) (Figure 2. 41). Le composé encombré Fe^{III}(6-Me₃-TPA)⁺ réagit 100 000 fois plus lentement que le moins encombré Fe^{III}(TPA)⁺.

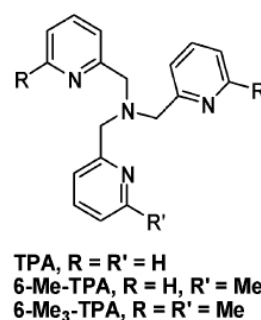


Figure 2. 41 : Ligand TPA et ses dérivés.

Le groupe de Girerd, a utilisé des ligands de type bispicen (L_4^2) et trispicen (L_5^2)^[209](Figure 2. 42) dans le but d'obtenir des molécules capables de dégrader des polluants aromatiques [210].

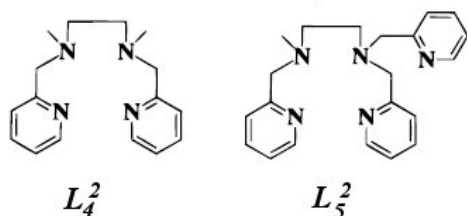


Figure 2. 42 : Ligands utilisés par le groupe de Girerd^[209]

Ces complexes sont des analogues fonctionnels des enzymes vues plus haut, mais également des analogues structuraux de la bléomycine (BLM), antibiotique dérivé d'un glycopeptide ayant un effet antitumoral (Figure 2. 43). Cette antibiotique possède la capacité de coordonner un métal comme le cuivre CuBLM ou le fer FeBLM. Il agit comme un ligand pentadentate.

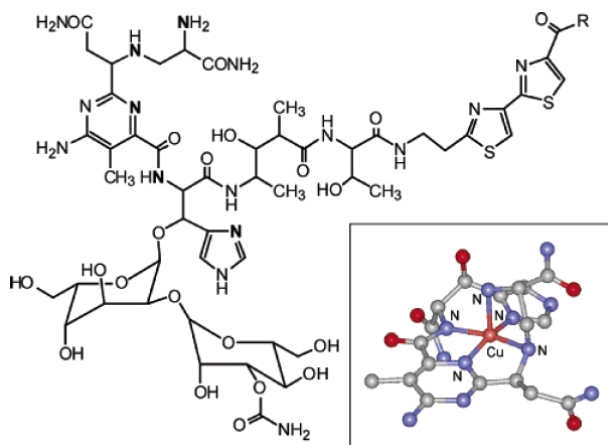


Figure 2. 43 : Formule topologique de la bléomycine. Les 5 atomes d'azote de la sphère de coordination sont indiqués en gras. Encart : structure rayons X de la sphère de coordination de la bléomycine coordonnée à un atome de cuivre (II) (CuBLM).^[197]

La structure cristallographique du complexe en présence du produit de catalyse $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_4^2)(\text{ditertbutylcatechol})]^+$ a été déterminée et est donnée en Figure 2. 44.

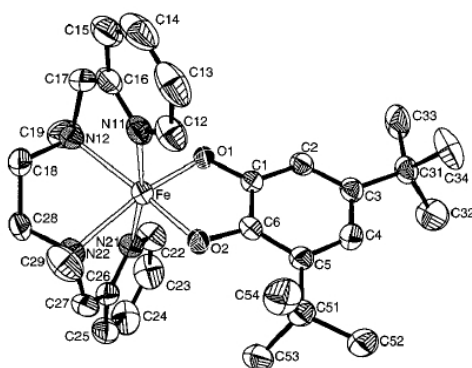


Figure 2. 44 : Structure de $[\text{Fe(III)(L}_4^2\text{)(ditertbutylcatechol)}]^+$ [209]

Le complexe présente une géométrie octaédrique distordue. Le catécholate chélate l'ion Fe(III). En spectroscopie UV-visible, les complexes formés à partir des ligands (L_4^2 et L_5^2) (Figure 2. 42) exposent deux bandes larges correspondant à des transferts de charge ligand-métal ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) (voir Tableau 2. 3).

Tableau 2. 3 : Données spectroscopiques des complexes formés à partir des ligands L_4^2 et L_5^2 [211].

Ligands	λ (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
L_4^2	550	12500
	925	18500
L_5^2	560	18500
	935	23500

2.3 Complexes de métaux de transition supportés dans des matériaux siliciques

Dès la découverte des matériaux mésoporeux en 1992, les chercheurs ont saisi les avantages de tel support pour la catalyse hétérogène. Ces supports possèdent une grande stabilité chimique, thermique et mécanique. De nombreuses recherches tentent de créer de bons catalyseurs en incorporant des complexes de métaux de transition dans les pores de ces matériaux. Nous avons déjà un peu discuté de cette sorte de matériaux dans la partie précédente. Dans cette section, nous insisterons sur la catalyse et plus particulièrement nous nous limiterons volontairement aux activités catalytiques d'oxydation.

2.3.1 Imprégnation de centres métalliques

2.3.1.1 Sels métalliques

En 1994 Sakamoto *et al* ont étudié un procédé de catalyse hétérogène en supportant des complexes de CuSO_4 sur de l'alumine amorphe ^[1]. Celui-ci catalyse le couplage oxydant du 2-naphtol en binaphtole (Figure 2. 45). Le groupe de Corma a continué cette étude par le développement de matériaux imprégnés par des complexes simples de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) et de cuivre (CuSO_4)^[212]. Ils ont comparé la réactivité de ces complexes imprégnés sur différents matériaux : silice *et* alumine amorphes, zéolithe Y et MCM-41. Les deux sels de fer et cuivre avaient déjà été utilisés comme catalyseurs en phase homogène ^{[213],[214]} et présentaient une réactivité similaire. Or le matériau le plus réactif et le plus sélectif par rapport à cette réaction est le fer imprégné sur la silice MCM-41.

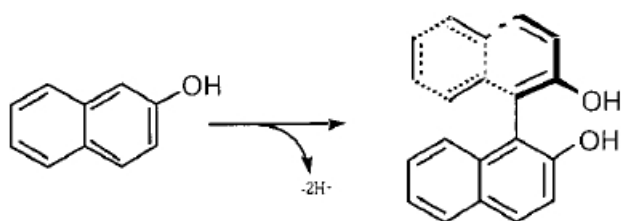


Figure 2. 45 : Couplage oxydant du 2-naphtol ^[1]

D'autres complexes de métaux de transition (Mn^{2+} , Zn^{2+} , ...) ont été échangés à la surface de matériaux mésoporeux et présentent une activité catalytique. Onaka et Yamasaki ont créé un catalyseur de la réaction de Diels-Alder par imprégnation de Zn^{2+} à la surface d'un matériau mésoporeux aluminosilicique [215]. Pinnavaia *et al* ont élaboré un matériau imprégné d'ions Fe^{3+} par échange ionique à la surface d'un composé type HMS catalysant la réduction sélective de NO en présence de NH_3 [216].

2.3.1.2 Complexes organométalliques

Les cations inorganiques ne sont pas les seuls à posséder une activité catalytique. Certains composés organométalliques ont été également échangés. Le groupe de Wu, après avoir caractérisé le complexe de $[Fe(phenanthroline)_3]Cl_2$ [217], a étudié l'activité catalytique après imprégnation dans un matériau type MCM-41 [218]. L'année suivante Wu *et al* ont réalisé le même type d'étude avec le complexe $[Fe(8-quinolinol)_3]Cl_2$ [219]. Ces deux complexes supportés catalysent la réaction d'hydroxylation du phénol. Avec le complexe $[Fe(8-quinolinol)_3]Cl_2$ supporté, le taux de conversion du phénol est supérieur que celui du complexe homogène, et les sous-produits de suroxydation sont plus importants dans le matériau. Cela représente la première synthèse de complexes supportés sur silice mésoporeuse jouant le rôle d'analogie fonctionnelle de la tyrosinase. On peut également citer les travaux de Ratsanasamy *et al* [220], ainsi que ceux de Wong *et al* [221] portant sur l'étude d'un complexe dinucléaire Cu(III)phenanthroline avec un pont hydroxo supporté imprégné respectivement dans une zéolithe type MCM-22 et un support mésoporeux MCM-41. La caractérisation par EXAFS et RPE montre un site actif dinucléaire de cuivre ponté similaire à celui de l'enzyme tyrosinase [222],[221]. Il existe d'autres complexes imprégnés présentant une activité catalytique d'oxydation. Ainsi les complexes $[Mn(2,2'-bipyridine)_2.(NO_3)_2]$ [223] et $[Mn(salen)Cl]$ [224] catalysent respectivement les réactions d'oxydation du styrène et d'époxydation sélective du 1,2-dihydronaphtalène. Etonnement, Pinnavaia *et al* ont montré que le complexe $[Mn(2,2'-bipyridine)_2.(NO_3)_2]$ présentait une activité catalytique supérieure à celle du catalyseur homogène [223]. Ceci est expliqué par le fait que le confinement dû à la structure solide empêche la dimérisation du complexe le rendant moins actif [225]. En 2005, le groupe de Mou reporte l'encapsulation de complexes dinucléaires de cuivre contenant des ligands phenanthrolines et un pont hydroxo dans des silices MCM-41 [221]. Quelques tests catalytiques préliminaires ont été menés sur la réaction d'oxydation par O_2 de la ditertbutylcatechol (DTBC) en ditertbutylquinone (DTBQ), mettant en évidence des rendements faibles mais une

sélectivité totale dans la formation de la quinone correspondante excluant donc les produits de suroxydation.

La méthode d'imprégnation par échange ionique à la surface de matériau poreux est facile à réaliser mais possède un inconvénient majeur. En effet, les liaisons très faibles (électrostatiques et/ou forces de Van der Waals) entre le complexe et la surface sont à l'origine du phénomène de relargage (ou leaching) du complexe lors de l'activité catalytique. Pour contourner ce problème, les complexes métalliques peuvent être greffés à la surface par des liaisons covalentes.

2.3.2 Greffage de complexes biomimétiques

Dans la partie 2.1.3 nous avons discuté des différentes possibilités de greffer des fonctions à la surface. Dans cette partie, nous nous attarderons sur le caractère biomimétique recréé par le greffage de fonctions à la surface d'un support inorganique.

Le groupe de Palinko ^[226] a utilisé une silice non structurée présentant des fonctions chloropropyles à la surface pour greffer des acides aminés naturels (histidine et tyrosine). Ce sont les mêmes acides aminés que l'on retrouve dans les sites actifs des enzymes à cuivre étudiés dans la partie précédente. Ils ont montré la possibilité de complexer des ions Cu^{2+} par les acides aminés greffés à la surface d'une silice. Cependant, aucune étude catalytique n'a été effectuée sur ces systèmes à ce jour.

Le groupe de Louloudi a également synthétisé des matériaux non structurés portant des acides aminés histidines par les méthodes de co-condensation et de post-greffage ^[227]. Après métallation par CuCl_2 , ils ont déterminé par RPE, une coordination de type CuN_4 et par analyse élémentaire un ratio His/Cu égale à 2 ce qui correspondrait au site actif présenté dans la figure 2.46. Des tests catalytiques ont été menés sur la réaction d'oxydation par O_2 de la ditertbutylcatechol (DTBC) en ditertbutylquinone (DTBQ). Les rendements obtenus entre 8 et 16% de conversion en DTBQ après 48h sont faibles.

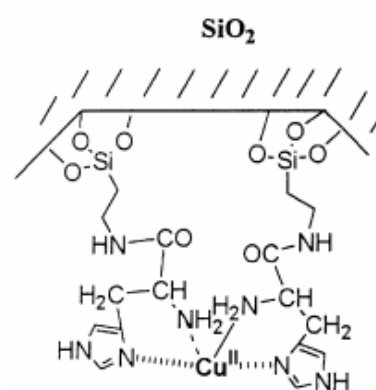


Figure 2. 46 : Site actif ^[227]

Il est à noter que le composé synthétisé par la méthode de co-condensation donne systématiquement un rendement deux fois plus important que celui du matériau obtenu par la méthode de post-greffage^[227].

Louloudi *et al* ont également synthétisé des ligands macrocycliques L₁ et L₂ respectivement du type N₃O₂ et N₅. Après avoir modifié les ligands en y incorporant une chaîne contenant un ou deux fonctions triéthoxysilane, ils ont procédé au greffage direct sur silice amorphe non structurée (voir figure 2.47)^[228]. La stœchiométrie déterminée par analyse élémentaire est de deux ions cuivre par ligand (L₁ ou L₂). Les résultats de catalyse de la même réaction d'oxydation par O₂ de DTBC en DTBQ sont donnés dans le Tableau 2. 4. Le pourcentage de conversion du DTBC ne correspond pas à celui de la formation du DTBQ (surtout avec le ligand de type L₂), ce qui traduit la présence d'autres produits d'oxydation qui pourraient être issus de rupture du cycle aromatique du catéchol. Les rendements d'oxydation obtenus avec les systèmes hétérogènes sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus avec les systèmes homogènes qui étaient déjà très corrects.

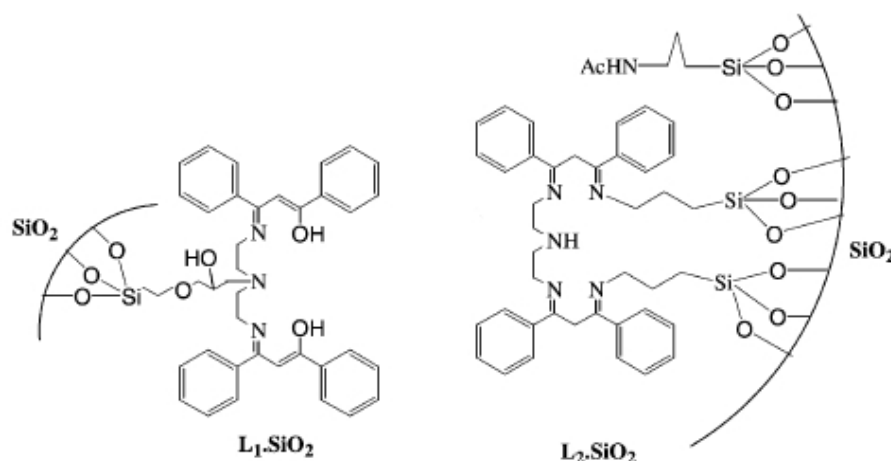


Figure 2. 47 : Ligand L₁ et L₂ greffé sur silice^[228].

Tableau 2. 4 : Oxydation catalytique par le dioxygène du DTBC en DTBQ après 48h (catalyseur/base/substrat=0,3/30/200)^[228]

Catalyseurs	Formation de DTBQ (%)	Conversion du DTBC (%)
Cu ₂ (L ₁)	61,0	62,0
Cu ₂ (L ₁).SiO ₂	74,0	82,0
Cu ₂ (L ₂)	49,0	69,0
Cu ₂ (L ₂).SiO ₂	51,0	85,4

Dans une autre étude, Louloudi et collaborateurs ^[229] ont comparé la réactivité de deux complexes de cuivre greffés sur silice non structurée. En jouant sur la nature et l'encombrement des ligands, ils ont obtenu d'une part un solide contenant des dimères de cuivre ($\text{Cu}_2\text{L}_\text{A}.\text{SiO}_2$) et un solide contenant uniquement des monomères de cuivre ($\text{CuL}_\text{B}.\text{SiO}_2$). Dans les deux cas, les résultats de catalyse de la conversion du DTBC sont meilleurs pour les espèces greffées que pour les espèces en phase homogène. De plus, ils observent une plus grande réactivité du système catalysé par les dimères vis-à-vis de ceux catalysés par les monomères. Ils expliquent ce phénomène par la différence de la distance intercuivre déterminé à 0,42nm pour les dimères et 0,52nm pour les monomères. En effet, la coordination bidentate du substrat est favorisée dans le système à courte distance étant donné que la distance interoxygène du catéchol est de 0,27nm.

Ces résultats de catalyse sont très prometteurs vis à vis de la catalyse hétérogène d'oxydation par O_2 réalisée par des complexes biomimétiques greffés sur silice.

2.4 Position de l'étude

2.4.1 Bilan de la bibliographie et objectifs

Notre objectif de réaliser des catalyseurs hétérogènes sur le modèle structural des métalloprotéines est multiple. Le premier est effectivement de réaliser le confinement dans un environnement plus ou moins hydrophobe de métaux de transition dans un état de coordination bien défini se rapprochant des sites décrits dans les métalloprotéines. En fait, il existe déjà une communauté très importante de chercheurs travaillant sur la chimie de coordination dite biomimétique. Ils travaillent essentiellement sur des équivalents moléculaires sans protéine des complexes polyaminés, carboxyliques, phénoliques, reproduisant les divers sites de coordination que l'on retrouve dans les métalloprotéines. Nous ne prétendons pas faire de la chimie de coordination biomimétique originale ici mais plutôt montrer que l'on peut transposer cette chimie au sein de matériaux poreux. L'intérêt est ici d'isoler les sites pour supprimer leur interaction mutuelle à l'instar de leur situation dans les protéines, tout en maîtrisant leur unicité moléculaire. Ce point est déjà fortement étudié. Dans le cas particulier des ions cuivriques, les travaux de Louloudi *et al* montrent que le greffage de complexes biomimétiques de ce métal dans des silices amorphes permet de retrouver l'activité catalytique en oxydation des catéchols en quinone. La définition des sites et de leur isolation sont souvent mal établies dans ce type d'étude. Une des problématiques clé dans le cas du cuivre est donc le contrôle des distances entre les sites soit pour créer des paires ou des clusters, soit pour isoler des ions cuivriques les uns des autres. L'isolation de sites réalisée par dilution dans les solides n'est pas garant de l'homogénéité de distribution ni de nature des sites. Elle amène le plus souvent à des teneurs très faibles inférieures au pourcent, ce qui limite le nombre de site actif au détriment de la productivité.

Concernant l'homogénéité dans les matériaux, les travaux les plus aboutis sont sans doute ceux de Jones. Si sa méthode d'isolation de sites est validée en confirmant l'homogénéité à courte distance, il n'a cependant pas démontré ni même discuté de l'homogénéité à longue distance, sur l'étendu des canaux. Dans ce travail de thèse nous proposons une nouvelle méthode d'isolation de sites qui permettrait d'obtenir à la fois une homogénéité à courte et à longue distance, tout en ayant des taux de greffage assez important.

Pour aller un peu plus loin que Jones et ses collaborateurs, nous proposons dans cette thèse l'utilisation d'une méthode dite de *pochoir moléculaire* qui permet de préparer la surface d'une silice avant le greffage des fonctions de types ligands et de réaliser du moins par son principe l'isolation de sites à concentration relativement élevée. Cette méthode sera appliquée aux matériaux mésostructurés de type MCM-41, nommés LUS, offrant une porosité bien définie et dont l'hydrophobicité de la surface sera également abordée.

Le choix du ligand que nous avons fait sera essentiellement basé sur leur simplicité plus dans un souci de démonstration de faisabilité. Nous mettrons en œuvre des ligands tridentates de type diéthylènetriamine (DETA) ou dipyridylméthylamine (DPA) qui sont couramment exploités en chimie biomimétique. Ils peuvent former des entités binucléaires de cuivre similaires à celles obtenues en catalyse homogène avec le ligand Py2-Nn (figure 2.48). De plus, si nous arrivons à l'isoler suffisamment, ces ligands greffés (DETA ou DPA) pourront former après métallation par le cuivre, des monomères, espèces difficilement accessibles en chimie inorganique homogène et dont la réactivité est encore indéterminée.

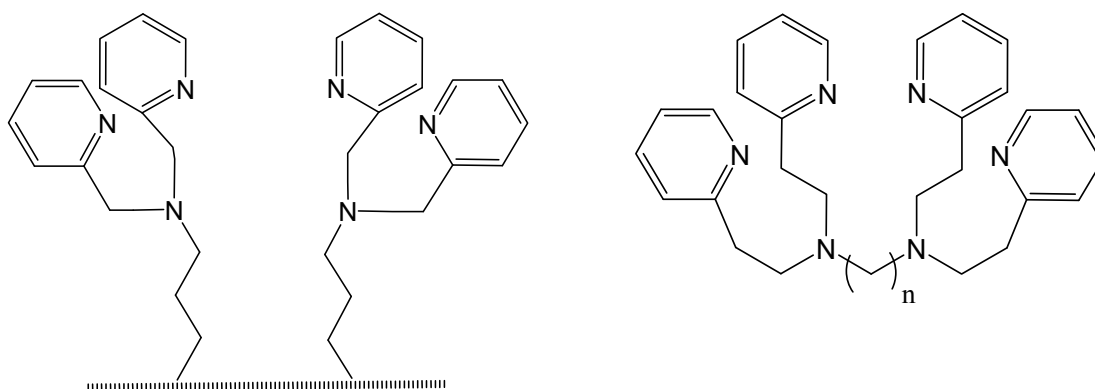


Figure 2. 48 : Similitudes entre des ligands DPA greffés et le ligand Py2-Nn

Par une collaboration avec le laboratoire de chimie inorganique LCI de Paris XI, nous mettrons également en œuvre des ligands plus complexes mis au point plus particulièrement pour la chimie biomimétique du fer (figure 2.49). Ces ligands, L_4^2 (N,N'-bis-(2-pyridylméthyl)éthane-1,2-diamine) et L_4^3 (N,N'-bis-(2-pyridylméthyl)propane-1,3-diamine) peuvent être liés à la surface soit par une monosubstitution soit par une disubstitution. Le nombre de lien fera l'objet de discussion.

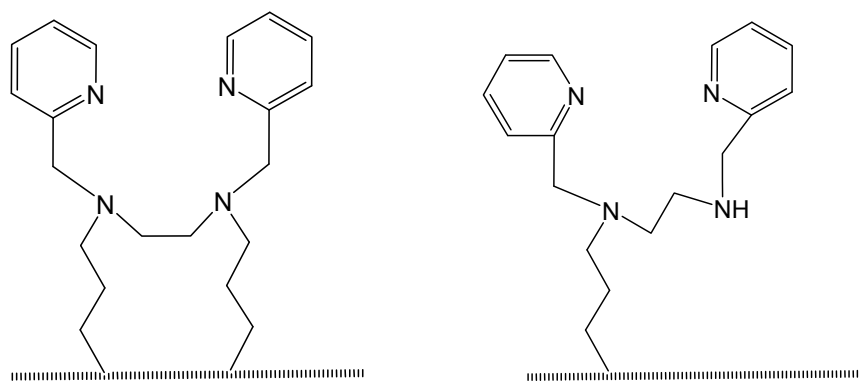


Figure 2. 49 : Ligands L_4^2 et L_4^3 liés à la surface par une ou deux branches.

2.4.2 Collaborations

Le travail principale de ma thèse fut la synthèse puis la caractérisation de complexes de cuivre biomimétiques greffés dans une silice poreuses mésostructurée. L'incorporation de ces complexes s'appuie sur une stratégie d'isolation de sites permettant une aussi bien homogénéité à courte distance qu'à longue distance.

Néanmoins, durant la période de thèse, trois collaborations ont vu le jour.

2.4.2.1 Collaboration avec Hideaki Yoshitake

L'objectif de cette collaboration a été de montrer l'homogénéité à courte distance de fonctions halogénopropyl greffées par la méthode d'isolation de sites, ainsi que de déterminer les distances entre ces fonctions par utilisation de sondes diamines de longueurs différentes. Dans le cadre de cette collaboration financée par le CNRS et la JSPS, j'ai effectué un stage de 3 mois au sein du laboratoire du Professeur Yoshitake au département Science de l'Information et de l'Environnement à l'Université Nationale de Yokohama (Japon). Ce travail ne sera cependant pas entièrement développé dans ce manuscrit.

2.4.2.2 Collaboration avec François Lux, Gilles Lemerrier et Pascal Perriat

Le but de cette collaboration entre le laboratoire de Chimie de l'ENS (groupe chimie pour l'optique) et du laboratoire MATEIS (Microscopie) de l'INSA était de démontrer l'homogénéité à longue distance de notre stratégie d'isolation de sites. Pour ce faire, nous avons greffé un complexe d'euprémium (ligand fourni par François Lux (Doctorat)) et nous

avons analysé par microscopie en transmission couplée à la spectroscopie de dispersion des rayons X (Pascal Perriat) la présence d'ion Eu^{3+} le long d'un canal de silice.

2.4.2.3 Collaboration avec Aurore Thibon et Frédéric Banse

Une partie de ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec le groupe de Frédéric Banse au laboratoire LCI de l'université XI Paris Sud (Orsay). Des ligands de type bispiscen (L_4^2 et L_4^3) modifiés (analogue fonctionnel de la catéchol dioxygénase) ont été fournis par Aurore Thibon (Doctorat) en vue de leur greffage dans les matériaux siliciques mésoporeux préparés par la méthode d'isolation de sites. Cette collaboration a été financée par une ACI Dépollution (Biocatox) dont l'objectif est de créer des matériaux catalyseurs de réactions de dégradation de cycles aromatiques pour des utilisations de dépollution des eaux.

2.5 Références

- [1] T. Sakamoto, H. Yonehara, C. J. Pac, *Journal of Organic Chemistry* **1994**, 59, 6859.
- [2] A. F. Cronsted, *Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* **1756**, 17, 120.
- [3] R. M. Barrer, *Proc. Roy. Soc. A* **1938**, 167, 392.
- [4] R. M. Barrer, *Journal of the Chemical Society* **1948**, 127, 2158.
- [5] A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *Journal of Chemical Research-S* **1988**, 40.
- [6] G. J. Kramer, R. A. Vansanten, C. A. Emeis, A. K. Nowak, *Nature* **1993**, 363, 529.
- [7] R. Beecher, A. Voorhies, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1969**, 8, 366.
- [8] C. Dimitrov, H. F. Leach, *Journal of Catalysis* **1969**, 14, 336.
- [9] M. A. Lanewala, A. P. Bolton, *Journal of Organic Chemistry* **1969**, 34, 3107.
- [10] L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Kaeding, *Journal of Catalysis* **1982**, 76, 418.
- [11] L. Bonetto, M. A. Cambor, A. Corma, J. Perezpariente, *Applied Catalysis a-General* **1992**, 82, 37.
- [12] M. A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, F. A. Mocholi, J. P. Pariente, *Applied Catalysis* **1989**, 55, 65.
- [13] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 58, 3.
- [14] F. Liebau, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 58, 15.
- [15] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent N° 3 556 725, **1971**.

- [16] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 988.
- [17] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 680.
- [18] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [19] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, 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, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834.
- [20] J. S. Beck, C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, **1991**.
- [21] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1176.
- [22] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 3216.
- [23] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Materials* **1993**, *2*, 27.
- [24] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Materials* **1993**, *2*, 17.
- [25] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Materials* **1995**, *4*, 1.
- [26] 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. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.
- [27] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 56.
- [28] J. Y. Zhang, P. J. Carl, H. Zimmermann, D. Goldfarb, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 5382.

- [29] J. Zhang, D. Goldfarb, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 48, 143.
- [30] J. Y. Zhang, Z. Luz, H. Zimmermann, D. Goldfarb, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 279.
- [31] J. Y. Zhang, H. Zimmermann, Z. Luz, D. Goldfarb, in *Mesoporous Molecular Sieves 1998, Vol. 117*, **1998**, pp. 535.
- [32] J. Y. Zhang, Z. Luz, D. Goldfarb, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 7087.
- [33] J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, R. Zana, *Langmuir* **2000**, 16, 9049.
- [34] J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 107.
- [35] 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. Chmelka, *Science* **1995**, 267, 1138.
- [36] Q. S. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, 268, 1324.
- [37] Q. S. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1147.
- [38] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1682.
- [39] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1996**, 1, 523.
- [40] P. Behrens, *Angewandte Chemie. International Ed. In English* **1996**, 35, 515.
- [41] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, G. J. Millar, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 2075.
- [42] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 583.
- [43] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angewandte Chemie. International Ed. In English* **1999**, 38, 56.
- [44] G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 4093.

- [45] A. Stein, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 763.
- [46] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2068.
- [47] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 8835.
- [48] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angewandte Chemie. International Ed. In English* **1997**, *36*, 516.
- [49] K. Cassiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Chemical Communications* **2000**, 2489.
- [50] P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152.
- [51] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [52] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024.
- [53] P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2813.
- [54] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77*, 1.
- [55] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 73.
- [56] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature Materials* **2003**, *2*, 801.
- [57] A. E. Garcia-Bennett, K. Miyasaka, O. Terasaki, S. N. Che, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3597.
- [58] A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1995**, *374*, 529.
- [59] A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula, *Catalysis Today* **2001**, *68*, 191.

- [60] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2317.
- [61] N. Igarashi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *59*, 43.
- [62] R. Ryoo, S. Jun, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 317.
- [63] P. Reinert, B. Garcia, C. Morin, A. Badiei, P. Perriat, O. Tillement, L. Bonneviot, in *Nanotechnology in Mesoporous Materials*, Vol. 146, **2003**, pp. 133.
- [64] S. Abry, B. Albel, L. Bonneviot, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 741.
- [65] J. M. Kisler, M. L. Gee, G. W. Stevens, A. J. O'Connor, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 619.
- [66] A. S. O'Neil, R. Mokaya, M. Poliakoff, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10636.
- [67] A. Bhaumik, T. Tatsumi, *Journal of Catalysis* **2000**, *189*, 31.
- [68] M. L. Peña, V. Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia, L. Marchese, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44*, 345.
- [69] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1657.
- [70] S. T. Wong, H. P. Lin, C. Y. Mou, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *198*, 103.
- [71] H. P. Lin, C. Y. Mou, *Science* **1996**, *273*, 765.
- [72] H. P. Lin, S. F. Cheng, C. Y. Mou, *Microporous Materials* **1997**, *10*, 111.
- [73] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*, 316.
- [74] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 6525.
- [75] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 271.

- [76] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials*, 2nd, rev. and updated ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [77] M. V. Landau, L. Titelman, L. Vradman, P. Wilson, *Chemical Communications* **2003**, 594
- [78] B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catalysis Today* **1999**, 49, 253.
- [79] M. L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, G. J. Ray, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 26, 193.
- [80] A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 147.
- [81] M. D. Alba, Z. H. Luan, J. Klinowski, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 2178.
- [82] I. Arends, R. A. Sheldon, *Applied Catalysis a-General* **2001**, 212, 175.
- [83] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *Journal of Catalysis* **1995**, 156, 65.
- [84] F. Schuth, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3184.
- [85] X. He, D. Antonelli, *Angewandte Chemie. International Ed. In English* **2001**, 41, 214.
- [86] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of porous solids*, Wiley, Weinheim, **2002**.
- [87] V. F. Stone, R. J. Davis, *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 1468.
- [88] P. P. Knops-Gerrits, D. Devos, F. Thibaultstarzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, 369, 543.
- [89] B. Pugin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, 107, 273.
- [90] R. Anwender, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 4419.
- [91] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3615.
- [92] D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, 329.

- [93] S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catalysis Letters* **1997**, *43*, 149.
- [94] J. F. Diaz, K. J. Balkus, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic* **1996**, *2*, 115.
- [95] A. M. Yu, Y. J. Wang, E. Barlow, F. Caruso, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1737.
- [96] H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2001**, *15*, 81.
- [97] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3589.
- [98] D. J. Macquarrie, *Chemical Communications* **1996**, 1961.
- [99] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 4090.
- [100] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 188.
- [101] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chemical Communications* **1997**, 1769
- [102] T Yokoi, H Yoshitake, T. Tatsumi, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4536.
- [103] F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, *Chemical Communications* **2004**, 1742.
- [104] R. J. P. Corriu, C. Hoarau, A. Mehdi, C. Reye, *Chemical Communications* **2000**, 71.
- [105] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, *Chemical Communications* **1997**, 1781.
- [106] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1843
- [107] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 159.
- [108] M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 877.
- [109] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1431.
- [110] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3306.
- [111] T. Asefa, M. J. MacLachan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867.

- [112] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3302.
- [113] F. de Juan, E. Ruiz-Hitzky, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 430.
- [114] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chemical Communications* **1999**, 2373.
- [115] V. Antochshuk, A. S. Araujo, M. Jaroniec, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9713.
- [116] A. Badiei, L. Bonneviot, N. Crowther, G. M. Ziarani, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 5911.
- [117] A. Sakthivel, A. K. Hijazi, A. I. Al Hmaideen, F. E. Kuhn, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *96*, 293.
- [118] H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4603.
- [119] P. J. E. Harlick, A. Sayari, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 3248.
- [120] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *84*, 357.
- [121] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science* **1997**, *276*, 923.
- [122] J. Liu, X. D. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, M. L. Gong, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 161.
- [123] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 2749.
- [124] A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2161.
- [125] B. Lebeau, J. Patarin, C. Sanchez, *AZojomo (Journal of Materials Online)* **2005**, *1*.
- [126] S. A. Raynor, J. M. Thomas, R. Raja, B. F. G. Johnson, R. G. Bell, M. D. Mantle, *Chemical Communications* **2000**, 1925.

- [127] M. I. Burguete, J. M. Fraile, J. I. Garcia, E. Garcia-Verdugo, C. I. Herrerias, S. V. Luis, J. A. Mayoral, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 8893.
- [128] A. R. Silva, K. Wilson, A. C. Whitwood, J. H. Clark, C. Freire, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 1275.
- [129] A. Sakthivel, W. Sun, G. Raudaschl-Sieber, A. S. T. Chiang, M. Hanzlik, F. E. Kuhn, *Catalysis Communications* **2006**, *7*, 302.
- [130] M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta* **2003**, *59*, 1173.
- [131] H. Yoshitake, *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 1107.
- [132] H. Q. Yang, G. Y. Zhang, X. L. Hong, Y. Y. Zhu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *68*, 119.
- [133] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1132.
- [134] G. Wulff, B. Heide, G. Helfmeier, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 1089.
- [135] G. Wulff, B. Heide, G. Helfmeier, *Reactive Polymers* **1987**, *6*, 299.
- [136] D. C. Tahmassebi, T. Sasaki, *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 679.
- [137] K. O. Hwang, Y. Yakura, F. S. Ohuchi, T. Sasaki, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic Materials Sensors and Systems* **1995**, *3*, 137.
- [138] Y. S. Shin, J. Liu, L. Q. Wang, Z. M. Nie, W. D. Samuels, G. E. Fryxell, G. J. Exarhos, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 2702.
- [139] A. Katz, M. E. Davis, *Nature* **2000**, *403*, 286.
- [140] C. W. Jones, M. W. McKittrick, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2003**, 225, U83.
- [141] J. C. Hicks, R. Dabestani, A. C. Buchanan, C. W. Jones, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5022.
- [142] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 1013.

- [143] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Current Opinion in Structural Biology* **1999**, *9*, 677.
- [144] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nature Structural Biology* **1998**, *5*, 1084.
- [145] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 183.
- [146] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2563.
- [147] C. Krebs, T. Glaser, E. Bill, T. Weyhermuller, W. Meyer-Klaucke, K. Wieghardt, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 359.
- [148] Y. Rondelez, M. N. Rager, A. Duprat, O. Reinaud, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 1334.
- [149] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hormann, B. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbuhler, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1800.
- [150] C. X. Zhang, S. Kaderli, M. Costas, E. Kim, Y. M. Neuhold, K. D. Karlin, A. D. Zuberbuhler, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1807.
- [151] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Morooka, N. Kitajima, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 12079.
- [152] P. Chen, D. E. Root, C. Campochiaro, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 466.
- [153] D. J. E. Spencer, A. M. Reynolds, P. L. Holland, B. A. Jazdzewski, C. Duboc-Toia, L. Le Pape, S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, W. B. Tolman, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6307.
- [154] N. W. Aboeella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10660.
- [155] R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 3690.

- [156] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Morooka, K. Toriumi, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8975.
- [157] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, L. Que, A. D. Zuberbuhler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397.
- [158] S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. F. Pan, X. D. Wang, V. G. Young, C. J. Cramer, L. Que, W. B. Tolman, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11555.
- [159] J. L. DuBois, P. Mukherjee, A. M. Collier, J. M. Mayer, E. I. Solomon, B. Hedman, T. D. P. Stack, K. O. Hodgson, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 8578.
- [160] N. Kitajima, Y. Morooka, *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 737.
- [161] P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *192*, 855.
- [162] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 1047.
- [163] S. Schindler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2311.
- [164] I. Sanyal, K. D. Karlin, R. W. Strange, N. J. Blackburn, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 11259.
- [165] S. P. Foxon, O. Walter, S. Schindler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 111.
- [166] M. Schatz, M. Becker, F. Thaler, F. Hampel, S. Schindler, R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, N. N. Murthy, P. Ghosh, Q. Chen, J. Zubieta, K. D. Karlin, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 2312.
- [167] M. Momenteau, C. A. Reed, *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 659.
- [168] N. Kitajima, W. B. Tolman, in *Progress in Inorganic Chemistry, Vol 43, Vol. 43*, **1995**, pp. 419.
- [169] S. Trofimenko, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 943.

- [170] Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 2677.
- [171] N. Wei, N. N. Murthy, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 1177.
- [172] H. Hayashi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 2124.
- [173] K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbuhler, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9506.
- [174] P. Comba, P. Hilfenhaus, K. D. Karlin, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2309.
- [175] K. D. Karlin, D. H. Lee, S. Kaderli, A. D. Zuberbuhler, *Chemical Communications* **1997**, 475.
- [176] W. P. J. Gaykema, W. G. J. Hol, J. M. Vereijken, N. M. Soeter, H. J. Bak, J. J. Beintema, *Nature* **1984**, *309*, 23.
- [177] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Morooka, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1988**, 151.
- [178] P. K. Ross, E. I. Solomon, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 5871.
- [179] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Morooka, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5664.
- [180] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Morooka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1277.
- [181] I. Sanyal, M. Mahroofatahir, M. S. Nasir, P. Ghosh, B. I. Cohen, Y. Gultneh, R. W. Cruse, A. Farooq, K. D. Karlin, S. C. Liu, J. Zubieta, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 4322.
- [182] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6708.

- [183] K. D. Karlin, Z. Tyeklar, A. Farooq, M. S. Haka, P. Ghosh, R. W. Cruse, Y. Gultneh, J. C. Hayes, P. J. Toscano, J. Zubieta, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1436.
- [184] S. Ryan, H. Adams, D. E. Fenton, M. Becker, S. Schindler, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 2134.
- [185] E. Pidcock, H. V. Obias, C. X. Zhang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 7841.
- [186] B. Jung, K. D. Karlin, A. D. Zuberbuhler, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3763.
- [187] M. S. Nasir, K. D. Karlin, D. McGowty, J. Zubieta, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 698.
- [188] E. Pidcock, H. V. Obias, M. Abe, H. C. Liang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1299.
- [189] N. J. Blackburn, R. W. Strange, A. Farooq, M. S. Haka, K. D. Karlin, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 4263.
- [190] K. Uozumi, Y. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, *Chemistry Letters* **1993**, 963.
- [191] L. Que, W. B. Tolman, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 1114.
- [192] V. Mahadevan, M. J. Henson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10249.
- [193] T. D. P. Stack, *Dalton Transactions* **2003**, 1881.
- [194] S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y. M. Neuhold, T. Palanche, J. A. Halfen, V. G. Young, T. A. Kaden, L. Que, A. D. Zuberbuhler, W. B. Tolman, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 6343.
- [195] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 1139.
- [196] D. H. Ohlendorf, A. M. Orville, J. D. Lipscomb, *Journal of Molecular Biology* **1994**, *244*, 586.

- [197] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 939.
- [198] L. Que, J. D. Lipscomb, E. Munck, J. M. Wood, *Biochimica Et Biophysica Acta* **1977**, *485*, 60.
- [199] S. Han, L. D. Eltis, K. N. Timmis, S. W. Muchmore, J. T. Bolin, *Science* **1995**, *270*, 976.
- [200] L. Que, R. Y. N. Ho, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2607.
- [201] B. Kauppi, K. Lee, E. Carredano, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Structure* **1998**, *6*, 571.
- [202] E. Carredano, A. Karlsson, B. Kauppi, D. Choudhury, R. E. Parales, J. V. Parales, K. Lee, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Journal of Molecular Biology* **2000**, *296*, 701.
- [203] A. Karlsson, J. V. Parales, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Science* **2003**, *299*, 1039.
- [204] T. Funabiki, H. Sakamoto, S. Yoshida, K. Tarama, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1979**, 754.
- [205] T. Funabiki, S. Tada, T. Yoshioka, M. Takano, S. Yoshida, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1986**, 1699.
- [206] D. D. Cox, S. J. Benkovic, L. M. Bloom, F. C. Bradley, M. J. Nelson, L. Que, D. E. Wallick, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2026.
- [207] H. G. Jang, D. D. Cox, L. Que, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 9200.
- [208] L. Que, R. C. Kolanczyk, L. S. White, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5373.
- [209] P. Mialane, L. Tchertanov, F. Banse, J. Sainton, J. J. Girerd, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2440.

- [210] N. Raffard, V. Balland, J. Simaan, S. Letard, M. Nierlich, K. Miki, F. Banse, E. Anxolabehere-Mallart, J. J. Girerd, *Comptes Rendus Chimie* **2002**, 5, 99.
- [211] N. Raffard, R. Carina, A. J. Simaan, J. Sainton, E. Riviere, L. Tchertanov, S. Bourcier, G. Bouchoux, M. Delroisse, F. Banse, J. J. Girerd, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2249.
- [212] E. Armengol, A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 1915.
- [213] B. Feringa, H. Wynberg, *Bioorganic Chemistry* **1978**, 7, 397.
- [214] F. Toda, K. Tanaka, S. Iwata, *Journal of Organic Chemistry* **1989**, 54, 3007.
- [215] M. Onaka, R. Yamasaki, *Chemistry Letters* **1998**, 259.
- [216] R. T. Yang, T. J. Pinnavaia, W. B. Li, W. Z. Zhang, *Journal of Catalysis* **1997**, 172, 488.
- [217] C. B. Liu, X. K. Ye, R. Y. Zhan, Y. Wu, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1996**, 112, 15.
- [218] C. B. Liu, X. K. Ye, Y. Wu, *Catalysis Letters* **1996**, 36, 263.
- [219] C. B. Liu, Y. J. Shan, X. G. Yang, X. K. Ye, Y. Wu, *Journal of Catalysis* **1997**, 168, 35.
- [220] R. Robert, P. Ratnasamy, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1995**, 100, 93.
- [221] C. H. Lee, S. T. Wong, T. S. Lin, C. Y. Mou, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 775.
- [222] S. T. Wong, C. H. Lee, T. S. Lin, C. Y. Mou, *Journal of Catalysis* **2004**, 228, 1.
- [223] S. S. Kim, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catalysis Letters* **1997**, 43, 149.
- [224] L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Hoft, R. Fricke, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1997**, 123, 179.
- [225] P. P. Knops Gerrits, D. Devos, F. Thibaultstarzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, 369, 543.

- [226] N. I. Jakab, K. Hernadi, J. T. Kiss, I. Palinko, *Journal of Molecular Structure* **2005**, 744, 487.
- [227] M. Louloudi, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2000**, 79, 93.
- [228] M. Louloudi, K. Mitopoulou, E. Evaggelou, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2003**, 198, 231.
- [229] D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Monzani, M. Louloudi, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2007**, 261, 306.

Chapitre 3

Partie expérimentale et caractérisations

Table des matières

3.1 Produits commerciaux et traitement.....	106
3.1.1 Solvants.....	106
3.1.2 Réactifs.....	107
3.1.3 Gaz.....	108
3.2 Techniques de caractérisation.....	109
3.2.1 Introduction.....	109
3.2.2 Diffraction des rayons X sur poudres.....	109
3.2.3. Isotherme d'adsorption–désorption de diazote à -196°C.....	112
3.2.4 Analyse élémentaire.....	115
3.2.5 Thermogravimétrie (ATG).....	118
3.2.6 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier.....	120
3.2.7 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide.....	126
3.2.8 Résonance magnétique nucléaire à l'état liquide.....	128
3.2.9 Spectroscopie Ultraviolet-Visible liquide.....	129
3.2.10 Spectroscopie UV-visible solide ou à réflexion diffuse (DRUV).....	130
3.2.11 Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique.....	133
3.2.12 Microscopie électronique en transmission : MET.....	136
3.2.13 Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X : EDX.....	138
3.3 Partie expérimentale.....	140
3.3.1 Lexique de la nomenclature utilisée.....	140
3.3.2 Synthèses concernant le matériau inorganique.....	142
3.3.2.1 Synthèse de la LUS brute de synthèse ^[8] (LUS-B).....	142
3.3.2.2 Extraction partielle du tensioactif (LUS-Exx, xx=25,50 ou 75).....	142
3.3.2.3 Extraction totale du tensioactif (LUS-E ou LUS-Sn-E).....	143
3.3.2.4 Calcination (LUS-Ca).....	144
3.3.3 Greffage de fonctions à la surface.....	144
3.3.3.1 Silylation partielle (LUS-SP, LUS-SPx, ou LUS-Sn).....	144
3.3.3.2 Silylation totale ou <i>capping</i> (LUS-...-C).....	145
3.3.3.3 Greffage d'organosilanes fonctionnalisés.....	146
3.3.4 Dérivatisation.....	147
3.3.4.1 Substitution nucléophile d'un dérivé halogéné greffé par une amine.....	147
3.3.4.2 Réaction de Schiff (LUS-98-S3-Phen).....	147

3.3.5. Métallation	148
3.3.5.1 Par le cuivre (LUS-...-DETA-Cu(Tf), -DPA-Cu(Tf), -L4x-Cu(Tf)).....	148
3.3.5.2 Par le fer (LUS-S3-L4x-Fe avec x=2 ou 3).....	148
3.3.5.3 Par l'europium (LUS-98-S3-Phen-Eu).....	148
3.3.6 Synthèse de ligand : dipyridylméthylamine (DPA) ^[9]	149
3.3.7 Synthèse d'organosilanes	149
3.3.7.1 Synthèse de bromopropydiméthylchlorosilane (BPDMCS) ^[10]	149
3.3.7.2 Synthèse de dichloropropyltétraméthylsilazane (DCPTMDSA)	149
3.3.8 Analyses élémentaires brutes	150
3.4 Références	152

Liste des figures :

Figure 3. 1 : Diffraction des rayons-X sur deux plans réticulaires.	110
Figure 3. 2 : Schéma du diffractomètre de poudre Bruker D5005.....	110
Figure 3. 3 : Schématisation de l'arrangement des pores et plans de réflexion avec indices de Miller correspondant à une structure de symétrie hexagonale.....	111
Figure 3. 4 : Diagramme de diffraction d'une LUS brute de synthèse (LUS-98-B).....	112
Figure 3. 5 : isotherme d'adsorption – désorption d'azote à 77 K typique pour un matériau hybride de type LUS-16-E	113
Figure 3. 6 : Thermogramme d'un matériau de type LUS-98-S3.	119
Figure 3. 7 : Schéma de perte d'eau par déshydratation et condensation	119
Figure 3. 8 : Elongations symétriques (à gauche) et antisymétriques (à droite).....	121
Figure 3. 9 : Déformations dans le plan (à gauche) et hors du plan (à droite).....	121
Figure 3. 10 : Spectres de différentes silices LUS brute, partiellement silylée, totalement silylée	123
Figure 3. 11 : Comparaison de spectres IR de différentes silices fonctionnalisées.	124
Figure 3. 12 : Spectres IR de la silice LUS-98-S3 et du solide LUS-98-S3-BrP.....	125
Figure 3. 13 : Comparaison de spectres FT-IR de différentes MCM-41	126
Figure 3. 14 : Nomenclature des espèces à base de silicium utilisées en RMN solide	128
Figure 3. 15 : Spectre électromagnétique.....	129
Figure 3. 16 : Description des trois types de réflexion observée pour un échantillon pulvérulent.....	131
Figure 3. 17 : Levée de dégénérescence du spin intrinsèque par effet Zeeman.	134
Figure 3. 18 : Spectre RPE du composé LUS-93-S3-L43-C-CuTf.....	136
Figure 3. 19 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.	137
Figure 3. 20 : Spectre EDX du matériau LUS-91-S2-BrP	139
Figure 3. 21 : 5-butanolphenan-throline.....	147
Figure 3. 22 : DPA : dipyridylméthylamine.....	149
Figure 3. 23 : Synthèse du BPDMS.....	149
Figure 3. 24 : DCPTMDSA.....	149

Liste des tableaux :

Tableau 3. 1 : Solvants utilisés dans cette étude.	106
Tableau 3. 2 : Réactifs utilisés dans cette étude.	107
Tableau 3. 3 : Gaz utilisés dans cette étude.	108
Tableau 3. 4 : Conditions d'acquisition en RMN à l'état solide.	127
Tableau 3. 5 : Coefficients d'extinctions molaires de différents types de transition électronique de complexes ^[5]	130
Tableau 3. 6 : Abréviations des organosilanes utilisés dans le manuscrit.	140
Tableau 3. 7 : Nomenclature des échantillons présentés dans ce manuscrit.	141
Tableau 3. 8 : Tableau des analyses chimiques et thermogravimétriques (% SiO ₂ à 1000°C) données en pourcentage massique.	150

Liste des équations :

Equation 3. 1.	110
Equation 3. 2.	114
Equation 3. 3.	114
Equation 3. 4.	114
Equation 3. 5.	115
Equation 3. 6.	120
Equation 3. 7.	129
Equation 3. 8.	129
Equation 3. 9.	130
Equation 3. 10.	130
Equation 3. 11.	132
Equation 3. 12.	132
Equation 3. 13.	132
Equation 3. 14.	134
Equation 3. 15.	135
Equation 3. 16.	135

Les objectifs de ce chapitre sont de décrire d'une part les procédures expérimentales qui nous ont permis de mener à bien la synthèse de nouveaux matériaux hybrides mésostructurés et d'autre part leur caractérisation.

Dans un premier temps, nous allons présenter les matières premières utilisées ainsi que les méthodes de traitement si nécessaire.

Deuxièmement, les techniques utilisées pour caractériser les matériaux seront présentées. Celles-ci seront brièvement introduites théoriquement si nécessaire avant d'en mettre en évidence l'intérêt pour nos matériaux.

Enfin, les protocoles mis en œuvre dans la synthèse des matériaux seront détaillés.

3.1 Produits commerciaux et traitement

Cette partie contient l'information concernant l'origine et la pureté des produits chimiques utilisés dans cette étude. Les protocoles expérimentaux de purification ou de séchage de ces produits, s'il y a lieu, sont décrits.

3.1.1 Solvants

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les solvants utilisés durant ce travail de thèse. Sauf avis contraire, les solvants ne sont pas distillés. En effet, la quantité d'eau initiale présente dans les solvants utilisés pour les synthèses est faible par rapport à la quantité d'eau restante dans le matériau. Ils sont conservés dans un ballon de tube de Strauss sous azote et sur tamis moléculaire 4 Å préalablement déshydraté à 500°C afin de limiter la quantité d'eau dans ces solvants.

Tableau 3. 1 : Solvants utilisés dans cette étude.

Solvant	Provenance
Toluène >99,8%	SDS – CarloErba
Acétonitrile >99,5%	SDS – CarloErba
Dichlorométhane >99,95% contient un stabilisant (amylène ou éthanol)	SDS – CarloErba
Cyclohexane >99%	SDS – CarloErba
Acétone >99,8%	SDS – CarloErba
Ethanol technique 96%	Elvetec Services
Ethanol absolu >99%	VWR
Méthanol absolu >99 %	VWR
Eau purifiée	Déionisée par osmose inverse

3.1.2 Réactifs

Les principaux réactifs utilisés sont également récapitulés dans un tableau qui suit, où sont précisés leur provenance et éventuellement leur pureté. Ils ne sont pas non plus distillés.

Tableau 3. 2 : Réactifs utilisés dans cette étude.

Réactifs	Provenance
Ludox HS-40 (40% SiO ₂)	Aldrich
Toluène sulfonate de cetyltriméthylammonium ou d'héxadécyltriméthylammonium (CTATos), >99%	Merck
Acide chlorhydrique en solution, 37%	Acros ou SDS
Triméthylchlorosilane (Me ₃ SiCl), >98%	Acros
Hexamethyldisilazane >98%	Acros
Hexamethyldisiloxane >98%	Acros
3-chloropropyldiméthylchlorosilane 97%	Roth – Gelest
3-chloropropyltriméthoxysilane 97%	Roth – Gelest
3-bromopropyltrichlorosilane 97%	Roth – Gelest
3-bromopropyltriméthoxysilane	Roth – Gelest
3-iodopropyltriméthoxysilane	Roth – Gelest
3-aminopropyltriéthoxysilane 98%	Roth – Gelest
3-aminopropyltriméthoxysilane 97%	Roth – Gelest
Ethylenediamine N-(propyl triméthoxy silane) 97%	Roth – Gelest
(3-triméthoxysilylpropyl)-diéthylentriamine (DETA) 95%	Roth – Gelest
Chlorodiméthylsilane 96%	ACROS
Nitrate de cuivre (II) (3 H ₂ O) >99%	Acros
Chlorure de cuivre (II) (2 H ₂ O) >99%	Acros
Trifluorométhylsulfonate de cuivre (II) >99%	Acros
Chlorure de fer (II) (4 H ₂ O) >99%	Acros
Chlorure d'euporium (III) (anhydre) 99,9%	Aldrich

3.1.3 Gaz

Dans le tableau suivant sont rassemblés les spécifications des gaz que nous utilisons dans cette étude.

Tableau 3. 3 : Gaz utilisés dans cette étude.

Nature du gaz	Qualité	Provenance	Utilisation	Traitement
Argon	α	Air Liquide	Montages de synthèse	Filtration sur cartouche multifonctions : déshydratation, désoxygénation, déshydrocarburation
Azote	U	Air Liquide	Alimentation ATG	Aucun
Air	Industriel	Air Liquide	Alimentation ATG	Aucun

3.2 Techniques de caractérisation

3.2.1 Introduction

Caractériser complètement un matériau s'avère être une entreprise difficile. En effet, contrairement à la chimie moléculaire, les matériaux ne sont généralement pas homogènes et seules des valeurs moyennes sont accessibles, ce qui se révèle difficile à analyser et à interpréter. C'est pourquoi les matériaux hybrides qui sont préparés dans le cadre de ce projet sont caractérisés de manière très approfondie. Pour cela, une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques complémentaires est employée.

Les techniques utilisées pour caractériser les matériaux se divisent selon trois domaines. Le premier concerne la détermination des structures et des textures des solides. La diffraction de poudre des rayons X (DRX) nous renseigne sur la mésostructuration et la porosimétrie à l'azote (BET), via l'établissement d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température du diazote liquide, nous informe sur les paramètres liés au caractère poreux des solides. Le deuxième domaine regroupe les analyses élémentaires et thermogravimétriques, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide (^{13}C et ^{29}Si) ou liquide (^1H ou ^{13}C) qui permettent de quantifier les groupements présent à la surface de ces matériaux. Enfin, le troisième domaine concerne les techniques dédiées à l'examen du site catalytique immobilisé au sein du matériau, et regroupe les spectroscopies UV-visible, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), spectroscopie Mössbauer, spectroscopie Raman et d'absorption X (EXAFS).

3.2.2 Diffraction des rayons X sur poudres

Le choix de l'utilisation de silice mésoporeuse de type MCM-41 ordonnée à longue distance en canaux hexagonaux par rapport aux silices amorphes classiques (Cabosil®) est également motivée par la possibilité de caractériser le matériau par une technique supplémentaire : la diffraction de rayons X. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Elle est non destructive pour l'échantillon et basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires

dans un solide ordonné (Figure 3.1). La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante :

$$2.d.\sin(\theta) = n \lambda \quad \text{Equation 3. 1}$$

où d représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl), n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X et θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

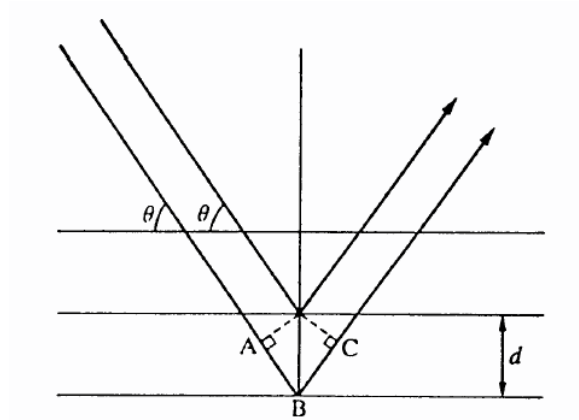


Figure 3. 1 : Diffraction des rayons-X sur deux plans réticulaires.

Les acquisitions sont prises sur un diffractomètre Bruker D5005 (Figure 3.2) en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154184 \text{ nm}$) à une puissance de 50 kV – 35 mA. Les échantillons sont au préalable broyés finement avant d'être déposés en couche mince (1 mm) sur le support PVC et recouverts d'une lame de verre. Le balayage est effectué entre 1 et 10 degrés en 2θ pour un matériau de type LUS ou MCM-41, avec un pas de $0,020^\circ$ et un temps d'acquisition à chaque pas de 10 secondes. Les diffractogrammes issus de ces analyses sont exploités avec le logiciel DiffracPlus EVA.

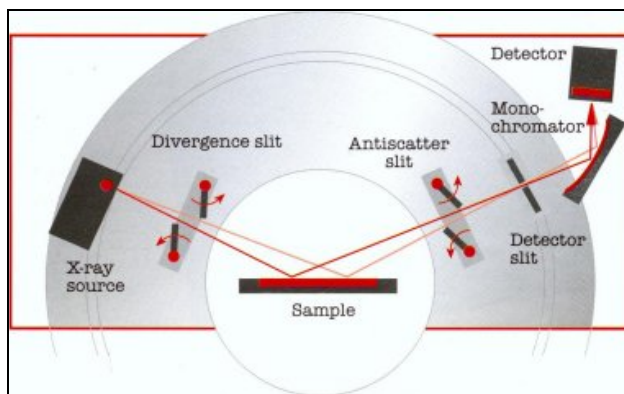


Figure 3. 2 : Schéma du diffractomètre de poudre Bruker D5005

Dans les matériaux étudiés ici, les murs sont constitués de silice amorphe, il n'y a donc pas de diffraction aux angles supérieurs à 10° (2θ). La figure de diffraction aux petits angles permet de vérifier l'arrangement 2D hexagonal des pores (groupe de symétrie $P6mm$), l'intensité et la largeur des pics caractérise la cristallinité (taille des domaines diffractants). La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100), et il est possible de calculer à partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline la distance entre les centres des pores. Celle-ci est reliée à la distance inter-réticulaire entre les plans (100) par un facteur $2/\sqrt{3}$. La figure 3.3 suivante schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire (d_{100}) et celle entre deux centres de pores voisins (a_0).

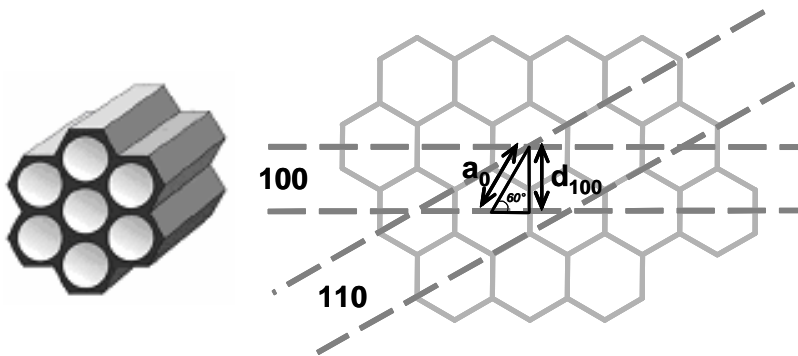


Figure 3. 3 : Schématisation de l'arrangement des pores et plans de réflexion avec indices de Miller correspondant à une structure de symétrie hexagonale

Les diagrammes de diffraction des silices mésoporeuses de type MCM-41 ou LUS présentent typiquement entre trois et quatre pics à des valeurs d'angle 2θ comprise entre 1 et 6 radians. Ils correspondent à des réflexions selon les plans définis par les indices de Miller suivants : 100, 110, 200, 210. Leur emplacement et leur intensité sont caractéristiques d'une structure hexagonale de symétrie $P6mm$. La figure 3.4 présente un diagramme de diffraction d'une silice LUS brute de synthèse notée LUS-98-B. Il présente les 4 pics caractéristiques (plans 100, 110, 200, 210) à différentes valeurs de 2θ (resp. à 2,16; 3,70; 4,29 et 5,64). L'intensité des pics est notée en coups ; c'est une unité arbitraire qui dépend de la nature et de la quantité de solide utilisé. Dans cet exemple, la valeur de d_{100} est déterminée à partir de la valeur en 2θ , en utilisant la relation de Bragg $d_{100} = n\lambda / 2\sin(\theta)$, où d_{100} représente l'intervalle entre deux plans successifs de réflexion de type 100.

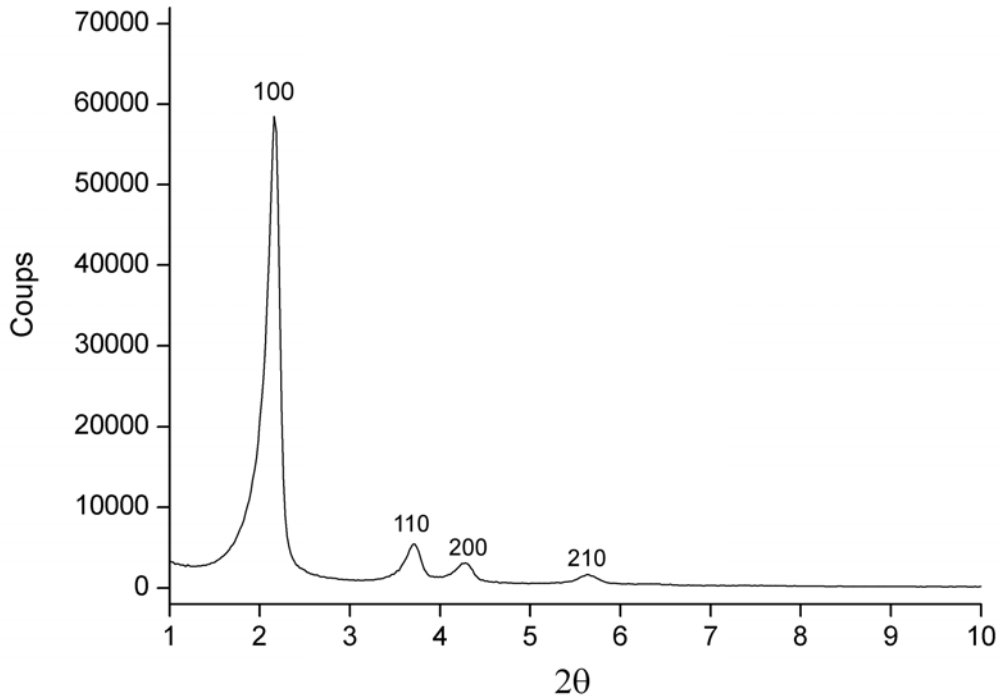


Figure 3. 4 : Diagramme de diffraction d'une LUS brute de synthèse (LUS-98-B).

Considérons le pic correspondant au plan 100, il est positionné à $2\theta = 2,16$. La loi de Bragg nous donne une valeur de $d_{100}=4,09\text{nm}$ avec une longueur d'onde du diffractomètre égale à $0,154\text{ nm}$. La distance entre deux centres de pores voisins pour la LUS-98-B est de $4,72\text{nm}$.

Il est à noter que cette valeur ne correspond pas au diamètre du pore mais à la somme du diamètre et de la paroi entre les pores. Pour obtenir une estimation du diamètre du pore et donc de l'épaisseur de la paroi par déduction, il est nécessaire de combiner ces résultats avec ceux fournis par une isotherme d'adsorption-desorption du diazote à -196°C .

3.2.3. Isotherme d'adsorption–desorption de diazote à -196°C

Les isothermes d'adsorption–desorption d'azote à la température du diazote liquide -196°C permettent de caractériser les propriétés texturales des matériaux hybrides, c'est-à-dire la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

L'isotherme d'adsorption s'obtient par une méthode volumétrique : on introduit une certaine quantité de gaz inerte (azote, N_2) au dessus du matériau à analyser, on mesure la pression p avant et après adsorption (lorsque l'équilibre est atteint) et on en déduit la quantité de gaz

adsorbé (V_{ads}) par le matériau. Les isothermes résultent du tracé des courbes du volume adsorbé (V_{ads}) en fonction des pressions relatives p/p_0 , p_0 étant la pression de saturation. L'isotherme de désorption s'obtient de la même manière une fois que l'on atteint la pression de saturation, mais en réduisant la pression au dessus de l'échantillon. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Micrometrics ASAP 2010 M du service analytique de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCE Lyon). Les échantillons de catalyseur, de masse connue exactement d'environ 50 mg, sont placés dans une cellule et sont soumis, préalablement à la mesure, à une température de 130°C jusqu'à une pression résiduelle d'environ 10^{-5} torr, dans le but de retirer tout contaminant de la surface pouvant gêner la mesure (eau et gaz adsorbés, ...). La cellule est ensuite plongée dans l'azote liquide et l'analyse est lancée, la procédure d'acquisition et de calcul étant automatisée.

Les matériaux montrent une isotherme de type IV dans la classification de Brunauer ^[1]. La figure suivante présente une isotherme typique pour un matériau hybride de type LUS.

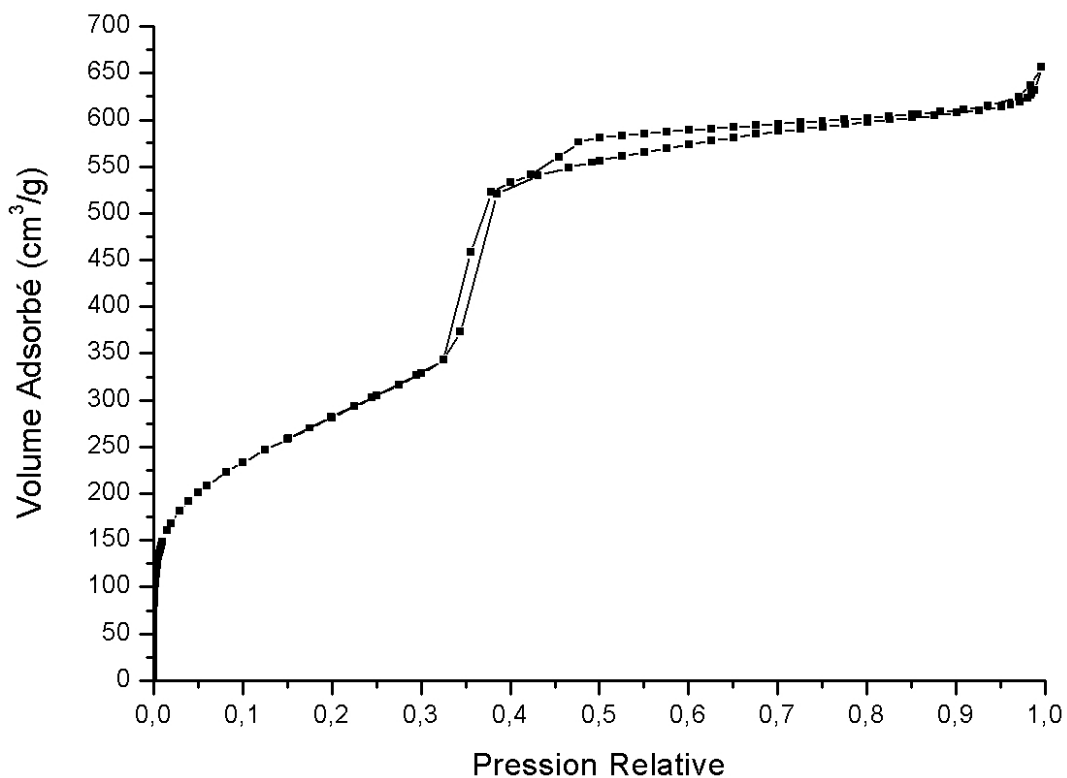


Figure 3. 5 : isotherme d'adsorption – désorption d'azote à 77 K typique pour un matériau hybride de type LUS-16-E

Cette isotherme comprend différentes zones de pression partielle correspondant aux phénomènes suivants :

Pour $P/P_0 < 0,3$, nous avons une adsorption mono-multicouche sur la totalité de la surface du matériau. Par extrapolation nous avons accès à la surface spécifique. Notons que le remplissage des micropores se produit à des pressions partielles faibles ($< 0,05$) et ne s'effectue pas par adsorption mono-multicouche, ce qui rend impossible la mesure de la surface dans cette zone.

Pour $0,3 < P/P_0 < 0,5$, le remplissage des pores a lieu par condensation capillaire. Puisque l'ensemble des pores d'un même diamètre se remplit à la même pression, une distribution étroite des tailles de pores résulte en une marche abrupte. La position de cette marche nous renseigne sur la taille des pores.

Pour $0,5 < P/P_0 < 0,95$, l'adsorption se poursuit sur la surface externe.

Pour $P/P_0 > 0,95$, nous assistons au remplissage de la porosité intraparticulaire.

En renversant le processus d'adsorption en retirant un volume connu de gaz pas à pas, les isothermes de désorption sont générées selon un mécanisme différent dit par retrait du ménisque. Les isothermes d'adsorption et de désorption ne se recouvrant que rarement, l'hystérèse qui en résulte peut être reliée à certaines caractéristiques de la forme des pores.

La théorie formulée par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 formalise les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface^[2]. Il en résulte l'équation BET suivante :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = 1/V_m C_{BET} + (C_{BET} - 1) / V_m C_{BET} \times P/P_0 \quad \text{Equation 3. 2}$$

où V_m est le volume de ma monocouche et C_{BET} le coefficient qui est approximé par l'équation :

$$C_{BET} = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)} \quad \text{Equation 3. 3}$$

où E_1 est l'énergie d'adsorption de la première couche et E_L , l'énergie des suivantes assimilé à celle de liquéfaction de l'azote. La surface spécifique et le paramètre C_{BET} peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = f(P/P_0) \quad \text{Equation 3. 4}$$

et en extrayant la valeur de la pente et l'ordonnée à l'origine (pour $0,1 < P/P_0 < 0,3$, la zone de validité de l'équation étant limitée à l'adsorption multicouches). La surface spécifique se calcule à partir du volume de la monocouche par l'équation

$$S_{BET} = V_m A_m N_A / V_{N_2} \quad \text{Equation 3.5}$$

où V_{N_2} est le volume molaire de l'azote, N_A le nombre d'Avogadro et A_m la surface recouverte par une molécule d'azote ($16,27 \text{ \AA}^2$). Le paramètre C_{BET} permet quant à lui de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface, puisqu'il dépend de l'énergie d'adsorption de l'azote. Ainsi, une valeur de 100 à 150 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30 reflétera plutôt une surface hydrophobe.

Le calcul des tailles de pores peut s'effectuer par la méthode de Barret, Joynet et Halenda (BJH)^[3], qui ont affiné le modèle de Kelvin ($\ln(P/P_0) = -(2\gamma V_M \cos \theta / rRT)$) qui quantifie, la proportionnalité entre la pression de gaz résiduelle P/P_0 et la taille r des capillaires capables de condenser le gaz, sans tenir compte, cependant, du film d'azote déjà présent. Le modèle BJH sous-estime néanmoins encore le diamètre des pores car il ne tient pas compte des interactions entre molécules adsorbées et parois du pore, ni des effets de courbure^[4].

3.2.4 Analyse élémentaire

Cette technique de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et espèces moléculaires. Les analyses sont réalisées par des services spécialisés à l'IRCE Lyon ou bien au Service Central des Analyses (SCA) à Solaize. Dans tous les cas, les échantillons subissent d'abord une minéralisation complète en solution aqueuse, via une attaque acide oxydante à chaud (en présence d'acide fluorhydrique pour dissoudre la silice dans le cas des matériaux). Le dosage en lui-même est ensuite effectué soit sur un appareil à émission atomique à plasma et couplage inductif (Spectro ICP Spectroflamme-D), ou à absorption atomique (Perkin Elmer M1100).

Nous cherchons à doser les éléments carbone, azote, hydrogène, silicium, ainsi que chlore, brome, iode, cuivre et fer, s'il y a lieu. Les résultats sont réceptionnés sous la forme de teneurs massiques en éléments et sont présentés sous forme de rapports molaires qui sont comparées aux valeurs attendues lors de la synthèse. Les précisions des analyses brutes sont de l'ordre de 0,5% pour tous les éléments, sauf le carbone et le silicium, où la précision est

respectivement de 0,3% et 0,8%. Les rapports molaires sont souvent calculés par rapport au silicium. L'erreur sur ces rapports est de l'ordre de 1,3%.

Il existe une subtilité qui, à ma connaissance, n'a jamais été discuté dans la littérature. Après greffage par réaction d'organosilylation, les résultats des calculs à partir des analyses élémentaires sont très souvent donnés en nombres de fonctions par rapport à un atome de silicium. Cependant, les agents de silylation contiennent également des atomes de silicium. Dans le matériau après le greffage, certains atomes de silicium proviennent de ces agents silylants tandis que d'autres proviennent de la matrice inorganique du matériau. Pour avoir des résultats plus proches de la réalité, il faut obtenir le rapport de fonction par rapport au même nombre d'atomes de silicium qu'avant le greffage. Au regard de la quantité de fonctions greffées, il peut s'avérer absolument nécessaire de faire la distinction entre ces deux sources de silicium. On parlera alors de siliciums organiques pour les atomes de silicium provenant des agents silylants ou d'une façon plus générale des fonctions greffées alors que l'on parlera de siliciums inorganiques pour les atomes de silicium qui proviennent du matériau brut proprement dit. Le rapport doit absolument être donné en fonction du nombre de silicium au départ, ce qui correspond aux atomes de silicium dits inorganiques. Il est à noter que la proportion de siliciums organiques après réaction de greffage peut atteindre 20% des siliciums totaux. Cette différenciation va induire des corrections conséquentes à effectuer lors des calculs à partir des analyses élémentaires. En effet, la valeur du Si obtenue par analyse élémentaire est une valeur du Si total. Il va falloir faire des hypothèses afin de déterminer quelle est la proportion de Si organique et Si inorganique dans la valeur de Si total.

Prenons l'exemple de l'échantillon simple LUS-64-SP, silice mésoporeuse partiellement trimethylsilylée qui contient encore les agents tensioactifs. Les analyses élémentaires brutes sont les suivantes :

LUS-64-SP : %SiO₂=70,5 ; %C=22,5 ; %H=5.0 ; %N=1,0

La valeur de %SiO₂ est déterminée par la valeur de la masse résiduelle de l'échantillon à 1000°C lors de l'analyse thermogravimétrique (ATG). Lors de cette analyse, tous les atomes de silicium présent dans le matériau deviennent des molécules de SiO₂. Cette valeur de SiO₂ contient donc tous les atomes de siliciums, on a donc $Si_{tot} = Si_{org} + Si_{inorg}$.

La première opération à effectuer est la transformation des données brutes en pourcentage massique en rapports des différents atomes sur le silicium total. Pour cela, on divise par la masse molaire de chacun des atomes puis par la quantité de silicium, on obtient le tableau suivant :

Echantillons	Si _{tot}	C	H	N
LUS-64-SP	1	1,60	4,29	0,06

Le silicium ici est le Si_{tot}. Pour déterminer la proportion de Si_{org} il faut calculer la quantité de groupes TMS. Pour cela, il faut déterminer la proportion d'atomes de carbone appartenant aux groupes TMS. La valeur de C contient toutes les sources de carbones, dans le composé LUS-64-SP, on fait l'hypothèse que les seules sources de carbone sont les agents tensioactifs et les groupes TMS. Cette hypothèse est très raisonnable, cela suppose uniquement la non présence d'impuretés dues à des molécules de solvants résiduelles ou des résidus de dégradation des agents tensioactifs. Normalement ces impuretés devraient être éliminées durant les différents lavages. Pour connaître la proportion de carbone due aux TMS (C_{TMS}), il faut soustraire la proportion de carbone due aux agents tensioactifs (C_{tensio}) au carbone total (C_{tot}). Pour connaître C_{tensio}, on fait l'hypothèse que la seule source d'atome d'azote provient des ces agents tensioactif. La valeur de N nous donne la quantité de tensioactif. En comptabilisant, 19 atomes de carbones par tensioactif, la proportion de carbone due au tensioactif C_{tensio}=19*N=1,155. Alors on a C_{TMS}=C_{tot}-C_{tensio}= 0,444. Le nombre de groupes TMS dont chacun contient 3 atomes de carbone et donc le nombre de Si dû au TMS est donc de 0,148. On obtient donc le rapport TMS/Si_{tot} = Si_{org}/Si_{tot} = 0,148 = Si_{org}/(Si_{org}+Si_{inorg}). On en déduit la valeur des atomes de silicium dits inorganiques : Si_{inorg} = 0,852. Et on rapporte toutes les valeurs par rapport au Si_{inorg}, ce qui nous donne le tableau suivant :

Echantillons	Si _{tot}	Si _{inorg}	C	H	N
LUS-64-SP	1,17	1	1,88	5,04	0,07

On en tire la valeur de TMS/Si_{inorg} = 0,174 et Tensioactif/Si_{inorg} = 0,07. En considérant que le recouvrement de 100% de la surface d'une LUS correspond à un rapport f°/Si_{inorg} de 0,23, on en tire les taux de recouvrement partielles en TMS et en tensioactif : 76% et 30%. La somme des taux de recouvrements est 106%,

Cette méthode de détermination par hypothèse fonctionne assez bien dans les cas simples. Cependant, il y a une incertitude sur la quantité de groupes TMS (souvent une surestimation en groupements TMS) qui croît lorsqu'il existe plusieurs fonctions greffées à la surface. Les calculs deviennent beaucoup plus compliqués et les hypothèses à considérer plus nombreuses. C'est pourquoi, dans la mesure du possible, on préférera coupler ces résultats avec d'autres méthodes quantitatives, par exemple, avec la spectroscopie RMN ^{29}Si solide MAS présentée dans la partie 3.2.7 qui permet de connaître le rapport $\text{Si}_{\text{org}}/\text{Si}_{\text{inorg}}$. Cette spectroscopie est chère et difficile à réaliser, donc le plus souvent nous utiliserons la spectroscopie infrarouge présentée dans la partie 3.2.5. Grâce à cette spectroscopie, il est possible de déterminer après correction de ligne de base et normalisation, la quantité de fonctions TMS greffées à la surface.

3.2.5 Thermogravimétrie (ATG)

Les appareils d'analyse thermogravimétrique mesurent de manière très précise la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température généralement linéaire dans une atmosphère contrôlée.

Nous utilisons un appareil Netzsch STA 409 PC dans lequel 7 à 15 mg de solide sont placés dans un creuset en alumine préalablement calcinée. L'ensemble est ensuite enfermé dans un four et est soumis à un balayage de gaz à un débit de 30 ml/min constitué de 25 ml/min d'air sec et 5 ml/min d'azote pendant une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre la température ambiante et 1000°C . La perte de masse qui est enregistrée est corrigée par une ligne de base préalablement obtenue par mesure sur un creuset vide afin de s'affranchir des artéfacts de l'instrumentation. Cette perte de masse correspond à la quantité de matériel organique dans le composé ainsi qu'à la quantité d'eau physisorbée dans les pores. Si les matériaux hybrides portés à 1000°C en fin d'analyse thermogravimétrique ne sont constitués que de silice pure alors la masse résiduelle donne directement la quantité d'atome de silicium sous réserve de non présence de métaux dans les matériaux. En effet, si le composé possède un métal, alors la masse résiduelle à 1000°C est composée d'un mélange de SiO_2 et d'oxyde métallique.

Un thermogramme de matériau de type LUS est donné dans la figure suivante. Le composé est une silice LUS partiellement silylée par des groupements triméthylsilyl et qui contient encore les agents tensioactifs :

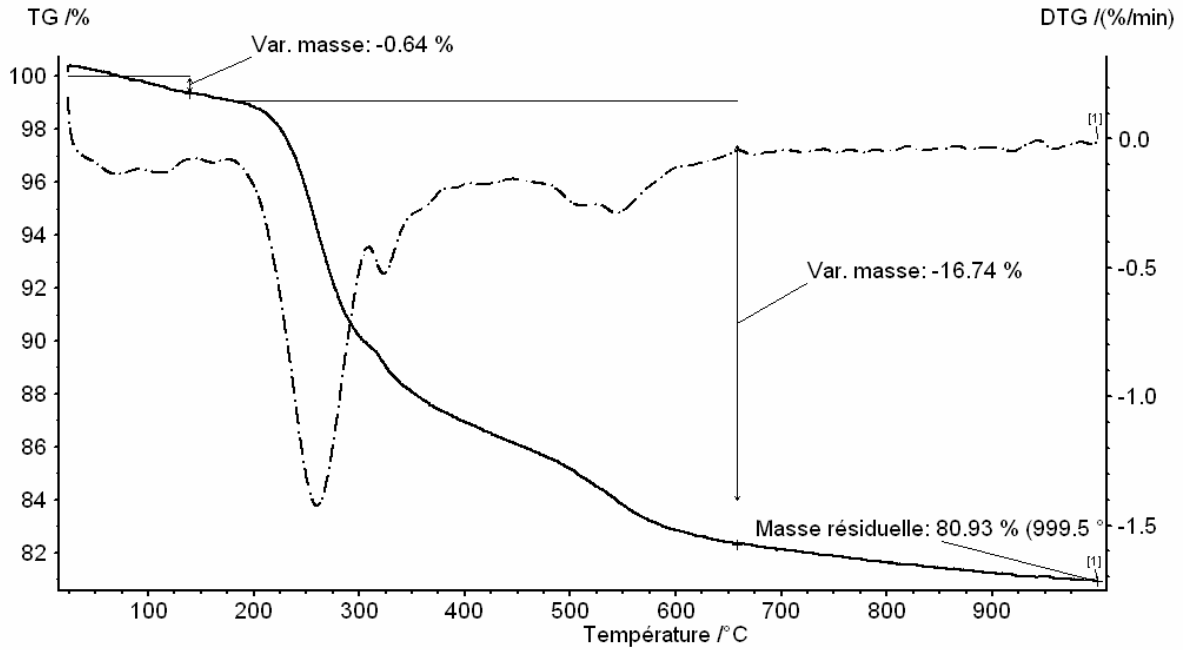


Figure 3. 6 : Thermogramme d'un matériau de type LUS-98-S3. La courbe pleine correspond à la variation de la masse entre 25 et 1000°C, avec une pente de 10°C/min. La courbe en pointillé est la dérivée de la variation de masse.

La première zone (20 à 150°C environ) correspond à la déshydratation et plus généralement à la désorption de solvant physisorbé à la surface de l'échantillon. La seconde (180 à 660°C) montre la combustion des composantes organiques en interaction forte avec la surface du matériau (liaison covalente et interaction électrostatique) et au-delà de 660°C, il s'agit de la perte de masse due à la condensation des fonctions hydroxy des silanols formant un pont siloxane et entraînant un départ de molécules d'eau, selon le schéma de la figure suivante.

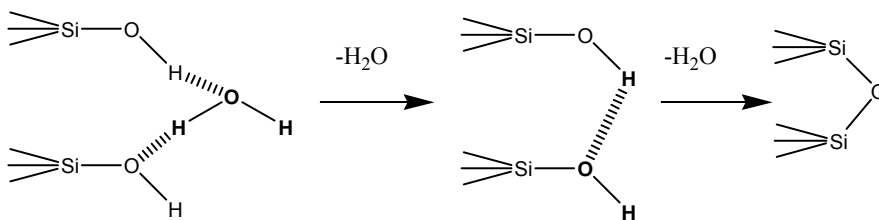


Figure 3. 7 : Schéma de perte d'eau par déshydratation et condensation

Cette technique nous permet d'apprécier qualitativement l'hydrophobicité du matériau via la déshydratation à basse température. En effet, il existe une corrélation directe entre l'hydrophilie d'un matériau et la quantité d'eau présente dans les pores dans les conditions normales de pression et de température. Cette corrélation peut être suivie par les analyses

ATG; plus la variation de masse entre 20 et 150°C est grande, et plus le matériau est hydrophile. Cela peut être une indication qualitative sur la quantité de fonction TMS greffées. Dans certains cas simples (généralement en absence de mélange d'espèces) il est possible de déterminer les quantités de fonctions organiques greffées.

3.2.6 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. C'est une des méthodes les plus répandues utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. En effet, les transitions d'un niveau vibrationnelle à un autre apparaissent se situent entre 1 et 20 nm soit entre 10000 à 500 cm^{-1} . Classiquement l'étude d'un échantillon se fait entre 400 et 4000 cm^{-1} . On n'observe pas simplement des pics de transition mais des bandes d'absorption plus larges car l'énergie des transitions vibrationnelles est plus grande que celle des transitions rotationnelles, donc on observe un mélange de transitions appelées transitions rovibrationnelles. En général, les appareils de spectroscopies standards ne permettent pas d'observer tous les détails de ces transitions rovibrationnelles et donc on observe une bande moyenne d'absorption.

Il existe plusieurs modes de vibrations observables par spectroscopie IR.

- vibration d'élongation : ce mode de vibration correspond à une vibration selon la liaison. La fréquence de la liaison peut être approchée par la théorie de l'oscillateur harmonique qui relie la fréquence à la constante de force de liaison.

$$\nu(\text{Hz}) = 1/2\pi c * \sqrt{(k/\mu)} \quad \text{Equation 3. 6}$$

où ν est la fréquence de la vibration, k est le constante de force de liaison, μ la masse réduite des deux atomes reliés par la liaison et c est la vitesse de la lumière.

On peut différencier les élongations symétriques et antisymétriques.

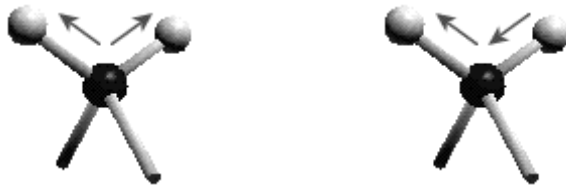


Figure 3. 8 : Elongations symétriques (à gauche) et antisymétriques (à droite).

- vibration de déformation : ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées (on les note δ) ou hors du plan (on les note γ). Voici quelques exemples :



Figure 3. 9 : Déformations dans le plan (à gauche) et hors du plan (à droite)

Pour les composés solides l'échantillon se prépare en diluant environ 0,7 mg de solide dans 150 mg de KBr sec. Lorsque l'on réalise le spectre de matériaux siliciques on observe des pics caractéristiques qui permettent de déterminer les fonctions importantes des composés étudiés. (figure 3.13) Les spectres ont été divisés en quatre régions afin d'optimiser leur comparaison.

Entre 2600 et 3700 cm^{-1} :

Large bande entre 3300 et 3600 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la liaison O-H de l'eau et des groupes silanols de la surface.

Bandes vers 3000 cm^{-1} , caractéristiques de l'élongation de la liaison C-H des groupements -CH₂- et -CH₃ du tensioactif (CTATos) et des -CH₃ des groupements triméthylsilyl.

Entre 1350 et 1850 cm^{-1} :

Bande vers 1650 cm^{-1} , caractéristique de la déformation hors du plan de la molécule H₂O.

Bandes vers 1500 cm^{-1} , caractéristiques de la déformation de la liaison C-H des groupements $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ du surfactant (CTATos) et des $-\text{CH}_3$ des groupements triméthylsilyl.

Entre 850 et 1300 cm^{-1} :

Large bande entre 950 et 1300 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation asymétrique de la liaison Si-O des entités tétraédriques SiO_4 .

Entre 400 et 900 cm^{-1} :

Bande vers 850 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation asymétrique des liaisons Si-C et Si-O des groupements $-\text{O-SiMe}_3$.

Bande vers 800 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation symétrique de la liaison Si-O des entités tétraédriques SiO_4 .

Bande vers 760 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation asymétrique des liaisons Si-C et Si-O des groupements $-\text{O-SiMe}_3$.

Bande vers 450 cm^{-1} , caractéristique de la déformation d'angle de valence $-\text{O-Si-O}-$ des entités tétraédriques SiO_4 .

Lorsque les spectres sont convertis en spectres d'absorbances, il est théoriquement possible de raisonner de façon quantitative puisque l'absorbance est proportionnelle à la concentration d'après la loi de Beer-Lambert. Néanmoins, cette méthode de quantification nécessite une correction du signal plus complet qu'en spectroscopie UV. Pour ce faire, il faut procéder à une correction de la ligne de base puis il faut réaliser une calibration des différents spectres par rapport à un pic de référence. Nous avons pris le pic de déformation de l'angle de valence de O-Si-O isolé à 450 cm^{-1} car il est présent dans tous les solides et correspond aux atomes de siliciums inorganiques. La bande particulièrement intéressante dans notre étude est celle à 850 cm^{-1} (avec un épaulement à 860 cm^{-1}) qui correspond à l'élongation asymétrique O-Si- CH_3 . Ce pic apparaît lors du greffage d'organosilane trialkyl comme par exemple le triméthylsilyl. Dans la figure 3.10 suivante, nous avons reporté trois spectres corrigés entre 350 et 1000 cm^{-1} correspondant en haut à une silice LUS brute de synthèse, au milieu à un solide LUS partiellement silylé et en bas à une silice LUS totalement silylée. On remarque que le pic vers 850 cm^{-1} est absent dans la silice LUS issue de synthèse et qu'il est intégralement dû aux fonctions TMS greffées sur les autres spectres. De plus, ce pic apparaît

plus grand dans le cas d'un matériau entièrement silylé que pour un composé partiellement silylé. Il est à noter que pour un composé non silylé, le spectre à 850 cm^{-1} coupe exactement la ligne de base et donc correspond bien au zéro. Cette spectroscopie permet donc de quantifier les groupes TMS greffés à la surface du matériau par une méthode d'étalonnage. C'est une technique complémentaire des analyses élémentaires car elle permet de combler des incertitudes portant sur le nombre de TMS en doublant la mesure.

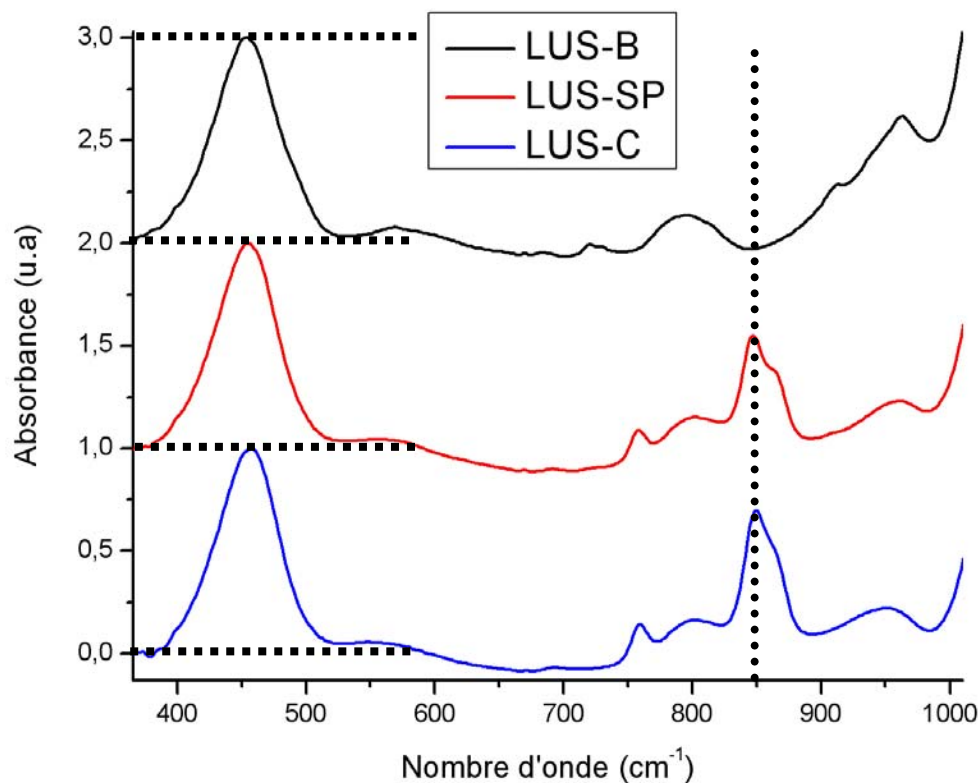


Figure 3. 10 : Spectres de différentes silices LUS brute (en haut), partiellement silylée (au milieu), totalement silylée (en bas).

Cependant, cette quantification n'est possible que pour des surfaces de silices ne contenant qu'un type de fonction greffée par une seule liaison. Par exemple, lorsque seuls les groupes TMS sont présents à la surface, l'estimation est possible. En revanche, lorsqu'on nous sommes en présence d'une surface contenant un mélange de fonctions liées par une liaison (par exemple un mélange de TMS et bromopropyldiméthylsilyl (BPDMS)) alors l'estimation par étalonnage n'est plus permise. En effet, nous pouvons voir dans la figure 3.11, que tous les solides présentent une absorption significative dans le domaine $770\text{-}870\text{ cm}^{-1}$. La silice

partiellement silylée LUS-81-S2 (en noir) expose un grand pic à 850 cm^{-1} avec un épaulement vers 860 cm^{-1} attribués aux groupes TMS ainsi qu'un plus petit pic à 800 cm^{-1} . Le solide qui a réagit avec le bromopropyldiméthylchlorosilane (BPDMCS) (en bleu) LUS-83-Br, absorbe également dans ce domaine ($770\text{-}870\text{ cm}^{-1}$) alors qu'il ne contient pas de fonctions TMS. Il présente un grand pic vers 810 cm^{-1} et un plus petit vers 845 cm^{-1} . On comprend alors qu'en cas de mélange de ces deux fonctions, comme dans le matériau LUS-81-S2-Br, les absorbances des pics se superposent et ne peuvent plus être directement assignées à une des espèces ni même au mélange des deux fonctions car il n'y a aucune raison que les coefficients d'extinction molaire soient identiques.

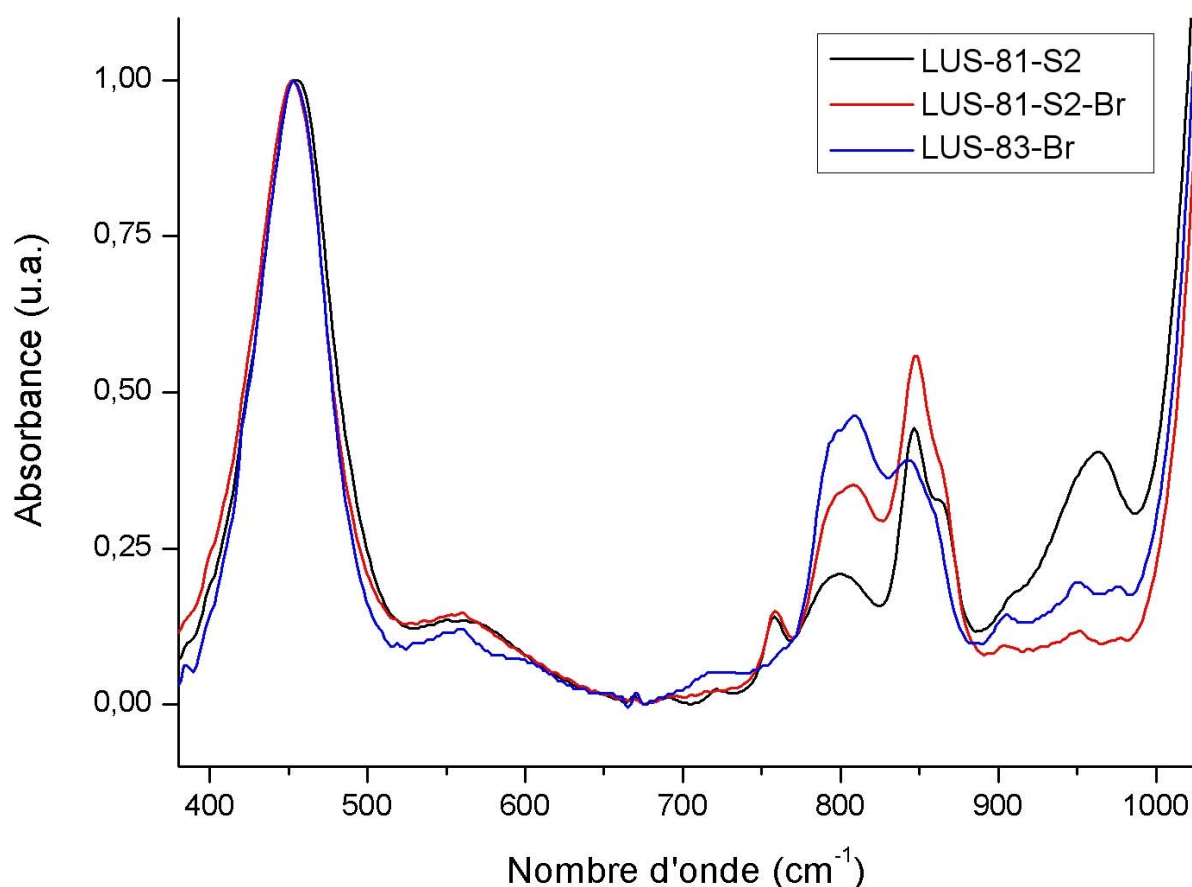


Figure 3. 11 : Comparaison de spectres IR de différentes silices fonctionnalisées : en noir , une LUS partiellement silylée avec TMS (LUS-81-S2), en bleu une LUS greffée par BPDMCS (LUS-83-Br) et en rouge une LUS bifonctionnalisée TMS et BPDMCS (LUS-81-S2-Br).

Néanmoins, il est quand même possible d'utiliser cette méthode de quantification avec un matériau bifonctionnalisé dès lors que la deuxième fonction contient plusieurs liaisons à la surface. C'est le cas des fonctions greffées du type alkyltriéthoxysilane ou alkyltrichlorosilane. Dans la figure 3.12 suivante, nous avons une comparaison de deux spectres IR, le spectre supérieur correspond à une silice LUS partiellement silylée (LUS-98-S3) alors que le spectre inférieur correspond au résultat du greffage de fonction bromopropyltrichlorosilane (BPTCS) sur la silice partiellement silylée précédente. On n'observe pas de changement significatif sur le spectre après greffage de fonctions type trichlorosilane alors que les analyses élémentaires indiquent que 3,6% en masse de brome sont présents dans le solide indiquant que les fonctions sont effectivement greffées.

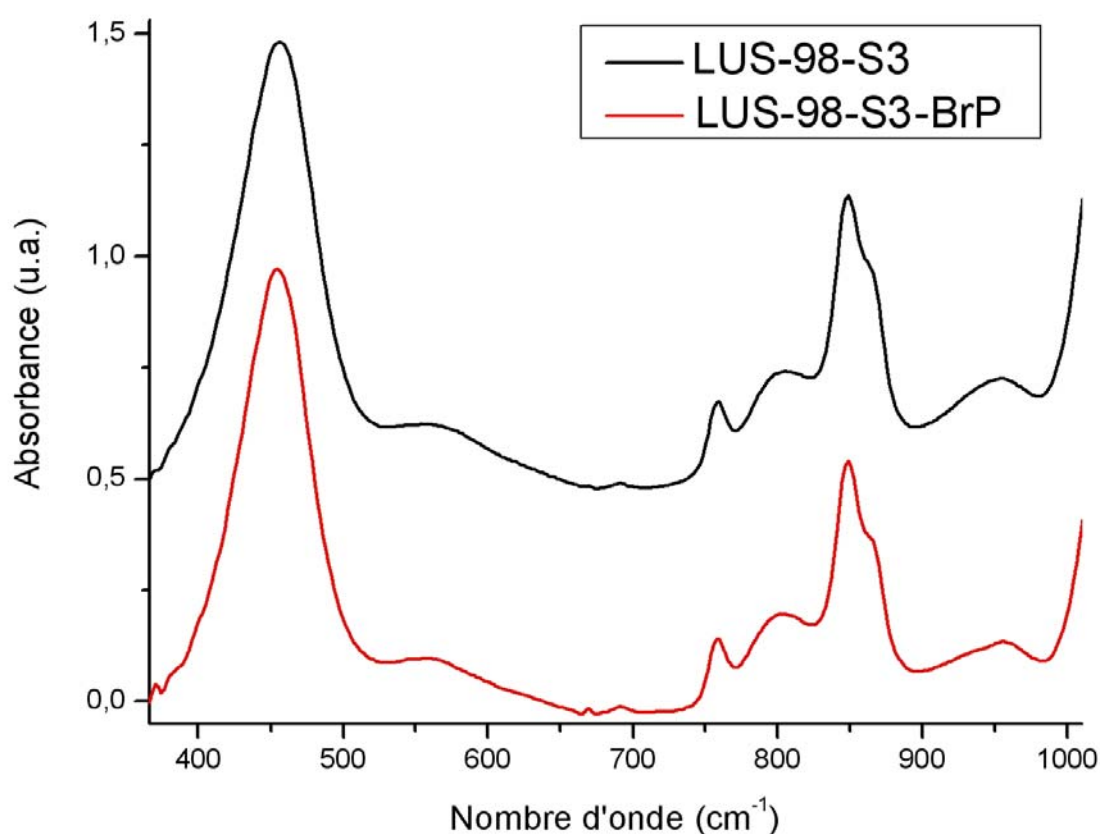


Figure 3. 12 : Spectres IR de la silice LUS partiellement silylée (LUS-98-S3) en haut et du solide résultat du greffage de fonction bromopropyltrichlorosilane sur la silice précédente (LUS-98-S3-BrP) en bas

Un autre exemple est montré dans la figure 3.13 où les bandes vers 1500 cm^{-1} illustrent bien la disparition progressive du tensioactif dans les MCM-41 avec l'augmentation du pourcentage de silylation tandis que celles vers 850 et 750 cm^{-1} montrent l'augmentation du nombre des SiMe_3 quand le pourcentage de fonctions TMS augmente dans le solide par déplacement des molécules de tensioactifs.

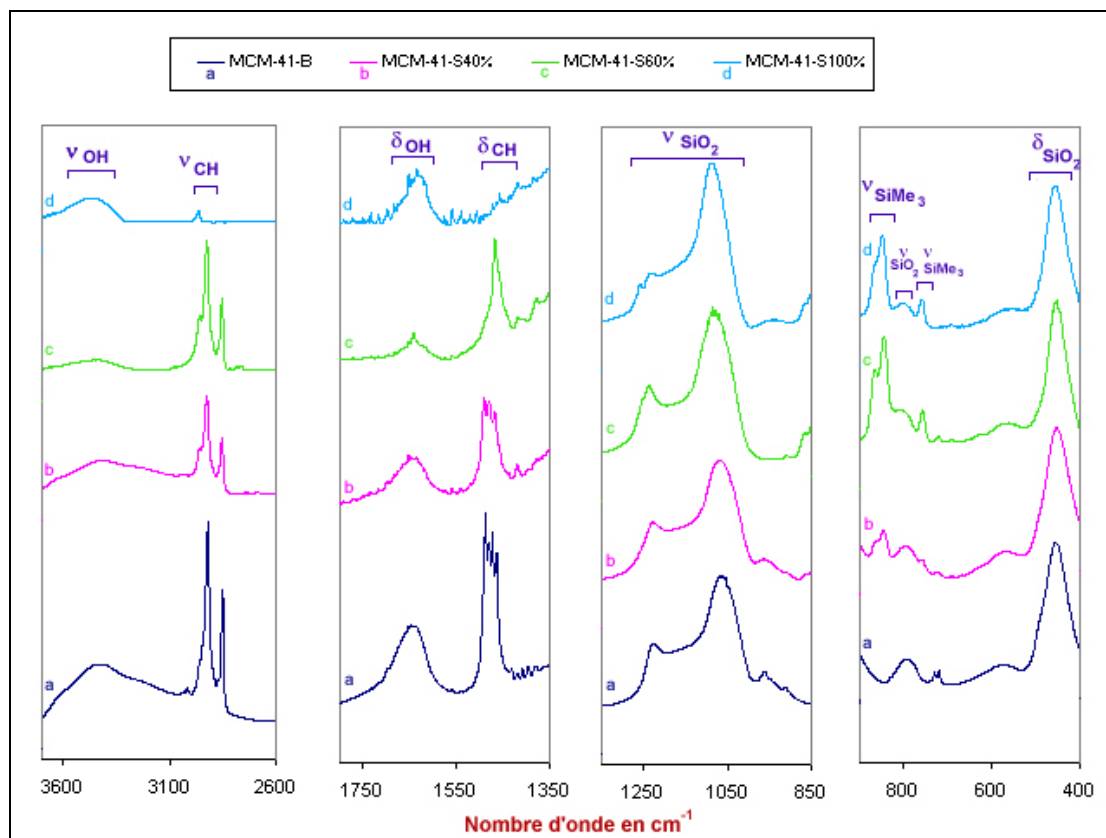


Figure 3. 13 : Comparaison de spectres FT-IR de différentes MCM-41 (de haut en bas : brute de synthèse, silylée à 40%, 60%, et 100%)

3.2.7 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

La RMN à l'état solide est une technique de détermination structurale à l'échelle atomique, à l'instar de la RMN liquide, mais qui s'applique à des composés qui ne peuvent être solubilisés comme les matériaux siliciques.

Les deux techniques que nous allons utiliser pour obtenir des spectres interprétables en termes de déplacements chimiques sont la rotation à l'angle magique (MAS pour *Magic Angle Spinning*) combinée ou pas à la polarisation croisée (CP pour *Cross Polarization*). La

première permet de supprimer les interactions dipolaires anisotropiques en faisant tourner rapidement (entre 5 et 10 kHz) le rotor contenant l'échantillon autour d'un axe incliné de 54,74° par rapport à celui du champ magnétique continu. La deuxième utilise une séquence de radiofréquences qui consiste à polariser des noyaux à spin abondants (typiquement ^1H) puis à transférer cette polarisation aux noyaux à spin dilués comme ^{13}C ou ^{29}Si . Ceci a pour effet d'augmenter fortement le rapport signal sur bruit, mais les spectres ainsi obtenus présentent des pics dont l'intensité dépend de l'efficacité de ce transfert, et ne pouvons donc pas être traités de façon quantitative.

L'appareil de RMN solide utilisé est un Bruker DSXv400 localisé dans le service spécialisé de RMN de l'IRCE Lyon.

Les noyaux auxquels nous nous intéressons sont le carbone et le silicium. Les conditions d'acquisition sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3. 4 : Conditions d'acquisition en RMN à l'état solide.

Paramètres	Noyaux		
	^{13}C	^{29}Si	
Technique utilisée	CPMAS	CPMAS	MAS
Fréquence de résonance (MHz)	100,6	79,5	79,5
Vitesse de rotation du rotor en zircone (kHz)	5	5	5
Taille du rotor (mm)	7	7	4
Références (externes)	SiMe_4		
Pulsation	$\pi/2$	$\pi/3$	$\pi/4$
Temps de contact (s)	3	4	60

Les RMN des noyaux carbone nous permettent de vérifier la conservation de l'intégrité de la molécule organique lors de la réaction de greffage.

La RMN du silicium est une technique de choix qui nous renseigne sur la nature du lien des greffons à la surface. Lorsque les spectres sont réalisés sans la polarisation croisée, c'est une technique quantitative nous permettant de distinguer les différents types de silicium dans le matériaux : siliciums organiques et siliciums inorganiques. Il est possible aussi de différencier

les types de silicium suivant leurs liaisons. Dans la figure 3.14 est présentée la nomenclature utilisée en RMN. Le nombre de liaison Si-O, en vert, établit la lettre : si l'espèce possède une seule liaison Si-O alors on parle de forme M. A l'opposé quatre liaisons Si-O donne une espèce Q. Le chiffre précise le nombre de pont disiloxane, en rouge. Par exemple, parmi les espèces T, T₁ aura trois liaisons Si-O dont une Si-O-Si et deux Si-OH ou Si-OR avec R=alkyl.

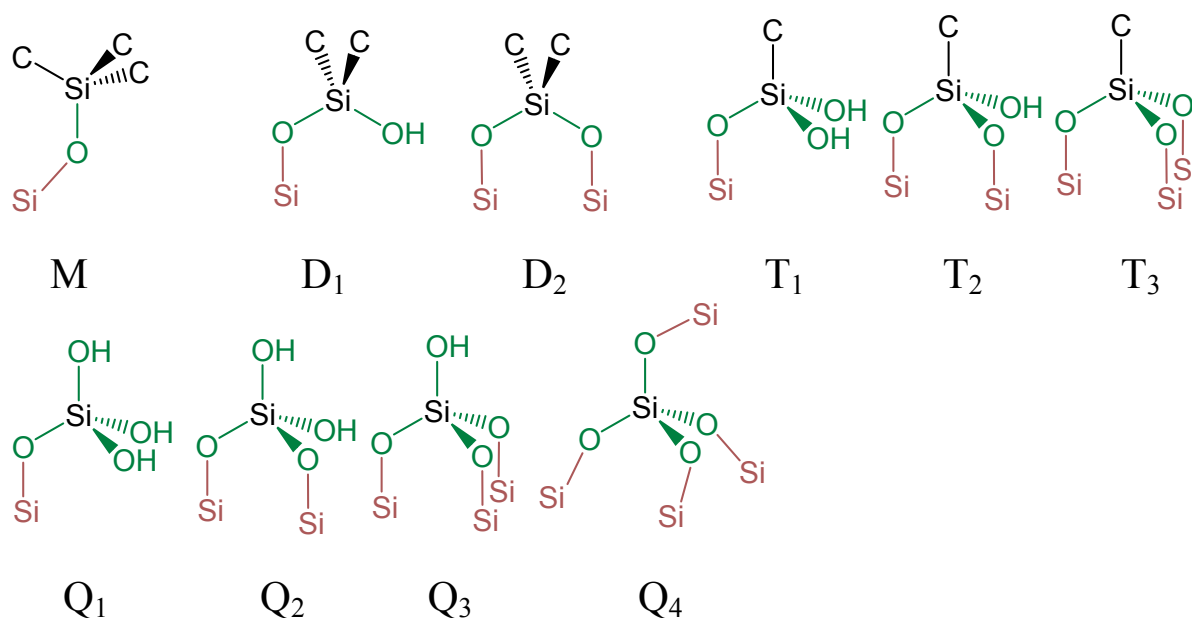


Figure 3. 14 : Nomenclature des espèces à base de silicium utilisées en RMN solide

3.2.8 Résonance magnétique nucléaire à l'état liquide

Cette technique est spécifique aux molécules solubles. Nous avons utilisé différents appareils. Le premier est un spectromètre Bruker AM 250 de l'IRCE Lyon, dont les fréquences de résonance pour le proton ¹H et le carbone ¹³C sont de 250 et 62,9 MHz respectivement. Le deuxième est un modèle Bruker Avance 200 équipé d'un contrôleur de température réglé à 300 K situé à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. Les fréquences de résonance pour les noyaux précédemment cités sont de 200 et 50,3 MHz respectivement. Enfin nous avons utilisé un modèle Jeol ECX 400 au cours du stage effectué à l'Université Nationale de Yokohama (Japon) pour lequel les fréquences de résonance du ¹H et de ¹³C sont respectivement de 400 et 100,6 Mhz. Les acquisitions en carbone sont découplées proton. Les déplacements chimiques (δ, ppm) sont référencés par rapport au tétraméthylsilane pour le proton et le carbone. Dans nos travaux, la RMN liquide est utilisée principalement pour des tests effectués en phase homogène ou pour confirmer la pureté des produits commerciaux.

3.2.9 Spectroscopie Ultraviolet-Visible liquide

La spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV) est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet, visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique de 180 à 1000nm.

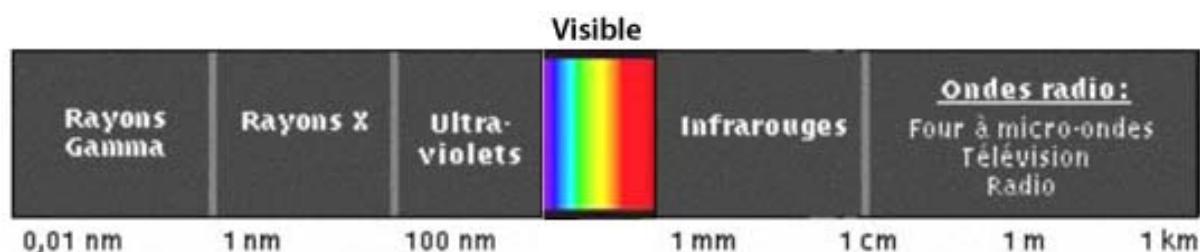


Figure 3. 15 : Spectre électromagnétique

C'est une méthode efficace pour la détermination des transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$ qui est absorbé par le système, ce qui permet à un électron de valence de passer dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, on obtient généralement de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Les bandes sont larges car les énergies absorbées sont telles qu'elles permettent des transitions électroniques mais aussi vibrationnelles et rotationnelles.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} \quad \text{Equation 3. 7}$$

Un spectre d'absorption se traduit par le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde : $A = f(\lambda)$. Expérimentalement, on doit utiliser des cuves en quartz qui sont transparentes dans tout le domaine de longueur d'onde utilisée. Le spectromètre utilisé est un modèle Vector 550 Bruker qui est contient deux sources lumineuses : une lampe à décharge au deutérium alimentée sous 400 V pour le domaine 180-400nm et une lampe à incandescence (filament de tungstène avec enveloppe en silice pour une meilleure transparence dans l'UV proche) pour le domaine 350-1000nm.

La spectroscopie UV-visible permet d'estimer la concentration d'un composé en solution ou bien de déterminer des caractéristiques d'un complexe par exemple. On définit la transmittance comme le ratio du flux lumineux transmis sur le flux lumineux initial.

$$T = \Phi_t / \Phi_0 \quad \text{Equation 3. 8}$$

On définit l'absorbance par l'équation suivante :

$$A = \log(1/T) = \log(\Phi_0/\Phi_t) \quad \text{Equation 3. 9}$$

On retiendra l'expression de la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon c l. \quad \text{Equation 3. 10}$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), c la concentration molaire et l la longueur en cm de la cuve utilisée.

La loi de Beer-Lambert est soumise à certaines conditions pour être valide. La solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène (bulles, précipité...). La concentration de la solution doit être telle que l'absorbance mesurée soit comprise entre 0,2 et 1.

Dans le cas de complexes inorganiques, la valeur du coefficient d'absorption molaire donne une indication sur la géométrie du complexe (Tableau 3. 5).

Tableau 3. 5 : Coefficients d'extinctions molaires de différents types de transition électronique de complexes [5].

Type de transition	Coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Géométrie du complexe
Interdite de spin Interdite de Laporte	$10^{-3} - 1$	Beaucoup de complexes octaédriques avec ion d^5
Autorisée de spin Interdite de Laporte	$1 - 10$	Beaucoup de complexes octaédriques
	$10 - 10^2$	Certains complexes plans carrés
	$10^2 - 10^3$	Complexes hexacoordinés de faible symétrie
Autorisée de spin Interdite de Laporte	$10^2 - 10^3$	Certains transferts de charge du métal vers un ligand insaturé
	$10^2 - 10^4$	Complexes acentriques avec des ligands électrodonneurs
	$10^3 - 10^6$	Beaucoup de transitions de transfert de charge et transitions des systèmes organiques ($n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$)

3.2.10 Spectroscopie UV-visible solide ou à réflexion diffuse (DRUV)

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature du matériau étudié peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexion, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Le principe de la DRUV est le suivant. Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface il peut être, a priori, partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchie. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions.

Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (figure 3.16):

- La réflexion spéculaire (R_S) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (R_{SV}).
- La réflexion diffuse (R_D) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

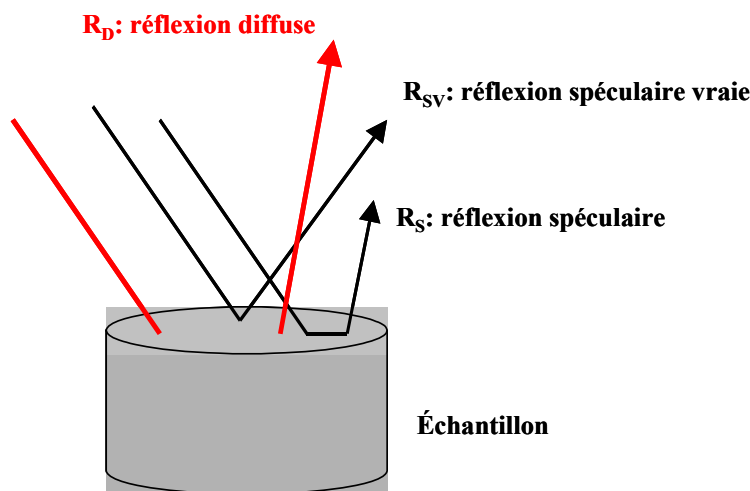


Figure 3. 16 : Description des trois types de réflexion observée pour un échantillon pulvérulent.

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir adsorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites, et ils sont partiellement éliminés lors de la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

En spectroscopie par transmission, la transmittance (**T**), exprimée en pourcentage, est définie comme le rapport de l'intensité du flux transmis (**I_t**) par un échantillon sur l'intensité du flux incident (**I_i**) (Equation 3. 11). Par analogie, en spectroscopie par réflexion, la réflectance (**R**), exprimée également en pourcentage, est définie comme le rapport de l'intensité du flux réfléchi (**I_r**) sur l'intensité du flux incident (**I_i**) (Equation 3.12).

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{I}_t}{\mathbf{I}_i} \times 100 \quad \text{Equation 3. 11}$$

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{I}_r}{\mathbf{I}_i} \times 100 \quad \text{Equation 3. 12}$$

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire, notamment du point de vue quantitatif, le phénomène de réflexion diffuse. Le modèle de Kubelka-Munk est particulièrement utilisé car il permet de décrire la diffusion de la lumière par des milieux absorbants et diffusants en fonction de leurs coefficients d'absorption (**k**) et de diffusion (**s**) :

- Le coefficient d'absorption (**k** en cm⁻¹) traduit la capacité d'un substrat à absorber la lumière. Il dépend de la longueur d'onde par le biais du coefficient d'absorption molaire.
- Le coefficient de diffusion (**s** en cm⁻¹) traduit la capacité d'un matériau à disperser la lumière et dépend de l'aspect de la surface du matériau considéré et de la granulométrie des particules dans le cas des poudres.

D'après ce modèle, la valeur limite de réflectance (**R**) obtenue pour une épaisseur infinie d'échantillon (**R_∞**) vérifie la relation suivante ^[6] :

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad \text{Equation 3. 13}$$

La fonction $\mathbf{F(R}_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$ est appelée fonction de rémission de Kubelka-Munk et permet de comparer les spectres DRUV à des spectres en absorbance en solution.

D'un point de vue pratique R_{∞} est atteint dès que la réflectance garde une valeur constante quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon. Par la suite on assimilera la fonction $F(R_{\infty})$ à la fonction $F(R)$ en supposant que l'épaisseur de l'échantillon analysé est suffisante, c'est à dire entre 2 et 3 mm pour des poudres. La lumière diffuse réfléchiée à la surface de l'échantillon est collectée une sphère d'intégrations. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950 utilisé à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 2500 nm.

Il est à noter que la granulométrie et l'homogénéité de l'échantillon analysé influencent le coefficient de diffusion s et par conséquent la réflectance. C'est pourquoi, les valeurs obtenues sont seulement indicatives et qu'il n'est pas possible de les considérer comme quantitatives. Nos analyses ont donc été étudiées uniquement au niveau qualitatif. Pour nous permettre d'obtenir des données quantitatives permettant de corréler la fonction $F(R)$ avec la concentration, il aurait fallu appliqué un protocole expérimental spécifique : soustraction de la fonction de réémission de la silice pure et précautions particulières pour assurer un remplissage identique du porte échantillon.

3.2.11 Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique d'analyse qui consiste à étudier les transitions entre les deux niveaux de spin que peut atteindre un électron d'une molécule placée dans un champ magnétique homogène. En effet, un électron a un mouvement de rotation sur lui-même caractérisé par le nombre quantique de spin dont les valeurs propres $\pm 1/2$ correspondent aux deux orientations que peut prendre ce spin dans un champ magnétique homogène, l'une parallèle et l'autre antiparallèle au champ. Dans un champ magnétique H_0 aligné le long de z , il y a levée de la dégénérescence du spin intrinsèque de l'électron libre, c'est l'effet Zeeman (figure 3.17).

Les niveaux d'énergie du système sont alors de $W_{\beta\alpha} = \pm g_e \cdot \beta \cdot H_0$, où g_e est appelé le facteur g de l'électron libre ($g_e=2,0023$) et β le magnéton de Bohr électronique tel que : $\beta = 9,2741 \cdot 10^{-24}$ J/T en SI. Le facteur g , permet de rendre compte des valeurs expérimentales, c'est-à-dire des déviations de g par rapport à sa valeur à l'électron libre. Ce facteur g revêt une grande importance en RPE. En réalité, on ne peut pas négliger le moment orbital, et g traduit le couplage spin-orbite.

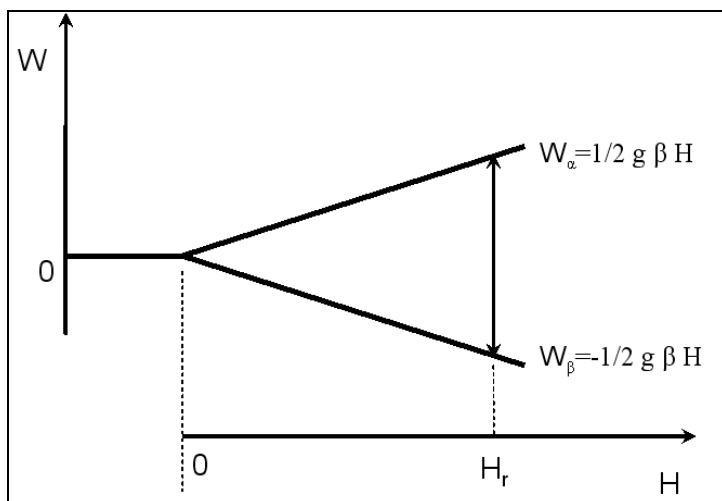


Figure 3. 17 : Levée de dégénérescence du spin intrinsèque par effet Zeeman.

Pour qu'une transition RPE ait lieu il faut d'une part un champ magnétique statique H_0 provoquant la levée de dégénérescence (Effet Zeeman électronique) et d'autre part une perturbation provoquée par l'envoi d'une onde électromagnétique de type $H_1 \cdot \cos(2\omega t)$ perpendiculairement à H_0 . La transition a lieu lorsque la condition de résonance suivante est réalisée :

$$\Delta E = h \cdot \omega = E_\alpha - E_\beta = g_e \cdot \beta \cdot H_0 \quad \text{Equation 3. 14}$$

Généralement, compte tenu de la valeur de $g_e \cdot \beta$, on travaille à fréquence fixe (diode Gunn délivrant une onde HF stable) et on balaie en champ. Pour une fréquence d'environ 9,4 GHz (appelé bande X), la condition de résonance est vérifiée lorsque H_0 est voisin de 3300 Gauss (soit 0,3 Tesla). L'intensité du signal sera d'autant plus grande que le niveau inférieur sera plus peuplé. D'après la distribution de Boltzmann à température ambiante et en bande X: $N_\beta/N_\alpha = \exp(h\nu/kT) = 1.0016$. La différence de population est donc faible et tout phénomène qui tendra à diminuer ce faible écart de population aura un effet drastique sur l'intensité du signal (par saturation par exemple). Pour des raisons équivalentes, réaliser des études à froid, typiquement à 100K, permet d'augmenter l'écart de population entre ces niveaux et d'améliorer le signal.

La RPE est un puissant moyen d'investigation des systèmes paramagnétiques, c'est-à-dire ayant des électrons non appariés tels que les sels et complexes de métaux de transition, les radicaux, etc. Les renseignements fournis par la RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés, leur comportement dynamique, les mécanismes de

réaction, etc. Comparée à la RMN, la RPE est une technique plus sensible (facteur 1000-2000). En revanche l'interprétation des spectres est plus délicate, notamment à cause des effets d'anisotropie et à cause de couplage entre les moments de spin électronique et orbital. Pour plus de lisibilité, les spectres RPE sont classiquement obtenus par dérivation de la mesure d'absorption.

Pour ces études RPE, nous avons utilisé un spectromètre Bruker Elexsys 500 en bande X (9,4 GHz) possédant les options suivantes : thermorégulation pour travailler à 100K et cavité haute sensibilité dans le cas où nous aurions un signal très faible.

Le spectre RPE d'un système ayant un spin de $\frac{1}{2}$ est caractérisé par une valeur de g proche de 2,00. Lorsque l'échantillon est sous forme de poudre, comme c'est le cas avec nos composés, il peut exister une anisotropie due aux différences d'orientation du complexe face au champ magnétique. Il en découle une anisotropie dans le teneur g qui peut prendre alors jusqu'à 3 valeurs notée g_1 , g_2 et g_3 . De plus, le spectre peut être modifié par des interactions entre le spin de l'électron libre et le ou les spins nucléaires de l'élément. Par exemple, le cuivre est composé de deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu qui possèdent un spin nucléaire de $I=3/2$. Il peut se produire un couplage dit hyperfin, donnant $2I+1$ transitions à la place d'une seule. Sur les spectres de nos composés, il n'est possible de distinguer que les transitions correspondant au g_1 , et l'écart entre deux de ces transitions représente la constante de couplage hyperfin A_1 . Habituellement, les valeurs de A sont données en gauss ($1\text{G}=10^{-4}$ Tesla). La figure suivante 3.18, est présentée le spectre RPE d'une silice contenant des ligands L_4^3 , fourni par le laboratoire LCI de Paris XI, complexés par le trifluoroacétate de cuivre (II). Nous distinguons les transitions dues au couplage hyperfin (correspondant à g_1), et nous avons déterminé la constante A_1 égale à 176 G. Le paramètre g_1 est déterminé au centre des 4 pics des transitions précédentes, g_2 est pris à l'intersection de la courbe avec la ligne de base et g_3 correspond au minimum. Grâce à ces valeurs nous pouvons calculer une valeur de g isotrope, par l'équation 3.15 :

$$g_{\text{iso}} = \frac{1}{3} * (g_1 + g_2 + g_3) \quad \text{Equation 3. 15}$$

Grâce aux travaux de Hathaway et al ^[7], nous pouvons définir un facteur d'orthorhombicité δ caractéristique de la géométrie du complexe et défini d'après la relation 3.16 :

$$\delta = (g_2 - g_3) / (g_1 - g_2) \quad \text{Equation 3. 16}$$

Pour une géométrie de type pyramidale à base carrée régulière (symétrie C_{4v}), les g_2 et g_3 sont identiques, le facteur δ vaut alors 0 et l'état fondamental est $d_{x^2-y^2}$. Pour une géométrie de type bipyramide trigonale régulière (symétrie C_{3v}), ce sont les g_1 et g_2 qui sont identiques, le facteur δ vaut alors $+\infty$ et l'état fondamental est d_z^2 . Dans le cas où δ est égal à 1, la géométrie est à mi-chemin entre les deux formes. Pour l'échantillon LUS-93-S3-L43-C-CuTf, δ vaut 0,59. La géométrie est intermédiaire mais se rapproche plus d'une géométrie type pyramide plan carré distordu.

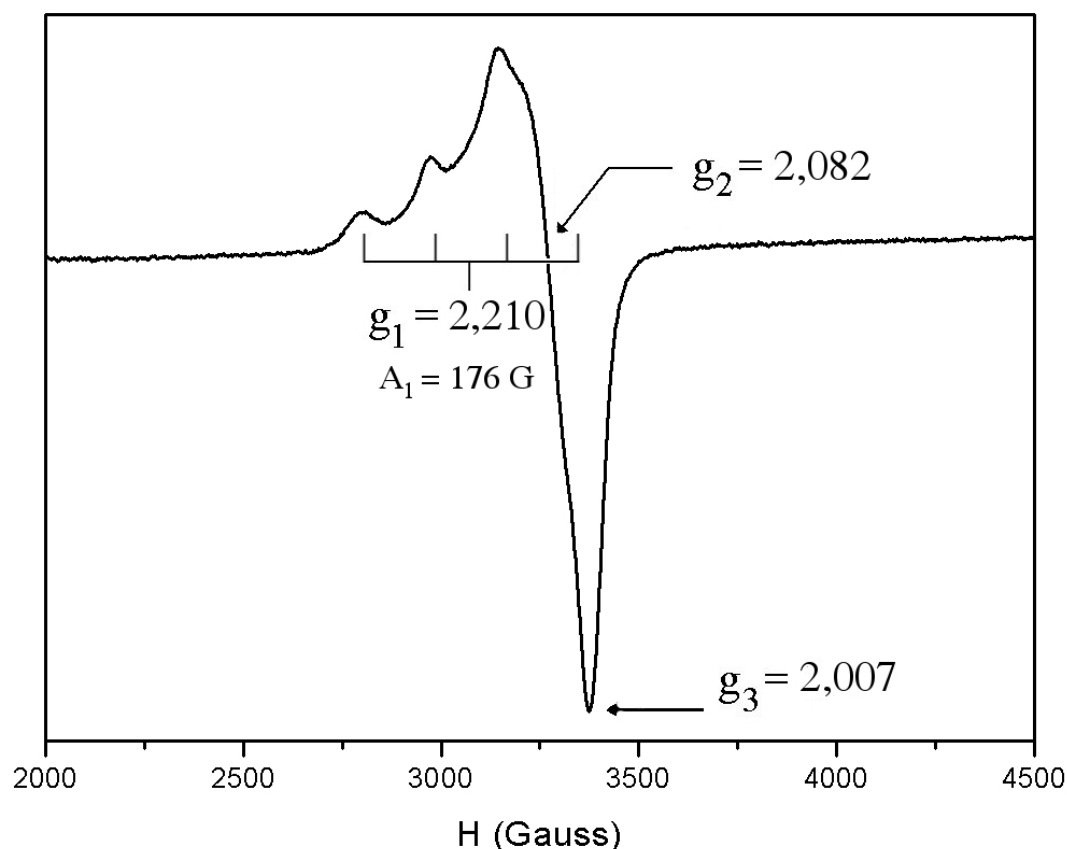


Figure 3. 18 : Spectre RPE du composé LUS-93-S3-L43-C-CuTf contenant des complexes de $\text{CuL}_4^3\text{Tf}_2$.

3.2.12 Microscopie électronique en transmission : MET

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de $5 \cdot 10^6$. Le principe du microscope

électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

La technique consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo.

La limite de résolution dépend de la longueur d'onde de De Broglie des électrons, donc de leur tension d'accélération, elle serait donc de l'ordre de grandeur du picomètre dans un cas idéal. Mais en raison des fortes aberrations elle n'est en réalité que de quelques Ångstroms.

Il existe une certaine analogie entre le microscope électronique en transmission qui comme son nom l'indique utilise des électrons et le microscope optique à lumière directe qui pour sa part utilise comme rayonnement des photos. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier et de focaliser le faisceau d'électron à l'instar de lentilles optique sur un microscope optique classique. Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonction suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction. Dans le cadre des travaux de thèse, nous utiliserons le mode image dans lequel le détecteur est placé dans le plan image objet (figure 3.19).

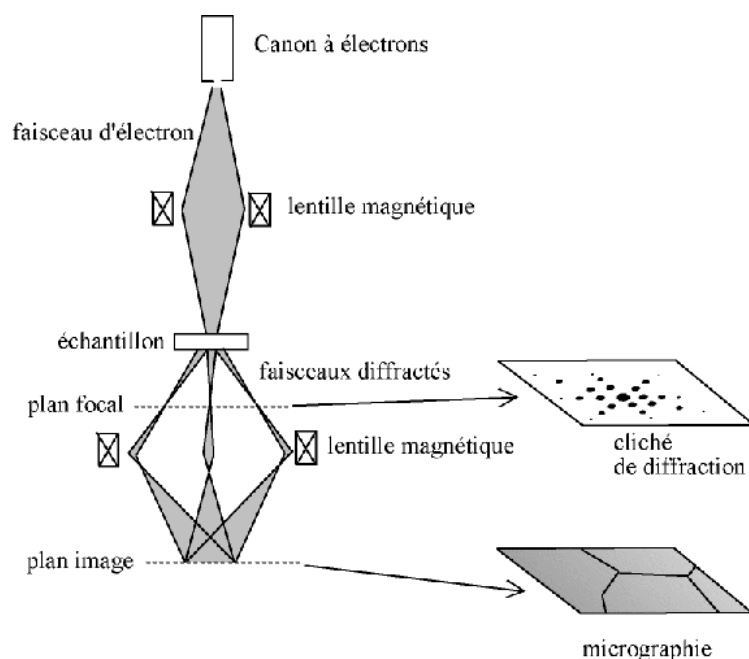


Figure 3. 19 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.

3.2.13 Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X : EDX

La spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX ou EDS). C'est une technique utilisée pour identifier la composition chimique élémentaire d'un composé. Le système d'analyse d'EDX fonctionne en tant que dispositif intégré généralement sur un microscope électronique à balayage (MEB) mais parfois aussi sur des microscopes en transmission (MET). Pendant l'analyse d'EDX, le composé est bombardé avec un faisceau d'électrons à l'intérieur du microscope électronique. Au regard des énergies utilisées, ces électrons de bombardement entrent en collision avec les électrons de coeur des atomes du composé qui peuvent être alors éjectés. La place alors vacante sur l'orbite proche du noyau peut être occupée par un électron de plus haute énergie d'une couche externe. Pour ce faire, l'électron migrant de la couche externe vers le coeur doit perdre une partie de son énergie en émettant un rayon X. La quantité d'énergie qui doit être libéré par l'électron dépend de la différence d'énergie entre les couches de départ et d'arrivée ce qui rend ce phénomène dépendant de la nature de l'élément atomique qui libère le rayon X. Ainsi, en mesurant les quantités d'énergie présente dans les rayons X libérés lors du bombardement par un faisceau d'électrons sur un composé, il est possible d'identifier la nature de l'atome qui a émis le rayon X.

Un spectre EDX contient une série de pics qui sont caractéristiques des éléments. Plus grand est le pic et plus l'élément sera concentré. Ainsi il est possible de quantifier les éléments.

Dans les travaux de thèse, nous avons utilisé un analyseur EDX couplé avec un microscope électronique en transmission au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Les supports d'échantillon sont des petits disques de cuivre (2 mm de rayon) recouverts d'une fine couche de carbone. Il en résulte l'impossibilité de doser le carbone ni le cuivre. Par contre le dosage de brome, silicium et europium n'ont pas posé de problème.

Dans le spectre de la figure 3.20, le composé LUS-91-S2-BrP contient entre autres du silicium et du brome. Il est possible d'intégrer les pics dans les zones rouge et bleu qui correspondent respectivement aux éléments Br et Si. On obtient un ratio Br/Si que l'on peut comparer à celui obtenu par analyses élémentaires.

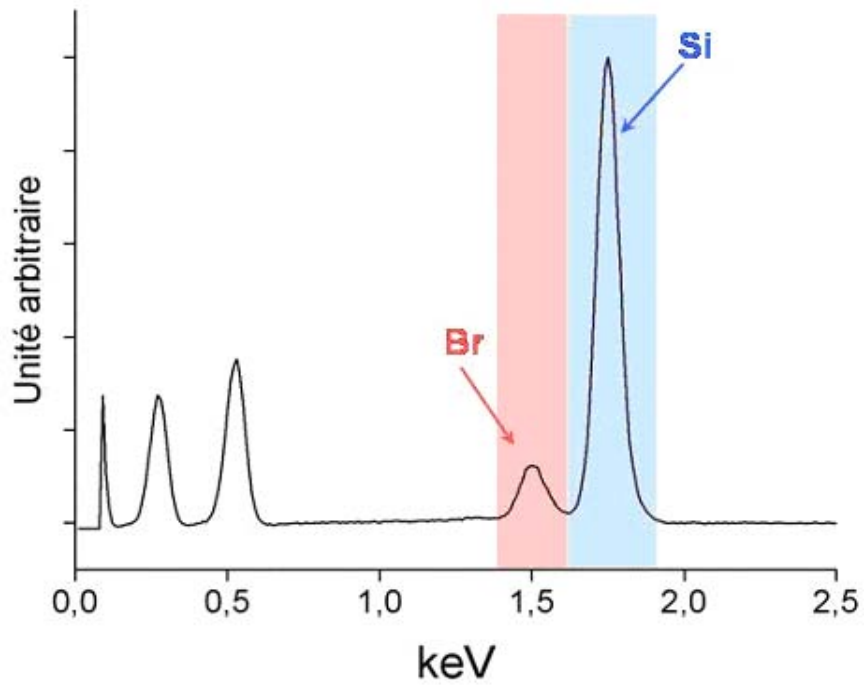


Figure 3. 20 : Spectre EDX du matériau LUS-91-S2-BrP

3.3 Partie expérimentale

3.3.1 Lexique de la nomenclature utilisée

Dans ce premier tableau, nous avons catalogué les différents silanes ainsi que leurs abréviations utilisés au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Tableau 3. 6 : Abréviations des organosilanes utilisés dans le manuscrit.

TMCS	Triméthylchlorosilane
HMDSA	Hexaméthylsilazane
HMDSO	Hexaméthylsiloxane
CPTES	Chloropropyltriéthoxysilane
CPDMCS	Chloropropyldiméthylchlorosilane
BPDMCS	Bromopropyldiméthylchlorosilane
BPTCS	Bromopropyltrichlorosilane
IPTMS	Iodopropyltriméthoxysilane
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
DETAPTES	Diéthylènetriaminopropyltriéthoxysilane
DCPTMDSA	Dichloropropyltétraméthylsilazane
DCPTMDSO	Dichloropropyltétraméthylsiloxane

Dans le tableau suivant nous avons répertorié toutes les nomenclatures des échantillons utilisés dans ce manuscrit. La nomenclature utilisée n'est pas particulièrement simple, cependant grâce à elle, nous pouvons connaître pour chaque échantillon, toutes les étapes de synthèse qu'il a subi.

Prenons un exemple : LUS-93-S3-L43-C-CuTf. Nous pouvons dire qu'il s'agit d'une silice LUS issue de la 93^{ème} synthèse. Après une acidification partielle qui a retiré 75% du tensioactif, elle a été partiellement silylée 3 fois par HMDSA dans le cyclohexane à reflux. Le ligand L_4^3 a été incorporé après couplage avec les fonctions bromopropyl greffées en complétant le recouvrement. Le composé a ensuite subi une étape de *capping* puis a été métallé par le triflate de cuivre.

Tableau 3. 7 : Nomenclature des échantillons présentés dans ce manuscrit

Nomenclature	Nom	Réaction ou remarque
LUS		Laval University Silica
-00-		Correspond au numéro de la synthèse
-B	Brute de synthèse	LUS issue de synthèse contient les tensioactifs
-Ca	Calciné	Calcination à 500°C pendant 5h
-E	Extraite totalement	Extraction totale par acide HCl
-E25, -E50, -E75	Extraction partielle	Extraction partielle par HCl des tensioactifs où la valeur indiquée correspond au pourcentage de tensioactif retiré
-SP	Silylation partielle	Triméthylsilylation partielle par HMDSA dans le toluène
-SP1 ; -SP2 ; -SP3	Silylation partielle	Triméthylsilylation partielle par HMDSA dans le cyclohexane effectuée x fois
-S1 ; -S2 ; -S3	Silylation partielle	Triméthylsilylation partielle x3 par HMDSA dans le cyclohexane, avec un taux de silylation croissant avec n. N.B. -S1=-E25-SP3, -S2=-E50-SP3 et -S3=-E75-SP3
-C	Capping	Triméthylsilylation totale par HMDSO+TMCS si tensioactif présent ou sinon HMDSA dans toluène
-Cl	Chloropropylsilylation	Chloropropylsilylation totale par CPTES
-DI ou -CP	Chloropropylsilylation	Chloropropylsilylation totale par CPDMCS
-DIP	Chloropropylsilylation	Chloropropylsilylation partielle par DCPTMDSA
-Br	Bromopropylsilylation	Bromopropylsilylation totale par BPDMS
-BrP	Bromopropylsilylation	Bromopropylsilylation totale par BPTCS
-I	Iodopropylsilylation	Iodopropylsilylation totale par IPTMS
-DETA	Diéthylènetriamine-propylsilylation	DETApropylsilylation totale par DETAPTES
-DEA	diéthylamine	Substitution par la DEA ; le -DI disparaît
-UEDA	Ethylènediamine non symétrique	Substitution par la UEDA ; le -DI disparaît
-DPA	Di(pyridylméthyl)amine	Substitution par la DPA ; le -DI ou -BrP disparaît
-PA	Propylamine	Substitution par la PA ; le -Br disparaît
-SEDA	Ethylènediamine symétrique	Substitution par la SEDA ; le -Br ou -BrP disparaît
-SPDA	Propylènediamine symétrique	Substitution par la SPDA ; le -Br ou -BrP disparaît
-L42	Ligand L_4^2	Substitution par le ligand L_4^2 ; le -BrP disparaît
-L43	Ligand L_4^3	Substitution par le ligand L_4^3 ; le -BrP disparaît
-L52	Ligand L_5^2	Substitution par le ligand L_5^2 ; le -BrP disparaît
-AP	Aminopropylsilylation	Aminopropylsilylation totale par APTES
-Phen	5-butanoyl-1,10-phénanthroline	Réaction de Schiff avec la phénanthroline dérivée ; le -AP disparaît
-Cu	cuivre	Métallation par le chlorure de cuivre(II)
-CuTf	cuivre	Métallation par le triflate de cuivre(II)
-Fe	fer	Métallation par le chlorure de fer(II)
-Eu	europium	Métallation par le chlorure d'europium(III)

3.3.2 Synthèses concernant le matériau inorganique

3.3.2.1 Synthèse de la LUS brute de synthèse ^[8] (LUS-B)

Dans un erlenmeyer de 1 L, sont introduits 12,8 g d'hexadécyltriméthyl-ammonium-p-toluène-sulfonate (CTATos) et 462 mL d'eau. Le mélange est agité une heure à 60°C. D'autre part, on porte 320 mL d'une solution de silicate* à 60°C pendant une heure. La solution de silicate est versée dans celle de tensioactif, goutte à goutte, sous agitation réduite, d'abord à la pipette pasteur, puis un peu plus rapidement à l'ampoule à décanter. Lorsque toute la solution de silicate a été versée (en 15-20 min), le mélange est laissé sous agitation, à 60°C pendant deux heures. Le mélange est ensuite versé dans les deux récipients téflon des deux autoclaves de 500 mL, puis est laissé refroidir 15min avant de les placer dans les autoclaves. Ces derniers sont mis au four à 130°C pendant 20 heures.

Les autoclaves sont ensuite déposés à température ambiante, puis sous un flux d'eau, de manière à éviter tout refroidissement brutal qui pourrait causer la déformation des récipients téflon, et donc gêner leur sortie des autoclaves. La silice obtenue est traitée de la manière suivante : filtration sur Büchner, lavage avec de l'eau distillée (3x100 mL), puis séchage au four à 80°C pendant une nuit. On obtient 9,0 g de solide par autoclave LUS-B.

* obtention de la solution de silicate : dans un erlenmeyer de 1L sont introduits 32,0 g de soude NaOH en pastille, 187 mL de Ludox (suspension colloïdale de silice) dans 800 mL d'eau distillée. Le mélange est agité 24 heures à 40°C.

3.3.2.2 Extraction partielle du tensioactif (LUS-Exx, xx=25,50 ou 75)

Pour un déplacement de 75% du tensioactif : dans un erlenmeyer de 250 mL, 5 g de silice LUS-B sont solubilisés dans 120 mL d'éthanol. La solution est maintenue sous agitation et portée à 40°C. 5,1mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ (~0,75 eq) y sont ajoutés. Le mélange est maintenu sous agitation à 40°C pendant 1,5 heure. L'ensemble est traité de la manière suivante: filtration sur entonnoir fritté, lavage avec de l'éthanol tech. (3x70mL) puis de l'acétone (2x50mL), puis séchage à 80°C dans l'étuve pendant une nuit. On obtient 3,1 g de solide LUS-A75.

Pour un déplacement de 50% du tensioactif : dans un erlenmeyer de 250 mL, 5g de silice LUS-B sont solubilisés dans 120 mL d'éthanol. La solution est maintenue sous agitation et portée à 40°C. 3,4mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ (~0.5 eq) y sont

ajoutés. Le mélange est maintenu sous agitation à 40°C pendant 1,5 heure. L'ensemble est traité de la manière suivante: filtration sur entonnoir fritté, lavage avec de l'éthanol tech. (3x70mL) puis de l'acétone (2x50mL), puis séchage à 80°C dans l'étuve pendant une nuit. On obtient 3.5 g de solide LUS-A50.

Pour un déplacement de 25% du tensioactif : dans un erlenmeyer de 250 mL, 5 g de silice LUS-B sont solubilisés dans 120 mL d'éthanol. La solution est maintenue sous agitation et portée à 40°C. 1,7mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ (~0,25 eq) y est ajouté. Le mélange est maintenu sous agitation à 40°C pendant 1,5 heure. L'ensemble est traité de la manière suivante: filtration sur entonnoir fritté, lavage avec de l'éthanol tech. (3x70mL) puis de l'acétone (2x50mL), puis séchage à 80°C dans l'étuve pendant une nuit. On obtient 4,1 g de solide LUS-A25.

3.3.2.3 Extraction totale du tensioactif (LUS-E ou LUS-Sn-E)

Les conditions opératoires de l'extraction totale de tensioactif dépendent de l'état de la surface du matériau.

- Si la surface est vierge de tout greffage covalent :

Dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un agitateur et d'un bain d'eau glacée, 3,0 g de LUS brute de synthèse sont solubilisés dans 180 mL d'éthanol tech. On attend une quinzaine de minutes puis on ajoute environ 3 ou 4 équivalents soit d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ soit d'acétate d'ammonium à la même concentration. L'ensemble est maintenu sous agitation 1 heure à 60°C. Cette opératoire est réitérée deux fois puis la silice est ensuite filtrée sur entonnoir fritté, lavée avec de l'éthanol tech. (3x70 mL) et de l'acétone (2x50 mL). Le solide est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant la nuit. On obtient environ 1,5g de solide LUS-E.

- Si des fonctions sont déjà greffées à la surface :

Méthode initiale : Dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un agitateur chauffant, 3,0 g de solide partiellement silylé (par ex : LUS-SP) sont solubilisés dans 180 mL d'éthanol tech ou acétonitrile. On attend une quinzaine de minutes puis on ajoute un excès d'acide chlorhydrique environ 10 équivalents. L'ensemble est maintenu sous agitation 1 heure à 40°C. La silice est ensuite filtrée sur entonnoir fritté, lavée avec de l'éthanol tech. ou acétonitrile (3x70 mL) et de l'acétone (2x50 mL). Le solide est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant la nuit. On obtient 2,5g de solide (LUS-SP-E dans ce cas). Lorsque nous avons remarqué des

problèmes de dégreffage des fonctions TMS dans ces conditions, nous avons utilisé des conditions plus douces.

Méthode optimisée (utilisée à partir de l'échantillon LUS-98) : Dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un agitateur et d'un bain d'eau glacée, 3,0 g de solide partiellement silylé (par ex : LUS-98-S3) sont solubilisés dans 180 mL d'éthanol tech. On attend une quinzaine de minutes puis on ajoute 1,1 équivalent (1.6 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ dans le cas de la LUS-98-S3). L'ensemble est maintenu sous agitation 1 heure à 0°C. La silice est ensuite filtrée sur entonnoir fritté, lavée avec de l'éthanol tech. (3x70 mL) et de l'acétone (2x50 mL). Le solide est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant la nuit. On obtient 2,5g de solide (LUS-98-S3-E dans ce cas).

3.3.2.4 Calcination (LUS-Ca)

Quelques fois, une calcination a été pratiquée sur le matériau afin de vérifier l'efficacité de l'extraction par échange ionique. Le procédé est appliqué à un solide qui a été préalablement extrait dans des conditions dures données dans la partie 3.3.1.2. La calcination est effectuée dans un four horizontal sous flux d'air. La température est progressivement augmentée jusqu'à 500°C (montée effectuée en 2h) suivi d'un palier à 500°C pendant 5h.

3.3.3 Greffage de fonctions à la surface

3.3.3.1 Silylation partielle (LUS-SP, LUS-SP_x, ou LUS-Sn)

Lorsque nous parlons de silylation sans précision, nous faisons référence à un greffage d'un organosilane en particulier : le triméthylsilyle ou TMS. Les différentes nomenclatures sont détaillées dans le tableau 3.7

- Méthode initiale (LUS-SP): 3g de solide LUS brute sont introduits dans un ballon bicol muni d'un agitateur et d'un bain d'huile. Le solide est ensuite chauffé deux heures à 80°C sous flux d'azote. La silice est ensuite solubilisée à température ambiante dans 100 mL de toluène sec*. Une fois l'homogénéité de la solution contrôlée, on ajoute 20 mL d'hexaméthylidisilazane HMDSA sec prélevés sous azote. Le mélange est maintenu sous agitation 1h à température

* Un solvant sera qualifié de sec lorsqu'il est placé sous tamis moléculaire dès l'ouverture. (≠ distillé)

ambiante, puis 17h à reflux. L'ensemble est ensuite filtré sur entonnoir fritté, puis lavé avec du toluène (3x70 mL), de l'éthanol tech. (3x70mL) et de l'acétone (1x50 mL) et enfin séché à 80°C pendant 15h.

- Méthode optimisée (utilisée à partir de l'échantillon LUS-73 sauf 74) (LUS-SPx ou LUS-Sn): 3g de solide LUS brute ou partiellement acidifiée sont introduits dans un ballon bicol muni d'un agitateur et d'un bain d'huile. Le solide est ensuite chauffé une heure à 150°C sous flux d'argon, puis deux heures à 150°C sous vide. La silice est ensuite solubilisée à température ambiante dans 100 mL de cyclohexane sec*. Une fois l'homogénéité de la solution contrôlée, on ajoute 20 mL de HMDSA sec prélevés sous argon. Le mélange est maintenu sous agitation 1h à température ambiante, puis 17h à reflux. L'ensemble est ensuite filtré sur entonnoir fritté, puis lavé avec du cyclohexane (3x70 mL), de l'éthanol tech. (3x70mL) et de l'acétone (1x50 mL) et enfin séché à 80°C pendant 1h.

Ensuite, le solide est chauffé une heure à 130°C sous flux d'argon, puis deux heures toujours à 130°C sous vide. La silice est de nouveau solubilisée à température ambiante dans 100 mL de cyclohexane sec. Cette fois, 10 mL seulement de HMDSA sec prélevé sous argon sont ajoutés. Le mélange est maintenu sous agitation 1h à température ambiante, puis 17h à reflux. L'ensemble est ensuite filtré, lavé et séché de la même façon que l'étape précédente. On recommence cette réaction une troisième fois suivant le même protocole que précédemment. Enfin, le solide est séché une nuit à 80°C, on obtient entre 2 et 3g de solide.

Des variations de certaines conditions opératoires sont décrites en détails dans le chapitre 4 : résultats et discussions.

3.3.3.2 Silylation totale ou *capping* (LUS-...-C)

Les conditions opératoires de la silylation totale de tensioactif dépendent de l'état de la surface du matériau.

- Si la surface est vierge de tout greffage covalent, alors les conditions utilisées sont les suivantes : 2 g de solide LUS brute sont introduits dans un ballon bicol muni d'un agitateur et d'un bain d'huile. Le solide est ensuite chauffé une heure à 150°C sous flux d'argon, puis deux heures à 150°C sous vide. On introduit ensuite 25 mL d'un mélange équimolaire triméthylchlorosilane (TMCS) et hexaméthylidisiloxane (HMDSO) secs. L'ensemble est laissé sous agitation 1h à température ambiante, puis 17h au reflux (80° C). La silice est ensuite filtrée sur fritté entonnoir, lavée avec du toluène (3x40mL), de l'éthanol tech. (3x40 mL) et de

l'acétone (1x30 mL). Le solide est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant la nuit. On obtient environ 1,1 g de solide totalement silylé.

- Si la surface contient déjà des fonctions greffées alors une silylation totale peut être tout de même nécessaire afin de s'assurer de l'absence total de fonctions silanol surfacique. Les conditions opératoires sont les suivantes : 2 g de solide sont introduits dans un ballon bicol muni d'un agitateur et d'un bain d'huile. Le solide est ensuite chauffé une heure à 80°C sous flux d'argon, puis deux heures à 80°C sous vide. On introduit ensuite 40 mL de cyclohexane sec. Une fois l'homogénéité de la solution contrôlée, on introduit 10 mL HMDSA sec. L'ensemble est laissé sous agitation 1h à température ambiante, puis 17h au reflux (80° C). La silice est ensuite filtrée sur fritté entonnoir, lavée avec du cyclohexane (3x40mL), de l'éthanol tech. (3x40 mL) et de l'acétone (1x30 mL). Le solide est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant la nuit. On obtient environ 2 g de solide.

3.3.3.3 Greffage d'organosilanes fonctionnalisés (LUS-...-Cl, -DI, -Br, -BrP, -I, -AP, -DETA)

2 g de silice LUS brute, extraite ou partiellement silylée, suivant les cas, sont introduits dans un ballon bicol muni d'un agitateur et d'un bain d'huile. Le solide est ensuite chauffé une heure à 130°C sous flux d'argon, puis deux heures à 130°C sous vide. On introduit ensuite 50 mL de toluène sec* à température ambiante. Une fois l'homogénéité de la solution contrôlée, on introduit 5 mL de l'organosilane fonctionnalisé. L'ensemble est laissé sous agitation 1h à température ambiante, puis 17h au reflux. La silice est ensuite filtrée sur fritté entonnoir, lavée avec du toluène (3x40mL), de l'éthanol tech. (3x40 mL) et de l'acétone (2x30 mL). Le solide est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant la nuit. On obtient généralement un peu moins de 2g de solide.

Les variations de certaines conditions opératoires sont décrites en détails dans la partie résultats.

* Un solvant sera qualifié de sec lorsqu'il est placé sous tamis moléculaire dès l'ouverture. (≠ distillé)

3.3.4 Dérivatisation

3.3.4.1 Substitution nucléophile d'un dérivé halogéné greffé par une amine (LUS-...-DEA, -UEDA, -DPA, -PA, -SEDA, -SPDA, -L42, -L43)

En général, 0,5 g de silice fonctionnalisée par un précurseur halogéné est introduit dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un agitateur et d'un bain d'huile. Après traitement à 130°C sous vide pendant 2 ou 3 heures, la solution d'amine ou l'amine pure suivant les cas est ajoutée au solide à température ambiante. Les conditions opératoires (temps et température de réactions) ont été étudiées et sont également décrites dans le chapitre 4 résultats. La solide est ensuite filtrée sur fritté entonnoir, lavée avec du toluène (3x30mL), de l'éthanol tech. (3x30 mL) et de l'acétone (1x20 mL). Le solide est ensuite séché à l'air pendant une nuit. On obtient environ 0,5g de solide.

3.3.4.2 Réaction de Schiff (LUS-98-S3-Phen)

98mg de 5-butanal-phenanthroline (figure 3.21) est solubilisé dans 30mL de dichlorométhane distillé. Parallèlement, 320 mg de LUS fonctionnalisé par des précurseurs amine sont placés dans un ballon bicol où l'on ajoute 10 mL de dichlorométhane distillé. La solution de 5-butanal-phenanthroline est ajoutée au bicol contenant le solide. Le mélange est agité pendant 2h à température ambiante puis 3 jours à reflux. La solide est ensuite filtrée sur fritté entonnoir, lavée avec du dichlorométhane (4x30mL) et l'acétone (2x30 mL). Le solide est ensuite séché à l'air pendant une nuit. On obtient environ 0,35g de solide.

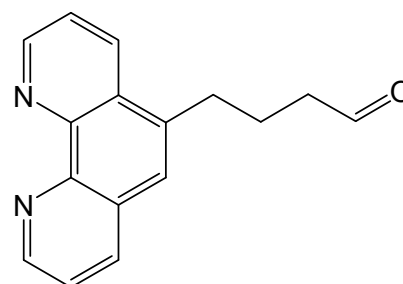


Figure 3. 21 : 5-butanalphenanthroline

3.3.5. Métallation

3.3.5.1 Par le cuivre (LUS-...-DETA-Cu(Tf), -DPA-Cu(Tf), -L₄x-Cu(Tf) avec x=2 ou 3)

Environ 200 mg de solide bifonctionnalisé sont placés dans un ballon avec 5 mL d'éthanol technique. En parallèle, deux solutions de CuCl₂ et Cu(trifluorométhanesulfonate)₂ (ou CuTf₂) à 3,4.10⁻² mol.L⁻¹ dans l'éthanol sont préparées. Ensuite, 4, 8 ou 12 mL de la solution sont ajoutés au solide en suspension suivant le taux de recouvrement en fonctions TMS (-S3, S2 et -S1 respectivement) dans l'échantillon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 minutes le solide prend rapidement une couleur entre bleu et vert suivant les ligands. Il est ensuite filtré et lavé 3 fois par de l'éthanol technique. Le solide obtenu est séché 2 jours à température ambiante. On obtient environ 0,2 g de produit. On rajoutera le suffixe -Cu pour la métallation avec la solution de CuCl₂ et le suffixe -CuTf pour la métallation avec CuTf₂.

3.3.5.2 Par le fer (LUS-S3-L₄x-Fe avec x=2 ou 3)

Environ 300 mg de composé bifonctionnalisé contenant le ligand (L₄² ou L₄³) et des TMS, sont placés dans un ballon avec 5 mL de méthanol absolu sous argon. En parallèle, une solution de FeCl₂ à 3,0.10⁻² mol.L⁻¹ dans le méthanol est préparée sous argon. Ensuite, 7 mL de la solution sont ajoutés avec une seringue au solide en suspension. Le mélange est agité à température ambiante sous argon pendant 30 minutes le solide prend une couleur jaune pâle. Il est ensuite filtré et lavé 2 fois par du méthanol absolue en sac à gant sous atmosphère inerte d'argon. Le solide obtenu est séché sous vide à température ambiante dans une ampoule puis est scellé. On obtient environ 0,3 g de produit.

3.3.5.3 Par l'euporium (LUS-98-S3-Phen-Eu)

Environ 100 mg de LUS-98-S3-Phen sont placés dans 15 mL d'éthanol absolu. Une solution de 5,2 mg d'EuCl₃ (2.10⁻⁵ mol) dans 5 mL d'éthanol absolu est ajoutée au solide, le mélange est agité sous atmosphère inerte pendant 48 heures à reflux. Le solide est ensuite filtré puis lavé à l'éthanol absolu. On obtient, après séchage à l'air, 98 mg d'un produit beige LUS-98-S3-Phen-Eu.

3.3.6 Synthèse de ligand : dipyridylméthylamine (DPA) ^[9]

250 mL de méthanol sont placés dans un ballon bicol. On ajoute lentement 4,1 mL 2-(aminométhyl)pyridine (99% Acros) puis 3,7 mL de 2-pyridinecarboxaldehyde (99% Acros). Le mélange est agité pendant 20 h avant d'ajouter très lentement 12,1 g de soude. L'ensemble est ensuite légèrement chauffé et maintenant à reflux pendant 1,5 h. On évapore à sec sous vide puis on solubilise le solide dans 80 mL d'eau distillée et 80 mL de dichlorométhane pour extraction.

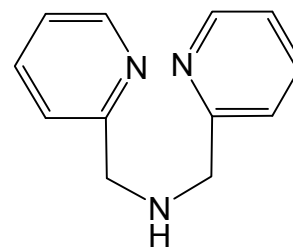


Figure 3. 22 : DPA : dipyridylméthylamine

Trois extractions de la phase organique sont réalisées avec 30mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées avec du sulfate de sodium, puis évaporées sous vide jusqu'à obtenir une huile jaune orangée correspondant au DPA (figure 3.22)

3.3.7 Synthèse d'organosilanes

3.3.7.1 Synthèse de bromopropydiméthylchlorosilane (BPD MCS) ^[10]

Dans un ballon de 50 mL sous atmosphère inerte, on place 10 mg de complexe $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (cod=cyclooctadiène), 10 mL de bromopro-2-ène ainsi que 0,05 mL de cod. Après homogénéisation, 15 mL de diméthylchlorosilane sont ajoutés. Le mélange est agité 2 jours à 40°C. Le brut est ensuite distillé sous vide ; les réactifs passent à 40°C alors que les produits passent vers 120°C.

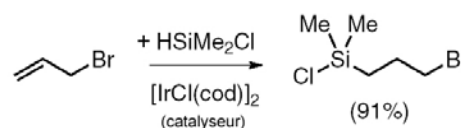


Figure 3. 23 : Synthèse du BPD MCS

3.3.7.2 Synthèse de dichloropropyltétraméthylsilazane (DCPTMDSA)

Dans un ballon bicol de 250 mL, on place 100 mL de toluène sec ainsi que 2 mL de chloropropydiméthylchlorosilane. On fait barboter un mélange gazeux de NH_3 dans N_2 . Après 25 h de réaction, la spectroscopie RMN montre que la conversion est totale. Après évaporation, on obtient le DCPTMDSA avec un rendement d'environ 70%.

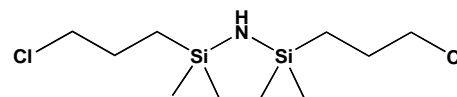


Figure 3. 24 : DCPTMDSA

3.3.8 Analyses élémentaires brutes

Tableau 3. 8 : Tableau des analyses chimiques et thermogravimétriques (% SiO₂ à 1000°C) données en pourcentage massique.

Echantillons	%SiO ₂	%Si	%C	%H	%N	%S	%Cl	%Br	%I	%F	%Eu	%Cu
LUS-02-B	50,30		33,10	7,55	1,95	0,26						
LUS-02-DI			20,65	4,25	0,40	0,46	9,17					
LUS-02-DI-C	77,50		15,15	3,36	0,10		7,24					
LUS-03-DI	54,10		28,65	5,67	1,40		6,43					
LUS-04-DI	76,40		15,25	3,25	0,10	0,30	8,45					
LUS-05-DI	47,70		32,20	6,57	1,41		8,85					
LUS-05-DI-E	79,90		11,42	2,68	0,10		3,96					
LUS-06-B			32,83	6,42	1,92	0,32						
LUS-07-DI	58,10		27,87	5,88	1,53							
LUS-07-SP-DI	80,20		13,41	3,07	<0,10		6,30					
LUS-13-SP-DI	84,80		13,56	3,05	0,10		4,89					
LUS-13-SP-DEA	82,70		12,86	3,12	0,34		2,72					
LUS-13-SP-DEA-2	83,56		11,99	3,06	1,02		1,71					
LUS-14-SP-DI	83,50		13,29	3,16	0,10		4,39					
LUS-19-SP	70,90		21,75	4,65	1,04	0,35						
LUS-19-SP-I	74,41		15,29	3,28	0,42				8,49			
LUS-64-SP	70,51		22,55	5,04	1,00	0,10						
LUS-64-SP-DI	83,21		12,77	3,04	0,10	0,10	3,20					
LUS-64-SP-UEDA	82,77		10,95	2,85	1,84	0,10	0,20					
LUS-64-SP-UEDA-2	82,97		12,99	3,21	1,82	0,10	0,22					
LUS-65-DIP	78,52		15,90	3,28	0,16	0,10	5,10					
LUS-65-DIP-C	79,64		15,34	3,26	0,25	0,54	4,62					
LUS-73-B	50,75		32,69	6,67	1,96	0,39						
LUS-73-E50	65,17		21,63	4,40	1,21	0,30						
LUS-73-E50-SP1	70,59		22,02	4,60	1,05	0,30						
LUS-73-E50-SP2		31,27	21,64	4,66	0,93	0,44						
LUS-73-E50-SP3		30,63	21,09	4,51	0,90	0,30						
LUS-74-B		24,01	32,32	6,59	1,89	0,30						
LUS-74-E50		27,57	25,73	5,43	1,52	0,30						
LUS-74-E50-SP		30,41	22,64	5,02	1,04	0,30						
LUS-74-E50-SP-DI		36,52	12,77	3,04	0,10	0,10	4,00					
LUS-74-E50-SP-UEDA		36,66	12,92	3,11	1,25	0,10	0,69					
LUS-74-E50-SP-UEDA-2		37,73	10,54	2,72	0,81		1,57					
LUS-76-S2-DI		36,03	13,09	2,99	0,10	0,11	3,23					
LUS-76-S2-DPA		36,32	13,50	2,96	0,65	0,10	2,11					
LUS-81-S2		30,47	21,96	4,67	1,01	0,10						
LUS-81-S2-Br		35,20	11,63	2,75	0,10	0,10	0,07	7,34				
LUS-81-S2-Br-C		35,37	11,34	2,74	0,10	0,10	0,12	6,68				
LUS-81-S2-C-PA		36,13	10,39	2,79	0,62			0,58				
LUS-81-S2-C-SEDA		37,58	9,38	2,68	1,31			0,20				
LUS-81-S2-C-SPDA		37,90	10,42	2,87	1,55			0,24				

Echantillons	%SiO2	%Si	%C	%H	%N	%S	%Cl	%Br	%I	%F	%Eu	%Cu
LUS-91-S2-BrP	83,19		6,84	1,90	0,10		0,20	6,03				
LUS-91-S2-L42-C	78,78		16,21	2,99	1,92		0,10	1,67				
LUS-91-S2-L42-C-Cu		33,37	14,56	2,85	1,84		2,91					2,20
LUS-91-S2-L43-C	76,96		16,99	2,95	2,41			6,37				
LUS-91-S2-L43-C-Cu		31,81	15,09	2,86	2,08		3,63					2,61
LUS-93-S3	81,51		16,64	3,71	0,67							
LUS-93-S3-E	88,51		5,85	2,01	0,10		0,20					
LUS-93-S3-BrP	87,65		7,53	2,07	0,10		0,20	3,84				
LUS-93-S3-L42-C	84,89		13,95	2,89	1,36			0,91				
LUS-93-S3-L42-C-Cu	85,05	35,93	13,17	2,90	1,04		1,77					1,19
LUS-93-S3-L42-C-CuTf	81,02	35,47	12,69	2,75	1,03	0,56				1,26		1,04
LUS-93-S3-L43-C	84,16		14,13	3,02	1,25			8,49				
LUS-93-S3-L43-C-Cu	84,86	34,94	13,29	2,94	1,26		1,92					1,34
LUS-93-S3-L43-C-CuTf	80,66	36,23	13,18	2,83	1,21	0,61				1,32		1,03
LUS-93-S3-DPA-C	84,23		13,28	2,66	1,15			1,80				
LUS-93-S3-DPA-C-Cu		34,00	11,94	2,67	0,76		1,47					0,88
LUS-94-S1	68,19		24,44	5,13	1,34							
LUS-94-S1-E	89,04		1,92	1,48	0,10		0,20					
LUS-94-S1-BrP	80,22		6,38	1,74	0,10		0,20	7,22				
LUS-94-S1-L42-C	76,11		17,83	3,15	3,10			2,13				
LUS-94-S1-L42-C-Cu		31,02	15,97	2,94	2,44		3,73					2,74
LUS-94-S1-L42-C-CuTf		32,11	15,34	2,77	2,18	1,26				3,04		2,31
LUS-94-S1-L43-C	75,35		17,98	3,25	2,98			6,29				
LUS-94-S1-L43-C-Cu		29,66	16,50	3,06	2,51		3,75					5,19
LUS-94-S1-L43-C-CuTf		32,39	15,93	2,85	2,56	1,33				3,00		2,41
LUS-95-S3-DETA	78,42		13,34	3,23	4,68		0,43					
LUS-95-S3-DETA-Cu		29,87	11,37	3,19	4,11		3,88					3,61
LUS-95-S3-DETA-C	76,38		14,27	3,40	4,64		0,26					
LUS-95-S3-DETA-C-Cu	70,30	28,35	12,49	3,31	4,01		4,21					3,68
LUS-95-S3-DETA-C-CuTf		27,11	12,35	2,90	3,61	1,92				5,13		2,83
LUS-96-S1-DETA	74,29		13,88	3,34	6,06		1,00					
LUS-96-S1-DETA-Cu		20,49	10,26	3,33	4,33		6,89					6,52
LUS-96-S1-DETA-C	72,56		15,74	3,65	5,55		0,20					
LUS-96-S1-DETA-C-Cu		20,77	12,15	3,38	4,29		7,03					6,42
LUS-96-S1-DETA-C-CuTf		25,39	12,97	2,36	3,29	2,53				6,24		3,64
LUS-96-S2-DETA	73,27		14,03	3,29	5,90		0,20					
LUS-96-S2-DETA-Cu		24,01	11,03	3,36	4,37		6,25					5,51
LUS-96-S2-DETA-C	74,19		15,76	3,70	5,31		0,67					
LUS-96-S2-DETA-C-Cu	63,02	24,13	12,11	3,78	4,09		5,98					5,90
LUS-96-S2-DETA-C-CuTf		24,62	12,86	2,92	3,96	2,51				6,20		3,65
LUS-98-S3	80,93		17,09	3,73	0,51							
LUS-98-S3-BrP	85,49		9,58	2,37	0,10			3,58				
LUS-98-S3-SEDA	86,80		9,69	2,39	0,12			3,22				
LUS-98-S3-SPDA	86,22		9,31	2,21	0,10			3,04				
LUS-98-S3-AP	88,49		10,15	2,57	1,03							
LUS-98-S3-Phen	76,05		18,99	2,79	2,35							
LUS-98-S3-Phen-Eu	76,86		16,35	2,67	1,89						1,8	

3.4 Références

- [1] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [3] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [4] A. Galarneau, D. Desplantier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 297.
- [5] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Chimie inorganique*, **1996**.
- [6] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 271.
- [7] D. E. Billing, R. J. Dudley, B. J. Hathaway, Tomlinso.Aa, *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* **1971**, 691.
- [8] P. Reinert, B. Garcia, C. Morin, A. Badiei, P. Perriat, O. Tillement, L. Bonneviot, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2003**, *146*, 133.
- [9] L. Fabbriizzi, F. Gatti, P. Pallavicini, L. Parodi, *New Journal of Chemistry* **1998**, *22*, 1403.
- [10] K. Aoki, T. Shimada, T. Hayashi, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, *15*, 1771.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Table des matières

4.1 Méthode d'isolation de sites	164
4.1.1 Concept du <i>pochoir moléculaire</i>	166
4.1.2 Organosilylation partielle de la surface de silice	167
4.1.2.1 Silylation initiale.....	167
4.1.2.2 Silylation optimisée	170
4.1.2.3 Silylation contrôlée	170
4.1.2.3.1 Extraction partielle.....	170
4.1.2.3.2 Suivi de la triméthylsilylation.....	172
4.1.2.3.3 Variation du taux de silylation.....	173
4.1.2.3.4 Extraction du tensioactif restant.....	175
4.1.3 Stratégie de greffage	180
4.1.3.1 Greffage de la deuxième fonction.....	180
4.1.3.1.1 Différents fonctions d'ancrage.....	181
4.1.3.1.2 Réaction de greffage	182
4.1.3.2 Stratégie de greffage inverse.....	188
4.1.3.2.1 Ordre d'incorporation des deux fonctions	188
4.1.3.2.2 Greffage partiel de CPDMCS.....	190
4.1.3.3 Comparaison des deux sens de greffage.....	195
4.1.3.3.1 Approche n°1 : CPDMCS puis TMS.....	195
4.1.3.3.2 Approche n°2 : TMS puis CPDMCS.....	196
4.1.3.3.3 Bilan et choix de la meilleure approche.....	198
4.1.3.4. Autre tentative de greffage partiel de CPDMCS	199
4.1.3.5. Matériaux optimisés.....	201
4.1.4 Homogénéité à longue distance	202
4.1.5 Conclusion	207
4.2 Elaboration de matériaux bifonctionnels contenant le ligand.....	208
4.2.1 Réaction de substitution S _N 2 entre chloro et amine.....	208
4.2.2 Réaction de substitution du bromo par l'amine	215
4.2.2.1 Substitution en phase homogène.....	215
4.2.2.2 Substitution du BPDMS greffé dans le matériau.....	216
4.2.2.3 Substitution du BPTS greffé dans le matériau.....	220
4.2.3 Greffage direct de ligand aminé (DETA)	227

4.2.4 Conclusions.....	229
4.3 Etude de la distribution des sites par des complexes d'euporium utilisé comme sonde locale et comme traceur d'analyse.....	231
4.3.1 Revue bibliographique des complexes d'euporium supportés.....	231
4.3.1.1 Luminescence de l'euporium.....	231
4.3.1.2 Incorporations dans des composés mésostructurés.....	234
4.3.1.2.1 Par adsorption.....	234
4.3.1.2.2 Par greffage.....	236
4.3.2. Synthèse et caractérisations d'un matériau mésoporeux contenant une sonde optique localisée à sa surface : détermination de l'homogénéité à longue distance.....	238
4.3.2.1. Greffage d'un complexe d'euporium à la surface des canaux d'une silice LUS.....	239
4.3.2.2. Caractérisations du matériau.....	240
4.3.2.2.1 Analyses texturales.....	241
4.3.2.2.2 Etudes spectroscopiques.....	243
4.3.2.2.3 Quantifications des fonctions greffées.....	247
4.3.2.2.4 Etude de luminescence du complexe d'Eu greffé.....	249
4.3.3. Imagerie par microscopie en transmission électronique couplée à une étude quantitative par EDX.....	252
4.3.3.1. Observation d'une fibre de la LUS-98-S3-Phen-Eu.....	252
4.3.3.2. Etude quantitative par spectroscopie EDX.....	253
4.3.4. Conclusions.....	256
4.4 Complexes de cuivre supportés bio-inspirés.....	257
4.4.1 Complexes de cuivre bio-inspirés de la tyrosinase et de la catéchol oxydase greffés dans une silice poreuse mésostructurée.....	257
4.4.1.1 Greffages des complexes de cuivre à la surface des canaux d'une silice LUS..	257
4.4.1.2 Caractérisations des matériaux.....	260
4.4.1.2.1 Analyses texturales.....	260
4.4.1.2.2 Identification et quantification des espèces greffées.....	264
4.4.1.3. Etude du centre métallique.....	270
4.4.2 Complexes bio-inspirés de la catéchol dioxygénase greffés dans une silice poreuse mésostructurée.....	294
4.4.3 Conclusions.....	302
4.5 Références.....	304

Liste des figures :

Figure 4. 1 : Isolation de sites sur une surface plane	165
Figure 4. 2 : Schéma de la stratégie de greffage.....	165
Figure 4. 3 : Etapes du concept du « pochoir moléculaire » illustrées sur une représentation d'une partie de coupe transversale du canal d'une silice hexagonale 2D : i) silylation partielle, ii) extraction chimique, iii) greffage de la 2 ^{ème} fonction.....	166
Figure 4. 4 : Analyse thermogravimétrique d'une silice LUS brute de synthèse sous flux d'air entre 25 et 1000°C, avec une pente de 10°C/min.	168
Figure 4. 5 : Spectre RMN ¹³ C CPMAS solide d'une silice LUS partiellement silylée : a) avant extraction, b) après extraction. (Les pics * correspondent à des groupes éthoxy)176	176
Figure 4. 6 : Spectres RMN ²⁹ Si solide MAS d'une silice LUS partiellement silylée : a) avant extraction, b) après extraction.....	178
Figure 4. 7 : ATG d'une silice LUS-98-S3 partiellement silylée avant extraction (en noir) et après extraction LUS-98-S3-E (en rouge).	179
Figure 4. 8 : Portions de spectres IR de la silice LUS-98-S3 partiellement silylée avant extraction en noir et après en rouge. Chaque spectre est normalisé à 1 (à gauche) en utilisant le pic vers 450cm ⁻¹ , les lignes de base sont ensuite corrigées et enfin nous quantifions les groupes TMS en mesurant l'intensité du pic à 850cm ⁻¹	180
Figure 4. 9 : Différentes fonctions d'ancrage	181
Figure 4. 10 : Réaction de synthèse du BPD MCS	185
Figure 4. 11 : Spectre ¹³ C RMN de la molécule BPD MCS.....	185
Figure 4. 12 : Spectre ²⁹ Si RMN MAS (à gauche) et ¹³ C RMN CP-MAS (à droite) du composé LUS-98-S3-BrP	188
Figure 4. 13 : Schéma du principe du cache moléculaire	189
Figure 4. 14 : Spectres RMN CP-MAS ¹³ C solide (en ppm) des réactions de greffage de CPD MCS sur une LUS-B	191
Figure 4. 15 : Dichloropropyltétraméthylsiloxane.....	192
Figure 4. 16 : Schéma de l'évolution de la surface durant le greffage du CPD MCS ^[9]	194
Figure 4. 17 : Spectres ¹³ C RMN (à gauche) et ²⁹ Si RMN solide CP-MAS (à droite) d'une LUS greffée par le CPD MCS, en haut avant la réaction de <i>capping</i> , en bas, après la réaction de <i>capping</i> . (Les * correspondent à des résonances associées au tensioactifs, le # à un mélange des résonances des carbones voisins du silicium dans le TMS et CPDMS)	195

Figure 4. 18 : Spectres ^{13}C RMN solide CP-MAS à gauche et ^{29}Si RMN solide CP-MAS à droite des composés LUS-07-SP (en haut : toutes les résonances appartiennent au tensioactif sauf le pic (#) à 1,8ppm qui est dû au groupes TMS) et LUS-07-SP-DI (en bas : tous les pics (■) correspondent au CPDMCS et celui vers -1ppm contient en plus les groupes TMS).....	197
Figure 4. 19 : Dichloropropyltétraméthylsilazane (DCPTMDSA).....	199
Figure 4. 20 : ^{13}C solide RMN de LUS-65-DIP (en ppm)	200
Figure 4. 21 : Cliché MET d'une fibre de LUS-91-S2-BrP repliée sur elle-même (échelle 80nm)	203
Figure 4. 22 : Cliché MET d'un détail d'une fibre de LUS-91-S2-BrP où l'on observe les canaux.	203
Figure 4. 23 : Cliché MET d'un ensemble de 5 fibres parallèles isolées du composé LUS-91-S2-BrP.....	204
Figure 4. 24 : Photomontage de clichés de la fibre par MET de la LUS-91-S2-BrP (l'échelle en bas à gauche représente 50 nm)	205
Figure 4. 25 : Profil de concentration de Br/Si _{tot} le long de la fibre à partir d'une des extrémités (voir figure 4.24)	206
Figure 4. 26 : Ligands simples DEA et UEDA utilisés comme ersatz des ligands DPA et L ₅ ² respectivement.	209
Figure 4. 27 : Diffractogrammes des solides avant (LUS-13-SP-DI) et après la substitution de chlore par le ligand DEA en utilisant les conditions 1 et 2 (respectivement LUS-13-SP-DEA1 et LUS-13-SP-DEA2) (2 θ en degrés).....	210
Figure 4. 28 : Spectres RMN ^{13}C -CPMAS avant et après substitution nucléophile par la DEA dans les conditions 1 : LUS-13-SP-DEA-1	212
Figure 4. 29 : N,N-diméthyléthylènediaminepropyldiméthylsilyl greffé	213
Figure 4. 30 : Formules topologiques des différentes amines utilisées pour la S _N 2.....	216
Figure 4. 31 : Produits de la mono- et di-substitution des bras bromopropyl par la SEDA ..	217
Figure 4. 32 : Spectres EDX des composés LUS81 brute, LUS-81-S2-Br-C et LUS-81-S2-C-SEDA	219
Figure 4. 33 : Ligands fournis par le laboratoire LCI de Paris XI	220
Figure 4. 34 : Spectres IR des trois composés bifonctionnels LUS-94-S1-BrP, LUS-91-S2-BrP et LUS-93-S3-BrP. Chaque spectre est normalisé à 1 (à gauche) en utilisant le pic vers 450cm ⁻¹ , les lignes de base sont ensuite corrigées et enfin nous quantifions les groupes TMS en mesurant l'intensité du pic à 850cm ⁻¹ (à droite).....	220

Figure 4. 35 : Schéma des espèces potentiellement présentes à la surface après substitution par la diamine L_4^2	222
Figure 4. 36 : Figures de diffraction de rayons X de solides LUS-93-BrP (en noire) et LUS-93-S3-DPA-C (en rouge)	225
Figure 4. 37 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la LUS-95-S3-E partiellement silylée extraite (spectre noir) et du composé LUS-95-S3-DETA-C (spectre rouge) à 77 K.....	228
Figure 4. 38 : Figures de diffraction de rayons X de solides LUS-95-B (en noire), LUS-96-S1-DETA-C (en rouge), LUS-96-S2-DETA-C (en bleu) et LUS-95-S3-DETA-C	229
Figure 4. 39 : Diagramme de Jablonski simplifié et effet d'antenne sur un complexe d'euporium.....	233
Figure 4. 40 : Molécule de cyclam synthétisée par l'équipe de Corriu ^[22]	236
Figure 4. 41 : Synthèse d'une silice contenant de l'euporium complexé par le cyclam ^[11] ..	236
Figure 4. 42 : Synthèse d'une silice contenant un complexe d'euporium lié à la 1,10-phénanthroline ^[24]	237
Figure 4. 43 : Composé 5-(butanoyl)-1,10-phénanthroline	238
Figure 4. 44 : Différentes étapes de synthèse partant d'une silice de type LUS-98-B. a) acidification partielle. b) triméthylsilylation partielle. c) extraction totale du surfactant. d) greffage de la 3-aminopropyltriéthoxysilane. e) réaction de Schiff de greffage de la 5-butanal-1,10-phénanthroline. f) incorporation de l'euporium et complexation par la 1,10-phénanthroline.....	239
Figure 4. 45 : Etude par rayons X de la silice LUS brute de synthèse et de la silice contenant le complexe d'euporium.	241
Figure 4. 46 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote : a) de la LUS extraite dans une solution éthanolique d'acétate d'ammonium à 6.10^{-3} mol.L ⁻¹ (spectre noir) et b) du composé LUS-98-S3-Phen-Eu (spectre rouge) à 77 K.....	243
Figure 4. 47 : Synthèse du composé imine moléculaire.	243
Figure 4. 48 : Synthèse du complexe moléculaire de $Eu(phen)_2Cl_3$ (noté 28).....	244
Figure 4. 49 : Etude infrarouge permettant de caractériser la formation de la liaison imine au sein de la silice mésoporeuse.	244
Figure 4. 50 : Spectre RMN ¹³ C solide de la LUS-98-S3-AP (en haut) et de la LUS-98-S3-Phen contenant le ligand 1,10 phénanthroline (en bas).	247

Figure 4. 51 : Spectres de luminescence à l'état solide et à température ambiante du complexe greffé dans la silice LUS-98-S3-Phen-Eu (noté ici SiO ₂ -Eu) et de Eu(phen) ₂ Cl ₃ moléculaire.....	249
Figure 4. 52 : Spectres d'émission à 360 nm effectués dans les mêmes conditions comparant le solide LUS-98-S3-Phen-Eu et un sel de chlorure d'euporium imprégné dans une silice LUS extraite ^[27]	250
Figure 4. 53 : Courbe de déclin de luminescence de LUS-98-S3-Phen-Eu.....	251
Figure 4. 54 : Fibres de silices comprenant l'euporium complexé LUS-98-S3-Phen-Eu observées par microscopie MET.....	252
Figure 4. 55 : Fibre de silice reconstituée à partir de différentes images obtenues par microscopie MET.....	253
Figure 4. 56 : Profil de concentration des complexes d'Eu greffé le long d'une fibre isolée.	255
Figure 4. 57 : Schéma détaillant les étapes des procédés de greffage direct et pas à pas.....	260
Figure 4. 58 : Figures de diffraction de rayons X de solides: (a) LUS-95-B, (b) LUS-96-S2-DETA-C-Cu, (c) LUS-95-S3-DETA-C-Cu, (d) LUS-95-S3-DPA-C-Cu.	261
Figure 4. 59 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des trois solides suivants : LUS-95-E initiale extraite (carré noir), LUS-95-S3-E partiellement silylée extraite (cercle rouge) et LUS-95-S3-DETA-C-Cu composé finale (triangle bleu).....	263
Figure 4. 60 : Spectres IR utilisés pour la quantification des groupes TMS présents à la surface: (a) LUS-96-S2-DETA, (b) LUS-96-S2-DETA-C. Chaque spectre est normalisé à 1 (à gauche) en utilisant le pic vers 450cm ⁻¹ , les lignes de base sont ensuite corrigées et enfin nous quantifions les groupes TMS en mesurant l'intensité du pic à 850cm ⁻¹ (à droite).....	266
Figure 4. 61 : Spectre RMN ¹³ C du composé LUS-96-S2-DETA.....	268
Figure 4. 62 : Spectres RMN ²⁹ Si des composés après silylation partielle, greffage du ligand et <i>capping</i> : LUS-95-S3-DPA-C et LUS-95-S3-DETA-C.....	268
Figure 4. 63 : Spectres DR UV-visible solide (Kubelka Munk) des complexes de cuivre greffés : (a) LUS-S3-DETA-C-Cu, (b) LUS-S3-DETA-C-Cu-Tf.	271
Figure 4. 64 : Spectres RPE en bande X à 298 K de différentes composés après métallation : soit par le sel chlorure soit par le triflate : LUS-95-S3-DETA-C-Cu, LUS-95-S3-DETA-C-CuTf et LUS-95-S3-DPA-C-Cu.	273
Figure 4. 65 : Dosage de spins actifs en RPE en fonction de la préparation, du taux de silylation initial, de l'étape du <i>capping</i> et du contre-ion.	274

Figure 4. 66 : Schéma des géométries possibles pour les complexes Cu-DETA-X ₁ X ₂	281
Figure 4. 67 : EXAFS du complexe [CuDETACl ₂]; A : oscillations EXAFS total entre 0,28 et 1,4 nm ⁻¹ (en haut ; bruit=0,01) et superposition en bas du filtre pris entre 107 et 286 pm (ligne pointillée) et de sa simulation (trait plein), B : en haut FT (k.χ(k)) Exp total calculé avec une fenêtre de type Kaiser (τ =3,0) et en bas superposition de la FT du signal EXAFS filtré comme en A et de la FT simulée par le logiciel <i>Roundmidnight</i> ^[36] avec d _{Cu-N} , d _{Cu-Cl1} , d _{Cu-Cl2} et d _{Cu-C} = 204, 228, 265 et 279 pm.....	286
Figure 4. 68 : EXAFS du complexe [CuDETATf ₂]; A- oscillations EXAFS entre 0,28 et 1,4 nm ⁻¹ (en haut) du filtre pris entre 107 et 361 pm (ligne pointillée) et de la simulation (trait plein), B- FT calculé sur k.χ(k) avec une fenêtre de type Kaiser (τ =3,0) sur l'EXAFS filtré représenté en A et sur la simulation par <i>Roundmidnight</i> avec respectivement d _{Cu-N} , d _{Cu-O1} , d _{Cu-O2} , d _{Cu-Cl1} , d _{Cu-Cl2} et d _{Cu-S} = 204,2, 222, 244 et 291, 306 et 370 pm.	288
Figure 4. 69 : Comparaison du signal EXAFS de deux des matériaux avec celui des complexes [CuDETACl, H ₂ O] et CuDETATf ₂ entre 2,8 et 13 Å ⁻¹	289
Figure 4. 70 : Transformée de Fourier des signaux EXAFS des matériaux A- LUS-96-S1-DETA-Cu et b) LUS-95-S3-DETA-C-Cu représentant les deux cas extrêmes de la série en termes de concentration de spin.	292
Figure 4. 71 : EXAFS du complexe LUS-94-S1-L43-C-CuTf; A- oscillations EXAFS entre 28 et 140 nm ⁻¹ (en haut) du filtre pris entre 107 et 361 pm (ligne pointillée) et de la simulation (trait plein), B- FT calculé sur k.χ(k) avec une fenêtre de type Kaiser (τ =3,0) sur l'EXAFS filtré représenté en A et sur la simulation par <i>Roundmidnight</i>	300

Liste des tableaux :

Tableau 4. 1 : Taux de recouvrements (θ) de la surface des pores des LUS partiellement silylées déterminés par analyses élémentaires.	170
Tableau 4. 2 : Taux de recouvrement (θ) du tensioactif déterminé par analyses élémentaires.	172
Tableau 4. 3 : Evolution des taux de recouvrement en molécules tensioactives et en fonctions TMS présents à la surface au cours des étapes de triméthylsilylation.	173
Tableau 4. 4 : Relation entre la quantité d'acide ajoutée sur une LUS brute de synthèse et les recouvrements de la surface en fonction TMS et tensioactif après silylation partielle déterminés par analyses élémentaires et par spectroscopie infrarouge.	174
Tableau 4. 5 : Avantages et inconvénients des fonctions d'ancrage.	181
Tableau 4. 6 : Taux de recouvrements des diverses fonctions : TMS, halogénopropyl et globaux.	183
Tableau 4. 7 : Paramètres des synthèses lors du greffage de CPDMCS sur LUS brute de synthèse.	190
Tableau 4. 8 : Résultats des réactions de greffage de CPDMCS sur une LUS-B.	192
Tableau 4. 9 : Résultats obtenus à partir des analyses élémentaires.	196
Tableau 4. 10 : Résultats obtenus à partir des analyses élémentaires.	197
Tableau 4. 11: Recouvrements calculés à partir des analyses élémentaires.	200
Tableau 4. 12 : Taux de recouvrement des échantillons issus de la LUS-98-S3.	202
Tableau 4. 13 : Conditions opératoires utilisées sur les composés contenant du chlore.	209
Tableau 4. 14 : Taux de recouvrements θ de la surface calculés pour les échantillons substitués dans les conditions 1 et 2 par la DEA.	211
Tableau 4. 15 : Recouvrements calculés pour les échantillons substitués par la UEDA.	214
Tableau 4. 16 : Taux de recouvrements calculés pour les échantillons solides substitués par différentes amines dans les conditions déterminées en phase homogène.	218
Tableau 4. 17 : Taux de recouvrements pour les LUS-94-S1-BrP et LUS-94-S1-L43-C.	224
Tableau 4. 18 : Taux de recouvrement calculés pour les échantillons solides substitués par les ligands de la figure 4.33 dans les conditions déterminées en stage au Japon.	225
Tableau 4. 19 : Recouvrements calculés pour les échantillons solides substitués par les amines SEDA et SPDA dans le toluène pendant 17h à reflux.	226
Tableau 4. 20 : Recouvrements calculés pour les solides bifonctionnels TMS+DETA par greffage direct avec ou sans <i>capping</i>	228

Tableau 4. 21 : Paramètres structuraux des matériaux LUS-95-S3-E et LUS-95-S3-DETA-C	228
Tableau 4. 22 : Paramètres structuraux des matériaux LUS brute de synthèse et LUS finale contenant les complexes d'europium.....	242
Tableau 4. 23 : Quantité de fonctions contenues dans les matériaux d'après les analyses chimiques et la quantification par IR des groupes TMS.....	248
Tableau 4. 24: Analyses texturales: surface spécifique BET, volume poreux total et diamètre de pore par la méthode BJH.....	263
Tableau 4. 25 : Quantifications et taux de recouvrement des espèces greffées déterminés à partir des analyses élémentaires, analyses TGA et spectroscopie IR	267
Tableau 4. 26 : Données spectroscopiques de DR-UV-visible et RPE.....	271
Tableau 4. 27 : Paramètres de simulation EXAFS au seuil K du cuivre des complexes moléculaires contenant un ligand triamine DETA ou DPA.....	285
Tableau 4. 28 : Paramètres de simulation EXAFS au seuil K du cuivre des matériaux contenant un ligand triamine DETA	293
Tableau 4. 29 : Données spectroscopiques de DR-UV-visible et RPE.....	295
Tableau 4. 30 : Quantifications des espèces greffées déterminées à partir des analyses élémentaires, analyses TGA.....	297
Tableau 4. 31 : Constantes de stabilité de complexes de cuivre (II) et fer (II).....	297
Tableau 4. 32 : Paramètres de simulation EXAFS au seuil K du cuivre des complexes avec un ligand L_4^2 ou L_4^3	301

L'objectif de ce Chapitre 4, nommé résultats et discussions, est de présenter d'une part les différents résultats obtenus au cours des travaux de thèse et d'autre part les discussions que ces résultats soulèvent. Dans une première partie, nous parlerons de notre méthode d'isolation de sites ainsi que son optimisation. Dans une deuxième partie, nous appliquerons la méthode d'isolation de sites à l'élaboration de composés siliciques contenant des ligands polyamine. Dans une troisième partie, nous utiliserons des complexes d'euprium comme sonde locale pour vérifier l'homogénéité des sites à longue distance. Enfin, dans une dernière partie, nous aborderons l'étude des complexes bio-inspirés incorporés de manière covalente à la surface des matériaux. Nous étudierons la nature de ces complexes ainsi que les homogénéités à courte distance de leur distribution.

La nomenclature utilisée au cours de ce chapitre est explicitée en détail dans le Chapitre 3.

4.1 Méthode d'isolation de sites

Notre objectif est de créer un matériau qui cumule les avantages de la catalyse hétérogène et de la catalyse enzymatique. L'utilisation d'un matériau silicique mésoporeux offre une surface capable de contenir de très nombreux sites. Cependant, les performances d'un catalyseur sont reliées non pas la quantité totale de ces sites mais à la quantité des sites qui sont actifs. Dans la littérature, il a été reporté que la proximité des sites favorisant leur interaction, se révèle néfaste. De nombreux groupes ont donc décidé de travailler en défaut de fonctions et donc n'exploitent pas totalement les possibilités qu'offrent l'étendu de la surface de tels matériaux. De là est apparu un intérêt pour l'isolation des sites. Jones et collaborateurs^[1] ont établi une méthode d'isolation de sites basée sur l'encombrement stérique. Des fonctions très encombrées sont greffées puis par une méthode de déprotection, les fonctions utiles sont restaurées. Cette méthode permet d'obtenir une bonne homogénéité des sites à courte distance et empêche les interactions néfastes. Cependant, l'homogénéité à longue distance, le long des canaux n'a pas été étudiée. Dans ce travail de thèse, nous avons développé une autre méthode d'isolation de sites utilisant les agents tensioactifs employés initialement pour former le solide mésoporeux comme cache moléculaire dont la répartition homogène sur la surface doit être assurée par leur répulsion électrostatique mutuelle. Nous espérons ainsi obtenir un bon degré d'homogénéité non seulement à courte distance tout en greffant de manière homogène un maximum de fonctions sur l'ensemble de la surface des canaux de la silice.

Si on considère une surface plane théorique, pour isoler les fonctions les unes des autres, on peut soit diluer ces fonctions, soit placer un deuxième type de fonctions entre les premières. On parlera alors de surface bifonctionnalisée, c'est-à-dire comportant deux types de fonctions. En effet, dans l'hypothèse que toutes les fonctions occupent une même aire représentée sous la forme d'un disque à la surface, alors il existe un rapport du nombre de fonctions B sur le nombre de fonctions A tel que l'une des fonctions B soit isolée des autres par les fonctions A (figure 4.1). Dans le principe d'isolation de sites que nous proposons, nous cherchons à appliquer ce principe à la surface interne des canaux de la silice mésoporeuse, dont la forme est plutôt cylindrique. Il suffit d'imaginer la surface plane de la figure 4.1 et de la replier en formant un cylindre dont la surface interne porterait les fonctions.

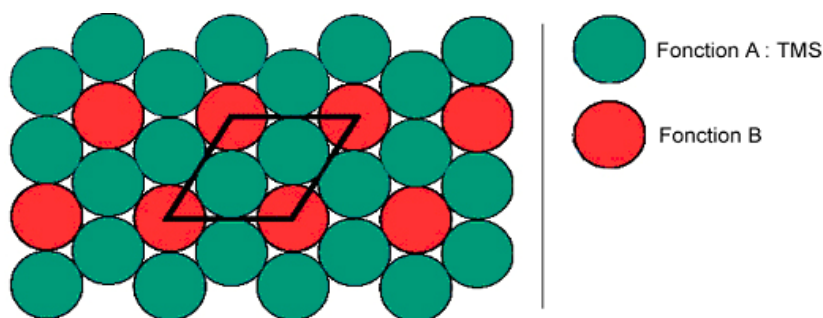


Figure 4. 1 : Isolation de sites sur une surface plane

L'isolation de sites passe donc par la création d'un matériau bifonctionnalisé, autre enjeu actuel de la recherche sur les matériaux hybrides. Il est nécessaire de greffer une première fonction représentée en vert. Nous prendrons comme dans l'article de Badiei *et al* la fonction triméthylsilyl (TMS) qui jouera aussi le rôle d'agent hydrophobant recherché. Cependant, cette fonction ne doit couvrir qu'une partie de la surface tout en laissant un maximum de sites de greffage isolés, repartis de manière homogène et représentés en rouge. La fonction B à greffer sur les sites « rouges » doit posséder deux extrémités réactives. La première extrémité nommée fonction d'ancrage sert de lien avec la surface du matériaux alors que la seconde, appelée site précurseur du catalyseur, permettra de poursuivre la construction du site catalytique (figure 4.2). Tout cela sera rendu possible grâce au concept de pochoir moléculaire.

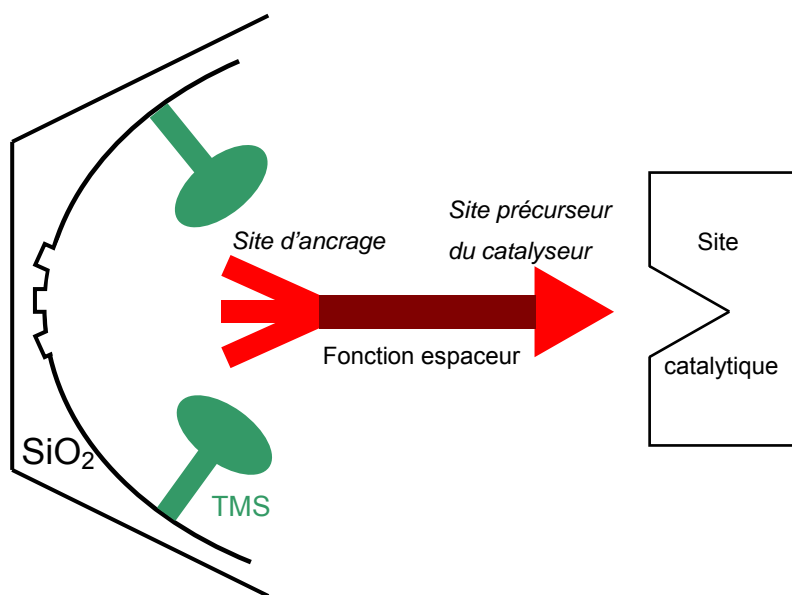


Figure 4. 2 : Schéma de la stratégie de greffage.

4.1.1 Concept du *pochoir moléculaire*

Le principe du *pochoir moléculaire* est de jouer astucieusement avec les répulsions électrostatiques du tensioactif. Les têtes cationiques des agents tensioactifs se repoussent à cause des interactions coulombiennes existantes entre des charges de même signe. Ces interactions répulsives permettent aux agents tensioactifs de se répartir de façon régulière sur toute la surface disponible, tout en restant en interaction électrostatique attractive avec les fonctions silanolates de la surface chargées négativement (figure 4.3-A). Le principe est de greffer sélectivement un premier type de fonction sans retirer les agents tensioactifs. Cette silylation partielle de la surface par des TMS développée par Badieli *et al* ^{[2],[3]} permet de greffer des groupements TMS sur toute la surface accessible, c'est-à-dire de faire réagir les fonctions triméthylsilyl avec les groupes silanols ou silanolates de la surface qui ne sont pas déjà en interaction avec les agents tensioactifs (figure 4.3-B). Le greffage de TMS en quantité assez importante est effectué sans retirer ou presque les molécules de tensioactif. Ceux-ci jouent alors le rôle de pochoir moléculaire puisque les agents tensioactifs sont dans un deuxième temps complètement retirés par réaction acido-basique rendant disponibles de nouvelles fonctions silanols à la surface (figure 4.3-C). Enfin, les nouveaux silanols disponibles peuvent réagir avec la fonction d'ancrage de la deuxième fonction aboutissant à un matériau bifonctionnalisé dont les sites précurseurs des sites catalytiques sont répartis de manière homogène sur toute la surface (figure 4.3-D).

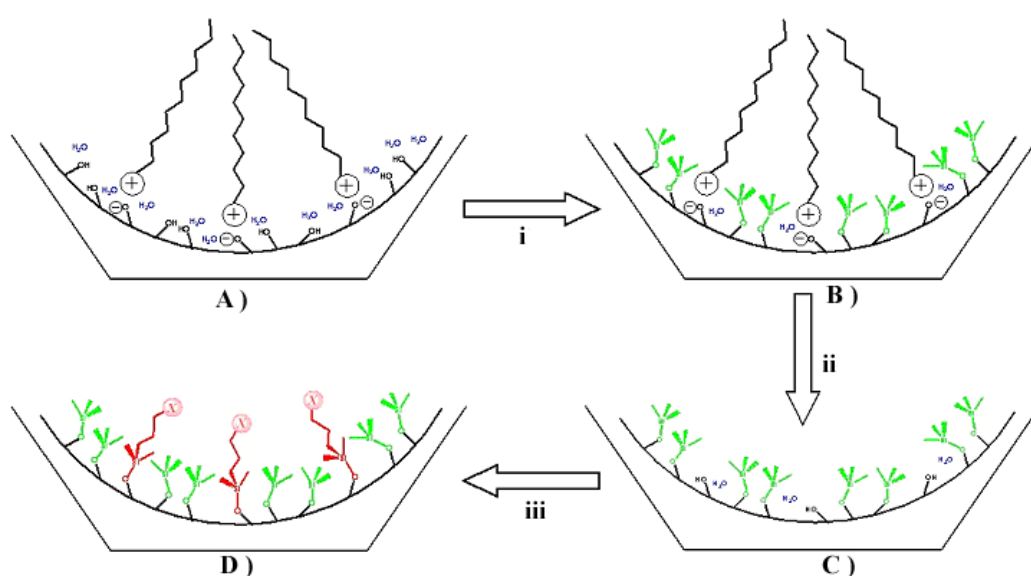


Figure 4. 3 : Etapes du concept du « pochoir moléculaire » illustrées sur une représentation d'une partie de coupe transversale du canal d'une silice hexagonale 2D : i) silylation partielle, ii) extraction chimique, iii) greffage de la 2^{ème} fonction.

Un des avantages de ce concept est de pouvoir faire varier la densité de fonctions précurseur greffées en jouant sur la quantité de molécules tensioactives en interaction avec la surface avant de réaliser la première étape de silylation.

4.1.2 Organosilylation partielle de la surface de silice

La première étape consiste donc à greffer les fonctions TMS de façon partielle. Pour cela, nous avons utilisé dans un premier temps puis optimisé la méthode de greffage partielle développée par Laurent Bonneviot et Ali-Reza Badiéi ^{[2],[3]} à l'Université Laval du Québec, Canada.

4.1.2.1 Silylation initiale

Badiéi *et al* ont réalisé le greffage partiel de fonctions triméthylsilyl en faisant réagir sur les fonctions silanols de la surface de la silice mésoporeuse LUS brute de synthèse contenant toujours le tensioactif, un agent silylant : hexaméthylidisilazane (HMDSA) en très fort excès à reflux dans le toluène ^[3].

Une silice LUS brute de synthèse possède 1,7 molécules tensioactives par nm² (en considérant une surface spécifique typiquement d'environ 1000 m².g⁻¹ déterminée par méthode BET sur une LUS dont les pores ont été libérés par calcination ou extraction acide). Bien que le matériau soit totalement rempli d'agents tensioactifs, cette valeur ne correspond pas à un recouvrement total de la surface mais à un recouvrement de seulement 67%. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'espaces entre les molécules de tensioactifs créés par la répulsion électrostatique entre les têtes cationiques. Cette répulsion coulombienne empêche donc un recouvrement total de la surface. En revanche, le recouvrement maximum peut être obtenu par un greffage optimum de fonctions TMS. Une méthode de greffage total, appelée aussi *capping*, a également été développée par Badiéi *et al* ^[3] dans laquelle le solide mésoporeux LUS brute de synthèse réagit avec un mélange équimolaire d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) et de triméthylchlorosilane (TMCS) en fort excès. Le solide possède après réaction 2,5 fonctions TMS par nm² (toujours en considérant une surface spécifique par la théorie BET de 1000 m².g⁻¹), ce que l'on considèrera comme étant un recouvrement maximum possible soit 100% de la surface. Le taux de recouvrement (θ) sera établi tout au long de ce manuscrit par rapport à cette valeur de 2,5 fonctions par nm² qui s'avère être un maximum au moins pour les fonctions greffées par un pont siloxane Si-O-Si.

Cette méthode est correcte à condition que l'encombrement stérique des différentes fonctions soit identique voire très proche à celui de la fonction TMS.

Avant toute réaction de greffage, une étape de prétraitement du solide appelée activation est systématiquement effectuée. Elle consiste à chauffer le solide sous atmosphère contrôlée d'azote ou d'argon puis sous vide afin d'éliminer un maximum de molécules d'eau physisorbées à la surface responsables de réactions parasites avec les agents silylants. Badiet *et al* effectue une activation à 100°C, température d'ébullition de l'eau, ce qui logiquement semble être suffisant pour supprimer les molécules d'eau, cependant une activation à 130°C est plus efficace et ne modifie pas l'interface tensioactif/silice. Cela peut être vérifié par analyses thermogravimétriques ATG (figure 4.4).

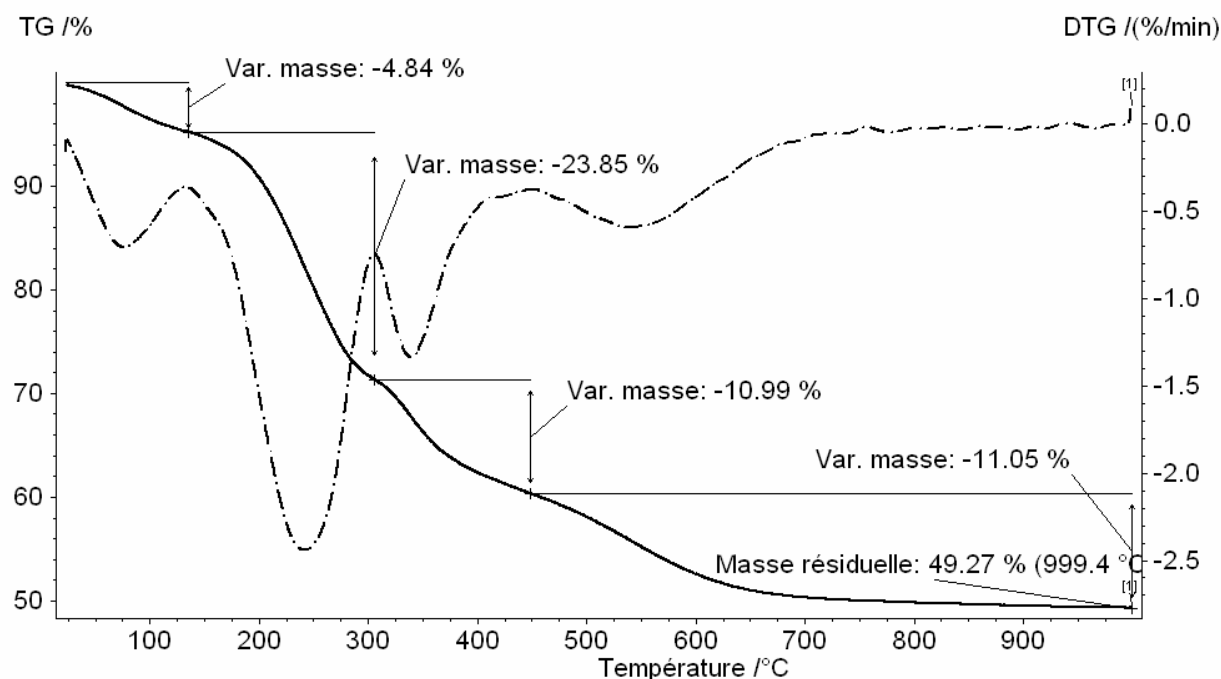


Figure 4. 4 : Analyse thermogravimétrique d'une silice LUS brute de synthèse sous flux d'air entre 25 et 1000°C, avec une pente de 10°C/min.

Le principe des analyses thermogravimétriques a été discuté dans le chapitre 3. La figure 4.4 est composée de deux courbes : la variation de masse en trait plein, la dérivée de la première courbe en pointillé. La courbe en plein permet donc de déterminer les pertes de masses du matériau tandis que la dérivée permet de mieux visualiser les maxima de pertes de masse. Le premier pic de la dérivée correspond à la désorption de l'eau a lieu entre 25 et 130°C (perte

de 4,84% dans la figure 4.4). Le deuxième pic de la dérivée marque le début de la dégradation des molécules tensioactives vers 135°C. Nous pouvons donc considérer qu'une activation à 130°C est sans effet sur le tensioactif tout en permettant d'éliminer au mieux l'eau moléculaire. Il n'y a pas de condensation de fonctions silanol à des valeurs si basses de température. Lorsque le matériau est laissé libre à l'air, il s'établit un équilibre entre l'eau contenue dans l'air et la quantité d'eau dans les canaux selon le taux d'hygrométrie. Les analyses ATG indiquent que les silices LUS brutes de synthèse contiennent à l'équilibre 4,8 % d'eau en masse, ce qui est cohérent avec le caractère hydrophile de la surface de la silice.

Dans le tableau 4.1, est présenté une comparaison des taux de recouvrement en fonctions TMS et en molécules tensioactives pour plusieurs échantillons. Le premier correspond aux valeurs de la méthode A donnée par Badiei *et al* ^[3]. Les deux derniers, notés LUS-19-SP et LUS-64-SP sont des solides silylés partiellement (indiqué SP) issus respectivement des séries 19 et 64 (ce numéro correspond à l'ordre chronologique de la synthèse de la LUS brute). Pour ces trois échantillons, le solvant est le toluène, le temps d'activation, la température de réaction et la quantité de réactif sont identiques. Dans la méthode initiale de greffage partiel de TMS de Badiei (tableau 4.1 - Méthode A), on observe une perte partielle des agents tensioactifs de 26 %. Lors du greffage, le recouvrement du tensioactif diminue de 67 à 49 % alors que le recouvrement en fonctions TMS atteint 42 %. On peut supposer que la température de reflux à 110°C et la polarité même faible du solvant (toluène) favorise le retrait partiel des molécules tensioactives. De plus, on observe que l'augmentation de la durée de réaction a un effet significatif sur le retrait du tensioactif dont le taux de recouvrement final passe de 49 % à 28 % soit une diminution de plus 50 % en tensioactif subsistant. Ce recouvrement se stabilise à partir d'une certaine durée puisque nous ne voyons pas de changement entre 16 et 18 h sur le pourcentage de perte en tensioactif. En revanche, cela n'est pas le cas du greffage des fonctions TMS qui est plus important après 18 h de réaction en comparaison de 16 h de réaction. Les valeurs de recouvrements varient considérablement en fonction du temps de réactions, ce qui rend cette étape difficilement reproductible. C'est pourquoi, nous avons cherché de nouvelles conditions opératoires permettant l'obtention d'un composé fonctionnalisé dont nous pourrions contrôler plus précisément le retrait du tensioactif et le taux de greffage, et ce de manière reproductible.

Tableau 4. 1 : Taux de recouvrements (θ) de la surface des pores des LUS partiellement silylées déterminés par analyses élémentaires.

Echantillons	Pré-traitement ^a (°C)	Temps de réaction (h) ^a	θ TMS (%)	θ^b tensioactif (%)	Perte en tensioactif (%)
Méthode A ^[3]	100	2	42	49	-27
LUS-19-SP	130	16	51	28	-58
LUS-64-SP	130	18	69	28	-58

^a Autres conditions de réaction identiques : HMDSA dans le toluène à reflux (110°C)

^b le taux de recouvrement initial en tensioactif est de 67% (voir texte)

4.1.2.2 Silylation optimisée

Depuis l'an 2000, j'ai participé avec plusieurs personnes de notre laboratoire à la reproductibilité et à l'amélioration de la méthode initiale tirée de la thèse de Badiei^[2]. Ce travail d'optimisation a été mené en collaboration avec une post-doctorante chinoise Ping Zhang au laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon^[4]. Nous avons utilisé le même agent silylant HMDSA que dans la méthode initiale, mais nous avons décidé de changer le solvant pour un solvant moins polaire et qui possède une température d'ébullition plus faible. Nous avons opté pour le cyclohexane qui possède une température d'ébullition de 80°C et un moment dipolaire nul à comparer avec le toluène qui a une température de ébullition de 110°C et un moment dipolaire égale à 0,43 Debye . Grâce au cyclohexane et à une température plus basse, la portion d'agent tensioactif retirée durant la réaction est très faible (<5 %). Cependant, la réaction de greffage est plus difficile, et il devient nécessaire de réaliser 3 fois la réaction de greffage avec HMDSA pour obtenir un recouvrement maximum. Ces travaux sont en cours de publication.

4.1.2.3 Silylation contrôlée

Maintenant que nous disposons d'une méthode permettant de greffer les fonctions TMS sans toucher aux molécules de tensioactif, on peut essayer de contrôler la quantité de fonctions TMS et tensioactifs présents à la surface.

4.1.2.3.1 Extraction partielle

Il est possible de retirer une quantité voulue de tensioactif par un ajout d'une quantité précise de molécules d'acide chlorhydrique. En effet, la surface des silices LUS brutes de synthèse

est basique, les têtes cationiques du tensioactif sont en interaction électrostatique avec les silanolates de la surface du matériau. En ajoutant HCl, on provoque une réaction acido-basique totale entre un HCl et une fonction silanolate donnant une fonction silanol et un sel de chlorure de hexadécyltriméthylammonium (CTACl). Cette réaction étant stœchiométrique et totale, il suffit d'ajouter le nombre de mole d'acide correspondant au nombre de moles de tensioactif que l'on souhaite retirer.

Le tableau 4.2 suivant présente trois valeurs de recouvrement en tensioactif. La première correspond à une LUS brute de synthèse qui a 66% de recouvrement en tensioactif. En effet, pour une LUS brute ayant une surface spécifique proche de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $1,7 \text{ molécules} \cdot \text{nm}^{-2}$ correspond à $1,40 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. En couplant ces données avec les analyses thermogravimétriques, on obtient un rapport molaire tensioactif/Si = 0,165 qui est égale à N/Si en considérant que la seule source d'azote est le tensioactif. Les taux de recouvrement de tensioactif sont donc obtenus à partir des analyses élémentaires en atomes d'azote et de silicium. De plus, étant donnée qu'il n'y a pas encore eu de greffage, tous les atomes de silicium sont d'origine inorganique : $\text{Si}_{\text{tot}} = \text{Si}_{\text{inorg}}$, il n'y a donc pas de correction à effectuer (cf Chapitre 3, partie analyses élémentaires). La deuxième valeur de recouvrement du tableau 4.2 correspond à la valeur théorique calculée d'après la quantité d'acide chlorhydrique ajouté. La dernière valeur est celle réellement obtenue à partir des analyses élémentaires de l'échantillon après l'étape d'extraction partielle par acidification

Considérons une silice LUS brute possédant un rapport N/Si de 0,165 soit une quantité de tensioactif de $1,40 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour un recouvrement de 66 %. Pour 1 g de solide, on ajoute 0,64 mL de HCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 0,64 mmol), la réaction acido-basique étant totale, il restera théoriquement 0,76 mmol de tensioactif par gramme de solide, soit un recouvrement de 31 % de la surface. Expérimentalement, on observe un recouvrement de 32 % de la surface, soit une erreur d'à peine 4 % sur la théorie, ce qui est une bonne adéquation entre la théorie et l'expérience lors de l'étape d'extraction partielle du tensioactif par acidification. L'échantillon obtenu porte le suffixe -E50 car environ 50 % des molécules de tensioactif sont retirés.

Tableau 4. 2 : Taux de recouvrement (θ) du tensioactif déterminé par analyses élémentaires.

Echantillons	θ tensioactif (en %)
LUS-73-B	66
LUS-73-E50 Théorique	31
LUS-73-E50 Expérimentale	32

4.1.2.3.2 Suivi de la triméthylsilylation

Lorsqu'une partie des molécules de tensioactif a été retirée, on procède au greffage des fonctions TMS en appliquant la méthode optimisée de silylation partielle. Utilisant un solvant apolaire et une température de réaction moyenne, la réaction est difficile et doit être réitérée afin de greffer le maximum de groupements TMS. Le tableau 4.3 suivant présente l'évolution des recouvrements en agents tensioactifs et en fonctions TMS dans le solide LUS au cours de différentes étapes répétées de triméthylsilylation, notées de LUS-73-E50-SP1 à LUS-73-E50-SP3. Le suffixe -SPx correspond à la silylation partielle effectuée x fois.

Les recouvrements sont déterminés par analyses élémentaires. La quantité de tensioactif est donnée par l'analyse chimique de l'azote et celle de TMS peut être obtenue à partir de l'analyse du carbone à laquelle on a soustrait la quantité de carbone comptant pour les molécules de tensioactif. Cette méthode, expliquée dans le détail dans la partie 3.2.6 du Chapitre 3, entraîne une grande incertitude sur la valeur en TMS. C'est pourquoi on préférera utiliser une deuxième méthode de détermination de la quantité des fonctions TMS par spectroscopie IR décrite en détail dans la partie 3.2.6 du Chapitre 3. Les spectres IR subissent une correction de la ligne de base et une normalisation par rapport au pic à 450 cm^{-1} . On intègre ensuite la bande à 850 cm^{-1} correspondant à une vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O et Si-CH₃ présentes dans le TMS. La valeur ainsi déterminée est rapportée à celle d'une silice LUS de référence totalement silylée qui correspond à 100% de recouvrement. On en déduit le recouvrement partiel avec une erreur estimée à environ 10%.

Dans le tableau 4.3, le recouvrement global de la surface est calculé en sommant le recouvrement tensioactif déterminé par analyses élémentaire (AE) et le recouvrement du TMS déterminé par infrarouge (IR). Le recouvrement global maximal est atteint après la troisième réaction de greffage, même si après le deuxième greffage déjà 95% de la surface est recouverte. Au cours des trois étapes de silylation, la perte totale de tensioactif est de 11%. La majorité du tensioactif est perdu dès la première silylation (- 9%) ; le recouvrement en tensioactif restant stable lors des deux suivantes.

On observe une surestimation systématique du recouvrement en fonctions TMS déterminée par AE par rapport à celui obtenu à partir de la spectroscopie IR. Une explication peut être la présence d'autres sources de carbone que le tensioactif et les groupements TMS. La présence d'un solvant organique (éthanol) physisorbé dans les pores ou de fragments de chaînes carbonées issus de la dégradation des agents tensioactifs augmenteraient le pourcentage massique en carbone obtenu par les analyses élémentaires et induiraient une erreur importante sur le recouvrement en fonctions TMS si on n'en faisait pas la quantification par spectroscopie IR.

Tableau 4. 3 : Evolution des taux de recouvrement en molécules tensioactives et en fonctions TMS présents à la surface au cours des étapes de triméthylsilylation.

Echantillons	θ tensioactif par AE (%)	θ TMS par AE (%)	θ TMS par IR (%)	θ global ^a (%)
LUS-73-E50	32	0	0	32
LUS-73-E50-SP1	29	53	40	69
LUS-73-E50-SP2	29	77	66	95
LUS-73-E50-SP3 ^b	28	78	72	100

^a le taux de recouvrement global est obtenu par la somme des taux de recouvrement en TMS et en tensioactif

^b d'après la nomenclature explicitée à la p141 dans le chapitre 3, ce composé est également nommé LUS-73-S2
AE : analyses élémentaires et IR : infrarouge.

4.1.2.3.3 Variation du taux de silylation

Une fois la procédure d'acidification partielle et la méthode de greffage mises au point, il nous est possible de faire varier les proportions de TMS/agent tensioactif, en jouant sur la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée lors de l'étape d'acidification. Le tableau 4.4 expose plusieurs taux de recouvrement des groupements TMS et tensioactif en fonction de la quantité d'acide chlorhydrique employée.

Comme nous l'avons vu précédemment, une silice LUS brute de synthèse contient initialement 1,4 mmol de tensioactif par gramme. L'ajout de 1 mmol.g⁻¹ d'acide devrait retirer en théorie 1 mmol de tensioactif par gramme. Il devrait rester 0,4mmol de tensioactif soit un recouvrement de 29% au lieu des 13% mesurés. Ceci s'explique par un retrait partiel et involontaire du tensioactif durant les étapes de silylation dont le taux de recouvrement est

plus élevé par rapport à notre attente. qui diminue ainsi le recouvrement et qui augmente conjointement avec le taux de tensioactif.

L'ajout de trois quantités : 0,32 ; 0,62 et 1,03 mmol.g⁻¹ de HCl sur une silice LUS brute de synthèse aboutit à des matériaux qui ont des rapports TMS/tensioactif respectivement de 1,25 ; 2,5 et 6,3. Lors d'un ajout de 0,64 mmol.g⁻¹ d'acide, le rapport TMS/tensioactif obtenu est de 2,6 ; ce qui traduit la bonne reproductibilité de cette méthode.

De plus, les composés obtenus se caractérisent par un recouvrement global de la surface important. Notons toutefois que ce recouvrement global est plus faible dans le cas d'une silylation moins poussée (79%), les autres solides ont une surface recouverte entre 96 et 100%.

Pour déterminer le rapport optimal pour l'obtention de l'isolement de sites, il faut prendre en considération la surface de recouvrement de chaque fonction. Pour le TMS, elle est de 0,43nm² [5], ce qui correspond, en supposant un recouvrement plan compact hexagonal, à un disque de diamètre 0,70 nm. Le recouvrement de surface par les agents tensioactifs est assimilé à l'espace occupé par leur tête chargée cationique. On peut considérer qu'il est similaire à celui de la molécule de tétraméthylammonium soit 0,39 nm² pour un diamètre de 0,67nm, ce qui est très proche de celui des fonctions TMS greffées. On comprend alors que lors de la seconde réaction de greffage, il est possible de remplacer une molécule de tensioactif en interaction avec une fonction silanol de surface par une molécule greffée de fonction B.

Tableau 4. 4 : Relation entre la quantité d'acide ajoutée sur une LUS brute de synthèse et les recouvrements de la surface en fonction TMS et tensioactif après silylation partielle déterminés par analyses élémentaires et par spectroscopie infrarouge.

Echantillons ^a	HCl ajouté.g ⁻¹ de solide (mmol)	θ TMS attendu (%)	θ TMS par IR (%)	θ tensioactif par AE (%)	θ global ^b (%)	TMS/tensioactif
LUS-94-E25-SP3 (ou LUS-94-S1)	0,32	50	45	36	81	1,25
LUS-75-E50-SP3 (ou LUS-75-S2)	0,62	66	70	28	98	2,5
LUS-73-E50-SP3 (ou LUS-73-S2)	0,64	66	72	28	100	2,6
LUS-98-E75-SP3 (ou LUS-98-S3)	1,03	83	83	13	96	6,3

^a un récapitulatif de la nomenclature est donnée dans le Chapitre 3 p141

^b le taux de recouvrement global est obtenu par la somme des taux recouvrements en TMS et en tensioactif

Par conséquent, l'isolation de sites peut être visualisée sur le recouvrement 2D hexagonal compact présenté dans la figure 4.1. L'isolement de site parfait est réalisé lorsque le rapport moléculaire TMS/fonction B est de 2/1 et par conséquent lorsque l'on a le même rapport TMS/tensioactif de 2/1. Cela représente un recouvrement de 67% et de 33% pour respectivement le TMS et la fonction B. Avec ce rapport, les fonctions B (tensioactif) devraient être isolées les unes des autres par les fonctions A (TMS). Les échantillons LUS-73-E50-SP3 et LUS-75-E50-SP3, possèdent un rapport TMS/tensioactif de 2,6 proche de la valeur 2 recherchée.

4.1.2.3.4 Extraction du tensioactif restant

Comme nous le verrons plus loin, le greffage de la deuxième fonction nécessite parfois une extraction complète des molécules tensioactives de la surface du matériau. Cette étape d'extraction totale est similaire à l'extraction partielle qui consistait à mettre le solide partiellement silylé dans une solution éthanolique d'acide chlorhydrique à 40 °C. La différence se situe dans la quantité d'acide HCl utilisée. Nous utilisons un excès d'acide afin de neutraliser toutes les fonctions silanolates de la surface, formant ainsi le sel CTA⁺Cl⁻ très soluble dans l'éthanol.

L'efficacité d'une telle l'extraction acide peut être vérifiée par la résonance magnétique nucléaire solide du carbone avec une polarisation croisée et une rotation à l'angle magique (RMN ¹³C CPMAS) en comparant les spectres avant et après extraction (figure 4.5).

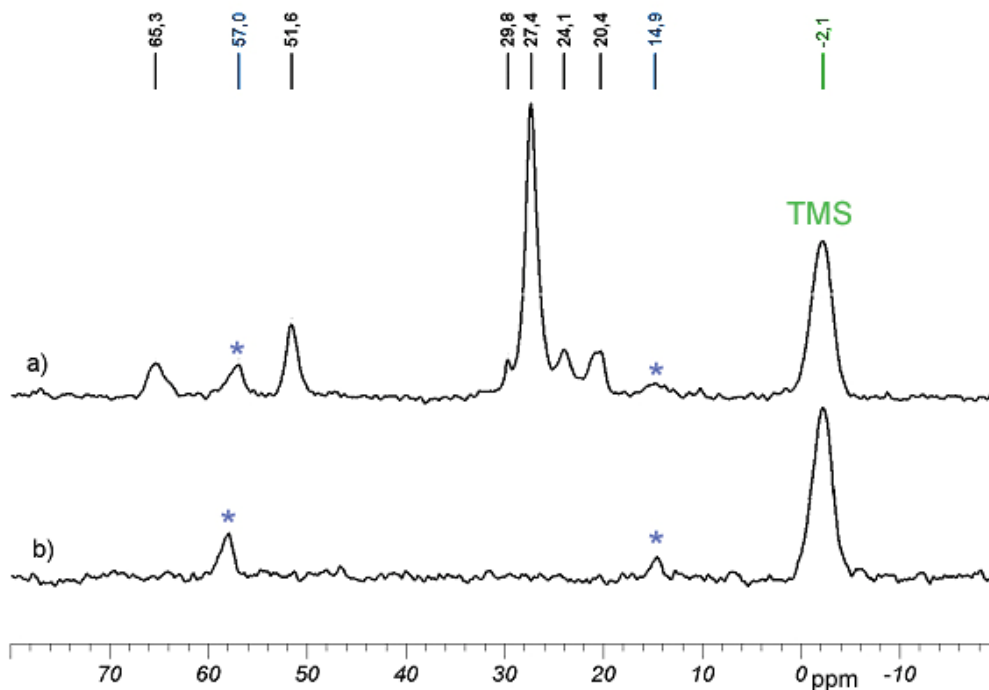
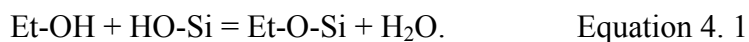


Figure 4. 5 : Spectre RMN ^{13}C CPMAS solide d'une silice LUS partiellement silylée : a) avant extraction, b) après extraction. (Les pics * correspondent à des groupes éthoxy)

Le composé de silice partiellement silylé avant extraction (figure 4.5 - spectre a) présente plusieurs pics de résonance magnétique du carbone. Le pic à -2,1ppm correspond au déplacement chimique des carbones des groupes méthyles de la fonction TMS (en vert). On note également deux pics correspondant à des groupes éthoxy (~15 et 57 ppm, astérisques bleues). Les autres déplacements chimiques (à 14,9 ; 20,4; 24,1; 27,4; 29,8; 51,6 et 65,3 ppm en noir) sont attribués aux molécules de tensioactifs.

Pour la silice partiellement silylée après extraction (figure 4.5 - spectre b), il ne reste plus que 3 pics à -2,2 ; 14,6 et 57,8 ppm correspondant respectivement aux déplacements du TMS et à des groupements éthoxy greffés à la surface. La présence de ces groupes est due au solvant éthanol qui à partir de 40°C peut se greffer aux fonctions silanols de la surface selon la réaction suivante :



Ces groupes greffés parasites peuvent être supprimés par un pré-traitement du solide entre 130 et 150°C du matériau sous flux de gaz inerte puis/ou sous vide pendant 2 ou 3 h.

La figure 4.5 montre clairement que le tensioactif a été complètement retiré, cependant la RMN ne permet pas de juger de la quantité des TMS et donc de leur stabilité lors de ce traitement faute de référence interne. De plus la technique CP-MAS n'est pas quantitative car le transfert de polarisation dépend fortement du nombre de protons portés par les carbones et de la conformation des chaînes.

Pour remédier à ce problème, il faut utiliser la technique de l'écho simple de la spectroscopie RMN du ^{29}Si en ne faisant pas intervenir de polarisation croisée. Dans la figure 4.6, sont exposées les spectres RMN solide du ^{29}Si MAS d'une silice LUS avant et après l'extraction. Les deux spectres présentent un petit pic vers 15 ppm correspondant aux atomes de silicium des fonctions TMS. Ils sont également appelés silicium M car ils sont du type SiC_3O . Dans ces composés, ils correspondent aux atomes de silicium d'origine organique Si_{org} . Les spectres montrent également un grand domaine de pics autour de -100 ppm qui est dû à la présence d'autres atomes de silicium dans le matériau, ils sont nommés silicium Q. Ils correspondent aux atomes de silicium de type SiO_4 d'origine inorganique Si_{inorg} . Le maximum de ce domaine situé à -110 ppm correspond aux formes Q_4 de la silice, tandis que les épaulements vers -100 ppm correspondent au déplacement chimique des formes Q_3 . Le bruit du signal ne permet pas de bien distinguer les formes Q_3 et Q_2 .

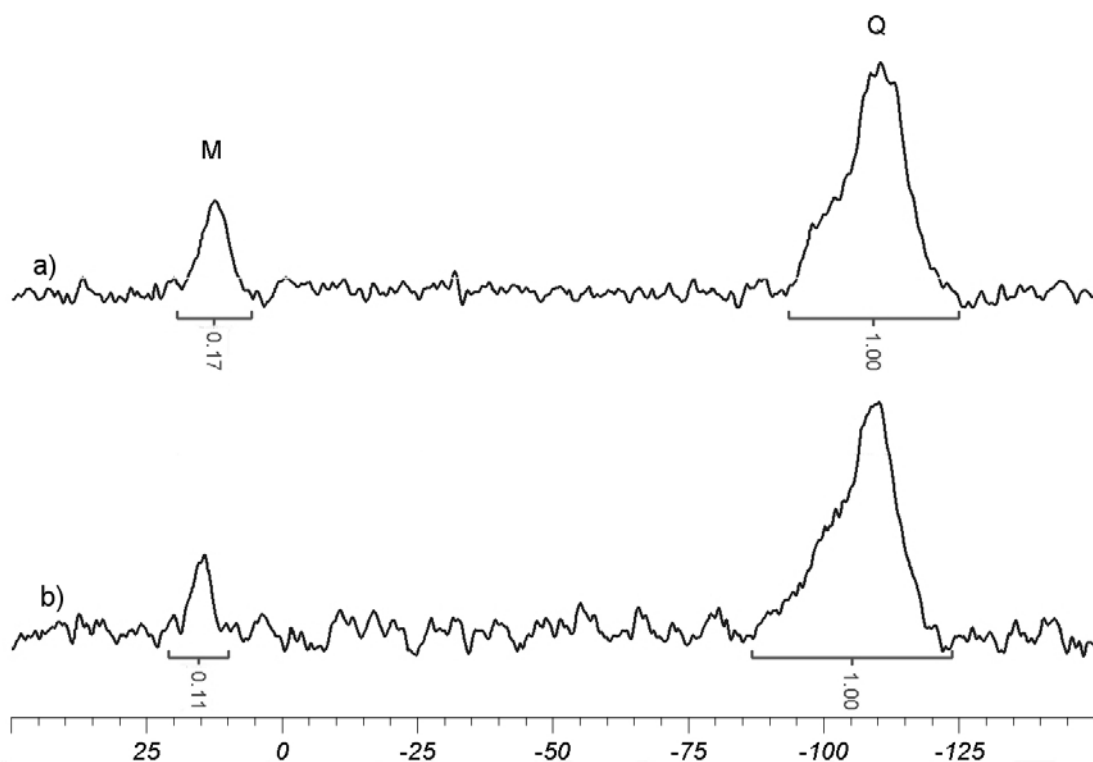
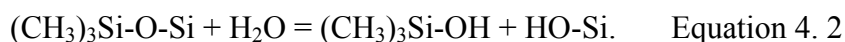


Figure 4. 6 : Spectres RMN ^{29}Si solide MAS d'une silice LUS partiellement silylée : a) avant extraction, b) après extraction.

A partir de ces spectres, on accède à un rapport des espèces M sur les espèces Q qui est égal au rapport $\text{TMS}/\text{Si}_{\text{inorg}}$, soit le nombre de TMS rapporté à un atome de silicium inorganique. Les intégrations des pics de la figure 4.6 fournissant un rapport $\text{TMS}/\text{Si}_{\text{inorg}}$ de 0,17 qui passe à 0,11 après l'étape d'extraction totale du tensioactif. Cette étape est responsable de la perte de 36% des fonctions TMS préalablement greffées.

L'extraction acide du tensioactif qui pouvait sembler anodine, s'est révélée finalement délicate, car elle a révélé la fragilité de la liaison $\text{C}_3\text{Si-O}$. La présence d'acide en excès favorise un dégreffage partiel des fonctions TMS en surface puisqu'il catalyse vraisemblablement la réaction par protonation du pont siloxane (équation 4.2).



Initialement nous utilisons un fort excès d'acide (~10 équivalents) à 40°C répété trois fois. Ces conditions sont trop dures pour nos systèmes, c'est pourquoi nous avons décidé de diminuer la quantité d'acide ajoutée pour l'extraction (seulement 1,1 équivalent) et à opérer à basse température (0°C) toujours en trois fois pour être sûr le tensioactif soit retiré.

Nous avons appliqué ces nouvelles conditions opératoires à l'extraction totale d'un composé partiellement silylé LUS-98-S3. Les analyses thermogravimétriques du solide partiellement silylé avant et après extraction chimique suivant les nouvelles conditions sont présentées dans la figure 4.7.

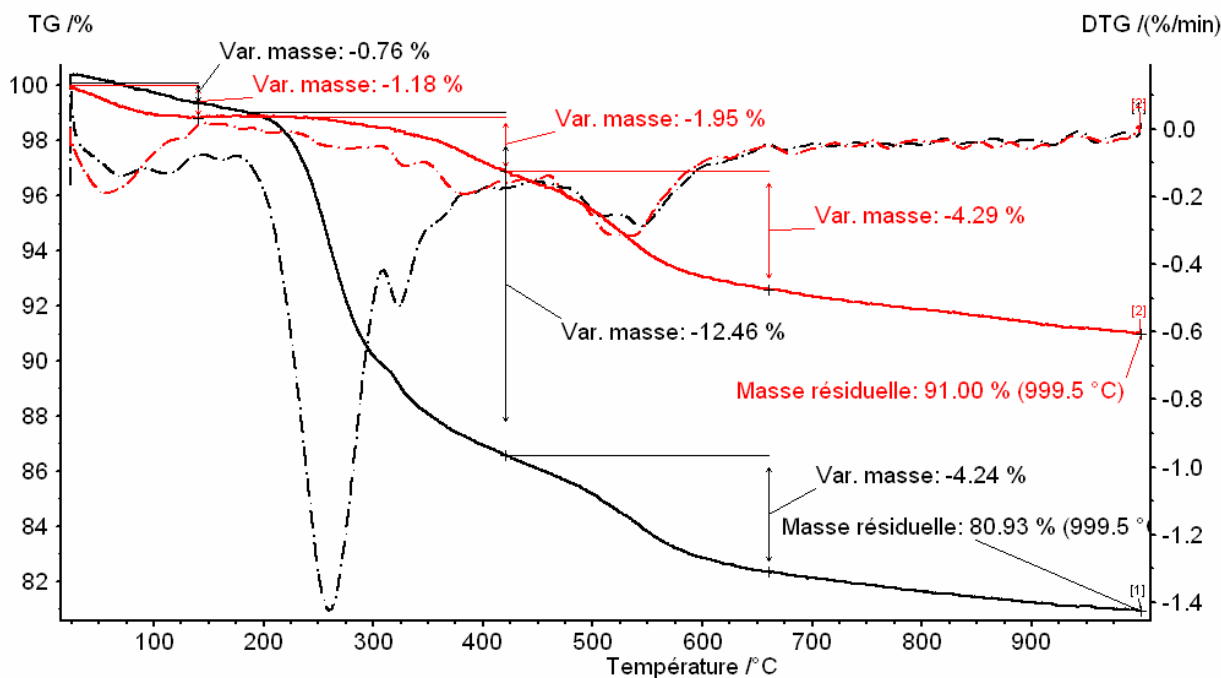


Figure 4. 7 : ATG d'une silice LUS-98-S3 partiellement silylée avant extraction (en noir) et après extraction LUS-98-S3-E (en rouge).

Les deux courbes dérivées (en pointillés) se superposent entre 400 et 1000°C. En revanche entre 180 et 400°C, la grande bande (en noir) disparaît. Cela laisse supposer que le tensioactif se dégrade entre 180 et 400°C, alors que la dégradation du TMS se situe à des températures plus grandes entre 400 et 660°C. Les variations de masse dues aux TMS sont identiques avant et après extraction, ce qui signifie que les nouvelles conditions opératoires de l'extraction chimique ne dégreffe pas de fonction TMS. De plus, on observe la disparition de la bande avec une variation de masse qui passe de 12,46 à 1,95%. Ces résultats sont cohérents avec la spectroscopie IR puisque le pic à 850 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons O-Si-CH₃ présentes dans les groupes TMS reste inchangé après extraction alors les pics à 2850 et 2925 cm^{-1} correspondant respectivement aux élongations symétriques et antisymétriques des liaison C-H dans le groupes -CH₂- présents uniquement dans le tensioactif ont pratiquement disparus (figure 4.8).

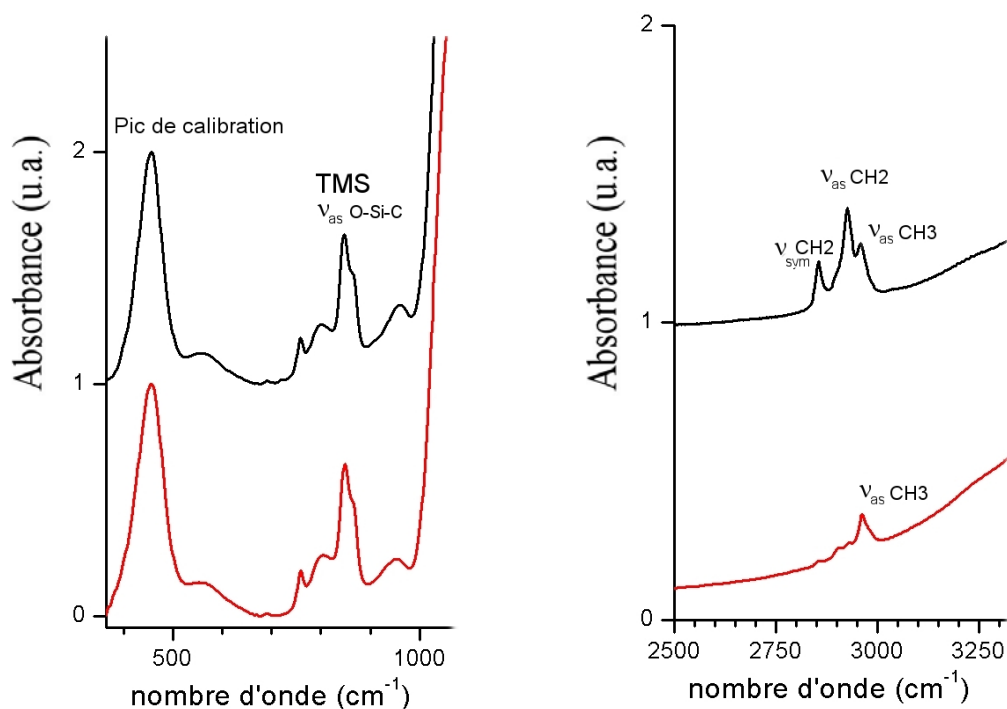


Figure 4. 8 : Portions de spectres IR de la silice LUS-98-S3 partiellement silylée avant extraction en noir et après en rouge. Chaque spectre est normalisé à 1 (à gauche) en utilisant le pic vers 450cm^{-1} , les lignes de base sont ensuite corrigées et enfin nous quantifions les groupes TMS en mesurant l'intensité du pic à 850cm^{-1} .

Grâce à cette méthode, nous disposons d'un solide mésoporeux dont seulement une partie de la surface est recouverte de fonctions TMS laissant apparaître, après extraction du tensioactif, des îlots hydrophiles qui représentent des sites isolés disponibles pour le greffage d'autres fonctions.

4.1.3 Stratégie de greffage

L'étape suivant l'isolation de sites hydrophiles entourés de fonctions TMS, consiste à greffer un deuxième type de molécules, la fonction précurseur du site catalytique. Nous avons étudié différentes molécules qui se distinguent par leur fonction d'ancrage différente.

4.1.3.1 Greffage de la deuxième fonction

L'objectif est de réaliser l'étape d'ancrage de la deuxième fonction de façon le plus transparente possible vis à vis de la première fonction greffée. Pour ce faire, nous avons étudié des fonctions qui possèdent des fonctions d'ancrage différentes.

4.1.3.1.1 Différents fonctions d'ancrage

Dans la figure 4.9 suivante, sont présentés les différentes fonctions d'ancrage utilisées dans ces travaux de thèse. A gauche, la fonction d'ancrage est nommée alkyltriéthoxysilane, au milieu le site est le alkyldiméthylchlorosilane, et à droite le alkyltrichlorosilane.

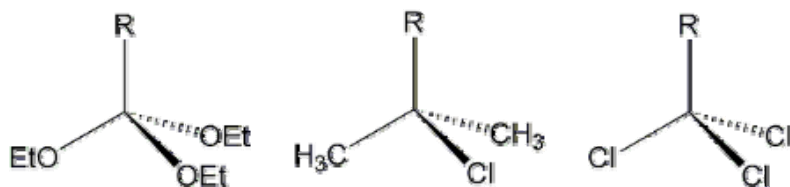


Figure 4. 9 : Différentes fonctions d'ancrage

Les avantages et inconvénients de chacun de ces fonctions d'ancrages sont résumés dans le tableau 4.5 suivant.

Tableau 4. 5 : Avantages et inconvénients des fonctions d'ancrage.

<u>Avantages</u>	-triéthoxysilane	-diméthylchlorosilane	-trichlorosilane
Réactivité	+	+++	+++
Diversité commerciale	+++	+	++
<u>Inconvénients</u>			
Facilité de conservation	-	---	---
Risque d'oligomérisation	oui	non	oui
<u>Remarques</u>			
Co-produit	EtOH	HCl	HCl

La liaison Si-Cl est plus réactive que la liaison Si-OEt (ou Si-OMe), ce qui permet de réaliser un greffage plus aisément, mais en contrepartie la conservation des chlorosilanes est plus difficile que les triéthoxysilanes car ils ont tendance à s'hydrolyser rapidement. Notons que l'on forme HCl qui peut déplacer les agents tensioactifs s'il n'a pas été préalablement extrait. Les silanes qui possèdent plusieurs liaisons réactives, triéthoxysilane ou trichlorosilane sont assujettis à l'oligomérisation en présence d'eau. Dès lors, le contrôle du greffage peut s'avérer difficile.

De plus, la diversité commerciale est plus grande pour les composés alkyltriéthoxysilanes *et* alkyltrichlorosilanes. Leur utilisation intensive dans la littérature s'explique par le grand choix de fonctions disponibles dans les chaînes alkyls.

4.1.3.1.2 Réaction de greffage

Les conditions opératoires varient suivant le type de fonction d'ancrage de la deuxième fonction. En effet, si la molécule possède trois liaisons (triéthoxy- ou trichlorosilanes), elle est donc susceptible de polymériser. On procède alors à l'étape d'extraction après le greffage de la première fonction en vue de supprimer le maximum de molécules d'eau. En revanche, si la fonction d'ancrage est du type diméthylchlorosilane, alors le greffage peut se faire directement en présence des agents tensioactifs et des quelques molécules d'eau qu'ils contiennent. Une petite partie des organochlorosilanes, qui ont été ajoutés en excès, va dimériser sans incidence puisque le dimère formé n'est pas greffé et sera de toute façon éliminé lors des lavages.

Les silanes que nous avons utilisés possèdent une fonction halogène qui jouera, nous le verrons par la suite, le rôle de site de substitution pour générer un ligand. Dans un premier temps, nous avons travaillé avec des fonctions chloro qui se sont révélées trop peu réactives pour une substitution ultérieure. C'est pourquoi des fonctions bromo et iodo ont également été utilisées. Afin de quantifier les fonctions présentes dans les composés mésostructurés bifonctionnalisés, nous les avons caractérisées par plusieurs méthodes dont les analyses élémentaires, thermogravimétriques et la spectroscopie IR. Les calculs issus des analyses élémentaires ont été menés en considérant les hypothèses suivantes:

- Les analyses élémentaires de l'halogène traduites en pourcentage molaire puis divisées par le pourcentage molaire de silicium, lui même déterminé à partir des analyses thermogravimétriques, donnent le rapport fonction halogénopropyl greffée sur silicium totale : Si_{tot} . L'hypothèse considérée est qu'il n'y a pas d'autre source de chlore, par exemple des ions halogénures retenus dans les pores provenant de la substitution nucléophile de la liaison C-X.
- A ces étapes de synthèse, les molécules de tensioactif ont été extraites. Les analyses élémentaires pour l'azote sont inférieures au minimum de détection (<0,1% en masse). Pour réaliser les calculs des composés bifonctionnels nous avons généralement considéré une absence totale d'agents tensioactifs, ce qui fera l'objet de commentaire.
- Le rapport TMS/ Si_{tot} est obtenu à partir des analyses élémentaires du carbone auquel ont été retiré la quantité de carbone attribuée aux fonctions halogénées ainsi celle provenant éventuellement de traces de tensioactif. Ce calcul par soustraction possède l'inconvénient du cumul des erreurs de la détermination des autres éléments. La méthode de

détermination du rapport TMS/Si (ou plus simplement du taux de recouvrement de la surface dû aux TMS) par spectroscopie infrarouge quantitative est malheureusement incompatible avec l'utilisation d'une deuxième fonction possédant une fonction d'ancrage du type diméthylchlorosilane comme précisé dans la partie 3.2.6. En revanche, elle reste valable lors de l'emploi de fonction d'ancrage type triéthoxysilane ou trichlorosilane.

- La correction s'effectue après détermination du rapport Si_{org}/Si_{tot} qui est égale à la somme des rapports TMS/ Si_{tot} et halogénopropyl/ Si_{tot} afin de ramener ces rapports par rapport à Si_{inorg} . Ce point a également été abordé dans le Chapitre 3 partie 3.2.4.
- Le taux de recouvrement est calculé en admettant que 100% correspond à 0,23 fonction greffée/ Si_{inorg} , soit le taux maximal de groupes TMS greffés sur la silice LUS (cf également la partie 3.2.4).

Les données des recouvrements sont regroupées dans le tableau 4.6 suivant :

Tableau 4. 6 : Taux de recouvrements des diverses fonctions : TMS, halogénopropyl et globaux.

Echantillons	θ TMS (%) par IR	θ TMS (%) par AE	θ halogène greffé (%)	θ global ^a (%)
LUS-07-SP-DI		31	71	102
LUS-14-SP-DI		50	47	97
LUS-64-SP-DI		70	35	105
LUS-81-S2	57	68 ^c		57
LUS-81-S2-Br	57 ^b	103 ^c	25	82 ^b
LUS-98-S3-BrP	79	83 ^c	17	96
LUS-19-SP-I	51	73 ^c	29	80

^a le taux de recouvrement global est calculé en sommant les taux de recouvrement en fonctions halogène et en groupements TMS estimé par IR (sinon par AE)

^b nous avons considéré la valeur de TMS estimée par IR de l'échantillon parent

^c valeur déterminée par analyse élémentaire et surestimée mais non utilisée dans le calcul du taux de recouvrement global

Dans tous les exemples du tableau 4.6, un recouvrement global important souvent proche de 100% montre que les étapes de greffage sont efficaces. Les trois premiers échantillons (LUS-07-SP-DI, LUS-14-SP-DI, LUS-64-SP-DI) contiennent des fonctions chloropropyl-diméthylsilyles (CPDMS) à différents taux, greffé à partir de l'organosilane correspondant en excès (env. 10 équivalents) dans le toluène à reflux pendant 17h. La méthode de

détermination des TMS par spectroscopie IR ne peut pas s'appliquer. Comme dans les parties précédentes, les valeurs en TMS sont probablement un peu surévaluées. Les rapports des fonctions greffées TMS/chlore sont respectivement de 0,43 ; 1,05 et 2,00. La méthode d'isolation de sites est compatible avec une variation des rapports TMS/halogène même si seul le dernier échantillon LUS-64-SP-DI rassemble les meilleures conditions pour l'isolation de sites.

Dans ses travaux, le groupe de Jaroniec ^[6, 7] réalise également le greffage total d'un autre silane le chloropropyltriéthoxysilane (CPTES) dans les mêmes conditions : pas de solvant, grand excès de réactif et reflux à 110°C dans le toluène. Nous avons synthétisé d'autres composés en utilisant ses conditions. Cependant, l'analyse RMN solide ¹³C révèle la présence d'un pic inattendu vers 66 ppm. Ce déplacement chimique correspond à un carbone lié à un atome d'oxygène, provenant très probablement de la substitution nucléophile de la liaison C-Cl par de l'eau résiduelle ou des fonctions silanols de la surface du matériau. Notons que cet inconvénient ne semble pas se produire lors de l'utilisation de silice calcinée dont la quantité d'eau résiduelle est beaucoup plus faible.

En revanche, si la fonction d'ancrage évoquée plus haut est du type diméthylchlorosilane, la fonction halogénopropyl formée reste intacte, même pour des silices non calcinées. L'absence d'hydrolyse peut s'expliquer en imaginant que l'excès d'organosilane sert à consommer l'eau résiduelle par formation de pont Si-O-Si avant que cette eau puisse réagir avec les fonctions halogénopropyl. Nous avons donc privilégié les silanes ayant une fonction d'ancrage du type diméthylchlorosilane.

Rappelons que les fonctions halogénopropyl ont été choisies pour leur réactivité en substitution nucléophile. On peut obtenir avec des polyamines des bras ligands polyaminés greffés, base de nos complexes biomimétiques. Cependant, après plusieurs tentatives, nous nous sommes aperçu qu'il était très difficile de substituer la fonction chloro dans des conditions de synthèse compatible avec le matériau. Le chlore est connu pour ne pas être un bon groupe partant. Nous avons donc décidé d'utiliser d'autres fonctions halogènes plus réactives comme le bromo ou encore l'iodopropyl. Cependant, les molécules équivalentes : bromopropyldiméthylchlorosilane (BPD MCS) et iodopropyldiméthylchlorosilane ne sont pas disponibles commercialement.

Nous avons dans un premier temps décidé de synthétiser le BPD MCS en se basant sur les travaux de Hayashi *et al* [8]. La synthèse se fait en une seule étape qui consiste à la réaction d'hydrosilylation du 3-bromopropène avec le diméthylchlorosilane en présence d'un catalyseur métallique dinucléaire iridié $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (figure 4.10). Le mélange est agité à 40°C pendant 18 heures, avant d'être distillé deux fois sous vide.

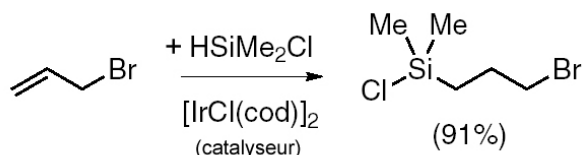


Figure 4. 10 : Réaction de synthèse du BPD MCS

La pureté de la molécule est vérifiée par RMN liquide (figure 4.11) et les quatre pics observés ($\alpha=36,2$; $\beta=26,8$; $\gamma=18,0$ et $\delta=1,6$ ppm) correspondent à la molécule BPD MCS. De plus, le rendement obtenu (90%) est similaire à celui de la littérature.

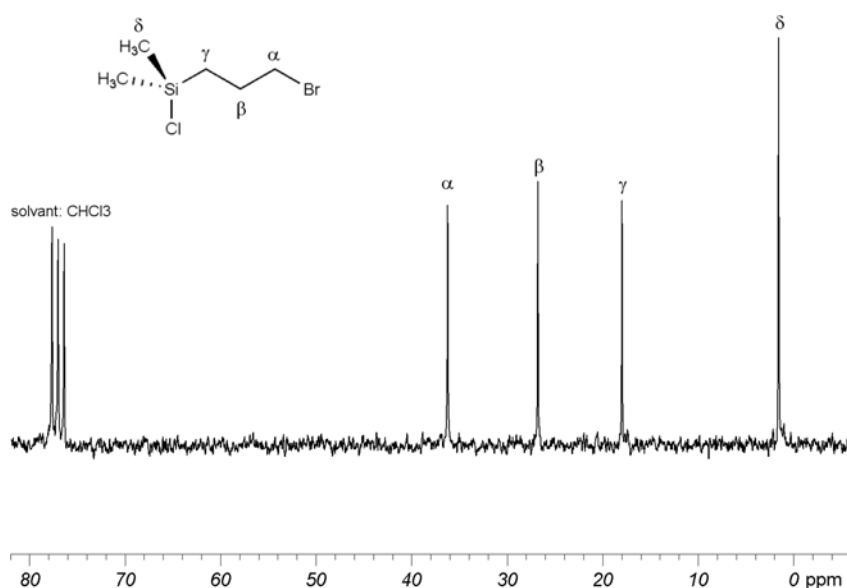


Figure 4. 11 : Spectre ^{13}C RMN de la molécule BPD MCS.

Après activation d'une silice LUS partiellement silylée, le greffage du BPD MCS est réalisé à 110°C à reflux d'un mélange de solvants (toluène 1:1 acétonitrile) pendant 18 heures. Nous avons obtenu l'échantillon noté LUS-81-S2-Br. La méthode de détermination des TMS par spectroscopie IR n'étant pas disponible pour ce type de fonction greffée, nous nous référons aux analyses de l'échantillon à l'étape précédente de synthèse. Il possédait un recouvrement en TMS estimé à 57% par IR et 68% par AE incompatible avec la valeur de 103% déterminée

par AE pour la LUS-81-S2-Br. Le rapport TMS/bromo est de 2,3 est dû à une silylation partielle conséquente délibérée afin de diluer plus encore les sites précurseurs. L'absence de pic à 66 ppm en RMN solide ^{13}C CP-MAS, confirme l'idée que l'hydrolyse ne se produit pas lorsqu'on utilise une fonction d'ancrage du type diméthylchlorosilane, même si le brome est un meilleur groupe partant que le chlore.

Il est à noter que la dilution des chaînes bromopropyl parmi les groupements TMS permet d'atteindre, lors du deuxième greffage, un recouvrement global maximal. En effet, le greffage de BPDMS sur une silice LUS brute de synthèse (en absence de fonctions TMS), suivant les mêmes conditions opératoires (~ 10 équivalents dans le toluène 17h à reflux) proches de celles de Jaroniec *et al*^[7], aboutit à un taux de recouvrement global de seulement 55% alors qu'un recouvrement global de 100% est atteint avec le CPDMS. Le rendement du greffage du bras bromopropyl est alors inférieur de 34% à celui de la chaîne chloropropyl. Cela peut s'expliquer en partie par une plus grande gêne stérique due à la taille de l'atome d'halogène en présence des molécules de tensioactif. Le rayon atomique du Br est égal à 115 pm alors que le rayon atomique du Cl est de 100 pm. On peut aussi remarquer que dans les deux cas, les agents tensioactifs sont totalement déplacés.

Nous discuterons dans la suite de ce chapitre de certaines difficultés rencontrées dans l'étape de dérivatisation de la fonction précurseur du site catalytique. En effet, nous avons observé un dégreffage des fonctions survenant lors du couplage par substitution nucléophile du dérivé halogéné par une amine du ligand. Ce dégreffage est d'autant plus facilité que jusqu'à présent, toutes les fonctions possédaient une fonction d'ancrage du type diméthylchlorosilane, liée à la surface par une unique liaison covalente. Ces difficultés nous ont contraint à utiliser par la suite des fonctions de greffage multipodes. En effet, nous espérons diminuer le dégreffage des fonctions en utilisant des ancrages de type dipodes ou tripodes.

C'est dans cette optique que nous avons synthétisé le composé LUS-19-SP-I grâce au greffage de l'iodopropyltriméthoxysilane (IPTMS) disponible commercialement. Cependant, lors de l'utilisation de silice LUS non calciné, nous avons déjà observé que le greffage de fonctions halogénées possédant une fonction d'ancrage de type trialkoxysilane induit une hydrolyse de la fonction halogène. Nous avons alors décidé d'utiliser un troisième type de fonction d'ancrage : trichlorosilane, qui possède également trois liaisons réactives type chlorosilane, capable lui aussi de former des dipodes ou de tripodes à la surface. Nous avons greffé le bromopropyltrichlorosilane (BPTCS) qui est disponible commercialement

aboutissant au composé LUS-98-S3-BrP. Les recouvrements des fonctions de ces deux composés sont donnés dans le tableau précédent 4.6. Comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.6, la présence de ces fonctions ne gêne pas la détermination des fonctions TMS par spectroscopie IR. Les recouvrements globaux sont de 96 et 80% respectivement pour la LUS-19-SP-I et LUS-98-S3-BrP, indiquant que le greffage est efficace. Le meilleur taux de greffage dans le cas du BPTCS peut être expliqué par d'une part la meilleure réactivité de la fonction d'ancrage trichlorosilane par rapport à celle du triéthoxysilane et d'autre part une meilleure diffusion des premières molécules due à la plus faible taille de la chaîne bromopropyl sur la chaîne iodopropyl. Les rapports TMS/halogène des échantillons contenant le brome et l'iode sont respectivement de 4,65 et 1,76. Nous pouvons remarquer que pour l'échantillon LUS-98-S3-BrP, le recouvrement en TMS (79%) est très proche de celui qui était visé (83%) au départ de la synthèse.

Rappelons cependant que les fonctions de greffage tripodes présentent des risques de polymérisation difficilement contrôlable. Pour minimiser ce problème, nous avons recherché à diminuer la quantité de molécules d'eau résiduelles. Or, le tensioactif augmente la rétention d'eau dans les pores. Nous avons donc décidé d'extraire le tensioactif avant le greffage.

Ces deux fonctions d'ancrage tripodaux possèdent un avantage supplémentaire. En effet, en spectroscopie RMN ^{29}Si , ces espèces greffées sont de type T qui *a priori* peuvent être différenciées des groupes TMS qui sont espèces M qui ont un déplacement chimique différent. Dans la figure 4.12 à gauche est présenté le spectre RMN ^{29}Si MAS de la silice LUS-98-S3-BrP. Curieusement la sensibilité du spectre ne permet pas de bien apercevoir les espèces T sortant classiquement vers -40 ppm ni les espèces M à 14 ppm. L'intégration des signaux donne un rapport M/Q soit TMS/Si_{inorg} égale à 0,07 ce qui représente 30% de recouvrement tandis que la spectroscopie IR donne un recouvrement en TMS de 79% qui semble plus proche de la réalité. Cette différence provient de la technique de polarisation croisée (CP) qui rend la RMN non quantitative. On peut toutefois noter que le pic correspondant au Q₃ (vers -100 ppm) est très faible. Or, cette technique CP de la RMN intensifie artificiellement les signaux des espèces Q₃ par rapport aux Q₄, ce qui serait cohérent avec une surface pratiquement entièrement recouverte de fonctions greffées.

Le spectre RMN ^{13}C se caractérise par 6 pics (figure 4.12 à droite). Le pic à -2 ppm est attribué aux fonctions TMS, les deux faibles pics à 16 et 58 ppm sont dus à des groupements éthoxy et enfin les pics à 9 ; 25 et 33 ppm sont caractéristiques de la chaîne carbonée

bromopropyl. On note qu'il n'a aucun pic vers 66 ppm, ce qui montre qu'il n'y a pas hydrolyse de la fonction bromopropyl comme il avait été observé précédemment avec une fonction d'ancrage de type triéthoxy.

L'inconvénient majeur de ce type de fonction d'ancrage est le risque de former des oligomères par réaction de plusieurs BPTCS ensemble. Ces oligomères ne peuvent pas être distingués des monomères et donc il existe un risque de greffage supérieur à une monocouche, ce qui diminuerait la porosité des canaux du matériau et pourrait limiter la diffusion au sein des pores. Cependant, on peut penser que le principe de *pochoir moléculaire* laissant un emplacement bien défini et restreint au milieu de fonctions doit en toute logique inhiber l'oligomérisation de ces fonctions à la surface de la silice.

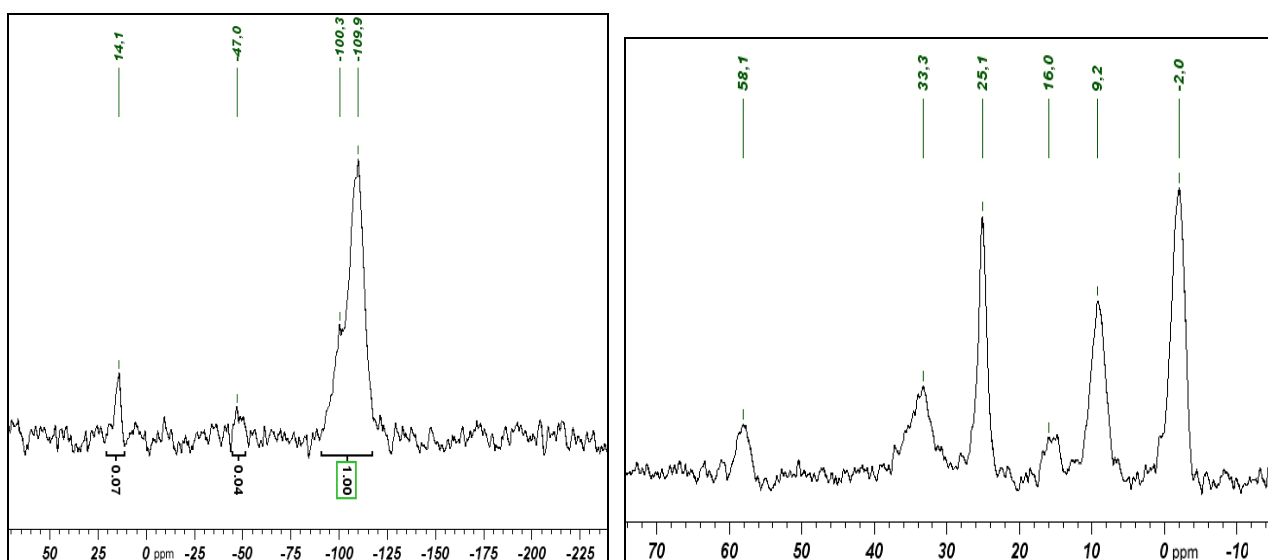


Figure 4. 12 : Spectre ^{29}Si RMN MAS (à gauche) et ^{13}C RMN CP-MAS (à droite) du composé LUS-98-S3-BrP

4.1.3.2 Stratégie de greffage inverse

4.1.3.2.1 Ordre d'incorporation des deux fonctions

Nous avons schématisé le principe du cache moléculaire décrit dans la partie 4.1.1 dans la figure 4.13. En partant d'une silice LUS brute de synthèse, qui contient encore les agents tensioactifs, nous venons de voir qu'il était possible de greffer une première fonction A (TMS) tout en définissant des sites isolés grâce au tensioactif, puis dans un deuxième temps

de greffer une fonction B (halogénopropyl) dans les sites isolés en déplaçant les molécules tensioactives qui servaient de cache moléculaire dans l'étape précédente.

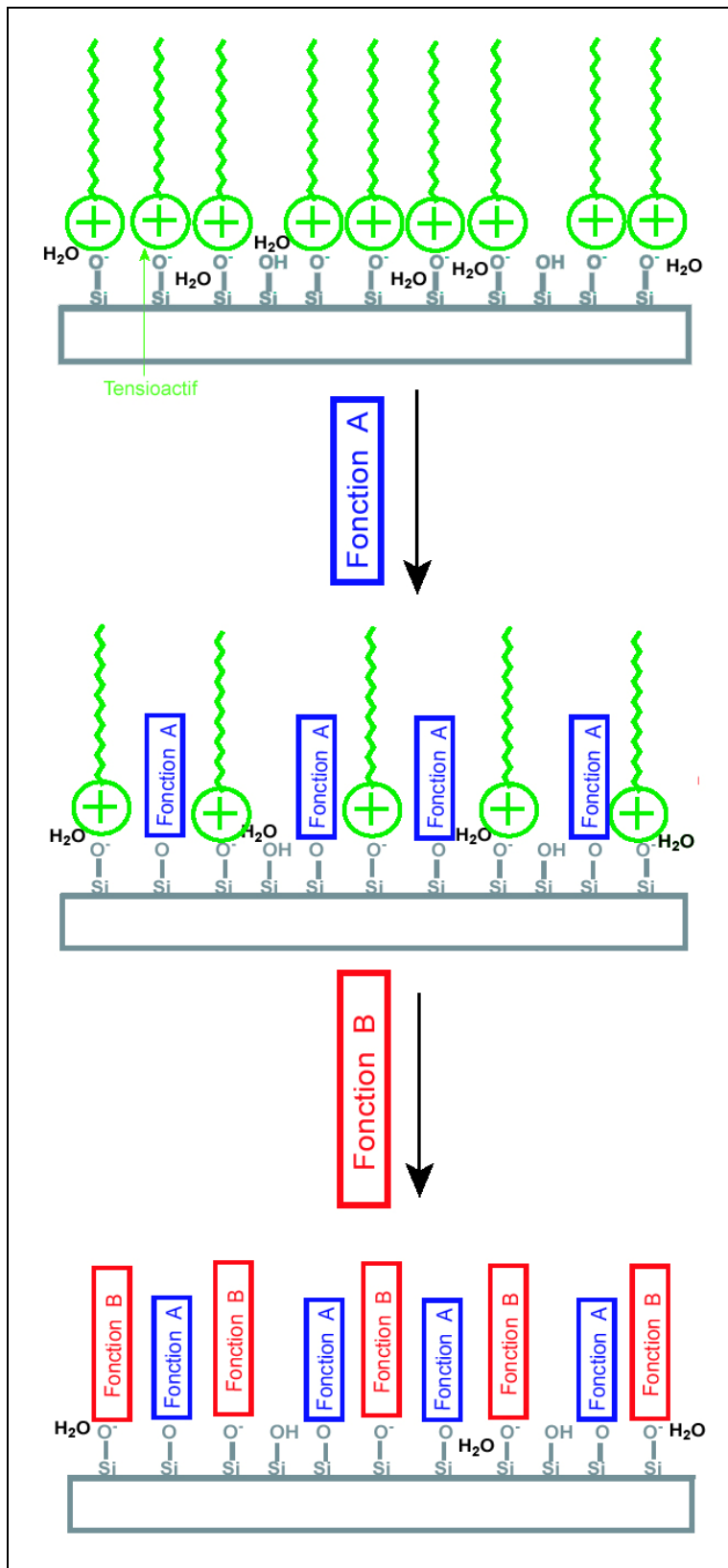


Figure 4. 13 : Schéma du principe du cache moléculaire

Il se pose alors la question de l'ordre d'incorporation. En effet, il est possible, *a priori*, de greffer d'abord la fonction B puis ensuite la fonction A. Nous avons également étudié cette deuxième possibilité afin de discerner les effets de l'ordre d'incorporation.

Dans un premier temps, nous avons cherché les conditions réactionnelles nécessaires à un greffage partiel de chloropropyldiméthylchlorosilane (CPDMCS). Puis nous avons réalisé un matériau bifonctionnalisé par cette deuxième approche afin de le comparer au composé créé par la méthode d'isolation de sites explicitée précédemment. Les deux silices mésostructurées contiennent les mêmes fonctions mais greffées dans un ordre différent.

4.1.3.2.2 Greffage partiel de CPDMCS.

Nous avons vu dans la revue de littérature que le groupe de Jaroniec greffe des fonctions 3-chloropropyldiméthylchlorosilane (CPDMCS) sur une silice MCM-41 brute de synthèse en déplaçant presque tout le tensioactif [6, 7]. Les conditions opératoires utilisées sont dures puisque la réaction de greffage se fait à reflux dans le silane pur sans solvant donc en très grand excès.

Dans un premier temps, nous avons appliqué ces conditions opératoires (condition 1 : échantillon LUS-04-DI) pour un greffage de CPDMCS dans une silice LUS brute de synthèse. Puis nous avons modifié un par un certains paramètres : T°, temps de réaction et solvant. Les conditions expérimentales sont données en détails dans le tableau 4.7 suivant.

Tableau 4. 7 : Paramètres des synthèses lors du greffage de CPDMCS sur LUS brute de synthèse

Conditions	Echantillons	Temps (h)	Température (°C)	Solvant
1	LUS-04-DI	18 ^a	110	---
2	LUS-05-DI	2	110	---
3	LUS-02-DI	18	110	Toluène
4	LUS-03-DI	18	60	Toluène

Nous avons décidé de diminuer le temps de réaction à 2 heures (condition 2 : échantillon LUS-05-DI). Puis nous avons diminué fortement la quantité de réactifs et utilisé un solvant sec : le toluène (condition 3 : LUS-02-DI). Enfin nous avons testé une diminution de la température à 60°C tout en gardant les mêmes proportions des réactifs et le même temps de réaction que précédemment (condition 4 : LUS-03-DI). Ces solides sont caractérisés par analyses élémentaires ainsi que par RMN du solide ¹³C et ²⁹Si. La figure 4.14 suivante expose

une comparaison des spectres RMN ^{13}C CP-MAS des différents matériaux obtenus. Les pics à 46,5 ; 26,6 ; 15,3 et -0,3ppm (en rouge) correspondent aux carbones respectivement α , β , γ et δ du CPDMCS. Les autres carbones notés en noir correspondent aux agents tensioactifs qui sont des ions hexadécyltriméthylammonium. Lorsque le greffage est réalisé 18h dans le CPDMCS pur à reflux (condition 1), nous retrouvons les résultats de la publication de Jaroniec et Antoshuk, à savoir que le tensioactif est totalement déplacé et seul les pics du CPDMCS sont présents en RMN du carbone^[7]. On observe que les matériaux LUS-03-DI et LUS-05-DI obtenus en diminuant respectivement le temps de réaction d'une part et la température et la concentration d'autre part (conditions 2 et 4), possèdent un taux de greffage qui semble très bas en comparaison du solide de référence LUS-04-DI. En effet, les pics correspondant à la fonction CPDMCS sont faibles face à ceux du tensioactif, ce qui traduit le faible déplacement des agents tensioactifs lors le greffage des fonctions CPDMCS. En revanche, le composé obtenu suivant les conditions 3 (LUS-02-DI) contient à la fois des agents tensioactifs ainsi qu'un important taux de greffage du CPDMCS. Ce composé semble être le bon candidat à l'élaboration du matériau bifonctionnalisé par l'approche de greffage inverse.

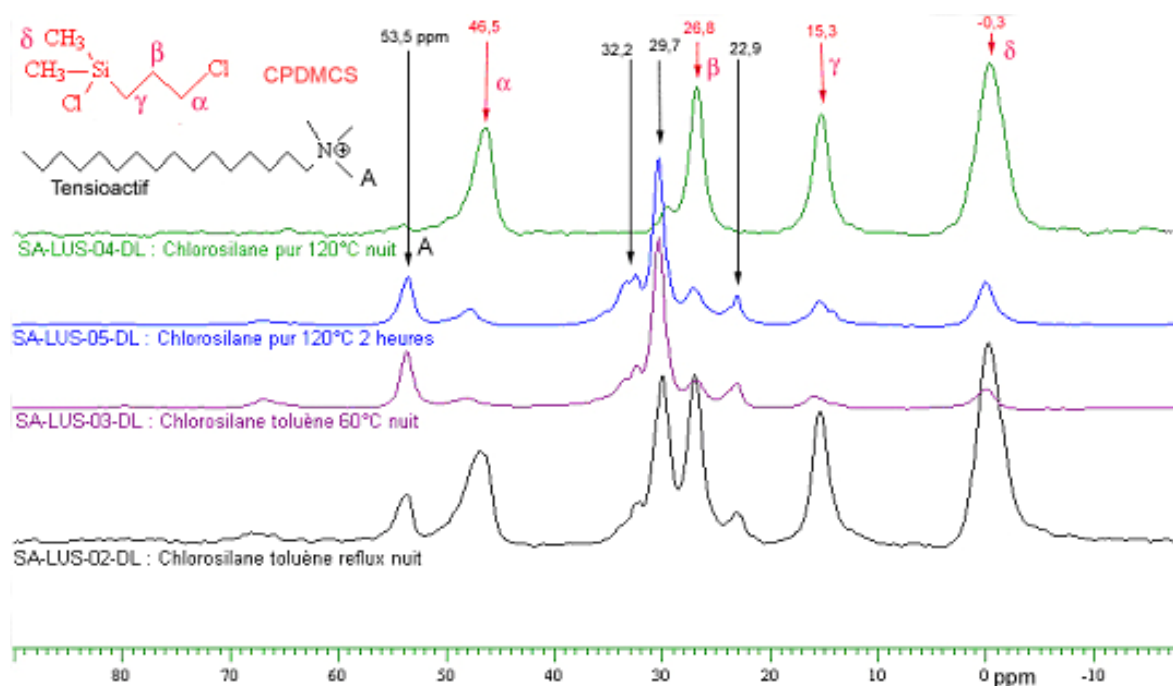


Figure 4. 14 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C solide (en ppm) des réactions de greffage de CPDMCS sur une LUS-B

Pour avoir une idée plus quantitative du phénomène, nous avons résumé les résultats des analyses dans le tableau 4.8. En absence de fonction TMS comme c'est le cas dans cette série, les calculs sont plutôt simples puisqu'il n'y a qu'une seule source de Si_{org} que sont les fonctions CPDMCS greffées.

Tableau 4. 8 : Résultats des réactions de greffage de CPDMCS sur une LUS-B.

Condi- tions	Echantillons	N (Tensioactif) (AE)		Cl (AE)		fonction greffée (RMN ²⁹ Si)			θ global (%)*
		mmol.g ⁻¹	θ (%)	mmol.g ⁻¹	Cl/Si _{inorg}	mmol.g ⁻¹	Si _{org} /Si _{inorg}	θ (%)	
1	LUS-04-DI	~0	0	2,38	0,23	2,38	0,23	100	100
2	LUS-05-DI	1,01	42	2,49	0,24	1,04	0,15	65	107
3	LUS-02-DI	0,29	12	2,58	0,25	1,73	0,19	83	95
4	LUS-03-DI	1,00	42	1,81	0,17	0,51	0,06	26	68

*calculé par somme des recouvrements de tensioactif obtenu par AE et recouvrement en fonctions greffées déterminé par RMN ²⁹Si.

Notons d'abord que dans les conditions 1 (CPDMCS pur à 110°C pendant 18h), l'échantillon LUS-04-DI possède une quantité de chloropropyl de 0,23 Cl/Si_{org}, soit le maximum de recouvrement en fonctions de type chlorosilane. Les données tirées de la RMN du ²⁹Si et des analyses chimiques concordent. Pour les autres échantillons ce n'est pas le cas. Dans les conditions 2,3 et 4, les échantillons présentent un taux de fonctions chloropropyl greffées inférieur de 38, 24 et 65% respectivement à ce qu'indique les AE. La raison de cette différence pourrait venir de la surestimation du greffage à cause de la présence de silanes non greffés contenant des atomes de Cl dans les pores du matériau. Il peut s'agir également de molécules HCl libérées lors du greffage des fonctions CPDMCS (Equation 4.3) ou de la présence de molécules dichloropropyltétraméthylsiloxane (DCPTMDSO) (figure 4.15) issues de la dimérisation de deux molécules CPDMCS suivant l'équation 4.3.

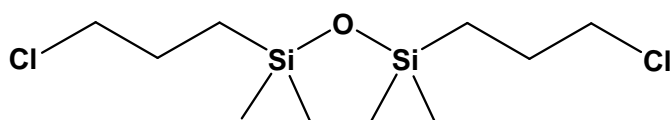
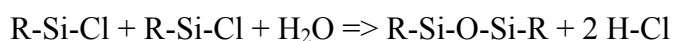


Figure 4. 15 : Dichloropropyltétraméthylsiloxane



Equation 4. 3

Les atomes de chlore présents dans ces molécules interviennent dans les résultats des analyses élémentaires mais comme ces molécules ne sont pas greffées, elles ne sont pas comptabilisées en spectroscopie RMN solide du ^{29}Si . Ce point a également été discuté dans l'article publié en 2005 ^[9] et inséré en annexe.

Dans les conditions 1 on observe par RMN un rapport $\text{Si}_{\text{org}}/\text{Si}_{\text{inorg}}$ de 0,23 ce qui représente le recouvrement maximal de fonctions à la surface d'une silice LUS. Avec les conditions 2 (CPDMCS à 110°C pure pendant 2h) et 3 (CPDMCS dans le toluène 18h à reflux 110°C), les composés LUS-05-DI et LUS02-DI obtenus possèdent aussi un recouvrement global voisin de 100%. Par contre, il s'agit de greffage partiel des fonctions CPDMCS dont le recouvrement est estimé à respectivement 65 et 83%. Avec les conditions 4, le composé LUS-03-DI obtenu à un recouvrement global plus faible (68%). Ceci peut s'expliquer par la faible température de réaction qui est juste suffisante pour le greffage des CPDMCS. La présence d'acide HCl issu de la dimérisation des fonctions peut être à l'origine de l'important retrait en tensioactif qui est supérieur à la quantité de fonctions greffées.

Dans la suite de la comparaison des deux méthodes, nous avons sélectionné l'échantillon LUS-02-DI issu des conditions 3 car il présentait un greffage partielle de CPDMCS et moins d'impureté dans les pores que l'autre échantillon partiellement greffé LUS-05-DI.

De plus, les solides LUS-03-DI et LUS-05-DI peuvent être considérés comme des états intermédiaires d'avancement de la réaction de greffage dans le cas où une partie des fonctions CPDMCS n'ont pas encore pu réagir soit parce que le temps de réaction est trop court soit parce que la température de réaction est trop basse (contrôle cinétique ou diffusionnel). D'alors, il est possible de représenter un schéma de l'évolution de l'état de la surface durant le greffage de la fonction CPDMCS sur une silice LUS brute de synthèse (figure 4.16). En haut de la figure, est schématisée une silice LUS brute de synthèse avec ses agents tensioactifs représentés par une longue chaîne carbonée et par une tête cationique en interaction avec les groupes silanolates de la surface. Au milieu de cette figure, est représentée l'état intermédiaire du matériau lors du greffage. Il correspond aux LUS-03-DI et LUS-05-DI. Enfin, en bas de la figure, est dessinée le matériau, une fois les fonctions CPDMCS complètement greffées et les agents tensioactifs totalement déplacés. Cela correspond au matériau LUS-04-DI.

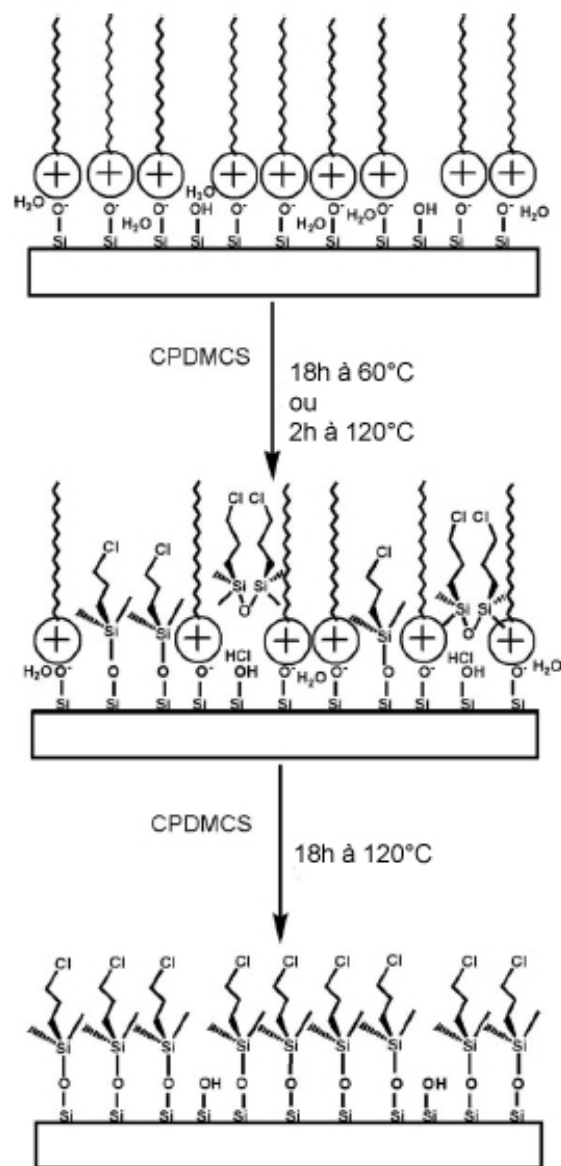


Figure 4. 16 : Schéma de l'évolution de la surface durant le greffage du CPDMCS ^[9].

La rétention de molécules CPDMCS (ou ses dimères) non greffées dans les pores du matériau contenant le tensioactif laisse entendre que le tensioactif à l'intérieur du pore joue un rôle de solvant, et qu'il rentre en compétition avec le toluène utilisé comme solvant. C'est un inconvénient pour la détermination du taux de greffage à partir des analyses élémentaires. A la lumière de ces résultats, nous avons compris que la difficulté de solubilisation du tensioactif dans le toluène était une des raisons du greffage partiel. Nous avons synthétisé un autre composé en modifiant le solvant. Nous avons choisi un mélange équimolaire toluène-acétonitrile globalement plus polaire que le toluène seul, dans lequel le tensioactif est bien plus soluble à reflux (~ 110°C). Le résultat est équivalent à celui de la réaction réalisée

dans les conditions de Jaroniec ^[7] (conditions 1) bien que la quantité de silane utilisée soit cinq fois moindre.

4.1.3.3 Comparaison des deux sens de greffage.

4.1.3.3.1 Approche n°1 : CPDMCS puis TMS

La première étape pour la bifonctionnalisation réside dans la synthèse d'un matériau partiellement greffé avec une première fonction et qui garde autant que possible les molécules de tensioactifs. Dans cette approche n°1, le premier greffage est réalisé avec le CPDMCS. Nous avons choisi des conditions de synthèse telles que le déplacement du tensioactif ne soit pas total. Nous avons ainsi obtenu le composé LUS-02-DI. Ce composé a ensuite subi une réaction de *capping* qui correspond à une réaction de greffage total par un mélange équimolaire d'agent triméthylsilylant TMCS et HMDSO. Cette réaction a déjà été citée dans la partie 4.2.1.1 lorsque l'on cherchait à obtenir une surface recouverte par le maximum de fonctions TMS. Cette réaction de *capping* déplace complètement le tensioactif restant tout en greffant des groupes TMS. On obtient un solide noté LUS-02-DI-C. La figure 4.17 suivante montre les spectres RMN ¹³C solide des deux composés avant et après l'étape de *capping*.

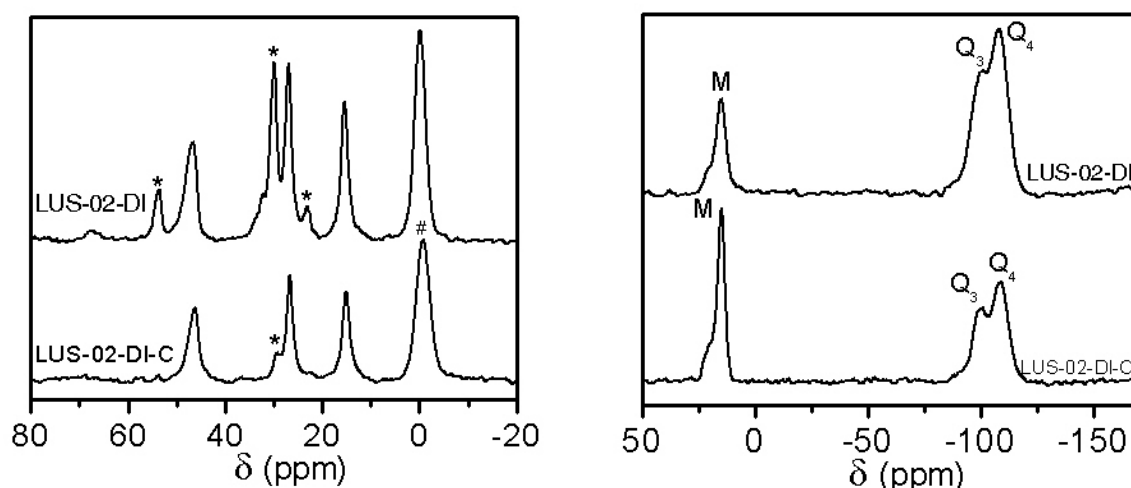


Figure 4. 17 : Spectres ¹³C RMN (à gauche) et ²⁹Si RMN solide CP-MAS (à droite) d'une LUS greffée par le CPDMCS, en haut avant la réaction de *capping*, en bas, après la réaction de *capping*. (Les * correspondent à des résonances associées au tensioactifs, le # à un mélange des résonances des carbones voisins du silicium dans le TMS et CPDMS)

On remarque que pour l'échantillon LUS-02-DI, des molécules de tensioactifs sont encore présentes (figure 4.17 à gauche, pics étoilés), ce qui se traduit notamment par un grand pic à 30 ppm. Celui-ci disparaît pratiquement dans le spectre du composé après *capping*. Le tensioactif est donc très majoritairement retiré, il a été déplacé par le greffage de TMS visible par une augmentation du pic vers 0 ppm (#) correspondant aux groupements méthyles des TMS. En comparant les spectres RMN ^{29}Si des deux composés LUS-02-DI et LUS-02-DI-C (figure 4.17 à droite), il apparaît une grande augmentation du pic dû aux espèces M vers 20 ppm alors que le pic des espèces Q₃ (vers -100 ppm) reste à peu près constant ce qui est surprenant. Rappelons toutefois que la technique de polarisation croisée utilisée n'est pas quantitative. L'aspect quantitatif est traité ici uniquement à partir des analyses élémentaires rassemblées dans le tableau 4.9. Les rapports molaires sont corrigés en utilisant les mêmes hypothèses que celles de la partie 4.1.3.1.2. Le greffage de la première fonction est bien partiel puisque seul 83% de la surface est recouverte. Il reste environ 1/8 des agents tensioactif après la première étape. Ceux-ci sont totalement déplacés lors de la deuxième étape de greffage où l'on greffe des fonctions TMS sans retirer de fonctions CPDMCS. Le solide bifonctionnel est complètement recouvert de fonctions avec 20% de TMS et 82% de CPDMCS.

Tableau 4. 9 : Résultats obtenus à partir des analyses élémentaires

Echantillons	tensioactif/Si _{inorg}	TMS/Si _{inorg}	θ TMS (%)	Cl/Si _{inorg}	θ CPDMS (%)	θ global* (%)
LUS-02-B	0,17	0	0	0	0	0
LUS-02-DI	0,02	0	0	0,19	83	83
LUS-02-DI-C	~0	0,05	20	0,19	82	102

*calculé par somme des taux de recouvrement des espèces greffées déterminés par AE, le tensioactif y est exclu.

4.1.3.3.2 Approche n°2 : TMS puis CPDMCS

Cette approche n°2 est l'inverse de la première et a déjà été rencontrée dans la partie 4.1.3.1.2. La première fonction greffée est le TMS en appliquant la méthode d'isolation de sites : réaction avec le HMDSA dans le toluène à reflux. Nous avons obtenu un solide noté LUS-07-SP. Sans extraction des molécules de tensioactif, la seconde fonction, le CPDMCS, est greffée dans les conditions de synthèse pour un greffage optimal déterminées dans la partie précédente. Après activation du solide à 130°C pendant 3 heures, la réaction est effectuée dans un mélange de solvant équimolaire toluène : acétonitrile à reflux (~100°C) pendant 18heures et donne un solide noté LUS-07-SP-DI. Le solvant utilisé plus polaire

permet de retirer efficacement le tensioactif lors du greffage du CPDMCS. Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS (figure 4.18 à gauche) est cohérent avec le déplacement total du tensioactif lors de cette deuxième étape de greffage du CPDMCS. Les spectres RMN ^{29}Si (figure 4.18 à droite) permettent de vérifier si la fonction a été greffée. En effet, la diminution du signal des espèces Q_3 conjointement à l'augmentation du signal correspondant aux espèces M a été observée. Pour ce nouveau solide bifonctionnalisé, les résultats des calculs établis à partir des analyses élémentaires sont donnés dans le tableau 4.10.

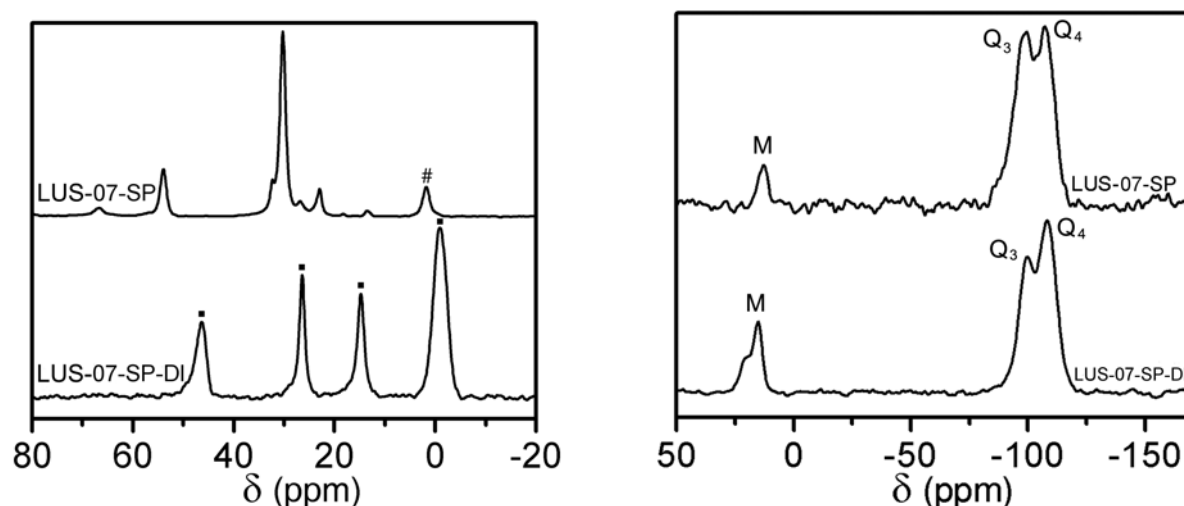


Figure 4. 18 : Spectres ^{13}C RMN solide CP-MAS à gauche et ^{29}Si RMN solide CP-MAS à droite des composés LUS-07-SP (en haut : toutes les résonances appartiennent au tensioactif sauf le pic (#) à 1,8ppm qui est dû au groupes TMS) et LUS-07-SP-DI (en bas : tous les pics (■) correspondent au CPDMCS et celui vers -1ppm contient en plus les groupes TMS)

Tableau 4. 10 : Résultats obtenus à partir des analyses élémentaires

Echantillons	Tensioactif/ Si_{inorg}	TMS/ Si_{inorg}	θ TMS (%)	Cl/ Si_{inorg}	θ CPDMCS (%)	θ global ^a (%)
LUS-B	0,17	0	0	0	0	0
LUS-07-SP	0,12	0,09	40	0	0	40
LUS-07-SP-DI	~0	0,07	30	0,16	71	101

^a taux de recouvrement global est calculé en sommant les taux de recouvrements des fonctions greffées, le tensioactif y est exclu.

Dans cette approche n°2, le solide bifonctionnel obtenu est également totalement recouvert de fonctions greffées. Les proportions TMS/CPMDCS sont légèrement différentes puisqu'on obtient un rapport 20/80 dans l'approche n°1 et 30/70 dans l'approche n°2. Ces valeurs sont

cependant trop faibles pour espérer une isolation de site. Néanmoins, il faut souligner qu'il s'agit d'une étude de la méthode, les proportions pouvant être modifiées suivant les conditions expérimentales employées. Le greffage partiel des groupes TMS semble efficace puisque après la première étape réactionnelle, 40% de la surface du matériau est recouverte de fonctions TMS alors que seulement 26% des agents tensioactif ont été retirés. Lors de la deuxième étape réactionnel on observe bien un recouvrement total de la surface par les fonctions CPDMCS. Cependant, il faut noter qu'une partie non négligeable (-25%) des fonctions TMS ont été dégreffées durant la réaction avec cette deuxième fonction.

4.1.3.3.3 Bilan et choix de la meilleure approche.

Nous venons d'étudier l'ordre de greffage des deux fonctions TMS et CPDMS. En ce qui concerne le greffage de deux fonctions, les bilans sont comparables quant aux taux de recouvrement global obtenus. Les rapports TMS/CPDMCS dans ces deux approches sont légèrement différents mais ils peuvent sûrement être modifiés par un meilleur contrôle lors de la première étape de greffage. Cependant, lorsque le CPDMCS est greffé en premier, HCl est libéré ce qui déplace partiellement les agents tensioactifs. L'acide ainsi libéré rend très difficile le contrôle précis du nombre de fonctions à greffer. De plus, beaucoup de molécules de tensioactif sont retirées, ce qui ne permet plus d'utiliser le concept de « pochoir moléculaire » défini dans la partie 4.1.1. Dans ce cas, la distribution des espèces CPDMCS greffées n'est contrôlée que par la diffusion le long des pores du matériau et il est très probable que la densité de fonctions CPDMCS greffées est plus importante à l'entrée des canaux. Donc le greffage du second type de fonctions TMS n'est possible qu'aux endroits où les groupes CPDMCS n'ont pas été greffés.

En revanche, lorsque les fonctions TMS sont greffées en premier, les agents tensioactifs sont bien retenus dans les pores, et l'interaction électrostatique de leur tête chargée devrait permettre une distribution plus homogène. Les groupes TMS sont donc mieux dispersés à la surface lors de la première réaction de greffage. Lors du second greffage, les groupes CPDMCS recouvrent totalement la surface qui était disponible comme le montre la diminution du pic Q_3 en RMN solide ^{29}Si (figure 4.18). Ce greffage est réalisé en conservant 75% des fonctions TMS préalablement greffées. Puisque la majeure partie des groupes TMS est maintenue lors du second greffage, il est probable que les CPDMCS soient greffés aux endroits qui étaient occupés auparavant par l'agent tensioactif. Cet effet pochoir devrait être

une garantie de la distribution homogène des fonctions CPDMS parmi les fonctions TMS au niveau moléculaire, ce que nous essaierons de montrer ultérieurement.

4.1.3.4. Autre tentative de greffage partiel de CPDMCS

Au regard des résultats précédents, l'utilisation de fonctions type disilazane est essentielle dans la méthode d'isolation de sites car elle permet un greffage sans retrait du tensioactif. Jusqu'à présent nous avons utilisé l'hexaméthylidisilazane disponible commercialement et qui donne des fonctions greffées TMS. Les fonctions TMS permettent de jouer sur l'hydrophobicité de la surface mais ne contiennent pas de fonctions précurseur de sites catalytiques. Il serait très intéressant de disposer d'une molécule nous permettant de greffer partiellement une première fonction précurseur puis de greffer une deuxième sorte de fonction précurseur afin d'obtenir un matériau bifonctionnalisé dont les deux fonctions pourraient être utiles pour créer des catalyseurs.

Sur le modèle du hexaméthylidisilazane, nous avons synthétisé le DCPTMDSA (dichloropropyltétraméthylidisilazane) (figure 4.19) qui devrait permettre le greffage de groupements chloropropyltriméthylsilyl (CPDMS). Cette molécule est obtenue par réaction hétérogène entre le chloropropyltriméthylchlorosilane et l'ammoniac gazeux. La molécule, solubilisée dans le toluène, est ajoutée à une silice LUS brute de synthèse, le greffage est effectué pendant 17h à reflux 110°C.

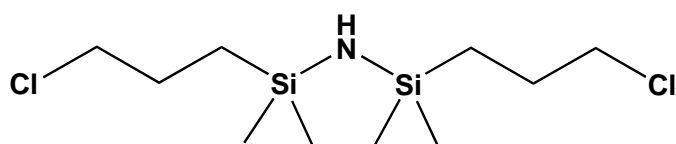


Figure 4. 19 : Dichloropropyltétraméthylidisilazane (DCPTMDSA)

La pureté de la molécule synthétisée a été vérifiée par RMN liquide du proton. Le greffage de cette molécule s'est effectué dans les mêmes conditions établies dans la méthode d'isolation de sites. Pour comparer ce principe avec ceux définis précédemment, la deuxième fonction greffée sera le TMS par réaction de *capping*, mais a priori le choix de la deuxième fonction à greffer est vaste. Les recouvrements déterminés à partir des analyses élémentaires et calculés suivant les mêmes hypothèses que précédemment sont donnés dans le tableau 4.11 suivant.

Tableau 4. 11: Recouvrements calculés à partir des analyses élémentaires

Echantillons	θ tensioactif (%)	θ chloropropyl (%)	θ TMS (%)	θ global (%)*
LUS-65-DIP	4	54	0	58
LUS-65-DIP-C	7	51	38	96

* le recouvrement global est la somme des trois recouvrements

Après le deuxième greffage, un recouvrement de fonction greffée proche de 90% est atteint. Il paraît étonnant que le recouvrement en tensioactif augmente alors qu'il n'y a eu aucune source d'azote présente lors de l'étape de *capping*. Ceci me laisse penser à une erreur sur la valeur des analyses élémentaires. Le spectre RMN ^{13}C du composé LUS-65-DIP est présenté en figure 4.20, les pics à 13, 25 et 44 ppm correspondent aux résonances des carbones de la chaîne chloropropyl (respectivement en α , β et γ du silicium). Le pic à -3 ppm correspond à la résonance des carbones des groupes méthyl portés par le silicium dans le CPMDS. On note le très faible pic à 27,5 ppm correspondant aux carbones des molécules de tensioactifs, ce qui est cohérent avec le recouvrement de seulement 4,3% déterminé par analyses élémentaires. Ce retrait massif de tensioactif est négatif car les molécules tensioactives jouent le rôle de cache (ou de pochoir) moléculaire ce qui est la clé de la méthode d'isolation de sites. Sans le tensioactif, il est difficile de se prononcer sur l'homogénéité à longue distance le long des canaux. De plus, nous pouvons observer un très faible pic vers 62 ppm qui correspond certainement à un carbone lié à un oxygène, caractérisant l'hydrolyse de la liaison C-Cl.

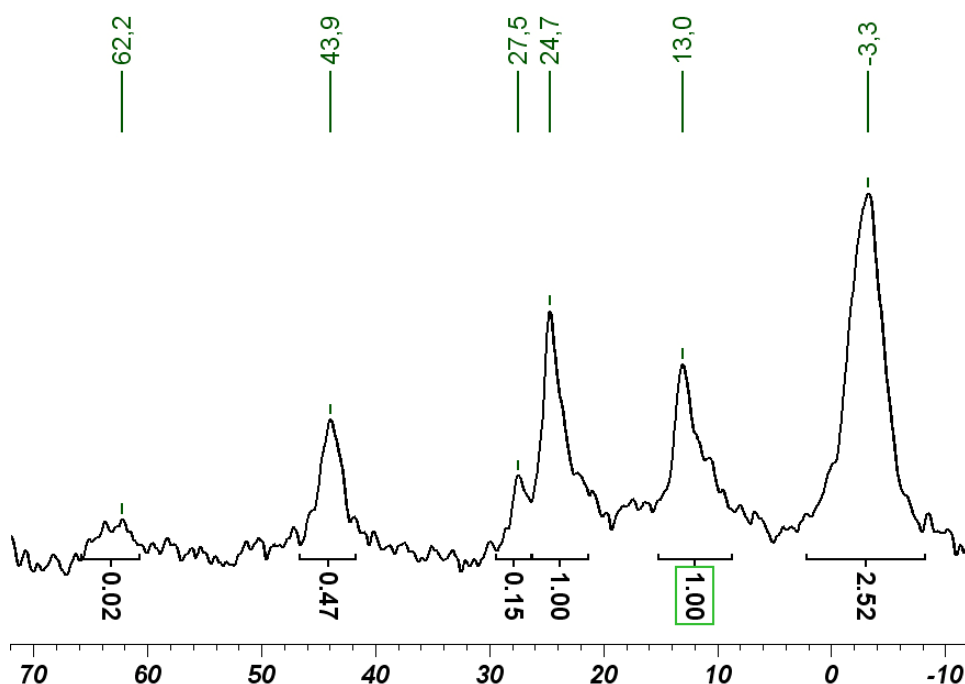


Figure 4. 20 : ^{13}C solide RMN de LUS-65-DIP (en ppm)

A la vue des problèmes rencontrés, cette deuxième méthode d'isolation de sites a été mise de côté au profit du développement de la première approche. Tout de fois, il serait intéressant qu'elle fasse l'objet de recherches supplémentaires.

4.1.3.5. Matériaux optimisés

Nous avons rencontré certaines difficultés lors des synthèses précédentes, notamment le dégreffage des groupes TMS dû à l'extraction acide du tensioactif et qui a lieu aussi lors du greffage d'un deuxième bras contenant une fonction amine. Nous avons synthétisé de nouveaux matériaux à partir de la LUS-98-B en utilisant des conditions beaucoup plus douces lors de l'extraction totale du tensioactif après silylation partielle : 1,1 équivalent d'acide à 0 C pendant 20 min. La deuxième fonction greffée est l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). L'homogénéité du greffage dans le solide obtenu (LUS-98-S3-AP) sera testée par dans la partie 4.3 qui met en œuvre des complexes d'euporium comme sonde moléculaire.

Nous avons également greffé le bromopropyltrichlorosilane (BPTCS) sur ce matériau plus abouti (LUS-98-S3). Le produit ainsi obtenu (LUS-98-S3-BrP) a déjà été étudié dans les parties précédentes. Les taux de recouvrements calculés à partir des analyses élémentaires et la spectroscopie IR sont donnés dans le tableau 4.12. Il regroupe les résultats des échantillons partiellement silylés avant et après extraction acide et greffage de la deuxième fonction (APTES et BPTCS). Cet échantillon LUS-98-B a subi un retrait partiel de 75% du tensioactif. Le produit LUS-98-E75 devrait théoriquement posséder un taux de recouvrement de 16,7% en tensioactif de la surface et la silylation devrait aboutir à un recouvrement de 83,3% de la surface en TMS. Effectivement, le taux de recouvrement déterminé par IR est bien de 83%. L'étape d'extraction acide du tensioactif dans ces nouvelles conditions ne modifie pas le taux de recouvrement des groupes TMS, qui reste à 83% (LUS-98-S3-E, figure 4.8, tableau 4.12). Lors du greffage de la deuxième fonction, le taux de TMS diminue légèrement. Comme nous l'avons déjà rencontré, le dégreffage des TMS est plus important après greffage de fonctions amines (de 83 à 65%) que lors du greffage de fonctions halogènes (de 83 à 79%). Le taux de recouvrement de la surface en deuxième fonction est logiquement plus important avec l'APTES (26%) qu'avec le BPTCS (17%) car on tend vers un recouvrement global maximal.

Tableau 4. 12 : Taux de recouvrement des échantillons issus de la LUS-98-S3

Echantillons	2 ^{ème} fonction (mmol g ⁻¹)	θ TMS par IR (%)	θ APTES par AE (%)	θ BPTS par AE (%)	θ global fonctions (%)
LUS-98-S3		83			83
LUS-98-S3-E		83			83
LUS-98-S3-AP	0,74	65	26		91
LUS-98-S3-BrP	0,45	79		17	96

4.1.4 Homogénéité à longue distance

Un de nos objectifs les plus importants est de prouver l'homogénéité des sites fonctionnels le long des canaux d'une silice LUS mésostructurée pour valider la méthode d'isolation de sites du groupe. Nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) en collaboration avec le professeur Pascal Perriat du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Les composés sont majoritairement sous formes de particules grossièrement sphériques mais il existe également des fibres généralement agrégées en amas. Nous avons cependant réussi à repérer quelques fibres isolées dont nous avons pris des clichés. Nous avons également réalisé des analyses élémentaires par spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) afin de déterminer la concentration en atome de brome le long d'une fibre isolée de silice du composé LUS-91-S2-BrP. Rappelons que ce matériau est obtenu après extraction partielle de 50% du tensioactif, trois silylations partielles par HMDSA dans le cyclohexane puis extraction totale du tensioactif restant par traitement acide et enfin greffage de la deuxième fonction bromopropyltrichlorosilane (BPTCS). Les figures suivantes représentent divers clichés de MET de ce composé. Les fibres que l'on peut observer en MET ont un diamètre de l'ordre de 100 nm. Leur longueur est assez variable. La fibre du cliché de la figure 4.21 est rempliée sur elle-même, elle possède un diamètre d'environ 150 nm pour une longueur de l'ordre de 0,4 μm .

Sur le cliché de la figure 4.22, il est possible de compter les canaux. Etant donné que 40 canaux correspondent à 128 nm, en moyenne un canal fait 3,2 nm. Cette valeur du même ordre de grandeur que celle déterminé par diffraction au rayon X et isotherme d'absorption-désorption de N₂ à 77K.

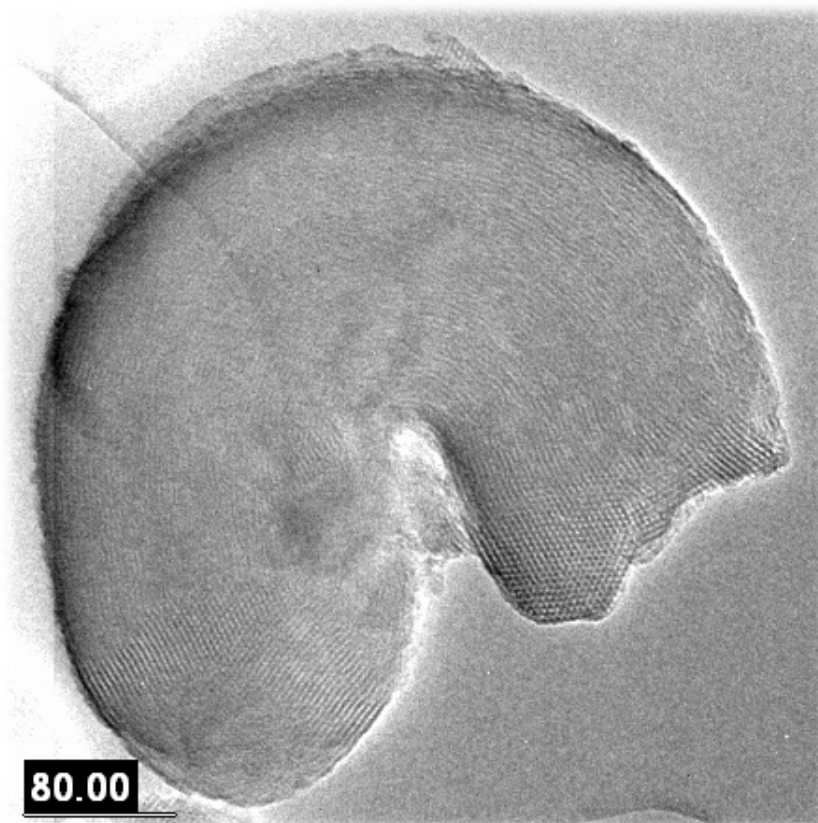


Figure 4. 21 : Cliché MET d'une fibre de LUS-91-S2-BrP repliée sur elle-même (échelle 80nm)

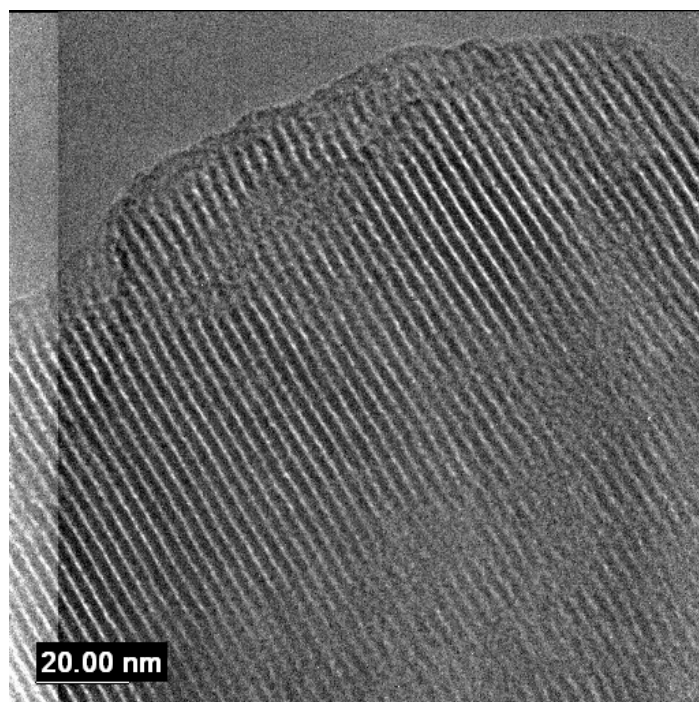


Figure 4. 22 : Cliché MET d'un détail d'une fibre de LUS-91-S2-BrP où l'on observe les canaux.

L'ensemble de 5 fibres parallèles sur le cliché suivant (figure 4.23) est bien isolé et de longueur supérieure à $1,9\ \mu\text{m}$. Nous avons réalisé le dosage le long de la fibre du haut sur cette figure. Les cercles plus clairs sous la fibre correspondent à des trous dans le disque de cuivre sur lequel repose le film de carbone et le composé.

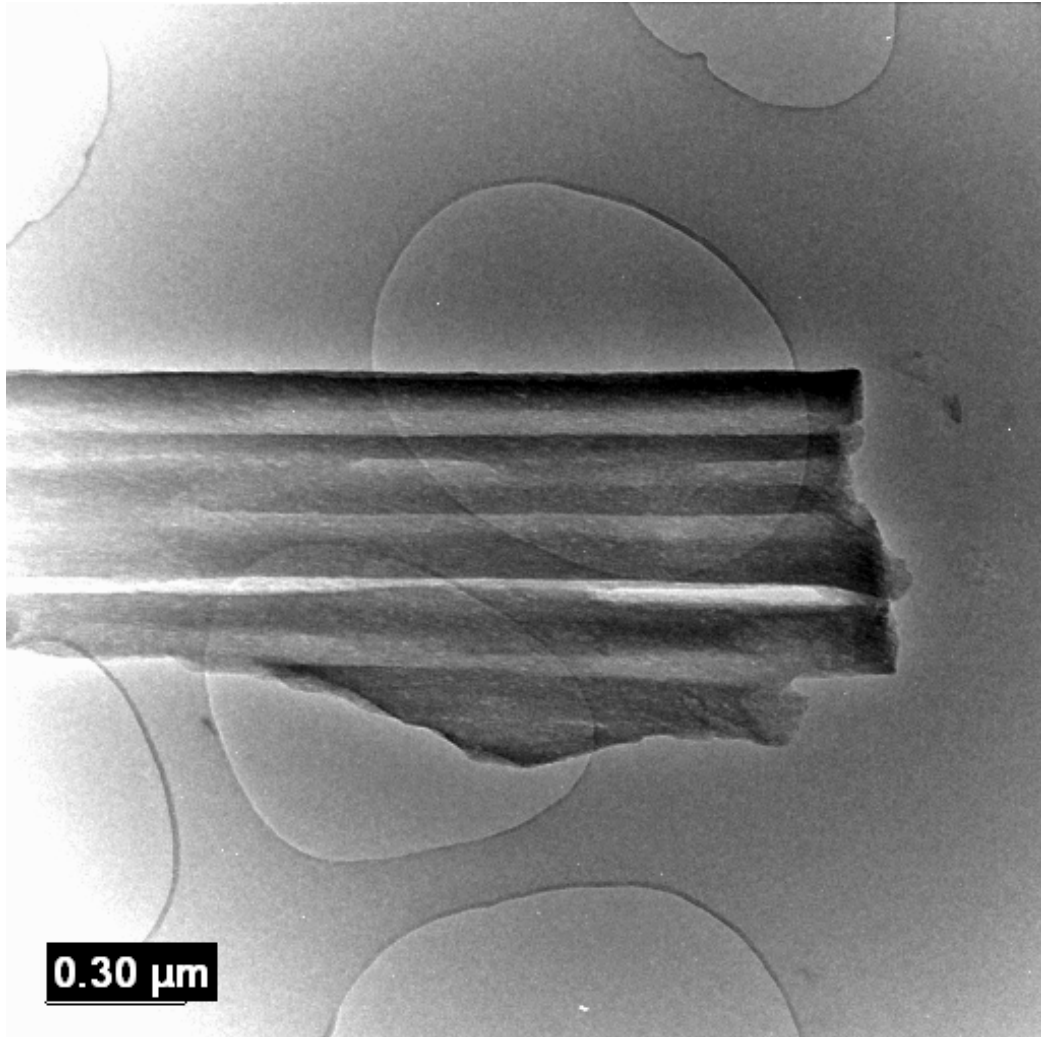


Figure 4. 23 : Cliché MET d'un ensemble de 5 fibres parallèles isolées du composé LUS-91-S2-BrP

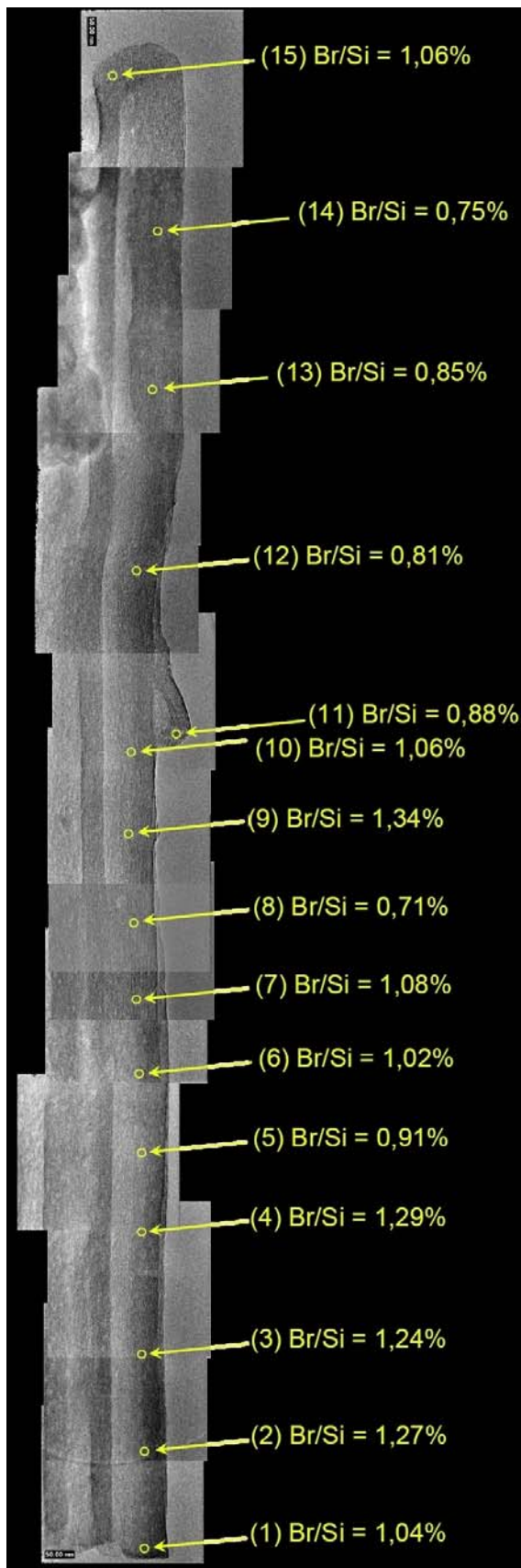


Figure 4. 24 : Photomontage de clichés de la fibre par MET de la LUS-91-S2-BrP (l'échelle en bas à gauche représente 50 nm)

La figure 4.24 est un photo montage de plusieurs clichés MET pris successivement. Des analyses EDX ont été effectuées après avoir focalisé le faisceau sur chacun des points (cercles jaunes) le long de la fibre d'environ 3,5 μm de long. Par la spectroscopie EDX, nous avons déterminé des rapports atomiques de Br/Si_{tot}. Ces rapports sont donnés sur le cliché (figure 4.24) et sont reportés dans la figure 4.25 en fonction de la distance à l'une des extrémités de la fibre. La valeur moyenne de ce rapport vaut 1%_{atom} Br/Si_{tot}. Cette valeur semble varier de façon aléatoire de $\pm 0,3\%$ autour de la moyenne sans tendance d'augmentation ou de diminution. Mêmes si les variations paraissent importantes, nous ne notons pas de différence significative entre les extrémités des pores et le centre des canaux.

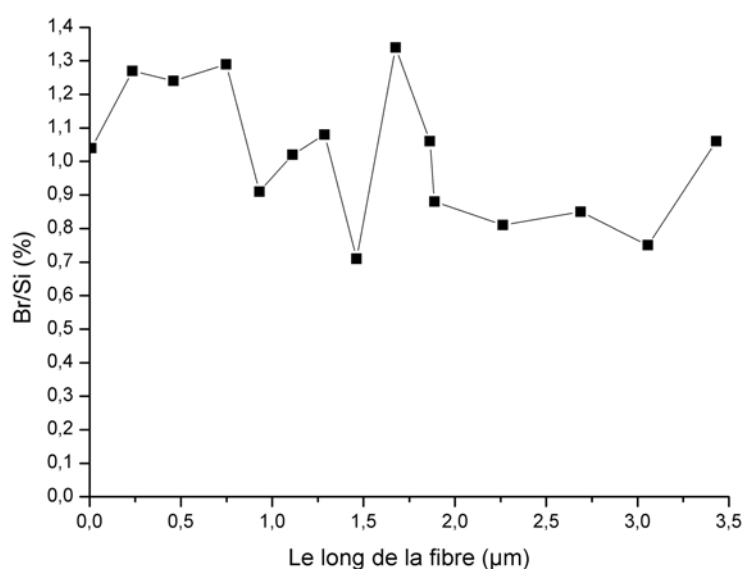


Figure 4. 25 : Profil de concentration de Br/Si_{tot} le long de la fibre à partir d'une des extrémités (voir figure 4.24)

Ce profil est donc cohérent avec une bonne homogénéité des fonctions bromopropyl dans les canaux le long des 3,5 μm de cette fibre. Les rapports Br/Si_{tot} déterminés par EDX peuvent être comparés à celui tiré des analyses élémentaires qui vaut 5,4% et qui correspond à une valeur moyenne sur 20 mg de l'échantillon. Cette différence peut être due à une dégradation des fonctions organiques sous la puissance du flux d'électrons focalisé en un point du matériau. La variation de ce rapport peut provenir aussi de cette même cause. Afin de résoudre ce problème, une étude temporelle de la cinétique de dégradation devrait nous permettre de remonter aux valeurs réelles. Elle est prévue.

4.1.5 Conclusion

Partant de la méthode Badiei, nous avons introduit la possibilité de contrôler la quantité de tensioactif qui sert de cache moléculaire lors du greffage de la première fonction. Ce contrôle a été possible grâce à des conditions de silylation douces impliquant une température plus basse et un solvant apolaire (cyclohexane, 80°C). Si la première fonction contient un bras chloropropyl, le tensioactif est presque totalement déplacé détruisant ainsi l'effet de cache moléculaire.

Pour le greffage de la deuxième fonction, nous avons utilisé soit des fonctions d'ancrages monopodes (alkyldiméthylchlorosilane) soit des tripodes (alkyltriéthoxysilane ou alkyltrichlorosilane). Dans le premier cas, le greffage et le déplacement du tensioactif se font simultanément. Le solvant doit être polaire pour favoriser la solubilisation du tensioactif. Dans le deuxième cas, avec les triéthoxysilanes, nous avons observé une hydrolyse de la fonction chloropropyl due à l'eau résiduelle retenue par les molécules de tensioactif. L'extraction du tensioactif par traitement acide permet d'éviter ce problème et a été systématiquement adopté dans le cas des tripodes. Cette extraction est délicate et doit être réalisée dans des conditions douces à cause du dégreffage partiel des fonctions monopodes TMS. Notons aussi la mise au point d'une méthode de quantification spécifique des fonctions TMS par spectroscopie IR applicable uniquement si la deuxième fonction n'est pas monopode.

Comme la méthode d'isolation de sites repose sur le maintien des fonctions TMS à la surface lors des différentes étapes de synthèse, nous avons apporté une dernière amélioration des conditions d'extraction du tensioactif en présence des fonctions TMS. L'échantillon LUS-98-S3 résultant conduit aux matériaux LUS-98-S3-AP et LUS-98-S3-BrP les plus aboutis. C'est le premier de ces deux matériaux qui a été testé pour l'homogénéité de ces fonctions après dérivatisation dans la partie 4.3, utilisant l'ion europium (III) comme sonde.

Avant dérivatisation, la distribution des fonctions bromopropyl a été réalisée par analyse EDX couplée au MET. Bien qu'il y ait eu des problèmes de dégradation des fonctions bromopropyl sous faisceau d'électrons, l'étude montre que les bras bromopropyl sont répartis de façon homogène le long de la fibre sur un échelle de plusieurs micromètres.

4.2 Elaboration de matériaux bifonctionnels contenant le ligand

Dans cette partie, nous utilisons la méthode d'isolation de sites décrite dans la partie précédente et nous l'appliquons à la conception de matériaux bifonctionnels contenant des ligands polyaminés et des groupes TMS.

En pratique, nous avons développé deux stratégies afin d'obtenir des ligands polyaminés répartis de façon homogène à la surface de silice LUS.

La première est la suite de la méthode que nous venons de décrire. Il s'agit d'effectuer une réaction de substitution nucléophile entre les fonctions halogènes déjà greffées et les fonctions amines du ligand polyaminé sélectionné. Il s'agit d'une substitution de type S_N2 car le dérivé halogéné est primaire.

La seconde stratégie consiste à utiliser directement un silane polyaminé comme deuxième fonction dans la méthode d'isolation de sites précédente. Cette stratégie est plus simple car elle contient une étape de moins, cependant le choix du ligand est beaucoup plus restreint.

4.2.1 Réaction de substitution S_N2 entre chloro et amine

Nous avons synthétisé cinq matériaux par la méthode d'isolation de sites contenant des TMS et des chaînes chloropropyldiméthylsilyl (CPDMS) (LUS-13-SP-DI, LUS-64-SP-DI, LUS-74-SP-DI, et LUS-76-SP3-DI), sur lesquels nous avons réalisé différentes réactions de substitution nucléophile S_N2 entre les bras chloropropyl et les amines sélectionnées. Toutes ces fonctions sont liées à la surface par une seule liaison covalente ce qui correspond à des espèces M en RMN solide du ^{29}Si .

Comme nous l'avons vu dans la partie 3 du Chapitre 2, nous cherchons à isoler des sites contenant des complexes biomimétiques comprenant le ligand DPA ou un des ligands L_4^2 , L_4^3 ou L_5^2 du groupe de Frédéric Banse du laboratoire de chimie inorganique (LCI) de l'université Paris XI-Orsay. Pour les premiers essais, nous avons utilisé des amines commerciales simples et disponibles semblables à ces ligands, comme indiqué dans la figure 4.26. La première est la diéthylamine (DEA), il s'agit d'une monoamine secondaire, la

seconde est une diamine : la N,N-diméthyléthylènediamine (UEDA) qui possède une fonction amine primaire et une amine tertiaire moins réactive. Nous avons résumé les conditions opératoires utilisées dans le tableau 4.13 suivant.

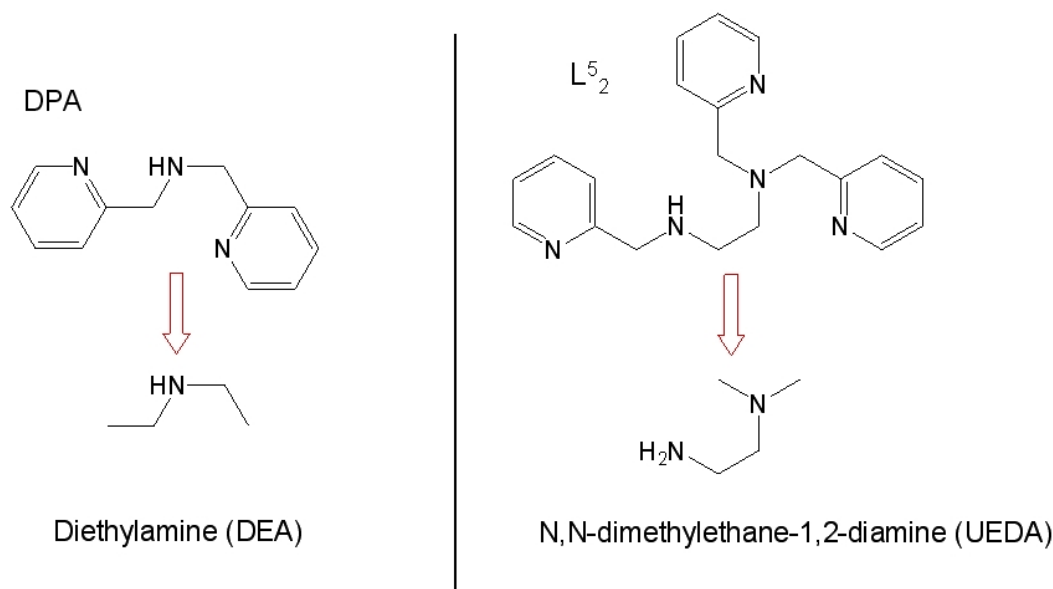


Figure 4. 26 : Ligands simples DEA et UEDA utilisés comme ersatz des ligands DPA et L_5^2 respectivement.

Tableau 4. 13 : Conditions opératoires utilisées sur les composés contenant du chlore

N°	Echantillons	Amine	Conditions opératoires		
			Quantité et co-réactifs	Température (°C)	Temps (h)
1	LUS-13-SP-D1	DEA	pure	reflux à 70°	18
2	LUS-13-SP-D1	DEA	pure + AgNO ₃ (en excès)	Soxlet	90
3	LUS-64-SP-D1	UEDA	pure	80°	120
4	LUS-64-SP-D1	UEDA	5eq. dans acétonitrile	reflux à 80°	120
5	LUS-74-SP-D1	UEDA	1,5eq. + 10eq. TEA dans acétonitrile	reflux à 80°	120
6	LUS-74-SP-D1	UEDA	pure	60°	17
7	LUS-76-SP3-D1	DPA	1,5eq. + 10eq. TEA dans acétonitrile	reflux à 85°	64

TEA : Triéthylamine

Les conditions opératoires n°1 utilisées, amine pure et à reflux pendant 18 h, ont été choisies pour maximiser la réaction de substitution nucléophile du chloropropyl par la DEA. Les conditions n°2 font intervenir un dispositif de Soxhlet. Le ballon contient le DEA sans solvant avec un sel de nitrate d'argent qui est capable de réagir avec les ions chlorures substitués et de

précipiter sous forme de chlorure d'argent. Grâce à ce dispositif, le milieu réactionnel est exempt d'ion chlorure et la réaction devrait se déplacer dans le sens de la substitution du chlore.

Comme nous pouvons le voir dans la figure 4.27 suivante, les conditions 1 et 2 ne détruisent pas la structure hexagonale puisque l'on retrouve, sur les diffractogrammes, les pics caractéristiques des silices type MCM-41.

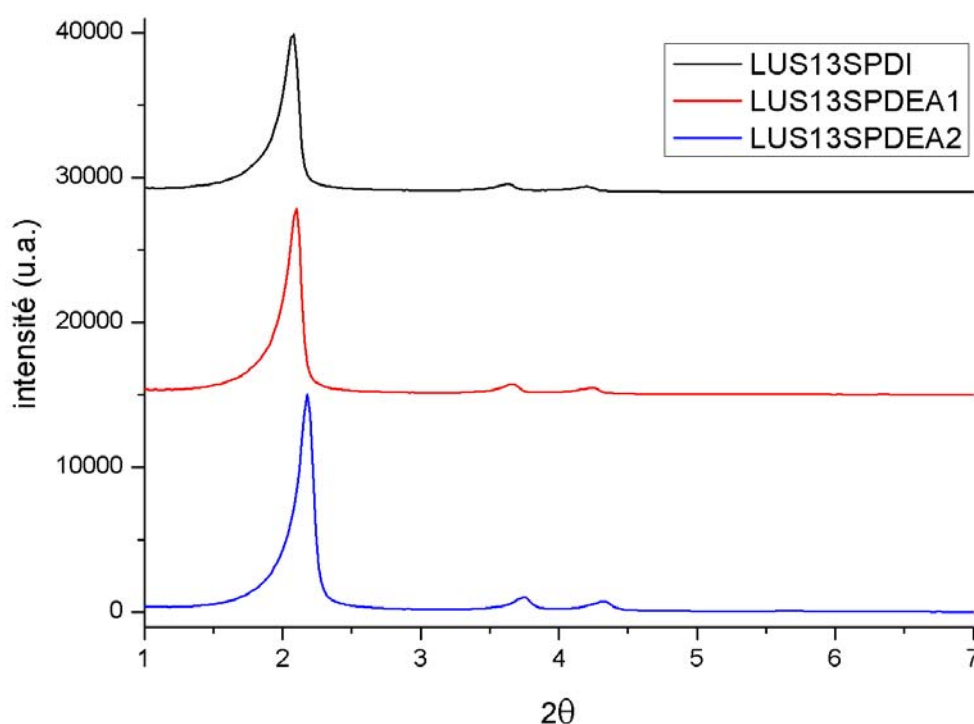


Figure 4. 27 : Diffractogrammes des solides avant (LUS-13-SP-DI) et après la substitution de chlore par le ligand DEA en utilisant les conditions 1 et 2 (respectivement LUS-13-SP-DEA1 et LUS-13-SP-DEA2) (2θ en degrés)

Les recouvrements des fonctions, déterminés par analyses élémentaires et thermogravimétriques, sont donnés dans le tableau 4.14. Les hypothèses de calcul utilisées sont similaires à celles de la partie 4.1.3.1.2. ; sauf que dans le cas présent, l'analyse élémentaire en azote correspond aux ligands DEA greffés. Cela suppose la non présence d'autres sources d'azote comme le tensioactif ou des molécules DEA non substituées. La fonction d'ancrage de la deuxième fonction greffée étant du type diméthylchlorosilane, la

quantification des fonctions TMS par spectroscopie IR n'est pas possible. Nous utiliserons donc la quantification par AE en gardant en mémoire que les valeurs ainsi déterminées sont surévaluées.

Tableau 4. 14 : Taux de recouvrements θ de la surface calculés pour les échantillons substitués dans les conditions 1 et 2 par la DEA

Echantillons	θ TMS (%)	θ CPDMS (%)	θ DEA-PDMS (%)	θ global (%)
LUS-13-SP-DI	50	52	0	102
LUS-13-SP-DEA-1	68	30	10	108
LUS-13-SP-DEA-2	30	18	27	75

L'échantillon de départ présente un recouvrement de 50% de fonctions TMS et 50% de fonctions chloropropyl. Après substitution dans les conditions 1, le recouvrement en TMS de l'échantillon LUS-13-SP-DEA-1 semble augmenter, ce qui n'est pas possible. En effet, un surplus en carbone dans les AE fait apparaître un recouvrement en TMS de 68% supérieur à celui de départ, ce qui révèle l'erreur importante que peuvent induire les hypothèses utilisées. Globalement, nous pensons que le recouvrement global a diminué puisque initialement, il y avait 52% de recouvrement en CPDMS, et finalement, nous obtenons des recouvrements de 30% en CPDMS et seulement 10% de ligand DEA greffé, soit 40% de recouvrement issu de la deuxième fonction. La substitution est très peu avancée. Le spectre RMN ^{29}Si MAS indique un recouvrement presque total alors que le spectre RMN ^{13}C CP-MAS (figure 4.28) montre l'absence de groupes diéthylaminopropyl (DEAP) greffés à la surface qui devrait apparaître vers les flèches bleues. Il est probable que des molécules de DEA soient présentes dans le matériau sans être greffées. Dès lors, les résultats donnés dans le tableau 4.14 ne correspondent plus à des espèces greffées donc les taux de recouvrement sont erronés. Les hypothèses pour l'échantillon LUS-13-SP-DEA-1 ne sont pas valables.

Lors de l'utilisation du Soxhlet dans les conditions 2, la substitution dans le composé LUS-13-SP-DEA-2 semble plus avancée mais pas total. En revanche le recouvrement global diminue drastiquement. Bien que le taux de recouvrement en CPDMS initialement de 52% passe à 18% en CPDMS et à 27% en DEA greffé soit un total de 45% finalement assez stable, celui de TMS semble beaucoup diminuer. Après substitution, sont formés des groupes diéthylaminopropyldiméthylsilyl. Ils portent une fonction amine tertiaire, moins réactive que les amines secondaires de la DEA. De plus, le très fort excès de DEA utilisé dans les deux cas diminue le risque d'une polysubstitution aboutissant à un ammonium quaternaire.

Les conditions opératoires utilisées pour le greffage d'une seule amine secondaire ne sont pas optimisées. La présence d'une amine dans ces conditions provoque un dégreffage des fonctions à la surface. Nous avons cherché d'autres conditions opératoires afin d'éliminer ce problème.

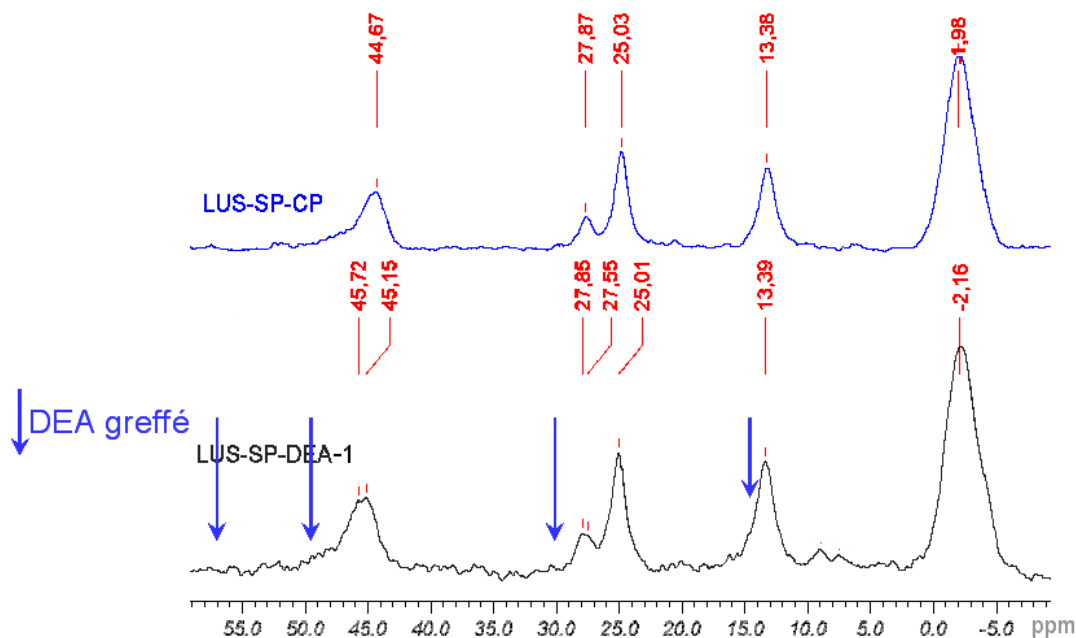


Figure 4. 28 : Spectres RMN ^{13}C -CPMAS avant et après substitution nucléophile par la DEA dans les conditions 1 : LUS-13-SP-DEA-1

Nous avons ensuite étudié la substitution par le ligand UEDA contenant deux amines : une amine primaire et une amine tertiaire théoriquement légèrement moins réactive car pour une substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}2$ l'effet négatif dû à l'encombrement stérique l'emporte généralement sur les effets inducteurs donneurs des groupes méthyl. Nous avons employé quatre conditions opératoires différentes (tableau 4.13). Les conditions numérotées 3 sont similaires aux conditions 1 sauf que la température a été limitée volontairement à 80°C pour pouvoir comparer aux conditions 4. Dans les conditions 4, nous avons utilisé cinq équivalents de UEDA en solution dans l'acétonitrile placés à reflux à la même température de 80°C . Le choix du solvant n'est pas anodin. En effet, ce type de $\text{S}_{\text{N}}2$ est préférentiellement effectué dans un solvant aprotique avec une grande permittivité ^[10] habituellement l'acétone. Cependant, lors la substitution par une amine, l'emploi d'acétone est déconseillée à cause du risque de réaction entre le solvant et l'amine produisant une fonction imine. Pour éviter cette réaction parasite, on remplace généralement l'acétone par l'acétonitrile^[11] qui possède des propriétés de solvant similaires.

Les conditions 5 sont tirées d'un article de Corriu *et al* ^[11] dans lequel ils utilisent la triéthylamine comme base pour piéger les ions chlorure créés lors de la substitution d'amines secondaires. L'amine tertiaire est suffisamment peu réactive pour ne pas interférer dans la substitution nucléophile de l'amine secondaire. Il obtient un rendement de 80%. Enfin, les conditions opératoires 6 sont celles utilisées par le groupe de Hideaki Yoshitake à l'Université Nationale de Yokohama ^[12] et dont il m'a expliqué les détails lors de sa venue comme professeur invité au laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon. Les taux de recouvrement établis suivants les mêmes règles que précédemment sont donnés dans le tableau 4.15. Dans ces calculs, nous avons considéré une hypothèse supplémentaire en supposant que la fonction diamine n'a réagit que par la seule fonction amine primaire. Cette hypothèse est délicate. En effet, nous pouvons considérer que l'amine primaire de UEDA est un peu plus réactive que l'amine tertiaire. Lors de l'utilisation en fort excès de diamine, conditions 3 et 6, la réaction se fera préférentiellement avec l'amine primaire. En revanche, dans les autres cas (conditions 4, 5, et 7) utilisant seulement un faible excès de diamines, il faudrait considérer certaines réactions parasites. En effet, une fois substitué, il se forme le N,N-diméthyléthylènediaminepropyldiméthylsilyls (figure 4.29) portant une amine secondaire réactive et une amine tertiaire. Il se pose alors la question du comportement de ce groupe greffé vis-à-vis d'une fonction chloropropyl greffée à proximité. Premièrement, grâce à la méthode d'isolation de site, nous pouvons supposer/espérer que les fonctions sont suffisamment isolées pour ne pas pouvoir réagir avec l'amine secondaire issue de la première substitution. En revanche, notre travail en collaboration avec le professeur Yoshitake ^[13] a montré que suivant la concentration de fonctions chloropropyl à la surface du matériau, la deuxième amine de la diamine pouvait réagir avec un second bras greffé. Pour des raisons de facilité de calcul, nous considérerons qu'il n'y a pas de polysubstitution au niveau de la diamine. En définitive cette hypothèse de non polysubstitution est surtout importante dans la détermination des recouvrements mais ne change en rien la quantité molaire de fonction amine à la surface. C'est pourquoi, on ajoutera aux recouvrements calculés la quantité de ligand en mmol.g⁻¹ de solide.

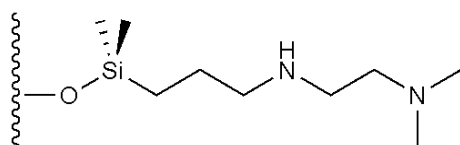


Figure 4. 29 : N,N-diméthyléthylènediaminepropyldiméthylsilyl greffé

Tableau 4. 15 : Recouvrements calculés pour les échantillons substitués par la UEDA

Echantillons	θ TMS (%)	θ CPDMS (%)	θ UEDA-PDMS (%)	θ global par AE (%)	θ global par RMN ^{29}Si (%)	Ligand aminé (mmol.g $^{-1}$)
LUS-64-SP-DI	81	36	—	117	93	—
LUS-64-SP-UEDA-3	0	2	22	24	29	0,66
LUS-64-SP-UEDA-4	17	2	22	41	59	0,65
LUS-74-SP-DI	71	48	—	119	100	—
LUS-74-SP-UEDA-5	48	8	17	73	74	0,45
LUS-74-SP-UEDA-6	32	17	10	59	48	0,29
LUS-76-SP-DI	94	40	—	134	nd	—
LUS-76-SP-DPA-7	69	6	25	100	nd	0,15

nd : non disponible

Dans le tableau 4.15, nous avons calculé le recouvrement global de deux façons. La quantification par spectroscopie IR n'étant pas possible, nous avons comparé le recouvrement global estimé à partir des analyses élémentaires à celui issu du rapport M/Q déterminé par spectroscopie RMN ^{29}Si CP-MAS. Bien que la méthode CP-MAS soit pseudo-quantitative, son utilisation sur des matériaux très similaires donne des résultats cohérents. Nous avons obtenu des recouvrements proches de ceux issus des AE. En comparant les conditions 3 et 4, le même taux de substitution est atteint avec 5 équivalents de UEDA dans le solvant acétonitrile et avec l'emploi de l'UEDA pure. En revanche, le recouvrement global est d'autant plus faible que l'amine est concentrée. On relève un dégreffage, estimé par la RMN du ^{29}Si , à 68 et à 36 % pour les conditions 3 et 4 respectivement. La dilution de l'amine dans un solvant permet donc de diminuer partiellement le dégreffage des fonctions. Dans les conditions du groupe de Corriu, la concentration en amine diminue puisque seulement 1,5 équivalent de UEDA est utilisé. Le taux de substitution est inférieur aux cas précédents, en revanche, le recouvrement global résultant est supérieur puisque nous avons observé un dégreffage de seulement 26%. Dans le spectre RMN ^{13}C de l'échantillon LUS-74-SP-UEDA-5, l'absence de pic entre 110 et 130 ppm indique l'absence de groupe vinyle, rejetant l'idée d'une réaction d'élimination d'Hoffmann. Les conditions données par H. Yoshitake sont similaires aux conditions n°1 avec la DEA et n°3 avec l'UEDA que nous avons utilisées exceptés la température et le temps de réaction qui sont limités volontairement à 60°C et 17h. Le taux de substitution reste faible alors que le recouvrement global diminue également : - 52%. Dans toutes les conditions utilisées, un dégreffage important apparaît. Il semble corrélé

à la concentration de l'amine et au temps de réaction. Il apparaît plus important que celui rencontré lors de l'utilisation de la DEA. De toutes ces conditions, le meilleur compromis est obtenu en utilisant les paramètres mis au point d'après le travail du groupe de Corriu. Nous avons appliqué ces conditions pour effectuer la substitution avec le ligand polyaminé DPA (conditions 7). Le recouvrement global semble conservé (l'estimation du recouvrement par AE n'est pas entièrement digne de confiance), cependant, la substitution est très peu avancée avec un recouvrement en DPA de seulement 6% et de 25% en groupes chloropropyl.

A la vue de ces résultats, on se rend compte de la difficulté de cette étape de substitution puisque des conditions trop douces n'autorisent pas la substitution alors que des conditions plus dures entraînent un dégreffage des fonctions liées à la surface. Afin de trouver les conditions adéquates, nous avons décidé de changer la fonction halogénée et d'opter pour une fonction bromo plus réactive que la fonction chloro et dont la substitution est possible avec des conditions plus douces.

4.2.2 Réaction de substitution du bromo par l'amine

L'élaboration de matériaux contenant des fonctions bromo dispersées de manière homogène par la méthode d'isolation de sites a été décrite dans la partie 4.1.3.1. Conscient des difficultés rencontrées dans la substitution de la fonction chloro, nous avons recherché, dans un premier temps en phase homogène liquide, des conditions douces permettant la substitution nucléophile de $-H_2C-Br$ par une amine ou une diamine. Dans un deuxième temps, nous avons appliqué ces conditions à la substitution des fonctions bromées greffées dans les matériaux.

4.2.2.1 Substitution en phase homogène.

Ce travail a été réalisé lors d'un stage d'été au laboratoire du Professeur Hideaki Yoshitake à l'École des Sciences de l'Environnement et de l'Information à l'Université Nationale de Yokohama au Japon effectué entre Juin et Août 2005 ^[14]. En phase liquide, nous avons fait réagir le bromohexane avec une amine primaire, N-propylamine ou une amine secondaire, la N,N'-diméthyléthylènediamine (noté SEDA). Pour diminuer le phénomène de dégreffage observé lors de substitution nucléophile dans les matériaux, nous avons choisi de travailler à température ambiante, et afin d'éviter les variations de températures pendant la journée, nous avons choisi de réaliser la réaction à une température fixée à 35°C. Lors des différentes tentatives, la cinétique de réaction a été suivie par spectroscopie RMN ¹³C. Nous avons vérifié en phase homogène et dans les conditions de basse température que la réaction dans le

solvant acétone est irréalisable à cause de l'apparition de sous-produits jaunes probablement des imines. Lors de l'emploi de l'acétonitrile comme solvant de la S_N2 en phase hétérogène, nous avons systématiquement observé un fort dégreffage des fonctions du matériau. Nous avons donc opté pour un solvant beaucoup moins polaire, le toluène, qui devrait défavoriser le dégreffage. En revanche, le solvant possède une permittivité plus faible ce qui défavorise également la réaction de substitution S_N2 . A 35°C, il faut 7 jours pour que la S_N2 soit total entre le dérivé halogéné et la diamine secondaire. En revanche la réaction ne se produit pas du tout avec l'amine primaire. Il a fallu donc augmenter la température jusqu'à 60°C pour que la réaction se produise totalement en 7 jours. Au bout de ces 7 jours, nous avons observé la complète disparition des pics correspondant aux carbones proches de la fonction bromo dans le bromohexane et l'apparition de plusieurs pics, difficilement analysables, car en phase homogène rien n'entrave la formation de produit dus à la polysubstitution.

Les conditions de réaction totale les plus douces déterminées sont donc 4 équivalents en amine dans le toluène chauffés à 60°C et à 35°C pour respectivement l'amine primaire et secondaire, pendant une durée de 7 jours. ^[13]

4.2.2.2 Substitution du BPDMS greffé dans le matériau

Dans un premier temps, nous avons appliqué ces conditions à une silice LUS partiellement greffée par les groupes TMS et complété par le greffage du bromopropyldiméthylchlorosilane (BPD MCS) que nous avons préalablement synthétisé (cf figure 4.10). Afin de s'assurer du caractère entièrement hydrophobe de la surface, nous avons effectué après ce greffage, une étape de silylation totale de la surface par HMDSA dans le toluène à reflux. En effet cette étape est censée supprimer toutes les fonctions silanols restantes qui pourraient favoriser le dégreffage des fonctions dans les étapes de substitution ultérieures. Les réactions de substitution nucléophile des fonctions bromopropyl greffées a été effectuée avec trois amines primaires ou secondaires : la N-propylamine (PA), la N,N'-diméthyléthylènediamine (SEDA) ou la N,N-diméthylpropylènediamine (SPDA) présenté en figure 4.30.

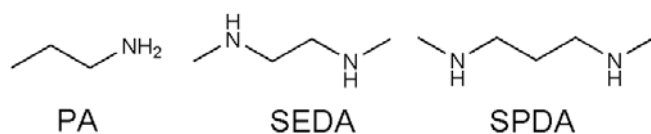


Figure 4. 30 : Formules topologiques des différentes amines utilisées pour la S_N2 .

Les diamines (SEDA et SPDA) disposant de deux fonctions amines secondaires équivalentes, peuvent *a priori* se substituer soit une fois (monosubstitution), soit deux fois à la surface (disubstitution). Ce point a été discuté dans l'article réalisé en collaboration avec le professeur Yoshitake ^[13]. Suivant la concentration des espèces greffées à la surface, et donc la proximité des bras bromopropyls, le matériau final peut contenir des espèces issues de la monosubstitution, de la disubstitution ou bien un mélange des deux (figure 4.31).

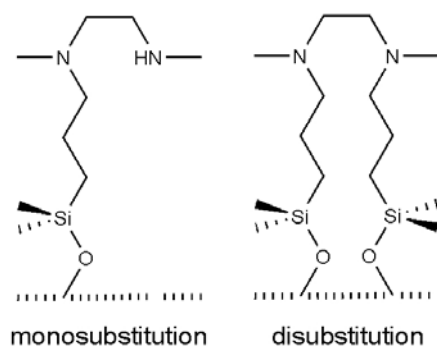


Figure 4. 31 : Produits de la mono- et di-substitution des bras bromopropyl par la SEDA

Le mode de substitution a une influence sur la manière de calculer les recouvrements d'après les analyses élémentaires. Logiquement, la disubstitution fait apparaître un recouvrement de la surface environ deux fois plus important que lors de la monosubstitution. Dans le tableau 4.16, nous pouvons observer l'évolution des recouvrements des fonctions au cours des différentes étapes de synthèse. Sauf avis contraire, ces recouvrements ont été déterminés par analyses élémentaires. Les hypothèses de calculs sont identiques aux cas précédents. L'analyse du brome donne le recouvrement en bras bromopropyl, tandis que l'azote correspond au ligand. Pour les ligands diamines, les résultats des calculs à partir des hypothèses de mono- et disubstitution sont séparés dans deux colonnes du tableau. Nous avons également déterminé le recouvrement global en fonctions pour avoir une idée de l'état de la surface. Cette valeur a été comparée au recouvrement global donné par le rapport M/Q obtenu à partir la RMN ²⁹Si MAS. Dans tous les cas, le recouvrement global par RMN est inférieur à celui obtenu par AE, ce qui est cohérent avec la tendance à surestimer les groupes TMS lors des calculs par AE. Malheureusement, la méthode de quantification par spectroscopie IR est inutilisable à cause du type de fonction d'ancrage utilisé et les spectres RMN ¹³C CP-MAS ne sont pas exploitables car trop bruités. Les premières étapes de la méthode d'isolation de sites fonctionnent relativement bien et sont reproductibles puisque, dans la silice LUS-81-S2, on retrouve un recouvrement en groupes TMS de 2/3 des sites

classiquement accessibles. Nous avons déterminé 68% de recouvrement en TMS, valeur confirmée par RMN ²⁹Si. L'étape de greffage et le *capping* réalisé permettent d'obtenir un matériau possédant un recouvrement global pratiquement total avec un rapport de fonction Br/TMS égal à 1/2, idéal pour l'isolation de site. Dans les conditions douces que nous avons déterminées, la substitution nucléophile S_N2 est presque totale puisque le matériau final présente, suivant les amines utilisées, entre 1 et 3 % de recouvrement dû aux chaînes bromopropyl. En revanche, le recouvrement global de fonction diminue de 29% pour la propylamine et entre 46 et 49% pour les diamines (estimé à partir des données RMN). Les conditions ne sont apparemment pas suffisamment douces pour éviter le dégreffage des fonctions. En comparant les recouvrements donnés par AE et RMN, on peut présumer que la S_N2 par les diamines aboutit très majoritairement à des disubstitutions. La présence d'un mélange avec une majorité de di et une minorité monosubstitution ne peut pas être exclue pour autant.

Tableau 4. 16 : Taux de recouvrements calculés pour les échantillons solides substitués par différentes amines dans les conditions déterminées en phase homogène.

Echantillons	Ligand (mmol.g ⁻¹)	θ TMS (%)		θ (%) Bromopropyl ^c	θ Ligand (%)		θ global (%) par AE		θ global (%) par RMN ²⁹ Si
		monosub ^a	disub ^b		monosub ^a	disub ^b	monosub ^a	disub ^b	
LUS-81-S2		68					68		67
LUS-81-S2-Br		68		38			106		89
LUS-81-S2-Br-C		73		35			108		84
LUS-81-S2-C-PA	0,44	61		3	17 ^a		81		60
LUS-81-S2-C-SEDA	0,47	41 ^a	13 ^b	1	17 ^a	32 ^b	59 ^a	46 ^b	43
LUS-81-S2-C-SPDA	0,55	35 ^a	3 ^b	1	19 ^a	38 ^b	55 ^a	42 ^b	45

^a déterminé dans l'hypothèse d'une monosubstitution

^b déterminé dans l'hypothèse d'une disubstitution

^c taux de recouvrement en bromopropyl en supposant que tout le Br provient des chaînes bromopropyl.

Nous avons quelques fois rencontré des problèmes au niveau du dosage du brome par analyses élémentaire. Nous avons donc, au cours de mon stage à l'université de Yokohama, réalisé le dosage du brome dans différents matériaux par spectroscopie EDX couplé à un microscope électronique à balayage (MEB) (figure 4.32). Après normalisation par rapport au pic du seuil K du silicium et soustraction du signal dans le solide LUS brut de synthèse, nous avons intégré le pic correspondant au seuil L du brome. Le rapport Br/Si_{tot} obtenu est ensuite corrigé pour le comparer à celui des analyses élémentaires. Pour la silice LUS81-S2-Br-C le recouvrement déterminé par EDX est de 28% alors que nous avons calculé 34% par les

analyses élémentaires, soit une différence de 6 points. Sur la figure 4.32, nous pouvons voir que l'échantillon LUS81-S2-C-SEDA présente un très faible signal du brome. Nous avons calculé un recouvrement de 2% cohérent avec la valeur de 1% déterminée par AE.

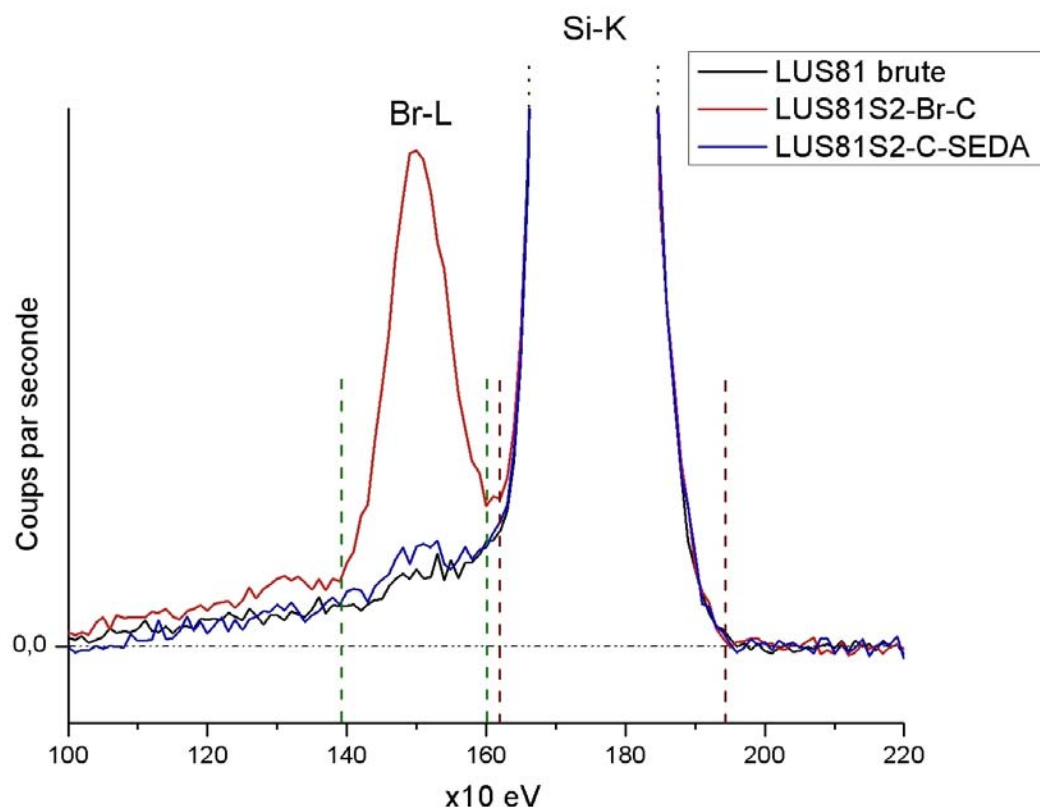


Figure 4. 32 : Spectres EDX des composés LUS81 brute, LUS-81-S2-Br-C et LUS-81-S2-C-SEDA

Les conditions déterminées au cours du stage d'été à l'Université Nationale de Yokohama et appliquées à des matériaux possédant des bras bromopropyldiméthylsilyl (BPDMS) greffés ne semblent apparemment pas suffisamment douces pour éviter le dégreffage des fonctions, surtout lors de l'emploi de ligand diamine. Pour palier ce problème, nous avons décidé de changer la fonction d'ancrage en optant pour une fonction qui se liera plus fortement à la surface. Nous avons choisi de greffer le bromopropyltrichlorosilane (BPTCS), qui cumule la bonne réactivité du BPDMS précédent, avec un mode de greffage tripodal que l'on espère plus résistant lors de l'étape de substitution par les amines. De plus, cette fonction est compatible avec une quantification des TMS par spectroscopie IR.

4.2.2.3 Substitution du BPTS greffé dans le matériau

Nous avons donc utilisé la méthode d'isolation des sites afin d'obtenir des solides avec trois rapport différents de bifonctionnalisation avec des groupes TMS et des fonctions BPTS (bromopropyltrisilyl) greffés. Puis nous avons ensuite appliqué les conditions précédentes pour la substitution du brome par deux ligands fournis par le laboratoire LCI de Paris XI-Orsay ainsi que le dipyridylméthylamine DPA (figure 4.33). Ces ligands L_4^2 et L_4^3 sont tétradentates et peuvent complexer des métaux par deux azotes de groupes pyridines et deux autres d'une diamine. Nous avons donc obtenu une série de composés présentant un taux de recouvrement en TMS croissant et en BPTS décroissant. Ceux-ci ont subi une étape de *capping* par l'hexaméthylidisilazane (HMDSA) afin d'éliminer la présence d'îlots hydrophiles silanols à la surface qui pourrait perturber l'étape suivante de la synthèse, la métallation.

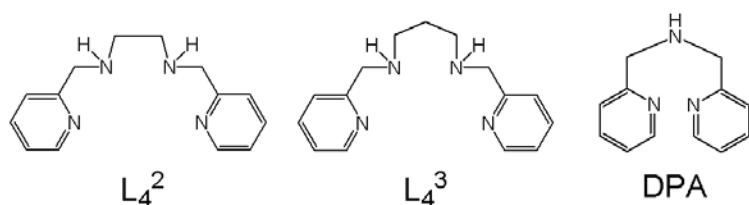


Figure 4. 33 : Ligands fournis par le laboratoire LCI de Paris XI.

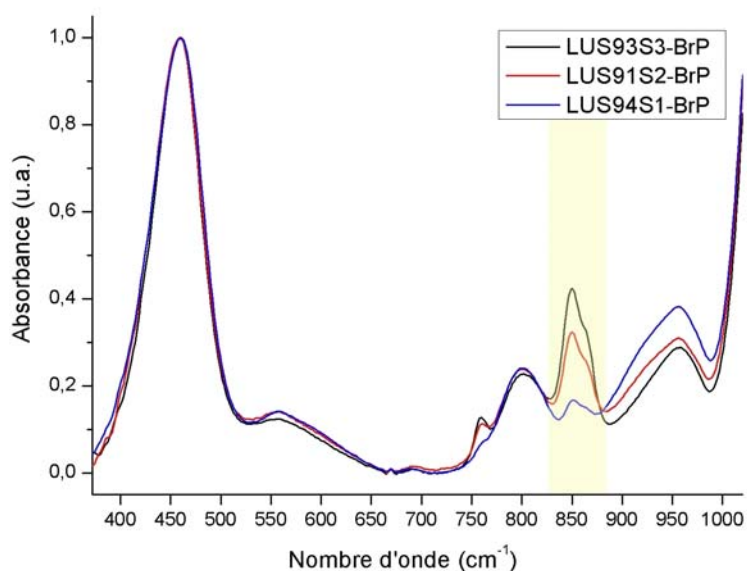


Figure 4. 34 : Spectres IR des trois composés bifonctionnels LUS-94-S1-BrP, LUS-91-S2-BrP et LUS-93-S3-BrP. Chaque spectre est normalisé à 1 (à gauche) en utilisant le pic vers 450cm⁻¹, les lignes de base sont ensuite corrigées et enfin nous quantifions les groupes TMS en mesurant l'intensité du pic à 850cm⁻¹ (à droite).

La figure 4.34 montre les spectres IR des trois échantillons et on observe bien les différences d'intensité des pics à 850cm^{-1} qui correspondent à des recouvrements en fonctions TMS de respectivement 21, 41 et 51% pour les solides LUS94-S1-BrP, LUS-91-S2-BrP et LUS-93-S3-BrP.

- Etude d'un cas : LUS-94-S1-L43-C

Nous avons effectué la substitution par le ligand L_4^3 sur le matériau LUS-94-S1-BrP. Dans un premier temps, nous avons appliqué au solide obtenu noté LUS-94-S1-L43-C les mêmes hypothèses de calcul que dans les cas précédents. Les résultats sont représentés dans le tableau 4.17. On remarque que la quantité de fonctions de $0,53\text{ mmol.g}^{-1}$ est du même ordre de grandeur que dans les cas précédents, indiquant que la substitution a eu lieu. Pour une même quantité de ligand, la disubstitution fait paraître un pourcentage d'utilisation deux fois plus important. Nous avons inclus dans le tableau les deux valeurs de recouvrement correspondant aux limites des taux de recouvrement calculés s'il se produit uniquement l'un des deux modes de substitution. Le recouvrement en ligand représente 22% des fonctions de la surface dans le cas de monosubstitutions et 43% dans le cas de disubstitutions. Il apparaît que le pourcentage d'utilisation de fonctions bromo dans l'hypothèse d'une disubstitution est supérieur au recouvrement du brome de l'échantillon à l'étape précédente (33%). Ce point nous permet d'affirmer que le mode de substitution ne peut pas être exclusivement une disubstitution.

Le recouvrement en TMS est compris dans la fourchette de 20 à 41%. En effet, comme le calcul des TMS dépend du taux de recouvrement des autres espèces, il reste toujours une incertitude sur le taux de TMS. Les groupes TMS ne réagissent pas avec le ligand, cependant, d'après les résultats précédents, un dégreffage de ces groupes est possible. L'étape de *capping* réalisée après la substitution permet de pallier le problème de dégreffage mais rend ce recouvrement non significatif puisque le TMS complète le recouvrement de la surface jusqu'à l'obtention d'un taux de recouvrement global proche de 100%.

Lors de cette étape de substitution du brome par le ligand L_4^3 , différentes transformations sont possibles et sont schématisées dans la figure 4. 35. Comme nous l'avons déjà vu, les ligands de type diamine comme le L_4^3 peuvent accomplir *a priori* soit des monosubstitutions soit des disubstitutions. Après réaction, la surface du matériau peut contenir un mélange de trois espèces : les fonctions BPTS qui n'ont pas réagi, et les produits des deux modes de substitution. On supposera que le caractère tripodal de la liaison des fonctions BPTS à la

surface empêche tout dégreffage. En réalité, une certaine quantité de ces bras est greffée par seulement 2 liaisons à la surface. Nous avons remarqué par spectroscopie RMN ^{29}Si que lors de l'emploi de ces fonctions d'ancrage tripodales, la majorité des bras est greffée par 3 liaisons (T_3 :66%) alors qu'une minorité par 2 liaisons à la surface (T_2 :33%). Les espèces T_1 liées par une seule fonction ne sont pas détectées.

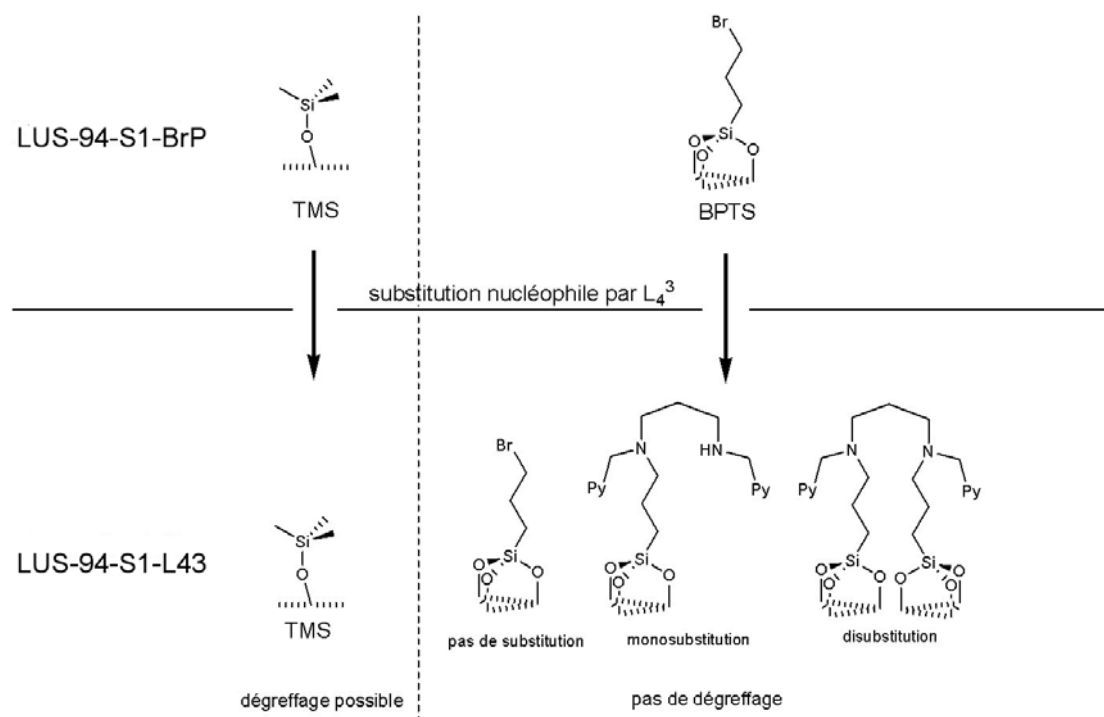


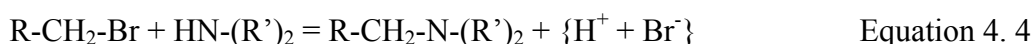
Figure 4. 35 : Schéma des espèces potentiellement présentes à la surface après substitution par la diamine L_4^2

En revanche, nous pouvons remarquer une grande incohérence sur le recouvrement du brome qui reste inchangé supportant l'idée que la substitution ne se fait pas et qui est en opposition avec la quantité d'azote déterminé dans le matériau. L'hypothèse que tout le brome correspond à des chaînes bromopropyl est caduque. Nous devons alors considérer la présence d'ions bromures restés dans les pores du matériau. Nous avons alors réalisé une mesure par spectroscopie XPS (spectroscopie de photoélectrons X) qui permet de distinguer les ions bromures des atomes de brome et donc d'obtenir le rapport Br^-/Br (électron 3d : $\text{Br} = 70,1 \text{ eV}$; $\text{Br}^- = 66,7 \text{ eV}$). Nous avons déterminé que ce rapport pour la silice LUS-94-S1-L43-C est $\text{Br}^-/\text{Br}=2$. Cela signifie que, pour cet échantillon, 2/3 du brome est sous forme de bromure alors que seulement 1/3 correspondrait aux chaînes bromopropyl. Le recouvrement des bras bromés représente 11% de la surface. Le rendement de la substitution est de 66% si l'on considère qu'il n'y a pas de dégreffage des espèces liées par trois liaisons à

la surface. De plus les sommes des recouvrements avant et après substitution doivent correspondre. Le recouvrement en ligand est donc de $33-11=22\%$, ce qui correspond au recouvrement calculé dans le cas de monosubstitution. Cela montre premièrement qu'il n'y a pas de dégreffage dans ces conditions des espèces liées par 3 liaisons à la surface. et deuxièmement que les ligands L_4^3 réagissent uniquement par des monosubstitutions, ce qui est en apparence opposition avec les résultats obtenus de la S_N2 sur les bras bromopropyldiméthylsilyles (BPDMS) lié par une seule liaison et pour lesquels la disubstitution semble favorisée. Autre différence ; pour ces échantillons là, il n'y a pratiquement plus de brome après substitution indiquant un rendement de substitution totale. La modification des taux de recouvrement des fonctions greffées induite par ces mesures de XPS est donnée dans le tableau 4.17.

La spectroscopie XPS permet également de distinguer les ions N^+ des atomes N non chargés (électron 1s : $N^+ = 401,2$ eV ; $N = 399,0$ eV). Nous obtenons un rapport N^+/N égal à 0,27. Pour 100 éléments azote, il y a 21 ions N^+ (ammonium) et 79 atomes N (amine). Si nous couplons ces résultats avec les rapports moléculaires N/Si_{tot} et Br/Si_{tot} respectivement de 0,17 et 0,06 pour la silice LUS-94-S1-L43-C, nous pouvons alors déterminer les rapport $N^+/Si_{tot} = 0,036$ et $Br^-/Si_{tot} = 0,042$. Le taux $N^+/Br^- = 0,85$ montre que 85% des ions bromures sont en interactions avec des fonctions ammoniums.

La réaction de S_N2 (équation 4.4) libère entre autres l'entité (H^+, Br^-) très peu soluble dans un solvant très peu polaire comme le toluène, et qui préfère probablement rester proche de la surface du matériau qui est plus polaire.



L'espèce greffée issue de la monosubstitution (figure 4.35), possède une amine secondaire, une amine tertiaire et deux pyridines. D'après les valeurs classiques des pKa, l'amine la plus basique est l'amine secondaire qui vraisemblablement va capter l'entité (H^+, Br^-) engendrant par protonation une fonction ammonium secondaire appariée à un contre-ion bromure. L'amine secondaire serait ainsi inactivée et donc incapable de réaliser une seconde substitution qui pourtant serait favorisée d'un point de vu entropique.

De plus, presque $\frac{1}{4}$ des atomes d'azote sont protonés (en réalité 21%), ce qui est cohérent avec l'idée qu'il y ait une fonction ammonium inactive par ligand L_4^3 . Nous verrons

ultérieurement que cet ammonium du ligand peut poser quelques problèmes lors de l'étape suivante de métallation.

Tableau 4. 17 : Taux de recouvrements pour les LUS-94-S1-BrP et LUS-94-S1-L43-C

Echantillons	Ligand (mmol.g ⁻¹)	θ TMS (%)		θ (%) Bromopropyl ^c	θ Ligand (%)		θ fonctions par AE (%)
		monosub ^a	disub ^b		monosub ^a	disub ^b	
LUS-94-S1-BrP		31		33			64
LUS-94-S1-L43-C par AE	0,53	41	20	32	22	43	95
LUS-94-S1-L43-C par AE et XPS	0,53	62	—	11	22	—	95

^a déterminé dans l'hypothèse d'une monosubstitution

^b déterminé dans l'hypothèse d'une disubstitution

^c taux de recouvrement en bromopropyl en supposant que tout le Br provient des chaînes bromopropyl.

- Autres échantillons de la série

Le tableau 4.18 regroupe les recouvrements des 3 séries d'échantillons calculés avant et après la substitution par les ligands L₄² et L₄³ suivi du *capping* en utilisant les nouvelles hypothèses établies. Nous avons considéré, comme pour l'échantillon précédent, que les ligands ne réagissent que par des monosubstitutions. Les valeurs d'analyse élémentaire de brome ne correspondent que partiellement au chaînes bromées. En absence d'information sur le rapport Br-/Br obtenu (pas de spectroscopie XPS), nous ne pouvons pas déterminer la quantité de chaînes bromopropyl qui n'ont pas réagi pendant la substitution. En revanche, par le calcul, nous pouvons déterminer le recouvrement correspondant à la somme des recouvrements des TMS et des BPTS. La réaction de *capping* permet d'atteindre systématiquement un recouvrement global autour de 100%. Les taux de ligand déterminés directement à partir de la quantité d'azote sont proportionnels à la quantité de fonctions bromopropyl greffées et inversement proportionnels à la quantité de TMS dans l'échantillon de l'étape précédente. Les taux de ligands varient de 0,22 pour les silices les plus triméthylsilylées à 0,55 mmol.g⁻¹ pour la moins silylée, ce qui correspond à des recouvrements en ligands respectivement de 8 à 22% de la surface.

La substitution est conséquente puisque le rendement de substitution varie entre 50 et 66% suivant les échantillons, et de plus il est très similaire d'un ligand à l'autre.

De plus, des analyses de diffraction des rayons X sont réalisées à chaque étape de la synthèse et montrent la très bonne stabilité de la structure tout au long de la synthèse, comme nous pouvons l'observer avec les composés LUS-93-S3 et LUS-93-S3-DPA-C dans la figure 4.36.

Tableau 4. 18 : Taux de recouvrement calculés pour les échantillons solides substitués par les ligands de la figure 4.33 dans les conditions déterminées en stage au Japon.

Echantillons	Ligand (mmol.g ⁻¹)	θ (%) TMS+BPTS	θ (%) Ligand monosubstitution	θ (%) global en fonctions
LUS-94-S1-BrP		31+33 ^a		64
LUS-94-S1-L42-C	0,55	73	22	95
LUS-94-S1-L43-C	0,53	62+11	22	95
LUS-91-S2-BrP		40+26 ^a		66
LUS-91-S2-L42-C	0,34	104	14	118
LUS-91-S2-L43-C	0,43	87	17	104
LUS-93-S3-BrP		54+16 ^a		70
LUS-93-S3-L42-C	0,24	91	9	100
LUS-93-S3-L43-C	0,22	96	8	104
LUS-93-S3-DPA-C	0,27	84	8	92

n d : non disponible car les ligands absorbent dans la zone utilisée pour l'intégration

^a le premier terme correspond au recouvrement en TMS, le deuxième à celui en BPTS.

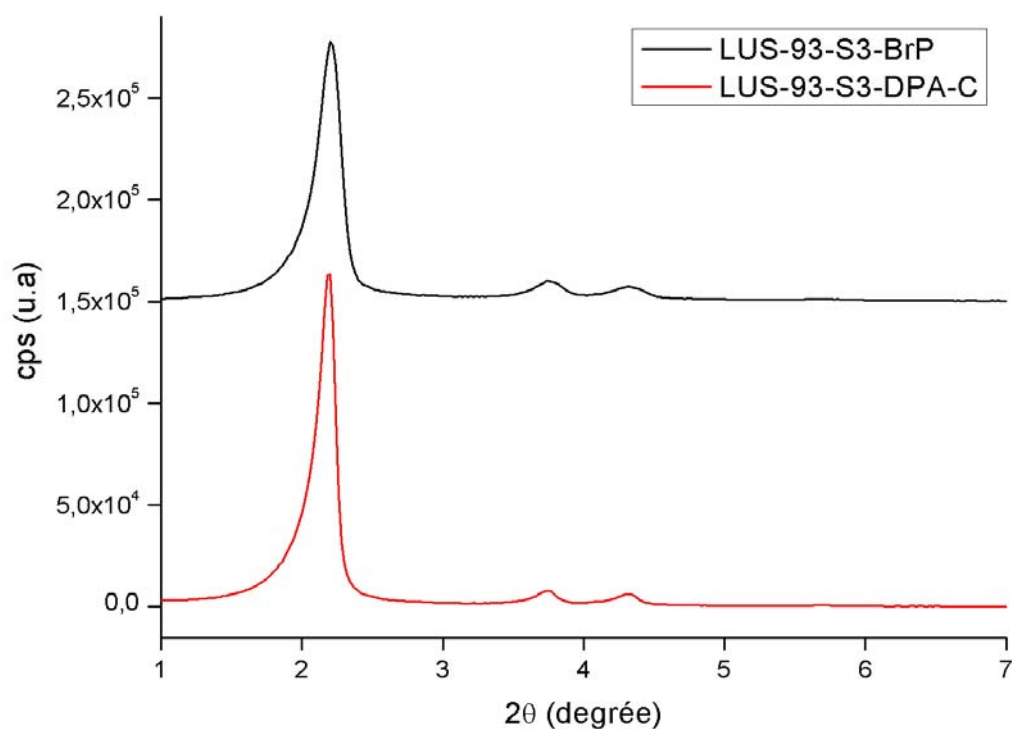


Figure 4. 36 : Figures de diffraction de rayons X de solides LUS-93-BrP (en noire) et LUS-93-S3-DPA-C (en rouge)

- Autres conditions opératoires

Etant donné l'apparente résistance des espèces greffées à partir d'une fonction d'ancrage tripodal face au dégreffage, nous avons testé des conditions de température plus élevée (toluène à reflux $\sim 110^{\circ}\text{C}$ au lieu de 35°C) tout en diminuant le temps de réaction (17h au lieu de 170 h) pour la substitution des bromes par les ligands SEDA et SPDA. Les ligands ont été placés en défaut (0,5 équivalents d'amine) afin de favoriser la formation d'espèce pontée par disubstitution. Les résultats des calculs de recouvrement sont donnés dans le tableau 4.19. Nous observons une très faible substitution dans les deux cas car il résulte seulement 0,04 mmol.g⁻¹ de ligand dans le matériau, soit 8 fois moins que dans les cas précédents. Au niveau des recouvrements, on obtient entre 1 et 3% de la surface suivant les modes de substitution. La réaction de S_N2 ne s'effectuant pas, la valeur d'analyse élémentaire du brome correspond vraisemblablement à des chaînes bromopropyl. La somme des recouvrements en bromopropyl et en ligand est sensiblement égale au recouvrement en brome de l'échantillon de l'étape précédente, ce qui montre également qu'il n'y a pas eu de dégreffage de fonction à fonction d'ancrage tripodal. En revanche, la quantité de TMS semble diminuer quelque peu (<10% de dégreffage). La quantification des TMS par IR n'est pas accessible du fait de l'absorption des ligands diamines dans le domaine que nous utilisons.

Cette expérience montre que la température n'est pas un paramètre aussi critique que la durée de réaction dans le dégreffage de fonctions liées à la surface par une unique liaison.

Tableau 4. 19 : Recouvrements calculés pour les échantillons solides substitués par les amines SEDA et SPDA dans le toluène pendant 17h à reflux.

Echantillons	Ligand (mmol.g ⁻¹)	θ (%) TMS	θ (%) Brome	θ (%) Ligand monosubstitution	θ (%) Ligand disubstitution	θ (%) global en fonctions	θ (%) TMS par IR
LUS-98-S3		92				92	84
LUS-98-S3-BrP		80	16			96	73
LUS-98-S3-SEDA	0,04	~74	14	2	3	~90	n d
LUS-98-S3-SPDA	0,04	~72	13	1	2	~87	n d

n d : non disponible car les ligands absorbent dans le domaine utilisé pour la quantification.

4.2.3 Greffage direct de ligand aminé (DETA)

Pour court-circuiter les problèmes de substitution, nous avons également appliqué la méthode d'isolation de sites en greffant directement un silane polyaminé disponible commercialement sur une série de silices LUS partiellement silylées extraites de recouvrement en TMS croissant. Le choix est très restreint puisque seul le diéthylènetriaminepropyltriéthoxysilane (DETAPTES) est facilement disponible. De plus, la présence de fonctions amines dans une molécule silane est incompatible avec des liaisons de type chlorosilane, donc la seule fonction d'ancrage possible est le trialkoxysilane. Nous avons fréquemment observé un dégreffage lors de l'emploi d'amine dans les pores du matériau. Nous avons donc, pour chaque échantillon, réalisé une étape de *capping* afin combler les pertes de TMS dues au greffage de la triamine. Dans le tableau 4.20, nous avons regroupé les résultats du calcul de recouvrement des échantillons bifonctionnels (TMS et DETA) sans et avec *capping* (annoté -C). Les taux de ligand obtenus sont importants et proches d'un échantillon à l'autre de 1,1 à 1,4 mmol.g⁻¹ à comparer aux valeurs de 0,22 à 0,55 mmol.g⁻¹ dans le cas du greffage indirect. Par greffage direct, l'écart en ligand est de seulement 21% au maximum, alors qu'il atteignait jusqu'à 60% dans les cas précédents de construction pas à pas. Cette faible différence peut être attribuée au dégreffage des fonctions TMS qui a pour effet de diminuer l'effet de l'isolation de site. En effet, après greffage du DETA, les recouvrements en TMS diminuent drastiquement jusqu'à 5, 16 et 42% alors qu'avant greffage ils étaient proches de 25, 50, et 75% respectivement. Le dégreffage est d'autant plus important que le recouvrement en TMS est faible initialement. La réaction de *capping* permet d'atteindre *in fine* systématiquement un recouvrement global de 100% sans modifier le recouvrement en ligand.

Au niveau textural, nous observons grâce aux isothermes d'adsorption-désorption d'azote des composés LUS-95-S3-E (spectre noir) et LUS-95-S3-DETA-C (spectre rouge) (figure 4.37) une diminution du volume poreux et du diamètre poreux moyen. Les valeurs sont données dans le tableau 4.21. De plus, des analyses de diffraction des rayons X sont réalisées à chaque étape de la synthèse et montrent la très bonne stabilité de la structure tout au long de la synthèse. La figure 4.38 montre que les solides LUS-Sn-DETA-C obtenus conservent leur structure hexagonale indépendamment des rapports de fonctions. Il en est de même avec les composés qui n'ont pas subi de *capping* (LUS-Sn-DETA). Entre les échantillon S1, S2 et S3, la variation d'intensité n'est pas significative. Le léger décalage pour le composé S2 n'est pas expliqué (la mesure sera refaite).

Tableau 4. 20 : Recouvrements calculés pour les solides bifonctionnels TMS+DETA par greffage direct avec ou sans *capping*.

Echantillons	Ligand (mmol g ⁻¹)	θ TMS par IR (%)	θ Ligand par AE(%)	θ global fonctions (%)
LUS-96-S1-DETA	1,4	5	56	61
LUS-96-S1-DETA-C	1,3	40	56	96
LUS-96-S2-DETA	1,4	16	56	72
LUS-96-S2-DETA-C	1,3	42	52	94
LUS-95-S3-DETA	1,1	32	42	74
LUS-95-S3-DETA-C	1,1	52	45	97

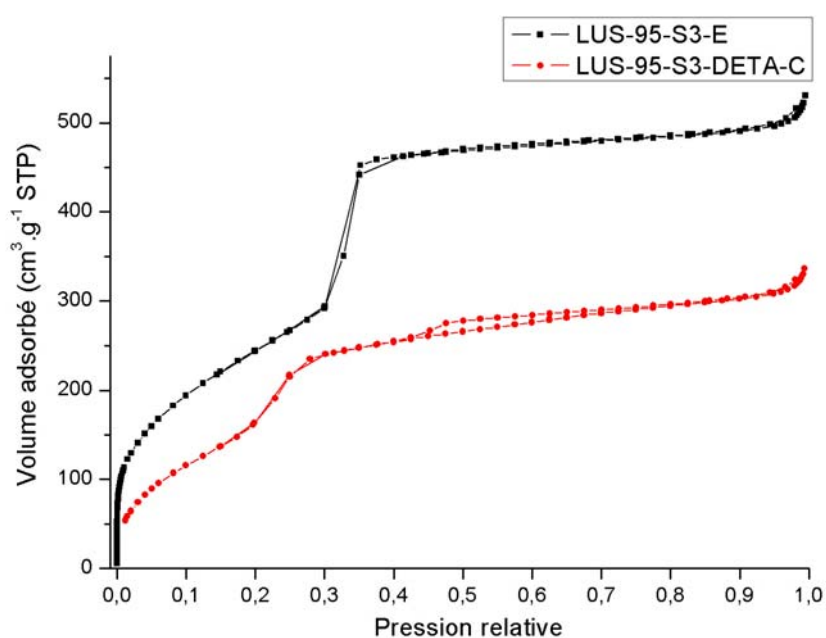


Figure 4. 37 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la LUS-95-S3-E partiellement silylée extraite (spectre noir) et du composé LUS-95-S3-DETA-C (spectre rouge) à 77 K.

Tableau 4. 21 : Paramètres structuraux des matériaux LUS-95-S3-E et LUS-95-S3-DETA-C

Echantillons	Distance entre 2 centres voisins (nm)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre des pores BJH (nm)
LUS-95-S3-E	4,8	930	0,78	2,9
LUS-95-S3-DETA-C	4,8	600	0,49	2,7

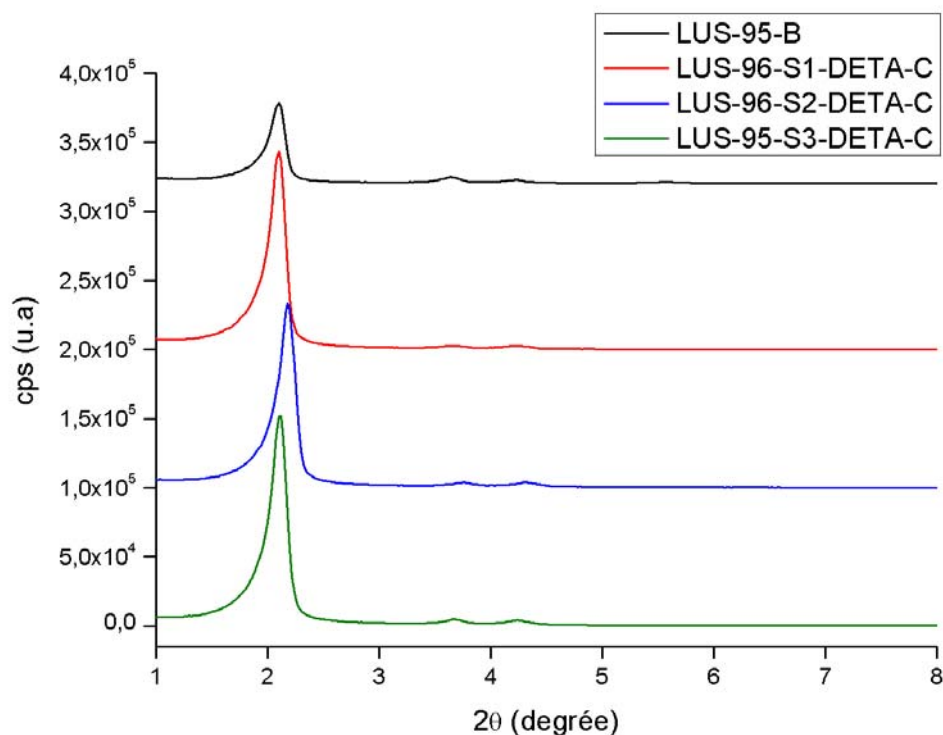


Figure 4. 38 : Figures de diffraction de rayons X de solides LUS-95-B (en noire), LUS-96-S1-DETA-C (en rouge), LUS-96-S2-DETA-C (en bleu) et LUS-95-S3-DETA-C

Cette expérience a montré la possibilité d'obtenir un matériau bifonctionnel par la méthode d'isolation de sites et un greffage direct de la triamine. Les échantillons présentent un taux croissant en ligand même si les différences sont plus faibles que celles attendues. Ceci peut s'expliquer par le fait que lors des deux étapes : extraction totale du tensioactif et greffage des ligands triamines, une certaine quantité de TMS est dégreffée diminuant d'une part la différence entre les échantillons, et d'autre part l'efficacité de la méthode d'isolation de sites. Ces matériaux ont par la suite subi une réaction de métallation par le cuivre et les solides résultants sont étudiés dans une partie ultérieure 4.4.

4.2.4 Conclusions

Dans cette partie nous avons abordé la dérivatisation de la fonction halogénée et le greffage direct d'un ligand triaminé. Les fonctions d'ancrage monopodes et tripodes ont été testées ainsi que les fonctions chloro et bromopropyl dans le cadre de la substitution par des amines

qui serviront de ligands dans les parties suivantes. L'enjeu était la mise au point de conditions compatibles avec la tenue de la structure hexagonale de la silice et le maintien des fonctions TMS jouant le rôle de fonctions hydrophobantes et d'isolation de sites pour la deuxième fonction.

Dans le cas du chloropropyl, les conditions de substitution sont apparues trop dures et provoquent le dégreffage des fonctions de surface. Pour le bromopropyldiméthylchlorosilane, les conditions de substitution par les amines sont plus douces. Elles ont été optimisées en phase homogène et testées sur les solides. Elles entraînent un dégreffage moins important mais encore insatisfaisant. C'est la raison pour laquelle nous avons abordé l'étude de la dérivatisation sur des fonctions bromopropyl greffés par des tripodes.

Effectivement, nous avons observé que les fonctions tripodes résistent aux conditions de substitution. Cependant, les fonctions monopodes subissent toujours un dégreffage partiel. Cette étude a été confirmée par spectroscopie XPS qui permet de différencier les fonctions bromopropyl/bromure et amine/ammonium et a conduit à ce bilan. De plus, elle a permis de montrer que les ligands polyaminés sont fixés par monosubstitution à un bras propyl de surface. Pour compenser la perte partielle des TMS, une étape de *capping* a été introduite afin d'obtenir une surface sans silanols accessibles lors de l'étape de métallation.

Dans le cas du greffage direct de ligands triaminés, un dégreffage partiel des fonctions TMS est aussi observé. L'origine de ce dégreffage provient des fonctions amines comme nous l'avons vu lors de la dérivatisation. Dans ces conditions, on risque de greffer la deuxième fonction à la place des groupes TMS. En conséquence, on observe une augmentation du taux de recouvrement en ligand au détriment de l'isolation de sites.

Dans la suite, nous avons mis en œuvre ces différents solides présentant une distribution des fonctions plus ou moins homogènes suivant les conditions de préparation. Dans le cas de l'euporium, nous avons utilisé un des échantillons les plus aboutis. En revanche, la métallation par le cuivre a été réalisée sur des matériaux plus anciens qui présentent une homogénéité variable de la distribution de leurs sites. Nous verrons que cela nous permettra de valider, par spectroscopie RPE du cuivre (II), la méthode d'isolation de sites.

4.3 Etude de la distribution des sites par des complexes d'euporium utilisé comme sonde locale et comme traceur d'analyse

Chronologiquement, cette partie du travail a été réalisée en fin de thèse. A la suite de l'optimisation des conditions opératoires de la méthode de *pochoir moléculaire*, nous disposons un matériau bifonctionnel de très bonne qualité que nous allons utiliser pour tester l'homogénéité des fonctions à l'intérieur des pores de la silice mésostructurée. Nous avons utilisé l'euporium comme sonde moléculaire des sites coordinants. Nous avons exploité les propriétés luminescentes de l'euporium pour caractériser l'environnement proche du métal et le caractère hydrophobe de la surface. Par ailleurs, nous avons tiré profit de la masse atomique élevée de cet élément pour réaliser des analyses par EDX couplée au MET, donnant la possibilité de mesurer les profils de concentration à l'intérieur du solide.

Cette partie est une retranscription d'un article en préparation réalisé en commun, elle peut pratiquement être abordée de manière indépendante. Elle a été rédigée comme un tout, comprenant la revue bibliographique et les résultats. Elle est issue de la collaboration avec François Lux, Gilles Lemerrier et Chantal Andraud du groupe de Chimie pour l'optique du laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, apportant la synthèse du ligand et l'expertise sur les complexes d'euporium ainsi qu'avec Pascal Perriat du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon apportant son savoir faire en matière de microscopie électronique en transmission.

4.3.1 Revue bibliographique des complexes d'euporium supportés.

4.3.1.1 Luminescence de l'euporium

Le terme luminescence a été inventé par le physicien allemand Wiedemann en 1888; il désigne l'émission d'un rayonnement électromagnétique, qui n'est pas d'origine purement thermique. Suivant le mode d'excitation, on peut classer différentes luminescences photoluminescence, électroluminescence, radioluminescence, ...

L'euporium fait partie de la famille des Lanthanides qui est caractérisée par une couche électronique 4f partiellement remplie autorisant certaines transitions électroniques dans le domaine du rayonnement visible et infrarouge. La configuration électronique de l'euporium est $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ et son degré d'oxydation le plus stable est +III. L'émission à partir de l'état excité de l'euporium (5D_0) est constituée de plusieurs raies fines qui globalement donnent un phénomène de luminescence de couleur rouge. La durée de vie de la luminescence peut s'approcher de la milliseconde. Afin de comparer les différents systèmes, on utilise un temps caractéristique de la durée de vie de luminescence, obtenu en traçant la courbe de l'intensité lumineuse I en fonction du temps (équation 4.5). Cette durée est appelée temps de déclin de luminescence, elle est noté τ .

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Equation 4. 5}$$

A titre d'exemple, le complexe de $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ (solide pure en poudre) possède un temps de déclin de luminescence de 0,38 ms ^[15]. Cette longue durée de vie de luminescence peut être expliquée par l'existence de transitions électroniques f-f interdites selon les règles de Laporte. L'émission en spectre de raies fines provient du fait que les orbitales 4f sont très contractées et proches du noyau; les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5p et 6s et ne peuvent donc pas facilement participer à des liaisons chimiques. Elles sont toutefois perturbées et leur étude fournit des renseignements sur la symétrie et la distribution des sites.

La couleur rouge de la luminescence de l'euporium est due essentiellement à sa bande principale d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, dont le maximum d'intensité se situe entre 611 et 614 nm. De plus, la luminescence de l'euporium présente une sensibilité à l'environnement, qui en fait une bonne sonde structurale. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, visible à 579 nm, se présente d'une raie unique quelle que soit la symétrie du site. La présence de plusieurs raies d'émission dans cette région du spectre, sera la preuve de l'existence de plusieurs sites non équivalents de l'euporium ^[16]. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, émettant aux alentours de 592 nm, est une transition de type dipolaire magnétique, dont l'intensité est indépendante de l'environnement. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est une transition de type dipolaire électrique, dont l'intensité décroît avec la symétrie du système. Le rapport de l'intensité de ces deux bandes permet donc de comparer la symétrie des sites occupés par l'euporium.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les transitions f-f sont des transitions interdites de symétrie présentant des coefficients d'absorption molaires très faibles ($\epsilon < 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$); le peuplement de l'état excité du métal est donc relativement faible par excitation directe. L'une des solutions, fréquemment utilisée pour pallier ce problème, consiste à utiliser des ligands organiques contenant des chromophores possédant une très forte absorption, qui peuvent transférer l'énergie au centre métallique ^[17]. Le métal peut alors émettre un rayonnement lumineux en se désexcitant. Ce processus, appelé effet d'antenne, est schématisé sur un diagramme de type Jablonski (figure 4.39). En outre, le ligand permet d'isoler l'ion métallique des molécules de solvant (essentiellement l'eau) qui peuvent éteindre partiellement la luminescence. Cette extinction se produit par transfert d'énergie sur les modes de vibration de la liaison O-H, processus non radiatif de désexcitation.

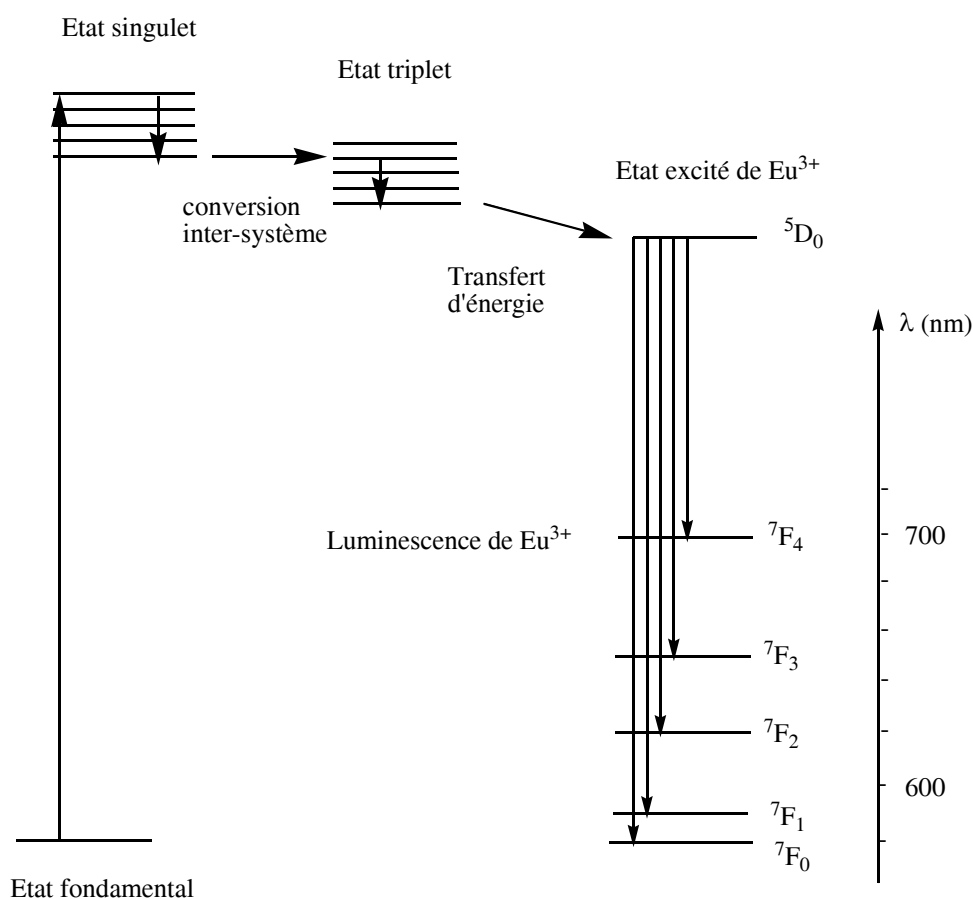


Figure 4. 39 : Diagramme de Jablonski simplifié et effet d'antenne sur un complexe d'euprimum.

L'effet d'antenne s'explique de la façon suivante; après promotion d'un électron du ligand par irradiation lumineuse ou par une décharge électrique sur ses états excités de type singulet,

il se produit alors une conversion intersystème vers un état triplet du ligand. Un transfert énergétique du ligand vers un état excité de l'euporium s'opère dans l'étape suivante. La luminescence ^[18] a finalement lieu en grande partie de l'état ⁵D₀ par désexcitation radiative. Il est donc essentiel de choisir un ligand organique, dont les états excités favorisent ce transfert d'énergie vers le métal.

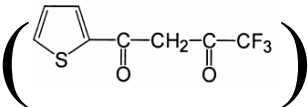
4.3.1.2 Incorporations dans des composés mésostructurés

Notre enjeu est d'incorporer selon le principe de *pochoir moléculaire*, dont on veut tester les propriétés, un ligand *ad hoc* pour la fluorescence. Nous aborderons dans un premier temps les autres approches décrites dans la bibliographie scientifique.

4.3.1.2.1 Par adsorption

- Par liaisons H :

La première méthode d'incorporation du métal consiste en une adsorption des complexes d'euporium et la surface des pores dans le matériau. Ainsi, en 2000, Xu et coll. ^[19] ont étudié l'adsorption par création de liaison hydrogène entre les OH des silanols de la surface d'une silice type MCM-41 hexagonale et les atomes de fluor d'un complexe Eu(TTA)₄ où TTA

signifie 2-thenoyltrifluoroacetone . De cette façon, seule une faible

quantité de complexe est absorbée. Ils ont également étudié l'adsorption par liaison H entre les fluors du TTA et des fonctions diamines greffées à la surface des pores d'une MCM-41 et ont obtenu une absorption 15 fois plus importante. L'intensité de la bande ⁵D₀ → ⁷F₂, normalisée à une même quantité de masse, est 10 fois plus importante dans les systèmes poreux qu'en phase homogène.

Dans les deux cas, l'ajout du complexe n'a pas modifié la structure mésoporeuse de la silice. Il a également été observé, des courbes de déclin de fluorescence mono-exponentielles à dilution suffisamment forte. Ceci laisse penser que lorsque le complexe est assez dilué, il a tendance à se placer dans des sites similaires. Ils ont observé des temps de déclin de luminescence plus longs que dans le cas du complexe pur à l'état solide. Les auteurs l'expliquent par un effet de confinement dans les pores nanométriques de la silice limitant l'approche de l'eau à la proximité des centres métalliques. L'extinction de luminescence due

à l'eau serait alors diminuée. Ce phénomène peut également être expliqué par le fait qu'à l'intérieur de la silice, le composé est plus dilué provoquant sans doute moins d'auto-extinction. La question reste en suspens.

- Par interactions électrostatiques

Zhang *et al.* [20] ont procédé à l'incorporation d'un complexe d'euporium luminescent non pas sur une silice MCM-41 calcinée mais directement par déplacement du tensioactif par échange ionique. Après traitement des groupes silanols de la surface externe par le phenyltriéthoxysilane, il réalise l'échange du tensioactif cationique de la silice MCM-41 par un complexe de bisphénanthroline europium(III) ($\text{Eu}(\text{phen})_2^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$). Le temps de déclin de luminescence τ du complexe échangé dans les pores de la silice est de 0,52ms, valeur supérieure à celle du complexe pur $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ pour lequel τ est égal à 0,38ms. Les courbes de déclin de fluorescence liées à la transition principale $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sont mono-exponentielles, ce qui indique que les ions europium qui sont situés dans des sites possèdent des environnements très semblables. De plus, l'augmentation du temps de déclin de fluorescence également observé dans ce mode d'incorporation indique une modification de l'environnement lié probablement à une baisse du nombre de molécules d'eau autour de l'euporium. Comme nous l'avons vu auparavant, les transitions de l'euporium sont plus ou moins sensibles à l'environnement. La bande $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y est pratiquement insensible, tandis que la bande $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ varie fortement avec la symétrie du système. Ainsi, le rapport d'intensité (R) de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sur $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est sensible à la symétrie et donne des indications sur les changements d'environnement. Lorsque l'on place le complexe pur dans un matériau, R diminue de 4,6 à 3,4. Cette diminution indique un changement d'environnement allant vers une plus grande symétrie pour le complexe à l'intérieur de la silice, sans doute dû à des effets de confinement.

La méthode d'incorporation par adsorption a néanmoins un inconvénient majeur. En effet, il y a un risque de concentration et d'agrégation des centres émetteurs [21], puisqu'il n'existe que de faibles interactions (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals) entre les complexes luminescents et la matrice silicique inorganique. Ce manque de contrôle sur la disposition des espèces à l'intérieur du matériau peut engendrer l'agrégation des centres émetteurs, ce qui altère les propriétés luminescentes. Par ailleurs, comme nous le verrons plus loin, il y a de grande chance que des liens europium silice se fassent directement via les silanols de surface.

4.3.1.2.2 Par greffage

D'autres groupes ont proposés des préparations consistant à fixer le complexe luminescent par des liaisons plus solides types liaisons covalentes. Pour ce faire, ils ont utilisé une méthode de co-condensation à partir de TEOS et de différents triéthoxysilane. Corriu *et al.* [11],[22] ont développé cette approche afin de placer des cyclams dans des silices mésoporeuses hexagonales de type SBA-15. Ils ont utilisé deux voies de synthèse :

- La première voie consiste à synthétiser un cyclam substitué par quatre bras triéthoxysilanes (figure 4.40) permettant son utilisation directement dans la conception par co-condensation de la silice SBA-15^[22]. La complexation est ensuite réalisée en ajoutant du chlorure d'euprium (III) au matériau.

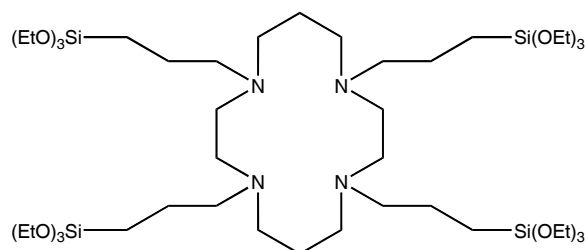


Figure 4. 40 : Molécule de cyclam synthétisée par l'équipe de Corriu ^[22].

- La deuxième voie également développée par Corriu et collaborateurs consiste à synthétiser toujours par co-condensation un matériau SBA-15 qui possède des fonctions chloropropyl qui peuvent réagir dans un deuxième temps par substitution nucléophile avec les fonctions amines secondaires des macromolécules cyclams ^[11]. Ensuite, un sel métallique (EuCl_3) est ajouté et le métal est complexé par les ligands greffés à la matrice inorganique (figure 4.41).

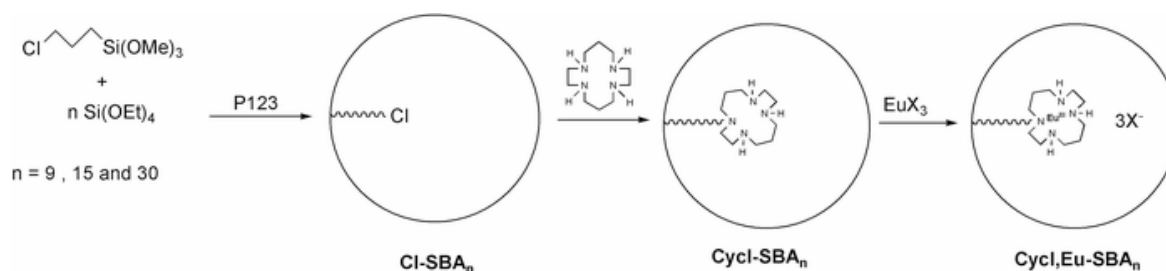


Figure 4. 41 : Synthèse d'une silice contenant de l'euprium complexé par le cyclam ^[11].

Ils ont alors observé une coordination quantitative de l'euporium par le cyclam. Les études EXAFS ont permis d'estimer une coordination de 6 pour l'euporium, ce qui est faible d'ailleurs. Au vu des données et de leur simulation, il a été proposé une complexation par une molécule de cyclam et deux atomes d'oxygène provenant soit de l'eau soit des groupements silanol de surface. Ces études ont permis de montrer le comportement très différent des complexes en solution et au sein des pores d'une matrice solide (confinement et nombre de coordination différent). Elle illustre aussi la propriété oxophile de l'euporium évoquée plus haut.

Zhang et coll. ^{[23],[24]} ont parallèlement réalisé la synthèse par co-condensation d'une silice de type SBA-15 en utilisant une 1,10-phénanthroline modifiée en position 5 par un bras contenant deux fonctions triéthoxysilane (visible dans la figure 4.42 en haut à gauche). Une fois le matériau formé, le complexe d'euporium : $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est ajouté et complexé par un ligand phénanthroline de la matrice silicique inorganique (figure 4.42). Ce solide obtenu par co-condensation est comparé à un solide SBA-15 dans lequel le complexe $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ a été absorbé. Par co-condensation, ils obtiennent une bande de transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ beaucoup plus intense que par adsorption. De plus, en remplaçant le complexe $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ par EuCl_3 dans les SBA-15 contenant la phénanthroline, l'intensité de cette transition est multipliée par 6, indiquant que le ligand TTA et plus précisément sa fonction β -dicétone augmente les propriétés de luminescence de l'euporium.

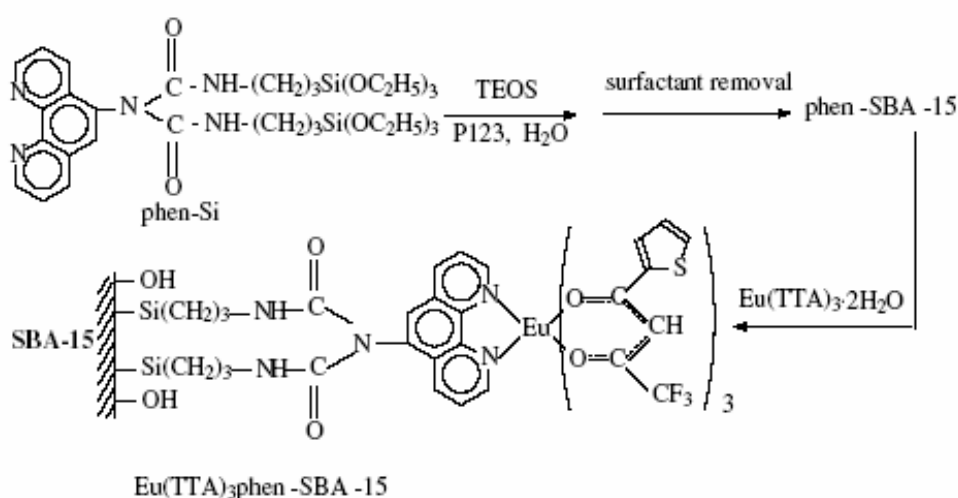


Figure 4. 42 : Synthèse d'une silice contenant un complexe d'euporium lié à la 1,10-phénanthroline ^[24].

4.3.2. Synthèse et caractérisations d'un matériau mésoporeux contenant une sonde optique localisée à sa surface : détermination de l'homogénéité à longue distance.

Ce travail de synthèse possède quelques similitudes avec celui effectué par le groupe de Corriu et décrit dans le paragraphe précédent. La différence principale est l'approche préparatoire de la surface selon le principe de *pochoir moléculaire* développé ici. Les complexes d'euporium incorporés jouent le rôle de sondes locales afin d'effectuer un suivi moléculaire de la surface.

Le choix de l'euporium ne reposait pas uniquement sur ses propriétés de luminescence mais aussi pour son intérêt analytique. En effet, c'est un élément lourd ($Z=63$) qui permet une étude aisée par microscopie électronique en transmission (MET) couplé à la spectroscopie de diffusion des rayons X (EDX). La focalisation du faisceau électronique sur une très faible surface permet de mesurer très précisément la quantité d'euporium présent sur une petite surface de quelques nanomètres carrés et donc d'effectuer une étude de l'homogénéité à longue distance comme celle établie avec l'élément brome dans la partie 4.1.4. Cette raison principale devrait nous permettre de valider la méthode d'isolation de site.

Parallèlement, nous avons sélectionné comme ligand la 1,10-phénanthroline qui, en tant que ligand polyimine, est un chélate satisfaisant de l'euporium, mais qui apporte surtout un fort effet d'antenne. Il a donc fallu adopter une stratégie pour greffer ce ligand à la surface nous avons décidé de passer par un couplage amine primaire aldéhyde (réaction de Schiff) qui a l'avantage d'être plus facile que la substitution nucléophile entre un halogène et une amine primaire. D'un côté nous avons appliqué notre méthode de pochoir moléculaire au greffage d'aminopropyltriméthoxysilane (APTMS), d'autre part, François Lux de groupe chimie pour l'optique a réalisé une molécule 5-butanoyl-1,10-phénanthroline ayant un bras portant une fonction aldéhyde^[25] (figure 4.43).

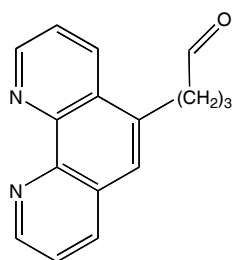


Figure 4. 43 : Composé 5-(butanoyl)-1,10-phénanthroline

4.3.2.1. Greffage d'un complexe d'europium à la surface des canaux d'une silice LUS

La synthèse d'un tel matériau est basée sur les outils développés au cours des parties précédentes de ce chapitre. Les différentes étapes de la synthèse du solide luminescent sont représentées dans la figure 4.44 et sont décrites par la suite :

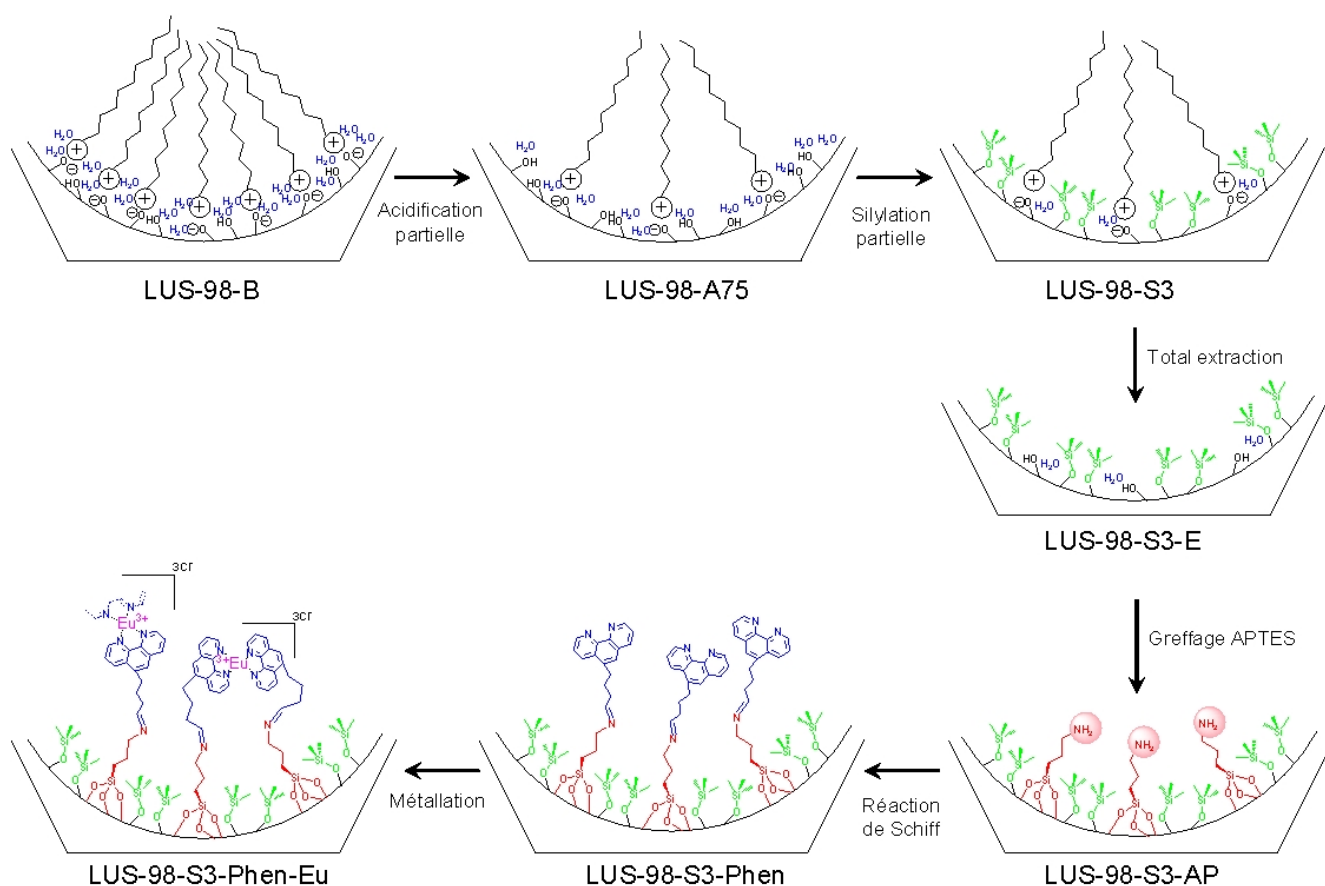


Figure 4. 44 : Différentes étapes de synthèse partant d'une silice de type LUS-98-B. a) acidification partielle. b) triméthylsilylation partielle. c) extraction totale du surfactant. d) greffage de la 3-aminopropyltriéthoxysilane. e) réaction de Schiff de greffage de la 5-butanal-1,10-phénanthroline. f) incorporation de l'europium et complexation par la 1,10-phénanthroline.

- La première étape est évidemment la formation de la LUS brute de synthèse (contenant les molécules tensioactives CTATos).
- La deuxième étape consiste à retirer partiellement le tensioactif structurant (CTA⁺) par une solution éthanolique d'acide chlorhydrique.

- La troisième étape est le greffage des groupements triméthylsilyl (TMS) sur la surface libre, obtenu en utilisant un excès d'héxaméthylsilazane (HMDSA). Nous avons vu qu'il était possible de choisir la quantité de fonction en jouant sur la quantité d'acide ajouté lors de l'étape précédente. Afin d'éviter l'agrégation des sites luminescents nous avons décidé de les diluer assez fortement. Nous avons alors procédé à une silylation par les groupes TMS aboutissant à un recouvrement de la surface d'environ 80%.
- Le reste des molécules tensioactives est retiré lors d'une quatrième étape de lavage par l'acide chlorhydrique (1,1 équivalent) dans l'éthanol à 0°C.

La méthode employée jusqu'à cette quatrième étape est strictement identique à celle développée auparavant. L'innovation vient des étapes suivantes :

- La cinquième étape consiste à greffer l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) sur les silanols de surface des sites hydrophiles nouvellement libérés par le départ des molécules tensioactives. On obtient alors à la place des sites hydrophiles des fonctions amine primaire. Cette étape est proche du greffage dans les mêmes conditions des ligands polyamines utilisés dans la partie 4.2.1.3.
- La sixième étape est inédite dans ce manuscrit. Il s'agit de la dérivatisation des fonctions amine primaire présentes dans les pores du matériau par la fonction aldéhyde porté par la 5-(butanoyl)-1,10-phénanthroline. Le produit issu de la réaction de Schiff porte une fonction imine telle que représentée sur le schéma de la figure 4.44. L'étape de dérivatisation de l'amine par ce composé se déroule à reflux du dichlorométhane (35°C) pendant trois jours. Différents lavages au dichlorométhane et à l'éthanol permettent d'enlever les molécules de ligands n'ayant pas réagi.
- La dernière étape est la complexation de l'euporium par les molécules de 1,10-phénanthroline greffées à l'intérieur des pores de la LUS. Pour cela un sel de chlorure d'euporium (0,4 équivalent par phen) est ajouté à la silice dans l'éthanol absolu au reflux pendant 48h. Une nouvelle fois, les espèces n'ayant pas réagi sont retirées par différents lavages à l'éthanol. La silice obtenue de couleur beige pâle présente une luminescence rouge sous irradiation UV.

4.3.2.2. Caractérisations du matériau

Tout au long de notre étude, nous avons cherché à obtenir une caractérisation précise du matériau afin d'obtenir pour chaque étape des conditions de synthèse reproductibles et des

données sur la structure de celui-ci. Nous avons réalisé notamment des études de spectroscopies IR, RMN du solide ^{13}C , de diffraction des RX aux bas angles ainsi que des études par analyses élémentaires, par isothermes d'adsorption-désorption, par microscopie électronique en transmission MET (couplée à la spectroscopie EDX) et enfin par analyses thermogravimétriques (ATG).

4.3.2.2.1 Analyses texturales

- Diffraction de poudre des rayons X

La figure 4.45 montre les diffractogrammes de poudre de la silice LUS brute de synthèse (spectre a) et du solide final contenant le complexe d'euporium (spectre b).

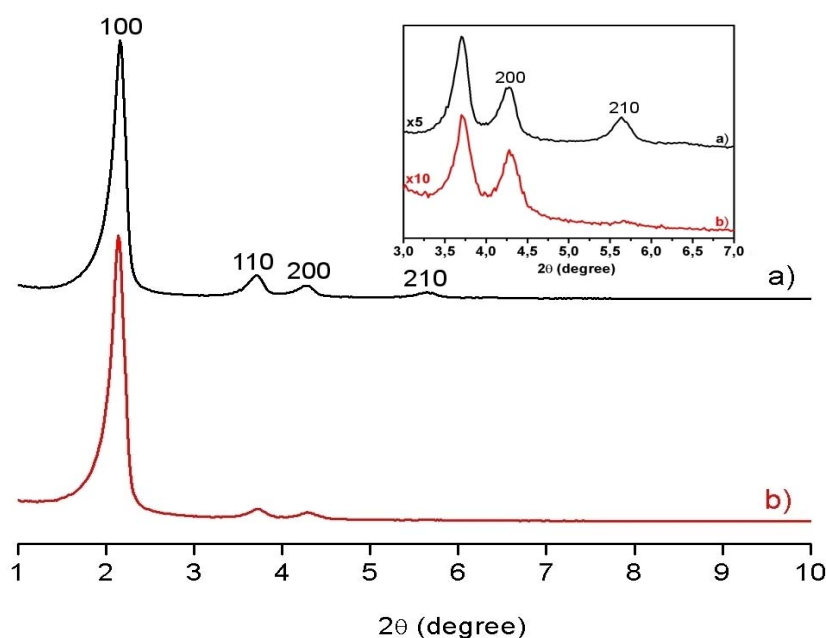


Figure 4. 45 : Etude par rayons X de la silice LUS brute de synthèse et de la silice contenant le complexe d'euporium.

Les 2 spectres se caractérisent par quatre pics bien définis, indexés comme étant liés aux réflexions dont les indices de Miller sont (100), (110), (200) et (210) (par ordre de 2θ croissant) pour une structure hexagonale de type P6mm. La similarité des deux spectres indique la conservation de la structure hexagonale de la LUS tout au long des divers traitements chimiques jusqu'à l'introduction du complexe d'euporium.

Relativement au du pic principale (100), le spectre b présente par rapport au spectre a des pics secondaires (110, 200 et 210) d'intensité plus faibles (cf encart dans la figure 4.45). Cette

diminution est cohérente avec due à la présence de complexe à l'intérieur des pores et une diminution du contraste des densités électroniques entre les parois (très denses) et les canaux plus ou moins remplis.

- Isothermes d'adsorption-desorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption-désorption à 77K de la LUS brute de synthèse et du matériau final contenant les complexes d'euporium (LUS-98-S3-Phen-Eu, parfois noté LUS-PS-Phen-Eu) (figure 4.46) sont toutes deux de type IV ^[26] selon la nomenclature l'IUPAC et donc sont caractéristiques de matériaux à pores mésostructurés. Pour la LUS issue de synthèse, on observe une pente croissante faible pour des pressions relatives (p/p_0 , p_0 correspondant à la pression partielle de l'azote) comprises entre 0 et 0,3 correspondant à un remplissage en monocouche de la surface, suivie par une forte pente de la courbe pour des pressions relatives entre 0,3 et 0,4 ; due à la condensation par capillarité de l'azote à l'intérieur des mésopores et donc au remplissage volumique des pores. Identiquement, l'isotherme du composé final possède une même pente de faible déclivité pour p/p_0 compris entre 0 et 0,2, suivie d'une pente plus forte entre 0,2 et 0,3. On observe que les points d'inflexion des deux courbes sont décalés, $p/p_0=0,35$ pour la LUS brute de synthèse et 0,25 pour la LUS finale, indiquant une décroissance de la taille moyenne des pores. L'analyse BJH montre effectivement une diminution de 3,0 nm à 2,4 nm entre la LUS de départ et la LUS-98-S3-Phen-Eu. De plus, la différence de hauteur du plateau dans la deuxième partie de la courbe, pour $p/p_0 > 0,5$, indique une forte baisse du volume des pores de 0,97 à 0,39 mL.g⁻¹ en accord avec un remplissage partiel des pores par le complexe d'euporium. De même la surface après greffage décroît de 1030 à 580 m².g⁻¹ (tableau 4.22).

Le bilan des analyses texturales montre la conservation de la structure mésoporeuse du solide au cours des différents traitements ainsi que l'évolution des paramètres de surface et de volume des canaux cohérent avec un remplissage de ces derniers par les différentes fonctions et leurs dérivatisations successives.

Tableau 4. 22 : Paramètres structuraux des matériaux LUS brute de synthèse et LUS finale contenant les complexes d'euporium.

Echantillons	Distance entre 2 centres voisins (nm)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre des pores (nm)
LUS-98-B	4,6	1030	0,96	3,0
LUS-98-S3-Phen-Eu	4,8	580	0,39	2,4

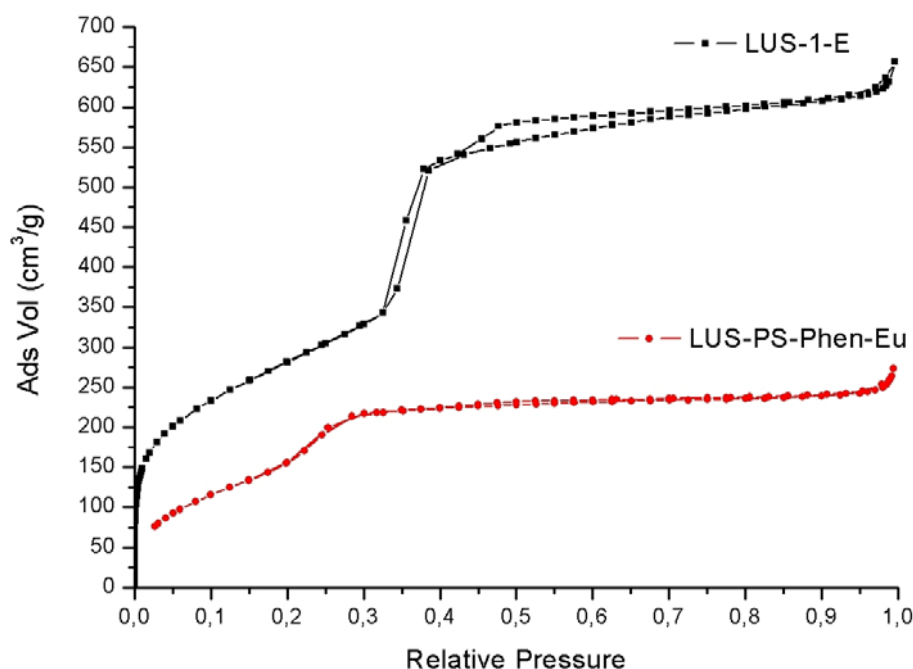


Figure 4. 46 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote : a) de la LUS extraite dans une solution éthanolique d'acétate d'ammonium à 6.10^{-3} mol.L⁻¹ (spectre noir) et b) du composé LUS-98-S3-Phen-Eu (spectre rouge) à 77 K.

4.3.2.2.2 Etudes spectroscopiques

- Etude par spectroscopie IR de la formation de la liaison imine

La spectroscopie IR a été mise en œuvre pour suivre la réaction de la fonction aldéhyde du 5-butanal-1,10-phénanthroline avec les fonctions amines greffées à la matrice inorganique. Pour affiner l'analyse nous avons préparé l'analogue moléculaire de l'imine de surface et du complexe d'euprium correspondant (figure 4.47). A cet effet, la réaction de Schiff a été réalisée entre la propylamine et le ligand 5-butanal-1,10-phénanthroline dans l'éthanol à reflux pendant une nuit.

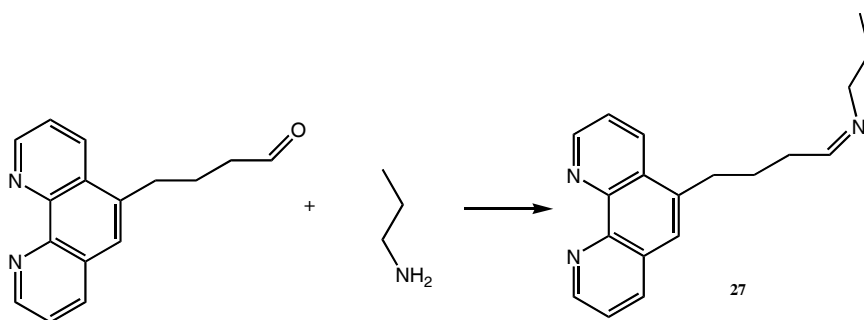


Figure 4. 47 : Synthèse du composé imine moléculaire.

Le complexe d'euprium moléculaire est ensuite formé à partir du ligand imine moléculaire (noté 27) et le chlorure d'euprium (III) conformément à la réaction représentée sur la figure 4.48. Ce composé a été obtenu en plaçant le ligand 5-butanal-1,10-phénanthroline dans l'éthanol à reflux en présence de chlorure d'euprium (III). Le mélange réactionnel est filtré après une nuit de réaction.

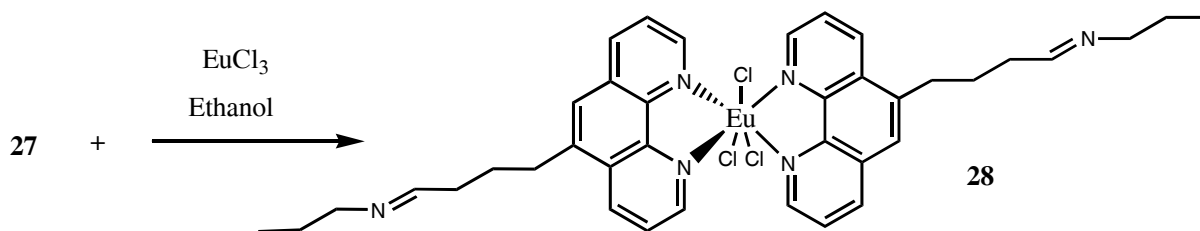


Figure 4. 48 : Synthèse du complexe moléculaire de $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ (noté 28)

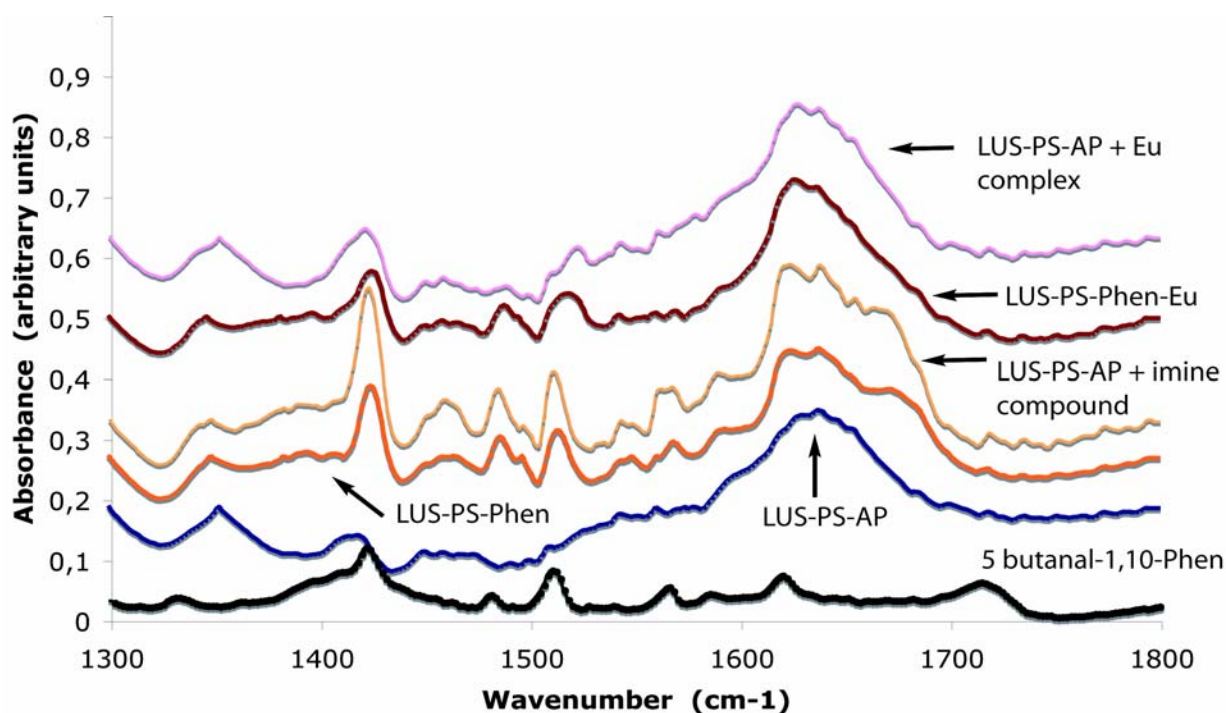


Figure 4. 49 : Etude infrarouge permettant de caractériser la formation de la liaison imine au sein de la silice mésoporeuse.

La figure 4.49 représente une partie du spectre IR (1300 à 1800 cm^{-1}) de plusieurs étapes de fonctionnalisation.

- La première courbe en bas de la figure (en noir) correspond au composé moléculaire 5-butanal-1,10-phénanthroline. La vibration d'élongation de la double liaison C=O de la fonction aldéhyde du composé est présente à droite aux alentours de 1720 cm^{-1} . Dans le cas du composé moléculaire imine correspondant (composé 27), la double liaison C=N de l'imine présente une vibration d'élongation aux alentours de 1680 cm^{-1} .
- La deuxième courbe (en bleu) correspond au solide LUS fonctionnalisé par les groupes TMS et les fonctions aminopropyl (LUS-98-S3-AP ou LUS-PS-AP). Elle possède une bande importante vers 1630 cm^{-1} due à la vibration de déformation de l'eau contenue dans le solide, mais pas de pic entre 1680 et 1720 cm^{-1} .
- La troisième courbe (en orange) provient de la silice LUS contenant le ligand 1,10-phénanthroline qui a réagi par la réaction de Schiff (LUS-98-S3-Phen ou LUS-PS-Phen). Une bande (ou épaulement) est présente vers 1680 cm^{-1} , caractérisant la fonction imine, tandis que l'absence de bande à 1720 cm^{-1} met en évidence la disparition de la fonction aldéhyde. Ces deux observations attestent que la réaction de Schiff a bien eu lieu quantitativement.
- Afin de vérifier plus clairement cette information, sur la quatrième courbe (en jaune), nous avons représenté un spectre obtenu par addition du spectre de la LUS fonctionnalisé par des fonctions aminopropyl (courbe bleue) à celui de l'imine moléculaire dans des proportions 70 :30. La très grande similarité des deux courbes jaune et orange est incontestable et confirme l'analyse précédente. La réaction de Schiff est donc bien totale, et le lavage est efficace puisqu'il n'y a plus de ligand n'ayant pas réagi.
- La cinquième courbe (en marron) correspond au matériau final après complexation avec l'euporium (LUS-98-S3-Phen-Eu ou LUS-PS-Phen-Eu). On peut noter que l'épaulement dû à la bande à 1680 cm^{-1} a disparu. C'est en effet ce qui est observé avec le composé 28.
- Nous avons alors conçu mathématiquement la sixième courbe (en violet) en ajoutant les spectres de la silice fonctionnalisée par les aminopropyles (courbe bleue) et du complexe d'euporium moléculaire dans le même rapport 70 :30. On obtient pour ce composé un déplacement de la bande de la liaison imine vers les faibles nombres d'onde. On peut donc supposer dans le cas du complexe incorporé dans la silice que la bande de la liaison

imine est de même déplacée vers les faibles nombres d'onde et se perd dans le massif formé par les vibrations de l'eau présente dans la silice mésoporeuse. Ce déplacement de la bande de vibration de la liaison imine lors de la complexation indique un affaiblissement de la liaison qui pourrait être imputé à une participation de l'atome d'azote de l'imine à la complexation de l'ion europium.

- Etude par RMN du solide ^{13}C CP-MAS

Les produits des différentes étapes de synthèse ont été caractérisés par RMN solide du ^{13}C CP-MAS. La figure 4.50 montre les spectres des solides avant et après réaction du ligand 1,10-phénanthroline sur les fonctions aminopropyl. Sur le spectre de la LUS-98-SP-AP (spectre du haut), les signaux sont situés entre 0 et 55 ppm, ce qui correspond à des carbones aliphatiques. Il n'y a pas de signal dans la zone des carbones aromatiques. Le pic vers 0 ppm correspond au carbone des fonctions TMS greffées, il a été coupé afin de mieux observer les autres pics. Les signaux à 16 et 58 ppm correspondent aux groupes ethoxy qui n'ont pas réagi lors du greffage des fonctions aminopropyltriethoxysilane. Les pics à 9, autour de 22 et de 42 ppm correspondent aux carbones de la chaîne aliphatique propyl de la fonction aminopropyl respectivement α , β et γ en de l'atome de silicium. L'épaulement vers 40 ppm ainsi que ceux autour de 22 ppm peuvent s'expliquer par la présence d'une part de liaisons hydrogènes possibles entre fonctions amines et d'autre part de fonctions aminopropyl protonées. Malgré l'excès d'APTES basique utilisé, la présence d'acide dans la matériau avant le greffage de l'aminopropyl entraîne la protonation de certaines fonctions amines en ammonium, ce qui modifie le déblindage des carbones à proximité.

Sur le spectre correspondant à la LUS-98-S3-Phen (spectre du bas) après réaction avec le ligand, des signaux apparaissent dans la zones des carbones aromatiques et vers 30 ppm ce qui est compatible avec la présence de ligand 1,10-phénanthroline greffée à la surface du matériau. Il est à noter que l'on n'observe de signal ni pour le carbone de l'imine (attendu aux alentours de 165 ppm) ni celui de l'aldéhyde (vers 200 ppm). Néanmoins, l'étude IR nous en a confirmé la présence de cette dernière et sa disparition après réaction de Schiff. Nous supposons que la trop grande dilution du composé à l'intérieur de la silice ainsi que la faible densité de proton à proximité est responsable de leur très faible intensité. Dans la méthode RMN de polarisation croisée, à l'intensité du signal est généralement reliée la densité de proton autour du carbone.

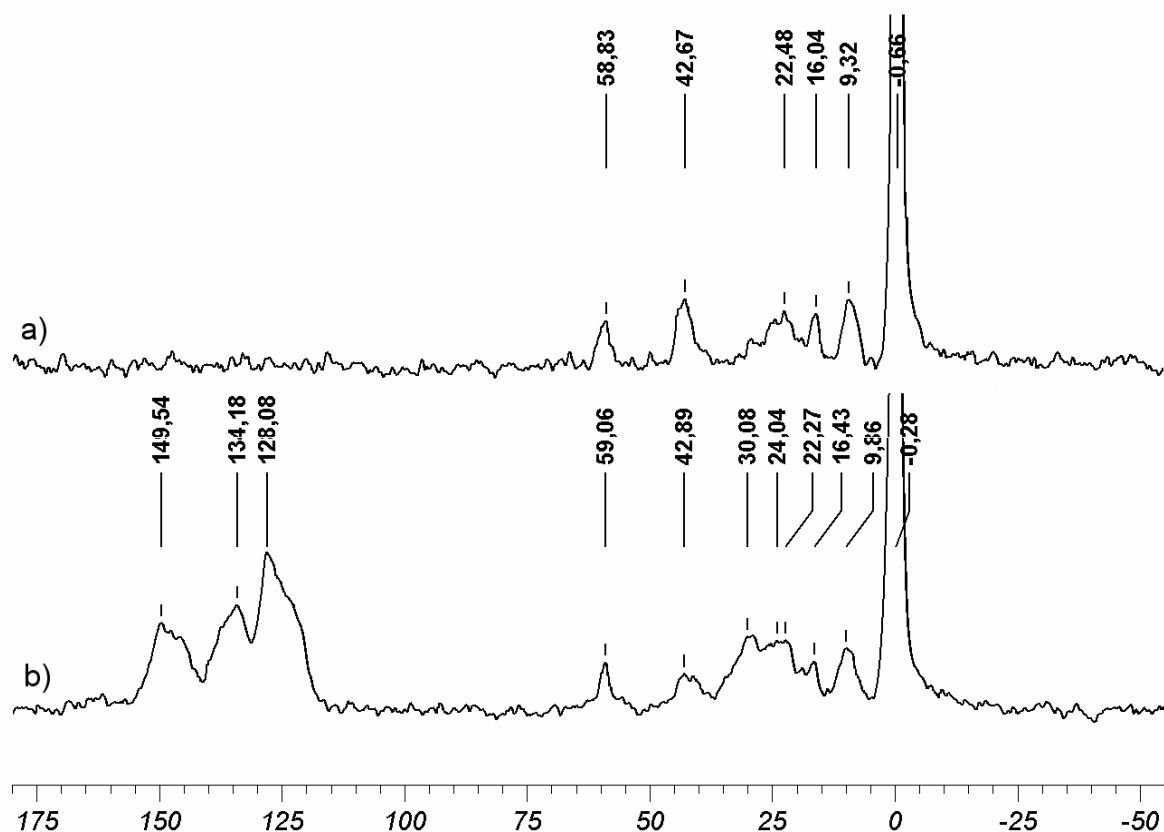


Figure 4. 50 : Spectre RMN ^{13}C solide de la LUS-98-S3-AP (en haut) et de la LUS-98-S3-Phen contenant le ligand 1,10 phénanthroline (en bas).

4.3.2.2.3 Quantifications des fonctions greffées

Le tableau 4.23 reporte les quantités de fonctions greffées sur la surface d'une part en mmol.g^{-1} et en le rapportant à un atome de silicium inorganique (Si_{inorg}). De même que précédemment, le silicium organique (Si_{org}) correspondant aux organosilanes greffés (TMS ou APTES) est retiré afin d'obtenir des rapports comparables avec ou sans greffage. Les analyses élémentaires ont été utilisées pour mesurer les quantités de fonctions organiques greffées sauf la quantité de TMS greffée qui a été déterminée indépendamment à l'aide de la spectroscopie IR quantitative, par mesure de l'intensité du pic à 850 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation de O-Si-C après correction de la ligne de base et normalisation de la hauteur du pic à 450 cm^{-1} (vibration de déformation au niveau de O-Si-O). La quantité de silicium (Si_{tot}) totale est obtenue à partir de la perte total de masse obtenue en thermogravimétrie à 1000°C . Au cours des différentes étapes, on observe que la quantité de TMS décroît légèrement, surtout lors le greffage de l'APTES mais reste quasiment constante

au cours des étapes ultérieures de synthèse. Pour le solide LUS-98-SP-AP, la quantité d'azote correspond directement à la quantité de fonctions APTES greffées. Pour les silices LUS-98-S3-Phen et LUS-98-S3-Phen-Eu, cette détermination est plus compliquée. Afin de distinguer les proportions en fonctions aminopropyl et phénanthroline greffées à la surface, nous avons utilisé le rapport C/N des analyses élémentaires. Pour une fonction aminopropyl greffée, il y a 3 atomes de carbone pour 1 atome d'azote donc un rapport C/N=3. Pour un ligand 1,10-phénanthroline greffé, C/N=7. Dans les deux cas, la valeur de carbone est corrigée en retirant le carbone comptant pour les fonctions TMS et les groupes ethoxy restants. En raison d'un rapport C/N pour la LUS-98-S3-Phen très proche de 7, la réaction entre l'aldéhyde et l'amine présente sur la surface semble pratiquement totale. De plus, on observe qu'il n'y a pas de perte en fonctions greffées puisque lors de la transformation de la LUS-98-S3-AP vers la LUS-98-S3-Phen, la diminution des fonctions aminopropyl correspond à l'augmentation des fonctions phénanthroline greffées. La métallation par le sel de chlorure d'euporium ne semble pas non plus modifier le nombre de fonctions phénanthroline greffées. Le sel d'euporium a été ajouté en défaut : 0,4 équivalent d'Eu par phénanthroline. Or, dans le solide final, on obtient un rapport Eu/Phen d'environ 0,24. Il est probable que tous les ligands phénanthroline ne participent pas à la complexation de l'euporium. De plus, nous pouvons calculer un rapport moléculaire par silicium total : Eu/Si_{tot} égal à 0,9% dont nous nous servirons dans une partie ultérieure.

Tableau 4. 23 : Quantité de fonctions contenues dans les matériaux d'après les analyses chimiques et la quantification par IR des groupes TMS

Echantillons	AP (mmol.g ⁻¹)	Phen (mmol.g ⁻¹) ^d	Eu (mmol.g ⁻¹)	TMS/ Si _{inorg} ^a (θ ^b en %)	AP/ Si _{inorg} ^a (θ ^b en %)	Phen/ Si _{inorg} ^{a,d} (θ ^b en %)
LUS-98-S3				0,19 (83)		
LUS-98-S3-AP	0,74 ^c			0,15 (65)	0,06 ^c (26)	
LUS-98-S3-Phen	~0,0 ^d	0,5		0,15 (65)	~0,00 ^d	0,06 (26)
LUS-98-S3-Phen-Eu	~0,0 ^d	0,5	0,12	0,13 (57)	~0,00 ^d	0,06 (26)

^a les valeurs sont données en rapport moléculaire par rapport au silicium de la matrice inorganique

^b le taux en TMS est donné par la mesure en IR de l'intensité du pic à 850 cm⁻¹

^c déterminé par la quantité d'azote.

^d déterminé par le rapport C/N en considérant C/N = 7 pour la phénanthroline et 3 pour les groupements aminopropyl.

4.3.2.2.4 Etude de luminescence du complexe d'Eu greffé

Cette étude de luminescence a été effectuée par François Lux et Gilles Lemerrier et a été reportée ici à titre d'information. La luminescence du complexe d'euporium contenu dans la silice LUS a été étudiée et comparée à celle du complexe moléculaire $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ à l'état solide (figure 4.51). Le spectre du complexe moléculaire est constitué de raies fines correspondant aux transitions électronique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0$ à 4, à 579, 592, 613, 651 et 699 nm respectivement).

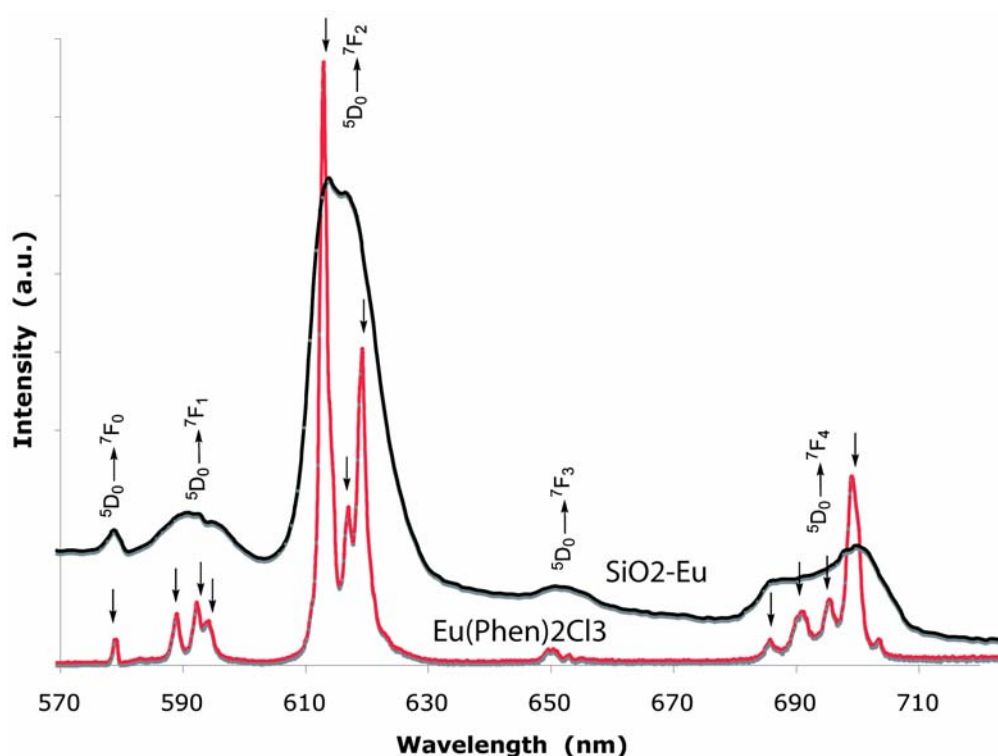


Figure 4. 51 : Spectres de luminescence à l'état solide et à température ambiante du complexe greffé dans la silice LUS-98-S3-Phen-Eu (noté ici $\text{SiO}_2\text{-Eu}$) et de $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ moléculaire.

Lorsque l'euporium est incorporé dans la silice LUS, la fluorescence rouge caractéristique de la transition principale $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apparaît clairement sous irradiation UV. Une luminescence intense est observée. Elle est cohérente avec l'effet d'antenne. Des études préliminaires d'imprégnation de sels d'euporium dans une silice en absence de ligand organique effectuées au sein de notre laboratoire, montrent que la silice seule peut apporter un effet d'antenne, mais qu'il reste très limité ^[27]. Les deux spectres d'émission de la figure 4.52 ont été réalisés après excitation à 360 nm. Dans le cas du composé LUS-98-S3-Phen-Eu, l'euporium représente 1,8% en masse, tandis que dans le cas du sel imprégné dans une silice LUS extraite il est présent à 3% en masse ^[27]. Nous observons autour de 620 nm une intensité beaucoup

plus élevée dans le cas de la LUS contenant le complexe $\text{Eu}(\text{phen})_2$. Il est donc raisonnable de penser que le ligand 1,10-phénanthroline a bien complexé l'euprium et est responsable de ce fort effet d'antenne.

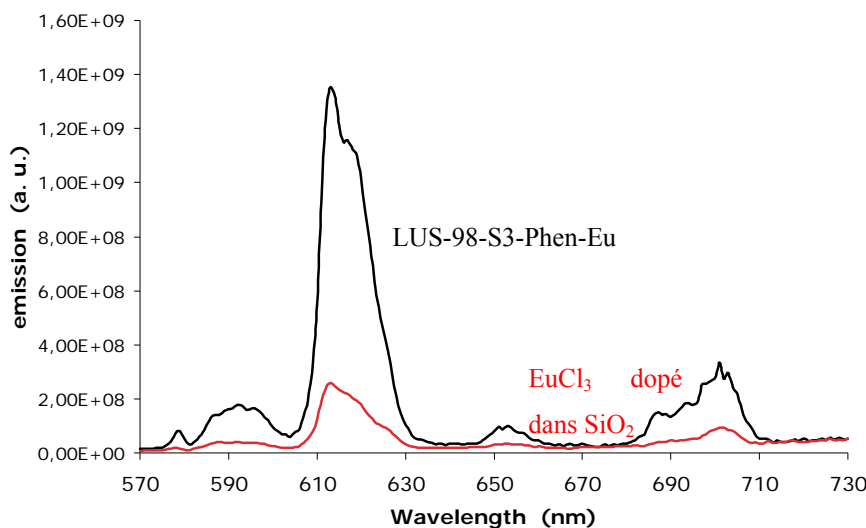


Figure 4. 52 : Spectres d'émission à 360 nm effectués dans les mêmes conditions comparant le solide LUS-98-S3-Phen-Eu et un sel de chlorure d'euprium imprégné dans une silice LUS extraite [27].

Revenons à la figure 4.51. On peut noter que dans le cas du complexe moléculaire tout comme dans le cas du complexe incorporé dans le solide, on obtient pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ une bande unique quoique plus large. Ceci est cohérent avec une distribution étroite des sites, ce qui soutient l'idée que tous les ions euprium se trouvent dans des environnements très similaires.

Le facteur R (rapport entre l'intensité des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) est relié à la symétrie de la sphère de coordination. Rappelons que lorsque cette symétrie diminue, l'intensité des raies correspondant aux transitions dipolaires électriques $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 2$ et 4) augmente; alors que l'intensité des raies correspondant aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1$ et 3) reste inchangée (transitions dipolaires magnétiques). Les composés étudiés $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ et LUS-98-S3-Phen-Eu présentent des spectres très similaires. La valeur de R est grande pour les deux (respectivement 7,4 et 8), ce qui nous laisse penser que l'ion $\text{Eu}(\text{III})$ occupe un site à faible symétrie, sans centre d'inversion, dans les deux cas. Cela suggère un environnement similaire de l'euprium dans les deux systèmes, excluant une liaison avec les silanols de

surface malgré le caractère très oxophile de l'euporium. Dans ses travaux, Zhang *et al* ^[20] ont observé une faible diminution du facteur R lors de l'incorporation dans les matériaux, qu'ils associent à une diminution du nombre de molécules d'eau dans l'environnement de l'euporium en comparaison de l'espèce moléculaire $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, cette diminution ne nous paraît pas significative au regards des spectres très peu résolus, ce qui limite la comparaison avec ces systèmes.

L'étude du temps de déclin de luminescence de l'échantillon LUS-98-S3-Phen-Eu (figure 4.53) confirme l'information apportée par l'unicité de la raie représentant la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. En effet, la courbe de déclin de luminescence de l'état $^5\text{D}_0$ détectée à 613 nm après excitation à 360 nm est très bien simulée par une fonction mono-exponentielle. L'équation est $y=1,45 \cdot 10^4 \cdot \exp(-x/0,529)+150$ et le temps de déclin de luminescence τ est 0,53 ms. Cette valeur de temps de déclin de luminescence τ , est très proche de celle obtenue par Zhang *et al.* ^[20] lors de l'étude de l'imprégnation de complexe de $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ dans des silices type MCM-41. Pour le composé moléculaire $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$, la littérature nous indique un temps de déclin de luminescence de 0,38 ms inférieur à celui trouvé pour notre matériau ^[20]. Pareillement au groupe de Zhang, il semble raisonnable d'attribuer l'augmentation de la durée de vie de luminescence τ dans le matériau contenant des complexes d'euporium à une baisse du nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination de l'euporium par rapport au composé $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ moléculaire.

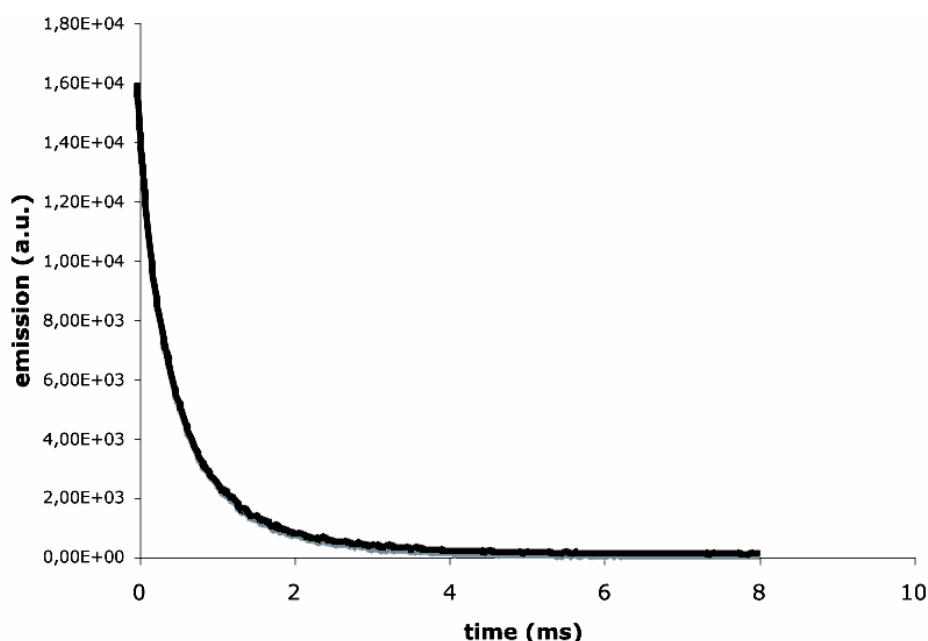


Figure 4. 53 : Courbe de déclin de luminescence de LUS-98-S3-Phen-Eu.

4.3.3. Imagerie par microscopie en transmission électronique couplée à une étude quantitative par EDX

4.3.3.1. Observation d'une fibre de la LUS-98-S3-Phen-Eu

Nous avons également étudié la structure du matériau par microscopie électronique en transmission au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon en collaboration avec le Professeur Pascal Perriat. Comme nous l'avons déjà vu dans la partie 4.1.4., les silices mésoporeuses de type LUS forment des fibres possédant des canaux parallèles à la longueur de la fibre. Afin de procéder à cette étude, le matériau comprenant les complexes d'euporium a été mis en suspension dans l'éthanol et dispersé sous ultra-son pendant quelques minutes. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur le porte-échantillon (grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous).

La figure 4.54 représente une photo de deux fibres possédant des canaux parallèles à la longueur de la fibre. Sur la fibre du haut apparaît 22 canaux pour une largeur de 77 nm, soit une taille de pores de 3,5nm. Cette valeur est faible comparé aux 4,8 nm déterminés par diffraction de poudre de rayons X. Néanmoins, ce cliché confirme que les différentes transformations subies par le matériau au cours des étapes de synthèse n'ont pas altéré la structure mésoporeuse de la silice.

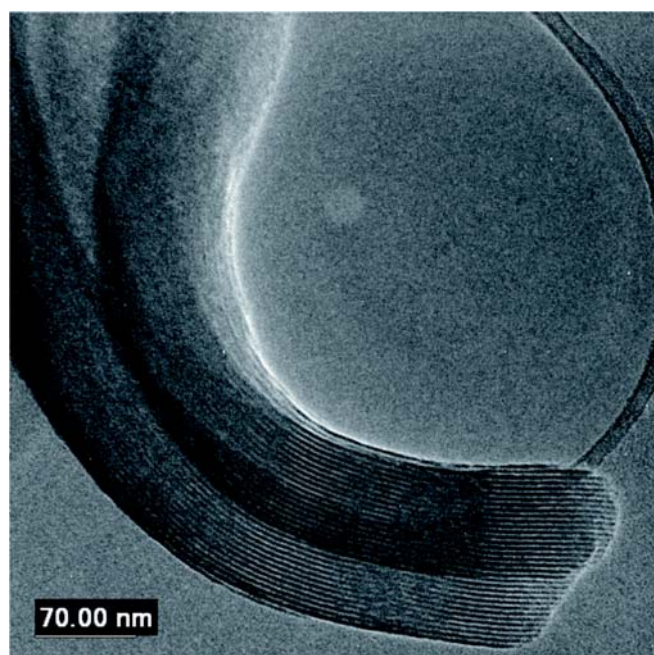


Figure 4. 54 : Fibres de silices contenant l'euporium complexé LUS-98-S3-Phen-Eu observées par microscopie MET.

4.3.3.2. Etude quantitative par spectroscopie EDX

Comme dans le cas de l'analyse du brome réalisé dans la partie 4.1.4, nous avons procédé à une étude de la teneur en europium le long d'une fibre par spectroscopie EDX. Cette étude point par point permet de vérifier le long des canaux la répartition des fonctions à un autre instant de la synthèse.

La fibre de silice que nous avons imagée a une taille d'environ $2,2\ \mu\text{m}$, plusieurs clichés ont été réalisés le long de cette fibre et nous avons reconstituée par photomontage, l'ensemble de la fibre. Les valeurs de dosage de l'europium en divers points sont indiquées dans la figure 4.55.

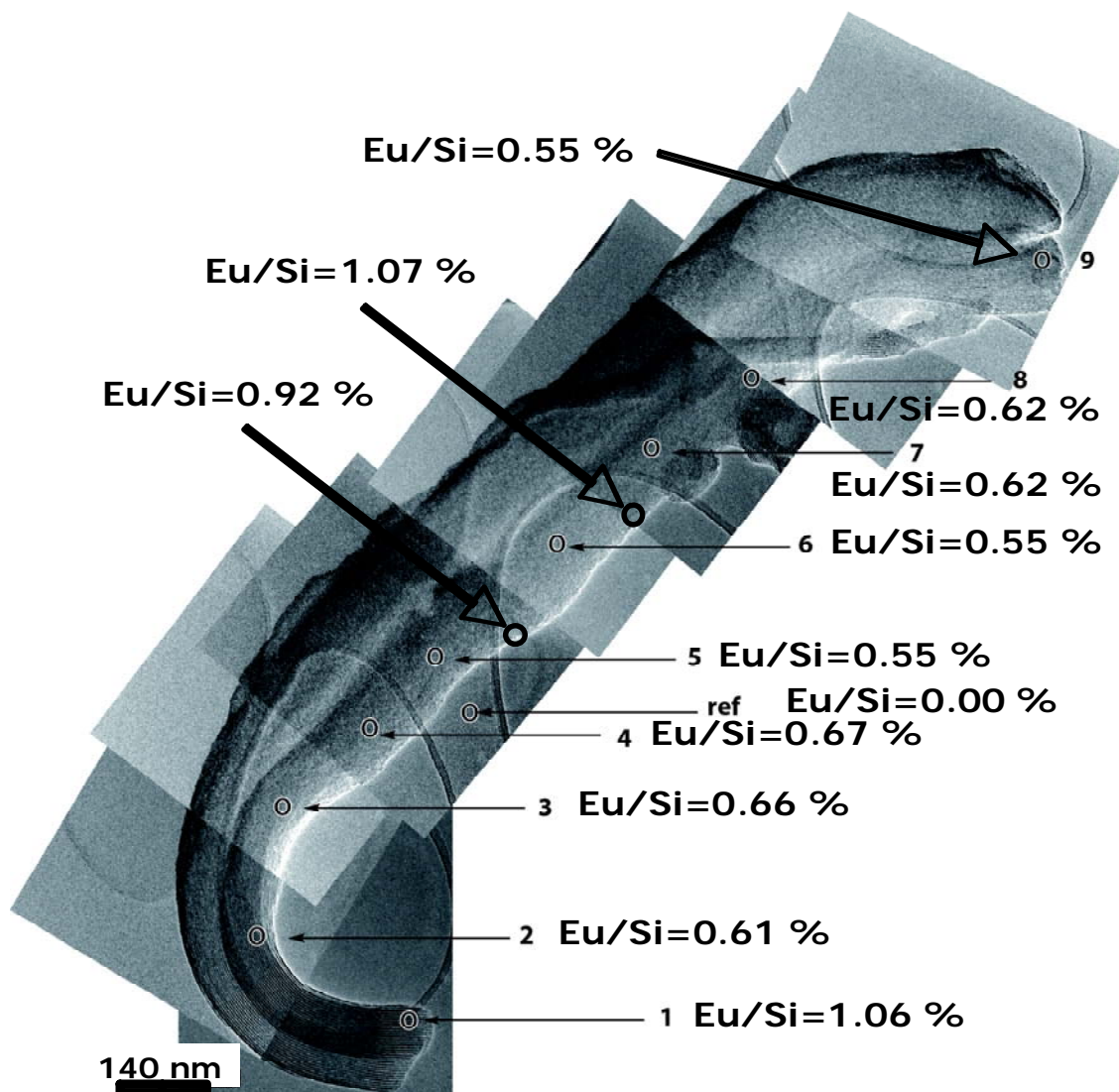


Figure 4. 55 : Fibre de silice reconstituée à partir de différentes images obtenues par microscopie MET.

La quantité d'euporium à l'intérieur des fibres a été évaluée par spectroscopie EDX en utilisant un faisceau focalisé sur un disque de 1,5 nm de diamètre. A l'extrémité basse de la fibre (point 1 sur la figure 4.55), on mesure un rapport atomique $\text{Eu}/\text{Si}_{\text{tot}}$ de 1,06%. Ce rapport décroît rapidement le long de la fibre et à environ 300 nm de l'extrémité, le rapport fluctue entre 0,55 et 0,67%, avec une valeur moyenne de 0,60%. On peut donc constater une bonne homogénéité de la concentration en euporium le long de la fibre. En dehors de la fibre, la mesure montre l'absence d'euporium. Sur la surface externe de la fibre, le rapport $\text{Eu}/\text{Si}_{\text{tot}}$ est similaire (1,07 et 0,92% respectivement) à celui trouvé à l'extrémité de la fibre. On met ainsi en évidence une hétérogénéité de la quantité d'euporium entre l'intérieur de l'échantillon et les surfaces externes des fibres (extrémités et bords). Cependant, ces mesures prouvent sans ambiguïté que le principe de *pochoir moléculaire* décrit précédemment permet d'incorporer de l'euporium à l'intérieur à une concentration constante sur plusieurs micromètres. A l'autre extrémité de la fibre (point 9 de la figure 4.55), le rapport $\text{Eu}/\text{Si}_{\text{tot}}$ est égal à 0,62%. Ceci conforte l'idée que la fibre a été brisée à ce niveau lors de la préparation de l'échantillon car ce rapport est sensiblement égal à celui observé en milieu du brin de la fibre observée. La mesure EDX sur l'ensemble de la fibre indique une valeur moyenne pour le rapport $\text{Eu}/\text{Si}_{\text{tot}}$ de 0,72. Cette valeur est proche des 0,9% trouvée par analyse élémentaire. Cet écart peut être expliqué par le fait que cette fibre isolée n'est pas forcément représentative de tout l'échantillon et que d'autres fibres sont plus petites et présentent proportionnellement une zone d'entrée plus importante qui est plus riche en euporium comme sur la fibre observée. Pour d'autres fibres, les valeurs mesurées par EDX sont comprises entre 0,86 et 0,98%; et donc à plus grande échelle, on retrouve donc une bonne corrélation entre les valeurs obtenues par spectroscopie EDX et par analyse élémentaire.

Afin de mieux apercevoir l'évolution des concentrations, la figure 4.56 présente l'évolution du rapport $\text{Eu}/\text{Si}_{\text{tot}}$ et donc de la concentration en complexe $\text{Eu}(\text{phen})_2$ greffé le long d'une fibre. On observe sur cette fibre un plateau de concentration autour de 0,6% après une rapide décroissance en début de fibre. Cette légère hétérogénéité mesurée entre les extrémités des fibres et leurs cœurs est un phénomène que nous n'avons pas rencontré lors de l'étude de la fibre contenant les fonctions bromopropyl greffées. Cette hétérogénéité ne semble pas due à des problèmes de diffusion car le diamètre de pores, déterminé par les isothermes d'adsorption-désorption, de 3 nm pour la LUS-98-B diminue seulement à 2,4 nm pour la LUS-98-S3-Phen-Eu. L'hétérogénéité pourrait être expliquée par une différence de réactivité entre les surfaces internes et externes du matériau. En effet, lors des différentes étapes de

synthèses, on observe des dégreffages modifiant localement la concentration des espèces greffées, peut être plus sur les bords que dans les pores. Le dégreffage agissant principalement sur les groupes TMS, on retrouvera sur les bords ou à l'entrée des canaux une plus grande concentration en ligands phénanthroline greffés et en conséquence plus d'euporium dans ces parties de l'échantillon.

De plus, notons que l'euporium a été ajouté en défaut, 0,4 équivalent d' EuCl_3 par ligand phénanthroline. Ceci pourrait aussi être une cause d'enrichissement aux extrémités des canaux. Cependant, la grande labilité des complexes d'euporium devrait homogénéiser la distribution de cet élément sur l'ensemble des groupements phénanthroline. Le profil de concentration est plutôt le reflet de la distribution des fonctions phénanthroline que la conséquence d'un problème de diffusion de l'euporium. Néanmoins, il sera nécessaire d'approfondir cette étude, en analysant des solides contenant des quantités variables d'euporium.

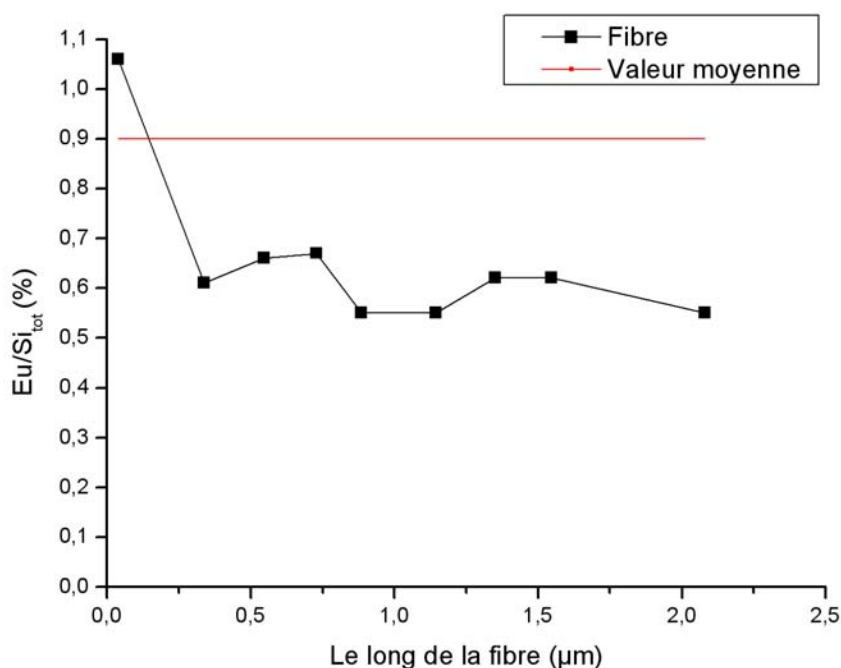


Figure 4. 56 : Profil de concentration des complexes d'Eu greffé le long d'une fibre isolée.

4.3.4. Conclusions

Dans cette partie, nous avons testé l'homogénéité des sites dans les pores de la silice LUS ; en greffant une sonde moléculaire luminescente d'euporium. Au cours des étapes de synthèse, nous avons montré par des caractérisations structurales (RX et isothermes A/D d'azote) que la structure de la LUS est conservée. Au final le solide obtenu possède une luminescence dans le rouge avec un temps de déclin de luminescence d'environ 0,5 ms. Ce temps de déclin de luminescence est plus important que pour le complexe moléculaire modèle utilisé ($\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$) ce qui laisse présager une meilleure protection de l'euporium vis-à-vis des molécules d'eau. Cette étude de luminescence laisse penser que dans la silice LUS, chacun des ions euporium serait probablement complexé par deux ligands 1,10-phénanthroline qui sont responsables d'un fort effet d'antenne. La stabilité du facteur R, et donc de la symétrie du complexe, semble indiquer que l'euporium, bien que très oxophile, ne se coordonne pas avec les silanols de surface. Ceci est cohérent avec un recouvrement total de la surface déterminé par analyses élémentaires. Les études IR et RMN montrent que le complexe est lié de manière covalente à la matrice inorganique. Par microscopie électronique MET couplé EDX nous avons montré que l'euporium est bien présent tout au long des fibres de silice et que mis à part une rapide décroissance au début de la fibre, l'euporium est réparti uniformément à l'intérieur des canaux. Cette répartition quasi-homogène de l'euporium le long de canaux longs de plusieurs micromètres laisse penser que l'on a une répartition homogène des sites de coordination à l'intérieur de la silice mésostructurée avant métallation, validant notre méthode d'isolation de sites. Néanmoins, des études complémentaires doivent être menées afin de préciser l'origine de la surconcentration aux extrémités. Nous envisageons également une étude EXAFS (au seuil L_{III} de l'euporium) au synchrotron de l'ESRF de Grenoble. Ces études devraient permettre d'obtenir des informations sur la sphère de coordination de l'euporium (nature et distance) présent à l'intérieur de la silice LUS.

La LUS synthétisée lors de notre étude était silylée à 80%, le nombre de sites hydrophiles présents à l'intérieur des pores était donc peu important. Par conséquent, seul une faible quantité de ligands a pu être greffée. On obtient au final un matériau contenant assez peu d'euporium. Il semblerait donc intéressant de pouvoir synthétiser une série de solides contenant une concentration croissante en euporium. Les caractéristiques de luminescence permettront également de voir si l'augmentation du nombre de sites de complexation à l'intérieur de la silice modifie l'environnement de l'euporium.

4.4 Complexes de cuivre supportés bio-inspirés

Dans un premier temps, nous avons reporté l'étude des complexes de cuivre obtenus par métallation des solides LUS contenant les ligands triamines, soit le (diéthylènetriamine) DETA par greffage direct soit le DPA (dipyridylamine) par greffage pas à pas. Rappelons ici que nous avons utilisé une série d'échantillons qui ont été élaboré historiquement avant la meilleure optimisation des conditions opératoires. Néanmoins, ces échantillons imparfaits nous permettent de mettre en évidence l'effet d'isolation par la méthode du *pochoir moléculaire*, en utilisant le dosage de spin par spectroscopie RPE.

L'étude et la comparaison de ces composés font l'objet d'un article en préparation. Dans un deuxième temps nous compléterons le sujet par l'étude des complexes obtenus à partir des composés contenant les ligands fournis par le laboratoire LCI de Paris XI. Pour ce faire, nous avons utilisé les composés étudiés jusqu'à présent.

4.4.1 Complexes de cuivre bio-inspirés de la tyrosinase et de la catéchol oxydase greffés dans une silice poreuse mésostructurée

4.4.1.1 Greffages des complexes de cuivre à la surface des canaux d'une silice LUS

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique du chapitre 2, les métalloprotéines ont été largement étudiées dans les systèmes biologiques à cause de leurs propriétés très intéressantes pour le transport d'oxygène, le transfert d'électrons et bien sûr leurs capacités catalytiques. Nous avons focalisé une partie de notre étude sur les enzymes catéchol oxydase et tyrosinase car nous voudrions reproduire *in fine* les réactions d'oxydation des composés aromatiques qu'elles catalysent. Ce sont des métalloprotéines dont les deux sites actifs contiennent chacun un ion cuivre chélaté par trois groupes histidines de la matrice protéique, des molécules d'eau et un pont peroxy ou parfois oxo entre les ions suivant le degré d'oxydation du cuivre. Un grand nombre d'études ont montré que les complexes modèles analogues fonctionnels que généralement il se produisait une oxydation du ligand du complexe en compétition avec l'oxydation du substrat, menant à la destruction du complexe. Nous supposons que de greffer de tels sites métalliques réactifs en utilisant la méthode

d'isolation de sites permettrait d'inhiber ce mécanisme de dégradation. Nous avons donc synthétisé par la méthode expliquée précédemment, plusieurs solides siliciques mésoporeux LUS bifonctionnalisés dans le but de concevoir des complexes bioinspirés isolés de concentration assez élevés et dans un environnement globalement hydrophobe. Pour ce faire, les matériaux bifonctionnalisés conçus contiennent un premier type de fonction rendant la surface plus hydrophobe et des ligands triamine comme seconde fonction pour reproduire la sphère de coordination de l'ion cuivre. Nous avons comparé le procédé de greffage direct, plus facile à mettre en œuvre, à la méthode de greffage pas à pas d'un dérivé halogéné suivi de la substitution par un ligand triaminé dans les conditions douces déterminées pendant mon stage au Japon et discutées dans une des parties précédentes. L'énorme avantage de cette deuxième méthode est que le ligand peut être changé à l'infini alors que par greffage direct, nous ne pouvons greffer que des (poly)amines les plus simples. Nous avons développé ici une méthode de synthèse. Suivant les résultats de catalyse nous serons capable de peaufiner les ligands afin d'obtenir une meilleure réactivité, s'approchant au mieux des processus mis en œuvre en chimie biomimétique en phase homogène. Au cours de ces deux procédés nous avons réalisé une étape de *capping* (non représentée dans la figure 4.57) après obtention des ligands afin de s'assurer de l'absence de groupes silanol qui pourrait interagir avec les ions cuivre. En effet, nous avons vu que les fonctions greffées par une seule liaison comme les groupes TMS pouvaient être dégreffées en présence d'amine. Une fois la surface complètement recouverte de fonctions par le *capping*, nous avons fait réagir les ligands avec une solution de cuivre. La figure 4.57 représente le schéma de synthèse des deux procédés de greffage employés détaillant la surface de chaque composé à chaque étape. Nous avons utilisé une série de composés partiellement triméthylsilylés possédant un taux croissant de fonctions TMS que nous avons déjà étudiés dans une partie précédente. Dans une première étape, nous avons procédé à l'extraction acide du tensioactif par HCl. La surface devient acide avec la transformation de certains silanolates Si-OH en Si-OH₂⁺ couplé au contre ion Cl⁻. La deuxième étape dépend du procédé sélectionné. Pour le greffage direct, nous avons utilisé le ligand diéthylènetriaminepropyltriéthoxysilane (DETA) alors que pour le greffage pas à pas nous avons utilisé le bromopropyltrichlorosilane (BPTCS) qui réagit ensuite par substitution nucléophile avec le ligand dipyridylamine (DPA). Le ligand DPA a été choisi comme exemple d'amine car sa synthèse est aisée et aussi parce que c'est l'un des premiers ligands mis en œuvre en synthèse biomimétique des sites actifs à base cuivre^[28].

Les deux types de greffage se font dans le solvant toluène une nuit à reflux. La S_N2 est réalisé également dans le toluène à 35°C pendant 7 jours. Après une réaction de *capping* avec l'hexaméthylidisilazane (HMDSA), la métallation est effectuée par mise en suspension du solide dans une solution de cuivre II (chlorure $CuCl_2$ et/ou trifluorométhanesulfonate $CuTf_2$) dans l'éthanol technique dans des conditions douces (20 min à température ambiante). Pour toutes les expériences de métallation, nous avons utilisé deux équivalents en cuivre par rapport à la quantité de ligand calculée. Le solide se colore presque instantanément et prend une teinte comprise entre le bleu et le vert suivant les cas. Des détails supplémentaires de synthèse sont donnés dans la partie expérimentale du Chapitre 3. On ajoutera aux noms des composés -Cu lors de l'emploi du chlorure de cuivre (II), et -CuTf pour le trifluorométhanesulfonate de cuivre (II).

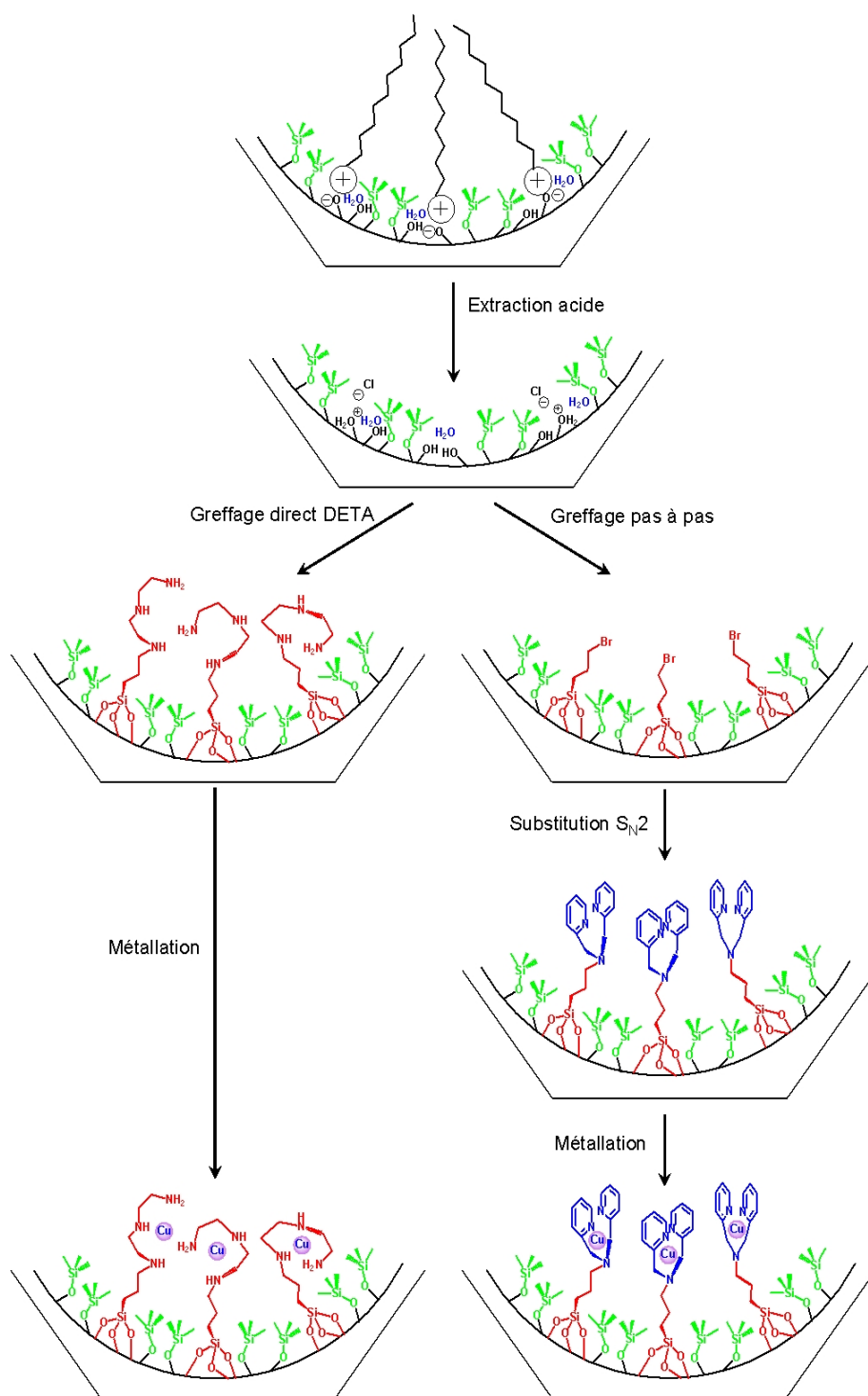


Figure 4. 57 : Schéma détaillant les étapes des procédés de greffage direct et pas à pas.

4.4.1.2 Caractérisations des matériaux

4.4.1.2.1 Analyses texturales

La silice LUS, de structure équivalente à la célèbre MCM-41, est une silice poreuse mésostructurée appartenant au groupe de symétrie P6mm. En diffraction des rayons X, elle

présente quatre pics caractéristiques d'une structure hexagonale. Cette structure est conservée au cours des étapes de modification organique de la surface comme le montrent les figures de diffraction de composés fonctionnalisés finaux contenant des complexes de cuivre sur la figure 4.58 (b-LUS-96-S2-DETA-C-Cu, c-LUS-95-S3-DETA-C-Cu et d-LUS-95-S3-DPA-C-Cu). Nous observons les mêmes pics caractéristiques, ce qui est cohérent avec la préservation de la mésostructure. Une légère perte de structure est observée seulement lors de la dernière étape de métallation des composés LUS-96-S1-DETA et LUS-96-S1-DETA qui n'ont pas subi de *capping* et qui contiennent peu de groupes TMS et donc un grand nombre de silanols accessibles par le cuivre.

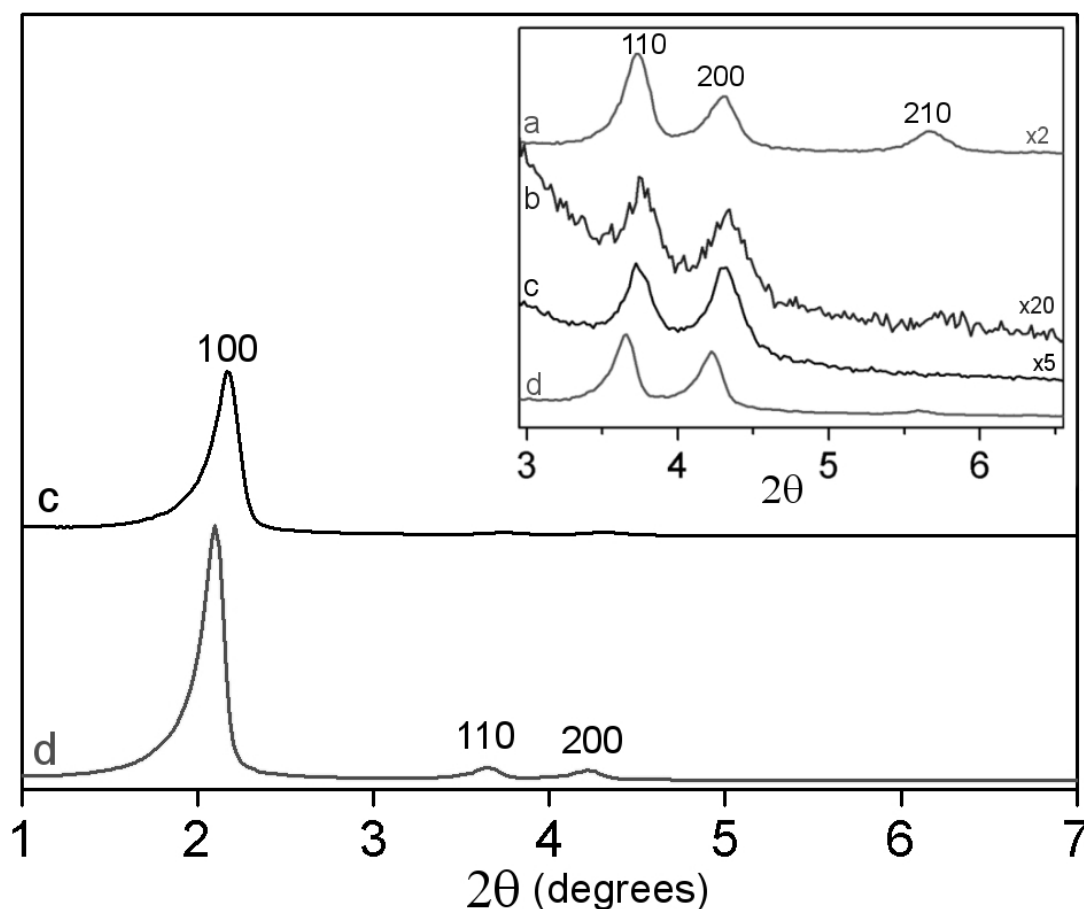


Figure 4. 58 : Figures de diffraction de rayons X de solides: **(a)** LUS-95-B, **(b)** LUS-96-S2-DETA-C-Cu, **(c)** LUS-95-S3-DETA-C-Cu, **(d)** LUS-95-S3-DPA-C-Cu.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K du composé LUS-95-S3-DETA-C-Cu contenant les complexes de cuivre ainsi que les composés parents LUS-95-S3 et la LUS-95-B de départ composent la figure 4.59. Ce sont des isothermes de type IV, d'après la classification IUPAC et sont caractéristiques des matériaux poreux mésostructurés. Pour la silice initiale extraite LUS-95-E, un point d'inflexion fin et bien défini est observé vers des

valeurs de pression relative p/p_0 proche de 0,35. Il correspond au remplissage en volume par condensation capillaire de l'azote dans les canaux de la LUS. L'isotherme présente également un plateau qui correspond au volume adsorbé. Dans le cas de la LUS de départ, le volume adsorbé dans les conditions standards de pression et température (STP) est de $600 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Après la silylation partielle par les TMS, une isotherme très similaire pour le composé LUS-95-S3 est observée. Le point d'inflexion est légèrement déplacé vers une pression relative plus faible à $p/p_0 = 0,33$ traduisant une légère diminution de la taille des pores alors que le plateau du volume adsorbé diminue vers $480 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces évolutions sont cohérentes avec le greffage partiel de fonctions TMS à la surface. En revanche, pour le matériau final LUS-95-S3-DETA-C-Cu qui a subi plusieurs modifications, l'isotherme évolue beaucoup plus. Le point d'inflexion est bien moins marqué et est très déplacé vers un p/p_0 d'environ 0,24 et la plateau du volume adsorbé tombe à $230 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ceci s'explique par une distribution de taille de pore plus large et un diamètre moyen plus petit comparés aux solides parents. Il diminue légèrement en passant de 3,0 nm pour la LUS initiale à 2,7 nm pour la silice partiellement silylée, puis chute sensiblement à 2,2 nm pour le composé final (Tableau 4.24). De plus, le volume poreux est abaissé de $0,86 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dans la LUS-95-B à 0,78 et $0,38 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement dans la LUS-95-S3 et LUS-95-S3-DETA-C-Cu. Ceci est en accord avec un remplissage partiel des pores par les complexes de cuivre. La surface après greffage diminue également en passant de $970 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans la LUS de départ à 930 puis $540 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans les LUS-95-S3 et LUS-95-S3-DETA-C-Cu respectivement (cf tableau 4.24). Lors de l'incorporation des fonctions bromopropyl dans la silice LUS-95-S3, le diamètre de pore baisse à 2,4 nm, ce qui se révèle intéressant puisque la taille de pore est suffisamment grande pour permettre l'introduction d'espèces volumineuses. La surface spécifique et le volume poreux totale du solide LUS-95-S3-Br résultant sont de $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,59 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement. Après la réaction avec le DPA puis le cuivre, on n'observe curieusement qu'une légère diminution de ces paramètres à $690 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,57 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, le diamètre de pore n'étant pas significativement modifié.

La constante C_{BET} est caractéristique de la polarité de la surface. Elle est égale à 91 pour une LUS extraite dont la surface est composée de fonctions silanols hydrophiles. Elle diminue à 43 pour une LUS partiellement silylée qui a une surface partiellement recouverte de groupes TMS hydrophobes possédant encore quelques fonctions silanols de surface qui sont polaires. En comparaison, la LUS-95-S3-DETA-C est encore moins polaire puisque la constante C_{BET} est égale à 10. Lors de l'incorporation du cuivre, le composé obtenu LUS-95-S3-DETA-C-Cu

a une surface qui regagne en polarité avec $C_{BET} = 31$. On trouve cette valeur similaire de C_{BET} pour les composés LUS-95-S3-DPA-C-Cu et LUS-95-S3-Br qui possèdent donc une polarité semblable. Toutes ces évolutions sont parfaitement cohérentes avec la nature plus ou moins polaire des fonctions introduites au cours de la synthèse.

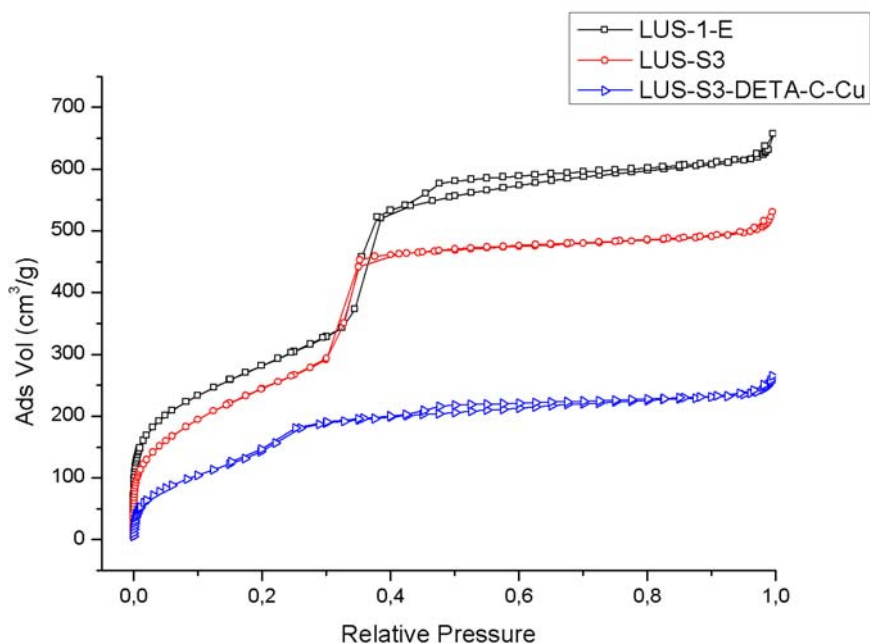


Figure 4. 59 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des trois solides suivants : LUS-95-E initiale extraite (carré noir), LUS-95-S3-E partiellement silylée extraite (cercle rouge) et LUS-95-S3-DETA-C-Cu composé finale (triangle bleu).

Tableau 4. 24: Analyses texturales: surface spécifique BET, volume poreux total et diamètre de pore par la méthode BJH.

Echantillons	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	ϕ_{BJH} (nm)	C_{BET}
LUS-95-B	970	0,86	3,0	91
LUS-95-S3	930	0,78	2,7	43
LUS-95-S3-DETA-C	600	0,49	2,1	10
LUS-95-S3-DETA-C-Cu	540	0,38	2,2	31
LUS-95-S3-Br	750	0,59	2,4	31
LUS-95-S3-DPA-C-Cu	690	0,57	2,4	31

La faible diminution de la taille des pores et de la surface spécifique est en accord avec la formation d'une monocouche incomplète de fonctions TMS de petite taille. Cela laisse suffisamment de place pour incorporer des fonctions organiques volumineuses dans les sites créés dans la méthode d'isolation de sites. Après incorporation du ligand et du métal, la taille de pore passe de 2,7 à 2,1 nm, ce qui peut permettre une bonne diffusion des substrats pour des applications catalytiques. De plus, une distribution de pore plus large est obtenue, en accord avec une surface bifonctionnalisée par deux fonctions de longueurs différentes : les TMS et les ligands aminés

4.4.1.2.2 Identification et quantification des espèces greffées

L'intégrité et le nombre de fonctions greffées ont été déterminés en utilisant la RMN solide ^{13}C et ^{29}Si et les analyses élémentaires (tableau 4.25). Pour rappel, la quantité de silicium est calculée à partir de la perte de masse à 1000°C tirée des analyses thermogravimétriques. Les quantités de fonctions sont données à la fois en pourcentage de recouvrement de la surface calculé à partir du rapport de fonctions par atomes de silicium inorganique Si_{inorg} , sachant qu'une silice est considérée totalement recouverte (100%) lorsque son rapport fonctions/ Si_{inorg} est égal à 0,23. Le silicium organique Si_{org} correspond aux organosilanes greffés, c'est-à-dire TMS, bromopropyl dérivé ou non en DPA et le DETA greffé. Dans le tableau, sont donnés les recouvrements des composés contenant les différents complexes de cuivre et pour plus de lisibilité nous avons également reporté ceux des matériaux parents déjà étudiés dans les parties précédentes. Les hypothèses de calculs sont les suivantes : le recouvrement en ligand est donnée par les analyses de l'azote, en supposant qu'il n'y a pas d'autre source d'azote dans le solide. Pour le brome, nous avons vu qu'il correspondait avant la substitution entièrement aux chaînes bromopropyl tandis qu'après la $\text{S}_{\text{N}}2$, il comptait en partie pour les chaînes et en partie pour des ions bromures issus de la réaction. Le recouvrement en groupes TMS est déterminé par la spectroscopie IR. Nous avons vérifié que les ligands greffés n'absorbaient pas dans les zones de nombre d'onde qui nous intéresse, c'est-à-dire 450 et 850 cm^{-1} . Dans la figure 4.60, nous avons reporté deux spectres IR des composés LUS-96-S2-DETA et LUS-96-S2-DETA-C qui nous montre la nécessité de réaliser l'étape de *capping*, puisque après le greffage du ligand triaminé dans le composé LUS-96-S2, nous observons une très faible intensité du pic à 850 cm^{-1} , indiquant qu'un dégreffage significatif a eu lieu.

La première voie de synthèse (figure 4.57 à gauche) conduit à taux de greffage plus élevé que la deuxième voie puisque, pour les composés les plus silylés type S3, un taux de 1,1 mmol.g⁻¹ de ligand DETA est observé lors du greffage direct tandis que seulement 0,27 mmol.g⁻¹ de ligand DPA est obtenu par le procédé pas à pas (tableau 4.25). Pour les matériaux qui n'ont pas encore subi la réaction de *capping*, les taux de ligand DETA varient de 1,4 mmol.g⁻¹ pour les échantillons les moins silylés LUS-96-S1-DETA et LUS-96-S2-DETA à 1,1 mmol.g⁻¹ dans la LUS-95-S3-DETA, qui contient un plus grand nombre de groupes TMS. Ce taux correspond à un recouvrement de surface de 55 % dans les LUS-96-S1-DETA et LUS-96-S2-DETA et de 41% dans le composé LUS-95-S3-DETA. Les recouvrements de TMS sont de 5% dans LUS-96-S1-DETA, de 16% dans LUS-96-S2-DETA et de 32% dans LUS-95-S3-DETA. Cependant, ces valeurs sont plus petites comparées aux échantillons antérieurs partiellement silylé, LUS-96-S1, LUS-96-S2 et LUS-95-S3, respectivement, indiquant une perte importante des groupes de TMS après l'extraction acide et le greffage de DETA. Par exemple, le recouvrement en TMS dans le cas de la LUS-95-S3 passe de 76% à 32%. Deux mécanismes possibles peuvent être proposés pour justifier ce dégreffage de TMS : soit une substitution nucléophile de l'amine sur l'atome de silicium des entités -Si-OSi(CH₃)₃, soit une addition électrophile sur l'atome d'oxygène des entités Si-O-Si(CH₃)₃ d'un proton ou d'un ammonium quaternaire des amines greffées provenant de la réaction avec l'excès de HCl employé lors de l'étape d'extraction du tensioactif.

Après l'étape de *capping*, nous avons trouvé un recouvrement global de 97%. L'échantillon LUS-95-S3-DETA-C, qui possède des recouvrements de 52% en TMS et 44% en ligand DETA est le composé, parmi ceux de la première voie de synthèse, qui se rapproche le plus de l'isolation de sites, qui théoriquement devrait être de 67% en TMS et 33% en DETA.

Dans la deuxième voie de synthèse (figure 4.57 à droite), l'incorporation de chaînes bromopropyl mène à un recouvrement de 16% de la surface en conservant un recouvrement de 54% en groupes TMS supérieur à celui obtenu après greffage du DETA (32%). Ceci appuie l'idée d'un dégreffage catalysé par la fonction amine. Après réaction avec le DPA, la moitié de ces fonctions est substituée correspondant à un recouvrement en DPA de 8 % de la surface. En effet, la valeur en brome est surestimée du fait de la présence d'ion bromure. Au maximum, il y a un bromure par ligand dû à la S_N2. Après correction, nous obtenons un recouvrement de 8% en chaînes bromopropyl. La somme des recouvrements de ces chaînes et du DPA correspond au recouvrement en brome de la silice parente. Pour cet échantillon, le

recouvrement en ligand est considérablement plus faible que les cas précédents, cependant, la méthode d'isolation des sites a été mieux respectée au cours de la synthèse et nous pouvons supposer que les sites contenant les ligands sont isolés.

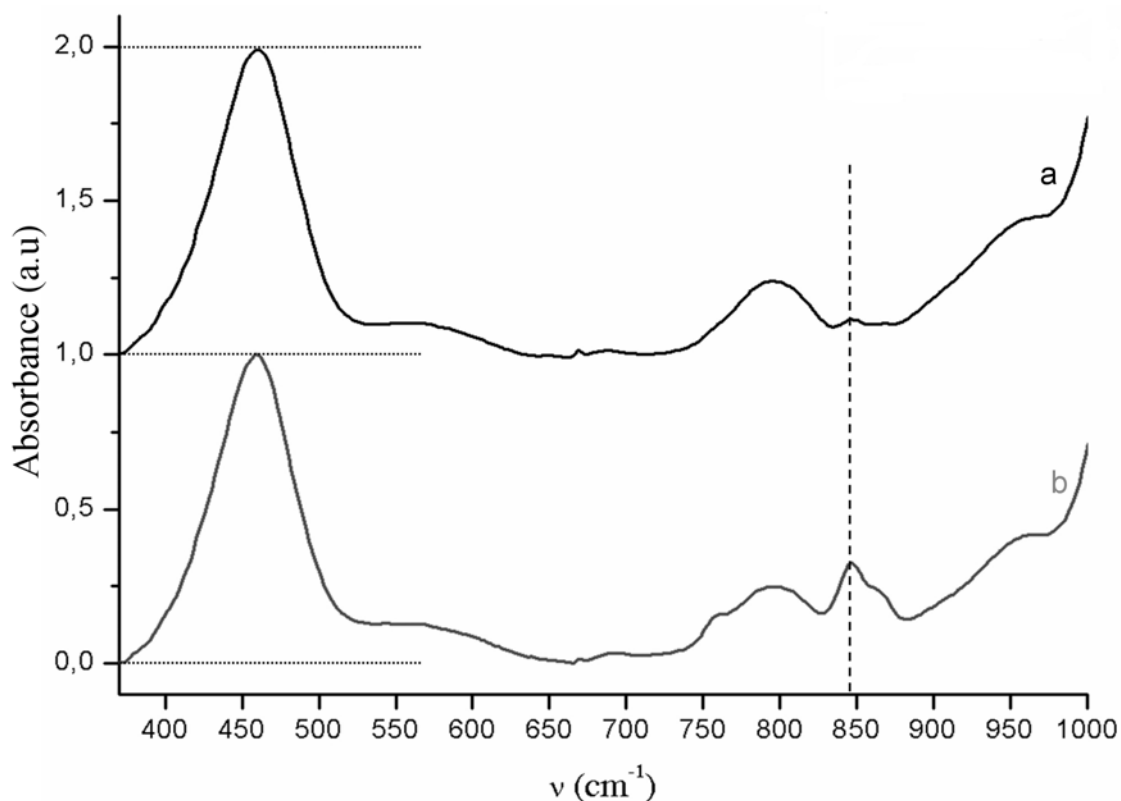


Figure 4. 60 : Spectres IR utilisés pour la quantification des groupes TMS présents à la surface: **(a)** LUS-96-S2-DETA, **(b)** LUS-96-S2-DETA-C. Chaque spectre est normalisé à 1 (à gauche) en utilisant le pic vers 450cm^{-1} , les lignes de base sont ensuite corrigées et enfin nous quantifions les groupes TMS en mesurant l'intensité du pic à 850cm^{-1} (à droite).

La RMN solide ^{13}C CP-MAS des ligands greffés n'est pas très exploitable, la faute incombe à un rapport signal sur bruit trop important. Prenons l'exemple du composé LUS-96-S2-DETA sur la figure 4.61. Nous observons globalement 4 pics. Les pics à -4,6 ; 5,7 et 19,1 ppm correspondent aux carbones proches du silicium organique. Le massif vers 45 ppm correspond probablement aux carbones en α des azotes. Cette faible résolution peut être imputée d'une part par la présence d'espèce amine protonée et d'autre part par la présence de liaison hydrogène possible entre les amines ou avec les silanols de surface. Cependant, ces liens restent encore à démontrer par des études supplémentaires. D'un autre côté, les spectres RMN ^{29}Si CP-MAS (sur la figure 4.62) montrent la présence d'espèces M (à 11,5 ppm) et T

(T₁, T₂, T₃ à 53, 59 et 67 ppm) qui correspondent respectivement aux groupes TMS et aux fonctions possédant une fonction d'ancrage tripodal. Nous pouvons remarquer que la majorité des espèces T se trouve sous une forme T₃, cohérent avec un greffage de ces dernières fonctions par 3 liaisons à la surface en majorité.

Tableau 4. 25 : Quantifications et taux de recouvrement des espèces greffées déterminés à partir des analyses élémentaires, analyses TGA et spectroscopie IR

Echantillons	Ligand (mmol g ⁻¹)	θ TMS (%) par IR	θ Br (%) par AE	θ Ligand (%) par AE	θ fonction global (%)	Rapport molaire		
						L /Cu	Cl/Cu	S/Cu
LUS-96-S1-DETA	1,4	5		56	61			
LUS-96-S1-DETA-Cu	1,0	0		69	69	1,0	1,9	
LUS-96-S1-DETA-C	1,3	40		56	96			
LUS-96-S1-DETA-C-Cu	1,0	20		70	90	1,0	1,9	
LUS-96-S1-DETA-C-Cu-Tf	0,8	29		42	71	1,4		1,4
LUS-96-S2-DETA	1,4	16		56	72			
LUS-96-S2-DETA-Cu	1,0	0		58	58	1,2	2,0	
LUS-96-S2-DETA-C	1,3	42		52	94			
LUS-96-S2-DETA-C-Cu	1,0	24		56	80	1,1	1,8	
LUS-96-S2-DETA-C-CuTf	0,9	32		54	86	1,6		1,4
LUS-95-S3-DETA	1,1	32		42	74			
LUS-95-S3-DETA-Cu	1,0	16		44	60	1,7	1,9	
LUS-95-S3-DETA-C	1,1	52		45	97			
LUS-95-S3-DETA-C-Cu	1,0	39		48	87	1,7	2,1	
LUS-95-S3-DETA-C-CuTf	0,9	42		45	87	1,9		1,4
LUS-95-S3-Br		54	16		70			
LUS-95-S3-DPA-C	0,27	n d	8*	8	n a			
LUS-95-S3-DPA-C-Cu	0,18	86	n d	8	94	1,3	3,0	

* estimé en soustrayant la partie correspondante aux ions bromures dans l'hypothèse d'un ion par ligand DPA

n d : non disponible

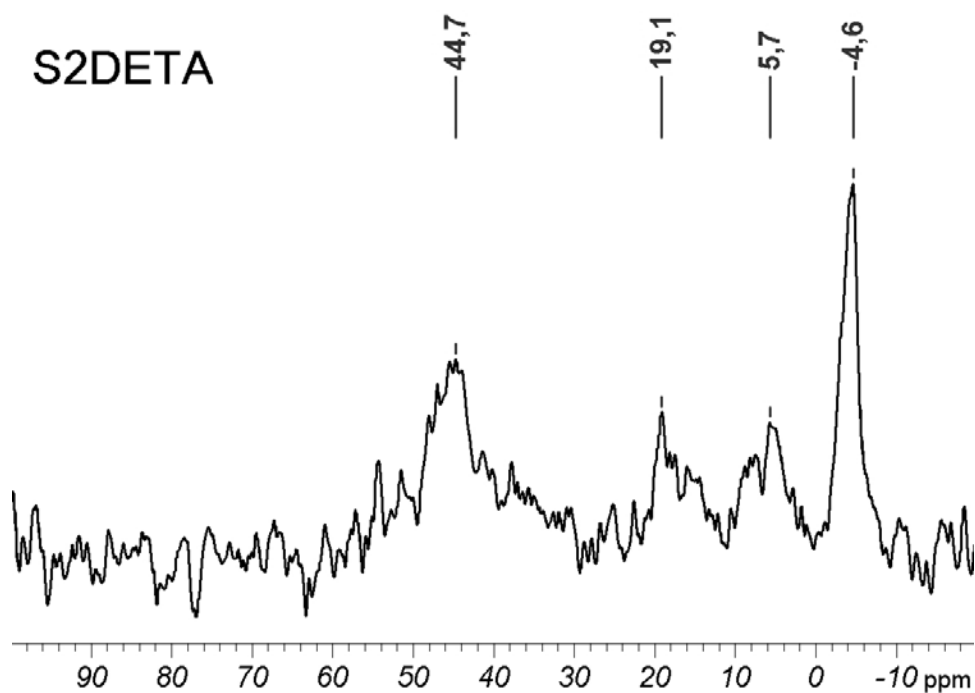


Figure 4. 61 : Spectre RMN ^{13}C du composé LUS-96-S2-DETA

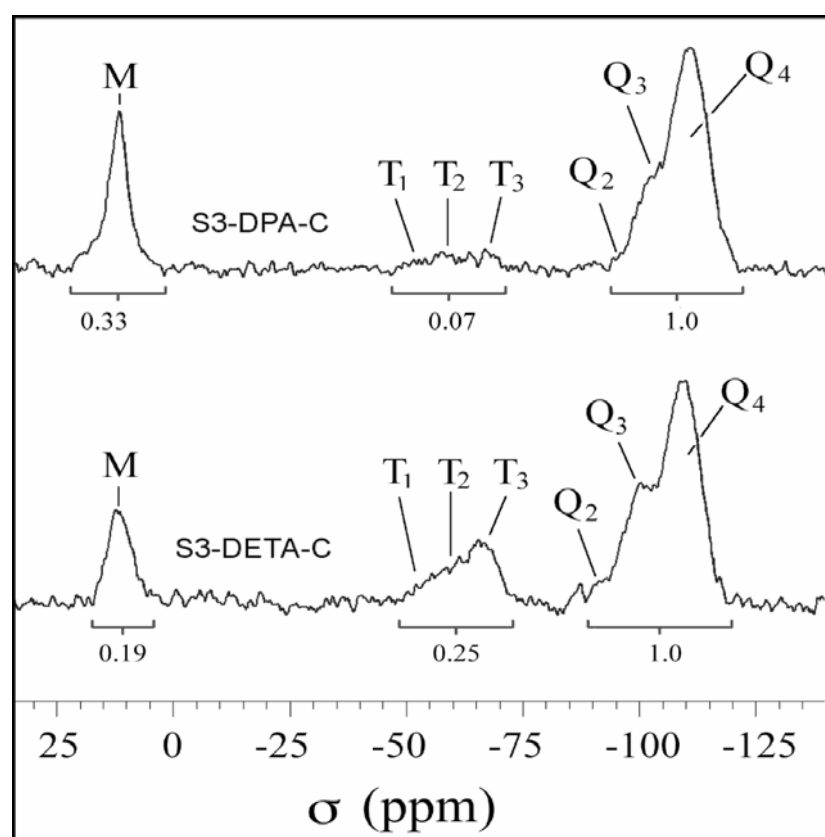


Figure 4. 62 : Spectres RMN ^{29}Si des composés après silylation partielle, greffage du ligand et *capping* : LUS-95-S3-DPA-C et LUS-95-S3-DETA-C.

L'incorporation du cuivre ne provoque de dégreffage des ligands DETA et DPA qui sont liés à la surface majoritairement par trois liaisons, en revanche, il y a systématiquement un dégreffage d'une partie des groupes TMS lié uniquement par une liaison. Ce dégreffage, probablement dû aux propriétés acide de Lewis du cation métallique Cu^{2+} , est légèrement inférieur lors de l'emploi d'une solution de trifluorométhanesulfonate (ou triflate) de cuivre que lors de l'utilisation de chlorure de cuivre. Il est probable que l'encombrement stérique plus important du contre ion triflate par rapport au chlorure minimise l'attaque de Cu^{2+} sur les groupes TMS. Cela dépend également du recouvrement en TMS et donc du recouvrement global de la surface avant l'incorporation du cuivre. Par exemple, l'incorporation de CuCl_2 dans des conditions très douces (20 min à température ambiante) dans le composé LUS-96-S2-DETA, dans laquelle 71% de la surface était recouverte de fonctions organiques, mène à un composé LUS-96-S2-DETA-Cu où toutes les groupes TMS ont été retirés, les DETA greffés restant inchangés (58% de recouvrement). Pour le composé similaire qui a subi le *capping*, 40% des groupes TMS ont été retirés passant d'un recouvrement de 42% à 24%, le recouvrement en DETA reste inchangé. Si on s'intéresse aux échantillons un peu plus silylés par les TMS, alors le recouvrement en TMS passe de 32 et 52% pour les échantillons sans et avec étape de *capping*, à respectivement 26 et 39% après l'incorporation du chlorure de cuivre, soit des retrait de 50% et 25% pour la LUS-95-S3-DETA-Cu et LUS-95-S3-DETA-C-Cu.

La réaction du cuivre à partir du chlorure suggère la formation d'un complexe avec un rapport 1:1 entre le ligand et le cuivre, en particulier pour les matériaux de type S1 et S2. Avec le solide de type S3, où on s'attend à ce que le ligand greffé soit davantage dilué parmi les fonctions de TMS, on observe une augmentation de ce rapport montrant une efficacité moindre de la complexation des groupes greffés DETA et DPA. Une explication pourrait être liée au pH de la surface. Lors de l'étape d'extraction du tensioactif, de l'acide a été ajouté en excès. Cet excès d'acide pourrait réagir en partie avec les fonctions amine du DETA formant des fonctions ammonium et rendant le ligand moins apte à la complexation par le cuivre. Or plus la surface contient de fonctions DETA, plus la surface est basique. Il y aurait donc proportionnellement moins d'ammonium dans les LUS-96-S1 que dans LUS-96-S2, que dans les LUS-95-S3 ce qui se traduit par une meilleure complexation pour S1 que pour S2 et que pour S3. De plus, lors de l'emploi d'un sel de cuivre triflate, nous avons également observé une baisse de l'efficacité de la complexation, comparé au sel de chlorure de cuivre, qui pourrait être attribué à un plus fort encombrement stérique.

Dans ces conditions de métallation, les silices blanches ou légèrement jaunes deviennent bleues dans le cas du triflate et bleu-vert avec le chlorure, suggérant un champ cristallin plus faible dans le cas de ce dernier. De plus, nous n'observons pas de différence dans les rapports ligand/cuivre et le chlore/cuivre ce qui semble indiquer que la complexation se produit selon la même stoechiométrie dans les deux cas (échantillons avec et sans *capping*). Nous pouvons en déduire qu'il n'y a probablement pas de cuivre lié à la surface.

4.4.1.3. Etude du centre métallique

- Spectroscopie UV-visible par réflectance diffuse.

Après la réaction avec le sel de cuivre, la coloration des composés en bleus ou bleu-vert est cohérent avec les spectres UV-visible par réflectance diffuse qui montrent une large bande dans la gamme 500-1000 nm. Elle correspond au domaine des transitions d'électron d-d pour les ions d^9 comme le Cu(II). Les longueurs d'onde correspondant au maximum de l'absorption de chaque échantillon sont données dans le tableau 4.26 Les spectres des composés LUS-95-S3-DETA-Cu et LUS-95-S3-DETA-C-Cu sont montrés dans la figure 4.63. Le maximum de la bande est pris comme une empreinte du complexe formé. Ces valeurs peuvent être comparées à celles des espèces moléculaires obtenues par complexation du DETA avec les sels de $CuTf_2$ et $CuCl_2$ qui apparaissent à 614 et 633 nm, respectivement. Cette bande apparaît à 699 nm pour les complexes formés par le DPA avec $CuCl_2$ à l'état solide. Les larges bandes sont systématiquement décalées vers des longueurs d'onde plus grandes (énergie plus faibles) variant de 633-655, 662-680 à 773 nm pour les silices greffées LUS-Sn-DETA-C-Cu-Tf, LUS-Sn-DETA-(C)-Cu et LUS-S3-DPA-C-Cu respectivement.

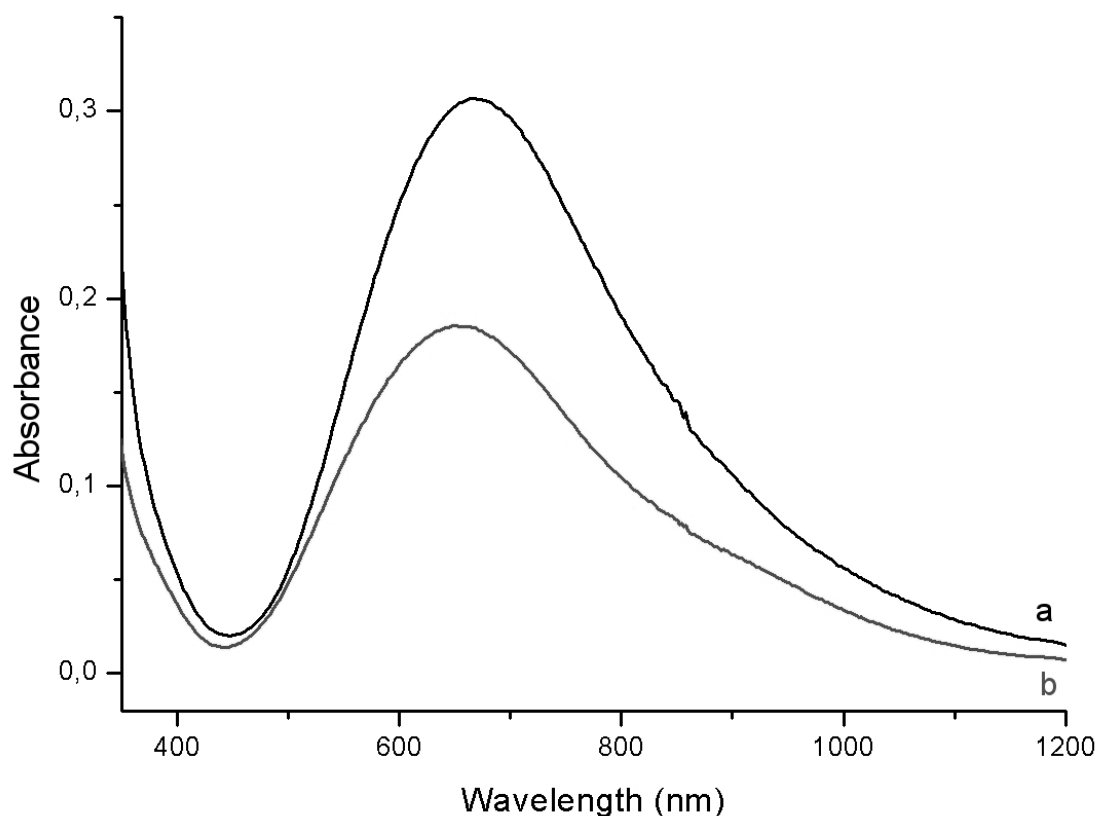


Figure 4. 63 : Spectres DR UV-visible solide (Kubelka Munk) des complexes de cuivre greffés : **(a)** LUS-S3-DETA-C-Cu, **(b)** LUS-S3-DETA-C-Cu-Tf.

Tableau 4. 26 : Données spectroscopiques de DR-UV-visible et RPE

Echantillons	λ (nm)	g_1	g_2	g_3	g_{iso}	A_1 (G)	Orthorhombicité δ^a
LUS-S1-DETA-Cu	667				2,102		
LUS-S1-DETA-C-Cu	680				2,104		
LUS-S1-DETA-C-Cu-Tf	633	2,235	2,066	2,001	2,101*	175	0,38
LUS-S2-DETA-Cu	662				2,098		
LUS-S2-DETA-C-Cu	677				2,101		
LUS-S2-DETA-C-Cu-Tf	638	2,232	2,066	2,001	2,100*	176	0,39
LUS-S3-DETA-Cu	668	2,244	2,081	2,015	2,113*	165	0,40
LUS-S3-DETA-C-Cu	669	2,249	2,083	2,022	2,118*	159	0,37
LUS-S3-DETA-C-Cu-Tf	655	2,233	2,062	2,000	2,098*	182	0,36
LUS-S3-DPA-C-Cu	773	2,230	2,084	2,024	2,113*	159	0,41

* g_{iso} est calculé par $g_{iso}=1/3*(g_1+g_2+g_3)$.

^a le facteur d'orthorhombicité δ est défini par $\delta = (g_2-g_3)/(g_1-g_2)$.

- Spectroscopie RPE

Une série de spectres RPE est montrée dans la figure 4.64 concernant les composés LUS-95-S3-DETA-C-Cu, LUS-95-S3-DETA-C-CuTf et LUS-95-S3-DPA-C-Cu. Les paramètres (g_1 , g_2 , g_3) et la constante de couplage hyperfin A_1 ont été déduits des spectres RPE et donnés dans le tableau 4.26. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante avec un champ à 9,4 GHz (en bande X), à une puissance de 6,37 mW et une modulation d'amplitude de 1 G. Les gains ont été adaptés pour que sur la figure les spectres apparaissent d'intensité similaire. Les valeurs de g obtenues sont typiques d'un composé possédant électron libre soit un spin de $\frac{1}{2}$, comme le cuivre d⁹. On remarque que les pics résultants du couplage hyperfin sont mieux résolus et que la constante hyperfine A_1 est supérieure dans le cas du triflate par rapport au chlorure. Ceci traduit un caractère ionique supérieur dans le cas du complexe avec le triflate. Les liaisons qui ont un caractère ionique plus marqué devraient être légèrement plus longues, ce qui devrait pouvoir se confirmer par l'EXAFS. Lorsque l'on étudie les données du tableau, nous observons que les valeurs des différents paramètres g_1 , g_2 , g_3 sont proches, mais il existe également des différences entre les échantillons avec le chlorure et ceux avec le triflate. En effet, pour les échantillons avec Cl, le g_3 et le g_2 sont supérieurs de 0,02 en moyenne par rapport aux triflates. Pour le g_1 , la différence est moins marquée puisque l'écart est de 0,01 toujours dans le même sens. A noter que la LUS-95-S3-DPA-C-Cu présente une valeur de g_1 proche de celles des triflates. Globalement, les g_{iso} calculés à partir de la somme des autres g_n par la formule $g_{iso} = 1/3 * (g_1 + g_2 + g_3)$ sont systématiquement plus grand de 0,01 (2,11) pour les échantillons avec les chlorures par rapport aux triflates. Ces remarques tenteraient à postuler qu'il y a un effet du contre ion sur l'environnement du cuivre. Ce changement plus marqué sur les g_3 et g_2 que sur les g_1 montrerait qu'il s'agit d'un affaiblissement du champ cristallin dû à la présence du chlorure mais que celui-ci est tout de même peu marqué. Il serait cohérent de penser que le chlore intervient directement dans la sphère de coordination du cuivre.

Le facteur d'orthorhombicité δ calculé par l'équation 4.6 est en moyenne de 0,4. D'après les travaux du groupe de Hathaway sur les complexes de cuivre avec le ligand diéthylènetriamine^[29], cela correspond à une forme proche de la géométrie type pyramide à base carrée (groupe C_{4v}) mais quand même distordue. Cependant, ce facteur n'est pas un critère discriminant puisque tous les échantillons ici ont des valeurs de δ similaires.

$$\delta = (g_2 - g_3) / (g_1 - g_2). \quad \text{Equation 4. 6}$$

Les valeurs obtenues par la spectroscopie RPE sont cohérentes avec des composés pentacoordinés et de type N_3X_2 (avec $X=O$ ou Cl). La géométrie pyramidal plan carré distordu présente les trois atomes d'azote du ligand dans un plan, un atome d'oxygène ou de chlore légèrement en dessus de ce plan, le deuxième X en position axial et l'atome de cuivre serait très légèrement en dehors du plan des azotes.

Une étude EXAFS nous permettrait d'une part de connaître précisément les longueurs des liaisons et donc le caractère ionique de la coordination et d'autre part de distinguer éventuellement la nature des atomes X (oxygène ou chlore).

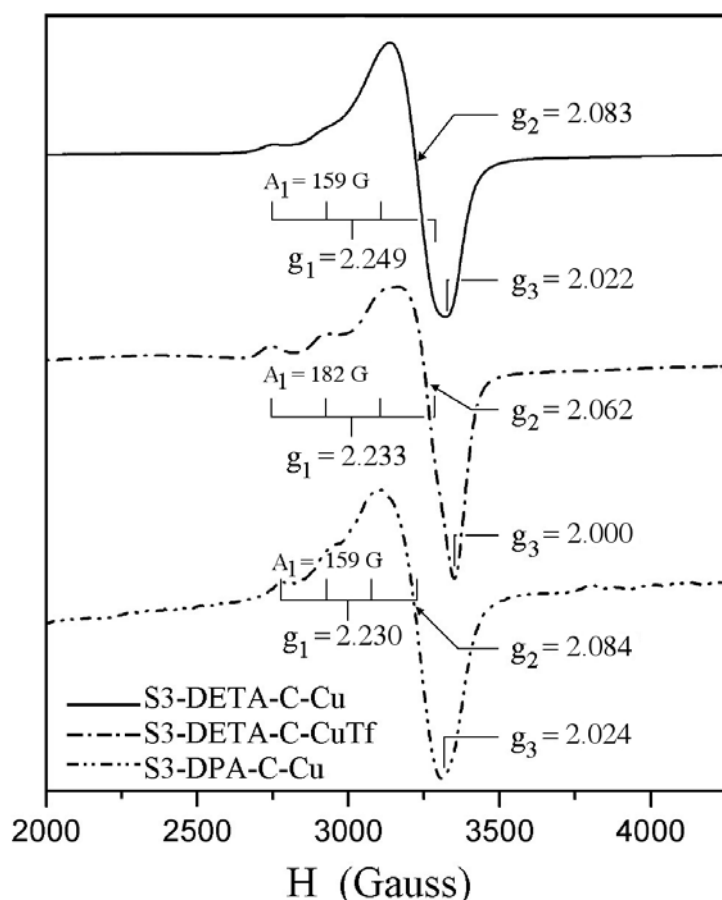


Figure 4. 64 : Spectres RPE en bande X à 298 K de différents composés après métallation : soit par le sel chlorure soit par le triflate : LUS-95-S3-DETA-C-Cu, LUS-95-S3-DETA-C-CuTf et LUS-95-S3-DPA-C-Cu.

Une étude quantitative des spectres RPE a été menée dans le but de corrélérer les espèces de cuivre (II) monomère, qui sont actives en RPE, avec la quantité totale de cuivre déterminée par analyses élémentaires. Dans la figure 4.65, le pourcentage d'espèces actives en RPE est donné en fonction de la préparation, du taux de silylation initial, de l'étape du *capping* et du

contre-ion. La quantification du signal RPE a été réalisée par double intégration après correction de ligne de base puis rapportée à la quantité de Cu présent dans un échantillon de référence ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Ces valeurs sont ensuite comparées à celles obtenues par AE. Nous avons également calculé puis inclus dans la figure les erreurs estimées à 10% du signal. Bien que dans plusieurs étapes au cours de la synthèse, des groupes TMS soient dégreffés, on observe des différences suivant les cas. Une grande proportion de monomère est obtenue dans les solides de type S3, alors que les composés de type S1 et S2 présentent moins de sites actifs en RPE. Ce qui montre que les solides LUS-95-S3 possèdent une meilleure répartition des sites DETA. Pour les composés les moins silylés, S1 et S2, on s'attend à la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions cuivre (II) conduisant à des espèces non visibles en RPE. C'est ce que l'on observe avec l'abaissement du pourcentage de spin actif par rapport à la teneur en cuivre. De plus, on remarque que ces interactions peuvent être partiellement entravées par des contre-ions volumineux comme le triflate. De même, lorsque les composés possèdent un recouvrement global proche de 100% (qui ont subis l'étape de *capping*), on compte plus de monomères. Pour tous les solides S3, on observe 100% de monomères, ce qui serait en accord avec une isolation des complexes à la surface et donc une certaine homogénéité au niveau local.

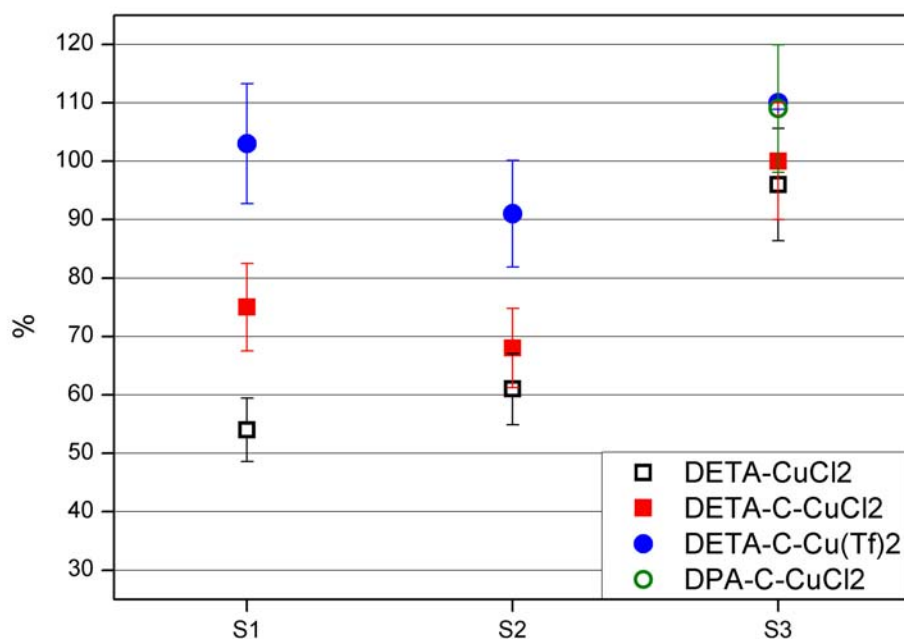


Figure 4. 65 : Dosage de spins actifs en RPE en fonction de la préparation, du taux de silylation initial, de l'étape du *capping* et du contre-ion.

- Etude EXAFS: Résultats des simulations des complexes du cuivre (II).

- Contexte de l'étude

L'étude RPE nous permet de confirmer que les ions Cu(II) isolés sont de géométrie pyramide base carrée avec dans certains cas une proportion d'espèces silencieuses sur lesquelles nous n'avons pas d'information structurales. Il est toutefois raisonnable de penser qu'il s'agit de paires de cuivre en couplage antiferromagnétique. L'étude EXAFS va nous aider à mieux décrire la coordination du cuivre et à apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Retrouve-t-on à la surface des canaux des complexes proches structuralement à leurs analogues moléculaires ?
- Peut-on générer des géométries pentacoordinées du cuivre
- Des distances C-N sont-elles modifiées dans les canaux
- Les ligands non aminés ou exogènes complétant la sphère de coordination du cuivre sont-ils des ions chlorure, des ions hydroxyde, des molécules d'eau ?
- Ces ligands exogènes sont-ils à des distances proches de leur analogue moléculaire, sont-ils pontant ?
- Peut-on caractériser une distance Cu-Cu dans le cas des échantillons ayant des espèces silencieuses en RPE.

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de bien identifier les difficultés inhérentes à la technique et d'en cerner les limites.

- Problématique

La technique EXAFS fournit des données que l'on peut exploiter en termes de nombre, de distance et de nature de voisins autour d'un atome absorbeur qui, dans cette étude, est le cuivre. Une des difficultés du cuivre (II) (ion d^9) comme nous le constaterons par la suite provient de l'effet Jahn-Teller imposant une distorsion importante de sa première sphère de coordination. Cela se traduit par une distribution des distances autour de cet élément qui augmente la difficulté de la simulation des signaux EXAFS. Du point de vue expérimental, il est donc raisonnable de réaliser une étude préalable, des composés dont l'environnement est connu à partir de données de diffraction de rayons X. Puis de tester la simulation EXAFS en tenant compte de ses limitations afin de définir ce que l'on démontre effectivement. En effet, le nombre de variables est important et le nombre de paramètres que l'on peut effectivement calculer est limité. Nous essayerons d'obtenir des simulations de qualité avec un nombre de paramètres minimal. Pour cela nous ferons des hypothèses sur l'environnement du cuivre, nous permettant de fixer le nombre de voisins et de décider de la nécessité de contraintes

supplémentaires pour obtenir une qualité de simulation satisfaisante. Ce critère, QF qui est fonction de ρ la valeur moyenne des écarts types en chaque point des oscillations EXAFS (donnée en %), du degré de liberté n (différence entre le nombre de paramètres indépendant et le nombre de paramètres simulés) et du rapport signal sur bruit. Une valeur de QF inférieure à 1 signifie que la simulation est réalisée avec une approche suffisamment bonne pour rester que à l'intérieur du bruit associé au signal. Le critère de confiance est réglé à 68% comme pour la diffraction des rayons X. L'ajout de paramètres supplémentaires de simulation ne sera justifié que pour réaliser ce critère. Si deux simulations répondent à ce critère, celle caractérisée par un QF plus petit représente une solution plus probable. Dans la pratique, nous calculons le rapport signal/bruit avec une marge de sécurité pour être sûr de trouver une solution. La comparaison de deux simulations ayant un QF en dessous de 1 pourrait à l'occasion faire l'objet d'une discussion et d'une préférence basée sur la valeur même de QF.

- Stratégie

L'analyse requiert donc un minimum de paramètres pour atteindre le meilleur *fit*. Compte tenu de la complexité de l'environnement du cuivre, nous établirons la légitimité des simplifications apportées au calcul par l'étude de composés de référence proches par nature des complexes de surface que nous avons à analyser. Dans notre approche bio-inspirée basée sur l'utilisation des ligands tridentates diéthyltriamine (DETA) et dipyridylméthylamine (DPA) et tétradentates L_4^2 et L_4^3 nous utiliserons les complexes moléculaires correspondants comme modèles pour l'étude EXAFS. Lorsque nous n'avons pas la structure par diffraction des RX (DRX) du composé modèle étudié par EXAFS, nous avons au moins un voire plusieurs analogues pour lesquels la différence provient du contre-ion (chlorure, nitrate ou triflate). Les distances seront donc comparées à celles trouvées par EXAFS pour la validation des calculs.

- Complexes modèles pentacoordonnés du DETA et du DPA

Dans la plupart des cas, les ligands tridentates DETA et DPA produisent des complexes avec le cuivre (II) dans lesquels les distances Cu-N sont suffisamment proches pour être simulées comme étant toutes les trois identiques avec compensation une valeur de Debye-Waller, σ_x , prenant en compte non seulement l'agitation thermique mais aussi la distribution structurale. Ce paramètre sera analysé le cas échéant en tenant compte de cette double provenance. Nous

verrons toutefois que la précision sur ce paramètre est souvent faible limitant la discussion sur sa valeur.

La plupart des études moléculaires montrent que les ligands tridentates aminés (ou contenant des imines) induisent une coordination 5 du cuivre (II). Elle est réalisée par la présence en position 4 et 5 soit du contre-ion (Cl⁻, nitrate, nitrite, triflate, etc..) soit par des molécules de solvant éventuellement déprotonées. Dans la suite nous décrivons divers environnements avec positions complémentaires des ligands chloro, nitrito, nitrato, hydroxo et oxo pour mieux appréhender les distances attendues pour des atomes Cl ou O. Nous n'avons pas trouvé d'exemple avec les ligands aqua. Dans le cas des ligands hydroxo et oxo, ce sont des systèmes pontés que l'on attend. Dans tous les cas, le cuivre adopte une géométrie pyramide à base carrée. Le ligand aminé tridentate noté L₃ peut adopter deux modes de liaison avec les ions cuivre (II) : le mode classique dans lequel les trois fonctions amine sont en position basale (base de la pyramide) alors que les deux autres positions sont occupées par des atomes de chlore ou d'oxygène et le mode dit « 2+1 » dans lequel deux des fonctions amine sont en position basale et la troisième est en position apicale. Les ligands chloro, nitrito, nitrato et aqua conduisent généralement à la coordination classique du ligand L₃ et occupent de ce fait deux positions inéquivalentes, l'une basale avec une distance Cu-X₁ courte et l'autre apicale avec une distance Cu-X₂ longue. Cela conduira à des complexes monomériques de type M₃₊₁₊₁ ou dimériques de type D₃₊₁₊₁ (figure 4.66). Le mode de liaison « 2+1 » est forcé par la présence de deux ligands X caractérisés par des distances Cu-X courtes comme les ligands oxo et hydroxo. Les complexes monomériques ou dimériques résultants sont de type M₂₊₁₊₁₊₁ et D₂₊₁₊₁₊₁ (figure 4.66). Les exemples suivants illustrent ces différentes possibilités en donnant la valeur des distances attendues dans chaque cas.

Par ailleurs, les deux solides Cu(DETA)Cl, H₂O et Cu(DETA)Cl(ClO₄) contiennent des contre-ions chlorure complexants formant des dimères de cuivre reliés par deux ponts μ-chloro asymétriques. Ils se décrivent par une structure bis-μ-chloro-bis(diéthylènetriamine)-dicuivre(II), [Cu₂(DETA)₂(μ-Cl)₂]²⁺ (structures respectives CABTOP et CIMYON, Cambridge data base) de type D₃₊₁₊₁ (figure 4.66) dans laquelle le cuivre contient 3N et 1 Cl en position basale et un chlore en position apicale. Les atomes associés aux contre-ions chlorures ou chlorates, en dehors de cette structure dimérique, se situent à plus de 450 pm et

ils sont hors de portée de l'analyse EXAFS. Dans le dimère, les ions cuivre (II) ne sont pas rigoureusement équivalents. L'un des ions cuivre doit être considéré hexacoordiné avec une molécule d'eau, $d_{\text{Cu-O}} = 253,6$ pm. On distingue deux groupes de distances Cu-N sur les deux atomes de cuivre, avec 4 distances proches entre 198,8 et 200,6 pm pour les deux amines primaires et, pour les deux amines secondaires 205,9 et 208,7 pm ; $\langle d_{\text{Cu-N}} \rangle = 202,1$ pm. Dans la deuxième structure, les deux cuivres sont relativement semblables et tous les deux pentacoordinés, contrairement au cas décrit précédemment. La distance moyenne $\langle d_{\text{Cu-N}} \rangle$ est alors de 200,9 pm et le domaine de distances se restreint à 6,6 pm avec une répartition homogène ne permettant pas de distinguer deux groupes comme précédemment. Il existe une troisième structure de type D_{3+1+1} avec double pont chloro plus symétrique que celle décrite plus haut. Il a été obtenu en utilisant le contre-ion triflate (structure WUWVEP, Cambridge data base). Les distances Cu-N sont toutes très proches et comprises entre 206,4 et 207,7 pm. Elles sont toutefois plus longues ($\langle d_{\text{Cu-N}} \rangle = 207,0$ pm au lieu de 201 à 202 pm). Dans ces trois exemples, les deux atomes de chlore forment des ponts asymétriques imposant des distances Cu-Cl distinctes. La courte (position basale) entre 227 et 234 pm ($\langle d_{\text{Cu-Cl}} \rangle = 231 \pm 5$ pm) et la longue (position apicale) entre 260 et 277 pm ($\langle d_{\text{Cu-Cl}_2} \rangle = 269 \pm 9$ pm) avec une distance moyenne autour de 250 pm dans tous les cas. Dans les deux paires pentacoordinées du cuivre, la distance Cu-Cu, se situe respectivement à 343 et 365 pm. Elle est plus longue dans la paire contenant un des ions cuivriques en coordination six, soit $d_{\text{Cu-Cu}} = 376,3$ pm.

Dans le cas du DPA, les deux solides, $[\text{CuDPACl}_2]$ anhydre et $[\text{CuDPACl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, ne forment pas de dimères du cuivre (structures respectives AMOGEO et DABWAH, Cambridge data base). Dans ce dernier, la molécule d'eau est à 489,7 pm et n'est pas située dans la première sphère de coordination. Les distances moyennes $\langle d_{\text{Cu-N}} \rangle$ valent respectivement 203,0 et 201,8 pm soit des valeurs très proches de celles obtenues avec le ligand DETA. Les ligands chloro non pontés sont inéquivalents et plus proches que les ligands pontés des complexes du DETA. Le plus proche en position basale est respectivement à 222,9 pour le premier complexe et à 225,7 pm pour le second. Le plus éloigné en position apicale est respectivement à 241,6 et 261,2 pm pour la longue. Notons que cette dernière distance plutôt longue et due à la présence d'eau formant des liaisons hydrogène avec l'atome de chlore le plus lointain.

Dans tous les exemples traités plus haut, il est à noter que les atomes de carbone des ligands DETA ou DPA sont relativement proches, nous aurons à les prendre en compte lors de la

simulation des spectres EXAFS. En effet, ils se situent dans une zone de 272 et 310 pm avec une distance moyenne variant entre 282 et 292 pm selon les complexes.

La recherche des structures à base de DETA ou DPA contenant des atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau a été infructueuse. Pour trouver des distances Cu-O autres que celle associée au pont hydroxo et oxo que l'on discutera plus loin nous sommes contents des complexes nitrato, $\text{CuDETA}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{CuDPA}(\text{NO}_3)_2$ (structures respectives SILBOE et KOCSUK, Cambridge data base) et d'un complexe nitrito. Dans l'eau, un nitrite de cuivre forme avec la diéthyletriamine, le complexe dinitritodiéthylènetriaminecuivre(II), $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{DETA})]$ neutre qui précipite sous forme de monomère. Les 3 atomes d'azote sont en position basale à une distance moyenne $\langle d_{\text{Cu-N}} \rangle = 201,1$ pm (distribution faible de 2,3 pm), et un atome d'oxygène d'un des ions nitrite complétant la base carrée à $d_{\text{Cu-O}} = 198,9$ pm. Le sommet de la pyramide (position apicale) il y a un atome d'oxygène du second ligand nitrite à 249,2 pm (structure SIDRAY, Cambridge data base). Il s'agit donc de la configuration M_{3+1+1} de la figure 4.66. L'ion nitrate est un moins bon ligand que l'ion chlorure et que l'ion nitrito. En contrepartie, les distances Cu-N sont plus courtes avec respectivement $\langle d_{\text{Cu-N}} \rangle = 199,5$ et 191,4 pm. Les 2 atomes d'oxygène les plus proches sont inéquivalents et situés respectivement à 212,4 et 214,9 pm pour le plus proche et à 228,7 et 234,3 pm pour le plus loin. Il faut noter que dans le cas du $\text{CuDETA}(\text{NO}_3)_2$ les autres atomes d'oxygène et l'atome d'azote du groupement nitrato se répartissent entre 258,0 et 289,2 pm recouvrant ainsi le domaine des distances Cu-C des atomes de carbone du DETA situées entre 277 et 284 pm. Le $\text{CuDPA}(\text{NO}_3)_2$ présente aussi une distribution de distances moins complexe mais toutefois relativement complexe. En conséquence, l'exploitation des complexes nitrato et nitrito comme modèle structural en EXAFS sera limitée.

Aucun complexe dérivé du DETA contenant des ponts hydroxo n'a été trouvé dans la base de données de Cambridge, néanmoins un complexe avec des ponts oxo a pu être identifié sous le code NELNAT avec un coeur bis(μ -oxo)dicuivre(II), $[\text{L}_3\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{CuL}_3]$, L_3 étant le DETA pentaméthylé sur les trois fonctions amines. Les deux ions cuivre (II) adoptent dans ce complexe une géométrie pyramide à base carrée distordue. Ils sont équivalents et séparés d'une distance de 300,2 pm. Les deux ponts μ -oxo asymétriques sont en position basale et se caractérisent par des distances Cu-O très courtes de 190,4 et 198,8 pm. Les deux autres positions basales sont occupées par deux des groupements amine du ligand L_3 ; les distances Cu-N correspondantes sont de 204,0 et 213,7 pm. La position apicale est occupée par la

troisième fonction amine du ligand L_3 , avec une distance Cu-N plutôt longue de 234,1 pm. Le Ligand L_3 adopte un mode de coordination de type $D_{2+1+1+1}$ (figure 4.66).

Pour étoffer notre investigation sur les distances Cu-O attendues, nous avons élargi notre recherche à d'autres ligands tridentates azotés. Dans la série des complexes L_3 de type pyrazolyl, on retrouve des dimères par pont di- μ -hydroxo, $[L_3Cu(\mu-OH)_2CuL_3]$ (Kaim et al ^{[30],[31]}, Katijima et al ^{[32],[33]}, Manzur et al ^[34], Spiccia et al ^[35]). Comme dans le cas du pont bis(- μ -oxo), le double pont bis(μ -hydroxo) participe au plan basal de la pyramide à base carrée forçant la configuration $D_{2+1+1+1}$. L'atome d'azote en position apicale situé entre 227 à 235 pm du cuivre selon les complexes. Les deux autres distances Cu-N restent « classiques » avec une distance moyenne de 202 pm. Les distances Cu-O (hydroxo) sont alors plutôt courtes vers 194-195 pm. La distance Cu-Cu de 302-306 pm est à peine plus longue que celle d'un double pont oxo (Kitajima et al ^[32] et Spiccia et al ^[35]) voire très courte 293,7 (Katijima et al ^[32, 33]).

Pour résumer les diverses situations, dans le cas du DETA, les chlorures forment des dimères de type D_{3+1+1} dans lesquels les ions cuivriques se caractérisent par une géométrie pyramide à base carrée contenant les trois atomes d'azote de la triamine situés à 202 pm et l'un des atomes de chlore vers 231 ± 5 pm, le dernier chlore en position apicale est situé à 269 ± 9 pm. Ces deux atomes de chlore participent à un pont bis(μ -chloro) asymétrique qui relie deux atomes de cuivre se retrouvant à une distance assez variable entre 340 et 365 pm l'un de l'autre. Cette distance est plus grande (370 pm) si la coordination d'un des ions cuivre (II) passe à 6. Dans le cas du ligand DPA, il n'y a pas de formation de dimère mais le complexe conserve une géométrie pyramide base carrée déformée de type M_{3+1+1} , les distances Cu-N moyennes restent à 1 pm près à la même valeur. La différence réside dans la nature non pontée des ligands chloro qui de ce fait se rapprochent à 223-226 pm pour le plus près et vers 240 pm pour le plus loin. Notons que si la structure place une molécule d'eau à proximité de ce dernier, celui-ci glisse à 260 pm dans la gamme des distances des ligands choro pontés.

Dans le cas des ligands liés par l'oxygène, les complexes nitrito et nitrate montrent que les complexes sont monomériques de type M_{3+1+1} . Les trois distances Cu-N restent en moyenne assez courtes 201 pm (NO_2^-) voire plus courte encore 191-199 pm (NO_3^-). L'atome d'oxygène basal est le plus proche vers 198 pm pour le nitrito et vers 213 pm pour le nitrate.

L'atome d'oxygène apical est respectivement vers 249 et 230 pm environ (notons que la distance moyenne de ces deux positions pour les deux ligands est de 222 pm). S'il y a des fonctions oxo ou hydroxo, les exemples concernent essentiellement des dimères de type D_{2+1+1} dans lesquels il y a un double pont en position basale avec des distances Cu-O inférieure à 200 pm et une position apicale occupée par l'une des amines du ligand L_3 entre 227 et 235 pm (voire proche de 240 pm pour le double pont oxo). Notons que les deux atomes d'azote en position basale sont alors à 200 pm du cuivre.

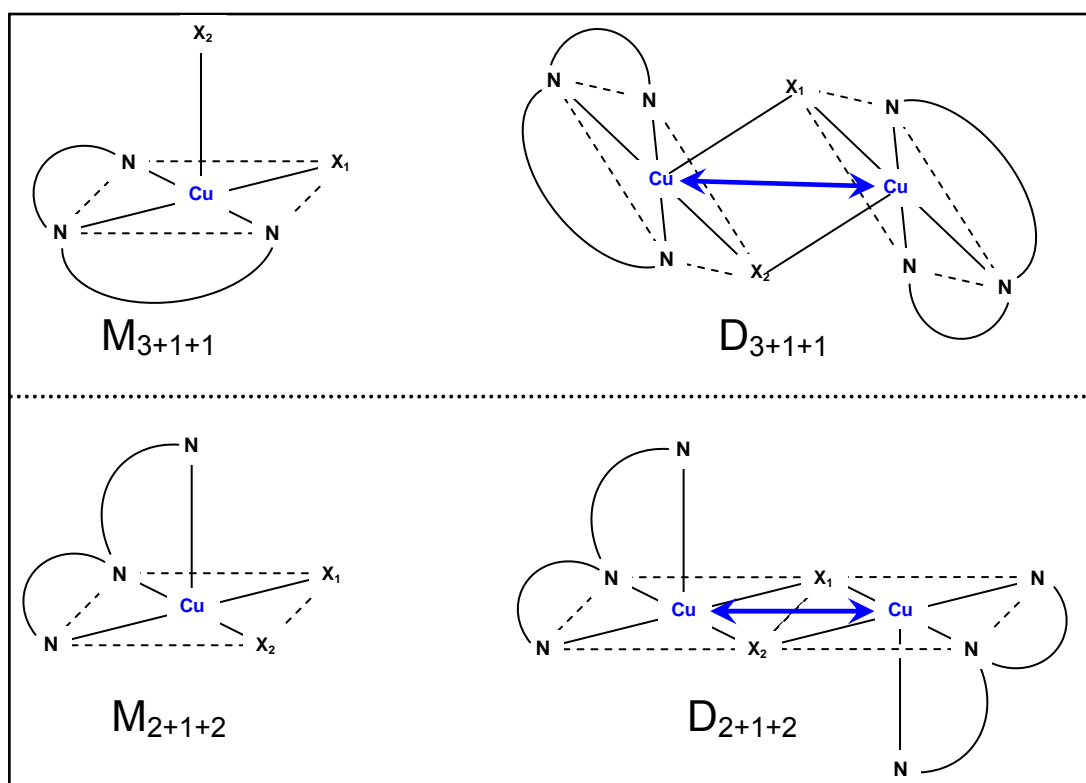


Figure 4. 66 : Schéma des géométries possibles pour les complexes Cu-DETA- X_1X_2

- EXAFS des complexes moléculaires du cuivre avec le DETA et le DPA

L'étude a porté sur les composés moléculaires de structure analogue à celle attendues dans les matériaux solides. Ils sont obtenus avec 1 équivalent de DETA ou de DPA et le sel de chlorure ou de triflate du Cu (II). Un complexe obtenu avec deux équivalents a aussi été réalisé dans le cas du DETA et des sels de chlorure cuivrique. La simulation est réalisée avec le minimum de paramètres variables et les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.27. La structure DRX de ces matériaux n'étant pas disponible au moment de l'écriture du manuscrit, nous avons travaillé sans a priori et réalisé à l'aveugle les simulations puis recherché la

structure la plus probable tout comme nous le ferons avec les complexes du cuivre dans les matériaux.

Le composé CuDETACL_2 forme en général des dimères avec ou sans molécule d'eau dans la sphère de coordination du cuivre. Nous rechercherons à vérifier s'il est possible de distinguer les deux cas. Le signal EXAFS de ce composé est relativement simple (figure 4.67-A) fortement amorti vers les fortes énergies. Il correspond en effet à une transformée de Fourier dominée par un pic principal centré vers 160 pm (1,60 Å, figure 4.67-B) et un épaulement à peine détaché pointant vers 250 pm. Rappelons ici que la transformée de Fourier ne donne pas directement la distribution des distances. En effet, le déphasage associé à chaque type d'atome déplace les pics vers les petites distances. Le décalage est d'environ -40 pm pour les atomes de la seconde période comme N, C et O. Le pic principal vers 160 pm correspond à des atomes à environ 200 pm directement liés au cuivre et le pic vers 250 pm à des distances de 290 pm attendues pour le carbone du ligand DETA.

L'apparente simplicité du signal cache une réalité complexe car ces contributions ne peuvent en aucun cas être simulées comme l'addition de deux types d'environnement. En fait le premier pic est composite, il contient principalement la contribution des atomes d'azote entourant l'ion Cu(II) regroupés autour d'une distance moyenne de 204 ± 1 pm comme le révèle la simulation, et l'atome de chlore le plus proche à 228 ± 3 pm. Un second atome de chlore se place à 265 ± 3 pm du cuivre et entre en interférence destructive non seulement avec la contribution de l'atome de cuivre le plus proche mais aussi avec les atomes de carbone en α des fonctions amine du ligand DETA qui constituent la plus grande part de l'intensité du pic secondaire. Le signal EXAFS de ces atomes peut être simulé comme une seule contribution avec une distance moyenne de 279 ± 3 pm regroupant les 4 carbones attendus dans la gamme de distances comprises entre 272 et 310 pm. Les nombres de coordination ont été fixés et la valeur du coefficient de Debye-Waller, σ , a été imposée égale pour les trois premières contributions, contenant les atomes d'azote et les deux types de voisins chlore ($\sigma_{\text{N}} = \sigma_{\text{Cl1}} = \sigma_{\text{Cl2}}$). Le paramètre de Debye-Waller associé aux groupes d'atomes de carbone est libre de varier indépendamment du paramètre ($\sigma_{\text{C}} \neq \sigma_{\text{N}}$). Cette simplification permet d'atteindre une solution mathématiquement proche du signal expérimental ($\rho = 0,67\%$) tout en conservant un degré de liberté grand soit, $\nu = 6$. Ceci est la seule manière d'atteindre une simulation satisfaisante ($\text{QF} = 0,8 < 1$).

Notons que si nous ne connaissions pas la nature des ligands, l'azote pourrait être aisément remplacé par de l'oxygène de masse proche, les ions chlorures par des atomes de soufre ou de silicium, proches voisins dans le tableau périodique. Il est donc indispensable d'avoir une idée de la structure pour la retrouver. On obtient alors des distances raisonnables en comparaison de celles examinées dans des composés moléculaires. Les liaisons Cu-N sont de 2 à 4 pm supérieures à celles attendues. Les deux distances Cu-Cl¹ et Cu-Cl² sont légèrement plus longues, respectivement 229 et 265 pm que dans le complexe CuDPACl₂ anhydre (223 et 242 pm ; structure AMOGEO). Ceci suggère que les ligands chloro sont pontés soit par liaison hydrogène mais plus vraisemblablement entre deux ions cuivriques. Etrangement, la distance Cu-Cl¹ correspond à la valeur moyenne pour ce type de chlore dans le complexe [Cu₂(DETA)₂(ClO₄)₂Cl₂] ne contenant pas de molécule d'eau alors que la distance Cu-Cl² trouvée par la simulation est plutôt trop courte (268 au lieu de 275 pm). En fait le composé traité est en toute logique [CuDETACl, H₂O] dont les deux ions cuivre sont inéquivalents. Dans le double pont, une des distances Cu-Cl est à 260,0 pm proche de la valeur simulée de 265 pm. Il s'agit du composé dans lequel l'un des cuivres est hexacoordiné avec en sixième position une molécule d'eau à 253,6 pm et un des chlores à 293,4 pm soit dans les distances typiques des atomes de carbone. Nous n'avons pas tenu compte de cette éventualité. Cela pourrait expliquer la difficulté à simuler ce second pic FT. La stoechiométrie moyenne et les distances moyennes par cuivre dans [CuDETACl, H₂O] est effectivement complexe et dépasse la possibilité d'investigation sans *a priori*. Elle se résume à 3N à 202 pm, 2 Cl¹ à 235,5 pm, à 0,5 O (H₂O), 0,5 Cl² à 260,0 pm, 0,5 Cl³ à 293,5 pm et 4 C à 290,6 pm. La simulation de bonne qualité (QF = 0,73) partant de ces nombres de coordination moyen, se stabilise à 205 (N), 229 (Cl), 253,6 (fixé, H₂O), 263 (Cl), 287 (C) et 291 (Cl). C'est un excellent résultat que l'on obtient qu'à condition de fixer la distance de la molécule d'eau. Notons aussi la stabilité des 3 premières distances Cu-N, Cu-Cl¹ et Cu-Cl² quelle que soit l'hypothèse de structure retenue. Ceci nous conforte dans l'idée que même si la structure n'est pas correctement approchée, la simulation permet de trouver les distances les plus courtes souvent les plus significatives.

Par ailleurs, nous n'avons pas pu distinguer ni simuler le signal EXAFS du cuivre voisin attendu entre 345 et 365 pm. Dans ce domaine de distance, le signal EXAFS est faible et un grand nombre de contributions (y compris la diffusion multiple) se superposent rendant vain toute simulation digne de ce nom.

Dans le but de vérifier la possibilité à partir signal EXAFS de différencier un environnement contenant des atomes de chlore ou d'oxygène, nous avons vérifié que le remplacement d'un chlore par l'oxygène ne permet pas d'atteindre une simulation de qualité satisfaisante (QF vaut 1,5 pour 2 O, 1,4 pour O¹ et Cl² et finalement 1,0 pour Cl¹ et O²). Notons toutefois qu'il sera plus difficile de conclure sur la nature du voisin dans la position de coordination la plus éloignée (la simulation place l'oxygène à une distance de 247 pm vraisemblable pour cet atome au lieu d'un atome de chlore à 265 pm). Le facteur D-W associé à cette oxygène est alors assez faible (54 pm²) ce qui permet une discussion quant à la nature du voisin le plus probable.

L'étude du complexe [CuDPACl₂] s'est avérée très satisfaisante. La simulation la plus aboutie a nécessité les mêmes « ingrédients » que dans le cas précédent, 3N, 2 Cl et 1C comme environnement moyen. Les distances Cu-Cl à 225 et 262 pm caractérisent clairement cette fois-ci des distances trop courtes pour la formation d'espèce pontée que l'on n'attend pas pour ce type de ligand. Les données EXAFS correspondent bien à l'environnement moyen du composé [CuDPACl₂, H₂O] qui se résume à 3 N à 201,8 pm, 1 Cl à 225,7 pm, 1 Cl à 261,2 pm et 6 C à 291,3 pm. Dans ce composé, la molécule d'eau est située à l'extérieure de la sphère de coordination du cuivre ($d_{\text{Cu-O}} = 489,7$ pm). On note une adéquation à 2 pm près pour les trois premières distances et une sous-estimation de 15 pm de la position moyenne des atomes de carbone. Notons que le signal est filtré à 288 pm et qu'il contient dans cette région des contributions d'atomes plus lointains qui ne sont pas prises en compte ici. Nous verrons dans le cas suivant que lorsqu'il y a possibilité de simuler sur une plage de distances plus grande, il est possible de mieux rendre compte des distances des atomes de carbone.

Le composé CuDETATf₂ dont nous n'avons pas la structure, ne possède pas d'ion chlorure et l'allure du spectre EXAFS est effectivement différente de celle des deux composés précédents. Il apparaît maintenant une structure sur la deuxième oscillation et la transformée de Fourier se caractérise par trois pics bien séparés à 160, 250 et 330 pm. La largeur des pics est faible. Elle indique la présence d'interférences négatives responsables de l'affaissement d'intensité entre les deux premiers pics. La position du signal de chaque type de voisins est calculée par simulation et représentée par une flèche comme dans le cas précédent. On retrouve 3 atomes d'azote à 204,2 pm. Puis, il y a deux types d'oxygène, l'un à 222 pm l'autre à 244 pm du cuivre. Ils apparaissent respectivement vers 180 et 200 pm sur la transformée de Fourier et sont responsables de cet affaissement d'intensité. Il y a ensuite les atomes de carbone séparés en deux groupes dont 3 à 291 et 1 vers 306 pm. Le dernier pic a

été simulé par du soufre à 370 pm dans l'exemple de la figure 4.68 et du tableau 4.27. Il faut remarquer que ce pic est de faible intensité et que sa forme en doubles bosses indique la présence de plusieurs contributions. Sa simulation doit donc être prise avec circonspection. Néanmoins, elle est nécessaire pour obtenir un bon *fit* des pics précédents en particulier celui attribué aux atomes de carbone. La nature de l'élément chimique altère peu le résultat des simulations des autres pics du spectre FT. La meilleure simulation (QF = 0,68) est obtenue pour le soufre, elle est possible mais moins probable avec le cuivre (QF = 0,89). On montre ici aussi que le remplacement d'un des atomes d'oxygène par le chlore conduit à des simulations non acceptables (QF = 1,7 pour 2 Cl, et environ 1,4 et 1,2 pour le remplacement de respectivement O¹ et O² par un Cl).

La simulation du complexe CuDETATf₂ montre comme dans les cas précédents que l'EXAFS permet de rendre compte de la complexité de l'environnement du cuivre avec une bonne fiabilité quant à la différenciation entre le chlore et l'oxygène et la fiabilité dans les distances caractérisées. Ceci est d'autant plus vrai que la simulation peut être portée assez loin dans le domaine des distances. On évite ainsi l'effet domino provoqué par une couche d'atome mal simulé.

Tableau 4. 27 : Paramètres de simulation EXAFS au seuil K du cuivre des complexes moléculaires contenant un ligand triamine DETA ou DPA

Echantillons	X	N _x	d _x (pm)	σ _x (pm ²)	Caractéristiques de la simulation
CuDETACl ₂	N	3	204 ± 1	87 ± 15	QF = 0,80 ν = 6 ΔE ₀ = 2,2 ± 0,7
	Cl ¹	1	228 ± 3		
	Cl ²	1	264 ± 3		
	C	6	297 ± 3	196 ± 45	
CuDPACl ₂	N	3	204 ± 1	70 ± 11	QF = 0,95 ν = 6 ΔE ₀ = 2,6 ± 0,8
	Cl ¹	1	225 ± 3		
	Cl ²	1	262 ± 3		
	C	6	276 ± 4	255 ± 61	
CuDETATf ₂	N	3	204,2 ± 0,6	29 ± 6	QF = 0,66 ν = 7 ΔE ₀ = 3,3 ± 0,5
	O ¹	1	222 ± 2		
	O ²	1	244 ± 3	60 ± 21	
	C ¹	4	291 ± 1		
	C ²	2	306 ± 4		
S	2	370 ± 57	267 ± 100		
CuDETA ₂ Cl ₄ .nH ₂ O	N ¹	3	203,6 ± 0,6	47 ± 7	QF = 0,72 ν = 7 ΔE ₀ = 2,4 ± 0,7
	N ²	1	230 ± 3	86 ± 73	
	N ³	1	245 ± 4		
	N ⁴	1	260 ± 6		
	C ¹	5	288 ± 1	65 ± 29	
	C ²	3	302 ± 3		
Cu	1		347 ± 5	182 ± 79	

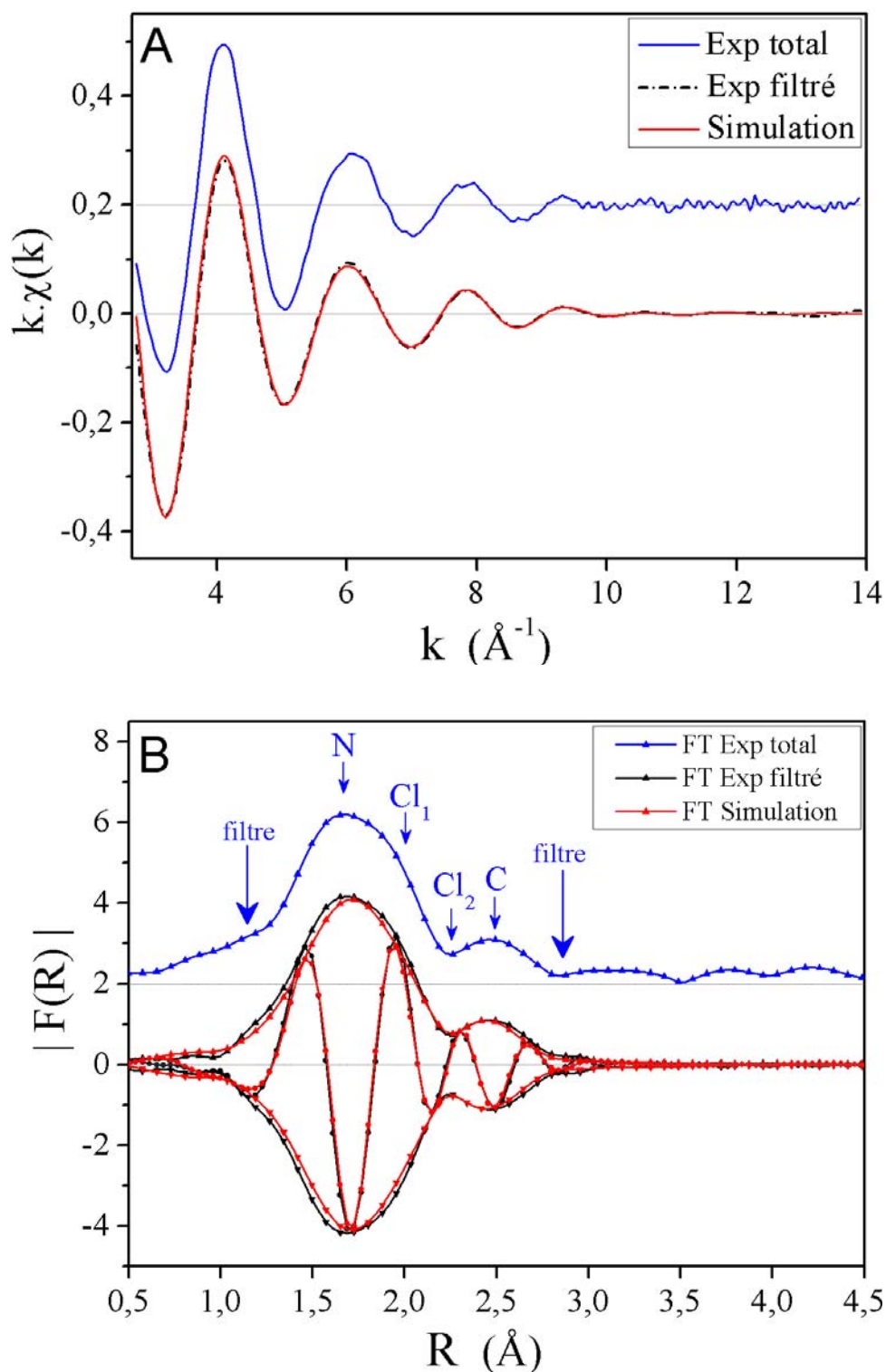


Figure 4. 67 : EXAFS du complexe $[\text{CuDETACL}_2]$; A : oscillations EXAFS total entre 0,28 et $1,4 \text{ nm}^{-1}$ (en haut ; bruit=0,01) et superposition en bas du filtre pris entre 107 et 286 pm (ligne pointillée) et de sa simulation (trait plein), B : en haut FT ($k \cdot \chi(k)$) Exp total calculé avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau = 3,0$) et en bas superposition de la FT du signal EXAFS filtré comme en A et de la FT simulée par le logiciel *Roundmidnight*^[36] avec $d_{\text{Cu-N}}$, $d_{\text{Cu-Cl1}}$, $d_{\text{Cu-Cl2}}$ et $d_{\text{Cu-C}} = 204, 228, 265$ et 279 pm.

Le composé suivant n'a pas non plus de structure RX, il est obtenu dans des conditions opératoires très similaires à celles de la synthèse du complexe [CuDETACl, H₂O] étudié plus haut. Le seul changement est l'utilisation de deux équivalents de DETA par rapport au cuivre. La couleur de ce complexe est violet. D'après Hathaway et collaborateurs ^[37], le composé obtenu est le [Cu(DETA)₂]Cl₂, H₂O. Ce composé peut servir de test à notre démarche, à savoir, peut-t-on mettre en évidence la nature de l'environnement du cuivre et caractériser le départ des ligands chloro. Rappelons que l'EXAFS ne fait pas la différence entre un azote et un oxygène. Le spectre obtenu ressemble à celui du complexe [CuDETATf₂]. Il n'y a effectivement aucun atome de chlore dans l'environnement du cuivre. Le meilleur résultat est obtenu avec une distribution 3+1+1+1 qui correspond à celle des complexes Cu(DETA)₂, dans laquelle les trois premiers atomes d'azote sont simulés à 203,6 pm et les suivants individuellement à 230, 245 et 260 pm. Il est à noter que dans le complexe [Cu(DETA)₂],Br,H₂O, pour une distribution similaire, les distances sont respectivement à 204,5, 215, 235, 246 pm. Cette grande similitude renforce notre conviction que l'EXAFS donne une bonne image de la première sphère de coordination malgré la grande distribution de distance dans la première sphère du cuivre. Ajoutons au passage que les distances pour les atomes d'azote sont raisonnablement en accord avec la structure du complexe en utilisant un atome pour le *fit* du troisième pic. Nous avons utilisé le cuivre qui n'a pas de signification structurale dans cette structure. Son utilité est purement calculatoire pour la convergence du *fit*. Cette dernière remarque souligne la valeur très symbolique de la simulation de ce pic lointain et démontre bien qu'il n'a aucune valeur.

En conclusion, l'étude des complexes moléculaires démontre que la technique EXAFS permet d'étudier l'environnement fortement distordu de l'ion cuivre et de caractériser des distances avec précision. On s'attend à pouvoir reconnaître la présence ou l'absence de ligand chloro ayant été maintenu ou échangé lors de la synthèse et des divers traitements subis par le solide. On peut retrouver la contribution des atomes de carbone attestant de la présence du ligand polyaminé. Cependant, il semble illusoire de simuler l'environnement plus lointain. Cela exclut les atomes en position β de l'amine qui se situent entre 400 et 450 pm qui sont présents dans le cas du bras d'ancrage et dans le cycle pyridinique

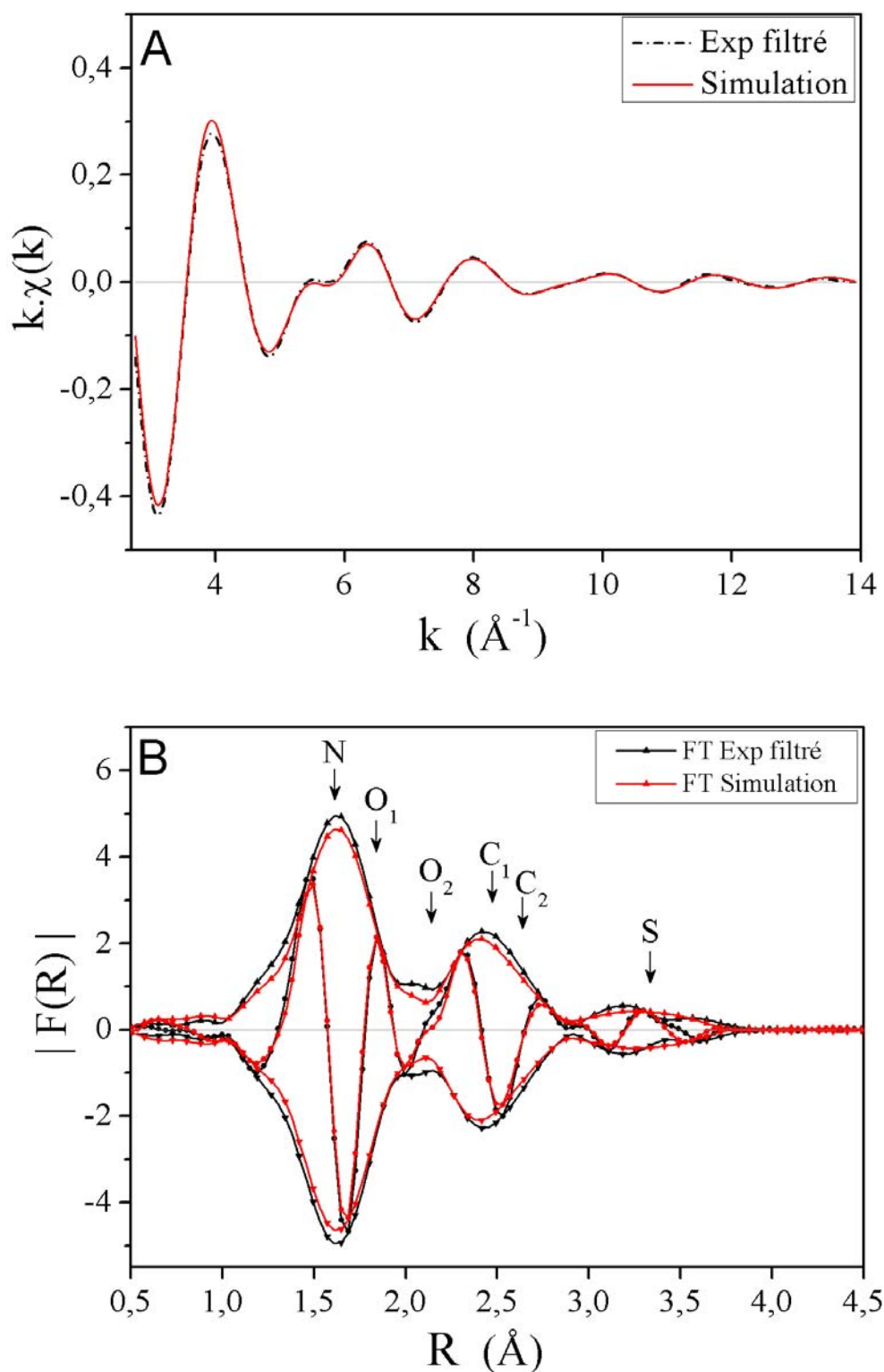


Figure 4. 68 : EXAFS du complexe [CuDETATf₂]; A- oscillations EXAFS entre 0,28 et 1,4 nm⁻¹ (en haut) du filtre pris entre 107 et 361 pm (ligne pointillée) et de la simulation (trait plein), B- FT calculé sur $k\chi(k)$ avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau = 3,0$) sur l'EXAFS filtré représenté en A et sur la simulation par *Roundmidnight* avec respectivement $d_{\text{Cu-N}}$, $d_{\text{Cu-O1}}$, $d_{\text{Cu-O2}}$, $d_{\text{Cu-C1}}$, $d_{\text{Cu-C2}}$ et $d_{\text{Cu-S}} = 204,2$, 222, 244 et 291, 306 et 370 pm.

- Etude EXAFS de l'environnement du cuivre dans les matériaux LUS-DETA

La série de matériaux préparée à partir du greffage du DETA dans les silices et caractérisée par spectroscopie UV-visible et RPE est maintenant étudiée au seuil K du cuivre. Tous les spectres ont été extraits de la même manière. Une accumulation d'au moins trois spectres pour chaque mesure nous a permis de réduire le bruit à environ 1 % du signal EXAFS total. La comparaison des spectres au seuil du cuivre dans les complexes et dans les matériaux montre que le niveau de bruit est comparable et l'analyse pourra se faire avec la même précision que celle des complexes moléculaires (Figure 4.69). Les signaux sont semblables, la principale différence réside dans la structure plus au moins marquée de la deuxième oscillation révélatrice d'une différence de distance autour du cuivre. Comme cette double bosse est la marque de la présence d'atomes d'oxygène remplaçant le ligand chloro, il est légitime de contrôler la rétention du chlore dans la sphère de coordination du cuivre après complexation à la surface des pores de la silice mésostructurée.

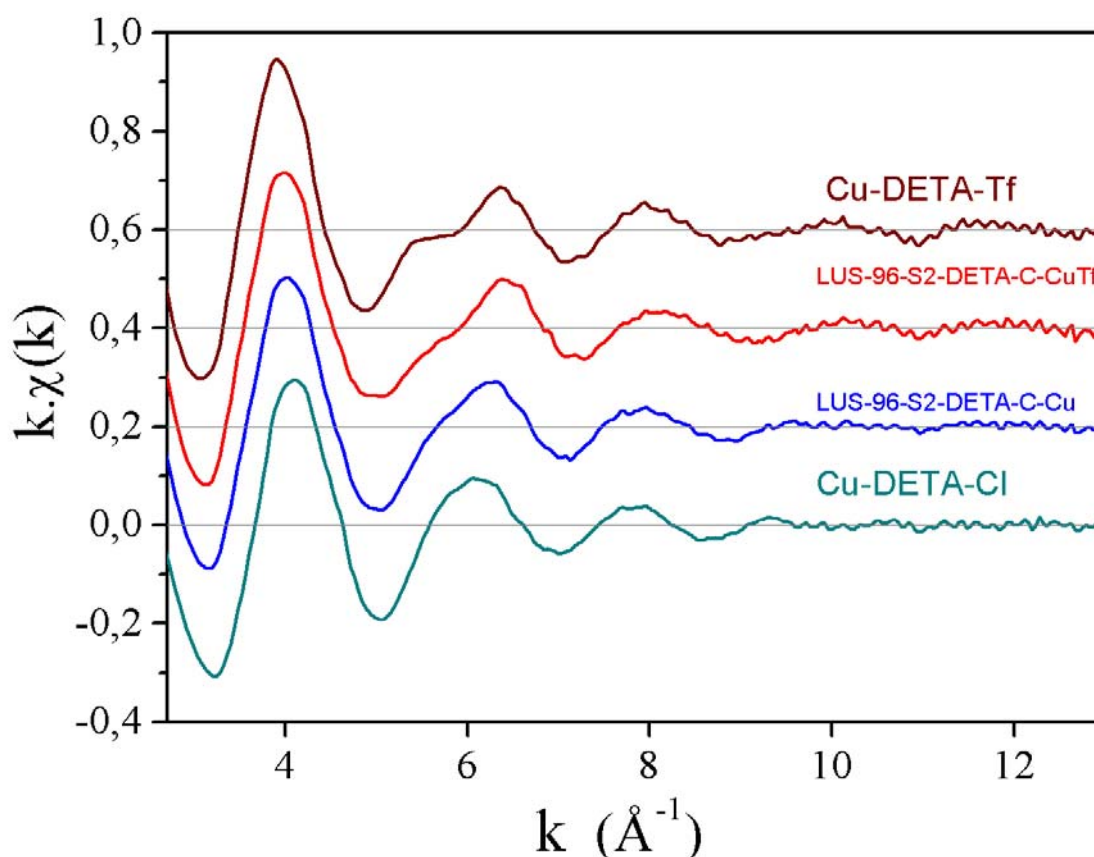


Figure 4. 69 : Comparaison du signal EXAFS de deux des matériaux avec celui des complexes $[\text{CuDETACl}, \text{H}_2\text{O}]$ et CuDETATf_2 entre 2,8 et 13 \AA^{-1} .

Les signaux sont filtrés dans la zone 107 et 286 pm correspondant à la région de la transformée du signal ayant des pics significatifs comprenant la première sphère de coordination des ions cuivriques et aussi les atomes de carbone du ligand DETA comme il a été montré dans l'étude des complexes moléculaires. Il s'agit maintenant d'analyser les données pour en extraire les informations concernant l'efficacité du ligand DETA à complexer le cuivre en présence ou non des ligands chloro et éventuellement la présence de paires de cuivre qui seraient responsables de la baisse d'intensité du signal RPE. La transformée de Fourier révèle que la différence entre les spectres est ténue. En effet dans tous les cas nous retrouvons deux pics, l'un à 160 et l'autre à 250 pm comme dans le cas des composés moléculaires (Figure 4. 70). La différence se situe dans le second pic plus petit et bosselé pour le composé LUS-96-S1-DETA-Cu que pour le composé LUS-95-S3-C-DETA-Cu. Cette marque distinctive se retrouve systématiquement dans les échantillons S1 et S2 pour les échantillons préparés à partir du chlorure du cuivre. Elle est absente dans les matériaux S3 et pour tous les matériaux préparés à partir du sel de triflate de cuivre.

La simulation des spectres de ces derniers est réalisée en imposant 3 types de premiers voisins N, O¹ et O² avec la répartition 3, 1, 1 et en complément 4 C en seconds voisins. Ces derniers sont simulés dans tous les cas entre 291 et 295 pm et montrent que le DETA est bien lié au cuivre. Une analyse similaire est faite pour les matériaux S3 préparés à partir des sels de chlorure qu'ils soient cappés ou non. La distance moyenne Cu-N est comprise entre 200 et 203 pm ; elle est caractérisée avec une bonne précision d'au plus de 1 pm. Le second type de voisin, un oxygène, est simulé entre 211 et 217 avec une précision très médiocre de 5 à 15 pm selon les cas. Le troisième voisin, un autre oxygène, est situé systématiquement dans la gamme de distances 237-241 pm avec une détermination à plus au moins 5 pm, 10 pm au pire. Dans le cas des composés issus du sel de triflate qui se caractérisent par un second pic FT très intense, le remplacement d'un des atomes d'oxygène par un chlore abaisse notablement la qualité de simulation en faisant passer QF nettement au-dessus de 1, le seuil de rejet (QF > 1,5). Le cas est moins tranché pour les matériaux S3 issus du sel de chlorure de cuivre puisque QF qui est environ de 0,7 passe à 0,8 soit en dessous du seuil de rejet. Le remplacement des deux atomes d'oxygène par 2 atomes de chlore fait passer le critère de qualité au-delà du seuil de rejet. On peut donc conclure que les échantillons issus des sel de chlorure et de triflate conduisent à des complexes monomères semblables démontrant le

départ des ions chlorures. Les distances Cu-O de 211 et 240 pm sont compatibles avec des molécules d'eau. Les signaux ne sont toutefois pas incompatibles avec une rétention partielle du chlore en position 1 ou en position 2 avec une distance qui serait respectivement de 221 et 265 pm. Ces dernières distances correspondent à celles d'un composé monomère avec des liaisons « hydrogène » sur le chlore le plus éloigné comme dans le composé solide [CuDETACl, H₂O].

Dans les matériaux S1 et S2 traités au chlorure de cuivre, le bosselage du second pic ne permet pas d'obtenir une bonne simulation sans rajouter un élément comme le cuivre vers 306-310 pm (tableau 4.28). La simulation a été réalisée en imposant un nombre de cuivre voisin correspondant au nombre d'espèces silencieuses en RPE et responsable de l'abaissement de concentration de spin illustré par la figure 4.65. Le résultat est assez probant puisque la qualité de simulation devient satisfaisante ($QF < 1$) et le bosselage comme la baisse d'intensité du second pic peuvent être raisonnablement simulés (figure 4.70a). Dans ce second type de matériaux, le remplacement des voisins oxygène par le chlore conduit à des simulations très médiocres ($QF > 1,20$ pour 1 Cl et $QF > 1,38$ pour 2 Cl). L'hydrolyse des liaisons Cl semble donc être totale. Par ailleurs, la distance Cu-Cu est plutôt dans la limite haute pour un double pont hydroxo dont la distance Cu-Cu se caractérise dans les complexes de chimie de coordination vers 300-305 pm. Il est concevable que des contraintes stériques entre deux complexes greffés soient à l'origine de cette valeur élevée. Toutefois un autre critère met en question la nature hydroxo des ponts. Il s'agit de la présence de distances dans la zone 211-215 pm et vers 250 pm correspondant à une paire de type D_{3+1+1} plutôt que $D_{2+2+1+1}$ caractéristique des ponts di- μ -hydroxo. Des mesures de susceptibilité magnétique seraient très utiles pour mieux caractériser ces paires.

L'étude EXAFS du cuivre dans les silices mésoporeuses met clairement en évidence la complexation de ce métal par les ligands DETA préalablement greffés. Cette conclusion est basée sur la mise en évidence de distances caractéristiques de ce type de complexe. Nous mettons aussi en évidence une hydrolyse importante des liaisons Cu-Cl qui semble pratiquement complète dans les matériaux S1 et S2. Dans ces derniers, la formation partielle de paire de cuivre est mise en évidence avec l'apparition de distance Cu-Cu entre 307 et 310 pm. Elle est cohérente avec la formation d'espèces rendues inactives en RPE par couplage antiferromagnétique. La nature du pont reste à déterminer, la valeur de 310 pm est un peu

longue pour un doubles ponts di- μ -OH et la distribution des distances correspond plus à un dimère de type D_{3+1+1} plus cohérent avec un double pont aqua, di- μ -OH₂.

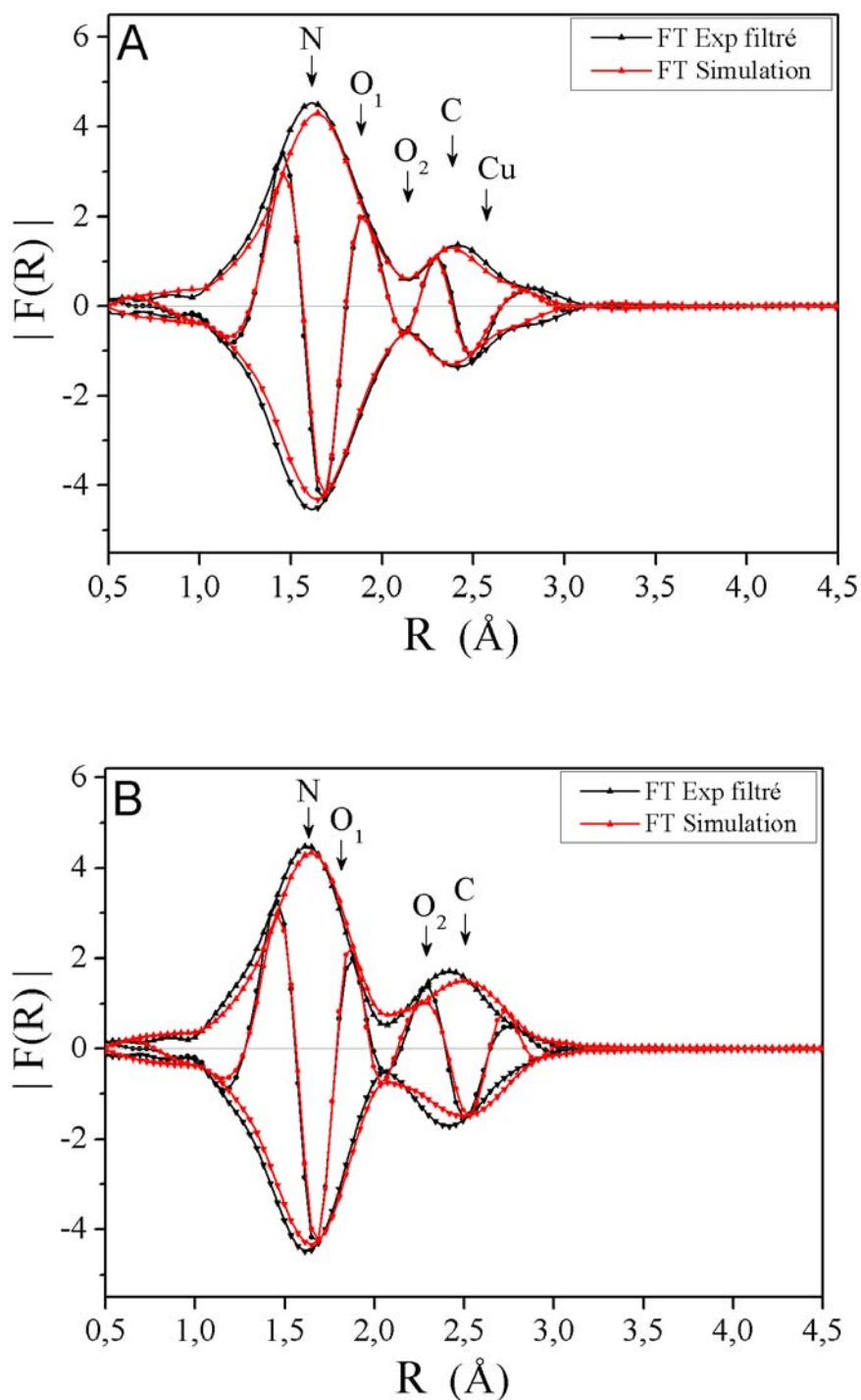


Figure 4. 70 : Transformée de Fourier des signaux EXAFS des matériaux A- LUS-96-S1-DETA-Cu et b) LUS-95-S3-DETA-C-Cu représentant les deux cas extrêmes de la série en termes de concentration de spin.

Tableau 4. 28 : Paramètres de simulation EXAFS au seuil K du cuivre des matériaux contenant un ligand triamine DETA

Echantillons	X	N _x	d _x (pm)	σ _x (pm ²)	Caractéristiques de la simulation
LUS-96-S1-DETA-C-CuTf	N	3	201 ± 1	47 ± 14	QF = 0,83 ν = 5 ΔE ₀ = 3,0 ± 1,1
	O ¹	1	211 ± 5	136 ± 200	
	O ²	1	237 ± 6		
	C	4	292 ± 3		
LUS-96-S2-DETA-C-CuTf	N	3	200 ± 1	42 ± 13	QF = 0,46 ν = 5 ΔE ₀ = 2,3 ± 1,3
	O ¹	1	215 ± 6	172 ± 420	
	O ²	1	240 ± 10		
	C	4	292 ± 3		
LUS-95-S3-DETA-C-CuTf	N	3	202 ± 1	41 ± 12	QF = 0,32 ν = 5 ΔE ₀ = 3,9 ± 0,6
	O ¹	1	217 ± 15	69 ± 65	
	O ²	1	238 ± 3		
	C	4	294 ± 2		
LUS-96-S1-DETA-Cu	N	3	202 ± 1	57 ± 10	QF = 0,59 ν = 5 ΔE ₀ = 3,6 ± 0,7
	O ¹	1	212 ± 25		
	O ²	1	250 ± 3	85 ± 32	
	C	4	291 ± 2		
	Cu	0,46	307 ± 5		
LUS-96-S1-DETA-C-Cu	N	3	203 ± 1	57 ± 10	QF = 0,82 ν = 5 ΔE ₀ = 4,2 ± 0,7
	O ¹	1	212 ± 18		
	O ²	1	250 ± 4	120 ± 50	
	C	4	293 ± 3		
	Cu	0,35	310 ± 8		
LUS-96-S2-DETA-Cu	N	3	203 ± 1	44 ± 15	QF = 0,45 ν = 5 ΔE ₀ = 3,2 ± 0,8
	O ¹	1	215 ± 3		
	O ²	1	248 ± 4	80 ± 29	
	C	4	291 ± 2		
	Cu	0,38	307 ± 6		
LUS-96-S2-DETA-C-Cu	N	3	203 ± 1	47 ± 17	QF = 0,70 ν = 5 ΔE ₀ = 3,9 ± 0,8
	O ¹	1	215 ± 3		
	O ²	1	249 ± 4	103 ± 41	
	C	4	292 ± 3		
	Cu	0,32	310 ± 7		
LUS-95-S3-DETA-Cu	N	3	202,8 ± 0,8	40 ± 14	QF = 0,67 ν = 6 ΔE ₀ = 5,6 ± 0,9
	O ¹	1	214 ± 2		
	O ²	1	238 ± 5	95 ± 26	
	C	4	295 ± 2		
LUS-95-S3-DETA-C-Cu	N	3	202 ± 1	47 ± 19	QF = 0,71 ν = 5 ΔE ₀ = 4,1 ± 1,1
	O ¹	1	213 ± 3		
	O ²	1	241 ± 4	95 ± 27	
	C	4	293 ± 2		

4.4.2 Complexes bio-inspirés de la catéchol dioxygénase greffés dans une silice poreuse mésostructurée

Cette partie est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie ENS Lyon et le laboratoire LCI de Paris XI. Le groupe de Frédéric Banse travaille sur la conception de catalyseurs moléculaires biomimétiques basés sur le site actif d'un antibiotique naturel la bléomycine. Pour ce faire, ils ont acquis un savoir faire dans la conception de ligand chélate polyaminé. Notre objectif est de greffer ces ligands dans les pores d'une silice mésoporeuse à des fins catalytiques. Une étude des composés contenant les ligands a été présentée dans la partie 4.2.1.2.3. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'étape de métallation ainsi que sur l'étude des composés contenant les complexes.

Dans un premier temps, nous avons formé des complexes de cuivre en utilisant les mêmes conditions que précédemment. Après une étape de *capping*, les solides ont été mis en suspension dans une solution de cuivre (II) (chlorure ou triflate). Dans un deuxième temps, nous avons formé des complexes de fer (II) conformément aux catalyseurs homogène du laboratoire LCI.

Comme dans l'étude précédente, nous avons répertorié les maxima locaux d'absorption dans le domaine 500-1000 nm qui correspond à la transition électronique d-d du cuivre d^9 (tableau 4.29). Ces deux types de ligands L_4^2 et L_4^3 sont tétradentates avec quatre atomes d'azote, il est fort probable que tous ces azotes participent à la coordination et donc que les complexes seront de la forme N_4O_x . Bien que possédant plus d'atomes d'azote que dans les cas précédents (DETA = N_3O_2), les deux azotes provenant de groupements types pyridines rendent le champ cristallin plus faible, ce qui déplace les maxima dans le sens bathochrome.

Ce genre de composés a tendance à avoir une symétrie de type C_{4v} avec les quatre atomes d'azote dans le plan équatorial. Cependant, on peut remarquer que les composés qui contiennent les ligands de type L_4^3 possèdent des maxima à des longueurs d'onde supérieures à ceux qui comportent le ligand L_4^2 , ce qui pourrait également s'expliquer par une modification de la géométrie due à la présence d'un atome de carbone supplémentaire entre les deux amines secondaires du ligand qui modifie l'effet de pince de la diamine.

De plus, les maxima sont systématiquement inférieurs pour les composés contenant le contre ion triflate par rapport aux chlorures. Cette différence appuie l'idée que le contre ion fait

partie de la sphère de coordination du cuivre et donc son encombrement stérique joue également sur la géométrie du complexe.

Tableau 4. 29 : Données spectroscopiques de DR-UV-visible et RPE

Echantillons	λ (nm)	g_1	g_2	g_3	g_{iso}	A_1 (G)	Orthorhombicité δ^a
LUS-94S1-L42-C-Cu	740	2,225	2,094	2,036	2,118*	159	0,44
LUS-94-S1-L43-C-Cu	782				2,108		
LUS-94-S1-L42-C-Cu -Tf	698	2,212	2,074	2,018	2,101*	181	0,41
LUS-94-S1-L43-C-Cu-Tf	758	2,208	2,082	2,007	2,099*	179	0,60
LUS-91-S2-L42-C-Cu	740	2,234	2,094	2,052	2,127*	160	0,30
LUS-91-S2-L43-C-Cu	776				2,106		
LUS-93-S3-L42-C-Cu	740	2,228	2,094	2,036	2,119*	157	0,43
LUS-93-S3-L43-C-Cu	784				2,107		
LUS-93-S3-L42-C-Cu-Tf	668	2,213	2,074	2,018	2,102*	182	0,40
LUS-93-S3-L43-C-Cu-Tf	748	2,210	2,082	2,007	2,100*	176	0,59

* g_{iso} est calculé par $g_{iso}=1/3*(g_1+g_2+g_3)$.

^a le facteur d'orthorhombicité δ est défini par $\delta = (g_2-g_3)/(g_1-g_2)$.

Les spectres RPE semblent assez similaires à ceux des cas précédents (DETA ou DPA), avec une forte anisotropie, donc trois valeurs de g et un couplage hyperfin résolu sauf dans le cas des échantillons avec le ligand L_4^3 et le chlorure de cuivre. Avec le contre ion chlorure, la constante hyperfine est proche de 160 G alors qu'avec le triflate elle est d'environ 180 G. Cette différence indique que le caractère ionique des liaisons entre le cuivre et ses ligands est plus marquée dans le cas du triflate tout comme dans les échantillons précédents. Autre indice qui conforte l'hypothèse de la coordination des contre ions. Une étude EXAFS permettrait également de déterminer le caractère ionique, les longueurs des liaisons et la nature exacte de la sphère de coordination.

D'après le facteur d'orthorhombicité δ défini par Hathaway *et al* ^[29], les échantillons avec le ligand L_4^3 présenteraient une géométrie de type pyramidal plan carré mais un peu plus distordue que dans le cas des échantillons avec L_4^2 , puisque les valeurs du paramètre δ sont plus grands dans les échantillons possédant le ligand L_4^3

Une quantification des fonctions greffées des composés contenant les complexes de cuivre est donnée dans le tableau 4.30 suivant. Comme en absence de cuivre (Partie 4.2.1.2.3), les recouvrements en TMS et BPTS n'ont pu être distingués pour deux raisons. L'analyse en

brome correspond à un mélange d'ion bromure issu de la S_N2 et d'atome de brome des chaînes greffées et n'est donc pas directement reliée au recouvrement de la surface. Le recouvrement en TMS ne peut pas être déterminé par spectroscopie IR car les ligands L_4^2 et L_4^3 absorbent dans le domaine utilisé pour la quantification. En revanche nous pouvons donner un taux de recouvrement global pour les deux fonctions.

Les recouvrements de ligand sont identiques avant et après la métallation, ce qui indique qu'il n'y a pas eu dégreffage des fonctions liées avec trois liaisons. Le recouvrement global est toujours proche de 100% même si souvent il les dépasse. Comme toujours, la valeur en TMS déterminée par analyses élémentaires est un peu surestimée. Néanmoins, ces valeurs confortent l'idée d'un recouvrement total de la surface, ce qui indiquerait que l'étape de métallation ne provoquerait pas non plus de dégreffage des fonctions liées par une seule liaison.

Les rapports Ligand/Cu sont tous proches de 1 montrant que la complexation est effectuée avec un très bon rendement. Il semble que la métallation soit légèrement plus difficile avec le triflate par rapport au chlorure, ce qui est probablement lié à l'encombrement stérique du volumineux contre ion triflate. De même, la complexation est moins efficace avec les ligands L_4^3 comparé aux ligands L_4^2 .

Pour les échantillons qui ont réagit avec le chlorure de cuivre, $CuCl_2$, le rapport Cl/Cu est systématiquement supérieur à 2 indiquant la présence de chlore supplémentaire. Ce surplus pourrait également provenir d'une perturbation de la mesure due à la présence de brome dans le matériau.

Pour les échantillons qui ont réagit avec le triflate de cuivre, $CuTf_2$, le rapport S/Cu est proche de 1,1 alors qu'il devrait atteindre 2. Cela indique qu'il y a une partie (presque la moitié) des contre ions triflates qui sont échangés au cours de la métallation, probablement par des halogénures. Une étude par EXAFS pourrait nous permettre d'identifier la nature des contre ions.

Tableau 4. 30 : Quantifications des espèces greffées déterminées à partir des analyses élémentaires, analyses TGA.

Echantillons	Ligand (mmol.g ⁻¹)	θ (%) TMS+BPTS	θ (%) Ligand	θ (%) global	Ligand/Cu	Cl/Cu	S/Cu
LUS-94-S1-L42-C-Cu	0,44	95	21	116	1,01	2,44	
LUS-94-S1-L43-C-Cu	0,45	96	22	118	n d	n d	n d
LUS-94-S1-L42-C-CuTf	0,39	88	18	106	1,07		1,08
LUS-94-S1-L43-C-CuTf	0,46	78	20	98	1,21		1,10
LUS-91-S2-L42-C-Cu	0,33	97	15	112	0,95	2,37	
LUS-91-S2-L43-C-Cu	0,37	91	17	118	0,90	2,49	
LUS-93-S3-L42-C-Cu	0,19	108	8	116	0,99	2,66	
LUS-93-S3-L43-C-Cu	0,23	99	9	108	1,07	2,56	
LUS-93-S3-L42-C-CuTf	0,18	101	8	109	1,12		1,07
LUS-93-S3-L43-C-CuTf	0,22	92	9	101	1,33		1,18

n d : non disponible car les ligands absorbent dans la zone utilisée pour l'intégration

Nous avons également complexé les ligands L_4^2 et L_4^3 des solides LUS-93-S3-L42C et LUS-93-S3-L43C avec une solution de chlorure de fer (II). Les pourcentages massiques brute en fer obtenus pour ces produits LUS-93-S3-L42C-Fe et LUS-93-S3-L43C-Fe sont respectivement de 0,53 et 0,73%. Ces valeurs sont extrêmement faibles en comparaison de celles obtenues dans les composés contenant le cuivre LUS-93-S3-L42C-Cu et LUS-93-S3-L43C-Cu qui possèdent 1,77 et 1,92% respectivement. Les masses atomiques étant voisines, le taux de métal des les matériaux est entre 3 et 4 fois moindre avec le fer qu'avec le cuivre. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'amines protonées à la surface du matériau, comme nous en avons déjà discuté dans la partie 4.2.1.2.3, qui gênerait beaucoup plus la complexation par le fer que par le cuivre. En effet, en phase homogène, les constantes de complexation globales des ligands aminés avec le cuivre (II) sont beaucoup plus importantes que celles avec le fer (II) (tableau 4.31). Plus l'effet chélate est important, plus la différence semble s'accroître, on peut supposer que la différence des constantes de stabilité des complexes sera très grande pour les ligands L_4^2 et L_4^3 (tétradentates) entre le cuivre (II) et le fer (II).

Tableau 4. 31 : Constantes de stabilité de complexes de cuivre (II) et fer (II)

Ligand (L) Métal (M)	Ammine (log β_4)	Ethylènediamine (log β_2)
Cu ²⁺	12,6	19,6
Fe ²⁺	3,7	7,5

β_i correspond à la constante de stabilité globale : $\beta_i = [ML_i]/[M][L]^i$

Les faibles pourcentages de fer dans les matériaux assez inattendus, ont retardé les analyses par effet Mössbauer ainsi que les tests catalytiques qui ne seront malheureusement pas présentés dans ce manuscrit mais qui sont actuellement en cours de réalisation.

- Etude EXAFS de la complexation du cuivre par les ligands L_4^2 et L_4^3 dans les pores des silices mésoporeuse.

La démarche adoptée pour les ligands L_4^2 et L_4^3 est similaire à celle mise en œuvre pour le ligand DETA de type L_3 . Comme les fonctions sont semblables, les signaux devraient présenter de forte similitude avec l'étude précédente. En effet, Il s'agit toujours de la combinaison d'amines aliphatiques et de pyridines créant des liaisons Cu-N au nombre de 4 au lieu de 3 avec la présence en α de l'azote d'atomes de carbone qui sont maintenant au nombre de 8 au lieu de 4 et que l'on attend entre 270 et 310 pm.

Les complexes CuL_4^2 et CuL_4^3 ont donc été étudiés avant d'aborder les analogues greffés. Le signal EXAFS de ces complexes moléculaires présente effectivement les mêmes caractéristiques permettant de différencier les voisins O et Cl. La transformée de Fourier présente aussi des similitudes frappantes avec le signal de leur équivalent au DETA. Pour les composés dichloro on retrouve deux pics FT peu résolus comme dans le cas du DETA et des pics mieux résolus dans le cas de voisins oxygène remplaçant les atomes de chlore. Il est donc légitime de penser que l'on pourra aussi dans le cas présent caractériser finement la coordination du cuivre en prenant en compte la forte distorsion de son environnement.

La simulation des spectres EXAFS fournit effectivement des résultats proches de ceux obtenus pour les analogues au DETA ; ils sont rassemblés dans le tableau 4.32. En particulier pour le complexe $CuL_4^2Cl_2$, le calcul montre qu'il faut distinguer les deux ligands chloro qui se placent alors à 228 et 266 pm. On retrouve également le problème de la distance moyenne Cu-C un peu courte vers 277 pm au lieu de 290 pm. La distance Cu-N est toutefois plus longue (211 au lieu de 201 pm) c'est à mettre au compte d'un nombre de coordination plus élevé. Dans le complexe pentacoordiné de $[Cu(L_4^2)Cl]ClO_4$ (code KOQFEB, Base de données Cambridge), la distance moyenne Cu-N est de 206,7 pm. Il est logique de trouver une longueur moyenne plus grande pour un complexe hexacoordiné. On simule aussi une distance Cu-N moyenne relativement longue (209 pm) dans le complexe $CuL_4^3Cl_2$. Ce dernier

se simule de façon similaire au cas précédent. Il faut toutefois utiliser deux couches d'atome de carbone pour atteindre péniblement un QF de 1,01 soit une simulation tout juste passable. La difficulté de simulation est encore plus élevée pour les sels de triflate de CuL_4^2 et CuL_4^3 (QF = 1,11 et 1,45, respectivement). Dans le cas du $\text{CuL}_4^3\text{Tf}_2$, la distorsion semble très importante dans les distances Cu-N nécessitant deux groupes de distances l'une à 201 pm et l'autre à 216 pm.

Ironiquement, la simulation est meilleure pour le ligand greffé même pour les sels de triflate (QF = 0,89 et 0,76 respectivement pour LUS-94-S1-L42-C-CuTf et LUS-94-S1-L43-C-CuTf (figure 4.71)). Ces derniers se simulent presque à l'identique de leurs homologues moléculaires avec une localisation très satisfaisante des atomes de carbone. Dans le cas des complexes greffés préparés à partir des sels de chlorure, on observe des déviations par rapport aux chlorocomplexes moléculaires. La distance Cu-N est un peu plus petite 207 pm pour les deux ligands greffés. La distance Cu-Cl simulée vers 227 pm dans les composés moléculaires disparaît. On retrouve alors une distance vers 250 pm pour Cu-O et une distance de 265 pm pour Cu-Cl indiquant que le complexe est partiellement hydrolysé comme dans le cas du ligand DETA. Il y a toutefois une différence notable puisque c'est la simulation avec une quantité égale de Cl et O qui est la solution la plus probable par rapport à l'hydrolyse complète. L'hydrolyse des liaisons Cu-Cl semble donc moins profonde que dans le cas du CuDETA greffé.

Comme dans le cas du ligand DETA greffé, on retrouve ici par EXAFS que l'environnement du cuivre retenu dans le solide est bien analogue à celui prévu par la chimie de coordination classique de ce ligand. Il y a donc là encore transposition de la chimie du cuivre et de son ligand dans les canaux de la silice mésoporeuse.

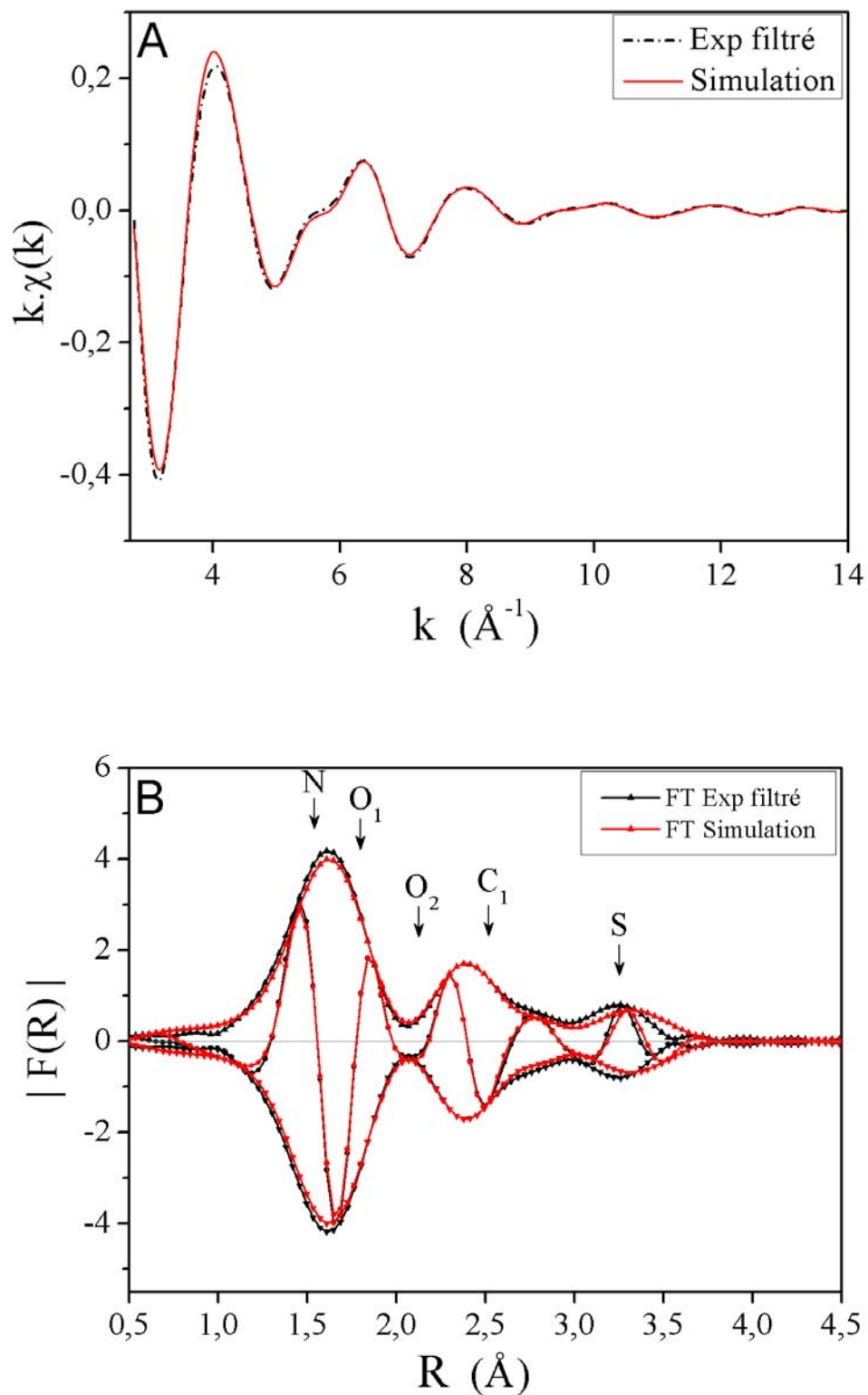


Figure 4. 71 : EXAFS du complexe LUS-94-S1-L43-C-CuTf; A- oscillations EXAFS entre 28 et 140 nm^{-1} (en haut) du filtre pris entre 107 et 361 pm (ligne pointillée) et de la simulation (trait plein), B- FT calculé sur $k \cdot \chi(k)$ avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau = 3,0$) sur l'EXAFS filtré représenté en A et sur la simulation par *Roundmidnight*.

Tableau 4. 32 : Paramètres de simulation EXAFS au seuil K du cuivre des complexes avec un ligand L_4^2 ou L_4^3

Echantillons	X	N_x	d_x (pm)	σ_x (pm ²)	Caractéristiques de la simulation	
$CuL_4^2Cl_2$	N	4	211 ± 1	90 ± 6	QF = 0,67 $\nu = 6$ $\Delta E_0 = 5,7 \pm 0,3$	
	Cl ¹	1	228 ± 2			
	Cl ²	1	266 ± 1			
	C	8	277 ± 4	465 ± 99		
$CuL_4^3Cl_2$	N	4	209 ± 1	79 ± 10	QF = 1,01 $\nu = 5$ $\Delta E_0 = 6,7 \pm 1,2$	
	Cl ¹	1	226 ± 3			
	Cl ²	1	264 ± 3			
	C ¹	6	272 ± 7	361 ± 260		
C ²	2	287 ± 25				
LUS-94-S1-L42-C-Cu	N	4	207 ± 1	76 ± 9	QF = 0,37 $\nu = 7$ $\Delta E_0 = 4,8 \pm 0,9$	
	O	1	249 ± 7			
	Cl	1	265 ± 9	140 ± 95		
	C ¹	8	291 ± 3	250 ± 240		
	C ²	4	347 ± 6	220 ± 120		
LUS-94-S1-L43-C-Cu	N	4	207 ± 1	92 ± 12	QF = 0,80 $\nu = 4$ $\Delta E_0 = 4,4 \pm 1,1$	
	O	1	252 ± 4			
	Cl	1	266 ± 5	190 ± 100		
	C ¹	8	290 ± 3			
	C ²	4	357 ± 8	410 ± 250		
$CuL_4^2Tf_2$	N	4	$201,3 \pm 0,6$	55 ± 7	QF = 1,11 $\nu = 7$ $\Delta E_0 = 2,9 \pm 0,6$	
	O ¹	1	229 ± 2			
	O ²	1	245 ± 3	73 ± 46		
	C ¹	5	284 ± 1	39 ± 22		
	C ²	3	299 ± 3			
	S	2	264 ± 3	139 ± 42		
$CuL_4^3Tf_2$	N ¹	3	$201,3 \pm 0,6$	21 ± 6	QF = 1,45 $\nu = 7$ $\Delta E_0 = 6,0 \pm 0,6$	
	N ²	1	216 ± 2			
	O	2	238 ± 2	116 ± 28		
	C ¹	8	296 ± 2	181 ± 43		
	C ²	4	342 ± 3	109 ± 43		
LUS-94-S1-L42-C-Cu-Tf	N	4	205 ± 1	68 ± 8	QF = 0,89 $\nu = 5$ $\Delta E_0 = 3,5 \pm 0,8$	
	O ¹	1	225 ± 1			
	O ²	1	244 ± 2	14 ± 16		
	C ¹	6	291 ± 2	71 ± 29		
	C ²	2	310 ± 2			
		C ³	4	352 ± 5		177 ± 100
	S	1,1	359 ± 8			
LUS-94-S1-L43-C-Cu-Tf	N ¹	2	$200,0 \pm 0,8$	16 ± 17	QF = 0,76 $\nu = 6$ $\Delta E_0 = 4,8 \pm 0,7$	
	N ²	2	$213,7 \pm 1,6$			
	O ¹	1	231 ± 2	6 ± 18		
	O ²	1	250 ± 2			
		C	8	293 ± 2		178 ± 39
		S	1,1	365 ± 4		98 ± 52

4.4.3 Conclusions

La métallation des ligands greffés tri- ou tétradentates avait pour objectif de vérifier s'il était possible de recréer une coordination similaire à celle des complexes de la chimie de coordination biomimétique. Nous avons abordé le problème d'un point de vue analytique et spectroscopique (UV-visible, RPE et EXAFS) pour vérifier la stoechiométrie et la nature de la coordination des ions cuivre (II). C'est surtout les spectroscopies RPE et EXAFS qui nous ont apporté les informations les plus précises sur l'environnement du métal. Les tendances observées dans l'ensemble des techniques utilisées sont similaires quelque soit le ligand greffé. Les différences proviennent essentiellement de l'effet de d'isolation par *pochoir moléculaire* et de la nature du contre-ion.

Au niveau analytique, le rapport ligand/Cu est proche de 1 dans les matériaux S1-DETA dont le taux de silylation est quasiment nul. Plus le taux de silylation augmente, plus ce rapport augmente en relation à un taux de protonation plus élevé des amines dans les échantillons S3-DETA. Le rendement de métallation est systématiquement supérieur lorsqu'un sel de chlorure est utilisé plutôt qu'un sel de triflate de cuivre (II), probablement en relation avec l'encombrement stérique plus faible du premier par rapport au second. Notons toutefois que dans le cas du triflate, on observe un défaut de contre-ions probablement échangés par des ions chlorures issus de l'étape d'extraction acide.

Les études par RPE montre qu'au niveau spectroscopique, en présence de l'ion triflate, le tenseur g est toujours anisotrope. Pour le chlorure, on observe un tenseur g isotrope dans les composés faiblement silylés (S1 et S2). Lorsque le signal est anisotrope, le tenseur g correspond à une géométrie de type pyramide base carrée distordue. Le facteur d'orthorhombicité δ est alors très similaire, que ce soit le ligand DETA ou DPA. L'EXAFS permet de caractériser les distances Cu-N, Cu-O, Cu-Cl constituant les cinq voisins de la première sphère de coordination : 3N, 2(Cl,O). Les distances Cu-C sont cohérentes avec la présence des carbones en α des fonctions amine. Ces distances sont très proches de celles des complexes moléculaires analogues. La simulation des spectres permet de préciser la présence ou non d'ions chlorure dans la sphère de coordination du cuivre. Dans le cas de la métallation par CuCl_2 , la coordination du cuivre contient au plus un ligand chloro, malgré un rapport analytique Cl/Cu proche de 2. La cinquième position est occupée par un atome d'oxygène, pontant ou non. Le dosage de spin révèle qu'il y a au moins 40% de paires inactives en RPE dans les composés à faible taux de silylation (S1) formées vraisemblablement par formation

de ponts μ -oxo. Une distance Cu-Cu d'environ 305 pm serait compatible avec cette hypothèse. Ces paires disparaissent dans le cas des composés les plus silylés (S3). Lorsque le triflate est le contre-ion du sel de cuivre, la concentration de spin correspond à la teneur de cuivre et donc à l'absence de paires de Cu(II) quelque soit le taux de silylation.

Les matériaux contenant les ligands mimant la catéchol dioxygénase tétradentates, L_4^2 et L_4^3 , suivent des évolutions similaires. On observe cependant des différences au niveau du tenseur g qui est isotrope dans le cas d'un ligand L_4^3 en présence de contre ions chlorures. Les paramètres d'orthorhombicité δ sont similaires pour le ligand L_4^2 quelque soit le contre ion. En revanche, pour le L_4^3 , δ est systématiquement plus élevé en présence des ions triflates. Comme dans le cas des ligands tridentates, l'EXAFS révèle que dans les solides, même peu silylés, les ligands L_4^2 et L_4^3 génèrent des coordinations similaires à leurs analogues moléculaires.

Toutes ces observations montrent que l'on est capable de développer une chimie de coordination contrôlée à l'intérieur des canaux nanométriques de silices poreuses.

4.5 Références

- [1] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1132.
- [2] A.-R. Badieli, Université Laval (Québec), **2000**.
- [3] A. Badieli, L. Bonneviot, N. Crowther, G. M. Ziarani, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 5911.
- [4] Unpublished Work, Ping Zhang, Stage Post-Doctoral au Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, **2004**.
- [5] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 5208.
- [6] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chemical Communications* **1999**, 2373.
- [7] V. Antochshuk, A. S. Araujo, M. Jaroniec, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9713.
- [8] K. Aoki, T. Shimada, T. Hayashi, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, *15*, 1771.
- [9] S. Abry, B. Albela, L. Bonneviot, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 741.
- [10] J. Drouin, *Introduction à la chimie organique*, Librairie du Cèdre, **2005**.
- [11] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 159.
- [12] H. Yoshitake, E. Koiso, H. Horie, H. Yoshimura, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *85*, 183.
- [13] T. Miyajima, S. Abry, W. Zhou, B. Albela, L. Bonneviot, Y. Oumi, T. Sano, H. Yoshitake, *Journal of Materials Chemistry* **2007**.
- [14] Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan., **2005-2006**.
- [15] X. H. Chuai, H. J. Zhang, F. S. Li, S. B. Wang, G. Z. Zhou, *Materials Letters* **2000**, *46*, 244.
- [16] P. Y. Chiang, T. W. Lin, J. H. Dai, B. C. Chang, K. H. Lii, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3619.
- [17] A. Dossing, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 1425.
- [18] J. C. G. Bunzli, *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 53.
- [19] Q. H. Xu, L. S. Li, B. Li, J. H. Yu, R. R. Xu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *38*, 351.
- [20] X. M. Guo, L. S. Fu, H. J. Zhang, L. D. Carlos, C. Y. Peng, J. F. Guo, J. B. Yu, R. P. Deng, L. N. Sun, *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 1351.
- [21] Q. M. Wang, B. Yan, *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 1124.
- [22] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, *New Journal of Chemistry* **2004**, *28*, 156.
- [23] H. R. Li, J. Lin, L. S. Fu, J. F. Guo, Q. G. Meng, F. Y. Liu, H. J. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *55*, 103.
- [24] C. Y. Peng, H. J. Zhang, Q. G. Meng, H. R. Li, J. B. Yu, J. F. Guo, L. N. Sun, *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8*, 440.
- [25] F. Lux, Thèse, Ecole Normale Supérieure de Lyon **2007**.
- [26] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603.
- [27] Unpublished Work, Anna Artiguas, Stage de Master 1 au Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, **2006**.
- [28] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 1013.

- [29] M. J. Bew, R. J. Dudley, R. J. Fereday, R. C. Slade, B. J. Hathaway, *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* **1971**, 1437.
- [30] W. Kaim, C. Titze, T. Schurr, M. Sieger, M. Lawson, J. Jordanov, D. Rojas, A. M. Garcia, J. Manzur, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2005**, 631, 2568.
- [31] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chemistry-a European Journal* **1999**, 5, 2802.
- [32] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Morooka, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 5664.
- [33] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Morooka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 1277.
- [34] D. Rojas, A. M. Garcia, A. Vega, Y. Moreno, D. Venegas-Yazigi, M. T. Garland, J. Manzur, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 6324.
- [35] M. Cvetkovic, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 324, 131.
- [36] A. Michalowicz, *EXAFS pour le MAC*, Société Française de Chimie, **1991**.
- [37] M. J. Bew, B. J. Hathaway, R. J. Fereday, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1972**, 1229.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Dans le cadre d'une démarche bio-inspirée de la synthèse de catalyseurs hétérogènes, nous avons développé, au cours de l'étude présentée dans ce manuscrit, une méthode originale de conception de matériaux hybrides constitués de complexes métalliques incorporés à l'intérieur des pores d'une silice mésostructurée. Ces matériaux ont fait l'objet de caractérisations complètes concernant leur structure poreuse ainsi que la nature moléculaire et la distribution des complexes immobilisés sur la surface. Ce chapitre reprend les conclusions partielles de chaque partie et propose quelques perspectives.

Dans une première partie, nous avons mis au point, puis optimisé une méthode d'isolation de sites par effet de *pochoir moléculaire*, basée sur une répartition homogène des molécules de tensioactifs rendue possible par leurs interactions électrostatiques répulsives. Nous avons développé un moyen de contrôler la quantité de tensioactif qui sert de cache moléculaire lors du greffage de la première fonction. Ce contrôle a été possible pour la fonction triméthylsilyl (TMS) grâce à des conditions de greffage douces dans un solvant apolaire (cyclohexane, 80°C). Par contre, si la première fonction contient un bras chloropropyl, le tensioactif est presque totalement déplacé détruisant ainsi l'effet de cache moléculaire.

Pour le greffage de la deuxième fonction, nous avons utilisé soit des fonctions d'ancrage monopodes (alkyldiméthylchlorosilane) soit des tripodes (alkyltriéthoxysilane ou alkyltrichlorosilane). Dans le premier cas, le greffage et le déplacement du tensioactif se font simultanément. Le solvant doit être polaire pour favoriser la solubilisation du tensioactif. Dans le deuxième cas, avec les triéthoxysilanes, nous avons observé une hydrolyse de la fonction chloropropyl due à l'eau résiduelle retenue par les molécules de tensioactifs. L'extraction du tensioactif par traitement acide permet d'éviter ce problème et a été systématiquement adoptée dans le cas des tripodes. Cette extraction est délicate et doit être réalisée dans des conditions douces à cause du dégreffage partiel des fonctions monopodes TMS. Notons aussi la mise au point d'une méthode de quantification spécifique des fonctions TMS par spectroscopie IR applicable uniquement si la deuxième fonction n'est pas monopode.

Comme la méthode d'isolation de sites repose sur le maintien des fonctions TMS à la surface lors des différentes étapes de synthèse, nous avons apporté une dernière amélioration des

conditions d'extraction du tensioactif en présence des fonctions TMS. Les solides les plus aboutis ont été utilisés pour tester l'homogénéité à longue distance par la sonde europium.

La distribution des fonctions bromopropyl avant dérivatisation a été étudiée par analyse EDX couplée au MET. Bien qu'il y ait eu des problèmes de dégradation des fonctions bromopropyl sous faisceau d'électrons, l'étude montre que les bras bromopropyl sont répartis de façon homogène le long de la fibre sur une échelle de plusieurs micromètres.

Dans une deuxième partie, nous avons abordé la dérivatisation de la fonction halogénée et le greffage direct d'un ligand triaminé. Les fonctions d'ancrage monopodes et tripodes ont été testées ainsi que les fonctions chloro et bromopropyl dans le cadre de la substitution par des amines qui serviront de ligands dans les parties suivantes. L'enjeu était la mise au point de conditions compatibles avec la tenue de la structure hexagonale de la silice et le maintien des fonctions TMS jouant le rôle de fonctions hydrophobantes et d'isolation de sites pour la deuxième fonction.

Dans le cas du chloropropyl, les conditions de substitution sont apparues trop dures et provoquent le dégreffage des fonctions de surface. Pour le bromopropyldiméthylchlorosilane, les conditions de substitution par les amines sont plus douces. Elles ont été optimisées en phase homogène et testées sur les solides. Elles entraînent un dégreffage moins important mais encore insatisfaisant. C'est la raison pour laquelle nous avons abordé l'étude de la dérivatisation sur des fonctions bromopropyl greffés par des tripodes. Effectivement, nous avons observé que les fonctions tripodes résistent aux conditions de substitution. Cependant, les fonctions monopodes subissent toujours un dégreffage partiel. Cette étude a été confirmée par spectroscopie XPS qui permet de différencier les fonctions bromopropyl/bromure et amine/ammonium et a conduit à ce bilan. De plus, elle a permis de montrer que les ligands polyaminés sont fixés par monosubstitution à un bras propyl de surface. Pour compenser la perte partielle des TMS, une étape de *capping* a été introduite afin d'obtenir une surface sans silanols accessibles lors de l'étape de métallation.

Dans le cas du greffage direct de ligands triaminés, un dégreffage partiel des fonctions TMS est aussi observé. L'origine de ce dégreffage provient des fonctions amines comme nous l'avons vu lors de la dérivatisation. Dans ces conditions, on risque de greffer la deuxième

fonction à la place des groupes TMS. En conséquence, on observe une augmentation du taux de recouvrement en ligand au détriment de l'isolation de sites.

Dans la suite, nous avons mis en œuvre ces différents solides présentant une distribution des fonctions plus ou moins homogènes suivant les conditions de préparation. Dans le cas de l'euporium, nous avons utilisé un des échantillons les plus aboutis. En revanche, la métallation par le cuivre a été réalisée sur des matériaux plus anciens qui présentent une homogénéité variable de la distribution de leurs sites, ce qui nous a permis par la suite de valider la méthode d'isolation de sites.

Dans une troisième partie, nous avons testé l'homogénéité des sites dans les pores de la silice, en greffant une sonde moléculaire luminescente d'euporium. Au cours des étapes de synthèse, nous avons montré par des caractérisations structurales (RX et isothermes A/D de N₂) que la structure de la silice LUS est conservée. Au final le solide obtenu possède une luminescence dans le rouge avec un temps de déclin de luminescence d'environ 0,5 ms. Ce temps de déclin de luminescence est plus important que pour le complexe moléculaire modèle utilisé (Eu(phen)₂Cl₃), ce qui laisse présager une meilleure protection de l'euporium vis-à-vis des molécules d'eau. Cela est cohérent avec l'environnement hydrophobe recherché lors du recouvrement total de la surface par des fonctions hydrophobantes. Cette étude de luminescence laisse penser que dans la silice LUS, chacun des ions euporium serait probablement complexé par deux ligands 1,10-phénanthroline qui sont responsables d'un fort effet d'antenne. La stabilité du facteur R, et donc de la symétrie du complexe, semble indiquer que l'euporium, bien que très oxophile, ne se coordonne pas avec les silanols de surface. Ceci est aussi cohérent avec un taux de recouvrement de la surface par les deux fonctions organiques proche de 100%. Les études IR et RMN montrent que le complexe est lié de manière covalente à la matrice inorganique. Par microscopie électronique MET couplé EDX nous avons montré que l'euporium est bien présent tout au long des fibres de silice et que mis à part une rapide décroissance au début de la fibre, l'euporium est réparti uniformément à l'intérieur des canaux. Cette répartition quasi-homogène de l'euporium le long de canaux longs de plusieurs micromètres laisse penser que l'on a une répartition homogène des sites de coordination à l'intérieur de la silice structurée avant métallation, validant la méthode d'isolation de sites.

Dans une dernière partie, nous avons étudié les complexes métalliques bio-inspirés incorporés dans les pores d'une silice LUS. La métallation des ligands greffés tri- ou tétradentates avait pour objectif de vérifier s'il était possible de recréer une coordination similaire à celle des complexes de la chimie de coordination biomimétique. Nous avons abordé le problème d'un point de vue analytique et spectroscopique (UV-visible, RPE et EXAFS) pour vérifier la stoechiométrie et la nature de la coordination des ions cuivre (II). C'est surtout les spectroscopies RPE et EXAFS qui nous ont apporté les informations les plus précises sur l'environnement du métal. Les tendances observées dans l'ensemble des techniques utilisées sont similaires quelque soit le ligand greffé. Les différences proviennent essentiellement de l'effet de d'isolation par *pochoir moléculaire* et de la nature du contre-ion.

Au niveau analytique, le rapport ligand/Cu est proche de 1 dans les matériaux S1-DETA dont le taux de silylation est quasiment nul. Plus le taux de silylation augmente, plus ce rapport augmente en relation à un taux de protonation plus élevé des amines dans les échantillons S3-DETA. Le rendement de métallation est systématiquement supérieur lorsqu'un sel de chlorure est utilisé plutôt qu'un sel de triflate de cuivre (II), probablement en relation avec l'encombrement stérique plus faible du premier par rapport au second. Notons toutefois que dans le cas du triflate, on observe un défaut de contre-ions probablement échangés par des ions chlorures issus de l'étape d'extraction acide.

Les études par RPE montrent qu'en présence de l'ion triflate, le tenseur g est toujours anisotrope. Pour le chlorure, on observe un tenseur g isotrope dans les composés faiblement silylés (S1 et S2). Lorsque le signal est anisotrope, le tenseur g correspond à une géométrie de type pyramide base carrée distordue. Le facteur d'orthorhombicité δ est très similaire, que ce soit le ligand DETA ou DPA. L'EXAFS permet de caractériser les distances Cu-N, Cu-O, Cu-Cl constituant les cinq voisins de la première sphère de coordination : 3N, 2(Cl,O). Les distances Cu-C sont cohérentes avec la présence des carbones en α des fonctions amine. Ces distances sont similaires à celles des complexes moléculaires analogues. La simulation des spectres permet de préciser la présence ou non d'ions chlorure dans la sphère de coordination du cuivre. Dans le cas de la métallation par CuCl_2 , la coordination du cuivre contient au plus un ligand chloro, malgré un rapport analytique Cl/Cu proche de 2. La cinquième position est occupée par un atome d'oxygène, pontant ou non. Le dosage de spin révèle qu'il y a au moins 40% de paires inactives en RPE dans les composés à faible taux de silylation (S1) formées vraisemblablement par formation de ponts μ -oxo. Une distance Cu-Cu d'environ 305 pm

serait compatible avec cette hypothèse. Ces paires disparaissent dans le cas des composés les plus silylés (S3). Lorsque le triflate est le contre-ion du sel de cuivre, la concentration de spin correspond à la teneur de cuivre et donc à l'absence de paires de Cu(II) quelque soit le taux de silylation.

Les matériaux contenant les ligands tétradentates mimant la catéchol dioxygénase, L_4^2 et L_4^3 , suivent des évolutions similaires. On observe cependant des différences au niveau du tenseur g qui est isotrope dans le cas d'un ligand L_4^3 en présence de contre ions chlorures. Les paramètres d'orthorhombicité δ sont similaires pour le ligand L_4^2 quelque soit le contre ion. En revanche, pour le L_4^3 , δ est systématiquement plus élevé en présence des ions triflates. Comme dans le cas des ligands tridentates, l'EXAFS révèle que dans les solides, même peu silylés, les ligands L_4^2 et L_4^3 génèrent des coordinations similaires à leurs analogues moléculaires.

L'ensemble de ce travail de thèse montre que l'on est capable de développer une chimie de coordination contrôlée à l'intérieur des canaux nanométriques de silices poreuses. L'homogénéité des sites a été montrée par les analyses EDX à l'intérieur de fibres. Les structures des complexes de cuivre incorporés dans les canaux du solide sont semblables à celles des composés homogènes utilisés en chimie biomimétique. Néanmoins, ceux-ci ont été réalisés à partir de solides qui n'étaient pas totalement optimisés. Il serait nécessaire de réaliser une étude similaire à partir des solides les plus aboutis. Ensuite, nous pourrions étudier la coordination des complexes de cuivre (I) puis de réaliser des tests catalytiques de la réaction d'oxydation par l'eau oxygénée ou par le dioxygène de dérivés du phénol, comme par exemple des catéchols et des polychlorophénols. L'incorporation de complexes de fer bio-inspirés de l'enzyme catéchol dioxygénase, en collaboration avec les laboratoires LCI de Paris XI et IRCE de Lyon, est en cours d'étude. Des analyses par technique Mössbauer ainsi que des tests catalytiques sont en cours sur quelques matériaux contenant les ligands L_4^2 , L_4^3 et L_5^2 .

Des études complémentaires de l'euprium comme sonde locale doivent être menées afin de préciser l'origine de la surconcentration aux extrémités des fibres, notamment en ajoutant le sel d'euprium en large excès ou en défaut. Il serait aussi intéressant de synthétiser une série de solides contenant une concentration croissante en ligand 1,10-phénanthroline. Les

caractéristiques de luminescence permettraient de voir si l'augmentation du nombre de sites de complexation à l'intérieur de la silice modifie l'environnement de l'euporium. Enfin, nous envisageons une étude EXAFS (au seuil L_{III} de l'euporium) au synchrotron de l'ESRF de Grenoble. Cette étude devrait nous permettre d'obtenir des informations plus précises sur la sphère de coordination des ions euporium (III) présents à l'intérieur de la silice LUS.

Résumé :

La double fonctionnalisation de la surface d'une silice mésostructurée de type MCM-41 (LUS) a été étudiée, en utilisant une nouvelle technique de "*pochoir moléculaire*" conduisant à une distribution régulière des fonctions. C'est un procédé de greffage séquentiel qui met en œuvre dans la 1^{ère} étape un principe de rétention du tensioactif assurant la régularité spatiale des groupements à greffer. La 2^{nde} fonctionnalisation par organosilylation est réalisée avec déplacement du reste du tensioactif.

Des complexes polyammino biospirés de cuivre et d'euporium ont été greffés dans des silices mésoporeuses LUS en utilisant cette approche. Les caractérisations effectuées à chaque étape de synthèse en utilisant un panel de techniques (dont XRD, N₂-adsorption-desorption, ¹³C et ²⁹Si MAS-RMN, FT-IR, RPE, EXAFS et MET) confirment l'intégrité de la structure poreuse, la formation des complexes et l'homogénéité de la distribution des fonctions.

Abstract :

Dual functionalisation on the surface of a mesostructured silica MCM-41 type (LUS) is investigated using a novel approach based on the use of so-called "molecular stencil pattern". This is processed via sequential grafting, the principle of which is based on retention or partial displacement of the templating surfactant. The latter provides the patterning from mutual electrostatic repulsion during the grafting of the first function. Then, the second functionalisation step is performed with removal of the remaining surfactant leading to an overall full coverage.

Bioinspired amino complexes of copper and europium were grafted into mesoporous silica using that approach. Characterization performed at each synthesis step using a panel of techniques (including XRD, N₂-adsorption-desorption, ¹³C and ²⁹Si MAS-NMR, FT-IR, EPR, EXAFS and TEM) confirm the integrity of the porous structure, the formation of the complex in the range 1 to 6 metal wt% and the homogeneity of the function distribution.