Préparation de nanoparticules de rhodium(0) sur support mésoporeux assistée par des sels d'ammonium quaternaires : Application à la catalyse d'hydrogénation asymétrique d'arènes prochiraux

Rita Sassine

▶ **To cite this version:**

Rita Sassine. Préparation de nanoparticules de rhodium(0) sur support mésoporeux assistée par des sels d'ammonium quaternaires : Application à la catalyse d'hydrogénation asymétrique d'arènes prochiraux. Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066053 . tel-00834363

HAL Id: tel-00834363

https://theses.hal.science/tel-00834363

Submitted on 14 Jun 2013

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.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Génie des Procédés et Technologies Avancées
(ED390)

Présentée par

Mlle Rita SASSINE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse

Préparation de nanoparticules de rhodium(0) sur support mésoporeux assistée par des sels d'ammonium quaternaires : Application à la catalyse d'hydrogénation asymétrique d'arènes prochiraux

Soutenue le 27/03/2012

Devant le jury composé de :

Mme Véronique DUFAUD	Directrice de recherche, CPE Lyon	Rapporteur
M. Yannick GUARI	CR1 CNRS, Université Montpellier II	Rapporteur
Mme Audrey DENICOURT	Maître de conférences, ENSC Rennes	Examinatrice
M. Serge THORIMBERT	Professeur, UPMC Paris	Examinateur
M. Alain ROUCOUX	Professeur, ENSC Rennes	Examinateur
M. Franck LAUNAY	Professeur, UPMC Paris	Directeur de thèse

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Génie des Procédés et Technologies Avancées
(ED390)

Présentée par

Mlle Rita SASSINE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse

Préparation de nanoparticules de rhodium(0) sur support mésoporeux assistée par des sels d'ammonium quaternaires : Application à la catalyse d'hydrogénation asymétrique d'arènes prochiraux

Soutenue le 27/03/2012

Devant le jury composé de :

Mme Véronique DUFAUD	Directrice de recherche, CPE Lyon	Rapporteur
M. Yannick GUARI	CR1 CNRS, Université Montpellier II	Rapporteur
Mme Audrey DENICOURT	Maître de conférences, ENSC Rennes	Examinatrice
M. Serge THORIMBERT	Professeur, UPMC Paris	Examinateur
M. Alain ROUCOUX	Professeur, ENSC Rennes	Examinateur
M. Franck LAUNAY	Professeur, UPMC Paris	Directeur de thèse

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE……. 1

PARTIE I…… 6

Chapitre I : Colloïdes métalliques sur support (Revue bibliographique)……..... 6

INTRODUCTION…… 6

I.1 Les particules colloïdales métalliques…… 6

I.1.1 Propriétés des colloïdes métalliques……..... 7

I.1.2 Voies de préparation……..... 8

I.2 Colloïdes métalliques supportés…… 9

I.2.1 Colloïdes métalliques et supports préformés…… 10

I.2.2 Insertion de colloïdes métalliques dans des supports en formation……..... 15

I.3 Colloïdes métalliques et supports aux mésopores structurés……..... 21

I.3.1 Silices ou silice alumines aux mésopores structurés…… 21

I.3.2 Immobilisation des particules métalliques sur des supports mésoporeux…….. 23

CONCLUSION…….. 28

Chapitre II : Synthèse de nanoparticules de Rh(0) sur support mésoporeux assistée par un agent stabilisant…….. 34

INTRODUCTION…… 34

II.1 Présentation des supports utilisés…… 35

II.1.1 Synthèses et caractérisations des matériaux de type SBA-15……..... 35

II.1.2 Autres caractéristiques de surface……... 38

II.2 Synthèse de particules supportées sur SBA-15 assistée par HEA16Cl……..... 40

II.2.1 Optimisation des paramètres de synthèse des matériaux Rh^0/Al-SBA-15 et Rh^0/Na-Al-SBA-15……..... 40

II.2.2 Etude détaillée de l'échantillon de référence E……. ……. 49

II.2.3 Etude de l'interaction de HEA16Cl avec les supports mésoporeux siliciques et aluminosiliciques…….. 57

II.2.4 Etude d'éventuelles interactions HEA16Cl/Rh et HEA16Cl/Support Par RMN ……..... 64

II.3 Extension de la synthèse de particules « *in situ* » à d'autres agents stabilisants et métaux…… 73

II.3.1 Variation de la longueur de chaîne de HEAnCl (n=1, 12, 14 et 16)…… 74

II.3.2 Variation de la nature du contre-ion : tests avec HEA16X……..... 76

II.3.3 Variation de la tête polaire de l'agent stabilisant……..... 81

II.3.4 Variation de la nature du métal…… 84

II.4 Hydrogénation catalytique du diphénylméthane…… 86

II.4.1 Stabilité des particules et de leur agent stabilisant vis-à-vis des solvants……. 91

II.4.2 Caractérisation de Rh^0/HEA12Cl_NaAlS après test catalytique…… 92

II.4.3 Test de recyclage de Rh^0/HEA16Cl_NaAlS…… 93

CONCLUSION…… 94

ANNEXE A-II…….. 99

PARTIE II……. 108

Chapitre III : Ancrage de sels d'ammonium sur supports (Revue bibliographique)……..... 108

INTRODUCTION…… 108

III.1 Adsorption de sels d'ammonium quaternaires…….. 109

III.1.1 Sels d'ammonium aux propriétés tensioactives…… 109

III.1.2 Adsorption sur des interfaces solides…… 111

III.2 Ancrage covalent de sels d'ammonium quaternaires……... 114

III.2.1 Méthodes générales d'incorporation de fonctions organiques par voie covalente…… 115

III.2.2 Ancrage de sels d'ammonium quaternaires…… 116

CONCLUSION…….. 125

Chapitre IV : Synthèse de particules supportées avec ancrage covalent de l'agent stabilisant…….. 129

INTRODUCTION…… 129

IV.1 Matériaux de type SBA-15…….. 130

IV.1.1 Matériaux SBA-15 chlorés……. 130

IV.1.2 Substitution nucléophile par la *N*,*N*-diméthyléthanolamine…….. 139

IV.2 Matériaux de type Al-SBA-15…… 146

IV.2.1 Matériaux chlorés……... 146

IV.2.2 Substitution nucléophile des différents matériaux ClAlS-OP…… 157

IV.3 Essais préliminaires de silylation de la surface restante avant substitution nucléophile…… 164

IV.4 Préparation, caractérisation et étude de l'activité catalytique des particules supportées…… 169

CONCLUSION…… 175

ANNEXE A-IV……... 179

PARTIE III……. 185

Chapitre V : Induction chirale sur supports mésoporeux (Revue bibliographique)…….. 185

INTRODUCTION…… 185

V.1 Centre actif chiral supporté sur un matériau silicique mésoporeux achiral…… 186

V.1.1 Complexes métalliques chiraux…….. 186

V.1.2 Particules métalliques avec « environnement » chiral…….. ……. 202

V.1.3 Apports des catalyseurs méso-supportés en hydrogénation asymétrique…… 206

V.2 Supports siliciques ou aluminosiliciques intrinsèquement chiraux…… 211

V.2.1 A partir d'agents tensioactifs chiraux……..... 211

V.2.2 A partir d'agents tensioactifs achiraux…… 215

V.2.3 Copolymères à blocs chiraux……... 218

CONCLUSION…….. 218

Chapitre VI : Synthèse de matériaux porteurs de centres chiraux- Application en hydrogénation asymétrique …… 224

INTRODUCTION…… 224

VI.1 Synthèse de matériaux mésoporeux chiraux de type MCM-41…… 225

VI.2 Immobilisation d'agents stabilisants chiraux par échange ionique…… 228
VI.2.1 Sels d'ammonium dérivés de la N-Méthyléphédrine…… 230
VI.2.2 Sels d'ammonium dérivés de la quincorine, quincoridine et du (2S)-N-méthylprolinol..... 232
VI.2.3 Etude comparative des clichés de microscopie électronique..... 233
VI.3 Immobilisation de sels d'ammonium quaternaires chiraux par ancrage covalent…… 237
VI.4 Adsorption d'inducteurs chiraux (Matériaux témoins)…… 247
VI.4.1 Interaction avec les supports en l'absence de sel métallique……. 247
VI.4.2 Préparation de nanoparticules en présence de synthons chiraux adsorbés…… 250
VI.5 Tests d'hydrogénation asymétrique…… 288
VI.5.1 Hydrogénation du pyruvate d'éthyle……..... 288
VI.5.2 Hydrogénation du 2-acétamidoacrylate de méthyle…….. 292
VI.5.3 Hydrogénation du *m*-méthylanisole …… 292
CONCLUSION…… 295
ANNEXE A-VI……..... 299

CONCLUSION GENERALE……... 302

ANNEXE B : Techniques de caractérisation……... 307
ANNEXE C : Liste des réactifs…… 315

PRODUCTION SCIENTIFIQUE…… 317

GLOSSAIRE

φ_g	Phase gazeuse
φ_l	Phase liquide
AE	Analyse élémentaire
$Al(OiPr)_3$	Isopropoxyde d'aluminium
APTES	3-Aminopropyltriéthoxysilane
ATG	Analyse thermogravimétrique
BDTDA	Chlorure de benzyldiméthyltétradécylammonium
BTMA	Chlorure de benzyltriméthylammonium
Calc.	Calciné
CD	(-)-cinchonidine
CMC	Concentration micellaire critique
CNT	Nanotubes de carbon
CO_2 sc.	CO_2 supercritique
Conv.	Conversion
COT	Carbone Organique Total
CPBr	Bromure de cétylpyridinium
CSDA	Agent co-structurant
CTABr	Bromure de cétyltrimétylammonium
CTACl	Chlorure de cétyltriméthylammonium
CTMS	3-Chloropropyltriméthoxysilane
DHCd	Dihydrocinchonidine
$D_{p(BJH)}$	Diamètre des pores déterminé selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda
DPM	Diphénylméthane
DT	1-Dodécanethiol
EDS	Analyse dispersive en énergie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
ee	Excès énantiomérique
EG	Ethylène Glycol
Ext.	Extrait
FEP	Perfluoro(éthylène-propylène)
Fluo. X	Fluorescence X
GR	Greffage
HEA16Cl	Chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium
hmC	Charbon poreux creux
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
IH	Imprégnation humide
IR	InfraRouge
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourrier
LB	Langmuir-Blodgett
KIT-6	Korean Institut of Technology
mC	Charbon mésoporeux
MCF	Mesostructured Cellular Foam
MET-HR	Microscopie électronique à transmission haute résolution
MMT	Montmorillonite
MPTMS	3-Mercaptopropyltriméthoxysilane
MSN	Silice mésoporeuse modifiées
MSU-γ	Michigan State University
MTICl	Chlorure de 1-méthyl-3-(triéthoxysilylpropyl)imidazolium
MWCN	Nanotubes de carbone à parois multiple
n.d.	non déterminé
$NaBH_4$	Borohydrure de sodium
NaDS	Dodécylsulfate de sodium
NFM-1	Nanoporous Folic Acid Material
NME	N-MéthylEphedrine
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
OA	Oleylamine
OTf	Anion trifluorosulfonate ou triflate
P	Pression
PAMAM	Polyaminoamide
PCN	Point de charge nulle
PMO	Matériaux organosiliciques poreux
Prol	N-méthylProlinol
PVP	Polyvinylpyrrolidone
PYD	Pyridine
QCD	Quincoridine
QCI	Quincorine
RT	Température ambiante
S_{BET}	Surface spécifique déterminée selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller
SD	Synthèse directe
SDS	Dodécylsulfate de sodium
T	Température
TA	Tensioactif
T_{amb}	Température ambiante
TEA	Triéthylamine
TEOS	Tétraéthoxysilane
TESB	Triéthoxysilylbenzène
THA	Tri-n-hexylamine
THF	Tétrahydrofurane
TMAPS	Chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium
TMOS	Tétraméthoxysilane
TOF	TurnOver Frequency
TPD	Désorption en température programmée
TTAB	Bromure de tétradécyltriméthylammonium
US	Ultrasons
V_{BJH}	Volume des pores déterminé selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda
VOCs	Composés Organiques Volatils
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'obtention de composés énantiomères purs suscite de nombreux travaux de recherche [1,2]. Il existe en effet, une multitude de processus biologiques au cours desquels seul un des énantiomères est actif. Cette différenciation peut malheureusement engendrer de graves répercussions en termes de santé publique. La prudence est donc de mise, en particulier, depuis la triste affaire de la Thalidomide®, principe actif sous forme racémique, à la base d'un sédatif prescrit chez les femmes enceintes dans les années 1970 et dont l'un des énantiomères exerçait un effet tératogène.

La résolution chirale et la catalyse asymétrique constituent les deux approches mises en œuvre par les chimistes pour obtenir des composés énantiomériquement purs. La seconde, moins évidente à généraliser, est cependant la plus intéressante puisqu'elle n'est pas censée conduire à l'autre énantiomère, réduisant par la même occasion l'impact environnemental du processus de production. Le domaine de la catalyse homogène asymétrique a connu un grand essor au cours des dernières décennies avec d'énormes progrès. La préparation de la (*L*)-Dopa[1], au sein de Monsanto en 1975, par W.S. Knowles à l'aide d'un catalyseur chiral constitue le premier exemple d'hydrogénation asymétrique réalisée à l'échelle industrielle. Le catalyseur employé était alors constitué d'un complexe de rhodium impliquant une diphosphine chirale (R,R diPAMP) comme agent chélatant (Fig. 1).

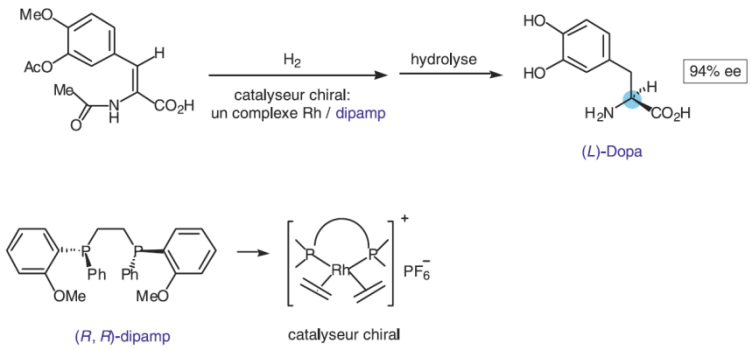


Figure 1 : Synthèse industrielle de la (*L*)-Dopa [3].

Ces travaux pionniers dans le domaine ont ouvert la voie à la préparation d'innombrables synthons chiraux énantiomériquement purs. En 2001, l'ensemble des réalisations significatives dans la conception et l'application des catalyseurs homogènes asymétriques a été mis à l'honneur par l'attribution du Prix Nobel de chimie à W. S. Knowles et R. Noyori

[1] La (*L*)-dopa synthétisée de cette manière a ensuite été commercialisée par la société Hoffmann-La-Roche en tant que principe actif d'un médicament anti-Parkinson.

pour la catalyse d'hydrogénation énantiosélective et à K. B. Sharpless pour la catalyse d'oxydation énantiosélective [4,5].

Au cours des dix dernières années, les nanoparticules de métaux de transition, ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la catalyse [6]. Le nombre important et, éventuellement la réactivité particulière, des sites actifs à leur surface, liés à leurs dimensions, sont les principales caractéristiques exploitées à condition de limiter les processus d'agrégation grâce à l'intervention d'agents stabilisants (polymères, ligands, agents tensioactifs, etc.). Dans plusieurs cas, il a été mentionné que la proximité de ces molécules avec la surface métallique peut avoir également des effets bénéfiques sur la sélectivité des produits [7]. De tels systèmes catalytiques se sont révélés être aussi efficaces et sélectifs que des complexes moléculaires dans le cadre de l'hydrogénation des oléfines, des réactions de couplage C-C [8].

L'utilisation de catalyseurs homogènes ou microhétérogènes (suspensions de nanoparticules) ne facilite pas la récupération des phases actives, ce qui peut avoir des répercussions économiques importantes liées au coût des métaux et des ligands ou autres molécules employés (cas des nanoparticules). Peuvent également se poser des problèmes de contamination du produit final par des traces de métaux particulièrement délicats pour les applications pharmacologiques en raison des normes drastiques dans ce secteur [9]. Les catalyseurs constitués de phases actives supportées (catalyseurs hétérogènes) pourraient finalement apporter la solution la plus en phase avec le respect du plus grand nombre des douze principes de la « chimie verte » [10,11] à condition que ces derniers conduisent à des activités et des sélectivités comparables à celles observées en solution. Cela concerne en particulier l'énantiosélectivité.

A ce jour, plusieurs stratégies ont été développées, avec plus ou moins de succès, pour élaborer des catalyseurs hétérogènes chiraux, le plus souvent, via des processus d'immobilisation de complexes déjà énantiosélectifs en solution ou, dans une moindre mesure, via l'adsorption d'inducteurs (cinchonidine, acide tartrique, pour les plus connus) sur des catalyseurs préformés à base de nanoparticules supportées. Outre, les questions de transposition de la sélectivité en solution sur support, s'ajoutent de nouvelles problématiques telles que le lessivage du métal et/ou de l'auxiliaire chiral qu'il faut limiter et l'éventuelle exploitation du confinement des espèces actives tout en évitant des problèmes de limitation diffusionnelle des réactifs et produits. Naturellement, les progrès de la chimie des matériaux, en matière de contrôle des états de surface et de la porosité, basés sur des transferts d'information entre agents structurant organiques auto-assemblés et matière minérale en cours

d'élaboration (par exemple, les matériaux aux mésopores structurés [12,13]), ouvrent des pistes très intéressantes pour développer de nouvelles générations de catalyseurs asymétriques hétérogènes.

Le présent travail, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (Programme CP2D) et réalisé en collaboration avec l'équipe du Pr. Alain Roucoux à l'ENSC Rennes, repose sur la préparation de nanoparticules, directement sur support, en exploitant l'assistance d'agents stabilisant (**Voie A**) comme cela se fait habituellement pour les suspensions colloïdales. La preuve de concept a été obtenue précédemment dans le cadre des travaux de thèse du Dr M. Boutros [14,15] ; l'idée, ici, étant de délimiter les facteurs influençant la qualité des dispersions de nanoparticules en vue d'une optimisation et d'une extension à d'autres métaux, supports ou agents stabilisant, parmi lesquels des sels d'ammonium quaternaires chiraux. Les travaux antérieurs de nos collaborateurs ayant permis d'établir la nette supériorité des nanoparticules de Rh^0 par rapport aux complexes moléculaires lors de l'hydrogénation totale de cycles aromatiques, l'objectif ultime de cette étude consistait à mettre au point des catalyseurs efficaces dans des conditions douces et en milieu aqueux pour des molécules prochirales. Outre l'utilisation d'ions ammonium quaternaires libres de tout mouvement, l'étude entreprise a examiné les effets d'un ancrage covalent de « mimes » de ces derniers (**voie B**). Les résultats de ces approches de synthèse de nanoparticules (Fig. 2), directement sur support, ont été comparés avec ceux d'E. Bilé Guyonnet, doctorante à l'ENSC Rennes, chargée d'étudier, entre autres, l'hétérogénéisation des mêmes colloïdes préparés *ex-situ* [16].

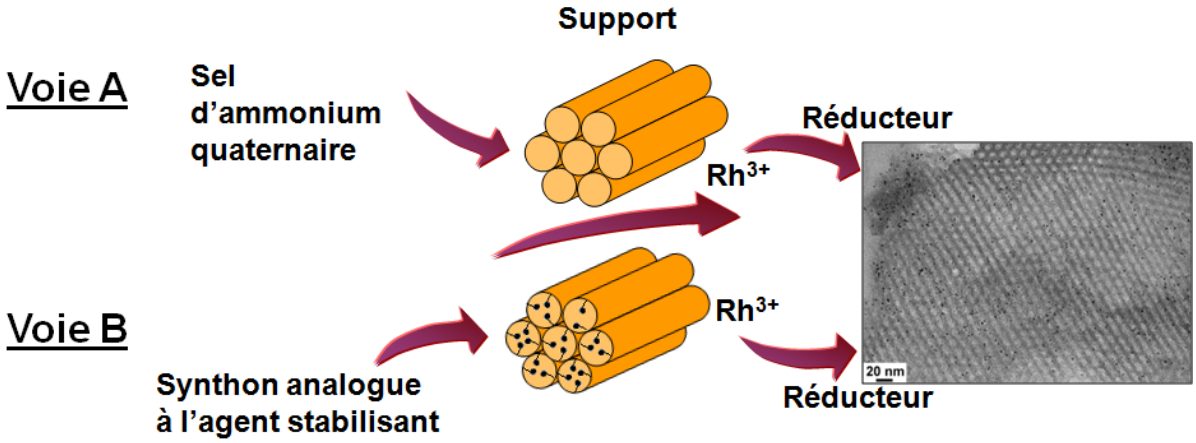
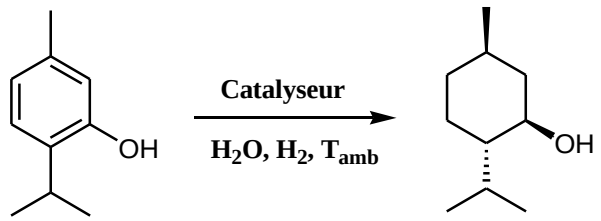


Figure 2 : Voies de synthèse de nanoparticules supportées.

Comme mentionné par F. Glorius dans une revue de 2005 [17], l'hydrogénation énantiosélective d'arènes prochiraux demeure un réel défi dans le domaine de la catalyse métallo-centrée [18].

Un exemple d'application à long terme, particulièrement intéressant pour des raisons économiques, est la conversion directe du thymol en (-) menthol (Éq. 1) avec obtention de trois configurations absolues en une seule étape ! Un tel processus, s'il était mis au point, permettrait d'éviter de multiples opérations de résolution en chimie de synthèse et serait plus rentable et plus « propre », *a priori*, que l'extraction de la molécule à partir de plantes via des opérations très consommatrices de solvants [19].



(Éq. 1)

Thymol **(-)-menthol**

Le présent manuscrit est divisé en trois parties, chacune étant constituée d'un chapitre de revue bibliographique suivi de l'exposé des résultats expérimentaux.

- La <u>première partie,</u> focalisée sur la préparation de nanoparticules métalliques sur support mésoporeux silicique ou aluminosilicique en présence de sels d'ammonium quaternaires aux propriétés tensioactives (chapitre 2) est introduite par une revue répertoriant les différentes méthodes d'introduction de nanoparticules sur ces supports (chapitre 1).
- La <u>deuxième partie</u>, consacrée à la synthèse et à la caractérisation d'ions ammonium quaternaires ancrés de façon covalente sur les mêmes supports puis à la préparation de nanoparticules sur ces derniers (chapitre 4) est précédée d'un exposé bibliographique des travaux relatifs aux différents modes d'hétérogénéisation et à la caractérisation des ions ammonium quaternaires supportés (chapitre 3).
- La <u>troisième partie</u>, axée sur la transposition, en version chirale, des stratégies de synthèse développées dans les chapitres 2 et 4 débute, quant à elle, par une présentation bibliographique des différentes méthodes utilisées pour développer des catalyseurs hétérogènes pour l'hydrogénation asymétrique.

Les deux premiers chapitres expérimentaux présentent les résultats obtenus en catalyse d'hydrogénation totale du diphénylméthane, le dernier traite de l'hydrogénation asymétrique du pyruvate d'éthyle et du *m*-méthylanisole.

Références

[1] S. C. Stinson, Chem. Eng. News 79 (2001) 79.

[2] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, Science 299 (2003) 1691.

[3] H. Kagan, l'Actualité Chimique novembre-décembre 21 (2003) 10.

[4] a) R. Noyori, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2008 ; b) W. S. Knowles, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 1998; c) K. B. Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2024.

[5] a) R. Noyori, M. Kitamura, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 49; b) K.B . Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2024; c) H. U. Blaser, E. Schmidt (Eds.), "Asymmetric Catalysis on Industrial Scale", Wiley-VCH, Weinheim 2004.

[6] a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Rev. 102 (2002) 3757; b) D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzes, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7852; c) D. Astruc (Ed), "Rhodium and ruthenium nanoparticles in catalysis", in Nanoparticles and Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

[7] S. Roy, M. A. Pericàs, Org. Biomol. Chem. 7 (2009) 2669.

[8] R. F. Heck, E.i. Negishi, A. Suzuki., Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 8300.

[9] Z. Wang, G. Chen, K. Ding, Chem. Rev. 109 (2009) 322.

[10] http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/chimieverte.pdf

[11] P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, Env. Sci. and Tech. 37 (2003**)** 91A.

[12] S. Sahoo, A. Bordoloi, S. B. Halligudi, Catal. Surv. Asia 15 (2011) 200.

[13] H. Qiu, S. Che, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 1259.

[14] M. Boutros, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, L. Gengembre, P. Beaunier, A. Gédéon, F. Launay, Chem. Commun. (2008) 2920.

[15] M. Boutros**.** Différentes stratégies pour l'inclusion de nanoparticules de Rh(0) au sein de supports mésoporeux structurés utilisant des précurseurs ioniques ou des colloïdes. Application à l'hydrogénation de dérivés aromatiques dans des conditions douces. Chimie - physique. Université Paris VI, 23 novembre 2007, 229.

[16] E. Bilé-Guyonnet. Nanoparticules métalliques en suspension dans l'eau et leur confinement dans des matériaux mésoporeux. Evaluation en hydrogénation asymétrique. Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes, 25 janvier 2012, 189.

[17] F. Glorius, Org. Biomol. Chem. 3 (2005) 4171.

[18] Y.-G. Zhou, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 1357.

[19] R. Hopp, B. M. Lawrence, Medicinal and Aromatic Plants-Industrial Profiles 44 (2007) 371.

PARTIE I

CHAPITRE I

Colloïdes métalliques sur support

(Revue bibliographique)

INTRODUCTION

Les nanoparticules métalliques sont particulièrement intéressantes pour des applications en catalyse. Les plus petites d'entre elles ont des propriétés intrinsèques particulières. De plus leur ratio surface/volume élevé permet une utilisation plus efficace des atomes métalliques qui les constituent. La forte proportion des atomes sur les arêtes ou les sommets des polyèdres est également un facteur propice à une plus grande activité exploitable en catalyse [1]. Les exemples d'applications dans l'industrie ou au laboratoire impliquant de telles phases actives relèvent de la catalyse hétérogène, les supports utilisés étant majoritairement des oxydes métalliques ou des charbons. Communément, les nanoparticules sont produites par réduction de sels métalliques « déposés » sur support via un processus d'imprégnation [2]. L'objectif est alors d'aboutir à des distributions en taille étroites avec une dispersion la plus importante possible sur l'ensemble des grains des supports divisés utilisés.

En parallèle, il est bien établi maintenant que le contrôle de la taille et de la forme des nanoobjets produits est mieux maîtrisé en solution, ceci grâce à l'intervention notamment d'agents stabilisants. De nombreux exemples illustrant les bonnes performances des suspensions colloïdales ainsi obtenues (sans support) en catalyse (« microhétérogène ») ont été reportés dans la littérature [3-6]. Cependant, les applications intéressantes supposant la récupération des phases actives, il est indispensable de pouvoir séparer physiquement les réactifs, produits et catalyseurs en fin de réaction d'où l'utilisation de systèmes de solvants biphasiques [7] ou des tentatives d'hétérogénéisation.

L'éventail des supports potentiels est large (silice [8,9], alumine [10,11], oxydes métalliques (TiO_2, ZrO_2) [12,13], zéolites [14,15] ou polymères [16-20]). Peu importe la voie de dépôt choisie (sel métallique ou colloïde préformé en solution), encore faut-il avoir recours à des supports dotés de grande surface spécifique et de porosités adaptées aux substrats mis en jeu ensuite.

Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur les différentes approches de préparation de catalyseurs hétérogènes à partir de colloïdes métalliques préformés.

I.1 Les particules colloïdales métalliques

Un colloïde est un système dans lequel de très petites particules sont en suspension dans un fluide. Les dimensions de ces particules vont de 2 à 200 nanomètres ce qui implique que les suspensions colloïdales peuvent être considérées comme intermédiaires entre les suspensions

(particules de taille supérieure à 1 µm) et les solutions vraies (particules de taille inférieure à 1 nm). Dans la suite, le terme suspension colloïdale sera utilisé pour qualifier des dispersions solide-liquide (suspensions ou sols).

Stabilité des suspensions colloïdales [21]

Un système colloïdal peut être thermodynamiquement stable, ce qui signifie qu'il n'évolue pas si les paramètres thermodynamiques (température, pression...) ne changent pas. Cependant, la plupart des colloïdes sont en fait métastables : ils évoluent plus ou moins rapidement. En effet, deux sphères hydrophobes dans l'eau s'attirent grâce à une interaction très forte agissant à courte distance. Cette interaction entraîne les particules les unes vers les autres et conduit à leur agrégation. Afin de s'y opposer, il est nécessaire de générer des interactions répulsives. Deux approches sont généralement envisagées :

– La première consiste à localiser à la surface de la particule des porteurs de charges. En pratique, un tensioactif anionique ou cationique peut être utilisé.

– La seconde, qui a l'avantage d'être peu sensible à la force ionique, consiste à positionner à la surface de la particule colloïdale un polymère, qui en s'adsorbant, empêche les autres particules de s'approcher, construisant ainsi une barrière d'origine stérique.

I.1.1 Propriétés des colloïdes métalliques

Les colloïdes inorganiques ont des applications diverses [22]. Nous nous concentrerons ici sur les propriétés exploitées en catalyse [23,24].

La surface des métaux permet des processus d'activation de réactifs. Comme écrit précédemment, la petite taille des particules accroît la surface exposée aux molécules et rend les atomes davantage réactifs. Différentes synthèses de nanoparticules de métaux de transition tels que Au, Pt, Pd, Fe, Co, Ru, Ag, Ni, etc. ont été décrites dans la littérature. Outre l'accroissement du ratio atomes de surface/atomes de cœur, des modifications de l'activité catalytique sont attendues du fait de l'altération des propriétés électroniques des métaux lorsque ces derniers sont associés dans des agrégats d'atomes de petite taille. De plus, si la morphologie est contrôlée, des types de face précis correspondant à des arrangements d'atomes particuliers sont exposés aux différents réactants. Une conception rationnelle des catalyseurs est désormais envisageable. Des progrès récents, dans la synthèse colloïdale ont

ouvert de nouvelles approches pour atteindre cet objectif [25,26]. Des catalyseurs modèles avec des formes bien définies ont ainsi été synthétisés pour mener des études rationnelles de l'influence de la morphologie sur l'activité catalytique et la sélectivité [27-29].

Parmi les moyens testés, des résultats prometteurs ont été obtenus en utilisant des agents stabilisants [28,30,31]. Différents types de molécules ont été employés pour contrôler la forme des nanoparticules : il s'agit de tensioactifs, de polymères, de thiols, d'amines, de dendrimères ou de simples ligands [24,32,33]. De multiples formes ont été atteintes (cubes, sphères et tétraèdres, mais également étoiles, bâtonnets, fibres, etc. [34]). Selon leur morphologie, les nanoparticules vont exposer des facettes différentes (Fig. I-1).

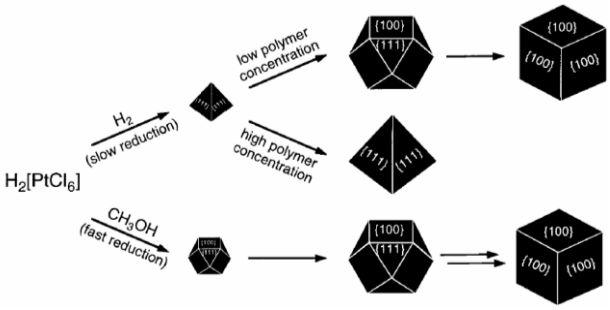


Figure I-1 : Facteurs affectant la formation de nanocubes et nanotétraèdres de Pt à partir de H_2PtCl_6 [35].

Cependant, il est important de noter que la plupart des études dans lesquelles des nanoparticules métalliques sont utilisées comme catalyseurs, impliquent, essentiellement des nanoparticules sphériques ou de formes mal définies.

I.1.2 Voies de préparation

Les dispersions de nanoparticules métalliques peuvent être obtenues par deux méthodes principales : la subdivision mécanique d'agrégats métalliques (méthode physique) ou la nucléation d'atomes métalliques suivie de la croissance contrôlée d'agrégats de ces atomes (méthode chimique). Les méthodes physiques conduisent à des dispersions avec de larges distributions de taille (tailles supérieures à 10 nm) et dont les préparations ne sont pas reproductibles. Les méthodes chimiques comme la réduction de sels métalliques sont les plus commodes pour contrôler la taille des particules.

Les suspensions colloïdales de métaux sont synthétisées en général[2] à partir de sels en utilisant une grande variété d'agents réducteurs [36] parmi lesquels le dihydrogène [37-39], le

[2] Une autre voie mise en œuvre plutôt en solvant organique consiste à décomposer thermiquement des précurseurs sous forme de clusters du métal au degré d'oxydation zéro.

borohydrure de sodium [40], l'éthanol [41-43], etc. Des approches électrochimique, photochimique ou sonochimique peuvent également être envisagées.

L'équipe d'A. Roucoux *et coll*. avec laquelle ce travail de thèse a été réalisé s'est focalisée sur la préparation de colloïdes métalliques en phase aqueuse utilisés ensuite dans des réactions d'hydrogénation en systèmes biphasiques. Pour se faire, ils ont été amené à employer un sel d'ammonium quaternaire à forte solubilité dans l'eau, le N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl) ammonium ou HEA16$^+$Cl$^-$. La réduction de chlorure de rhodium(III) par $NaBH_4$ en présence de HEA16Cl conduit ainsi à l'obtention de nanoparticules de Rh(0) de l'ordre de 2-3 nm de diamètre (Fig. I-2) particulièrement actives dans le cadre de l'hydrogénation totale des cycles aromatiques dans des conditions douces (température ambiante et pression atmosphérique de H_2).

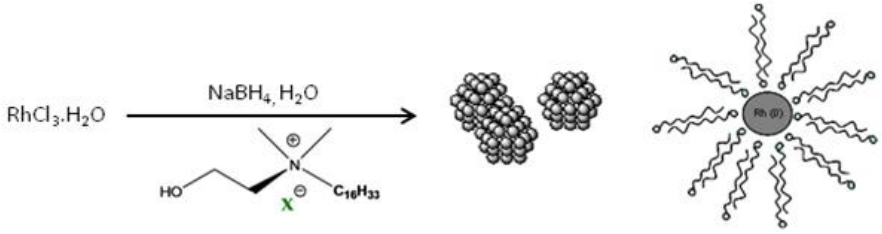


Figure I-2 : Synthèse des nanoparticules de Rh(0) stabilisées par HEA16X.

Ces auteurs ont étudié par la suite l'influence de la nature du contre-ion (Br^-, Cl^-, I^-, $CH_3SO_3^-$ et BF_4^-) [44] et de la concentration du surfactant [45] sur la réactivité catalytique des nanoparticules de rhodium(0). Les tests étant effectués en système biphasique eau/hydrocarbure, cela implique que HEA16Cl favorise le contact entre les deux phases en plus de stabiliser les nanoparticules.

I.2 Colloïdes métalliques supportés

Dans cette partie, les principales approches utilisées pour l'immobilisation des colloïdes métalliques sur support seront détaillées (Fig. I-3). Les critères de comparaison pris en compte dans cette étude bibliographique sont : le taux d'immobilisation du métal, l'influence de l'hétérogénéisation sur la distribution des particules et les effets sur l'activité catalytique.

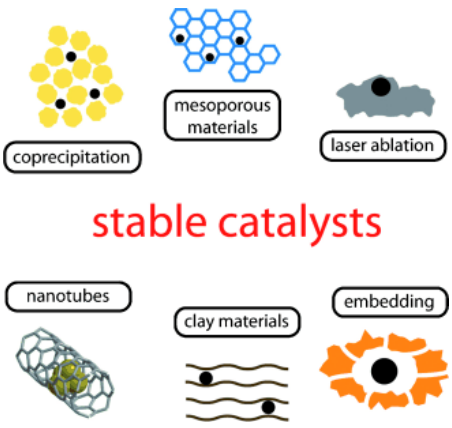


Figure I-3 : Différentes façons d'obtenir des catalyseurs stables et actifs [46].

Le concept de colloïdes métalliques comme précurseurs de catalyseurs hétérogènes a été développé dans les années 1990. Un avantage évident sur la méthode conventionnelle d'imprégnation par des sels est que la taille, la forme et la composition des colloïdes métalliques peuvent être fixées indépendamment du support. De tels catalyseurs sont fabriqués en mettant en contact le support avec la suspension colloïdale en milieu organique ou aqueux. Ce type de protocole a été mis en œuvre avec des supports tels que le charbon et différents oxydes [47]. Cinq voies principales de dépôt de colloïdes sur support peuvent être distinguées : l'adsorption des colloïdes métalliques, le « greffage » de nanoparticules, la vaporisation à la flamme, l'échange ionique et la formation de multicouches. L'utilisation des supports aux mésopores structurés fait l'objet d'un paragraphe à part (I.3).

I.2.1 Colloïdes métalliques et supports préformés

I.2.1.1 Dépôt direct de colloïdes sur supports

L'imprégnation par voie humide d'un support par une suspension colloïdale est une approche facile à mettre en œuvre. Elle est en général suivie d'une étape de centrifugation ou de filtration avec des lavages répétés. Les matériaux ainsi préparés sont séchés dans des conditions douces dans le but de préserver la forme et la taille originale des nanoparticules. Dans de nombreux cas, un traitement thermique est ensuite appliqué pour éliminer l'agent stabilisant et activer le métal.

En effet, dans différents exemples, il est considéré que l'agent protecteur du métal est susceptible d'empoisonner ce dernier. Cela a été mis en avant, par exemple, dans le cas de l'imprégnation de charbons actifs par des microémulsions inverses renfermant des nanoparticules d'Au(0) (1% en masse) stabilisées par le bromure de cétyltrimétylammonium (CTABr).[3] Utilisé directement pour l'oxydation de l'éthylène glycol par le dioxygène en phase liquide [48], le matériau résultant s'est montré moins actif qu'un autre catalyseur (1% Au/C) préparé par des voies plus conventionnelles et constitué de particules de taille moyenne comparable.

En 2003, il a été montré que des nanoparticules de Pd, Ru et Rh peuvent être déposées avec succès, dans le CO_2 supercritique (CO_2 sc.), sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés [49]. Wang *et al.* [50] sont allés plus loin en démontrant que ce type de solvant est

[3] Les microémulsions inverses ont été exploitées de différentes manières pour introduire des particules sur support [51]. Outre la préparation de nanoparticules de métal zéro déjà évoquée avec Au^0, elles peuvent être mises à profit pour obtenir des sels tels que les carbonates (par exemple, $Fe_2(CO_3)_3$) [52] qui une fois déposés sur support peuvent être convertis en Fe(0) par traitement thermique sous O_2 puis sous H_2.

particulièrement intéressant pour éliminer l'agent stabilisant dans des conditions douces. Ces auteurs ont d'abord synthétisé des colloïdes de Pd(0) stabilisés par de la polyvinylpyrrolidone (PVP, 1 et 3% mass. de métal) en réduisant de façon contrôlée le sel par l'éthylène glycol utilisé comme premier solvant. Les colloïdes ainsi préparés ont ensuite été dispersés uniformément sur SiO_2 ou C grâce à l'utilisation du CO_2 sc. et d'éthanol (Fig. I-4). Par augmentation de la pression de CO_2, ils sont alors parvenus à faire passer PVP dans CO_2.

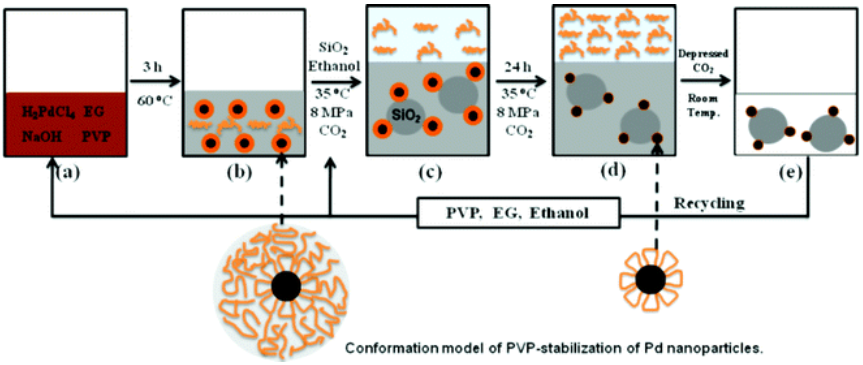


Figure I-4 : Dépôt de colloïdes PVP-Pd sur SiO_2 et élimination du polymère en présence de CO_2 sc. [50].

I.2.1.2 Ancrage de colloïdes par modification de surface

L'immobilisation de particules peut être favorisée en procédant à des modifications préalables de leur surface et/ou du support. Les fonctions thiol ou amine sont particulièrement adaptées. Elles ont, par exemple, été mises à profit pour supporter des particules colloïdales de Pd, Ru, Pd-Cu initialement stabilisées par PVP ou l'acétate de sodium (2% en masse). Pour se faire, deux types d'approche ont été mises en œuvre (Fig. I-5) [53].

- La première a consisté à fonctionnaliser les nanoparticules. Ces dernières ont été d'abord précipitées par ajout d'acétone. Après centrifugation, elles ont été redispersées dans du dichlorométhane contenant soit du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS), soit du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) afin d'échanger un maximum de molécules de PVP (adsorbées sur les particules métalliques) par ces ligands avant l'addition des nanoparticules sur le support (**Nb_2O_5** et **Al_2O_3**) et leur association via le groupement trialcoxy.

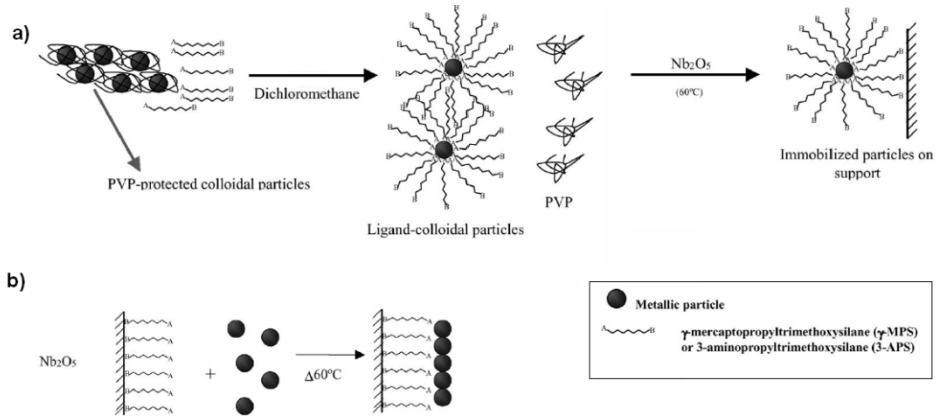


Figure I-5 : Processus d'immobilisation des particules colloïdales : (a) Méthode de stabilisation stérique et (b) Méthode de stabilisation électrostatique [53].

- Dans la seconde, les nanoparticules stabilisées par l'acétate de sodium ont été capturées par les supports oxydes modifiés au préalable par MPTMS ou APTES.

Le rendement d'immobilisation est de 100% dans le cas de la stabilisation électrostatique (seconde approche), mais plus faible pour la stabilisation stérique. Dans le cas partant de PVP, les catalyseurs obtenus ont montré une activité catalytique importante lors de l'hydrogénation en phase liquide du hexa-1,5-diène par comparaison avec ceux non supportés, ceci en raison de l'élimination du PVP adsorbé. Les échantillons à base de Pd ont conduit à de meilleurs résultats que ceux à base de Ru.

Des supports inorganiques nanoparticulaires peuvent également être considérés. C'est le cas notamment dans les travaux de Gude et *al.* (2010) [54]. Ces derniers ont utilisé des particules sphériques de **silice colloïdale** avec un diamètre de l'ordre de 350 nm en vue d'ancrer des nanoparticules de Pd(0). L'activité catalytique des matériaux résultants a été démontrée dans le cadre de la réaction de Suzuki entre l'acide phénylboronique et l'iodobenzène en phase liquide dans un mélange eau/acétonitrile.

I.2.1.3 Ancrage de colloïdes par échange ionique

Les particules métalliques peuvent être aussi déposées sur un support via un échange d'ions.

Cette approche a notamment été appliquée dans le cas des argiles. Des nanoparticules de Pd^0 (0,1 et 0,5% mass.) ont ainsi été incorporées dans une **hydrotalcite** (HT, $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}{\cdot}4(H_2O)$) (Fig. I-7) par échange anionique entre une suspension aqueuse de $HTNO_3$ et un hydrosol de Pd^0 stabilisé par le dodécylsulfate de sodium NaDS (Fig. I-6).

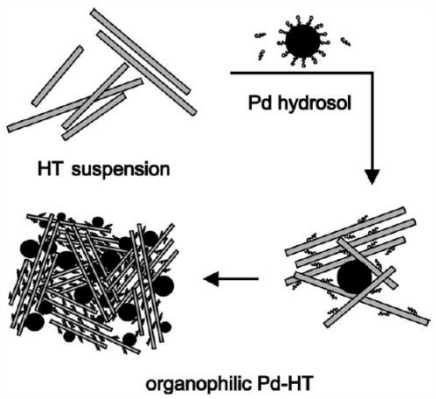


Figure I-6 : Formation de Pd-HT par échange anionique [55].

Aucune agrégation de particules n'a été observée après le dépôt. Le catalyseur ainsi préparé a montré une bonne stabilité, activité et sélectivité (S) lors de réactions d'hydrogénation du phénylacétylène, 4-octyne et 1-phényl-1-pentyne, respectivement en styrène (S = 100%), *cis*-4-octène (S = 95,6%) et 1-phényl-*trans*-pentène (S = 92,8%) [55] sous 1 bar de H_2.

Un autre exemple est le dépôt de nanoparticules de Pd stabilisées par le bromure de cétyltrimétylammonium (CTABr) (0,1 et 0,5% mass.) sur une **montmorillonite** ($(Na,Ca)_x(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$) échangée au sodium. Les molécules de surfactant de la suspension colloïdale donnent lieu à un échange cationique et en se fixant au support, elles rendent sa surface plus hydrophobe. De plus, elles assurent l'adsorption des particules sur la surface de l'aluminosilicate, aboutissant à l'obtention d'un catalyseur hydrophobe particulièrement adapté pour l'hydrogénation de substrats tels que le 1-phényl-1-pentyne en phase liquide [56]. Dans les 2 cas, les matériaux finaux n'ont pas été calcinés, mais ils ont juste été purifiés. Ainsi, l'excès d'agent stabilisant a été enlevé par plusieurs cycles de centrifugation/redispersion dans des solvants adéquats.

Les membranes poreuses dotées de pores de quelques centaines de nanomètres présentent un intérêt certain pour les tests catalytiques menés sous flux. Dans ce cas, différentes approches ont été considérées pour ancrer les nanoparticules préformées. Outre le greffage de fonctions, des films de polyélectrolyte ont été employés. Dans ce contexte, Dotzauer et *al.* (2006) [57] ont décrit une méthode particulièrement commode pour modifier l'alumine (60 µm d'épaisseur et 0,2 µm de diamètre) et les membranes de polymères avec des nanoparticules métalliques d'Au. Ils ont procédé par adsorption de polyanions, puis de polycations suivie de colloïdes d'or stabilisés par des ions citrate (Fig. I-7).

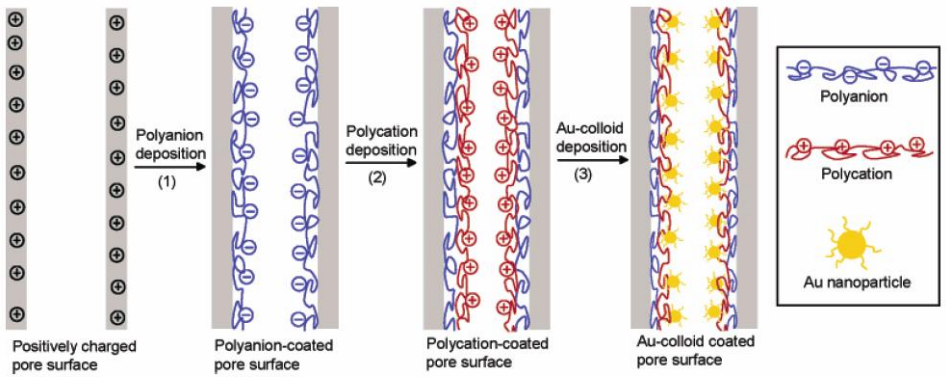


Figure I-7 : Schéma illustrant l'adsorption de deux polyélectrolytes puis de nanoparticules d'Au sur une membrane d'alumine [57].

Cette technique, développée par un certain nombre de groupes pour la modification de surfaces planes, constitue une méthode simple d'immobilisation des nanoparticules tout en conservant leur accessibilité et en contrôlant la quantité de colloïde déposée. Les membranes résultantes catalysent très efficacement (99%) la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol par $NaBH_4$ pour des vitesses linéaires d'écoulement du fluide porteur de l'ordre de 1 cm/s.

I.2.1.4 Autres méthodes de dépôt

- Pulvérisation à la flamme

La pulvérisation d'une microémulsion contenant des nanoparticules d'Au de 10 à 100 nm dans une flamme air/acétylène a été utilisée pour déposer ces dernières sur des plaquettes de silicium [58].

- Formation de couches minces

La technique Langmuir-Blodgett (LB) est particulièrement adaptée pour fabriquer des monocouches de structure nanoscopique sur divers substrats. Récemment [59], cette méthode a été employée avec succès pour préparer des monocouches denses de nanocristaux métalliques pour des études en catalyse hétérogène. La figure I-8 montre schématiquement l'assemblage des nanoparticules dans une monocouche.

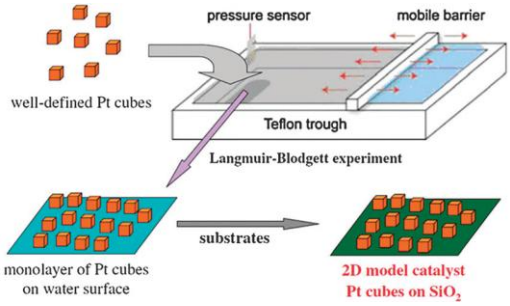


Figure I-8 : Schéma de la formation d'une monocouche LB de nanoparticules de Pt (3D) sur un oxyde de silicium [60].

Des nanocristaux de Pt ont été initialement déposés sur des plaquettes de SiO_2 sous forme de suspension colloïdale dans le chloroforme. Les auteurs de ce travail ont indiqué que cette procédure permet de profiter des petites tailles contrôlables des nanoparticules synthétisées par voie colloïdale tout en maîtrisant l'interface oxyde-métal entre le substrat et les nanoparticules.

Les petites particules métalliques non-sphériques sont généralement des systèmes non équilibrés. Pour des applications, particulièrement à température élevée, l'activité catalytique diminue suite au frittage des métaux, du support ou des deux composants. Le frittage du métal entraîne une croissance de la taille des particules et une diminution de la surface du métal, avec des effets évidents sur l'activité catalytique. Le frittage du support peut réduire la surface totale et le volume des pores, et peut aboutir au piégeage du catalyseur actif à l'intérieur de la structure réorganisée du matériau hôte.

Dans de nombreux cas de figure, les nanoparticules sont déposées sur la surface externe des supports et le frittage du métal est difficilement inévitable pour des applications à haute température. L'activité du catalyseur peut s'en trouver réduite, ce qui représente un inconvénient majeur de la méthode de dépôt colloïdal.

Il devient donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes de synthèse de catalyseurs supportés, avec une activité et une stabilité thermique améliorées, pour exploiter d'une façon plus générale les propriétés particulières de ces systèmes.

I.2.2 Insertion de colloïdes métalliques dans des supports en formation

La formation du support par voie sol-gel autour des particules colloïdales laisse espérer un isolement de ces dernières et une limitation du frittage dans le matériau final. Des pores doivent cependant permettre l'accès des réactants à la phase active ; l'activité et surtout la sélectivité pouvant uniquement être affectées si les pores du support sont de dimensions moléculaires. Plusieurs approches synthétiques ont été rapportées pour incorporer des nanoparticules métalliques. Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les stratégies de

synthèse, la structure et l'intérêt potentiel de tels matériaux en catalyse. Parmi les diverses matrices inorganiques considérées, les matériaux à base de SiO_2 constituent les supports les plus utilisés. De nombreux précurseurs à base de silicium sont disponibles. De plus, la chimie des silicates est très flexible et la caractérisation des matériaux obtenus, particulièrement par le biais de la microscopie électronique à transmission, est généralement plus simple comparée à d'autres oxydes.

I.2.2.1 Colloïdes métalliques incorporés dans des matrices sol-gel

En 1999, Reetz *et coll*. ont incorporé des nanoparticules monodisperses de Pd (2-3,5 nm) stabilisées par des ions ammonium quaternaires (Fig. I-9) dans des matériaux sol-gel hydrophobes (1,8-5% mass.) [61]. Ces derniers avaient été obtenus par hydrolyse d'un mélange de $CH_3Si(OCH_3)_3$ et de $Mg(OC_2H_5)_2$ en présence d'ions fluorure. Au final, l'agent stabilisant a été extrait à l'éthanol pendant 3 jours et les nanoparticules métalliques "nues" se sont retrouvées piégées dans un système de micropores et de mésopores.

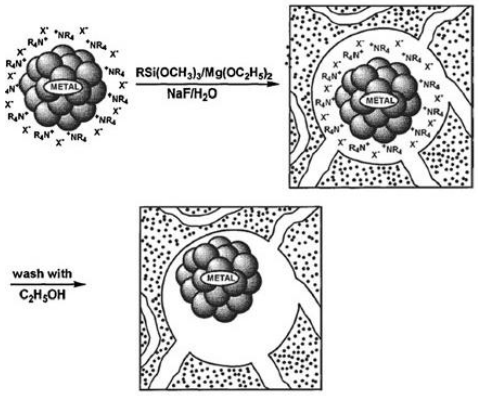


Figure I-9 : Piégeage de clusters métalliques préformés dans un matériau sol-gel [61].

L'activité catalytique et la sélectivité ont été évaluées dans le cadre de l'hydrogénation partielle du 1,5-cyclooctadiène pour donner le cyclooctène. Il a été montré que les activités des nouveaux systèmes sont régies par le volume spécifique des pores et les propriétés hydrophobes des murs. Dans ces conditions, la sélectivité en cyclooctène est de 93 % et le meilleur de ces catalyseurs a montré une activité nettement plus élevée que celles obtenues avec des échantillons Pd/Al_2O_3 commerciaux.

Une approche semblable a également été exploitée par Bönnemann *et al.* (2000) pour préparer un catalyseur formé d'un alliage Pd/Au incorporé dans SiO_2. Des colloïdes Pd/Au de 3,0 nm de diamètre ont ainsi été incorporés dans de la silice obtenue par hydrolyse contrôlée du tétraéthoxysilane (TEOS) dans le THF. Les particules métalliques avaient été préparées au préalable par la co-réduction de sels d'Au et de Pd en présence de triéthylhydridoborate de tétraoctylammonium [62]. Il a été montré que le matériau résultant catalyse sélectivement

l'hydrogénation des liaisons C=C, par exemple dans le cas du cinnamaldéhyde et ceci, sans subir trop de désactivation.

Corma *et coll*. (2006) ont présenté une approche un plus sophistiquée pour la préparation de nanoparticules d'Au sur silice [63]. La synthèse implique en effet la formation au préalable de structures métallique-organique-inorganique constituées de nanoparticules d'Au (1,7% en masse) couvertes par un mélange de 1-dodécanethiol (DT) et d'une faible quantité de MPTMS. Ce dernier est ensuite utilisé pour assurer la jonction covalente avec la silice en formation via l'hydrolyse du tétraéthoxysilane (TEOS) en milieu aqueux (Fig. I-10).

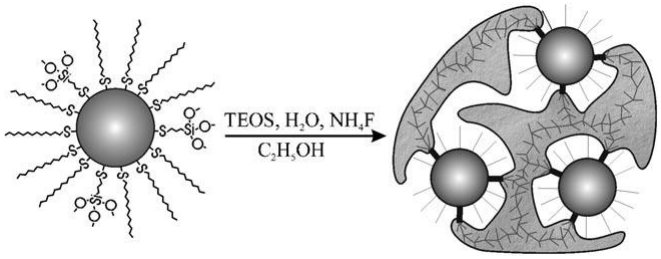


Figure I-10 : Elaboration de la silice autour de nanoparticules d'Au via l'hydrolyse contrôlée du groupment trialcoxy d'un thiol en interaction avec le métal [63].

L'innovation dans cette approche repose sur la liaison covalente entre les nanoparticules préformées et le support en formation. Après calcination, réduction puis une douce activation *in situ*, il a été montré que ce type de matériau présente une activité remarquable pour l'oxydation de CO à 30°C. Cette dernière est quasiment identique à celle observée pour Au/TiO_2 et plus importante que celle des catalyseurs Au/SiO_2 classiques. Les auteurs considèrent que l'activité catalytique et la stabilité particulières de ces matériaux résultent de l'accessibilité des nanoparticules et du lien covalent de ces dernières avec le support.[4]

I.2.2.2 Nanoparticules au centre du support (systèmes du type cœur-coquille)

Une autre approche novatrice et prometteuse permettant d'obtenir des catalyseurs métalliques encapsulés consiste à fabriquer des matériaux structurés cœur-coquille (Système Métal ⊂ support de type cœur-coquille). Récemment, ces derniers ont reçu beaucoup d'attention en vue d'applications en catalyse. Des effets de synergie liés aux interfaces métal-support sont susceptibles de jouer un rôle favorable sur les performances catalytiques du métal. Les tailles des nanoparticules mises en jeu sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

[4] Outre SiO_2, d'autres oxydes ont été utilisés pour incorporer des nanoparticules. Scott *et al.* (2004) ont inséré 1% en masse de particules d'Au et de Pd initialement encapsulées par des dendrimères (1-2 nm) dans un gel de TiO_2 [64]. Après calcination, le solide obtenu s'est montré plus stable contre le frittage qu'un matériau classique préparé par imprégnation de TiO_2 commercial par des assemblages nanoparticules-dendrimères.

Park *et coll.* (2008) ont présenté une approche qui consiste à préparer des catalyseurs de $Pd \subset SiO_2$. Pour se faire, des colloïdes de Pd(0) de 4,2 nm ont été préparés dans des microgouttelettes d'eau d'une microémulsion inverse en réduisant $Pd(NO_3)_2$ par l'hydrazine. Un mélange d'alcoxysilanes organosolubles a ensuite été hydrolysé autour des particules métalliques préformées. Par comparaison à des matériaux traditionnels Pd/SiO_2 préparés par imprégnation, l'activité de ces catalyseurs pour l'hydrogénation d'acétylène est considérablement améliorée dans des conditions réactionnelles identiques. En effet, les taux de conversion de C_2H_2 atteints avec $Pd \subset SiO_2$ restent toujours supérieurs à ceux obtenus avec Pd/SiO_2 dans un intervalle de température compris entre -10 et 25°C [65].

Somorjai *et coll.* (2009) ont montré, par une approche semblable, que des nanoparticules de platine entourées d'un enrobage de silice mésoporeuse ($Pt \subset mSiO_2$) (Fig. I-11) sont stables thermiquement lors de tests catalytiques menés à des températures élevées [66]. Ces matériaux ont été synthétisés en trois étapes :

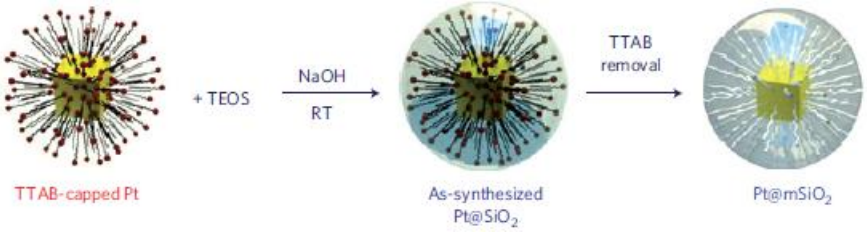


Figure 1-11 : Synthèse de nanoparticules $Pt \subset mSiO_2$ dans un mélange eau/méthanol [66].

Dans un premier temps, des nanocubes de Pt(0) ont été préparées en utilisant le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) comme agent stabilisant et $NaBH_4$ comme réducteur. De la silice a été polymérisée autour du cœur de Pt pour donner des mésostructures $Pt \subset asSiO_2$. Finalement, le TTAB a été éliminé par calcination libérant des mésopores ($Pt \subset mSiO_2$). Il a été montré que le matériau résultant maintient sa configuration cœur-coquille après des calcinations sous air à 350 (Fig. I-12), 500 et 750°C. Le cœur de Pt de 14 nm reste encagé dans des coquilles sphériques de silice de 17 nm d'épaisseur.

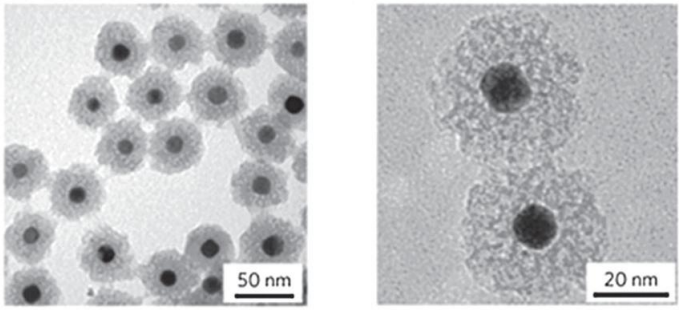


Figure I-12 : Clichés de MET de $Pt \subset mSiO_2$ après calcination à 350°C montrant leur stabilité thermique [66].

Dans le cas de l'hydrogénation de l'éthylène et de l'oxydation de CO, le matériau final Pt ⊂ $mSiO_2$ présente une activité catalytique semblable à celle des colloïdes de Pt stabilisés par TTAB. Ces tests ont été réalisés après dépôts des particules enrobées sur plaque de silicium en procédant par la technique LB (Langmuir-Blodgett).

Utilisant des approches similaires, d'autres catalyseurs à structure cœur-coquille parmi lesquels Ag ⊂ SiO_2, Ni ⊂ SiO_2, Au ⊂ SnO_2, Pd ⊂ CeO_2 ...etc. ont été préparés. La plupart de ces matériaux présentent une activité et une stabilité thermique accrues comparées aux catalyseurs métalliques supportés obtenus selon des méthodes conventionnelles.

Système Métal ⊂ support de type jaune d'œuf-coquille

Contrairement au cas précédent, la particule métallique, tel un jaune d'œuf, est placée quelque part dans la coquille formée par le matériau inorganique. Pour obtenir une performance catalytique élevée, le cœur formé par la nanoparticule métallique doit être fortement accessible aux réactifs, pendant que la coquille mince doit permettre la diffusion rapide des réactifs et des produits. Alivisatos *et coll.* (2004) ont rapporté la synthèse de Pt ⊂ CoO par un processus en trois étapes. Des particules colloïdales de platine (~3 nm) ont été synthétisées par modification du procédé "polyol" suivie par l'injection puis la décomposition de $Co_2(CO)_8$ pour former Pt ⊂ Co. Le traitement de ce dernier en solution par le dioxygène à 182°C transforme le Co en CoO « creux » sans affecter la particule de Pt à l'intérieur. Les matériaux Pt ⊂ CoO (~20 nm) ont été testés dans le cadre de l'hydrogénation de l'éthylène à des températures aussi basses que -65°C. Cependant, ces catalyseurs se sont avérés moins actifs que ceux de Pt supporté préparé par des voies de synthèse plus standard [67].

Une stratégie différente permettant de synthétiser des catalyseurs efficaces Au ⊂ ZrO_2 à haute température [68] est basée sur l'utilisation intermédiaire de silice[5].

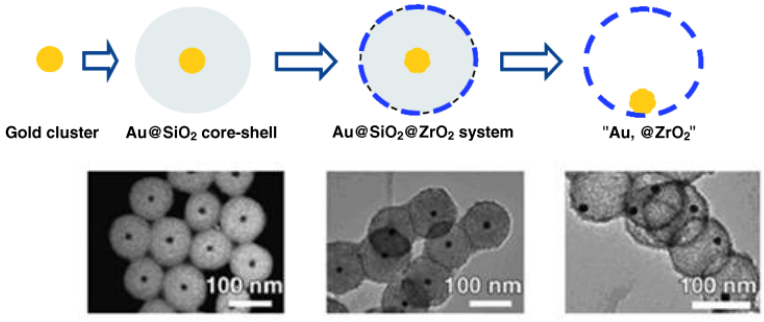


Figure I-13 : Différentes étapes de la synthèse de Au ⊂ ZrO_2 et clichés de MET obtenus après chaque étape [68].

[5] Par ailleurs, des nanoréacteurs catalytiques impliquant des coquilles en TiO_2 mésoporeux et des nanoparticules d'Au (Fig. I-15) ont été conçus pour décomposer l'eau en O_2 et H_2 par photocatalyse [69].

Dans un premier temps, des colloïdes d'or monodisperses de l'ordre de 15-17 nm de diamètre ont été produits par réduction de $HAuCl_4$ par le citrate de sodium. Ensuite, une coquille de silice a été formée autour des particules stabilisées par le citrate en hydrolysant du TEOS et par condensation des espèces formées selon le processus de Stöber [70]. Le système Au $\subset$ SiO_2 est ensuite recouvert d'une couche mince de zircone en utilisant le *n*-butoxyde de zirconium comme précurseur d'oxyde et un surfactant pour favoriser l'enrobage de la silice. Dans une dernière étape, la couche de SiO_2 est éliminée par traitement basique de l'ensemble et les particules d'or se retrouvent encapsulées dans des sphères poreuses de ZrO_2 ($Ø_p$ de 3-4 nm) avec une faible épaisseur de paroi (20 nm) (Fig. I-13). L'échantillon Au $\subset$ ZrO_2 a été testé dans le cadre de la réaction d'oxydation de CO. Il a été montré que son activité n'est pas affectée même après un traitement à 800°C. Au contraire, le catalyseur non encapsulé perd la moitié de son activité s'il n'est pas traité dans les mêmes conditions.

Catalyseur nanocomposite à cœurs multiples

Dans les deux cas de figure précédents, une seule particule métallique est supposée être confinée dans une coquille. De telles structures réduisent au minimum l'agglomération des métaux mais, malheureusement, limitent la charge en métal du catalyseur. Pour disposer de quantités plus importantes de métal par masse de support, une amélioration basée sur la multiplication des cœurs dans une coquille donnée a été mise en œuvre par Yin *et coll.* (2008) [71]. La figure I-16 ci-après décrit les procédures impliquées.

Une couche de nanoparticules métalliques est d'abord immobilisée à la surface de particules colloïdales de SiO_2. Une procédure typique implique la modification superficielle des colloïdes de SiO_2 à l'aide du 3-aminopropyltriéthoxysilane suivie par l'adsorption contrôlée de nanoparticules, par exemple Au(0) ou Pd(0) stabilisées par l'ion citrate. D'après les auteurs, la charge en nanoparticules métalliques peut aisément être contrôlée lors de cette étape. Les nanoparticules métalliques sont ensuite recouvertes d'une autre couche de SiO_2 d'une certaine épaisseur afin de fixer le métal à la surface du support initial.

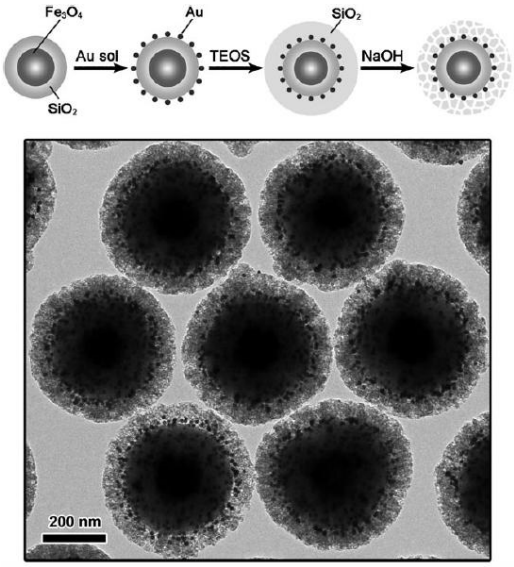


Figure I-14 : Procédure de synthèse et clichés de MET de $Fe_2O_3/SiO_2/Au$ avant traitement thermique [71].

Finalement, la coquille extérieure est convertie en une structure mésoporeuse, permettant l'accès des réactifs aux nanoparticules métalliques. Cette étape implique la pré-adsorption de particules de SiO_2 avec une couche protectrice de polymères suivie par la dissolution contrôlée du seul matériau silicique libérant ainsi de la porosité. De telles procédures sont particulièrement sophistiquées et peu adaptées pour une exploitation industrielle.

I.3 Colloïdes métalliques et supports aux mésopores structurés

Depuis la mise au point des premières silices ou silice alumines aux mésopores structurés de type M41S au début des années 90, ces matériaux sont considérés comme des supports de catalyseur idéaux, en raison de leur grande surface spécifique, leur porosité structurée et leur taille de pore ajustable. L'incorporation de nanoparticules métalliques préformées dans des systèmes à porosité bien définie et du même ordre de dimension est une stratégie intéressante pour stabiliser ces dernières. Cette technique apparaît donc intéressante pour obtenir des catalyseurs supportés avec une bonne dispersion de particules métalliques.

Par analogie avec ce qui a été vu auparavant (cf. § I.2), deux approches de base sont utilisées classiquement pour introduire des nanoparticules dans les pores d'un matériau mésoporeux : l'imprégnation du support par des colloïdes métalliques préalablement préparés et l'inclusion directe des particules dans le gel de synthèse du support. Un certain nombre de nanoparticules métalliques (Ag, Cu, Au, Pd, Pt, Rh, Fe,…) supportées ont été préparées de cette façon. Ces approches avec différentes variantes seront présentées par la suite après avoir introduit les deux principales familles de matériaux aux mésopores structurés présentant une symétrie hexagonale.

I.3.1 Silices ou silice alumines aux mésopores structurés

Les matériaux poreux sont constitués d'une charpente et de pores qui peuvent être aléatoirement arrangés ou régulièrement ordonnés. La définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue les matériaux microporeux (avec un diamètre de pore, $D_p < 2$ nm), mésoporeux ($2 < D_p < 50$ nm) et macroporeux ($D_p > 50$ nm). Les matériaux micro- et mésoporeux sont les plus largement étudiés pour des applications en catalyse. La présence de canaux micro- ou mésoporeux est supposée impacter les propriétés de sorption des molécules et leur accès aux sites actifs. Des retombées sont attendues notamment sur la sélectivité des processus catalytiques.

Les nombreuses tentatives de synthèse de matériaux aux pores réguliers et plus larges que ceux des zéolithes ont abouti à la mise au point des solides de type MCM-41 en 1992. Les chercheurs de la société Mobil ont alors rapporté l'obtention d'une famille de matériaux siliciques ou (alumino, métallo)-siliciques présentant une structure hexagonale (en nid d'abeille) avec d'importantes surfaces spécifiques (jusqu'à 1200 m^2/g) et une distribution étroite de tailles de pores [72,73]. Selon les cas, D_p peut varier entre 1,5 et 4 nm. Les parois entre les pores sont amorphes et assez fines avec une épaisseur comprise entre 1 et 1,5 nm, d'où une relativement faible stabilité notamment vis-à-vis de la vapeur d'eau.
Une silice MCM-41 peut être facilement synthétisée dans des conditions hydrothermales en présence d'halogénures d'alkyltriméthylammonium $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+X^-$ (avec n = 8 - 22 atomes de carbone). Le matériau de référence est préparé en milieu basique (pH = 9 - 13, optimal 11,5) en présence de bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr, n = 16).

En 1998, une nouvelle famille de matériaux siliciques mésoporeux hautement organisés a été synthétisée en milieu acide en exploitant la structuration de copolymères triblocs non-ioniques commerciaux ($EO_nPO_mEO_n$). Différents matériaux avec une diversité d'arrangements périodiques notés SBA (Santa Barbara Acids) ont été préparés, parmi lesquels : SBA-15 (réseau hexagonal 2D).
Les silices SBA-15 sont synthétisées en utilisant le Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) comme agent structurant. Elles présentent des tailles de pores uniformes allant de 6,5 à 10 nm et les épaisseurs de murs autour de 3-5 nm sont quasiment deux fois plus importantes que celles des silices MCM-41. Le caractère amorphe de la silice (dans les parois) avec des groupements hydroxyle à la surface des pores offre à ces matériaux de grandes opportunités pour la modification de la surface et l'ancrage de différents composés. A la différence des mésopores des solides MCM-41, ceux des solides SBA-15 peuvent être connectés entre eux via des micropores ou des mésopores secondaires. Des sites acides peuvent être générés par incorporation de Al dans la charpente silicique [74]. De nouveaux groupements Al-OH ou Si-O-Al-OH sont alors présents, ce qui aboutit à l'obtention d'une silice-alumine mésoporeuse Al-SBA-15 possédant une acidité modérée. Depuis la mise au point de la première synthèse de SBA-15, de nombreuses recherches ont été menées en vue de développer puis de modifier ces matériaux combinant éventuellement la micro- et mésoporosité.
Les matériaux structurés MCM-41 ou SBA-15 ont été modifiés par adjonction d'une large gamme d'oxydes de métaux de transition (V, Ti, Al, Zr, Ru, Rh, Fe, etc.) et de groupements

fonctionnels organiques en procédant par des traitements en cours de synthèse ou bien après [74,75].

I.3.2 Immobilisation des particules métalliques sur des supports mésoporeux

I.3.2.1 Imprégnation des supports par des colloïdes métalliques préformés (inclusion capillaire)

Différentes stratégies ont été adoptées pour générer des particules métalliques dans les canaux des structures mésoporeuses: la fixation de précurseurs métalliques ioniques par échange avec des ions situés à la surface du support préformé, les techniques de préparation humide comme l'imprégnation suivies d'une étape de réduction ; le dépôt de composés métalliques volatils puis leur décomposition ultérieure au sein de la structure poreuse, etc. En général, ces méthodes permettent d'introduire des teneurs élevées en métal dans les pores. Cependant, le contrôle de la taille et de la forme des particules reste médiocre, ces dernières étant habituellement formées indifféremment à l'intérieur et en dehors des canaux.

Dans les années 1990, différentes études ont porté très vite sur la synthèse et la caractérisation de catalyseurs basés sur l'incorporation, au sein d'oxydes mésoporeux, de clusters stabilisés par des ligands. A titre d'exemple, des clusters de palladium ($Pd_{561}Phen_{36}O_{200}$) de 3-4 nm de diamètre, ont été introduits soit dans le gel de synthèse d'une silice MCM-41, soit par imprégnation humide du support préformé [76,77]. Les clusters ont montré une stabilité thermique différente en fonction de la voie de synthèse utilisée. En effet, l'incorporation dans le gel de synthèse a mené à une décomposition des clusters de Pd après calcination de l'agent template à 500°C. En revanche, les clusters introduits par imprégnation (voie humide) se sont montrés thermiquement stables jusqu'à 240°C sous air. L'oxydation de CO par l'air a été choisie comme premier test catalytique. Comparé aux catalyseurs préparés par des méthodes conventionnelles, avec des sels de palladium identiques, les échantillons imprégnés ont montré une meilleure activité catalytique.

Après avoir mis au point en 2005 la préparation de nanocristaux cubiques de platine avec différentes tailles en suspension, Molnár *et al*. ont utilisé ces derniers (5-16 nm de diamètre) pour imprégner de la silice SBA-15 présentant des diamètres de pore de 10 nm [78].

La charge atteinte est de l'ordre de 0,1% en masse de métal. Les matériaux ainsi préparés (Fig. I-15) ont été testés comme catalyseurs des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation du cyclohexène à 0,13 bar de H_2 avec des températures comprises entre 25 à 200°C. Ces tests catalytiques ont été suivis dans une cellule infrarouge.

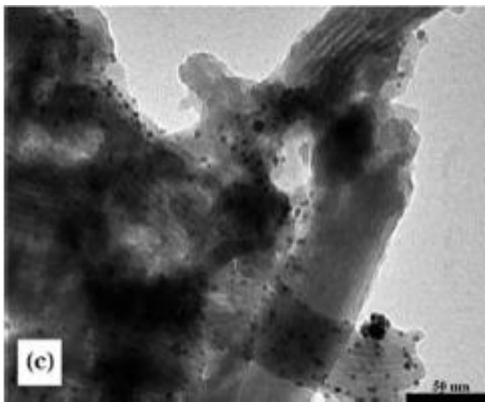


Figure I-15 : Cliché de MET de nanoparticules de Pt stabilisées par PVP puis supportées sur une silice SBA-15 [78].

Des travaux analogues ont été publiés par Rioux *et al*. en 2005 [79]. Ces derniers ont synthétisé des nanoparticules de platine avec des diamètres compris entre 1,7 et 7,1 nm stabilisées par PVP en milieu hydro-alcoolique ; l'alcool porté à haute température étant utilisé comme réducteur du métal. Ces particules ont ensuite été incorporées dans une silice SBA-15 de 9 nm de diamètre de pores. Des ultrasons de faible puissance ont été utilisés pour faciliter l'introduction des colloïdes dans les canaux du support par inclusion capillaire. Les matériaux résultants ont été systématiquement traités à haute température pour éliminer le PVP et, par la suite, re-réduit au moment du test catalytique. Les solides dont la teneur nominale en Pt est de l'ordre de 1% (0,73 – 1,01%) en masse catalysent l'hydrogénation du C_2H_4 et l'hydrogénolyse de C_2H_6. Les catalyseurs ainsi préparés ne se sont pas montrés beaucoup plus actifs que d'autres provenant de voies conventionnelles. Toutefois, une faible sensibilité à la structure a été décelée pour la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane. Dans ce cas, plus les particules sont petites, plus elles sont actives.

Somorjai *et coll*. (2009) ont établi récemment que l'oxydation de CO catalysée par Rh(0)/SBA-15 ne dépend pas forcément de la taille des particules. Dans le cadre de cette étude, ils ont introduit des particules de Rh(0) stabilisés par PVP avec des tailles variant entre 1,9 et 11,3 nm [80]. Deux séries de tests ont ensuite été effectuées. Dans une première série, les matériaux natifs ont été examinés, puis dans un second temps, ils ont été étudiés après calcination sous O_2 entre 350 et 450 °C. Il a été montré que les catalyseurs non calcinés sont caractérisés par des TOF plus élevés que ceux calcinés. De plus, il a été établi que les valeurs des TOF augmentent avec la diminution de la taille des particules pour les catalyseurs non calcinés, alors que pour les autres, l'oxydation de CO est indépendante de la taille des particules. Les auteurs ont associé ces différences de comportement à des variations des

modes d'adsorption de CO lesquels semblent être influencés par la présence de PVP autour des particules.

Une méthode originale permettant la réduction contrôlée du sel métallique sur la surface interne des mésopores a été rapportée en 2005 par Shi *et coll*. Ces derniers ont, au préalable, procédé à la transformation de groupements ≡Si-OH en ≡Si-H très réducteurs [81]. Les colloïdes de palladium préparés ainsi sur une silice SBA-15 modifiée (SBA-H) ont montré une bonne activité dans la formation de liaison C-C par couplage de Heck. Un rendement et une conversion de 99 % ont été obtenus après seulement 50 min de réaction entre la 4-bromoacétophénone et l'acrylate de méthyle sous air dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (Subst/métal = 100). Dans des études plus récentes (2008), les mêmes auteurs ont indiqué qu'en suivant des conditions de synthèse particulières, une couche uniforme de nanoparticules peut également se déposer sur la surface externe de la matrice.

I.3.2.2 Synthèse du support en présence de nanoparticules métalliques (encapsulation)

Cette autre approche consiste à introduire les nanoparticules dans le gel de synthèse du matériau mésoporeux. Dans certains cas, ces dernières sont stabilisées par les mêmes molécules que celles utilisées pour structurer le support. Dans d'autres cas, les molécules peuvent être différentes. Les auteurs attendent en général de l'incorporation des nanoparticules dans le gel de synthèse de meilleures répartitions que celles obtenues sur un support préformé. Cela se fait en général au détriment de la structuration des pores. Une telle procédure (Fig. I-16) a été mise en œuvre à de multiples reprises par Somorjai [82-84].

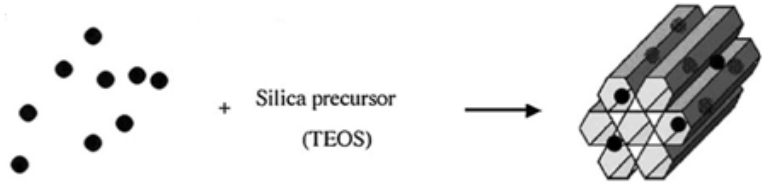


Figure I-16 : Incorporation de nanoparticules dans le gel de synthèse de SBA-15 [82].

Des particules colloïdales de Pt de diamètres moyens compris entre 1,7 et 7,1 nm ont été initialement synthétisées en présence de PVP selon des protocoles adaptés de la littérature et mettant en œuvre une réduction de H_2PtCl_6 par l'éthylène glycol, puis introduits dans le gel de synthèse de SBA-15. Les auteurs suggèrent que lors de la synthèse, les nanoparticules se positionnent dans le cœur des micelles *c.à.d.* au niveau des futurs pores d'où une meilleure incorporation au sein de ces derniers. Après synthèse, les matériaux ont été calcinés et réduits pour éliminer respectivement le polymère et l'oxygène adsorbé. Les catalyseurs Pt/SBA-15

(1% nominal) ainsi obtenus ont été caractérisés par des analyses élémentaires qui confirment que Pt (0,6 - 0,8% en masse) a été incorporé efficacement. D'après les clichés de microscopie électronique, il se trouverait majoritairement dans les canaux de la silice SBA-15 et chimiquement accessible après le retrait du polymère stabilisant. Les solides Pt/SBA-15 ont été utilisés avec succès lors de l'hydrogénation de l'éthylène et l'hydrogénolyse de l'éthane. Cette dernière réaction est très sensible à la taille des particules, car elle est d'autant plus rapide que les particules sont petites. Le TOF correspondant varie de deux ordres de grandeur par rapport à ceux des catalyseurs commerciaux contenant des particules de Pt de 1 à 4 nm. Au final, les deux méthodes utilisées par Rioux et Somorjai, à savoir l'inclusion capillaire [79] et l'encapsulation [83,84], ont permis d'obtenir des nanoparticules de Pt de tailles similaires (1,7 ; 2,9 ; 3,6 et 7,1 nm) bien dispersées sur la silice SBA-15. Ces études ont montré que les valeurs des TOF sont comparables, pour l'hydrogénation de l'éthylène et l'hydrogénolyse de l'éthane, normalisés au nombre d'atomes de surface déterminé par adsorption de gaz.

L'exemple des travaux de Somorjai *et coll*. (2005, 2006 et 2008) a été abordé ici en premier dans le but de comparer les deux approches utilisées pour immobiliser les nanoparticules métalliques : l'inclusion capillaire (cf. § I.3.2.1) et l'encapsulation (cf. § I.3.2.2). Cependant, il est important de signaler que la seconde voie avait déjà été examinée quelques années auparavant par Hölderich *et coll*. En effet, dès 2002, des matériaux de type MCM-41 ($[Me]_x$-MCM-41) ont été synthétisés par incorporation de nanoparticules métalliques de Me = Pd, Ir, Rh dans le gel de synthèse correspondant dans l'objectif d'aboutir à des catalyseurs à 1% en masse de métal. Les particules de Pd étaient alors stabilisées par le sulfonate de 3-(diméthyldodécyl)-ammonium propane, celles d'iridium et de rhodium par le chlorure de tétraoctylammonium [85]. Après calcination sous air et N_2 à 540°C, les auteurs ont affirmé qu'un maximum de particules se trouvait à l'intérieur des pores de la silice MCM-41. L'activité des matériaux $[Me]_x$-MCM-41 ainsi préparés a été évaluée dans le cadre de l'hydrogénation de différents alcènes sous 10 bar de H_2 moyennant la réduction préalable du catalyseur sous flux de H_2 à 400°C. D'après les auteurs, les trois matériaux $[Pd]_x$-MCM-41, $[Ir]_x$-MCM-41 et $[Rh]_x$-MCM-41 se sont avérés être des catalyseurs actifs et sélectifs. Le plus actif d'entre eux est le solide incorporant des particules de Rh.

Blekkan *et coll*. (2005) ont opté pour une démarche inverse [86]. En effet, ils se sont arrangés pour mettre au point un protocole de synthèse de colloïdes de Pt stabilisés par l'agent

structurant des solides SBA-15, à savoir le Pluronic P123. Les nanoparticules ont été préparées par réduction de K_2PtCl_4 sous dihydrogène en solution aqueuse en présence du copolymère tri-blocs puis introduites dans le gel de la silice SBA-15. Après calcination à 500°C, les matériaux préparés selon ce protocole ont été testés dans le cadre de l'hydrogénation du toluène. En solution, les interprétations des expériences de diffusion de la lumière ont indiqué que les particules étaient de forme irrégulière avec une taille comprise entre 6 et 10 nm. Des agrégats ont également été détectés. Selon les auteurs, les particules n'ont pas subi d'importantes modifications lors de leur incorporation dans le gel de synthèse. Il est même apparu que ces nanoparticules sont assez bien dispersées dans les canaux. Cependant, il a été montré que la dispersion mesurée par chimisorption de dihydrogène et l'activité lors de l'hydrogénation du toluène (240°C, 10 bar H_2) sont inférieures à celles obtenues pour un catalyseur Pt/SBA15 de même charge en platine ($Pt_{0,1}$/SBA-15) et préparé de façon conventionnelle, par imprégnation à sec (Tableau I-1).

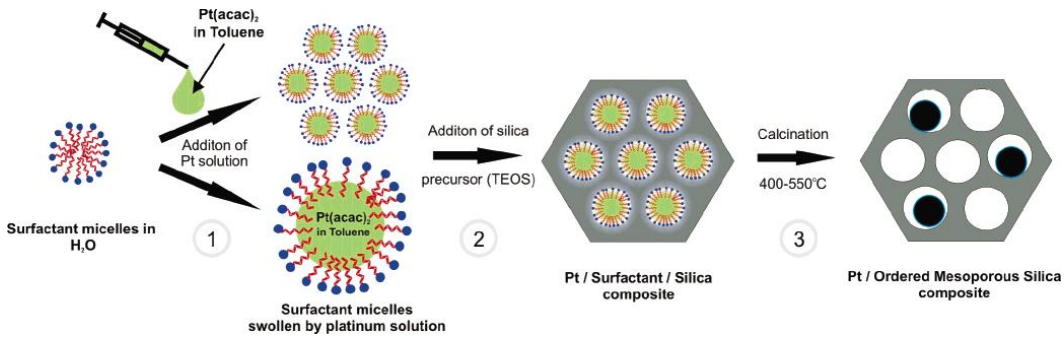
Tableau I-1 : Activité de Pt_{nano}/SBA-15 (encapsulation) et $Pt_{0.1}$/SBA-15 (imprégnation à sec) lors de l'hydrogénation du toluène [86].

Catalyseur	Chimisorption de H_2		Activité ($\mu mol.g^{-1}.s^{-1}$)	TOF (s^{-1})
	Dispersion (%)	Taille des particules (nm)		
Pt_{nano}/SBA-15	8,0	14,1	2,1	0,051
$Pt_{0,1}$/SBA-15	24,6	4,7	8,5	0,067

Conditions: toluène WHSV 12,5 h^{-1}, H_2/toluène = 40, 240°C, 10 bar H_2.

D'après les auteurs, il se pourrait que certains sites de surface de Pt soient inaccessibles à l'adsorption et donc à la réaction, probablement en raison de la présence de Pluronic résiduel. La formation d'agrégats aboutissant au blocage des pores a également été évoquée [86].

Une approche intéressante pour localiser les particules à l'intérieur des pores consiste à injecter les précurseurs en solution, dans un solvant apolaire [87]. Cette dernière devrait en principe être orientée vers le cœur hydrophobe du système micellaire à l'origine de la porosité (Fig. I-17).



Figue I-17 : Préparation de Pt/MCM-41 par injection d'une solution organique de précurseurs métalliques [87].

Cette méthode a été testée afin d'obtenir des nanoparticules de Pt(0) ou Pd(0) de l'ordre de 3 à 4 nm au sein d'une silice MCM-41. Dans cette étude, les précurseurs de platine et de palladium étaient des entités moléculaires du type $Pt(acac)_2$ ou $Pd(acac)_2$ en solution dans le toluène (Fig. I-17). A notre connaissance, cette stratégie n'a pas été mise en œuvre en partant de suspensions colloïdales basées sur des solvants organiques. Une charge massique en métal de 1% a été atteinte sans perdre l'organisation des pores, tandis que les échantillons préparés avec 2% en métal se sont avérés moins ordonnés. L'accessibilité des particules métalliques a été démontrée dans le cadre de l'hydrogénation de l'acide cinnamique. Les vitesses de réaction les plus élevées ont été observées pour Pd/MCM-41 et sont comparables à celles obtenues avec du Pd/charbon commercial.

Afin d'étudier l'influence de la méthode d'immobilisation du métal sur la dispersion de ce dernier et la sélectivité des réactions d'isomérisation, Zaera *et coll*. (2008) [88] ont synthétisé des catalyseurs de Pt (0,5 et 1% mass.) supportés sur SiO_2 en procédant par trois approches différentes : (1) la réduction « in situ » de H_2PtCl_6 en présence du support, (2) la synthèse sol-gel « in situ » d'un support en présence de particules colloïdales de Pt préalablement préparées et (3) l'imprégnation, sous ultrasons, du support par une suspension de colloïdes de Pt. Dans ces travaux, le dépôt de colloïdes a conduit à la meilleure dispersion de la phase active et ainsi à des catalyseurs efficaces dans le cas de l'isomérisation des cis- et trans-2-butène. L'utilisation de particules de forme tétraédriques a permis de mettre en évidence une importante différence au niveau de la cinétique entre les isomérisations trans → cis et cis → trans.

CONCLUSION

Après avoir rappelé à quel point il est maintenant possible de contrôler les tailles et surtout les morphologies des nanoparticules par des approches de type « bottom-up », ce chapitre a présenté un certain nombre de travaux récents relatant l'hétérogénéisation de ces dernières. En général, l'objectif de telles études est de tirer profit de l'action des agents stabilisants en solution pour obtenir des dispersions importantes sur support en vu d'applications en catalyse. L'idée n'est pas nouvelle, elle date des années 1990. L'originalité tient à l'émergence de nouveaux supports, parmi lesquels les matériaux aux mésopores structurés. Dans les différents exemples exposés, deux grandes catégories d'approches que Somorjai a dénommées, pour les matériaux mésoporeux, *inclusion capillaire* (« greffage ») et *encapsulation* (synthèse directe)

se distinguent. Dans de nombreux cas de figure, l'agent stabilisant joue un rôle clé dans la « capture » des nanoparticules par les surfaces en intervenant directement dans les liaisons. Une fois les particules déposées, l'agent protecteur est en revanche très souvent éliminé par des processus de dégradation du type calcination avec un maintien assez correct semble-t-il des propriétés initiales des nanoparticules. La synthèse du support, en présence de colloïdes métalliques préformées, peut atteindre des degrés de sophistication particulièrement élevés puisque pouvant aller jusqu'à l'enrobage des particules de métal une à une par de la silice. L'accessibilité des sites actifs implique alors de générer des pores par dégradation des agents structurant (cas des supports aux mésopores structurés), des molécules d'agent stabilisant ou par des opérations de dissolution partielle du support. Au final, il apparaît que très peu de travaux se sont penchés sur la préparation de nanoparticules directement sur support avec participation d'un agent stabilisant comme cela est mis en œuvre en solution. L'application des particules supportées a été ciblée, dans ce chapitre, à la catalyse d'hydrogénation. Le rhodium et le platine sont les métaux les plus communément utilisés pour la conversion de dérivés aromatiques en composés cyclohexaniques en phase liquide. Dans le tableau I-2, ci-après, nous avons rapporté un certain nombre de matériaux étudiés de 2007 jusqu'à présent, en indiquant, pour chaque système, le métal (nature et teneur en métal), le support, l'agent stabilisant, l'agent réducteur et le mode d'ancrage ainsi que les substrats et les conditions de réaction choisies lors des tests catalytiques. Dans la plupart des exemples, les particules sont incorporées sur le support par imprégnation, la charge en métal variant entre 0,1 et 10%. Ces nanoparticules métalliques de 1-11 nm de diamètre sont le plus souvent supportées sur des matériaux mésoporeux, comme des silices mésoporeuses de type SBA-15 et MCM-41. Dans ce cas, le catalyseur est généralement formé de particules métalliques stabilisées par un polymère dans un solvant organique qui a servi comme agent réducteur.

Tableau I-2 : Catalyse d'hydrogénation réalisée en présence de nanoparticules métalliques supportées.

Métal	Support	Colloïdes				Mode d'incorporation (Teneurs en métal)	Hydrogénation		Réf.
		Agent stabilisant	Réducteur	Solvant	Taille (nm)		Substrats	T(°C) / P	
Pt	SBA-15	PVP	EG	H_2O/MeOH ou EtOH	1,7-7,1	Encapsulation (1%)	Ethylène (φ_g)	130/0,13 bar	[84]
		OA, TTAB, PVP		EtOH	1,5	Imprégnation avec ultrasons (0,1 et 0,2%)		20/0,13 bar	[89]
Pt, Rh	SBA-15	PAMAM	$NaBH_4$	H_2O	~1	Imprégnation (0,3% Rh et 0,6% Pt)	Ethylène et Pyrrole (φ_g)	0-20/0,13 bar	[90]
Ru	SBA-15, Zéolithe HY, C	-	H_2	-	1-2 (HY) 7-8 (SBA-15)	Imprégnation avec ultrasons (8,0 et 9,8%)	Benzène (φ_l)	110/40 bar	[91]
Rh	Charbon	OA	MeOH		4,8 ± 0,4	Imprégnation (1%)	Composés aromatiques (φ_l)	RT/1-10 bar	[92]
Rh	MWCN	Tridécylamine	$NaBH_4$	H_2O/Toluène	4,9 ± 0,4	Imprégnation humide ou adsorption (1%)	Composés aromatiques (φ_l)	40/20 bar	[93]
		Acide p-aminobenzoïque		H_2O					
Rh	hmC	PVP	EtOH	EtOH/H_2O	2,8	Dépôt direct - cœur coquille (0,22%)	Composés aromatiques (φ_l)	22-80/1-5 bar	[94]
Rh, Pt	mC	PVP	EG	H_2O	11 (Rh) 4,7 (Pt)	Imprégnation (2.10^{-5}% Rh)	Cyclohexène (φ_l)	0 (Rh) et 40 (Pt) / 10 $cm^3.min^{-1}$	[95]
Rh	MMT	-	$NaBH_4$	H_2O	25,6 ± 2,5	Imprégnation du complexe puis réduction *in situ* (2,7%)	Composés aromatiques (φ_l)	60-180/62 bar	[96]
Pd	MCM-48, SBA-15, MSU-γ alumina	-	H_2	Toluène	7-10 (SBA-15) 1,8-2,7 (MCM-48) 3-5 (MSU-γ)	Imprégnation (1%)	3-hexyne (φ_l)	25/3 bar	[97]
Pt	Ti-HMS	-	H_2	H_2O	4,1	Irradiation aux microondes (0,8%)	Nitrobenzène (φ_l)	50/1 bar	[98]
Pd	MCM-41, SBA-15, MCF	PVP	EG	MeOH	2,3-2,5	Imprégnation humide (1%)	Phénylacétylène (φ_l)	40/1-5 bar	[99]
Pt	CNT/SiO_2	-	$NaBH_4$	EtOH	2,1	Imprégnation sur CNT Hydrolyse du précurseur silicique sur CNT (5% Pt et 10% CuRu)	Nitrobenzène (φ_l)	60/20 bar	[100]
CuRu					1,8		Hydrogénolyse du Glycérol (φ_l)	210/75 bar	
Pt	Gum acacia	-	H_2	H_2O	2-3	Imprégnation (0,24%)	Nitroarènes (φ_l)	RT/1 bar	[101]

φ_g : phase gazeuse ; φ_l : phase liquide ; T : Température ; P : Pression ; RT : Température ambiante ; EG : Ethylène Glycol ; OA : Oleylamine ; TTAB : Bromure de triméthyl tétradécyl ammonium ; PAMAM : dendrimère polyaminoamide ; MWCN : Nanotubes de carbone à parois multiples ; hmC : Charbon poreux creux ; mC : Charbon mésoporeux ; MMT : Montmorillonite ; CNT : Nanotubes de carbone ; MSU-γ = Michigan State University ; HMS = Hexagonal Mesoporous Silica ; MCF = Mesostructured Cellular Foam.

Références

[1] D. Astruc (Ed) (2008). Nanoparticles and Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

[2] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, Catal. Today 77 (2003) 299.

[3] Y. Lin, R. G. Finke, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 8335.

[4] J. Blum, I. Amer, K. P. C. Vollhardt, H. Schwarz, G. Hoehne, J. Org. Chem. 52 (1987) 2804.

[5] K. S. Weddle, J. D. Aiken III, R. G. Finke, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 5653.

[6] (a) L. N. Lewis, Chem. Rev. 93 (1993) 2693; (b) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12663; (c) R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, Chem. Rev. 108 (2008) 845.

[7] J. Schulz, A. Roucoux**,** H. Patin, Chem**.** Eur**.** J**.** 6 **(**2000**)** 618.

[8] J. S. Chang, J. S. Hwang, S. E. Park, Res. Chem. Intermed. 29 (2003) 921.

[9] C. L. Chen, C.Y. Mou, Nanotechnol. Catal. 1 (2004) 313.

[10] K. Sun, J. Liu, N.K. Nag, N.D. Browning, Recent Res. Dev. Mater. Sci. 4 (2003) 521.

[11] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, Appl. Catal. A: Gen. 298 (2006) 57.

[12] K. Mallick, M. S. Scurrell, Appl. Catal. A: Gen. 253 (2003) 527.

[13] M. Chen, D. W. Goodman, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1860.

[14] P. Mukherjee, C.R. Patra, R. Kumar, M. Sastry, Phys. Chem. Commun. 5 (2001) 1.

[15] J. Chen, J. Lin, Y. Kang, W. Yu, C. Kuo, B. Wan, Appl. Catal. A: Gen. 291 (2005) 162.

[16] J. C. Garcia-Martinez, R. Lezutekong, R. M. Crooks, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5097.

[17] K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, Langmuir 20 (2004) 237.

[18] T. C. Wang, M. F. Rubner, R. E. Cohen, Langmuir 18 (2002) 3370.

[19] J. Dai, M. L. Bruening, Nano Lett. 2 (2002) 497.

[20] S. Kidambi, M.L. Bruening, Chem. Mater. 17 (2005) 301.

[21] T. F. Tadros (ed) (2006), Colloid Stability: The Role of Surface Forces - Part I, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

[22] J. M. Thomas, Pure Appl. Chem. 60 (1988) 1517.

[23] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Rev. 102 (2002) 3757.

[24] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7852.

[25] F. Zaera, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1152.

[26] G. A. Somorjai, J. Y. Park, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 9212.

[27] G. A. Somorjai, H. Frei, J. Y. Park, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16589.

[28] A. R. Tao, S. Habas, P. D. Yang, Small 4 (2008) 310.

[29] Y. Li, G. A. Somorjai, Nano Lett. 10 (2010) 2289.

[30] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chem. Rev. 105 (2005) 1025.

[31] E. Ramirez, L. Eradës, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 2219.

[32] Q. Wang, A. E. Ostafin, Encycl. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2004) 475.

[33] C. Mueller, M. G. Nijkamp, D. Vogt, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 4011.

[34] L. Wang, Y. Yamauchi, Chem. Mater. 21 (2009) 3562.

[35] T. Teranishi, R. Kurita, M. J. Miyake, J. Inorg. Organomet. Polym., 10 (2000) 145.

[36] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Chem. Rev. 105 (2005) 1025.

[37] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Nano Lett. 4 (2004) 1343.

[38] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 7194.

[39] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5726.

[40] E. Antolini, J. R. C. Salgado, R. M. da Silva, E. R. Gonzalez, Mater. Chem. Phys. 101 (2007) 395.

[41] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 8340.

[42] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 8572.

[43] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, J. Catal. 234 (2005) 348.

[44] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 345 (2003) 222.

[45] J. Schulz, S. Levigne, A. Roucoux, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 266.

[46] L. De Rogatis, M. Cargnello, V. Gombac, B. Lorenzut, T. Montini, P. Fornasiero, ChemSusChem 3 (2010) 24.

[47] H. Bönnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, J. Organomet. Chem. 520 (1996) 143.

[48] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, Colloids Surf. A 211 (2002) 43.

[49] (a) X. R. Ye, Y. H. Lin, C. M. Wai, J. B. Talbot, S. H. Jin, J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2005) 964 ; (b) X. R. Ye, Y. H. Lin, C. M. Wai, Chem. Commun. (2003) 642.

[50] Q. Wang, H. Cheng, R. Liu, J. Hao, Y. Yu, F. Zhao, Green Chem. 12 (2010) 1417.

[51] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet. Appl. Catal. A: Gen. 265 (2004) 207.

[52] D. Barkhuizen, I. Mabaso, E. Viljoen, C. Welker, M. Claeys, E. van Steen, J.C.Q. Fletcher, Pure Appl. Chem. 78 (2006) 1759.

[53] R. Brayner, G. Viau, F. Bozon-Verduraz, J. Mol. Catal. A : Chem. 182-183 (2002) 227.

[54] K. Gude, R. Narayanan, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 6356.

[55] A. Mastalir, Z. Kiraly, J. Catal. 220 (2003) 372.

[56] A. Mastalir, Z. Kiraly, G. Szollosi, M. Bartok, Appl. Catal. A: Gen. 213 (2001) 133.

[57] D. M. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, M.L. Bruening, Nano Lett. 6 (2006) 2268.

[58] M. Bonini, U. Bardi, D. Berti, C. Neto, P. Baglioni, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 6178.

[59] H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. Yang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 188.

[60] G. A. Somorjai, F. Tao, J. Y. Park, Top. Catal. 47 (2008) 1.

[61] M. T. Reetz, M. Dugal, Catal. Lett. 58 (1999) 207.

[62] H. Bönnemann, U. Endruschat, B. Tesche, A. Rufínska, C. W. Lehmann, F. E. Wagner, G. Filoti, V. Pârvulescu, V. I. Pârvulescu, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 819.

[63] G. Budroni, A. Corma, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3328.

[64] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, Chem. Mater. 16 (2004) 5682.

[65] J.-N. Park, A. J. Forman, W. Tang, J. Cheng, Y.-S. Hu, H. Lin, E. W. McFarland, small 4 (2008) 1694.

[66] S. H. Joo, J. Y. Park, C. K. Tsung, Y. Yamada, P. D. Yang, G. A. Somorjai, Nat. Mater. 8 (2009) 126.

[67] Y. D. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, Science 304 (2004) 711.

[68] P. M. Arnal, M. Comotti, F. Schüth, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 8224.

[69] X. Q. Huang, C. Y. Guo, J. Q. Zuo, N. F. Zheng, G. D. Stucky, Small 5 (2009) 361.

[70] W. Stöber, A. Fink, J. Colloid Interface Sci. 26 (1968) 62.

[71] J. Ge, Q. Zhang, T. Zhang, Y. Yin, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 8924.

[72] V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, Microporous Mesoporous Mater. 125 (2009) 170.

[73] A.-H. Lu, D. Zhao (Eds) (2009). Chapitre 1. Principles of Nanocasting. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials, The Royal Society of Chemistry.

[74] D. T. On, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 299.

[75] A. Taguchi, F. Schüth, Microporous Mesoporous Mater. 77 (2005) 1.

[76] U. Junges, F. Schüth, G. Schmid, Y. Uchida, R. Schlögl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101 (1997) 1631.

[77] G. Ihlein, B. Junges, U. Junges, F. Laeri, F. Schüth, U. Vietze, Appl. Organomet. Chem. 12 (1998) 305.

[78] É. Molnár, G. Tasi, Z. Kónya, I. Kiricsi, Catal. Lett. 101 (2005) 159.

[79] R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2192.

[80] M. E. Grass, S. H. Joo, Y. Zhang, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8616.

[81] L. Li, L. X. Zhang, J. L. Shi, J. N. Yan, J. Liang, Appl. Catal. A: Gen. 283 (2005) 85.

[82] G. A. Somorjai, R. M. Rioux, Catal. Today 100 (2005) 201.

[83] H. Song, R. M. Rioux, J. D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G. A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3027.

[84] R. M. Rioux, R. Komor, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, M. Grass, K. Niesz, P. Yang, G. A. Somorjai, J. Catal. 254 (2008) 1.

[85] J. P. M. Niederer, A. B. J. Arnold, W. F. Hölderich, B. Spliethof, B. Tesche, M. Reetz, H. Bönnemann, Top. Catal. 18 (2002) 265.

[86] S. Chytil, W. R. Glomm, E. Vollebekk, H. Bergem, J. Walmsley, J. Sjöblom, E. A. Blekkan, Microporous Mesoporous Mater. 86 (2005) 198.

[87] P. Krawiec, E. Kockrick, P. Simon, G. Auffermann, S. Kaskel, Chem. Mater. 18 (2006) 2663.

[88] I. Lee, R. Morales, M. A. Albiter, F. Zaera, Proc. Natl. Acad. Sci. 105 (2008) 15241.

[89] J. N. Kuhn, C.-K. Tsung, W. Huang, G. A. Somorjai, J. Catal. 265 (2009) 209.

[90] W. Huang, J. N. Kuhn, C.-K. Tsung, Y. Zhang, S. E. Habas, P. Yang, G. A. Somorjai, Nano Lett. 8 (2008) 2027.

[91] F. Su, F. Y. Lee, L. Lv, J. Liu, X. N. Tian, X. S. Zhao, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 1926.

[92] K. H. Park, K. Jang, H. J. Kim, S. U. Son, Angew. Chem. Int. Ed. 119 (2007) 1170.

[93] B. A. Kakade, S. Sahoo, S. B. Halligudi, V. K. Pillai, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 13317.

[94] T. Harada, S. Ikeda, Y. Hau Ng, T. Sakata, H. Mori, T. Torimoto, M. Matsumura, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 2190.

[95] E. Horváth, R. Puskás, R. Rémiás, M. Mohl, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Top. Catal. 52 (2009) 1242.

[96] K. B. Sidhpuria, H. A. Patel, P.A. Parikh, P.Bahadur, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, Appl. Clay Sci. 42 (2009) 386.

[97] G. Alvez-Manoli, T. J. Pinnavaia, Z. Zhang, D. K. Lee, K. Marin-Astorga, P. Rodriguez, F. Imbert, P. Reyes, N. Marin-Astorga, Appl. Catal. A: Gen. 387 (2010) 26.

[98] S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Top. Catal. 53 (2010) 218.

[99] N. Tiengchad, O. Mekasuwandumrong, C. Na-Chiangmai, P. Weerachawanasak, J. Panpranot, Catal. Commun. 12 (2011) 910.

[100] Z. Sun, H. Zhang, Y. Zhao, C. Huang, R. Tao, Z. Liu, Z. Wu, Langmuir 27 (2011) 6244.

[101] B. Sreedhar, D. Keerthi Devi, D. Yada, Catal. Commun. 12 (2011) 1009.

CHAPITRE II

Synthèse de nanoparticules de Rh(0) sur support mésoporeux assistée par un agent stabilisant

INTRODUCTION

La réduction des sels métalliques, en solution, en présence d'un agent stabilisant permet d'obtenir des distributions de tailles de particules étroites et reproductibles à l'échelle nanométrique. Les colloïdes métalliques ainsi obtenus présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques, particulièrement utiles notamment pour des applications en catalyse biphasique [1]. Cependant, l'extension à des procédés fonctionnant en continu est souhaitable et implique par exemple, le dépôt d'une telle phase active sur des supports. Les matériaux aux mésopores structurés constituent un support de choix en raison de leur grande surface spécifique, leur porosité structurée et des possibilités de confinement des particules. A différentes reprises, les techniques d'imprégnation ou de synthèse one-pot [2-4] ont été mises en œuvre pour y insérer des particules colloïdales pré-formées (chapitre 1).

Récemment, un protocole différent a été développé par notre équipe. Par analogie avec la méthode proposée par Papp *et al*. [5] dans le cas des argiles montmorillonite et kaolinite, notre approche est basée sur la nucléation hétérogène de colloïdes de rhodium(0) (formation *in situ*) sur des supports mésoporeux aluminosiliciques de type SBA-15 (H-Al-SBA-15) traités au préalable par une solution aqueuse de NaCl (Na-Al-SBA-15). Après mise en contact avec le support, le chlorure de rhodium (III) est réduit par le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) en présence de chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Cl), utilisé comme agent stabilisant (Fig. II-1). Les solides obtenus sans optimisation se sont avérés particulièrement actifs dans le cadre de l'hydrogénation totale, en phase liquide, de différents composés aromatiques dans des conditions douces (température ambiante et pression atmosphérique de H_2) [6].

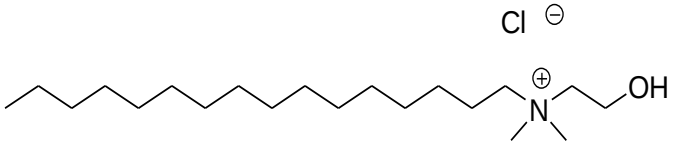


Figure II-1 : Formule de HEA16Cl.

Ce chapitre vise, notamment, à mieux comprendre le rôle de HEA16Cl et étudier les facteurs influençant la charge finale en métal, la taille et la dispersion des particules. Une attention toute particulière est également portée sur la compréhension des mécanismes de formation des particules sur un support, en présence de sels d'ammonium quaternaires ajoutés. Une caractérisation approfondie des matériaux préparés est proposée dans ce travail. Les

matériaux résultants ont été testés dans le cadre de l'hydrogénation du diphénylméthane (DPM) à pression atmosphérique de H_2.

II.1 Présentation des supports utilisés

L'étude réalisée a fait intervenir essentiellement des matériaux aux mésopores structurés de type SBA-15 purement siliciques (Si-SBA-15) ou aluminosiliciques (H-Al-SBA-15) avec, dans ce dernier cas, une variation du ratio Si/Al nominal entre 5 et 50.

II.1.1 Synthèses et caractérisations des matériaux de type SBA-15

La silice Si-SBA-15 (SiS) a été préparée selon un protocole de synthèse adapté de celui de Zhao *et al*. [7].

4 g de Pluronic P123 sont dissous à 40°C dans un mélange de 20 mL de HCl 37% et de 120 mL d'eau distillée. Le tétraéthoxysilane (TEOS) (9 mL) est alors ajouté et le gel obtenu est agité à la même température pendant 24 h. La solution est ensuite placée dans un flacon en FEP pour y subir un traitement hydrothermal de 24 h à 100°C. Après filtration du contenu, le solide obtenu est lavé abondamment par de l'eau distillée puis séché à 60°C pendant 24 h. Le matériau natif résultant est calciné sous air à 550°C pendant 6 h (vitesse de montée en température de 24°C/h) afin d'éliminer le surfactant (débit d'air de 150 mL/min).

Les silices-alumines mésoporeuses H-Al-SBA-15 (échantillons AlS(x) où x est le rapport Si/Al expérimental) ont été préparées par co-hydrolyse de l'isopropoxyde d'aluminium ($Al(OiPr)_3$) et du tétraméthoxysilane (TMOS) puis co-condensation selon la méthode décrite par Li *et al*. [8].

*Dans un bécher **A**, 4 g de pluronic P123 sont dissous dans 150 mL de HCl (pH = 1,5) sous agitation à 40°C. Parallèlement, 10 mL de HCl (pH = 1,5), 6,4 mL de TMOS et y g de $Al(OiPr)_3$ (entre 1,76 et 0,176 g pour Si/Al = 5, 10, 20 et 50) introduit(s) en plusieurs étapes pendant 1 h, sont agités à température ambiante dans un autre bécher **B** pendant 3 h. Le contenu du bécher **B** est versé goutte à goutte dans le bécher **A**. L'agitation est maintenue pendant 20 h à 40°C. Après traitement hydrothermal à 100°C (24 h), le milieu de synthèse est filtré puis le solide est lavé et séché à 60°C pendant 15 h. Le matériau récupéré est calciné à deux reprises à 550°C, sous air, pendant 6 h avec une montée en température de 24°C/h (débit d'air de 150 mL/min).*

Les quatre échantillons obtenus avec des rapports Si/Al expérimentaux compris entre 5 et 560 ont été traités par une solution aqueuse de NaCl avec pour objectif la substitution des protons de compensation par des ions Na^+. Le protocole mis en œuvre a été le suivant :

Dans un ballon, 3 g du matériau H-Al-SBA-15 (AlS(x)) calciné sont dispersés sous agitation dans 300 mL de NaCl 4 M à 80°C pendant 48 h. Après filtration et lavage, la poudre récupérée, Na-Al-SBA-15 (échantillons NaAlS(x)), est séchée à 60°C. L'insertion du sodium a été vérifiée par analyse élémentaire et/ou EDS.

Les propriétés physico-chimiques de tous les matériaux ont été regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques des matériaux Si-SBA-15, H-Al-SBA-15 et Na-Al-SBA-15 en fonction de la teneur en aluminium.

Echantillons	Si/Al[a]	Si/Al[b]	Na/Al[b] (% Na)	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)[d]	$D_{p(BJH)}$ (nm)
SiS	-	-	-	1020 ± 90[c]	1,04 ± 0,12	6,7 ± 0,2
AlS(4,5)	5	4,6	-	570	0,98	9,2 (9,2)[e]
NaAlS(6,4)		6,4	0,35 (1,62)	524	0,94	9,0 (9,1)
AlS(12)	10	12,1 ± 2,0	-	830 ± 80[c]	1,10 ± 0,08	7,6 ± 0,2
NaAlS(17)		17	0,71 (1,5)	722 ± 45[c]	1,07 ± 0,04	7,7 ± 0,3
AlS(35)	20	35,5	-	977	0,98	7,8 (7,9)
NaAlS(47)		47	0,90 (0,67)	874	1,01	7,3 (7,4)
AlS(560)	50	560	-	1033	0,81	6,7 (7,1)
NaAlS(823)		823	0,98 (0,05)	618	0,92	7,3 (7,6)

[a] Rapport Si/Al nominal, [b] Rapports Si/Al et Na/Al expérimentaux (analyses élémentaires), [c] Les valeurs des incertitudes correspondent à l'analyse de différentes préparations de matériaux, [d] Volume des pores entre 1 et 30 nm, [e] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores.

Les valeurs des ratio Si/Al expérimentaux indiquent une assez bonne maîtrise de l'incorporation de Al pour des valeurs nominales inférieures à 10. Au-delà d'assez fortes différences sont constatées, notamment pour Si/Al = 50. L'analyse des séries d'échantillons H-Al-SBA-15 et Na-Al-SBA-15 par diffraction des rayons X (Fig. II-2) indique que plus la teneur en Al est importante, moins la porosité est structurée. La valeur du paramètre de maille tend à diminuer en parallèle. La structuration hexagonale devient à peine identifiable dans le cas de l'échantillon AlS(4,5).

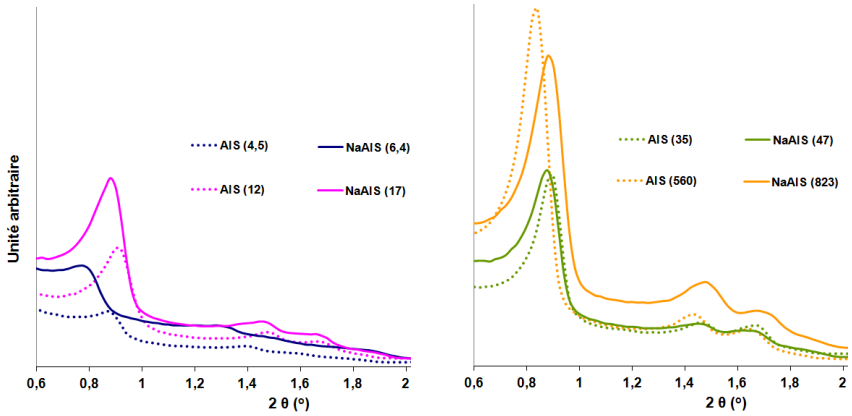


Figure II-2 : Diffractogrammes des rayons X de H-Al-SBA-15 et Na-Al-SBA-15 (avec des rapports Si/Al $_{nominaux}$ = 5, 10, 20 et 50).

A l'exception du cas de AlS(4,5), mal structuré dès le départ, le traitement par NaCl aqueux à 80°C n'entraîne pas de perte importante de structure. Au contraire, l'intensité des signaux de

NaAlS(17) est supérieure à celle de AlS(12). Les valeurs des paramètres texturaux des solides NaAlS sont plus faibles que celles de leurs parents AlS. Une expérience témoin dans laquelle AlS(12) a été mis en contact avec de l'eau à 80°C pendant 48 h a montré que les variations de paramètres texturaux sont davantage liées au traitement par H_2O à 80°C (S_{BET} = 721 m^2/g, V_{BJH} = 1,07 cm^3/g, D_p = 8,0 nm) qu'à la présence de NaCl. Notons que le traitement d'une silice SBA-15 dans les mêmes conditions se traduit par une division par deux de S_{BET} (de 980 à 481 m^2/g) avec augmentation de V_{BJH} (de 1,02 à 1,09 cm^3/g) et D_p (de 6,8 à 7,9 nm). La résistance des échantillons aluminosiliciques est accrue *a priori* à cause de l'aluminium[6]. En parallèle, il a été constaté que le traitement par NaCl contribue à une désalumination des silices alumines H-Al-SBA-15 laquelle semble d'autant plus importante que Si/Al est élevé.

L'étude de la sorption de N_2 par les matériaux aluminosiliciques traités par NaCl permet de conclure que des isothermes de type IV avec hystérésis de type H1 [9] sont obtenues au moins pour les échantillons NaAlS(823), NaAlS(47) et NaAlS(17). La forte détérioration du plateau des isothermes de l'échantillon NaAlS(6,4) pour les valeurs de P/P_0 > 0,8 laisse à penser que la porosité de ce matériau est plus complexe.

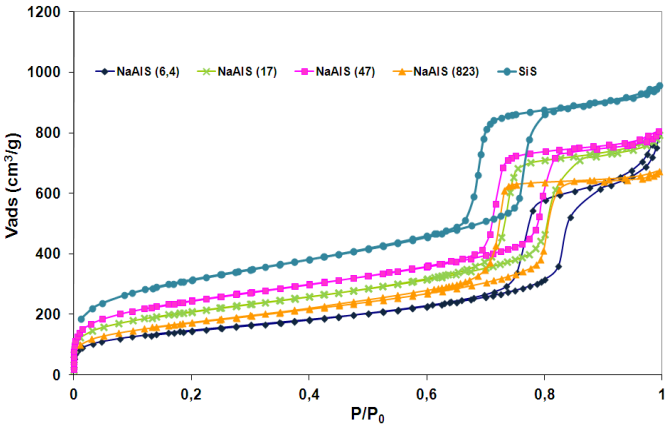


Figure II-3 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sur les matériaux Si-SBA-15 (● SiS) et Na-Al-SBA-15 avec $Si/Al_{nominaux}$ = 5, 10, 20 et 50 (♦ NaAlS(6,4) ; × NaAlS(17) ; ■ NaAlS(47) ; ▲ NaAlS(823)).

Afin d'évaluer l'efficacité de l'échange, le rapport Na/Al a été déterminé dans les solides Na-Al-SBA-15. Le taux de Na (% massique) varie dans le même sens que celui de Al pour atteindre un plateau autour de 1,5-1,6% (cas des échantillons NaAlS(6,4) et NaAlS(17)). La teneur en sodium mesurée est fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le matériau (Tableau II-1) au moins pour Si/Al nominal > 10. Cet effet n'est pas lié aux conditions de l'échange car, dans tous les cas, les ions sodium sont ajoutés en excès comparativement aux ions H^+ du support potentiellement échangeables. Dans les conditions choisies, la valeur maximum est de ~3% (sans échange). Plus les quantités d'Al introduites sont faibles, plus le rapport Na/Al (la valeur attendue, en cas d'échange est 1) augmente : de 0,35 ($Si/Al_{nom.}$ = 5) à

[6] L'écart d'une centaine de m^2/g entre les valeurs de S_{BET} de AlS(12) et NaAlS(17) (Tableau II-1 et A-II-1) est lié au fait que l'on considère la moyenne des paramètres de plusieurs préparations d'échantillons. Les écarts peuvent être plus faibles dans certains cas comme l'indiquent les incertitudes calculées pour chacun des types de matériaux.

0,98 ($Si/Al_{nom.}$ = 50). Le faible échange (Na/Al = 0,35) dans le cas de AlS(4,5) pourrait être dû à l'insertion majoritaire de Al dans des sites octaédriques (Al_2O_3 à la surface). En effet, dans un tel cas, la présence de Al ne générerait pas systématiquement des ions H^+ compensateurs.

Dans le cas de AlS(12), la répétition de l'échange dans les mêmes conditions n'a pas permis d'améliorer significativement l'insertion de Na (1,8 % au lieu de 1,5%). Il a également été remarqué que le support perdait de l'aluminium lors du second échange. La valeur de S_{BET} a diminué de 710 (1er échange) à 665 m^2/g (2ème échange). Dans la suite de cette étude, les matériaux H-Al-SBA-15 n'ont subi qu'un seul traitement de ce type.

II.1.2 Autres caractéristiques de surface

II.1.2.1 Adsorption de H_2O

L'aptitude du solide SiS et des deux supports aluminosiliciques AlS(12) et NaAlS(17) à adsorber l'eau a été évaluée par spectroscopie IRTF (**Annexe B, Techniques de caractérisation**). Les matériaux ont été examinés sous forme de pastilles[7] juste après calcination à 550°C (cas de SiS et AlS(12)) ou après séchage à 60°C (cas de NaAlS(17)) puis après exposition à une atmosphère saturée en H_2O pendant 110 jours (Echantillons hydratés). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la bande vers 1640 cm^{-1} correspondant à la vibration δ_{OH} de H_2O physisorbée (Fig. II-4, a) et à son devenir après traitement thermique de l'échantillon (Fig. II-4, b). Les figures II-4 a et b représentent l'aire de la bande obtenue après soustraction du spectre de référence (200°C sous vide).

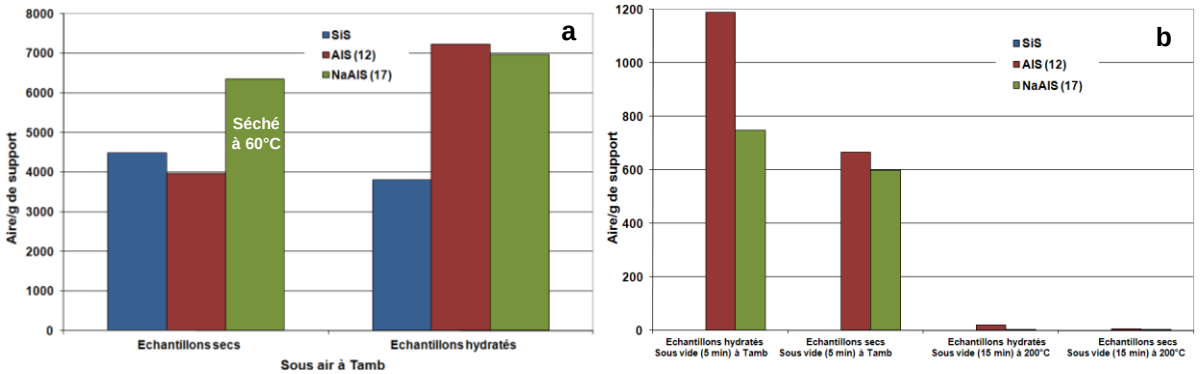


Figure II-4 : Evolution de l'aire des bandes associées à la vibration de déformation (δ_{OH}) de l'eau des trois échantillons secs et hydratés : a) sous air à température ambiante, b) 5 min sous vide à température ambiante et 15 min sous vide à 200°C.

[7] Disques de 10 mg de poudre, de 16 mm de diamètre et de 0,1 mm d'épaisseur obtenus sous 490 bar.

De cette étude, il ressort que les matériaux aluminosiliciques sont ceux qui captent le plus d'eau en atmosphère saturée (quasiment deux fois plus que SiS). Cette eau physisorbée est éliminée sous vide dès la température ambiante pour SiS (Fig. II-4, b). Dans le cas des solides aluminosiliciques, les molécules d'eau physisorbée sont plus difficiles à éliminer ; une partie est encore présente après 15 min de traitement sous vide à 200°C.

II.1.2.2 Point de charge nulle (PCN)

Les valeurs du point de charge nulle sont des paramètres importants à considérer lors des préparations de particules impliquant une imprégnation préalable des supports par des solutions de sels métalliques. D'après les données de la littérature, le PCN de la silice SBA-15 serait compris entre 4 et 4,2 [10,11,12]. Moins d'informations concernent les silices-alumines aux mésopores structurés d'autant plus que celles-ci peuvent être synthétisées de multiples façons. Nous avons décidé, dans notre cas, d'estimer la valeur du PCN de deux échantillons : AlS(12) et NaAlS(17). Le protocole employé pour cette détermination est adapté des travaux de Brinker *et coll.* [13] et Che *et coll.* [14,15].

> *Dans un ballon tricol, 60 mL d'une solution de KNO_3 0,1 M sont ajoutés à 0,2 g de support. Cette suspension est mise sous agitation vigoureuse. L'électrode de pH est mise en place et ensuite le tout est placé à l'abri de l'air en faisant passer un flux d'azote (préalablement saturé en eau) au dessus de la solution. La solution est dégazée pendant 5 à 10 min (jusqu'à ce que le pH ne dérive plus). Au bout de ces quelques minutes, on note la valeur du pH (pH_0) et 0,8 mL d'une solution de NaOH 0,1 M sont ajoutés. On attend encore quelques minutes et on note à nouveau la valeur du pH (pH_1, Tableau A-II-2). Ce pH doit être proche de 9. S'il ne l'est pas, on rajoute 0,1 à 0,2 mL de NaOH et on attend environ 5 min avant de poursuivre l'expérience. A l'aide d'une burette de 10 mL, la suspension est titrée par une solution d'acide nitrique 0,05 M.*

Le détail des mesures est donné en annexe de ce chapitre. Le point de charge nulle des deux supports utilisés a été déterminé à partir du tracé de la charge de surface Q (mol/m^2) en fonction du pH (Fig. II-5).

A partir de cette courbe, il a été établi que les valeurs de PCN (Q = 0) pour AlS(12) et NaAlS(17) valent respectivement 4,00 et 4,45.

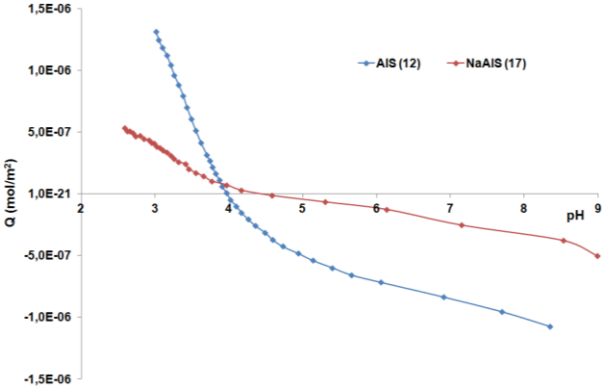


Figure II-5 : Courbes de variation de la charge de surface Q en fonction du pH.

II.2 Synthèse de particules supportées sur SBA-15 assistée par HEA16Cl

II.2.1 Optimisation des paramètres de synthèse des matériaux Rh^0/Al-SBA-15 et Rh^0/Na-Al-SBA-15

Les premières tentatives de synthèse de colloïdes de Rh(0) stabilisés par HEA16Cl sur supports mésoporeux ont été réalisées au Laboratoire à la fin des travaux de thèse de M. Boutros *et al.* [16]. Le protocole alors utilisé comprenait (i) une mise en contact du matériau mésoporeux avec HEA16Cl pendant 24 h, (ii) un ajout de chlorure de Rh(III) puis, après 2 h, (iii) l'introduction de borohydrure de sodium faisant office d'agent réducteur selon le protocole opératoire suivant :

Protocole pour l'échantillon de référence (**E**) [16] :

L'agent stabilisant HEA16Cl (0,0315 g ; 9.10^{-5} mol) est dissous dans 8,5 mL d'eau distillée puis additionné à 0,5 g de Na-Al-SBA-15 (NaAlS). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Parallèlement, 0,012 g de $RhCl_3.2,3H_2O$ ($4,8.10^{-5}$ mol) sont dissous dans 2 mL d'eau distillée puis ajoutés à la première solution. Le mélange résultant est laissé sous agitation pendant 2 h. Ensuite, 0,005 g de $NaBH_4$ ($1,3.10^{-5}$ mol) dissous dans 2 mL d'eau sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 2 h. La couleur du milieu réactionnel vire du jaune au noir dès que $NaBH_4$ est mis en contact avec Rh(III). Le solide est finalement récupéré par filtration, lavé avec 50 mL d'eau distillée puis séché à 60°C pendant 24 h.

Les quantités respectives de support (Na-Al-SBA-15 avec Si/Al = 10), de sel de Rh(III), de HEA16Cl et de $NaBH_4$ avaient été choisies de façon à ce que la quantité de tensioactif soit inférieure à la capacité théorique d'échange de cations de Na-Al-SBA-15 tout en conservant les ratio HEA16Cl/Rh(III) et $NaBH_4$/Rh(III) optimisés pour les préparations de nanoparticules en solution [17] : HEA16Cl/Rh(III) = 1,9 et $NaBH_4$/Rh(III) = 2,7. Nous nous proposons ici d'étudier l'impact de différents paramètres de synthèse sur la quantité de Rh incorporée (1% en masse) et surtout sur la qualité de la dispersion des particules supportées dans les différents grains du support.

Dix huit échantillons ont été préparés en modifiant à tour de rôle (cf. tableau II-2) :

- le support aluminosilicique (traité ou non par NaCl aqueux ; $6,4 \leq Si/Al \leq 823$)
- la quantité d'eau
- les quantités de $NaBH_4$, HEA16Cl, Rh(III)
- l'ordre d'ajout des réactifs.

Les matériaux résultants ont été comparés à celui de référence (échantillon **E**, thèse M. Boutros).

En moyenne, une dizaine d'observations ont été effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) et des statistiques ont pu être établies. Les clichés ont été répartis en trois catégories :

- ceux dont les grains du support apparaissent uniformément remplis (« remplis »)
- ceux comportant de nombreux agrégats (« agrégats »)
- ceux présentant de nombreux grains vides ou bien de mauvaises dispersions (« autres »).

Ces différentes données ainsi que la teneur en Rh de chacun des échantillons sont représentées dans la figure II-6.

II.2.1.1 Paramètres influençant la charge effective en Rh et l'homogénéité de la répartition des nanoparticules.

A l'exception des échantillons **P** et **Q**, la charge en Rh attendue était de l'ordre de 1% en masse. Dans les faits, sept échantillons présentent des teneurs comprises entre 0,7 et 0,8% (**R**, **O**, **F**, **G**, **M**, **H**, **N**, **E**). L'échantillon préparé en l'absence de HEA16Cl et à partir de Na-Al-SBA-15 (**I**) contient 0,96% de Rh. L'agent stabilisant semble donc limiter l'interaction de la surface avec Rh(III) dans les autres cas. Un certain nombre de matériaux ont des teneurs en Rh plus faibles. C'est le cas notamment de ceux préparés à partir de H-Al-SBA-15 avec différentes quantités de H_2O (**A**, **B**, **C**, **D**) ou de ceux obtenus en présence de quantités moins importantes de Rh (**P** et **Q**). Les charges en Rh des matériaux **P** et **Q** sont logiquement plus faibles. Comme dans le cas de **E**, elles sont légèrement inférieures aux valeurs attendues (0,49% au lieu de 0,5% pour l'échantillon **P** ; 0,60% au lieu de 0,75% pour **Q** ; 0,83% au lieu de 1% pour **E**).

L'analyse des données de la MET indique que, dans la plupart des cas, la proportion des clichés dans lesquels le maximum de grains du support paraissent renfermer des nanoparticules ou des petits amas de Rh est autour de 30-40% (échantillons **B**, **E**, **G**, **K**, **L**, **A**, **R**, **Q** où **E** et **Q** ressortent par leurs plus faibles proportions d'agrégats). Les échantillons **H**, **J** et **O** se distinguent par un meilleur taux de remplissage des grains du support (respectivement 47, 57 et 100% des clichés), et dans l'ensemble une proportion assez faible d'agrégats observés en dehors des pores (respectivement 12, 21 et 0% des clichés).

Tableau II-2 : Paramètres de synthèse étudiés.

Echantillons	Support	Quantité totale H_2O (mL)	Ordre d'introduction	[HEA16Cl] (mmol/L)	HEA16Cl/Rh	BH_4/Rh	Effet étudié
A	AlS(12)	12,5	Usuel	7,2	1,9	2,7	Effet du sodium
B		25		3,6			Effet de la dilution et du sodium
C		50		1,8			
D		75		1,2			
E	**NaAlS(17)**	**12,5**		**7,2**			**Synthèse référence**
F		25		3,6			Effet de la dilution
G		12,5		7,2		1,5	Effet de la quantité de BH_4^-
H				7,2		6	
I				0	0	2,7	Effet de la quantité de tensioactif (HEA16Cl)
J				3,6	0,95		
K				28,8	7,6		
L				43	11,4		
M	NaAlS(6,4)			7,2	1,9		Effet de la teneur en Al
N	NaAlS(47)						
O	NaAlS(823)						
P	NaAlS(17)				3,8	5,4	Effet de la quantité de Rh
Q					2,5	3,6	
R			Inverse		1,9	2,7	Effet de l'ordre d'addition

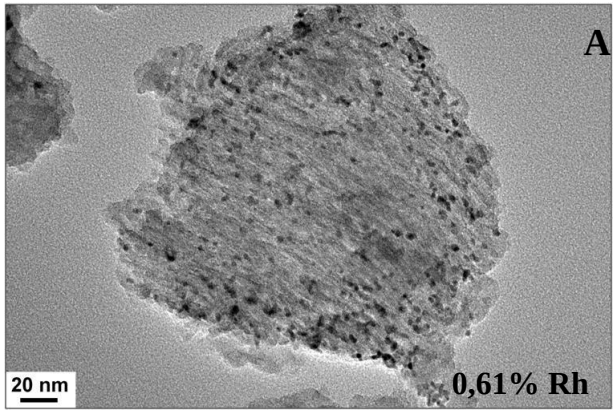
H étant le plus intéressant du point de vue teneur en Rh (0,80% contre 0,63 et 0,73%, respectivement pour **J** et **O**). Notons que les matériaux renfermant le plus d'agrégats du Rh(0) de taille conséquente sont les échantillons **B**, **F**, **M**, **N**, **A**, **R** et **I**.

Cinq échantillons ressortent du croisement des critères d'efficacité de l'incorporation du Rh et de sa répartition dans un maximum de grains du support : **H**, **G**, **E**, **J** et **Q** (1% théorique). Une analyse plus poussée de la dimension des particules au travers des histogrammes (Fig. II-6) a permis de mettre en avant l'échantillon **E** en raison du caractère étroit de sa distribution en taille et de l'assez faible dimension moyenne des particules. Comme attendu, la taille des particules est d'autant plus faible que la quantité de $NaBH_4$ est élevée (**H** > **E** > **G**).

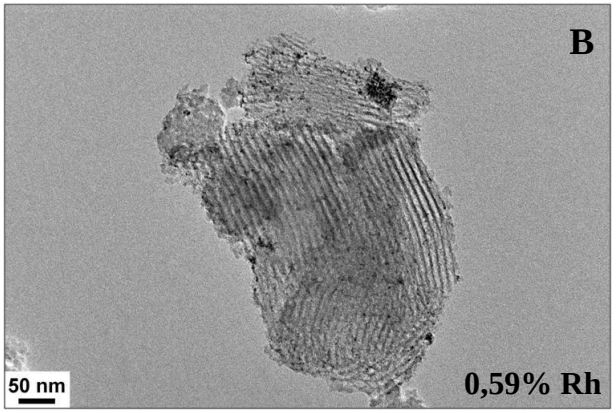
Au final, il apparaît qu'il est préférable de travailler à partir de Na-Al-SBA-15[8] et à faible dilution de HEA16Cl afin d'optimiser l'incorporation du Rh et sa bonne répartition dans les grains du support (cf. **E** / **A**, **B**, **C** et **D**). Un ajustement des quantités de HEA16Cl est nécessaire (HEA16Cl/Rh ≈ 1-2) pour aboutir à une bonne distribution et une quantité de Rh déposée convenable (cf. **E** / **I**, **J**, **K** et **L**). Les variations de la charge en Rh restent cependant assez faibles (0,63% pour **J** et 0,66% pour **K**). L'ordre d'introduction usuel de HEA16Cl, Rh(III) et $NaBH_4$ défavorise la formation d'agrégats et améliore la capture de Rh(III) (cf. **R** / **E**).

Très clairement, l'augmentation de la quantité de $NaBH_4$ favorise une répartition assez homogène des nanoparticules de Rh dans les grains et d'assez bons rendements d'incorporation du métal. L'influence de la quantité de Al sur le support est variable. D'autres paramètres semblent intervenir. L'abaissement de la teneur en métal n'a pas permis de réduire significativement le taux d'agrégats ; de très nombreuses particules sont encore localisées à la périphérie des grains dans le cas des échantillons **P** et **Q**.

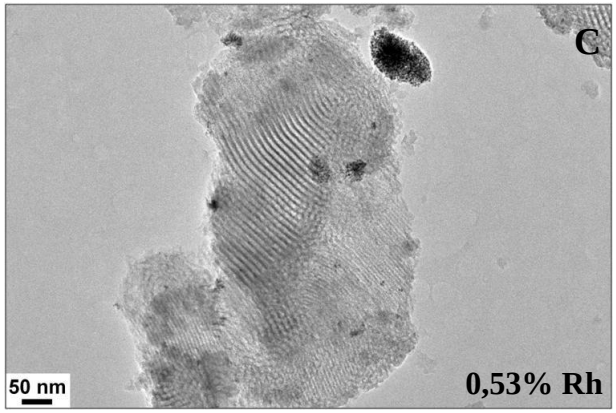
[8] Une silice alumine traitée au préalable dans de l'eau à reflux (sans NaCl) pendant 48 h conduit à des nanoparticules de Rh moins bien dispersées.



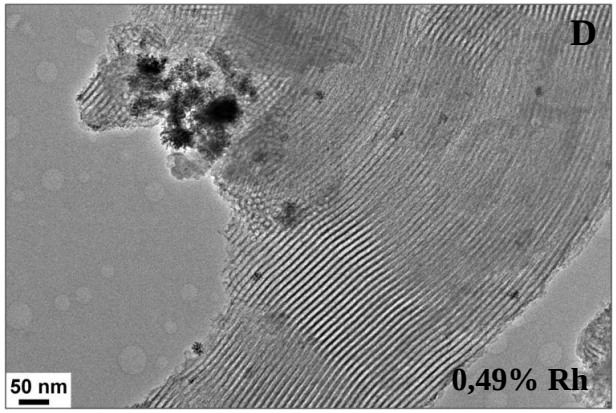
14 Clichés (42% remplis ; 25% autres ; 33% agrégats)



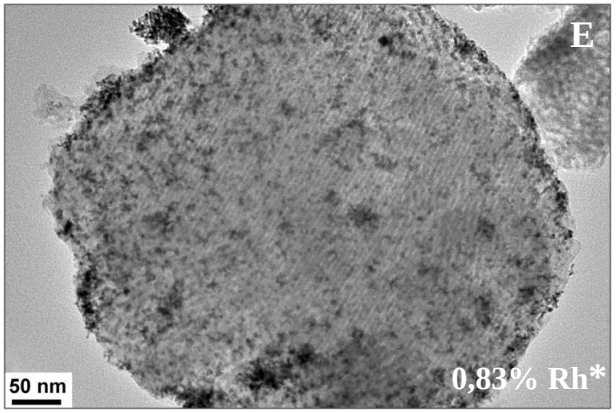
6 Clichés (33% remplis ; 67% agrégats)



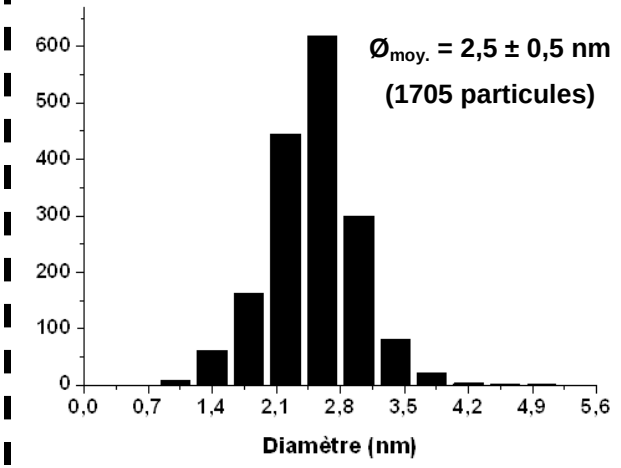
5 Clichés (100% agrégats)

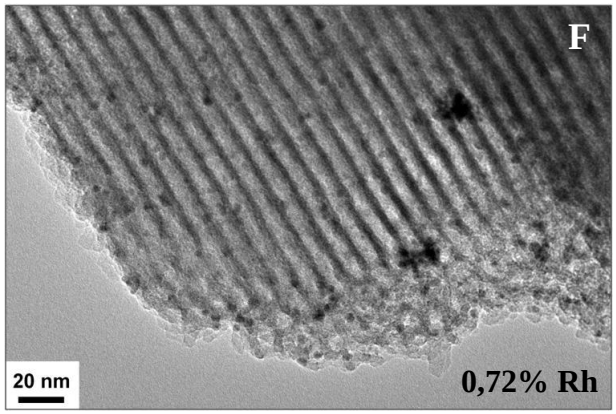


5 Clichés (100% agrégats)

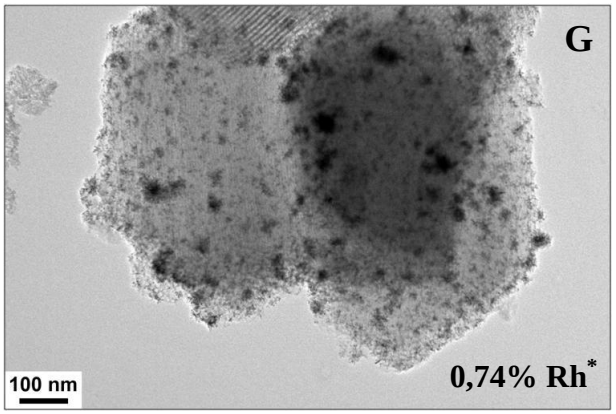


22 Clichés (36% remplis ; 41% autres ; 14% agrégats)

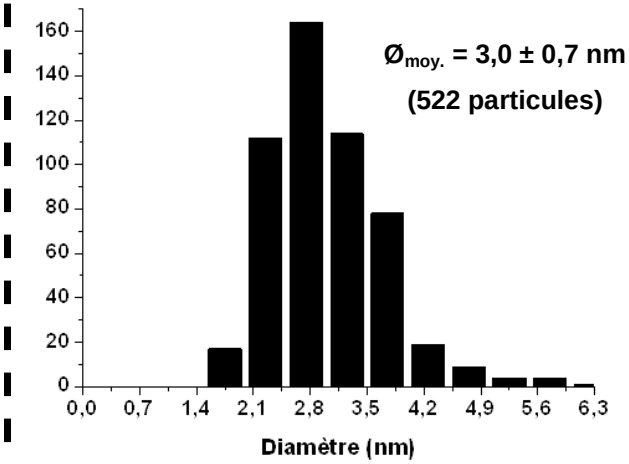


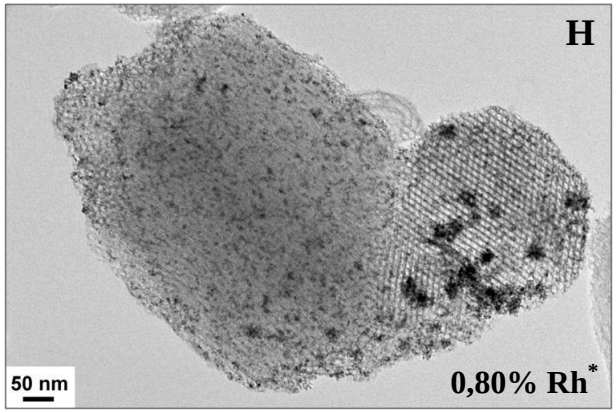


11 Clichés (27% remplis ; 18% autres ; 55% agrégats)

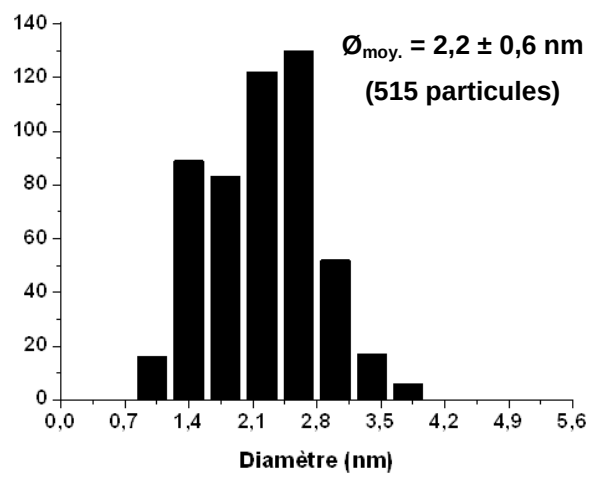


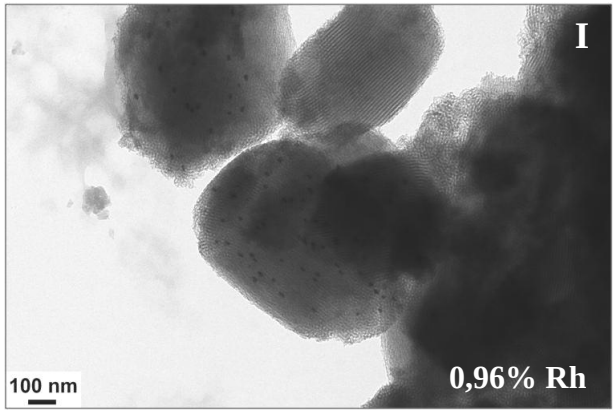
14 Clichés (35% remplis ; 39% autres ; 22% agrégats)



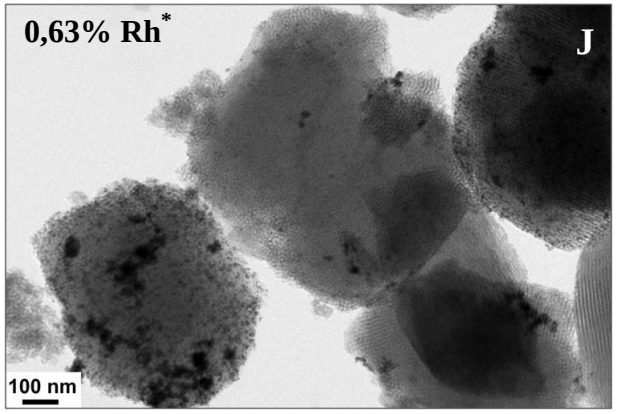


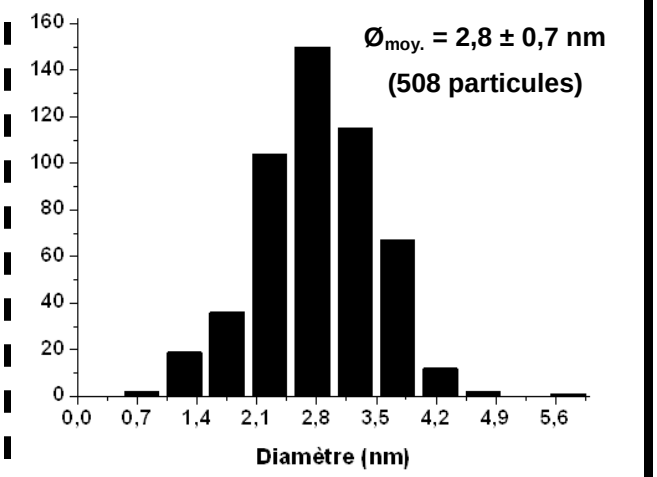
23 Clichés (47% remplis ; 24% autres ; 12% agrégats)



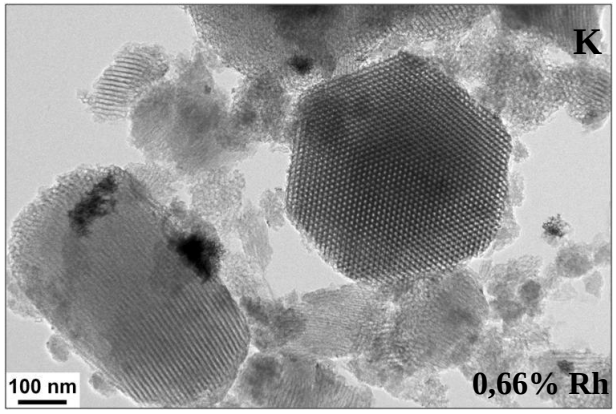


17 Clichés (29% remplis ; 29% autres ; 42% agrégats)

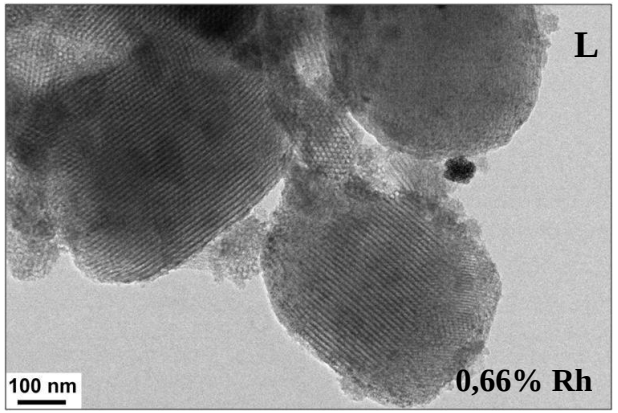




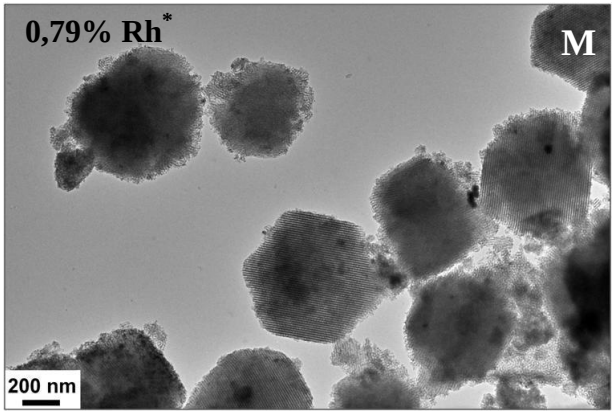
14 Clichés (57% remplis ; 21% autres ; 21% agrégats)
%N < 0,1 (AE) Na/Al = 0,61



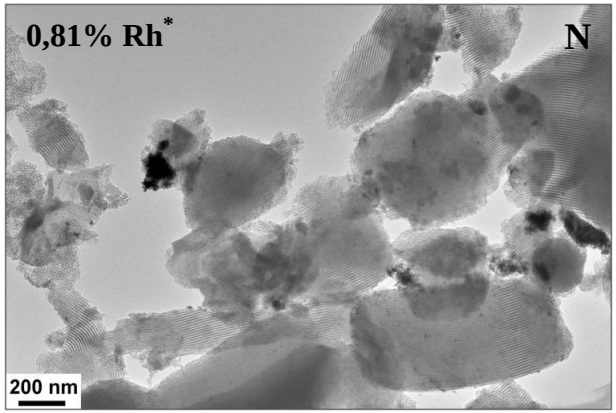
14 Clichés (36% remplis ; 29% autres ; 35% agrégats)
%N = 0,54 (AE) Na/Al = 0,08



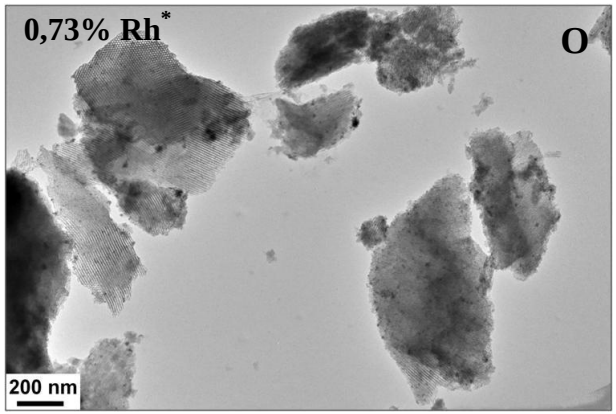
18 Clichés (39% remplis ; 17% autres ; 28% agrégats)



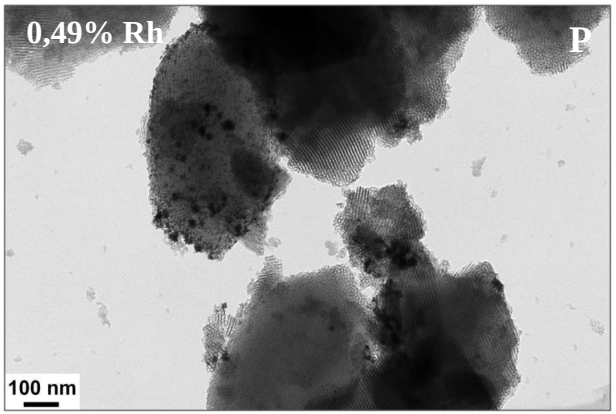
12 Clichés (25% remplis ; 25% autres ; 42% agrégats)



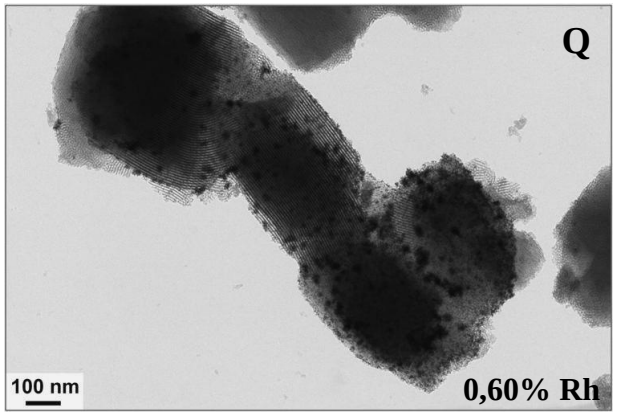
17 Clichés (12% remplis ; 29% autres ; 47% agrégats)



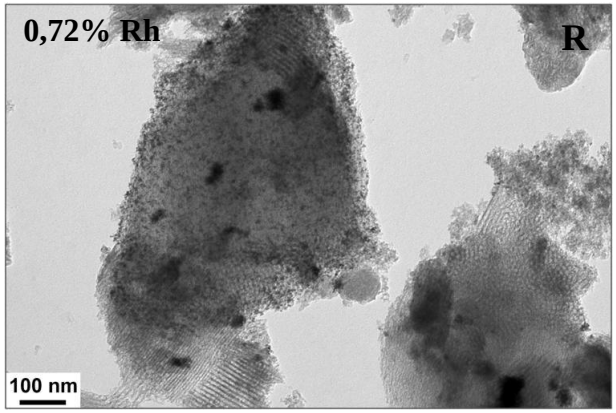
14 Clichés (100% remplis)



10 Clichés (20% remplis ; 60% autres ; 20% agrégats)



10 Clichés (40% remplis ; 40% autres ; 20% agrégats)



14 Clichés (43% remplis ; 21% autres ; 36% agrégats)

* Pourcentage déterminé par analyse élémentaire (ICP-AES) après minéralisation en milieu acide

Figure II-6 : Clichés de MET représentatifs des différents échantillons étudiés incluant les statistiques et les teneurs en Rh.

II.2.1.2 Devenir de l'agent stabilisant

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un certain nombre des échantillons précédents (**E**, **I**, **J**, **K**, **M**, **N**, **O**). Les courbes de perte en masse normalisées à 100% à 900°C et leurs dérivées sont représentées dans les figures II-7 et II-8.

Il est important de noter qu'entre 200 et 800°C, l'échantillon **I** préparé en l'absence de HEA16Cl perd environ 5% en masse. Aussi, pour le matériau de référence (**E**), la contribution de HEA16Cl a été estimée à environ 6-7% de la masse globale sèche ce qui est en bon accord avec un dépôt total de l'agent stabilisant[9].

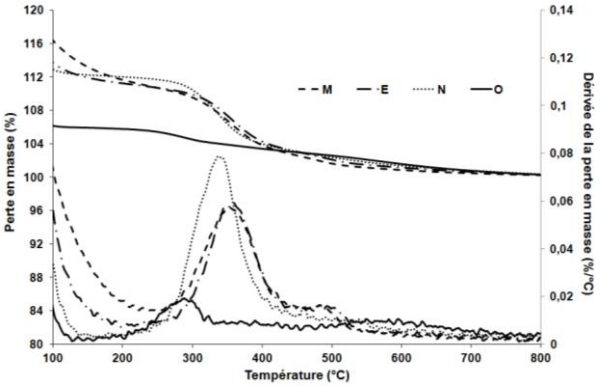


Figure II-7 : Analyses thermogravimétriques des échantillons **E**, **M**, **N**, **O**. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

A l'exception de l'échantillon **O**, les matériaux à base de rhodium considérés ici ont été préparés en utilisant une quantité de HEA déficitaire par rapport à Al et Na. Pour **E** et **N**, la comparaison des ratio HEA/Al et ΔNa/Al ($(Na/Al)_{initial}$ - $(Na/Al)_{final}$) montre une assez bonne corrélation entre les quantités entrantes de HEA16 (respectivement 0,20 et 0,54) et sortantes de Na (respectivement 0,27 et 0,68).

Dans les deux autres cas, les quantités de HEA16 fixées sont bien plus importantes que celles des ions Na libérés. Conformément aux courbes ATG de la figure II-6a, les plus importantes variations des propriétés texturales ont été mises en évidence pour les échantillons renfermant les plus grandes quantités de $HEA16^+$ (i.e. **M**, **E** et **N**).

Tableau II-3 : Propriétés physico-chimiques des solides préparés à partir de supports de rapports Si/Al différents.

Echantillons	Si/Al[a]	Na/Al[a]	HEA16/Al[b]	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	$D_{p(BJH)}$ (nm)	% mass. Rh[d]
NaAlS(6,4)	6,4	0,35	-	525	0,90	9,0	-
M	7,4	0,33	0,11 (0,08)[c]	340	0,70	9,0	0,79
NaAlS(17)	17	0,71	-	760	1,05	7,8	-
E	19,2	0,44	0,20 (0,21)	595	0,95	7,5	0,83
NaAlS(47)	47	0,9	-	875	1,00	7,3	-
N	38	0,22	0,54 (0,56)	670	0,90	7,3	0,81
NaAlS(823)	823	0,98	-	620	0,90	7,3	-
O	683	< 0,23	2,52 (8,11)	555	0,90	7,3	0,73

[a] Rapports réels déterminés à partir des analyses élémentaires, cf. Tableau II-1 ; [b] Ratio réel déterminé à partir des analyses thermogravimétriques pour %HEA16Cl et des analyses élémentaires pour %Al ; [c] Ratio théoriques attendus en cas d'adsorption totale de HEA16Cl avec ou sans échange avec Na ; [d] % Rh déterminés par analyses élémentaires.

[9] En cas de dépôt total, la perte en masse associée à HEA16Cl devrait être de l'ordre de 6% (HEA^+ et Cl^-).

L'examen des thermogrammes des matériaux **J**, **E** et **K** (Fig. II-8) montre des variations des quantités de HEA16Cl adsorbé proportionnelles aux quantités mises en contact avec le support NaAlS(17). La quantité d'azote estimée par analyse élémentaire pour l'échantillon **J** (< 0,1%) est en bon accord avec une adsorption totale des molécules d'agent stabilisant (0,06).

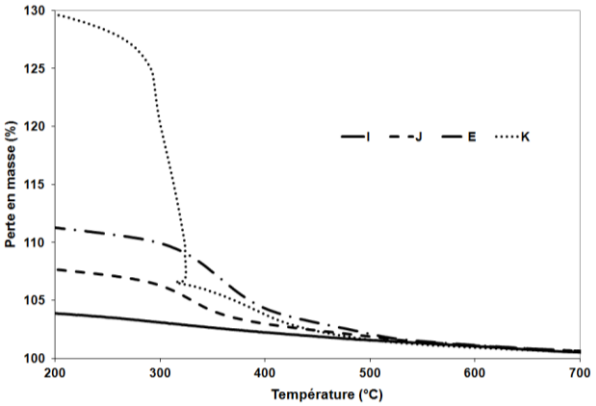


Figure II-8 : Analyses thermogravimétriques des échantillons **E**, **I**, **J**, **K**. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

II.2.2 Etude détaillée de l'échantillon de référence E

II.2.2.1 Suivi de la préparation des nanoparticules par ATG, EDS et sorption de N_2

Les données de sorption de N_2 et thermogravimétriques obtenues pour l'échantillon **E** (Rh^0/HEA16Cl_NaAlS(17)), le plus correct d'un point de vue dispersion, ont été comparées avec celles du support seul ou isolé après imprégnation par HEA16Cl aqueux. D'après le tableau II-4, la formation *in situ* des particules affecte plus fortement les paramètres texturaux que l'étape d'échange ionique H^+/Na^+ réalisée au préalable.

Tableau II-4 : Evolution des propriétés texturales à travers les différentes étapes de la préparation des particules.

Matériaux	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{p(BJH)}$ (nm)**
AlS(12)	830	1,10	7,7 (8,0)[a]
NaAlS(17)	760	1,05	7,8 (8,0)
Rh^0/HEA16Cl_NaAlS(17) (**E**)	595	0,95	7,5 (7,7)

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores.

Après introduction de HEA16Cl et réduction de Rh^{3+}, la surface spécifique a diminué d'environ 20%. Les valeurs de V_p et D_p ont diminué mais dans des proportions moindres. Sont comparées dans la figure II-9, le support seul (NaAlS(17)) ou après adsorption de HEA16Cl (HEA16Cl_NaAlS(17)) ainsi que l'échantillon Rh^0/HEA16Cl_NaAlS(17).

Outre une perte d'eau physisorbé à 57°C (non montrée ici), les échantillons HEA16Cl_Na/Al(17) et Rh^0/HEA16Cl_NaAlS(17) sont caractérisés par deux pertes en masse centrées vers 360°C (cas de HEA16Cl_Na/Al(17) et Rh^0/HEA16Cl_NaAlS(17)) et 497°C (cas de Rh^0/HEA16Cl_NaAlS(17)) ou 525°C (cas de HEA16Cl_Na/Al(17)).

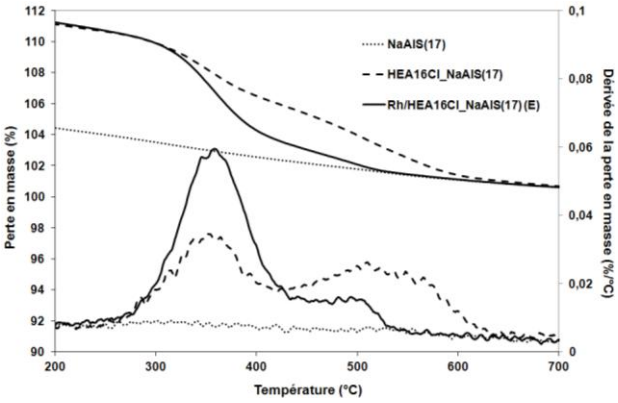


Figure II-9 : ATG du solide Rh^0/HEA16Cl_Na/Al(17) (Echantillon **E**) aux différents stades de sa préparation. (Normalisation à 100% de la perte en masse à 900°C). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Il est important de souligner que les quantités de HEA16Cl dans les deux échantillons supposés en contenir sont rigoureusement identiques (Exacte superposition des extrémités des courbes de perte en masse à 200 et 650°C). Seuls les profils ont changé : l'élimination de HEA16Cl apparaît plus aisée lorsque le Rh est présent. L'intégration de ces signaux a permis une estimation de la quantité de HEA16Cl résiduelle dans le solide final. Cela correspond *a priori* à toutes les molécules de tensioactif mises en contact avec le support avant l'incorporation du rhodium[10].

Afin de mieux cerner l'importance de l'échange d'ions H^+/Na^+ sur l'incorporation du rhodium dans Na-Al-SBA-15, nous avons procédé à des analyses de spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS) du matériau **E** et de son support. En l'absence d'étalonnage, l'étude a porté sur la comparaison des aires de pics correspondant à Rh, Na, Al et Si après déconvolution. Une distinction a été faite entre les grains du support riches en Rh et les autres (Tableau II-5 et A-II-3).

Tableau II-5 : Analyse EDS de l'échantillon **E** et de son support NaAlS(17)*.

Matériaux		**Ratio des surfaces des pics**			
		Si/Al	**Na/Al**	**Rh/Al**	**Rh/Na**
NaAlS (17)		13,6 ± 0,5	0,36 ± 0,05	-	-
Echantillon E	**Grains « remplis »**	15,7 ± 0,6	0,03 ± 0,04	0,25	12,42
	« Grains vides »	12,8 ± 0,5	0,02 ± 0,02	0,02	0,98

* Le détail des mesures figure en annexe.

[10] La perte en masse de 5,8% correspond à 0,17 mmol de HEA16Cl ou 0,19 mmol de HEA16 adsorbé par gramme de support déshydraté. La quantité correspondant à une adsorption totale est de 0,20 mmol/g HEA16Cl ou 0,22 mmol/g HEA16.

S'agissant du support seul, les rapports Si/Al et Na/Al sont assez homogènes d'un grain à l'autre. En revanche, dans le cas de **E**, la répartition du rhodium l'est moins puisqu'elle varie de Rh/Al = 0,25 à Rh/Al = 0,02. La quantité de Na, a bien diminué et ceci quel que soit les grains considérés.

II.2.2.2 Post-traitements pour améliorer la dispersion

Bien que les conditions de préparation de l'échantillon **E** figurent parmi les meilleures, nous avons pu constater qu'un certain nombre de particules de rhodium(0) restent présentes essentiellement en périphérie des grains (Fig. II-6, **E**). Nous avons également remarqué que certains grains du support en sont quasiment dépourvus. Nous avons donc entrepris une étude comparative des effets de post-traitements sur deux parties du même échantillon **E** :

- la première a été traitée sous ultrasons (40 KHz, 350 W) pendant 9 h afin d'incorporer le rhodium situé à l'extérieur du support (Echantillon **E/US**)[11]
- la seconde a été extraite à l'éthanol absolu pendant 24 h à l'aide d'un soxhlet afin d'éliminer éventuellement le rhodium non incorporé (Echantillon **E/Ext**).

Les solides **E/US** et **E/Ext** ont été analysés par sorption de N_2, fluorescence X (Tableau II-6), ATG (Fig. II-10) et MET (Fig. II-11).

Tableau II-6 : Propriétés physico-chimiques du matériau **E** obtenu après traitement aux ultrasons ou extraction 24 h à l'éthanol absolu.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	$D_{p(BJH)}$ (nm)	% mass. Rh
E	595	0,95	7,5 (7,7)[a]	0,83
E/US	600	0,99	8,1 (8,3)	0,80
E/Ext	585	0,96	7,7 (8,0)	**0,69**

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores.

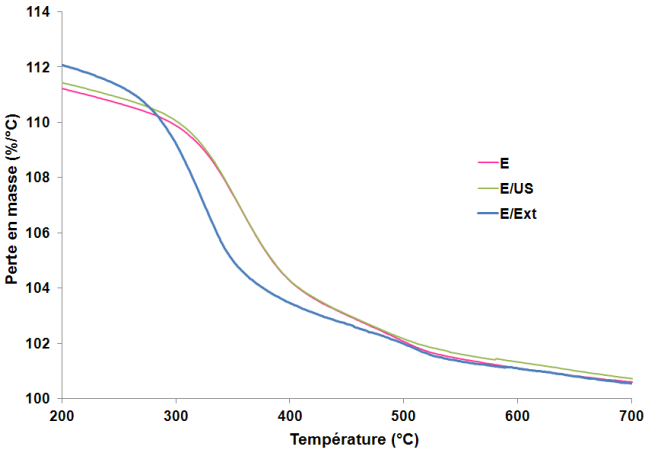
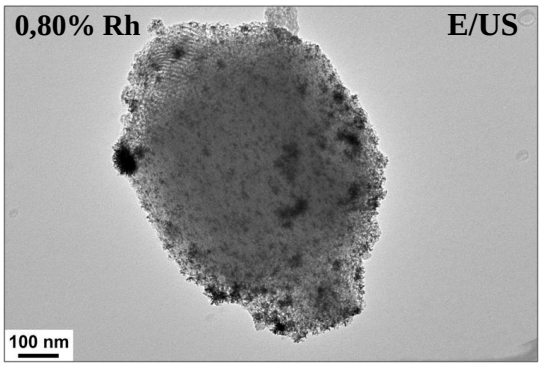


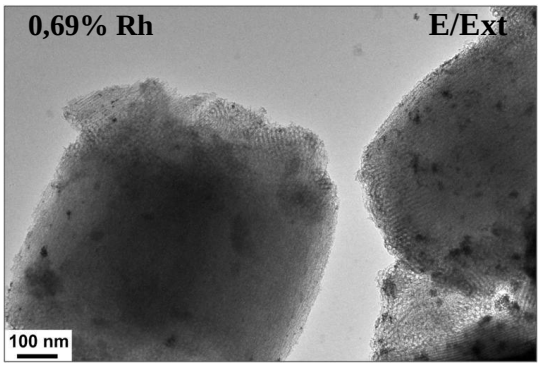
Figure II-10 : Variation de la perte en masse du matériau **E** récupéré après traitement aux ultrasons (**E/US**) ou extraction 24 h à l'éthanol absolu (**E/Ext**). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes normalisées à 900°C)

[11] Durant ce traitement, la température a monté jusqu'à 60°C.

Les traitements ainsi effectués n'ont eu aucun impact ni sur les propriétés texturales du matériau, ni sur la quantité de HEA16Cl qu'ils renferment. Cette dernière information met en avant la relativement forte interaction de l'agent stabilisant avec le support que nous exploiterons ensuite en catalyse. En revanche, une partie du métal a été perdue (-15%) après 24 h d'extraction : il ne semble malheureusement pas que ce soit les agrégats en dehors des grains. Les données de la MET (Fig. II-11) concernant **E /Ext** indiquent en effet que le traitement par EtOH n'a pas vraiment éliminé ces derniers ; il aurait plutôt eu tendance à « chasser » les particules des grains.



14 Clichés (50% remplis ; 36% autres ; 14% agrégats)



11 Clichés (55% autres ; 45% agrégats)

Figure II-11 : Clichés de MET des échantillons **E/US** et **E/Ext** incluant les statistiques et les teneurs en Rh.

Les statistiques d'observation de **E/US** sont un peu meilleures que celles de l'échantillon de départ (36% remplis ; 41% autres ; 14% agrégats). Les grains sont régulièrement remplis et les amas semblent moins développés qu'auparavant. Le traitement aux ultrasons, n'a malheureusement pas permis une complète réinsertion des particules de rhodium dans les grains.

Au final, les deux post-traitements effectués n'ont pas donné entière satisfaction. Aussi, la solution pour améliorer la dispersion devra sans doute passer par des modifications au niveau de la préparation. Nous pourrions envisager, en particulier, l'utilisation d'un support Na-Al-SBA-15 de plus faible granulométrie pour faciliter la diffusion des précurseurs métalliques avant l'étape de réduction.

II.2.2.3 Effets de HEA16Cl et du support sur la qualité des matériaux à base de Rh

Les trois supports examinés précédemment, en l'absence de Rh (SiS, AlS(12) et NalS(17)) sont considérés ici dans le cadre de préparations de nanoparticules en présence ou non de HEA16Cl (cf. protocole de préparation de l'échantillon **E**). Les statistiques en MET, les analyses élémentaires (Cl, Rh) et ATG des matériaux rhodiés ainsi préparés (1% en masse en

Rh nominal) sont présentées dans la figure II-12. Sans ajout de HEA16Cl, le rhodium est situé essentiellement dans des agrégats plus ou moins conséquents (~ 100% des clichés). En général, la présence de HEA16Cl aboutit à une meilleure insertion et répartition des nanoparticules de rhodium au sein des pores du support. Dans tous les cas, l'apport de l'agent stabilisant défavorise légèrement l'incorporation du métal (abaissement de la charge en rhodium). Tout se passe comme si les espèces HEA^+ et Rh^{3+} entraient en compétition vis-à-vis du support sans compter l'effet de dilution lié à l'incorporation de matière organique.

En se basant sur les ATG des solides intermédiaires (récupérés avant introduction de Rh et $NaBH_4$) et par comparaison avec les matériaux correspondants contenant du rhodium (Fig. II-12), il a été constaté que les quantités de HEA16Cl supportées ne varient quasiment pas entre la phase d'adsorption et lors de la préparation de nanoparticules quel que soit le support considéré.

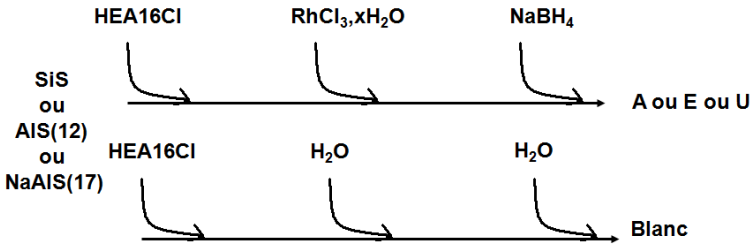
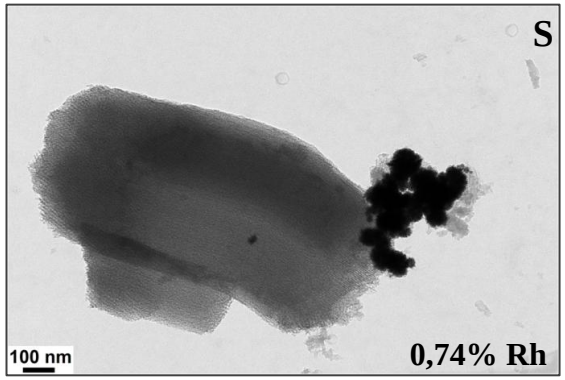
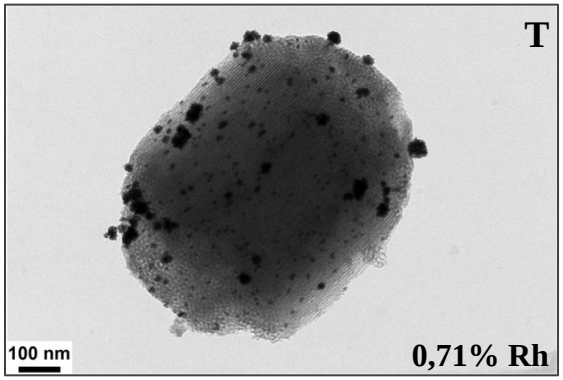
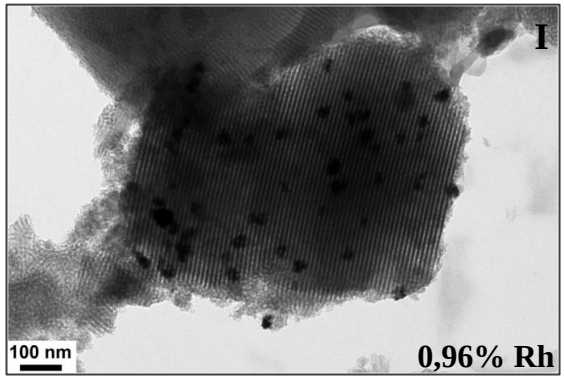
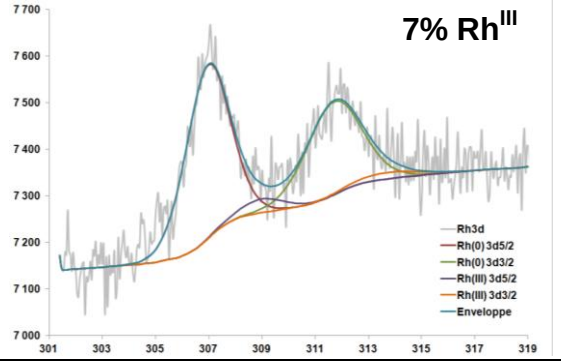
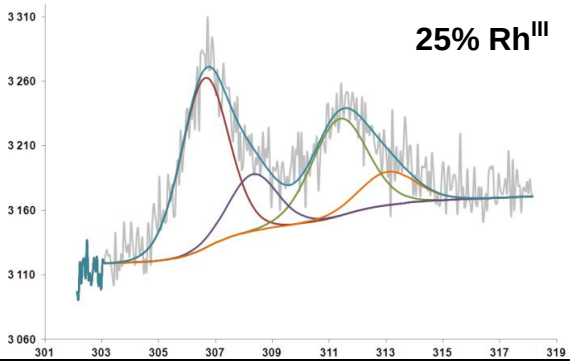
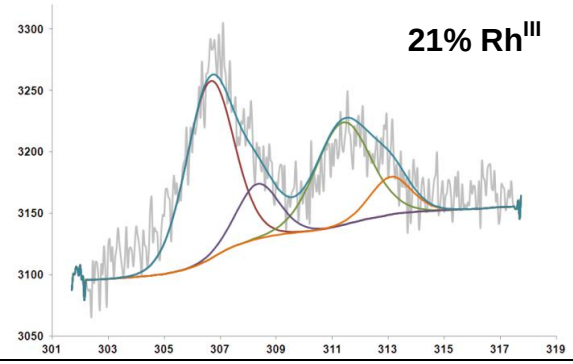
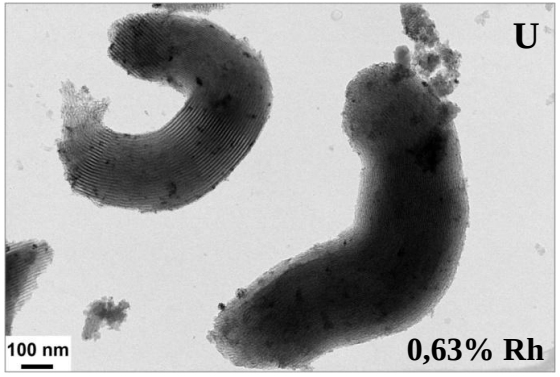
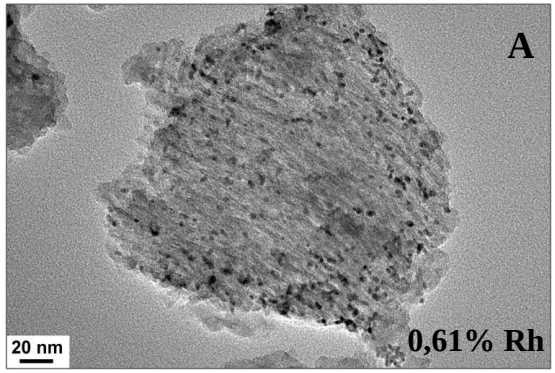
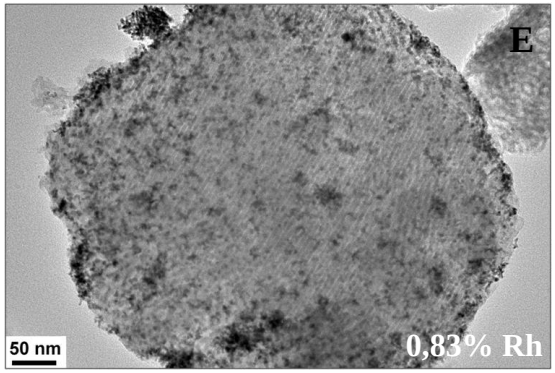
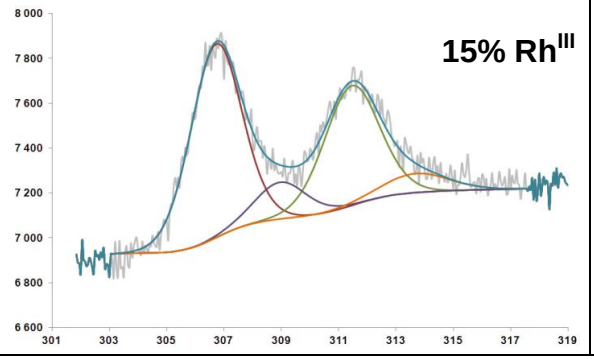
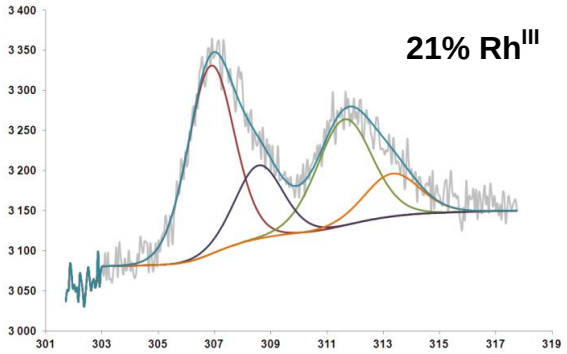
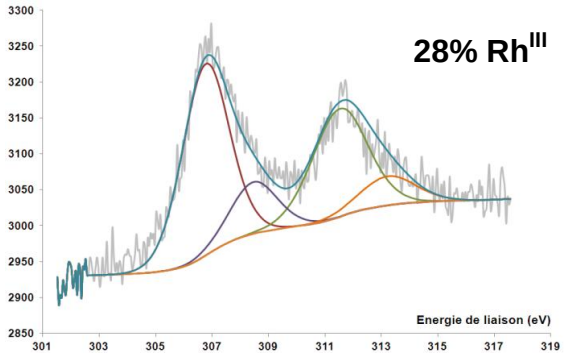


Figure II-12 : Représentation schématique des différentes étapes de la préparation de nanoparticules sur support et d'échantillons témoins réalisés en l'absence de Rh et d'agent de réduction.

Deux pics d'intensités comparables sont observés sur les courbes des dérivées de perte en masse à 350 et 520°C dans le cas de **A** (HEA16Cl_AlS) et **E** (HEA16Cl_NaAlS) (Fig. II-13). Dans les deux cas, l'ajout de Rh^{3+} conduit à une modification de l'allure des dérivées de perte en masse avec désormais un pic largement prédominant vers 360°C et un de plus faible intensité vers 550°C. Les différences sont beaucoup moins significatives dans le cas de SBA-15 étant donné les faibles quantités de HEA16Cl fixées.

	SiS	AlS(12)	NaAlS(17)
Sans HEA16Cl			
	8 clichés (100% agrégats)	17 clichés (12% remplis ; 88% agrégats)	14 clichés (14% remplis ; 86% agrégats)
			

Avec HEA16Cl			
	14 Clichés (100% agrégats)	14 Clichés (42% remplis ; 25% autres ; 33% agrégats)	22 Clichés (36% remplis ; 41% autres ; 14% agrégats)
			

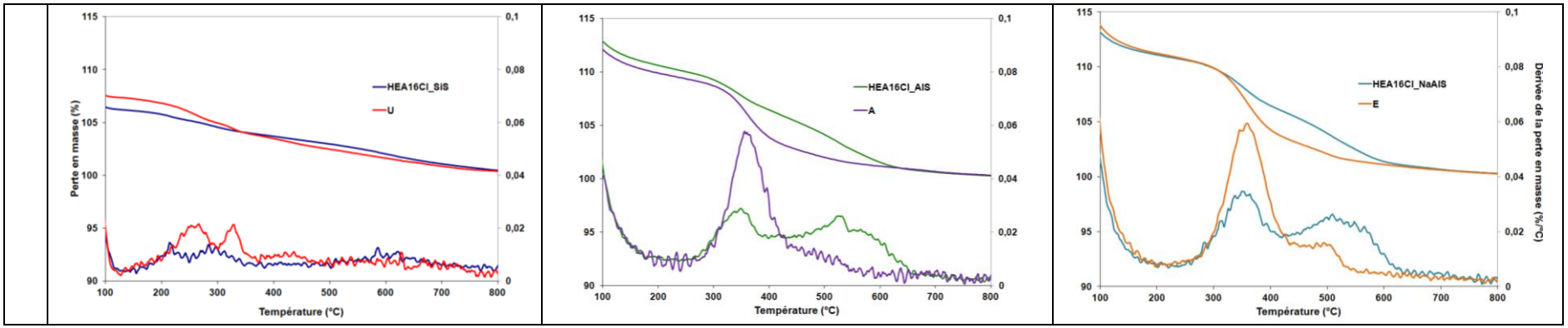


Figure II-13 : Clichés de MET, spectres XPS et ATG (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C) des solides à base de rhodium ou leurs intermédiaires préparés en présence ou non de HEA16Cl (7,2 mmol/L).

Les différents échantillons préparés en présence ou en l'absence de HEA16Cl et conservés sans précautions particulières ont été analysés par spectroscopie XPS afin de préciser le degré d'oxydation du rhodium (Fig. II-13). Dans tous les cas, la déconvolution des spectres expérimentaux a mis en avant, en plus des signaux attribués à Rh(0) $3d_{3/2}$ (~312 eV) et $3d_{5/2}$ (~307 eV), d'autres signaux caractéristiques de Rh(III) $3d_{3/2}$ (~313 eV) et $3d_{5/2}$ (~309 eV). Le rhodium reste majoritairement sous la forme réduite. Les intensités des spectres mesurés pour les échantillons préparés en l'absence de HEA16Cl sont en général plus faibles que celles de leurs analogues obtenus en présence de l'agent stabilisant. Ce résultat reflète *a priori* le fait que le rhodium est plutôt mal dispersé et sous forme d'agrégats dans la deuxième catégorie de matériaux.

II.2.3 Etude de l'interaction de HEA16Cl avec les supports mésoporeux siliciques et aluminosiliciques.

Les tests d'adsorption entrepris sont décrits dans la partie ci-dessous :

Une masse de 0,2 g de matériau silicique ou aluminosilicique est dispersée pendant 24 h dans 20 mL d'eau distillée en présence de différentes quantités de HEA16Cl (de 0,0063 à 0,252 g). A la suite de quoi, les suspensions sont centrifugées à 6000 rpm pendant 20 min. Le surnageant est alors analysé par conductimétrie et la matière organique résiduelle est mesurée par dosage du Carbone Organique Total (COT). En parallèle, le solide récupéré, une fois séché à l'air, a fait l'objet d'analyses thermogravimétriques.

L'approche retenue a consisté à étudier à la fois la solution et le solide récupérés après 24 h. Ce temps correspond à la durée de mise en contact habituelle lors des préparations de nanoparticules. Avant de tracer des isothermes d'adsorption de HEA16Cl sur supports mésoporeux (SiS, AlS(12), NaAlS(17)), une idée de la cinétique du processus a pu être obtenue par suivi de la conductivité de la solution en contact en fonction du temps.

II.2.3.1 Analyse temporelle de la conductivité des solutions

Les expériences ont été menées avec une solution de HEA16Cl 7,2 $mmol.L^{-1}$ (conditions éhantillon **E**) sous agitation à la température ambiante. Les mesures conductimétriques ont été effectuées à différents instants t après arrêt de l'agitation. Les cinétiques montrent une augmentation de la conductivité jusqu'à l'obtention d'un palier ; la variation ente t_0 et $t_{éq}$ est de l'ordre de 100 µS/cm pour SiS et de 400 µS/cm pour AlS(12) et NaAlS(17) (Fig. II-14).

Le premier enseignement de ces mesures est donc qu'indépendamment de la nature du support, l'interaction de HEA16Cl avec ce dernier conduit à une libération d'ions de plus importante conductivité ionique molaire. Ces tracés indiquent par ailleurs que la mise en contact du matériau support avec la solution de HEA16Cl pendant 24 h est largement suffisante pour atteindre un état d'équilibre.

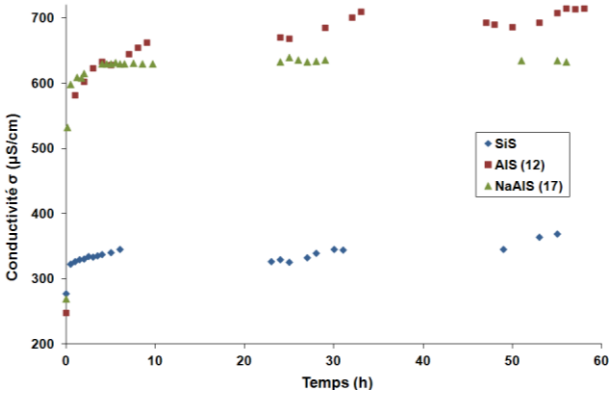


Figure II-14 : Variation de la conductivité du surnageant en fonction du temps.

Ce laps de temps sera systématiquement conservé lors de l'élaboration des isothermes.

Nous faisons l'hypothèse que $HEA16^+Cl^-$ peut s'associer aux supports de 2 façons :

- soit par échange d'ions entre H^+ (Λ_0 = 350 $S.cm^2.mol^{-1}$) [18,19] ou Na^+ (Λ_0 = 50,1 $S.cm^2.mol^{-1}$) [19,20] et HEA^+ (Λ_0 (HEA^+) ~ Λ_0 (CTA^+)[12] = 113,5 $S.cm^2.mol^{-1}$)[13] [21,22]. Le relargage de H^+ implique alors une augmentation nette de la conductivité selon :

$$\text{Support-}H^+/Na^+ + HEA16^+Cl^-_{aq} \rightleftharpoons \text{Support-}HEA16^+ + H^+/Na^+Cl^-_{aq} \quad (\sigma \nearrow)$$

- soit par adsorption physique de HEA16Cl à la surface du support, sans échange de cations, avec pour conséquence, une diminution de la conductivité.

ou les deux à la fois.

II.2.3.2 Analyse de la conductivité des solutions à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en HEA16Cl ($[HEA16Cl]_0$).

Pour chaque concentration en HEA16Cl étudiée, une attention particulière a été accordée à la mesure de la variation de la conductivité ($\Delta\sigma$) entre une solution de HEA16Cl mise en contact avec le support pendant 24 h et une solution « témoin » (sans support) (Fig. II-15).

Les valeurs de $\Delta\sigma$ largement positives et croissantes, mesurées dans le cas des matériaux AlS(12) et NaAlS(17), pour 0,9 ≤ $[HEA16Cl]_0$ ≤ 10,8 mmol L^{-1} ont été attribuées au relargage de cations H^+ (mis en évidence également par une diminution du pH) et éventuellement Na^+ en solution.

[12] CTA^+ pour ion cétyltriméthylammonium.
[13] Valeurs données pour les ions ammonium à dilution infinie. Si on considère des micelles, Λ_0 (CTACl) = 35,8 $S.cm^2.mol^{-1}$ [23].

La variation maximale de Δσ mesurée dans les mêmes conditions est significativement plus petite en présence de la silice SiS ; elle est de l'ordre de 60 µS/cm (6 à 7 fois moins importante que dans le cas de AlS et NaAlS). S'agissant de AlS(12) et NaAlS(17), Δσ a tendance à diminuer pour $[HEA16Cl]_0$ > 10 mmol/L.

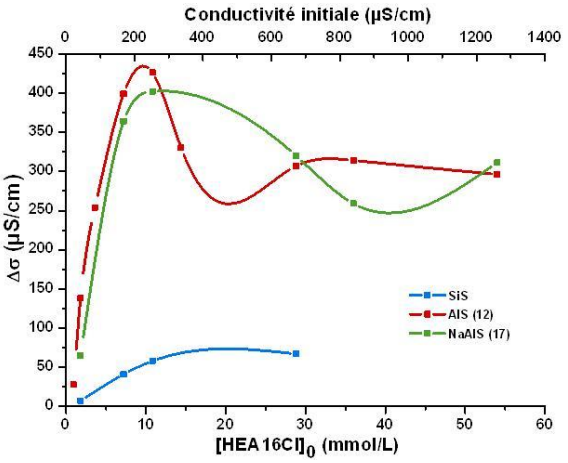


Figure II-15 : Variation de Δσ en fonction de $[HEA16Cl]_0$ ou de la conductivité initiale de la solution HEA16Cl.

II.2.3.3 Analyse des solides en fonction de la concentration initiale en HEA16Cl ($[HEA16Cl]_0$).

Les solides récupérés après les mesures précédentes (matériaux SiS, AlS(12) et NaAlS(17) mis en contact avec différentes quantités de HEA16Cl (0,36 < $(HEA16Cl]_0$ < 36 mmol/L)) via l'élimination du surnageant puis son évaporation sous courant d'air à température ambiante ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques. Les données correspondant à AlS(12) sont représentées dans la figure II-16 et celles des matériaux SiS et NaAlS(17) dans la figure A-II-1. Des analyses dispersives en énergie (EDS) en microscopie électronique haute résolution (MET-HR) réalisées sur les matériaux préparés à partir de NaAlS(17) en présence de $[HEA16Cl]_0$ = 7,2 et 28,8 mmol/L sont représentées en annexe du chapitre.

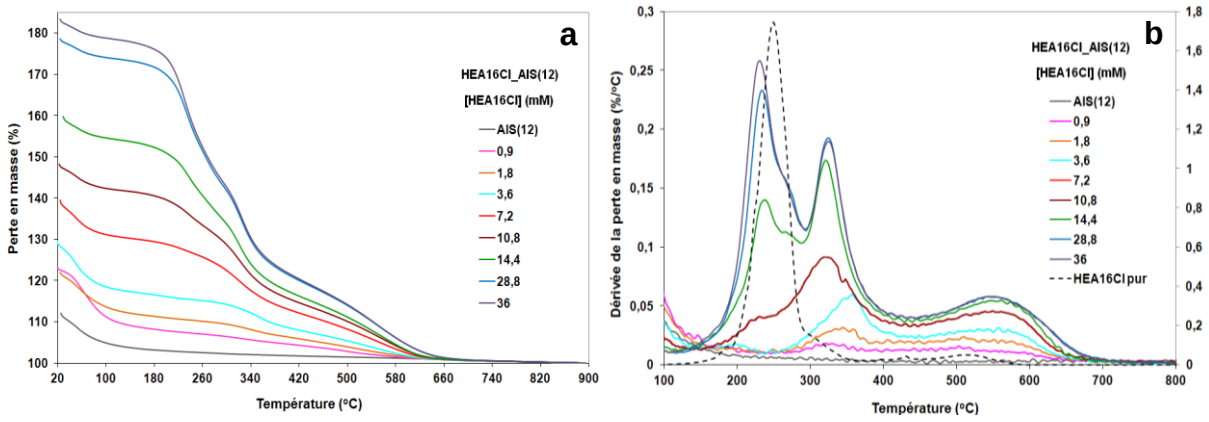


Figure II-16 : ATG – Evolution a) des pertes en masse et b) des dérivées des pertes en masse après adsorption de différentes quantités de HEA16Cl sur AlS(12). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes des pertes en masse normalisées à 900°C)

De l'analyse de ces courbes, il ressort que la perte en masse entre 100 et 900°C des matériaux récupérés augmente avec $[HEA16Cl]_0$. La proportion de H_2O physisorbé est globalement moins élevée quand le matériau a fixé d'importantes quantités de HEA16Cl (cf. Fig. A-II-2). Les supports aluminosiliciques se distinguent encore par leur plus grande capacité à adsorber l'agent stabilisant. Le profil des courbes correspondant à HEA16Cl sur support est plus complexe que celui de HEA16Cl considéré pur. Dans ce dernier cas (tracé en pointillé), une perte majoritaire est observée entre 188 et 295°C (maximum de la dérivée à 248°C), une autre entre 450 et 580°C (maximum de la dérivée à 515°C).

Une analyse plus poussée et comparative (SiS, AlS(12) et NaAlS(17)) des dérivées de perte en masse à concentrations initiales en HEA16Cl équivalentes illustre le comportement des trois supports vis-à-vis de HEA16Cl (Fig. II-17). Les évolutions selon la concentration permettent de distinguer au moins trois phénomènes différents avec toutefois des nuances entre, d'un côté, SiS et, de l'autre, les deux supports aluminosiliciques.

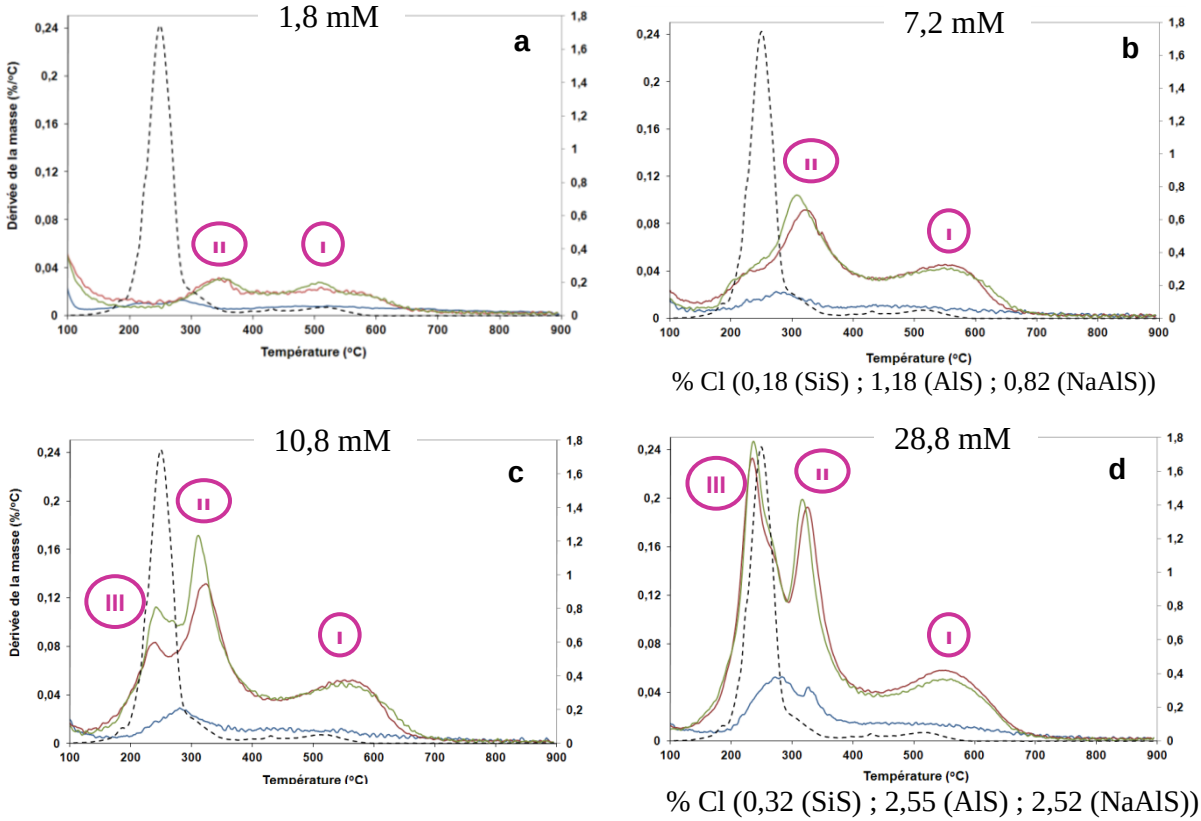


Figure II-17 : ATG – Evolution des dérivées des courbes % masse = f(T) après mise en contact des solutions à a) 1,8 ; b) 7,2 ; c) 10,8 et d) 28,8 mmol/L en HEA16Cl avec SiS (bleu), AlS(12) (rouge) et NaAlS(17) (vert). Comparaison avec la dérivée de HEA16Cl pur (pointillé). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min)

Les profils des dérivées pour AlS(12) et NaAlS(17) en fonction de $[HEA16Cl]_0$ se ressemblent, avec un léger décalage des pics de NaAlS vers les températures les plus basses.

Deux maximums, nommés ensuite **I** (~ 550°C) et **II** (~ 340°C) sont présents dès les plus faibles concentrations (< 7,2 mmol/L). Un troisième, **III**, (~ 240°C) apparaît nettement aux plus fortes concentrations (10,8 et 28,8 mmol/L) ; ce dernier est quasiment à la même position que celui observé dans le cas de HEA16Cl analysé à l'état pur. Les quantités d'élément chlore sur support Si-SBA-15 sont très inférieures à celles mesurées avec Al-SBA-15 et Na-Al-SBA-15 en accord avec les plus faibles adsorptions de HEA16Cl vues par ATG[14].

Les matériaux préparés à partir des supports AlS(12) et NaAlS(17) en présence de $[HEA16Cl]_0$ = 28,8 mmol/L et de (HEA16Cl_AlS(12) et HEA16Cl_NaAlS(17)) ont été redispersés dans de l'eau distillée (20 mL pour 0,2 g), lavés (50 mL d'eau), filtrés et séchés avant d'être caractérisés de nouveau par ATG (Fig. II-18).

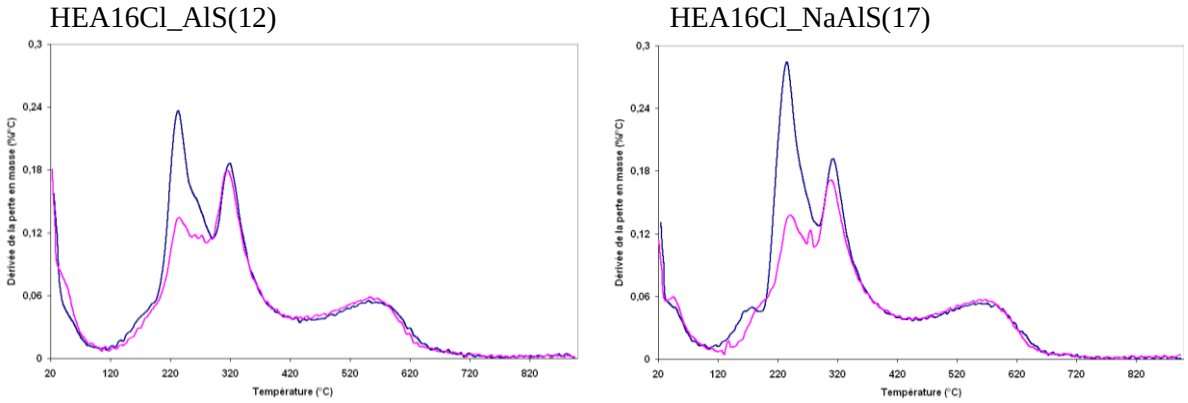


Figure II-18 : Comparaison des dérivées de la perte en masse pour les matériaux HEA16Cl_AlS(12) et HEA16Cl_NaAlS(17) ayant subi un lavage (—) ou non (—) après centrifugation. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min)

Les résultats des ATG impliquent que HEA16Cl en faible interaction avec le support corresponde au pic **III** (vers 240°C). Il se dépose lors de l'évaporation du résidu de surnageant mais peut être facilement éliminé par lavage et filtration. La quantité enlevée par lavage représente entre 10 et 20 % de celle déterminée après centrifugation et est d'autant plus importante que $[HEA16Cl]_0$ est élevée.

Pour AlS(12) et NaAlS(17), les quantités d'agent stabilisant adsorbé exprimées en mole(s) de HEA16Cl ou d'ions $HEA16^+$ ont été déterminées à partir des valeurs des pertes en masse soit en ne considérant que les pics **I** et **II** (■), soit l'ensemble **I**+**II**+**III** (pertes en masse entre 100

[14] Les supports ont été analysés au préalable. Ils contiennent peu de Cl^- (< 0,025%). Si tous les ions Cl^- contenus dans HEA16Cl avaient été déposés sur le support, on aurait dû obtenir 2,6% Cl pour le test HEA16Cl 7,2 mmol/L et 10,4% Cl pour le test HEA16Cl 28,8 mmol/L.

et 900°C ; ♦) et représentées en fonction de $[HEA16Cl]_0$ (Fig. II-19). De 0,9 à 10,8 mmol/L de HEA16Cl, les données ATG ont pu être confortées par les mesures de Carbone Organique Total[15] de la solution en équilibre. Les courbes obtenues montrent que les quantités fixées correspondant à **I**+**II** évoluent peu à partir de $[HEA16Cl]_0$ = 10,8 mmol/L. La différence entre les 2 paliers (**III**) sur les tracés de la perte en masse entre 100 et 900°C et celle **I** + **II** représenterait la quantité de HEA16Cl déposée par « physisorption ».

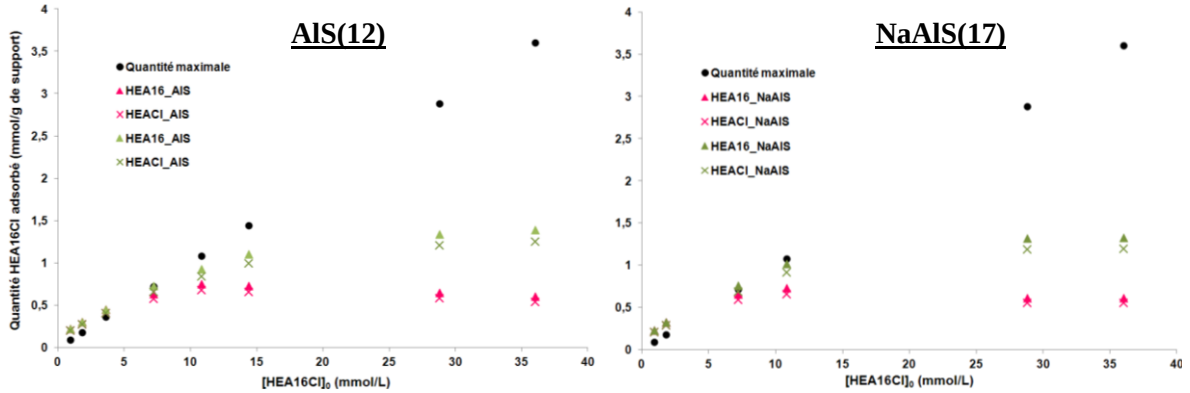


Figure II-19 : Variation des quantités (**I**+**II**+**III**, vert) et (**I**+**II**, rose) de HEA16 (▲) ou HEA16Cl (×) adsorbé mesurées par ATG en fonction de la concentration initiale de HEA16Cl.

Les positions respectives des pics **III**, **II** et **I**, des températures les plus basses vers les plus élevées, laissent à penser que ces derniers correspondent à des interactions de HEA16Cl avec les supports de plus en plus fortes.

L'obtention des pics **I** et **II** peut être interprétée par la formation d'une bicouche (avec un agent stabilisant ancré au support et un second tête bêche). Il existe dans la littérature quelques démonstrations de ce type d'arrangement des molécules appuyées par des mesures thermogravimétriques [24-30] (Fig. II-20).

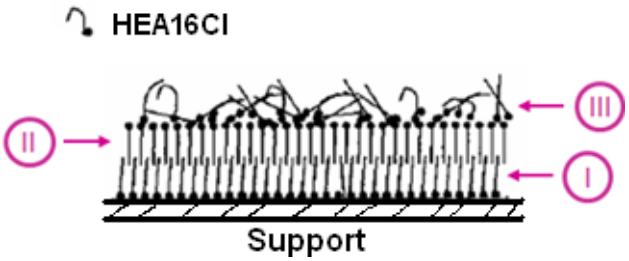


Figure II-20 : Différentes interactions possibles de HEA16Cl avec la surface d'un support [27].

Le pic **I** apparaissant dès les plus faibles concentrations en HEA16Cl (Fig. II-16 et A-II-2), c'est-à-dire, pour les tests conduisant aux variations de conductivité les plus élevées en solution (Fig. II-15), il est concevable que l'interaction correspondante soit de nature électrostatique.

[15] Les mesures de Carbone Organique Total ont été réalisées avec TOC-V_{CSH} – Total Organic Carbon Analyzer – SHIMADZU. Nous tenons à remercier Dr F. Lequeux et J. Marchal (Laboratoire Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, ESPCI ParisTech) pour l'utilisation de l'analyseur TOC.

Dans le cas présent, les mesures par ATG ont été complétées par l'enregistrement des spectres de masse des effluents gazeux (Air, 100 mL/min).

L'analyse a été effectuée sur le matériau résultant de la mise en contact de AlS(12) avec 10,8 mmol/L de HEA16Cl. Les valeurs de m/z balayées vont de 15 à 250 u.m.a. Les évolutions des signaux de masse ($15 < m/z < 55$) qui ressortent le plus sur le spectre de masse sont superposées avec la courbe représentant la dérivée des pertes en masse correspondante en fonction de la température avec des échelles en ordonnée linéaire (Fig. II-21). Le suivi par spectrométrie de masse donne des indications principalement à trois températures (**III** : 220, **II** : 300 et **I** : 530°C).

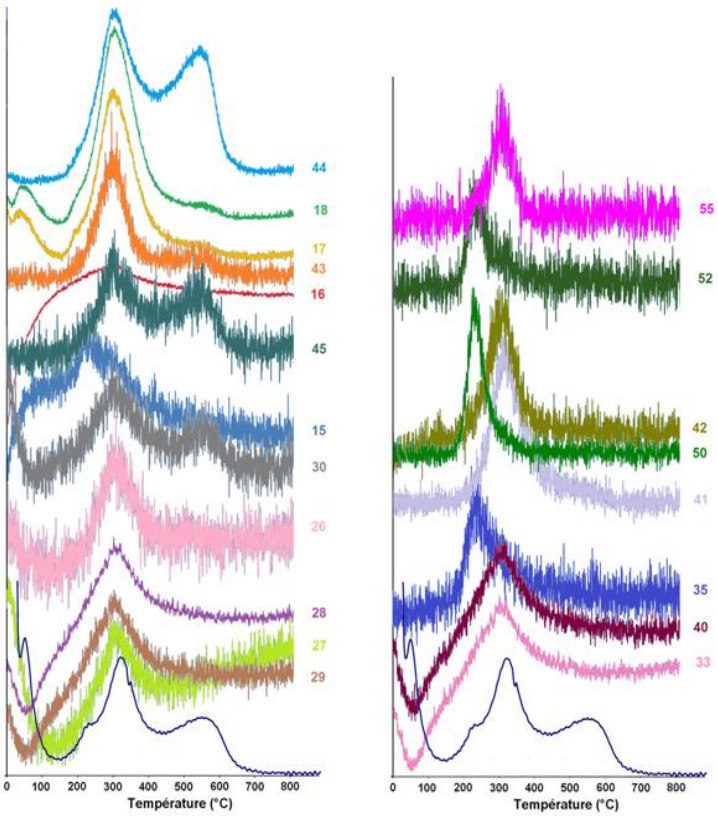


Figure II-21 : Analyse par ATG/SM du matériau obtenu par adsorption de HEA16Cl (10,8 mmol/L) sur AlS(12). Suivi des masses m/z en fonction de la température

Les rapports m/z caractéristiques sont regroupés dans le tableau II-7. A 220°C, huit signaux (m/z) sont distingués ; ils correspondent à la fragmentation du (des) produit(s) issu(s) de la dégradation thermique de l'agent stabilisant. Vers 300°C, le nombre de signaux augmente (13 rapports m/z). Finalement, à encore plus haute température (550°C), on n'en distingue plus que trois 3. Les identifications ne sont pas aisées surtout s'il s'agit de mélanges.

Tableau II-7 : Masses m/z caractéristiques à différentes températures données par l'analyse ATG du matériau résultant de l'adsorption de HEA16Cl (10,8 mmol/L) sur AlS(12).

m/z / T(°C)	15	17	18	26	27	28	29	30	33	35	40	41	42	43	44	45	50	52	55
220	x		x		x	X	x			x							x	x	
300		x	x	x	x	X	x		x		x	x	x	X	x				x
550								x							x	x			

Les masses 18 et 44 correspondent à H_2O et au CO_2, respectivement. La masse 17 semble être liée à NH_3. Les autres masses obtenues sont assimilées aux produits de fragmentation de la

chaîne carbonée du tensioactif [31]. Dans le tableau II-8 sont répertoriés les fragments moléculaires possibles correspondant aux différents m/z :

Tableau II-8 : Quelques identifications possibles pour les fragments observés aux différentes températures.

m/z	Fragments moléculaires	m/z	Fragments moléculaires
15	$CH_3^{\cdot}$	35	$Cl^{\cdot}$
17	NH_3	40	C_3H_4
18	H_2O	41	C_3H_5, C_2HO, C_2H_3N
26	C_2H_2, CN	42	CH_2CO, C_3H_6, C_2H_4N
27	C_2H_3, CHN	43	C_3H_7, C_2H_3O, C_2H_5N
28	C_2H_4, CO, CH_2N	44	CO_2, C_2H_4O, C_2H_6N
29	CHO, C_2H_5, CH_3N	45	C_2H_5O, CO_2H
30	CH_4N, CH_2O, C_2H_6	52	C_4H_4
33	$CH_3^{\cdot}$ et H_2O	55	C_4H_7

Une étude comparable (CTA^+ dans silice, TiO_2, ZrO_2 mésoporeux natifs) a été réalisée par Schüth *et coll*. [31]. En ce qui concerne la silice, il a été établi que l'ion ammonium se dégraderait par une réaction de type Hoffmann aux « basses » températures, la combustion prenant le relais ensuite.

II.2.4 Etude d'éventuelles interactions HEA16Cl/Rh et HEA16Cl/Support par RMN

Nous avons montré que les nanoparticules de rhodium préparées sur support selon la voie *in situ* présentent un diamètre moyen plus petit que celui des pores de la silice alumine Al-SBA-15 et du même ordre de grandeur que les particules de Rh(0) stabilisées par HEA16Cl en suspensions colloïdales. L'hypothèse d'une stabilisation par HEA16Cl sur support peut être formulée mais n'a pas été clairement démontrée jusqu'à présent [6]. Dans cette partie, nous avons eu recours à la RMN du solide[16] pour obtenir des informations sur l'interaction du tensioactif (TA) avec la phase solide, à savoir les surfaces métalliques et oxydes. La problématique n'est pas simple. Dans la littérature, des exemples de mise en évidence d'interaction TA/colloïdes métalliques en solution ou TA/support mésoporeux ont déjà été présentés mais pas les deux simultanément.

[16] Ces travaux ont été réalisés par A. Nourredine, stagiaire de M2, en collaboration avec T. Azaïs du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, grâce à un financement du l'Institut des Matériaux de Paris Centre.

II.2.4.1 Exemples de mise en évidence d'interactions par RMN

Dans les paragraphes qui suivent, seront discutées des études mettant en évidence d'une part des interactions entre des tensioactifs ammonium quaternaires et des surfaces siliciques, et d'autre part entre des tensioactifs et des colloïdes de Rh.

a) Interaction TA/Support

Différentes études de l'interaction TA/support ont été entreprises après la synthèse du premier matériau silicique, MCM-41, dont les mésopores sont structurés grâce à l'utilisation de CTABr.

Ces travaux ont été menés dans le but de déterminer les mécanismes de construction de MCM-41. Plusieurs types d'interactions sont alors susceptibles d'intervenir entre le TA et la surface (Fig. II-22).

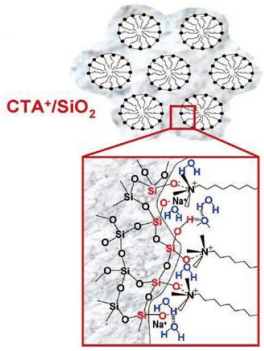
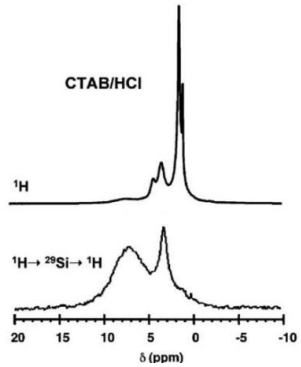


Figure II-22: Interactions envisageables entre CTABr et la surface d'une silice MCM-41 [32].

Les interactions entre les différents partenaires sont les suivantes :
- Interaction ionique entre l'ion ammonium et les groupements Si-O^-.
- Liaison hydrogène entre Si-OH de la surface et les molécules d'eau du milieu aqueux (Ces ponts hydrogène peuvent éventuellement bloquer l'accès de l'ion ammonium quaternaire (R_4N^+) aux groupements Si-O^- de surface).
- Interaction ionique entre Si-O^- et Na^+ (après échange ionique).

Deux principales techniques sont utilisées en RMN pour sonder les interactions de TA avec la surface et notamment pour préciser quelle partie du TA est la plus impliquée. Une première possibilité consiste à utiliser une technique de double polarisation croisée (Cross Polarization, CP) ^1H ^{29}Si ^1H dans le but de mettre en évidence plus facilement les noyaux H à proximité de la surface de la silice. Babonneau *et al*. ont montré que le spectre RMN ^1H de CTABr à l'état solide est constitué de quatre résonances principales (voir figure ci-après) :



δ (ppm)	Attributions
0,9	CH_3 terminal de la chaîne carbonée
1,1	CH_2 de la chaîne carbonée (sauf celui en alpha de N)
3,3	CH_3 et CH_2 liés directement avec N
4,2	H_2O physisorbée

Figure 23 : Spectres de CTABr à proximité d'une surface silicique en RMN du ^{1}H et en double CP ^{1}H ^{29}Si ^{1}H [33].

En double CP ^{1}H ^{29}Si ^{1}H, un des deux signaux qui subsiste est celui à 3,3 ppm[17]. Ce dernier correspond aux noyaux H des trois substituants CH_3 et du CH_2 situés en alpha de l'azote. L'efficacité du transfert de polarisation est plus importante avec ces protons, cela signifie que la tête du tensioactif est bien en interaction avec la silice.

Une autre façon d'étudier l'interface organique/inorganique consiste à exploiter des corrélations hétéronucléaires du type 2D ^{1}H-^{29}Si HETCOR. Le spectre 2D ci-joint indique que les protons de la tête du tensioactif sont en « forte interaction » avec la silice (zones en vert et jaune). Les autres interactions, notamment celles faisant intervenir les protons de partie hydrophobe du tensioactif et les -OH des silanols, sont détectées mais elles sont moins importante (zone violette) [32].

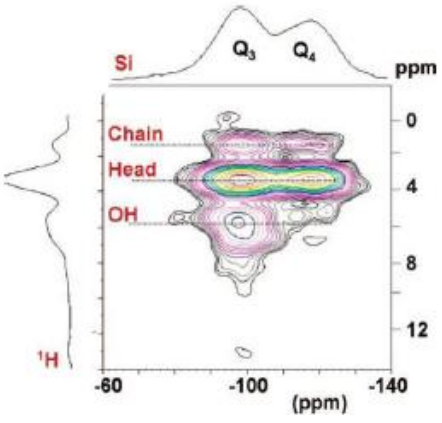


Figure II-24: Spectre 2D ^{1}H-^{29}Si HETCOR montrant l'interaction à l'interface TA/support [32].

b) Interaction nanoparticules/TA (En solution)

La RMN a également été mise à profit pour explorer l'interaction entre les molécules d'agent stabilisant et les nanoparticules de Rh en suspension colloïdale. De telles études ont été réalisées sur des particules non extraites. L'exemple retenu est celui d'une suspension de

[17] Le massif qui s'étend entre 5 et 10 ppm correspond aux silanols en interaction par pont hydrogène avec les groupements siloxy (SiO---HOSi) et/ou avec l'eau chimisorbée [33].

particules de rhodium(0) en solvant organique ($CDCl_3$) stabilisée par une trialkylamine, $N(C_8H_{17})_3$ [34]. Une distinction a pu être faite entre le comportement en RMN ^{13}C des molécules de TA en interaction avec la nanoparticule de Rh (amines liées) et celles qui ne le sont pas (amines libres). La première approche a consisté à étudier le temps de relaxation T1 spin/réseau des atomes de carbone : ce paramètre reflète la mobilité de ces derniers. Le temps de relaxation est d'autant plus court que l'atome de carbone est en interaction avec d'autres espèces. La courbe ci-après (Fig. II-25 (a)) montre la valeur du quotient (Temps de relaxation « amine liée » /Temps de relaxation « amine libre ») pour les différents atomes de carbone de la chaîne aliphatique.

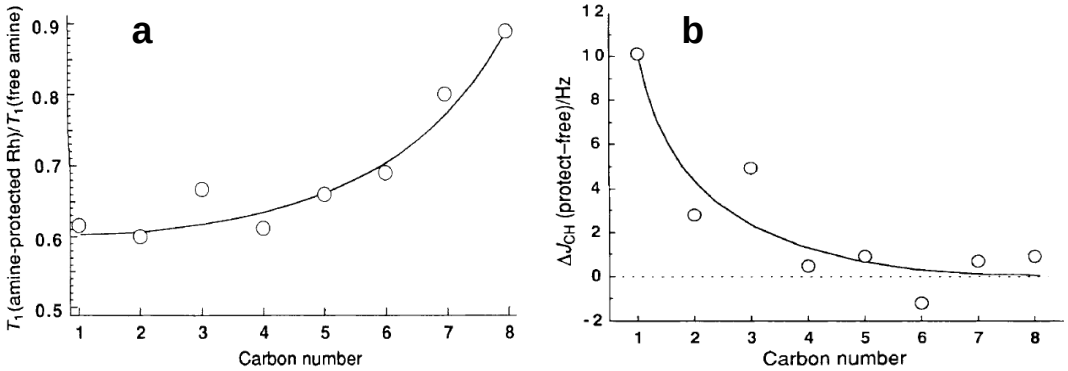


Figure II-25 : Evolution relative des a) temps de relaxation avec l'éloignement des atomes de carbone par rapport à la tête polaire (a) et des valeurs des constantes de couplage J(C-H) des atomes de carbone (b) en fonction de leur position dans la chaîne [34].

La courbe croissante obtenue indique que les trois atomes de carbone proches de l'azote sont bien en interaction avec les nanoparticules de Rh. Ils le sont davantage que ceux en bout de chaîne pour lesquels les temps de relaxation T1 « amine liée » et T2 « amine libre » sont quasiment identiques. Ceci donne une idée de la partie du TA la plus en interaction avec les particules de Rh(0). De même, l'évolution des écarts entre les valeurs des constantes de couplages, J(C-H) (amine « liée » - amine « libre ») pour chacun des atomes de carbone suit une courbe décroissante au fur et à mesure que ces atomes s'éloignent de l'atome d'azote (Fig. II-25 (b)). Les valeurs élevées de J(C-H) pour les trois premiers atomes de carbone ont été interprétées par un effet de proximité entre la tête de l'amine et la surface des nanoparticules.

II.2.4.2 Etude du système Rh/HEA16Cl_NaAlS(17) par RMN ^{13}C

Trois séquences complémentaires ont été utilisées :

- L'acquisition directe découplée du proton ou **HPDec** (High Power Decoupling) laquelle permet d'obtenir le spectre quantitatif de l'échantillon.

- La polarisation croisée ou **CP MAS** (Cross Polarization Magic Angle Spinning) laquelle permet d'acquérir le signal par transfert d'aimantation du ^{1}H vers ^{13}C *via* une interaction dipolaire hétéronucléaire ^{1}H-^{13}C à travers l'espace. Cette technique est d'autant plus sensible que les groupements étudiés sont rigides.

- L'**INEPT** (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) lequel permet d'acquérir le signal par transfert d'aimantation du ^{1}H vers le ^{13}C *via* le couplage J ^{1}H-^{13}C à travers les liaisons chimiques. Cette technique permet de mettre en évidence les parties de l'échantillon les plus mobiles. L'étude a démarré par l'enregistrement des spectres de HEA16Cl pur en RMN ^{13}C.

a) Cas de HEA16Cl pur (Etude préliminaire)

Dans la figure II-26 ci-dessous, il apparaît que le spectre HPDec correspond approximativement à la somme des spectres obtenus avec les deux autres séquences (CP-MAS et INEPT). Sur l'ensemble de la gamme de déplacements chimiques, les signaux du spectre HPDec semblent être séparés en deux composantes, l'une présente en CP-MAS et l'autre en INEPT avec un léger blindage au niveau des signaux de l'INEPT par rapport à ceux de CP-MAS.

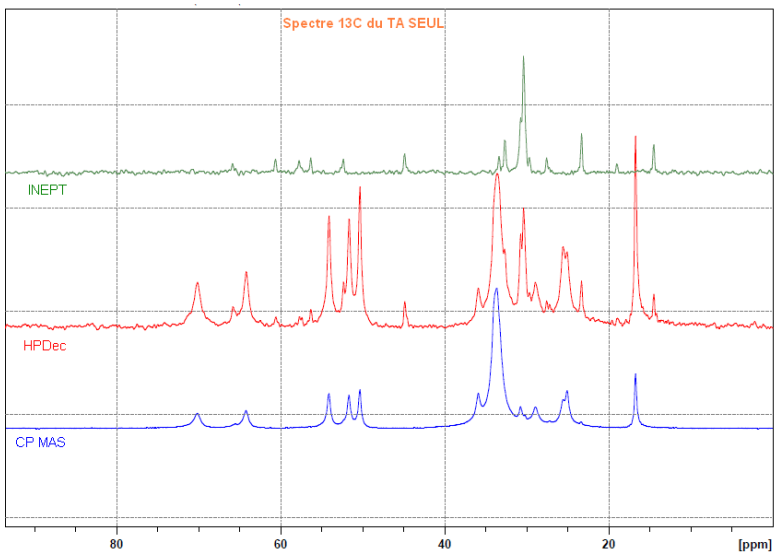


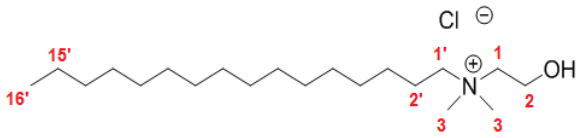
Figure II-26 :
Spectres RMN ^{13}C de HEA16Cl pur (3 séquences).

Ces données laissent à penser que l'échantillon solide renferme deux populations de TA ; une composante assez rigide visualisée en CP-MAS qui correspondrait à du TA cristallisé, c'est-à-dire avec des interactions assez fortes entre les molécules (forces électrostatiques et liaisons hydrogène), et une autre partie plus mobile vue en INEPT, non cristallisée, probablement hydratée et présente en moindre proportion.

Ces interprétations s'appuient sur :

- les études de pureté du tensioactif présentées (Fig. A-II-3). Les analyses du même échantillon de HEA16Cl par RMN du ^{13}C et ^{1}H (en solution) ainsi que sa composition élémentaire indiquent que ce dernier ne contient pas d'impureté notable.

Tableau II-7 : Attribution des signaux aux noyaux carbone et hydrogène pour HEA16Cl.



^{13}C	δ (ppm)	^{1}H	Intégration	δ (ppm)
16'	14,2	16'	3	0,8
2' → 15'	24 → 34	2' → 15'	28	1,35
		2'	2	1,8
3	52	3	6	3,2
1'	57	1'	2	3,41
2	66,5	2	2	3,5
1	67	1	2	4

- le diffractogramme des rayons X de HEA16Cl montre clairement la présence d'une phase cristalline (Fig. II-27).

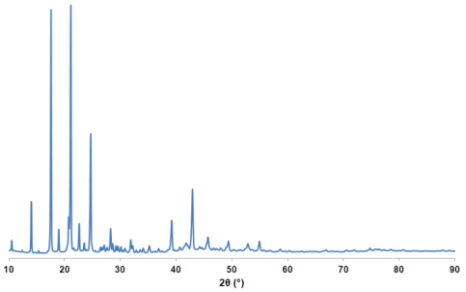


Figure II-27 : Diffractogramme des rayons X sur poudre de HEA16Cl pur.

b) Interaction de HEA16Cl avec le support

Les spectres des différents échantillons impliquant HEA16Cl sur support ont été réalisés avec un nombre de scans relativement important pour pallier l'assez faible teneur massique en HEA16Cl de ces matériaux. L'échantillon retenu (HEA16Cl_NaAlS) dans le cadre de cette étude menée, pour le moment en l'absence de nanoparticules, est celui correspondant aux conditions de préparation de **E**.

Le spectre ^{13}C HPDec du TA sur support est simplifié par rapport à celui du TA seul. Il semble qu'il n'y ait plus ici qu'un seul type d'interaction (celles avec le support ?). En fait le spectre obtenu ressemble à celui du TA seul vu par INEPT. De plus, les signaux plus reflètent une plus grande distribution de déplacements chimiques. De tels résultats signifient que la forte interaction cristalline entre molécules de HEA16Cl décelées dans le cas de l'échantillon

pur devient négligeable lors du dépôt de HEA16Cl sur le support (disparition des interactions fortes lors de la dissolution du TA dans l'eau). En d'autres termes, le TA ne cristallise pas sur le support. D'autres types d'interactions entrent alors en jeu entre le TA et la surface hôte.

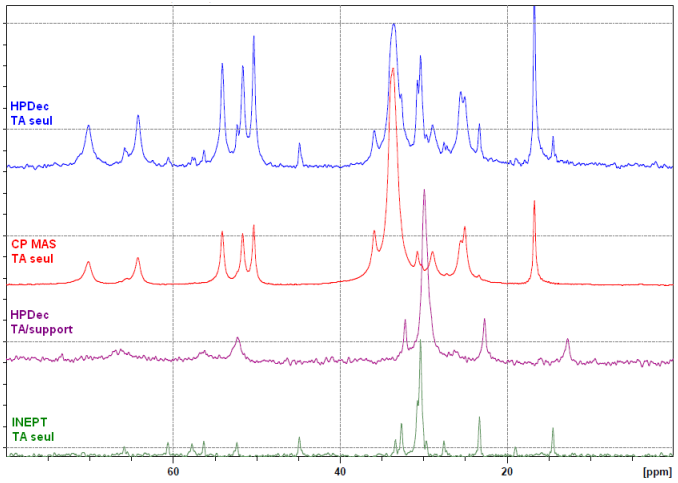


Figure II-28 : Série de spectres de RMN ^{13}C montrant l'évolution des interactions entre les molécules dans HEA16Cl seul puis HEA16Cl/support.

Afin de pouvoir mettre en évidence les parties de HEA16Cl en interaction avec la surface, les spectres obtenus pour HEA16Cl/support avec les différentes séquences disponibles ont été superposés (Fig. II-29).

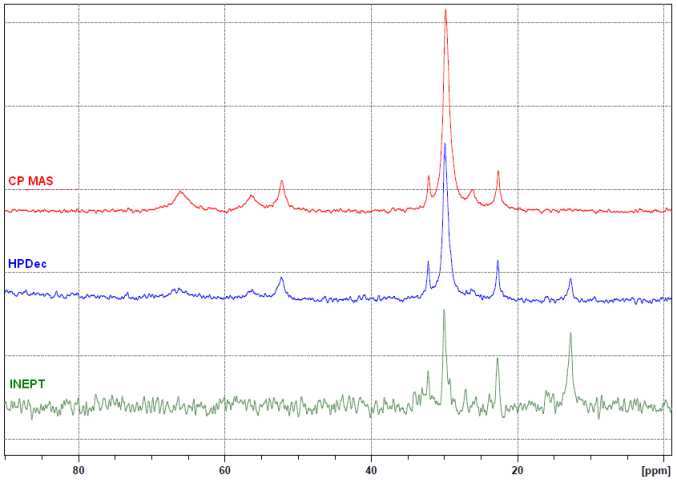


Figure II-29 :
Spectres RMN ^{13}C de HEA16Cl sur Na-Al-SBA-15 (3 séquences).

Les trois spectres obtenus sont relativement semblables entre 20 et 40 ppm. Des différences existent toutefois pour le signal à 12 ppm correspondant au méthyle en bout de chaîne carbonée (C16') ; son signal disparaît dans le cas de la séquence CP-MAS. Les signaux entre 50 et 70 ppm correspondant aux atomes de carbone à proximité de l'atome d'azote disparaissent dans le cas de la séquence INEPT. Ces observations peuvent être interprétées par une plus grande mobilité de CH_3 à l'extrémité de la chaîne (C16'). Les groupements CH_2 et CH_3 à proximité de la tête polaire sont davantage figés du fait de l'interaction de la tête polaire avec la surface. La persistance des signaux de la zone des déplacements chimiques entre 20 et 40 ppm, quelle que soit la séquence utilisée, implique que les atomes en milieu de

chaîne ne sont pas assez figés ou pas assez mobiles pour que leurs signaux soient exacerbés par l'une ou l'autre des séquences d'impulsions.

c) Interaction de HEA16Cl avec des particules de Rh(0)

La mise en évidence d'interactions entre l'agent stabilisant et les nanoparticules par le biais de la RMN du solide a été entreprise sur un échantillon obtenu par lyophilisation d'une suspension colloïdale selon le protocole opératoire suivant :

> *Du borohydrure de sodium (36 mg ; 9,5.10^{-4} mol) est introduit dans une solution aqueuse de HEA16Cl (95 mL ; 7,6.10^{-3} mol/L). La solution résultante est alors mélangée à 5 mL d'eau contenant 100 mg de $RhCl_3.3H_2O$. La réduction a lieu instantanément ce qui engendre un changement de couleur, du rouge au noir. Les colloïdes sont extraits de la suspension aqueuse après lyophilisation sous pression réduite afin d'être caractérisés par RMN du solide et ATG.*

L'analyse thermogravimétrique du solide noir ainsi récupéré (Fig. II-30) confirme la présence d'importantes quantités de HEA16Cl qui semble être éliminé en deux étapes successives (maximums de la dérivée de perte en masse à 220 et 461°C) en accord un modèle de stabilisation en double couche.

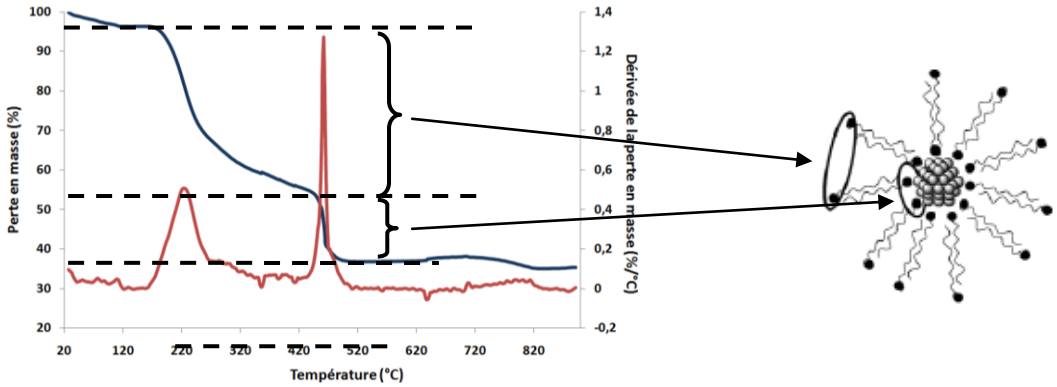


Figure II-30 : Courbes d'ATG du résidu récupéré après lyophilisation d'une suspension colloïdale [35]. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Le spectre CP-MAS des colloïdes extraits montre en effet un élargissement de certains signaux (à 18 ppm et au delà de 40 ppm) de HEA16Cl par rapport au TA pur (Fig. II-31). Cela peut être en accord avec l'existence de deux populations. Il apparaît globalement que les molécules de HEA16Cl en présence de Rh(0) sont moins mobiles.

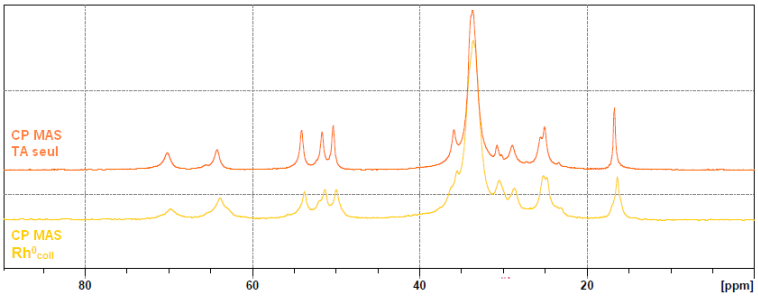


Figure II-31 : RMN ^{13}C CP-MAS du résidu récupéré après lyophilisation d'une suspension colloïdale - comparaison avec le tensioactif seul.

d) Interaction Rh/TA/Support

L'idée ici est de voir s'il est possible de distinguer les interactions support/HEA16Cl de Rh(0)/HEA16Cl. Les spectres des matériaux HEA16Cl_NaAlS(17) et **E** (Rh^0/HEA16Cl_NaAlS(17)) enregistrés en HPDec et en CP-MAS sont présentés dans la figure II-32.

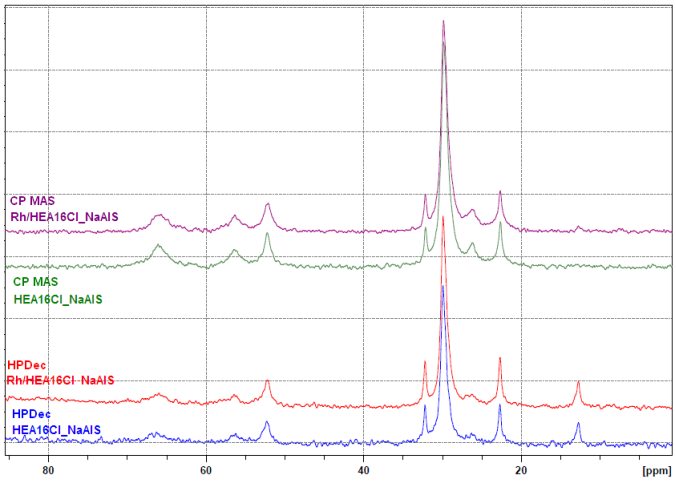


Figure II-32 : Superposition des spectres RMN ^{13}C du TA/support en présence ou non de Rh.

Dans les deux cas (CP MAS et HP Dec), les signaux obtenus avant et après ajout de Rh(III) puis réduction sont superposables. Deux interprétations des données RMN ont été formulées:

- soit il n'y a pas d'interaction directe entre HEA16Cl et Rh(0) lorsque les nanoparticules sont formées directement sur NaAlS(17). Cette hypothèse n'est pas privilégiée du fait de la similitude de la distribution en taille des nanoparticules avec celle des particules formées en solution par la voie colloïdale.

- soit il y a un fort excès de HEA16Cl en interaction avec le support ce qui masquerait alors celle avec les nanoparticules. La quantité de HEA16Cl utilisée pour préparer l'échantillon **E** est en effet importante. Elle a été estimée comme étant de 15 à 20 fois supérieure à celle juste nécessaire pour couvrir la surface des particules[18].

  La difficulté rencontrée pour mettre en évidence les interactions Rh/HEA16Cl est réelle. Nous l'avons montré en considérant le cas du matériau Rh^0_{coll}/NaAlS obtenu via l'imprégnation du support NaAlS par une suspension colloïdale de Rh(0) (cf. protocole en annexe). *A priori,* les nanoparticules une fois déposées (Fig. A-II-4) sont

[18] Calcul effectué en considérant que les nanoparticules sont de forme sphérique avec un diamètre moyen de 3 nm et que leur surface (A = 28,8 nm^2) est entièrement recouverte par les têtes polaires (A = 0,33 nm^2, valeur issue des mesures de diffusion de la lumière effectuées par E. Bile-Guyonnet (ENSC Rennes) sur la suspension colloïdale de Rh(0) stabilisée par HEA16Cl).

toujours susceptibles d'être entourées de HEA16Cl détecté en quantité équivalente à celle dans l'échantillon **E** (Fig. A-II-5). Rh^0_{coll}/NaAlS et **E** ont par ailleurs des propriétés texturales assez semblables (respectivement S_{BET} = 535 et 595 m^2/g ; $V_{p(BJH)}$ = 0,95 et 0,95 cm^3/g ; D_p = 7,1 et 7,5 nm) et des teneurs en rhodium quasi-égales (0,80 et 0,83% respectivement).

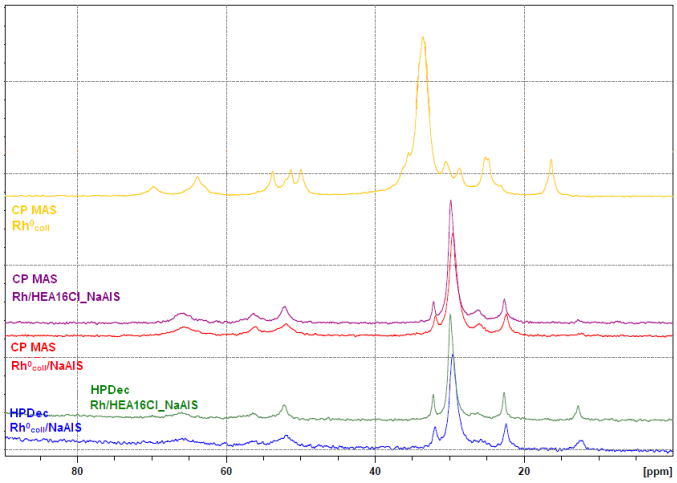


Figure II-33 : Comparaison des spectres RMN ^{13}C des solides **E** (Rh^0/HEA16Cl_NaAlS) et Rh^0_{coll}/NaAlS (HPDec et CP-MAS).

Le dépôt des colloïdes sur support induit une modification du spectre de HEA16Cl lequel devient équivalent à celui obtenu pour HEA16Cl_NaAlS. Dès que HEA16Cl est adsorbé sur la silice alumine, son spectre évolue peu selon s'il est introduit seul ou pour stabiliser des particules préparées *in situ* ou bien préformées. Dans les deux cas où le rhodium est présent (Rh^0_{coll}/NaAlS et **E**), la tâche est compliquée par l'utilisation d'un excès de HEA16Cl. Cependant, il n'est pas envisageable de travailler avec de plus faibles concentrations au risque de former des nanoparticules avec des dimensions différentes et donc au risque de travailler sur un système qui ne correspond pas à celui qui est utilisé pour les tests catalytiques.

Devant les difficultés rencontrées pour l'étude des interactions particule / tensioactif par une approche de type RMN ^{13}C, nous envisageons une autre stratégie basée sur la RMN ^{103}Rh peu développée jusqu'à présent sur des échantillons sous forme solide [36]. Des tests sont actuellement en cours.

II.3 Extension de la synthèse de particules « *in situ* » à d'autres agents stabilisants et métaux

Dans cette partie, différents autres sels d'ammonium du type $[R\text{-}N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)]^+ X^-$ et $[R\text{-}N(CH_3)_2R']^+ Br^-$ ont été substitués à HEA16Cl. L'objectif fixé était d'examiner les corrélations éventuelles entre la longueur de la chaîne alkyle de l'agent stabilisant, la nature

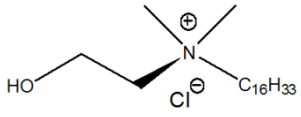
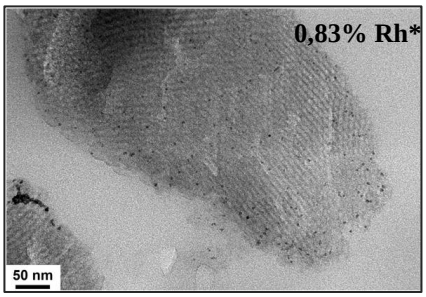
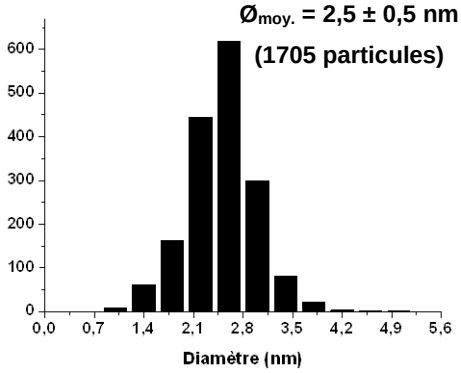
du contre-ion, de la tête polaire et la dispersion, la charge en métal (1% masse nominal) dans le matériau final. D'autres métaux (Pt, Ru) dignes d'intérêt en catalyse d'hydrogénation ont également été testés. Dans tous les cas, le support considéré était Na-Al-SBA-15. Les différents échantillons discutés ici ont été préparés en adoptant les conditions de synthèse du matériau « **E** » avec conservation des rapports molaires TA/métal = 1,9 et $NaBH_4$/métal = 2,7.

II.3.1 Variation de la longueur de chaîne de HEAnCl (n=1, 12, 14 et 16)

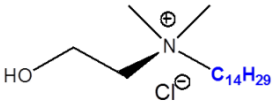
L'effet de la longueur de chaîne de l'ion ammonium $[R\text{-}N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)]^+ Cl^-$ a été étudié en testant trois autres composés : HEA1Cl (HETMACl, R = CH_3), HEA12Cl (R = $C_{12}H_{25}$) et HEA14Cl (R = $C_{14}H_{29}$). Le premier (choline) est commercial, les deux autres ont été synthétisés [37].

Clairement, l'utilisation de la choline ne permet pas d'aboutir à une bonne dispersion du métal : le rhodium n'est présent que sous forme de gros agrégats. Il semble que les tensioactifs de longueur de chaîne intermédiaire (n = 12 ou 14) conduisent à une meilleure incorporation des particules sur les différents grains du support mais la proportion d'agrégats alors observés reste importante en comparaison avec HEA16Cl (Tableau II-9). Nous avons également pu constater que, plus la chaîne de l'agent stabilisant est longue, plus les particules sont petites (2,5 nm; 2,8 nm; 3,2 nm pour HEA16Cl ; HEA14Cl et HEA12Cl respectivement).

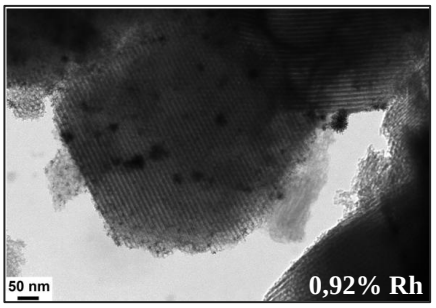
Tableau II-9 : Charge en rhodium et qualité de la distribution du métal en fonction de la longueur de chaîne du sel d'ammonium $[R\text{-}N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)]^+ Cl^-$. %Rh déterminé par fluorescence X sauf * (par ICP-AES après minéralisation en milieu acide).

Agent stabilisant	MET	Distribution (hors agrégats)
HEA16Cl  (CMC = 1,23 mmol/L [35])	 22 Clichés (36% remplis ; 41% autres ; 14% agrégats)	

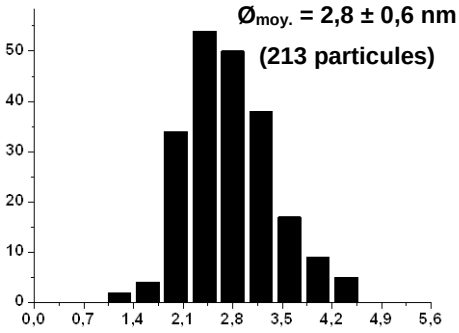
HEA14Cl



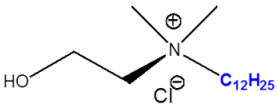
(CMC = 2,5 mmol/L [37])



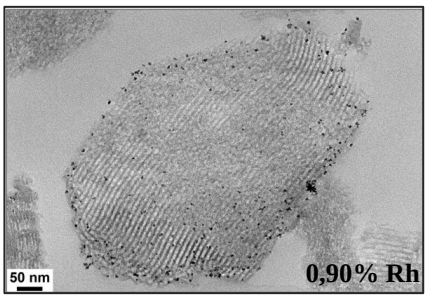
10 clichés (50% remplis ; 50% agrégats)



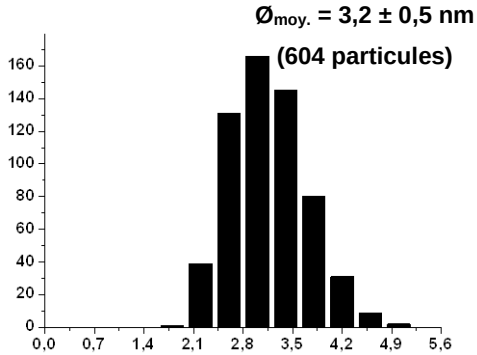
HEA12Cl



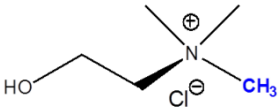
(CMC = 10,0 mmol/L [37])

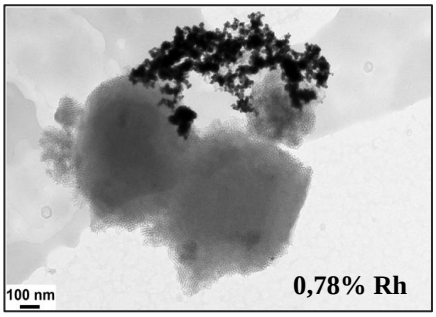


15 Clichés (67% remplis ; 33% agrégats)



HEA1Cl





14 Clichés (100% agrégats)

Le rhodium est présent sous forme d'agrégats

L'influence du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle du tensioactif sur la stabilité de la suspension colloïdale préparée dans H_2O avait été étudiée auparavant par l'équipe partenaire [37]. Cette dernière avait montré notamment que les tensioactifs possédant une partie lipophile comportant au moins 16 atomes de carbone sont les meilleurs agents stabilisant. En effet, les composés contenant 12 et 14 atomes de carbone donnent une suspension colloïdale de rhodium(0) moins stable et le métal a davantage tendance à s'agglomérer rapidement.

Les quantités de sels d'ammonium fixées pour chacun des échantillons ont été évaluées à partir de leurs analyses thermogravimétriques (cf. Fig. A-II-6). Celles de HEA16Cl et HEA1Cl sont respectivement les plus et moins élevées. Un pourcentage d'incorporation du tensioactif a été déterminé dans chacun des cas en faisant l'hypothèse d'un ancrage soit de $HEAn^+$, soit de HEAnCl (Tableau II-10).

Tableau II-10 : Evaluation des quantités d'agents tensioactifs capturées par Na-Al-SBA-15.

Rh^0/HEAnCl_NaAlS	**% perte en masse lié au TA (ATG)[a]**	**Estimation de la quantité de HEAnCl fixée (mmol/g)**	**Taux d'incorporation (%)**
HEA**1**Cl	1,3	0,09 (0,12)[b]	45 (44)[b]
HEA**12**Cl	3,9	0,13 (0,15)	65 (65)
HEA**14**Cl	4,8	0,15 (0,17)	75 (74)
HEA**16**Cl	5,8	0,17 (0,18)	85 (79)

[a] Domaine de température de mesure entre 210 et 560°C du matériau déshydraté. [b] En ne comptabilisant que l'ancrage du cation.

Le taux d'incorporation est d'autant plus élevé que l'agent stabilisant est doté d'une longue chaîne carbonée. Cette tendance est à mettre en relation avec la meilleure dispersion des particules supportées avec HEA12Cl, HEA14Cl et HEA16Cl. On peut penser que la diminution de l'affinité pour H_2O quand n augmente favorise l'adsorption des molécules d'agent tensioactif sur le support aluminosilicique. Il est également probable que la micellisation[19] en solution favorise le transfert du TA vers la surface en contact. Par combinaison des valeurs des teneurs en rhodium expérimentales et des quantités de matière organique « capturée », il peut également être déduit que l'augmentation de la longueur de chaîne influence la charge finale en rhodium. Cette dernière est moins élevée lorsque n est grand, sans doute en raison de la plus grande hydrophobie de la surface à moins qu'il ne s'agisse que d'un problème de gène stérique (Tableau II-9).

II.3.2 Variation de la nature du contre-ion : tests avec HEA16X

D'autres agents tensioactifs différant de HEA16Cl par la nature de leur contre-ion (X^- = bromure (Br^-), fluorure (F^-), hydrogénocarbonate (HCO_3^-), triflate (Tf^-, $CF_3SO_3^-$), mésylate (Ms^-, $CH_3SO_3^-$) et tétrafluoroborate (BF_4^-)) ont été synthétisés (cf. annexe), analysés notamment par ATG (Fig. A-II-7) puis testés dans le cadre de la préparation de particules de rhodium métallique sur support (Tableau II-11). Les composés utilisés ont été obtenus par métathèse anionique, dans l'acétone ou le méthanol, du chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium [17,35].

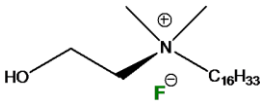
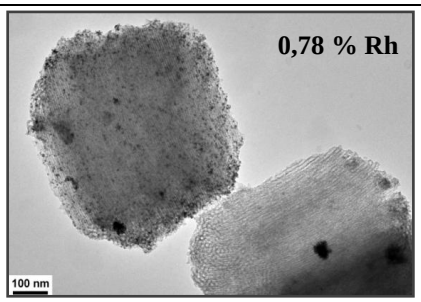
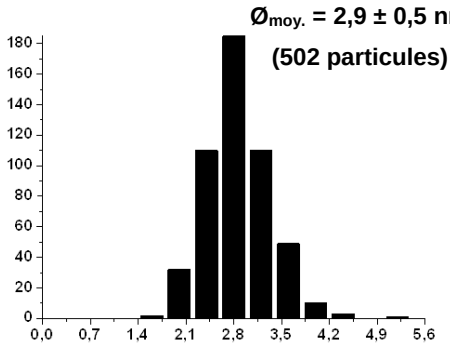
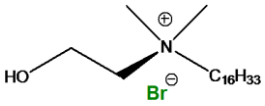
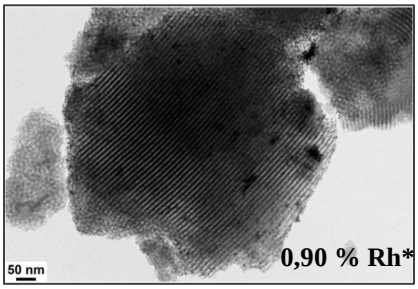
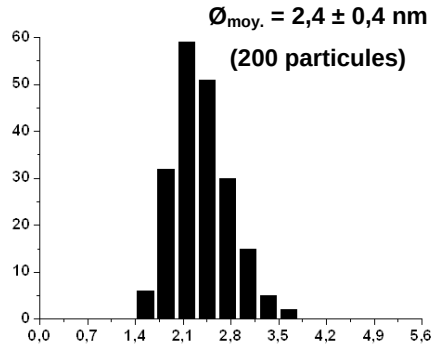
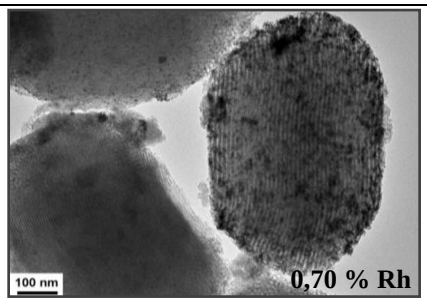
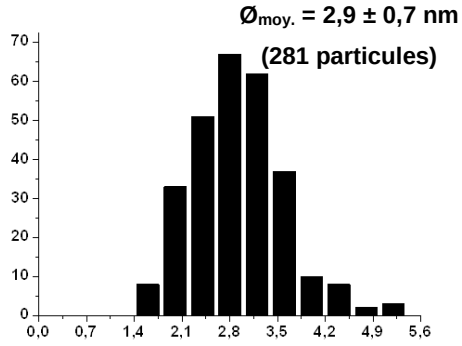
Les particules préparées sur support en présence de HEA16F, HEA16Tf et HEA16Br sont comparables à celles obtenues avec HEA16Cl (conditions de l'échantillon **E**). Elles sont bien dispersées sur les différents grains du matériau aluminosilicique et la quantité d'agrégats observée est limitée. Dans les préparations réalisées avec HEA16HCO_3, HEA16Ms et

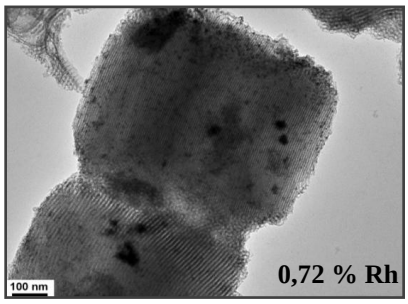
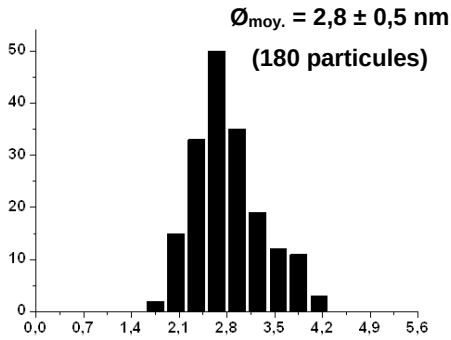
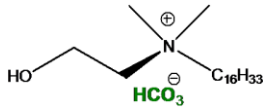
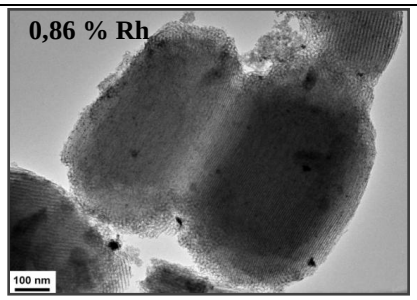
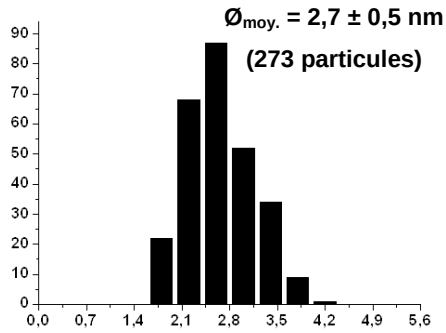
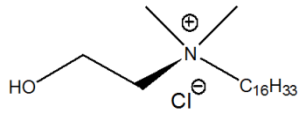
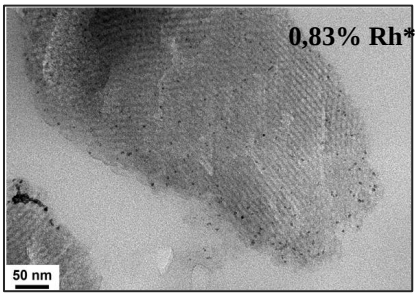
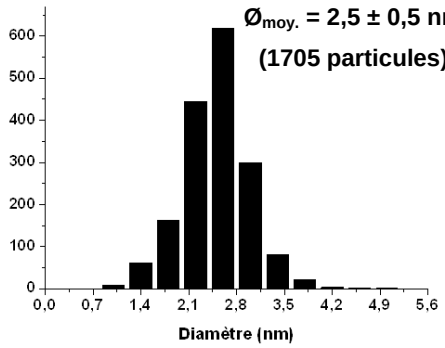
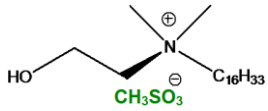
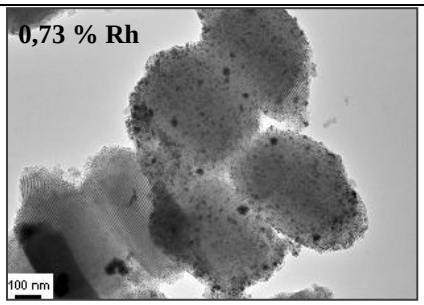
[19] La concentration en sel d'ammonium en solution, de l'ordre de 10,5 mmol/L, est en dessus de la valeur de la CMC.

$HEA16BF_4$, la proportion de rhodium localisé dans des agrégats à la surface externe du support aluminosilicique ne peut être négligée. Hors agrégats, la distribution en taille des nanoparticules est, dans l'ensemble, étroite.

A ce stade de l'étude, aucune corrélation n'a pu être dégagée entre la qualité des matériaux, leur teneur en rhodium, la distribution des particules métalliques et les propriétés intrinsèques des agents tensioactifs utilisés (par exemple avec la CMC). Nous n'avons pas été en mesure d'observer des différences de morphologie des nanoparticules selon le contre-ion utilisé, comme cela est le cas en suspension aqueuse.

Tableau II-11 : Charge en rhodium et qualité de la distribution du métal en fonction de la nature du contre-ion X dans HEA16X – indications de tailles et morphologies obtenues en suspension dans l'eau.

Agent stabilisant	MET	Distribution (hors agrégats)	En solution [35,38]
HEA16F  (CMC = 2,12 mmol/L [35])	 11 Clichés (64% remplis ; 18% autres ; 18% agrégats)		Particules sphériques et en bâtonnets de 2,6 nm
HEA16Br  (CMC = 0,54 mmol/L [38])	 18 Clichés (61% remplis ; 22% autres ; 17% agrégats)		Particules sphériques de 2,1 nm
HEA16Tf (CMC = 0,25 mmol/L [35])	 11 Clichés (55% remplis ; 36% autres ; 9% agrégats)		Structures dendritiques de 3 nm

HEA16BF$_4$ (CMC = 0,62 mmol/L [35])	 10 Clichés (50% remplis; 50% agrégats)		Structures dendritiques de 3 nm
HEA16HCO$_3$  (CMC = 0,60 mmol/L [35])	 10 Clichés (40% remplis ; 20% autres ; 40% agrégats)		Particules sphériques de 2,5 nm
HEA16Cl  (CMC = 1,23 mmol/L [35])	 22 Clichés (36% remplis ; 41% autres ; 14% agrégats)		Particules sphériques de 2,4 nm
HEA16Ms  (CMC = 0,013 mmol/L [17])	 14 Clichés (21% remplis ; 29% autres ; 50% agrégats)	-	Particules sphériques et en bâtonnets de 2,3 nm

%Rh déterminé par ICP-AES après minéralisation en milieu acide sauf * (par fluorescence X).

En présence de ces différents agents tensioactifs, la taille des particules supportées est du même ordre de grandeur que celle des particules obtenues en suspension dans l'eau. Dans les suspensions, les distributions en taille montrent un diamètre moyen compris entre 1,5 et 2,5 nm pour les particules sphériques (avec Br, HCO_3, Cl) et des longueurs estimées entre 2 et 6 nm pour les structures dendritiques (Tf, BF_4). Des diamètres sensiblement plus gros, de

l'ordre de 3 nm, sont obtenus dans le cas des nanoparticules sous forme de bâtonnets (F^-, Ms^-) [17,35,38].

Les matériaux à base de rhodium synthétisés en présence de HEA16F, HEA16Ms et HEA16Tf ont été analysés par EDS (cf. Tableau A-II-5). Comme dans le cas de HEA16Cl, vu précédemment (Tableau II-5), il apparaît que les valeurs des ratios Na/Al issues des analyses EDS[20] sont assez régulières sur un ensemble de plusieurs grains observés et surtout relativement indépendantes du contre-ion utilisé pour HEA16X. La présence de rhodium en plus grande quantité sur certains grains n'est pas liée à des variations au niveau de la teneur en Al par exemple. Celle du sodium a diminué uniformément après incorporation de Rh.
Les analyses élémentaires (AE) effectuées sur les matériaux Rh^0/HEA16X_NaAlS et sur le support de départ, NaAlS(17), permettent clairement d'établir que la quantité de rhodium fixée est quasiment la même quel que soit le contre-ion utilisé.

- Dans tous les cas, à l'exception de X = HCO_3, les pertes partielles de Na observées en EDS sont confirmées. *Il est bon de rappeler que, dans les conditions opératoires choisies, le seul échange des ions HEA^+ / Na^+, devrait se solder par l'obtention d'un rapport Na/Al proche de 0,5.*[21] *De plus, si tous les ions rhodium(III) étaient ensuite captés sous forme cationique Rh^{3+} en échange de 3 ions Na^+, le ratio Na/Al final dans les solides Rh^0/HEA16X_NaAlS devrait approcher la valeur minimale de 0,17.* Etant donné que les analyses élémentaires effectuées indiquent dans leur ensemble que 0,4 < Na/Al < 0,6, il peut être conclu qu'une fois $HEA16^+$ fixé, la capture de Rh^{3+} procède *a priori* par d'autres voies ou que la charge des complexes de Rh(III) est en réalité très inférieure à +3.

Tableau II-12 : Analyses élémentaires des matériaux Rh^0/HEA16X_NaAlS et du support correspondant.

Echantillons[a]	**Na/Al**	**Rh/Al**	**N/Si**	**N/Al**	**S/N ou F/N ou Cl/N ou B/N ou Br/N**
NaAlS(17)	0,7	-	-	-	-
Rh/HEA16Cl_NaAlS	0,4	0,1	0,01	0,17	1,2 (Cl)
Rh/HEA16F_NaAlS	0,6	0,1	0,01	0,17	n.d. (F)
Rh/HEA16Ms_NaAlS	0,45	0,1	0,015	0,17	< 0,2 (Ms)
Rh/HEA16Tf_NaAlS	0,5	0,1	0,015	0,25	< 0,2 (Tf)
Rh/HEA16HCO_3_NaAlS	0,7	0,1	0,01	0,17	n.d. (HCO_3)
Rh/HEA16BF_4_NaAlS	0,5	0,1	0,01	0,17	< 0,15 (BF_4)
Rh/HEA16Br_NaAlS[b]	-	0,1	-	-	n.d. (Br)

[a] Rapports réels déterminés par ICP-AES. [b] Rapports réels déterminés par fluorescence X.

[20] L'étude a porté sur la comparaison des aires de pics correspondant à Na, Al et Si après déconvolution, donc en l'absence d'étalonnage.
[21] Na/Al (final) = Na/Al (initial) – HEA16Cl/Al (échangé) si on admet que 1 $HEA16^+$ remplace 1 Na^+.

- En tenant compte des conditions initiales, le rapport molaire N/Si (théorique), en cas de dépôt complet de $HEA16^+$, devrait approcher la valeur de 0,015. Expérimentalement, à partir des AE (% de Si et N), il s'avère que ce rapport est relativement constant et, en fait, assez proche de la valeur seuil au moins pour sept des préparations Rh^0/HEA16X_NaAlS, avec une valeur moyenne de 0,014. Cela implique qu'indépendamment du contre-ion, il y a fixation totale de $HEA16^+$ par le support. La quantité molaire de $HEA16^+$ introduite sur solide (+0,17-0,25/Al) est du même ordre de grandeur que la perte en ion Na^+ (jusqu'à -0,30/Al).

- Les ratio S/N, B/N et F/N (en mol/mol) ont également été déterminés pour HEA16Tf, HEA16Ms, $HEA16BF_4$ et HEA16F, afin de déterminer ce qu'il est advenu du contre-ion lors de la synthèse des particules sur support. Dans l'ensemble, les valeurs réelles sont très inférieures à X/N = 1. Au final, le départ de Na^+, en quantité relativement importante s'explique par un échange d'ion avec $HEA16^+$. Les anions X^- pourraient être fixés par le biais de liaisons H.

Deux matériaux Rh^0_{coll}/NaAlS ont été préparés en présence de HEAF et de HEATf par imprégnation du support NaAlS(17) par une suspension colloïdale correspondant à une teneur nominale de 1% en masse de Rh. Ces deux agents tensioactifs ont été sélectionnés vu l'efficacité catalytique des deux systèmes Rh^0/HEAF et Rh^0/HEATf en solution. Les échantillons préparés par imprégnation ont été caractérisés par ATG et comparés à ceux préparés par la voie *in situ*.

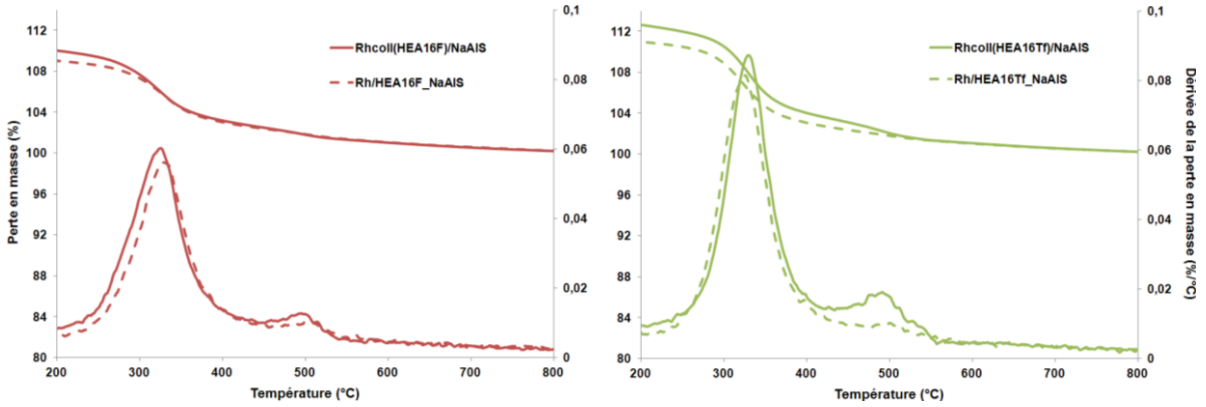


Figure II-34 : Comparaison des courbes d'ATG des matériaux produits *in situ* et par imprégnation à partir de HEA16F et HEA16Tf. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes des pertes en masse normalisées à 900°C).

L'évolution des pertes en masse et des dérivés des pertes en masse est quasiment la même dans les deux types d'échantillons, quel que soit l'agent stabilisant utilisé. Un surplus de matière organique est observé dans le cas des imprégnations pour la perte avec maximum de dérivée vers 500°C.

Tableau II-13 : Evaluation des quantités d'agents tensioactifs HEA16F et HEA16Tf capturées par Na-Al-SBA-15 par formation « *in situ* » et par imprégnation.

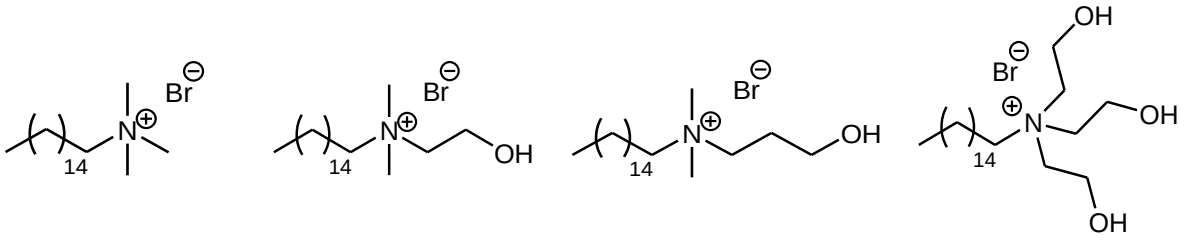
Agent stabilisant	***In situ***		**Imprégnation**	
	HEA16F	**HEA16Tf**	**HEA16F**	**HEA16Tf**
% mass. Rh	0,78	0,70	0,79	0,75
Perte en masse (%)[a]	4,1	5,6	4,9	6,8
Estimation de la quantité de HEA16X ($HEA16^+$) supporté ATG (en mmol/g)	0,12 (0,13)	0,12 (0,18)	0,15 (0,16)	0,15 (0,22)
Quantité de HEA16X ($HEA16^+$) fixée prévue (mmol/g)	0,19 (0,20)	0,19 (0,28)	0,20 (0,21)	0,20 (0,29)
Taux d'incorporation de TA (TA^+) (%)	63 (65)	63 (64)	75 (76)	75 (76)

[a] Domaine de température de mesure entre 200 et 570°C du matériau déshydraté.

Pour les deux types d'échantillons, davantage d'agent tensioactif semble incorporé par imprégnation (75-76%) que par la voie *in situ* (63-65%).

II.3.3 Variation de la tête polaire de l'agent stabilisant

Cette étude a été effectuée avec une série de sels d'ammonium à contre-ion bromure i.e. le bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr), le bromure de N,N-diméthyl-N-hexadécyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Br), le bromure de N,N-diméthyl-N-hexadécyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium (HPABr) et le bromure de N-hexadexyl-N-(2-trihydroxyéthyl)-ammonium (THEABr). Le premier est commercial, les trois autres ont été synthétisés selon le protocole décrit par Roucoux *et coll*. [39]. Les paramètres testés sont la polarité de la tête polaire et/ou son encombrement.



CTABr	**HEA16Br**	**HPABr**	**THEABr**
(CMC = 0,79 mmol/L)	(CMC = 0,54 mmol/L)	(CMC = 0,79 mmol/L)	(CMC = 0,56 mmol/L)

Figure II-35 : Formules développées des différents surfactants[22] et abréviations utilisées [40-42].

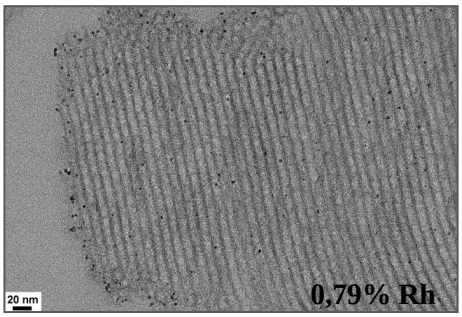
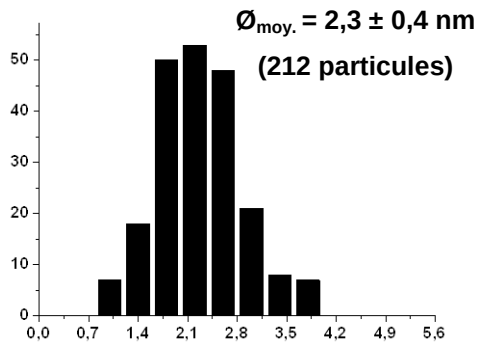
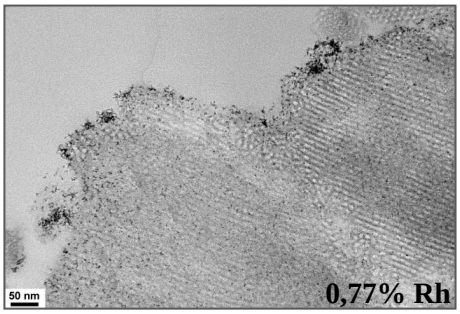
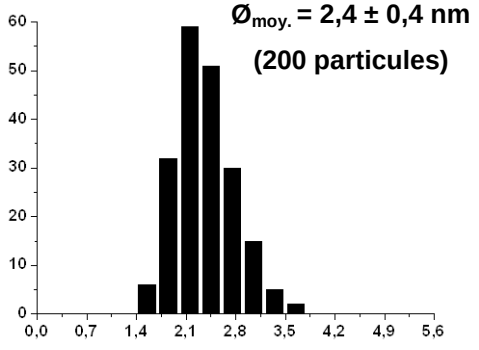
[22] Les mesures de la CMC des agents tensioactifs HEA16Br, HPABr et THEABr ont été effectuées par E. Bile-Guyonnet (ENSC Rennes).

On peut considérer que la polarité et le degré d'encombrement des têtes polaires varient comme suit :

Polarité : THEABr > HEA16Br ~ HPABr > CTABr

Encombrement : THEABr > HPABr > HEA16Br > CTABr.

Les échantillons résultant ont été caractérisés par MET, Fluorescence X (Tableau II-14) et ATG. Les clichés de MET pris dans le cas des tensioactifs CTABr et HEA16Br (coupes de microtomie) présentent majoritairement des grains pleins (61 et 67% des clichés, respectivement). Cette tendance s'inverse nettement lors du passage à HPABr (33%) et THEABr (23%) avec, en parallèle, une présence accrue des agrégats. Les courbes de distribution en taille montrent clairement que les particules les plus petites sont obtenues avec CTABr et HEA16Br. Ceci signifie que ces deux tensioactifs contribuent à une stabilisation équivalente. Lors de l'utilisation de HPABr, la distribution commence à s'étendre vers les tailles en dessus de 4,0 nm. Elle est médiocre dans le cas de THEABr. D'après les analyses élémentaires (fluorescence X), la charge en Rh(0) dans les matériaux obtenus s'avère être indépendante de la nature de la tête polaire (0,77 - 0,80% en masse).

	MET	**Distribution (hors agrégats)**
CTABr	 18 Clichés (67% remplis ; 5% autres ; 28% agrégats)	
HEA16Br	 18 Clichés (61% remplis ; 11% autres ; 28% agrégats)	

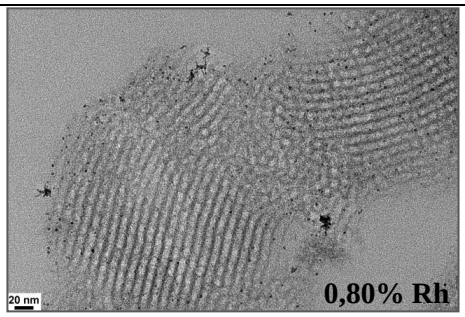
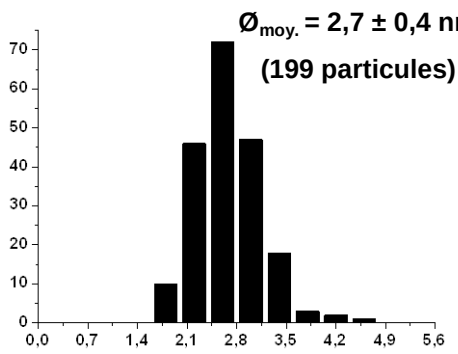
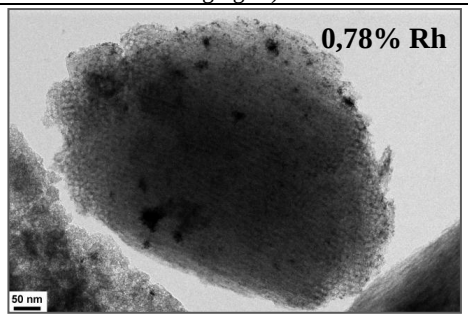
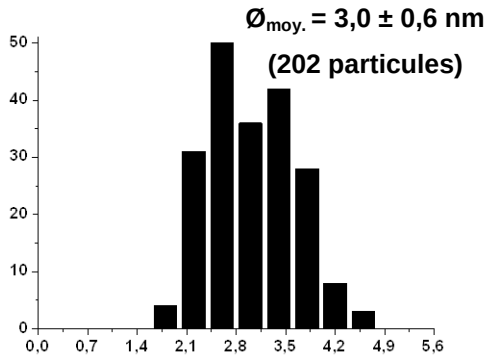
HPABr	 15 Clichés (33% remplis ; 27% autres ; 40% agrégats)	
THEABr	 13 Clichés (23% remplis ; 15% autres ; 62% agrégats)	

Tableau II-14 : Clichés de MET, charge en métal et qualité de la distribution en fonction de la nature de la tête polaire du sel d'ammonium (Coupes de microtomie dans le cas de CTABr, HEA16Br et HPABr).

Les matériaux de meilleure qualité sont ceux pour lesquels la tête polaire de l'agent stabilisant est la moins encombrée. De même, l'augmentation de la polarité au niveau de la tête ne semble pas d'améliorer la dispersion.

L'ancrage des tensioactifs sur le support a été montré par ATG (Fig. A-II-8). Les profils thermogravimétriques se sont avérés être peu sensibles à la nature de la tête polaire. De leur analyse, il ressort que les pertes en masse entre 200 et 560°C deviennent de plus en plus importantes de CTABr vers THEABr, principalement du fait de l'augmentation de la masse molaire de ces composés. Une estimation des quantités fixées est donnée dans le tableau II-15.

Tableau II-15 : Evaluation des quantités d'agents tensioactifs CTABr, HEA16Br, HPABr et THEABr capturées par Na-Al-SBA-15.

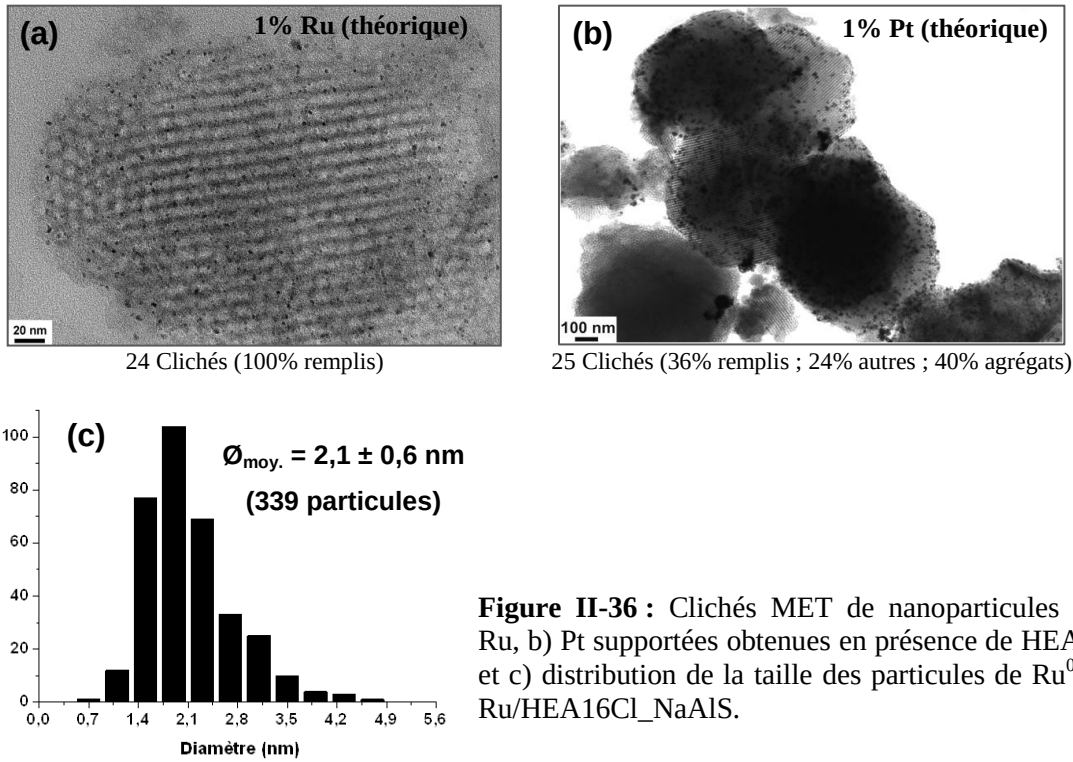
Agent stabilisant	**% perte en masse lié au TA (ATG)[a]**	**Estimation de la quantité de TA fixé anion compris (mmol/g)**	**Taux d'incorporation (%)**
CTABr	5,6	0,15 (0,20)[b]	75 (77)[b]
HEA16Br	6,0	0,15 (0,19)	75 (73)
HPABr	5,5	0,13 (0,17)	65 (68)
THEABr	6,7	0,15 (0,18)	75 (72)

[a] Domaine de température de mesure entre 200 et 560°C du matériau déshydraté. [b] En ne comptabilisant que l'ancrage du cation.

Au final, les quantités de CTABr, HEA16Br et THEABr adsorbées sur le support sont assez proches (de l'ordre de 0,15 mmol/g de support sec). HPABr s'adsorbe en quantité un peu plus faible. Quel que soit le mode de calcul (anion considéré ou non dans la perte en masse en ATG), HPABr est le TA le moins adsorbé. Bien que nous n'ayons pas pu établir de véritable corrélation entre la polarité et le degré d'encombrement de la tête polaire avec les caractéristiques des solides obtenus, nous pouvons remarquer malgré tout que la fixation de ces agents tensioactifs est rendue plus facile lorsque la tête polaire de ces derniers est moins encombrée.

II.3.4 Variation de la nature du métal

Par analogie avec le rhodium, des particules de Ru(0) et de Pt(0) ont été préparées sur support Na-Al-SBA-15 en présence de HEA16Cl (1% théorique en masse de métal). Les précurseurs retenus sont $RuCl_3.xH_2O$ et $H_2PtCl_6.6H_2O$. Dans le cas du ruthénium, d'autres préparations ont également été réalisées sans agent tensioactif et avec HEA12Cl (Fig. A-II-9).



24 Clichés (100% remplis)

25 Clichés (36% remplis ; 24% autres ; 40% agrégats)

Figure II-36 : Clichés MET de nanoparticules de a) Ru, b) Pt supportées obtenues en présence de HEA16Cl et c) distribution de la taille des particules de Ru^0 dans Ru/HEA16Cl_NaAlS.

D'une façon générale, très peu d'agrégats ont été décelés dans les matériaux à base de ruthénium par MET-HR (Fig. II-36, a). Le matériau Ru^0/HEA16Cl_NaAlS est de qualité

comparable au meilleur des échantillons Rh^0/HEA16Cl_NaAlS. En présence de HEA16Cl[23], les particules sont même un peu plus petites que celles de Rh(0) (diamètre moyen de l'ordre de 2,1 nm au lieu de 2,5) (Fig. II-36, c) et apparemment assez bien localisées au sein de la porosité. Pour rappel, en suspension colloïdale, les particules de Ru stabilisées par HEA16Cl sont monodisperses avec un diamètre moyen de 3 nm (70% des nanoparticules entre 2,5 nm et 3,5 nm) [43], plus grand (de 20%) que celui des particules de Rh. Les particules de Ru supportées préparées par la voie « *in situ* » sont donc plus petites de 30% que celles en suspension colloïdale et de 16% que les particules de Rh supportées préparées dans les mêmes conditions.

Dans le cas du platine sur support Na-Al-SBA-15, la majorité des particules se présentent sous forme d'agrégats (40% des clichés obtenus). Bien que des particules soient observées au sein de la porosité, leur incorporation n'est pas aussi efficace que dans le cas du Rh et du Ru. Avec HEA16Cl, le dépôt de TA semble indépendant du précurseur métallique (Rh, Pt ou Ru). Toutefois les dérivées de perte en masse diffèrent de façon significative (Fig. II-37, Tableau II-16).

Nous n'avons pas pu établir à ce stade si ces variations sont liées à des différences d'interaction particule/tensioactif fonction de la nature du métal ou tout simplement à des effets catalytiques des métaux lors de la décomposition des sels d'ammonium sous air. Selon cette hypothèse, le plus actif serait Ru, le moins Rh.

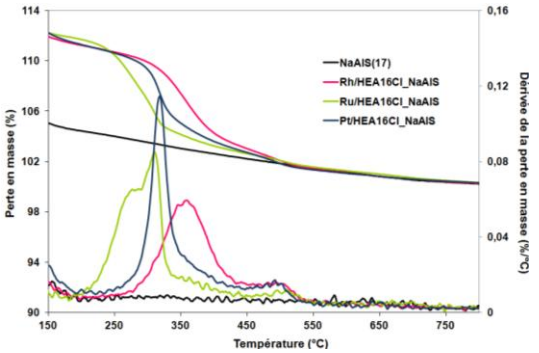


Figure II-37 : Courbes d'ATG des matériaux à base de Rh, Ru et Pt préparés en présence de HEA16Cl (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes des pertes en masse normalisées à 900°C).

Tableau II-16 : Evaluation des quantités d'agents tensioactifs capturées par Na-Al-SBA-15 pour les trois métaux considérés.

Echantillons	**% perte en masse lié au TA (ATG)[a]**	**Estimation de la quantité de TA fixée (mmol/g)**	**Taux d'incorporation de TA (%)**
Rh/HEA16Cl_NaAlS	5,8	0,17 (0,19)[b]	85 (86)[b]
Ru/HEA16Cl_NaAlS	6,2	0,17 (0,20)	85 (91)
Pt/HEA16Cl_NaAlS	6,1	0,17 (0,19)	85 (86)

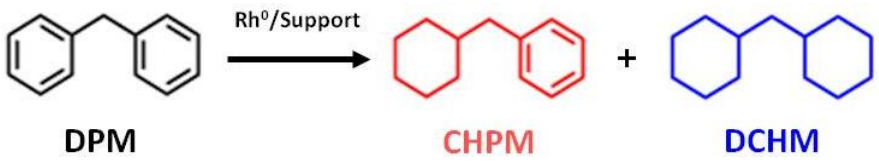
[a] Domaine de température de mesure entre 200 et 560°C du matériau déshydraté. [b] En ne comptabilisant que l'ancrage du cation.

[23] Sans TA, la dispersion des particules sur le support est moins homogène ; elles ont des diamètres plus élevés que celles observées dans le cas de Ru^0/HEA16Cl_NaAlS.

Nous remarquons que le métal n'influence pas la quantité d'agent tensioactif utilisé. Quel que soit le métal considéré, le taux d'incorporation de HEA16Cl est toujours le même.

II.4 Hydrogénation catalytique du diphénylméthane

L'activité catalytique des matériaux à base de nanoparticules supportées décrits dans ce chapitre a été évaluée en phase liquide lors de la conversion du diphénylméthane (DPM) en dicyclohexylméthane (DCHM) ou cyclohexylphénylméthane (CHPM) pouvant être détecté intermédiairement (Éq. 2) [44].



(Éq. 2)

La réaction a été menée sous 1 bar de H_2 à température ambiante avec un rapport substrat/métal égal à 100 (réel) dans l'hexane selon le protocole suivant :

> *Dans un ballon de 25 ml, une masse de 50 mg de catalyseur est dispersée dans 10 mL d'hexane. Le système est placé sous vide, sous agitation magnétique à 1500 rpm, puis sous pression atmosphérique de dihydrogène. Ensuite, le décane (étalon interne) et le diphénylméthane (100 équiv.métal^{-1}) sont ajoutés dans les mêmes proportions. Des échantillons sont prélevés chaque 3, 6, 9 et 24 h ; les produits sont quantifiés à l'aide d'un chromatographe Carlo Erba CG 6000 en phase gazeuse, équipé d'un détecteur FID et d'une colonne apolaire (FACTOR FOUR).*

Notons que le DPM peut être considéré comme un substrat exigeant. Récemment [45], il a été montré qu'un catalyseur **Rh/C à 10 % en Rh** employé dans les mêmes conditions (température ambiante, pression atmosphérique de dihydrogène) mais avec un ratio molaire **substrat/Rh = 10** (dans H_2O ou du cyclohexane) aboutissait à une conversion de DPM incomplète en 24 h avec la distribution des produits présentée dans la figure II-38.

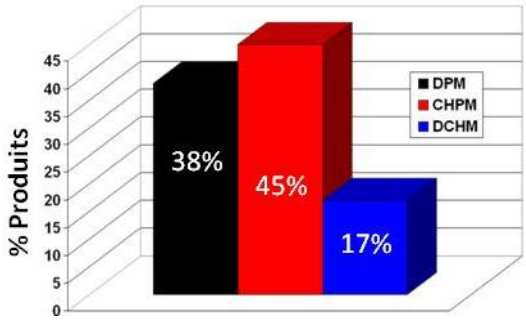
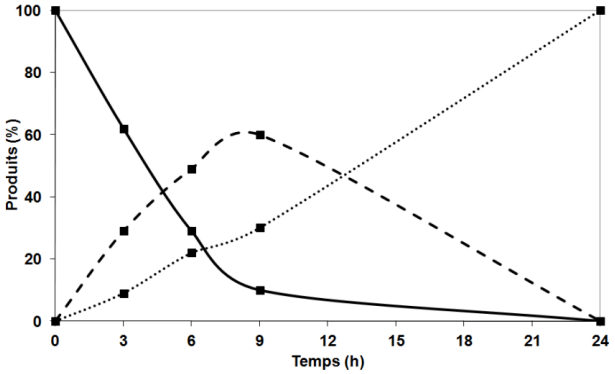


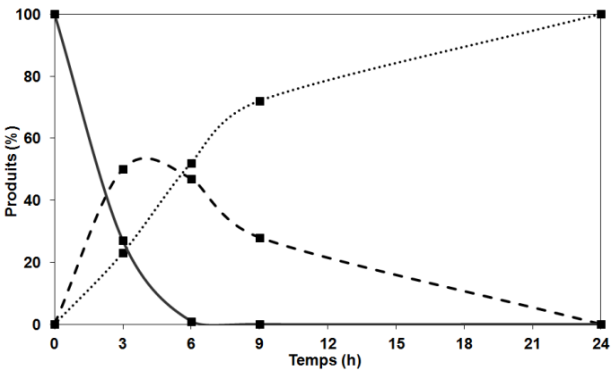
Figure II- 38 : Hydrogénation de DPM en présence de Rh/C [45].

Les résultats que nous avons obtenus dans nos conditions sont rassemblés dans le tableau II-17. Leur dépouillement permet d'apprécier l'impact de facteurs aussi différents que la nature de l'agent stabilisant, la teneur en aluminium du support, ou la nature du métal.

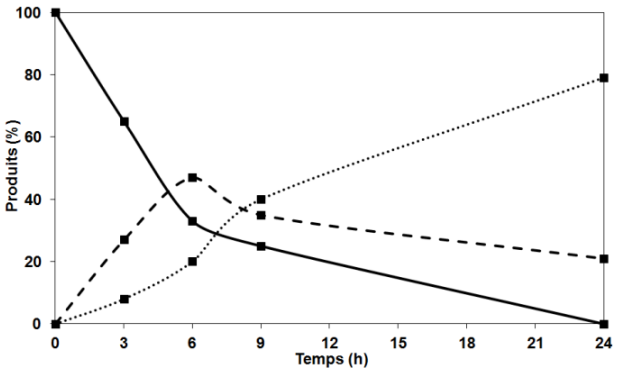
Echantillon **E** (Rh, [HEA16Cl] = 7,2 mmol/L)



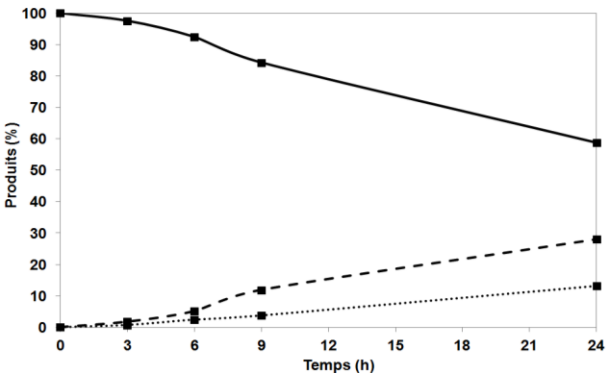
Echantillon **J** (Rh, [HEA16Cl] = 3,6 mmol/L)



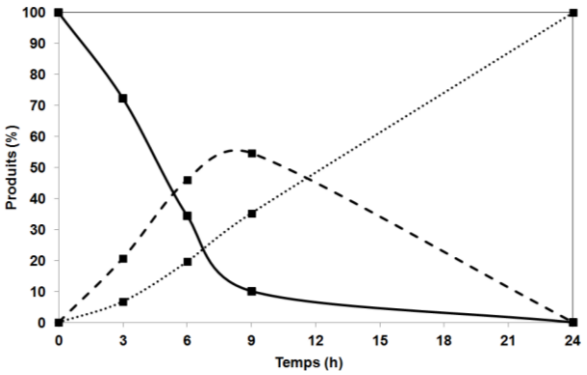
Echantillon **K** (Rh, [HEA16Cl] = 28,8 mmol/L)



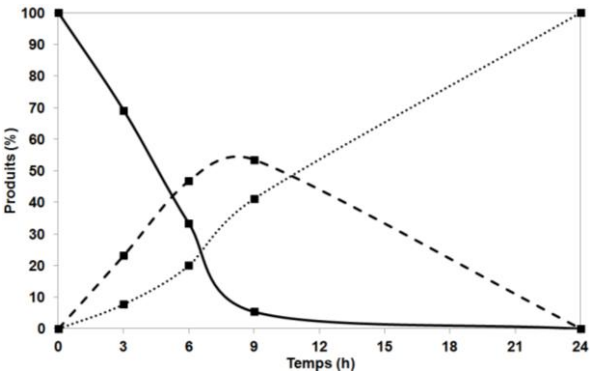
Rh^0/HEA1Cl_NaAlS ([HEA1Cl] = 7,2 mmol/L)



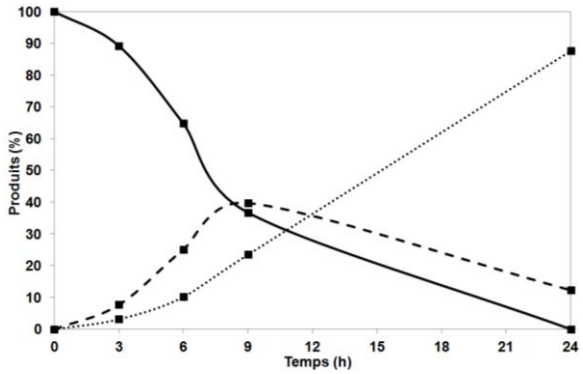
Rh^0/HEA12Cl_NaAlS ([HEA12Cl] = 7,2 mmol)



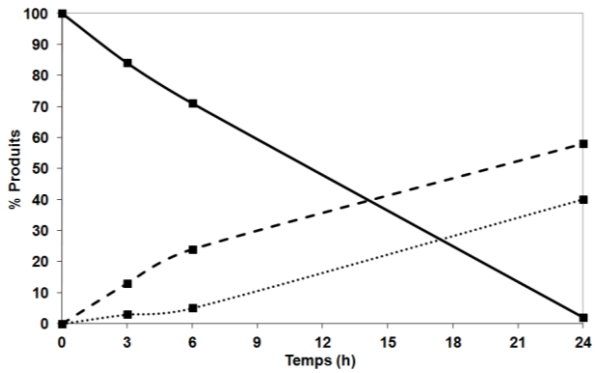
Rh^0/HEA14Cl_NaAlS ([HEA14Cl] = 7,2 mmol)



Rh^0/HEA16Br_NaAlS ([HEA16Br] = 7,2 mmol)



Echantillon **M** (Rh, Si/Al = 5).



Ru^0/HEA16Cl_NaAlS ([HEA16Cl] = 7,2 mmol)
40 bar H_2

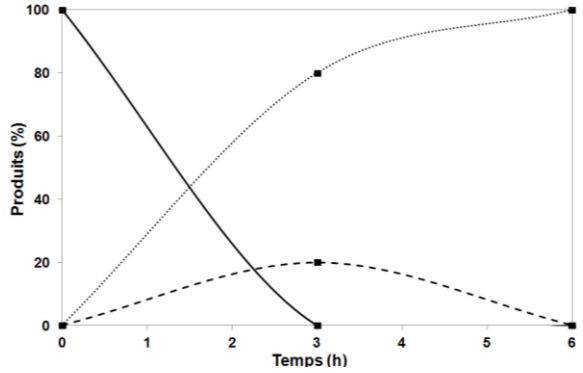


Figure II-39 : Hydrogénation du DPM en présence des différents catalyseurs préparés.
(— DPM, - - - CHPM, ····· DCHM).

Comme nous l'avons déjà décrit lors de la publication des tous premiers tests [6,44,46], les résultats présentés ici ont été obtenus sans avoir recours à l'élimination préalable de l'agent stabilisant. D'ailleurs, il est important de noter que l'hydrogénation du DPM est incomplète (33% DCHM, 20% DPM et 47% CHPM) en présence du matériau rhodié témoin préparé en l'absence de HEA16Cl lequel renferme de nombreux agrégats [16]. La version de base des catalyseurs est préparée en présence d'une solution aqueuse renfermant 7,2 mmol/L de HEA16Cl. Les tests catalytiques effectués ici sur des matériaux synthétisés dans des milieux plus riches en agent stabilisant (cas de [HEA16Cl] = 28,8 mmol/L) se sont avérés moins efficaces. La vitesse initiale (Tableau II-17) est alors très fortement réduite, *a priori* en raison d'un problème de gène stérique. En revanche, des résultats intéressants ont été obtenus pour [HEA16Cl] = 3,6 mmol/L.

Des agents tensioactifs de longueur de chaîne plus courte (n = 12 ou 14) permettant d'obtenir des distributions étroites de tailles de particules de Rh(0) autour de 2-3 nm réparties de façon homogène sur les grains du support conduisent à des matériaux rhodiés aussi performants que ceux préparés à partir de HEA16Cl.

Un autre matériau, préparé en présence de HEA16Br, s'est montré moins efficace qu'en partant de HEA16Cl[24].

L'influence du support, à travers le rapport Si/Al, a été étudiée en testant le matériau **M**, Rh^0/HEA16Cl_NaAlS (Si/Al = 5). Il ressort des résultats obtenus que, contrairement à l'échantillon **E** (celui utilisé communément dans nos études), **M** conduit à une conversion incomplète du diphénylméthane en dicyclohexylméthane. *A priori*, cette distinction risque d'être liée à la moins bonne répartition des particules de rhodium(0) dans le solide **M**, comme vu précédemment par MET.

L'échantillon **E** (à base de rhodium) et son analogue Ru^0/HEA16Cl_NaAlS ont des comportements particulièrement différents vis-à-vis de l'hydrogénation du diphénylméthane. Très clairement, les nanoparticules de Ru(0) sont moins actives que celles de Rh(0). A température ambiante, il n'y a pas de réaction à pression atmosphérique avec Ru. Sous 40 bar de H_2, la conversion du diphénylméthane en dicyclohexylméthane est totale après 6 h, au lieu de 1 h dans le cas du rhodium.

Au final, cette étude des différents facteurs pouvant affecter la réactivité a permis de montrer que les matériaux les plus actifs sont ceux à base de rhodium(0) préparés à partir de quantités adéquates de HEAnCl (n = 12, 14 et 16) et de supports de type NaAlS(17) avec Si/Al(nominal) ≈ 10.

[24] Les autres matériaux préparés en présence de HEA16F, HEA16HCO_3, HEA16Tf ou HEA16BF_4 ont été testés dans le cadre de l'hydrogénation du toluène dans l'eau ou de l'hexane sous 1 bar de H_2. Les résultats sont représentés dans l'annexe du chapitre.

Tableau II-17 : Propriétés physico-chimiques et activités des catalyseurs testés en hydrogénation du DPM.

Catalyseurs	**% Rh**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{p(BJH)}$ (nm)**	**% remplis / % agrégats**	**Vit. initiale[a] (mmol DPM cons/h)**	**Répartition finale DPM/CHPM/DCHM**	**TOF[b] (h^{-1} de H_2)**
Echantillon **E** (Rh, [HEA16Cl] = 7,2 mmol/L)	0,83	595	0,95	7,5 (7,7)	36/14	0,05 (max CHPM 9 h 60%)	**0/0/100**	47
Echantillon **J** (Rh, [HEA16Cl] = 3,6 mmol/L)	0,63	647	1,02	7,2 (8,0)	57/21	**0,07** (max CHPM 4 h 55%)	**0/0/100**	**76**
Echantillon **K** (Rh, [HEA16Cl] = 28,8 mmol/L)	0,66	334	0,71	7,1 (7,3)	36/29	0,04 (max CHPM 6 h 50%)	0/21/79	44
Rh^0/HEA1Cl_NaAlS ([HEA1Cl] = 7,2 mmol/L)	0,78	n.d.	n.d.	n.d.	0/100	0,001	9/27/65	7
Rh^0/HEA12Cl_NaAlS ([HEA12Cl] = 7,2 mmol)	0,90	n.d.	n.d.	n.d.	67/33	0,05 (max CHPM 8 h 55%)	**0/0/100**	43
Rh^0/HEA14Cl_NaAlS ([HEA14Cl] = 7,2 mmol)	0,92	n.d.	n.d.	n.d.	50/50	0,05 (max CHPM 8 h 55%)	**0/0/100**	43
Rh^0/HEA16Br_NaAlS ([HEA16Br] = 7,2 mmol)	0,90	n.d.	n.d.	n.d.	61/17	0,03 (max CHPM 9 h 40%)	0/12/88	23
Echantillon **M** **Rh^0/HEA16Cl_NaAlS (Si/Al = 5).**	0,79	340	0,70	9,0 (9,2)	25/42	0,01	2/58/40	17
Ru^0/HEA16Cl_NaAlS ([HEA16Cl] = 7,2 mmol) (**40 bar H_2**)	1,00 théorique	610	0,98	7,6 (8,0)	**100/0**	**0,16** (max CHPM 3 h 20%)	**0/0/100**	**100**

[a] Pente initiale de la conversion. [b] Défini comme étant le nombre de moles d'H_2 consommées par mole de rhodium et par h, déterminé après 6 h de réaction d'hydrogénation.

II.4.1 Stabilité des particules et de leur agent stabilisant vis-à-vis des solvants

Dans le présent manuscrit, les tests catalytiques sont effectués tantôt dans l'hexane, tantôt dans l'eau à température ambiante. Aussi, il a été décidé d'examiner l'impact de lavages répétés de l'échantillon de référence **E** par ces deux solvants selon un protocole bien établi (cf. ci-dessous).

Le solide Rh^0/HEA16Cl_NaAlS (0,5 g) a été mis en contact pendant 2 h avec 12,5 mL H_2O ou d'hexane. Trois mises en contacts successives ont été réalisées. Entre chacune, le matériau a été lavé puis séché. Le solide récupéré à chaque étape a été analysé par ATG. La teneur en Rh dans le matériau final a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X et la qualité de sa dispersion a été évaluée par MET.

Qu'il s'agisse de l'eau ou de l'hexane, les analyses thermogravimétriques des matériaux récupérés sont unanimes (Fig. II-40). Dans aucun des cas de figure, une perte d'agent stabilisant n'a pu être constatée mettant ainsi en exergue une fois de plus la résistance de HEA16Cl supporté sur Na-AlSBA-15.

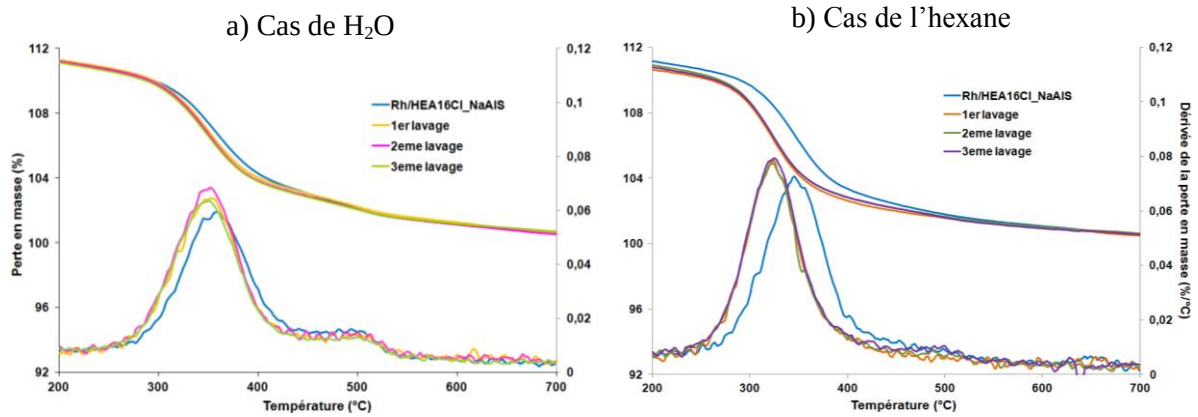
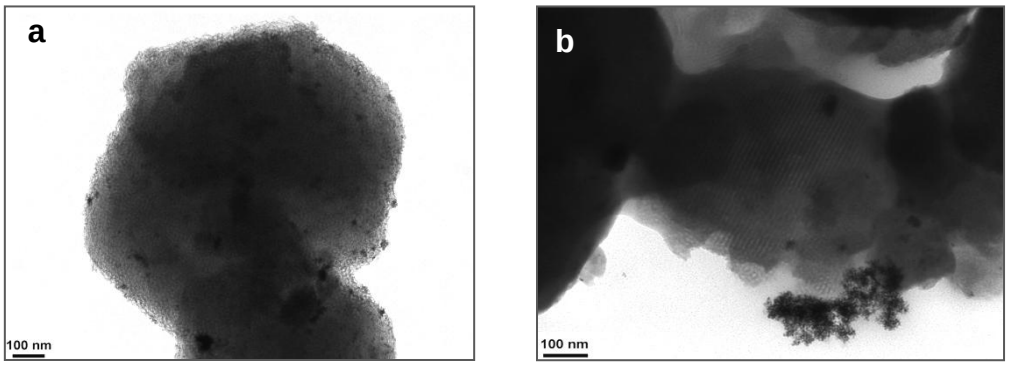


Figure II-40 : Variation de la perte en masse et de sa dérivée dans le cas du matériau Rh/HEA16Cl_NaAlS soumis à trois lavages successifs par a) H_2O et b) l'hexane. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes des pertes en masse normalisées à 900°C).

Seule une modification de la dérivée de la perte en masse vers des températures plus basses est observée ; la variation étant la plus importante à l'issue du premier lavage et en présence d'hexane. Les teneurs en rhodium sont à peine affectées[25] puisqu'égales respectivement à 0,92% et environ 1% après traitement par de l'eau et de l'hexane. Après trois lavages, il s'avère, clichés de MET à l'appui (Fig. II-41) que la dispersion des particules de Rh résiste

[25] Selon les lots de synthèse de l'échantillon **E** (Rh/HEA16Cl_NaAlS), la teneur expérimentale en Rh est de 0,88 ± 0,13 %.

moins bien à l'hexane qu'à l'eau. La proportion de clichés comportant des agrégats a augmenté fortement (de 80%) dans le solvant apolaire[26].



6 Clichés (17% remplis ; 50% autres ; 33% agrégats) 10 Clichés (10% remplis ; 20% autres ; 70% agrégats)

Figure II-41 : Clichés MET des nanoparticules de Rh supportées obtenues après 3 lavages à a) l'eau et b) l'hexane.

II.4.2 Caractérisation de Rh^0/HEA12Cl_NaAlS après test catalytique

Le matériau Rh^0/HEA12Cl_NaAlS récupéré après le test décrit précédemment a fait l'objet de caractérisations par MET et ATG (Fig. II-42).

18 Clichés (61% remplis ; 17% autres ; 22% agrégats)[27]

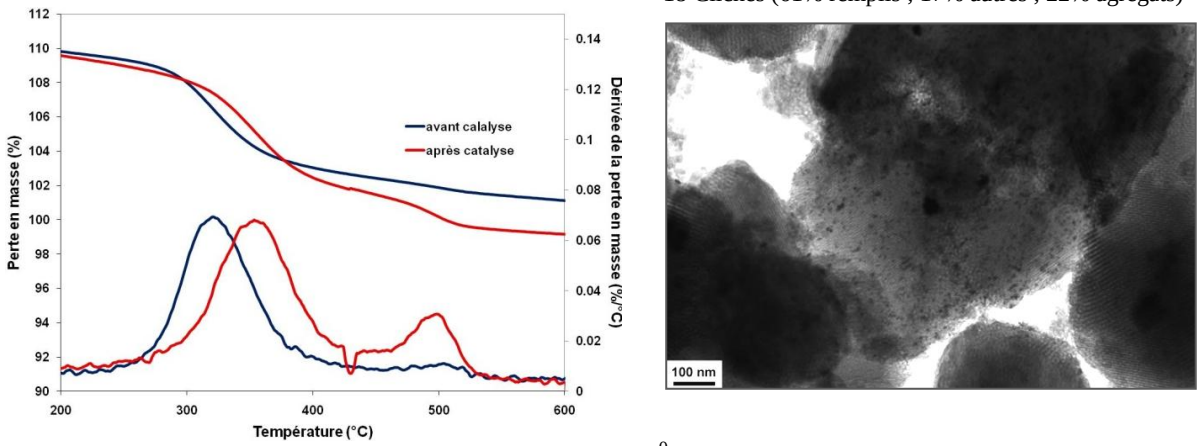


Figure II-42 : ATG et cliché de MET du catalyseur Rh^0/HEA12Cl_NaAlS récupéré. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes des pertes en masse normalisées à 900°C).

De ces analyses, il ressort que la quantité de matière organique adsorbée n'est pas fortement modifiée pendant le test catalytique. Les profils des dérivées des pertes en masse diffèrent cependant. En effet, après catalyse, le maximum vers 500°C devient plus intense et celui vers 320°C est décalé vers 350°C. Les observations de MET semblent indiquer que les conditions opératoires dans lesquelles la réaction catalytique est menée se traduisent par un abaissement

[26] Avant traitement dans l'eau et dans l'hexane, les proportions pour l'échantillon **E** sont : 36% remplis, 50% autres et 14% agrégats.
[27] 15 clichés (67% remplis ; 33% agrégats) sont les statistiques du matériau Rh^0/HEA12Cl_NaAlS avant catalyse.

du nombre de grains remplis (62% au lieu de 67% avant réaction) et d'agrégats (22% au lieu de 33% avant réaction).

II.4.3 Test de recyclage de Rh^0/HEA16Cl_NaAlS

Le catalyseur Rh^0/HEA16Cl_NaAlS (Echantillon **E**) a été recyclé en procédant comme suit :

> *Après un premier test, le solide est récupéré par filtration sur fritté de porosité 4, lavé par l'hexane puis séché pendant une nuit. Il est remis ensuite en réaction. Deux recyclages ont été entrepris (Tests 2 et 3).*

Les tests 2 et 3 ont été lancés en considérant sans re-mesurer la teneur en Rh (utilisation du pourcentage du matériau de départ, 0,83%). En revanche, la charge de DPM introduite à chaque départ de test a été déterminée à partir de la masse de catalyseur récupéré après chaque filtration. Les résultats catalytiques et les analyses du catalyseur sont présentés dans la figure II-43.

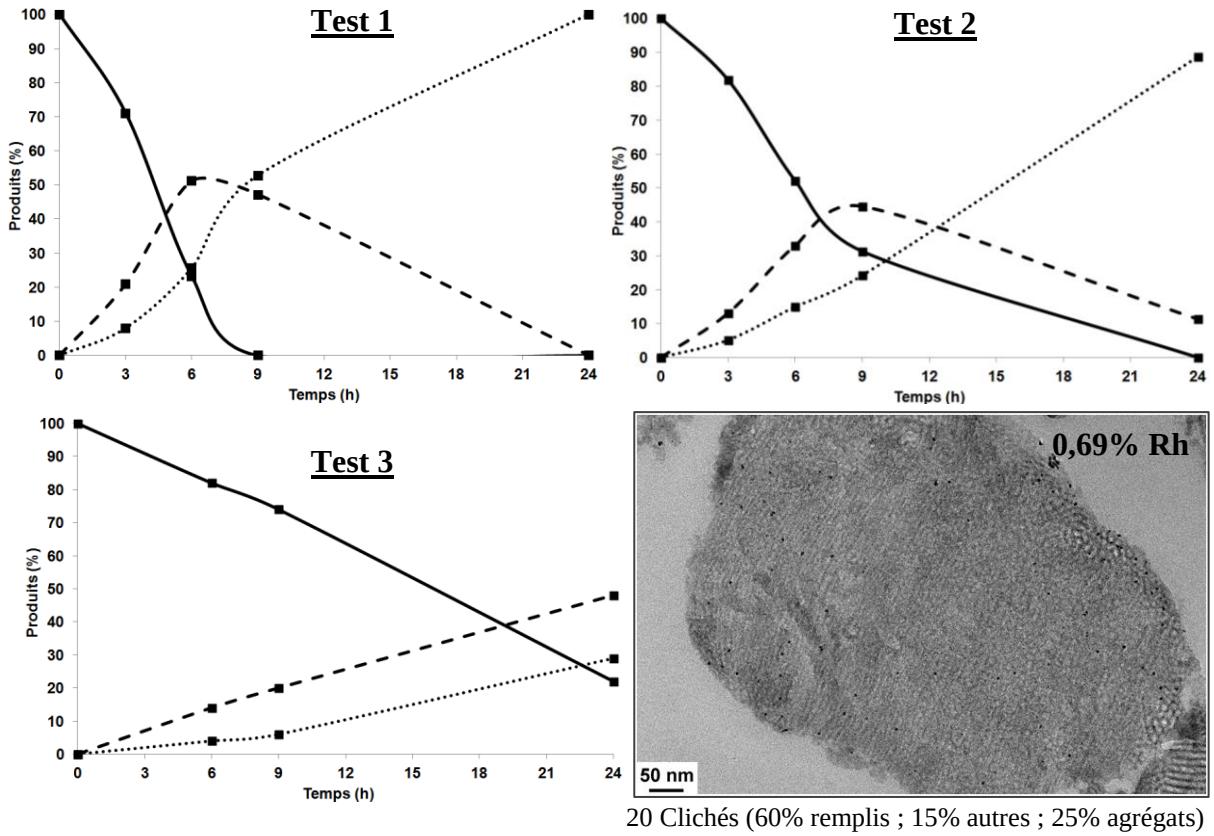


Figure II-43 : Recyclage de Rh^0/HEA16Cl_NaAlS (E) et cliché de microtomie après le troisième test (— DPM, - - - CHPM, ····· DCHM).

Après deux tests, la réactivité de Rh^0/HEA16Cl_NaAlS a fortement diminué. Le rendement en dicyclohexylméthane passe de 100% (test 1, 100% conversion) à 89% (test 2, 100% conversion) puis 29% (test 3, 77% conversion).

- Le départ de l'agent stabilisant et la modification de la dispersion ne sont pas à mettre en cause. Après le troisième test catalytique, les observations de MET montrent une modification de la dispersion des particules de Rh, c'est-à-dire une amplification du nombre d'agrégats (+44%) ainsi que du nombre de grains remplis (+40%).

- La possible oxydation d'une partie du rhodium après chaque récupération peut également être à l'origine de la diminution de l'activité du catalyseur. La variation du degré d'oxydation du rhodium aurait du être étudiée.

- Une autre hypothèse pour expliquer la diminution de la conversion pourrait résider dans le fait que, test après test, une plus grande quantité de DPM doit être hydrogénée. En effet, après le troisième test, le catalyseur ne contient plus que 0,69% de Rh(0) au lieu de 0,89%.

CONCLUSION

Faisant suite à la mise au point, par l'équipe, d'une nouvelle procédure de préparation de nanoparticules bien dispersées sur support mésoporeux, via la réduction de sels de rhodium par du borohydrure de sodium en présence d'un sel d'ammonium quaternaire, le présent travail portait sur l'étude des paramètres d'influence de ce système en vue d'une optimisation et d'une extension à d'autres métaux et agents stabilisants. Dans le travail préliminaire inspiré des travaux de A. Roucoux réalisés en solution aqueuse :

- l'ion ammonium retenu était apporté sous forme de chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Cl) plus hydrosoluble que son analogue commercial, le chlorure de N,N,N-triméthyl-1-hexadecanaminium (CTACl),
- le support considéré était une silice alumine mésoporeuse de type Al-SBA-15 avec un ratio Si/Al nominal de l'ordre de 10 et pré-traitée par une solution aqueuse de NaCl,
- les quantités relatives d'agent réducteur, de métal et d'agent stabilisant étaient les mêmes que celles établies dans les conditions optimales de préparation de nanoparticules en suspension aqueuse,

- le rôle clé de HEA16Cl sur la qualité de la dispersion des nanoparticules avait été établi.

A partir de ces faits mis en avant dans un précédent travail de thèse, la présente étude avait pour objectif de généraliser cette voie de préparation. Les critères de sélection des échantillons intéressants ont été basés d'abord i) sur des analyses des charges en rhodium atteintes (1% nominal) et la qualité de la répartition des nanoparticules sur les différents grains du support ainsi que l'étroitesse de leur distribution en taille, puis ii) sur leurs performances en catalyse d'hydrogénation d'un substrat exigeant, le diphénylméthane, sous pression atmosphérique de dihydrogène. Pour se faire, le projet comprenait une analyse systématique de l'influence de différentes variables au niveau du protocole de base. Les résultats obtenus ont permis d'établir que, dans le cas de la combinaison HEA16Cl / Na-Al-SBA-15, les conditions précédemment établies (dilution, quantité de réducteur, d'agent stabilisant, teneur en Al du support, charge nominale en rhodium) ne pouvaient être davantage optimisées sauf éventuellement à réduire partiellement la quantité d'agent stabilisant. Une quantité trop importante d'agent stabilisant a tendance à limiter la teneur en rhodium du matériau final.

Dans l'optique d'une généralisation de la voie de préparation de nanoparticules sur support, les paramètres étudiés ont concerné soit la structure moléculaire de l'ion quaternaire (variations de la tête polaire, de longueur de la chaîne hydrophobe, de la nature du contre-ion), soit le support lui-même (silicique ou aluminosilicique traité ou non au préalable par une solution aqueuse de NaCl). Il a pu ainsi être établi clairement que le sel d'ammonium doit posséder une chaîne hydrocarbonée suffisamment hydrophobe ; la choline permet de piéger davantage de rhodium mais ce dernier a tendance à former des agrégats. Les influences de la nature des têtes polaires et des contre-ions ont été moins évidentes. Il a quand même pu être établi que des anions comme les ions fluorure, triflate et bromure aboutissent à des résultats semblables à ceux observés avec HEA16Cl à longueur de chaîne équivalente. Le bromure de cétyltriméthylammonium, inintéressant en solution aqueuse, en raison de son assez mauvaise solubilité, a conduit à un matériau très comparable à celui partant de HEA16Cl. D'une façon générale, ces travaux ont permis d'établir, à l'appui d'analyses thermogravimétriques et d'analyses élémentaires, que la plus grande partie du tensioactif apportée en défaut par rapport aux sites échangeables (estimés) du support se retrouve fixée sur ce dernier dans le matériau final. A de multiples reprises (études des interactions de HEA16Cl avec le support Na-Al-SBA-15 en l'absence de rhodium ou matériaux rhodiés), il a pu être établi que l'ancrage du sel d'ammonium implique un échange d'ions avec Na^+ ; les quantités de contre-ions sur support sont plus faibles que celles des ions ammonium.

L'étude séparée du comportement des différents supports (Si-SBA-15, Al-SBA-15, Na-Al-SBA-15) vis-à-vis de la capture des ions ammonium quaternaires avec l'établissement d'isothermes a permis clairement de distinguer les supports aluminosiliciques de la silice SBA-15 laquelle présente très peu d'affinité pour ces molécules et conduit en général à des matériaux rhodiés de moindre qualité. De très fortes prises de masse ont été constatées avec les solides Al-SBA-15 et Na-Al-SBA-15. Nous avons proposé, analyses thermogravimétriques des matériaux et analyses conductimétriques des solutions de surnageant à l'appui, qu'elles correspondaient à la superposition de différents modes d'interaction, d'abord fortes (électrostatiques) aux concentrations usuelles de travail puis plus faibles ensuite. Nous avons établi que les associations fortes du tensioactif avec le support sont maintenues après introduction du rhodium ce qui représente un bon point pour nos objectifs à long terme visant à induire des sélectivités en catalyse par le biais de leur présence. Des tentatives de démonstration, d'une proximité tensioactif / nanoparticules sur support à l'image de celle établie en solution faisant appel au croisement de trois types de séquences RMN ^{13}C du solide n'ont pas permis clairement de faire une distinction, comme escompté, entre HEA16Cl sur un support aluminosilicique seul ou en présence de nanoparticules de Rh. D'autres tentatives, passant par le biais de la RMN ^{103}Rh, sont en cours d'étude.

Au final, il a été montré que la procédure proposée dernièrement au Laboratoire est généralisable à d'autres sels d'ammonium quaternaires mais également, avec plus ou moins de succès, à d'autres métaux. Dans le cas du ruthénium, un matériau doté de très petites particules encore mieux dispersées qu'en partant de Rh a pu être obtenu. Intrinsèquement, le ruthénium est moins actif que le rhodium en catalyse d'hydrogénation. Les particules en question ne se sont pas montrées efficaces sous pression atmosphérique de dihydrogène dans le cadre de la réaction d'hydrogénation totale du diphénylméthane. En effet, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les matériaux déjà étudiés, associant Rh, Na-Al-SBA-15 et HEA16Cl en quantité adéquate. Des tests de résistance au lessivage ont montré, une fois de plus, la forte association du sel d'ammonium ancré à la surface des silice alumines mésoporeuses. Afin d'examiner l'effet du positionnement du sel d'ammonium vis-à-vis de la surface et éventuellement de sa mobilité, la prochaine partie de ce manuscrit sera consacrée au greffage covalent de têtes polaires du type ammonium quaternaire par leur autre extrémité, c'est-à-dire via leur chaîne alkyle.

Références

[1] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Rev. 102 (2002) 3757.

[2] M. Boutros, F. Launay, A. Nowicki, T. Onfroy, V. Semmer-Herledan, A. Roucoux, A. Gedeon, Stud. Surf. Sci. 165 (2007) 729.

[3] R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2192.

[4] J .P. M. Niederer, A. B. J. Arnold, W. F. Hölderich, B. Spliethof, B. Tesche, M. Reetz, H. Bönnemann, Top. Catal. 18 (2002) 265.

[5] S. Papp, J. Szél, A. Oszkó, I. Dékány, Chem. Mater. 16 (2004) 1674.

[6] M. Boutros, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, L. Gengembre, P. Beaunier, A. Gédéon, F. Launay, Chem**.** Commun. (2008) 2920.

[7] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 279 (1998) 548.

[8] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 9739.

[9] Les techniques de l'ingénieur, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », P. Llewellyn, J. Rouquerol, L. Luciani, R. Denoyel, F. Rouquerol, Référence P1050, Date de publication : 10 mars 2003.

[10] T. X. Bui, H. Choi, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 602.

[11] L. Jiao, J. R. Regalbuto, J. Catal. 260 (2008) 342.

[12] P. Chungchamroenkit, S. Chavadej, J. F. Scamehorn, U. Yanatatsaneejit, B. Kitiyanan, Sep. Sci. Technol. 44 (2009) 203.

[13] Y. Wang, C. Bryan, H. Xu, P. Pohl, Y. Yang, C. J. Brinker, J. Colloid Interface Sci. 254 (2002) 23.

[14] J. F. Lambert, M. Hoogland, M. Che, J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 10347.

[15] S. Boujday, J. F. Lambert, M. Che, Chem. Phys. Chem. 5 (2004) 1003.

[16] M. Boutros**.** Différentes stratégies pour l'inclusion de nanoparticules de Rh(0) au sein de supports mésoporeux structurés utilisant des précurseurs ioniques ou des colloïdes. Application à l'hydrogénation de dérivés aromatiques dans des conditions douces. Chimie - physique. Université Paris VI, 23 novembre 2007, 229.

[17] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 345 (2003) 222.

[18] P. Mulvaney, M. Giersig, A. Henglein, J. Phys. Chem. 97 (1993) 7061.

[19] W. Hu, K. Hasebe, A. Iles, K. Tanaka, Analyst 126 (2001) 821.

[20] E. Bottari, P. De Felice, M. R. Festa, Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 129.

[21] M. S. Bakshi, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (1993) 4323.

[22] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, Thermochim. Acta 428 (2005) 147.

[23] A. Rodríguez, M. Muñoz, M. del Mar Graciani, M. L. Moyá, J. Colloid Interface Sci. 298 (2006) 942.

[24] B. H. Bijsterbosch, J. Colloid Interface Sci. 47 (1974) 186.

[25] M. Szekeres, I. Dékány, A. de Keizer, Colloids Surf., A 141 (1998) 327.

[26] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W. A. Hamilton, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 17477.

[27] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, Langmuir 17 (2001) 6368.

[28] V. Patil, K. S. Mayya, S. D. Pradhan, M. Sastry, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 9281.

[29] R. H. Terrill, T. A. Postlewithe, C. Chen, C. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchinson, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Jonhson, E. T. Samulski, R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12537.

[30] S.-H.Wu, D.-H. Chen, J. Colloid Interface Sci. 273 (2004) 165.

[31] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, Microporous Mesoporous Mater. 44-45 (2001) 95.

[32] C. Bonhomme, C. Coelho, N. baccile, C. Gervais, T. Azaïs, F. Babonneau, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 738.

[33] F. Babonneau, N. baccile, G. Laurent, J. Maquet, T. Azaïs, C. Gervais, C. Bonhomme, Comptes Rendus Chimie 13 (2010) 58.

[34] T. Yonezawa, T. Tominaga, D. Richard, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1996) 783.

[35] E. Guyonnet Bilé, R. Sassine, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Roucoux, Dalton Trans. 40 (2011) 6524.

[36] B. L. Phillips, J. R. Houston, J. Feng, W. H. Casey, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3912.

[37] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, Chem. Eur. J. 6 (2000) 618.

[38] E. Bilé-Guyonnet. Nanoparticules métalliques en suspension dans l'eau et leur confinement dans des matériaux mésoporeux. Evaluation en hydrogénation asymétrique. Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes, 25 janvier 2012, 189.

[39] C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, J. P. Guegan, A. Roucoux, Dalton Trans. 36 (2009) 7356.

[40] A. Modaressi, H. Sifaoui, B. Grzesiak, R. Solimando, U. Domanska, M. Rogalski, Colloids Surf., A 296 (2007) 104.

[41] A. Albuquerque, C. Vautier-Giongo, H. O. Pastore, J. Colloid Interface Sci. 284 (2005) 687.

[42] H. Nakahara, O. Shibata, Y. Moroi, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 9077.

[43] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 349 (2007) 2326.

[44] M. Boutros, G. Shirleya, T. Onfroy, F. Launay, Appl. Catal. A: Gen. 394 (2011) 158.

[45] T**.** Maegawa, A. Akashi, K. Yaguchi, Y. Iwasaki , M. Shigetsura, Y. Monguchi, H. Sajiki, Chem. Eur. J. 15 (2009) 6953.

[46] R. Sassine, E. Bilé-Guyonnet, T. Onfroy, A. Denicourt, A. Roucoux, F. Launay, Stud. Surf. Sci. Catal. 175 (2010) 145.

ANNEXE A-II

II.1 Présentation des supports utilisés

II.1.1 Synthèses et caractérisations des matériaux de type SBA-15

Tableau A-II-1 : Propriétés texturales des matériaux NaAlS(17) et de leurs supports AlS(12) correspondants.

Echantillons	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{BJH} ($cm^3 g^{-1}$)	$D_{p(BJH)}$ (nm)
RS010_1	827	1,08	7,7
RS010_2	817	1,06	7,6
RS010_1 EC	721	1,07	8,0
RS010_1 EI	759	1,05	7,8
RS010_2 EI	769	1,07	7,9
RS021_1	786	1,02	7,5
RS021_2	807	1,07	7,5
RS021_1 EI	754	1,05	7,7
RS021_2 EI	732	1,02	7,6
RS022	752	1,05	7,7
RS022 EC	694	1,07	7,8
RS022 EI	697	1,02	7,9
RS022 EI	687	1,03	7,8
RS029_1	838	1,07	7,5
RS029_2	849	1,06	7,5
RS029_1 EI	808	1,13	7,7
RS029_1 EI	791	1,06	7,6
RS029_2 EI	799	1,09	7,8
RS034_2	806	1,09	7,9
RS034_2 EI	731	1,06	8,0
RS036_1	937	1,18	7,7
RS036_2	950	1,18	7,7
RS036_1 EI	751	1,04	7,8
RS036_2 EI	753	1,04	7,8

Echantillons	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{BJH} ($cm^3 g^{-1}$)	$D_{p(BJH)}$ (nm)
RS039_1	1028	1,35	7,7
RS039_2	802	1,06	7,7
RS039_1 EI	724	1,04	7,8
RS039_2 EI	696	1,10	7,4
RS039_2 EI	671	1,05	7,3
RS041_1	709	1,14	7,6
RS041_2	727	1,16	7,7
RS041_1 EI	642	1,13	7,8
RS041_2 EI	644	1,10	8,1
RS045_1	775	1,08	7,1
RS045_2	812	1,13	7,0
RS045_1 EI	685	1,05	7,4
RS045_1 EI	723	1,09	7,2
RS045_2 EI	710	1,07	7,2
RS048	782	1,17	7,5
RS048 EI	708	1,13	7,5
RS049	759	1,11	7,5
RS049 EI	693	1,03	8,0
RS049 EI	710	1,10	7,6
RS049 EI	696	1,03	8,0

II.1.2 Autres caractéristiques de surface

II.1.2.2 Point de charge nulle (PCN)

Lors du titrage par la solution d'acide nitrique, nous avons procédé à des ajouts de 0,4 mL de HNO_3 toutes les trois minutes en notant la valeur du pH de la suspension juste avant le nouvel ajout. Après avoir introduit 2 mL de la solution titrante, nous avons procédé à des ajouts de 0,2 mL toutes les deux minutes.

Tableau A-II-2 : Paramètres texturaux et potentiométriques des trois supports analysés.

Support	$m_{support}$ (g)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{BJH} ($cm^3 g^{-1}$)	pH_0	V_{NaOH} ajouté (mL)	pH_1
AlS (12)	0,2	838	1,07	4,00	1,8	8,35
NaAlS (17)	0,2	791	1,06	4,51	0,8	8,99

Le point de charge nulle des différents supports utilisés est déterminé en traçant la variation de la charge de surface Q en fonction du pH :

Calcul de la charge de surface

Soient C_{HNO3} et C_{NaOH} les concentrations en solution (en mol/L) de l'acide fort et de la base forte respectivement ajoutés au cours du titrage. Soient $[\equiv SiOH_2^+]$ et $[\equiv SiO^-]$ les concentrations des groupements de surface chargés exprimées en mol/L. La condition d'électroneutralité s'écrit:

$[\equiv SiOH_2^+] + [H^+] + C_{NaOH} = [\equiv SiO^-] + [OH^-] + C_{HNO3}$

$\Rightarrow \quad C_{HNO3} - C_{NaOH} + [OH^-] - [H^+] = [\equiv SiOH_2^+] - [\equiv SiO^-]$

Soit a **la concentration de la silice** (exprimée en m²/L) et Q **la charge de la surface** (en mol/m²) de la silice (Q est supposée résulter exclusivement des équilibres acido-basiques en surface) :

$$Q = \frac{C_{HNO3} - C_{NaOH} + [OH^-] - [H^+]}{a}$$

Avec : $C_{HNO3} = \frac{\Delta V . N_{HNO3}}{V_{init} + \Delta V_{HNO3}}$; $C_{NaOH} = \frac{V_{NaOH} . N_{NaOH}}{V_{init} + \Delta V_{HNO3}}$; $a = \frac{m_{support} . S_{BET}}{V_{init} + \Delta V_{HNO3}}$; $[H^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma}$; $[OH^-] = \frac{10^{pH-14}}{\gamma}$

On pose :

V_{init}	Volume initial de la suspension et volume de base ajouté (V_{NaOH})
ΔV_{HNO3}	Volume de l'acide ajouté en cours de titrage
$m_{support}$	Masse de support (en g) dans la suspension
N_{HNO3} et N_{NaOH}	Normalité de HNO_3 et de NaOH
S_{BET}	Surface spécifique de la silice

II.2 Synthèse de particules supportées sur SBA-15 assistée par HEA16Cl

II.2.2 Etude détaillée de l'échantillon de référence E

II.2.2.1 Suivi de la préparation des nanoparticules par ATG, EDS et sorption de N_2

Tableau A-II-3 : Analyses EDS de l'échantillon **E** et du support correspondant.

		Surface des pics				Ratio des surfaces des pics			
		Si	**Al**	**Na**	**Rh**	**Si/Al**	**Na/Al**	**Rh/Al**	**Rh/Na**
NaAlS (17)		154272	11533	4181	22	13,4	0,36	-	-
		157182	11425	4665	130	13,8	0,41	-	-
		141802	10706	3458	104	13,2	0,32	-	-
		147385	10380	1640	88	14,2	~~0,16~~	-	-
		134027	10093	3625	102	13,3	0,36	-	-
		166037	12311	4416	137	13,5	0,36	-	-
Moyenne		150118	11075	3664	97	13,6 ± 0,5	0,36 ± 0,05	-	-
Echantillon E	± vide	67309	4263	219	556	15,8	0,05	0,13	2,54
	± vide	50197	3060	267	625	16,4	0,09	0,20	2,34
	Plein	84714	7308	75	877	~~11,6~~	0,01	0,12	11,7
	Plein	44053	2904	50	2277	15,2	0,02	0,78	45,54
	Plein	55356	3618	193	1651	15,3	0,05	0,46	8,55
		49255	3507	122	867	15,7 ± 0,6	0,03 ± 0,04	0,25	12,42
	vide	138677	11401	0	82	12,2	0	0,01	-
	vide	70639	5388	48	161	13,1	0,01	0,03	3,35
	vide	1116578	8672	214	48	12,9	0,02	0,01	0,22
	vide	95480	7286	208	47	13,1	0,03	0,01	0,23
	vide	89565	5830	1078	120	~~15,4~~	~~0,18~~	0,02	0,11
	vide	99717	7812	274	0	12,8	0,04	-	-
		268443	7732	304	76	12,8 ± 0,5	0,02 ± 0,02	0,02	0,98

II.2.3 Etude de l'interaction de HEA16Cl avec les supports mésoporeux siliciques et aluminosiliciques.

II.2.3.3 Analyse des solides en fonction de la concentration initiale en HEA16Cl ($[HEA16Cl]_0$).

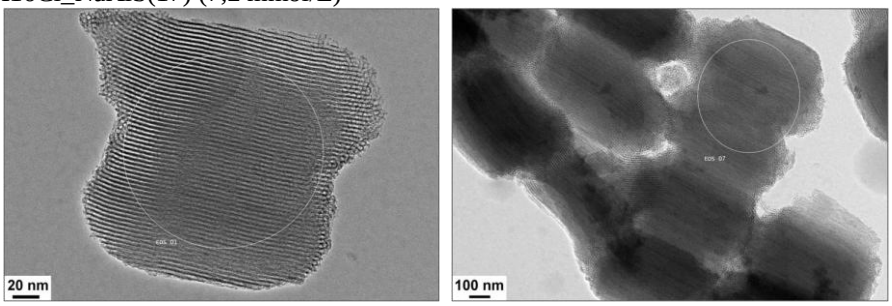
Par analyse dispersive en énergie (EDS) en microscopie électronique haute résolution (MET-HR)

Dépôt de HEA16Cl sur NaAlS(17) dans les conditions des tests d'adsorption

Tableau A-II-4 : Analyses EDS des matériaux HEA16Cl_NaAlS(17) préparés en présence de 7,2 et 28,8 mmol/L HEA16Cl.

HEA16Cl_NaAlS(17)	Pores	Surface des pics				Ratio des surfaces des pics		
		Si	Al	Na	Cl	Si/Al	Na/Al	Cl/Si
7,2 mmol/L	non saturés	~~38,70~~	~~3,13~~	~~0,70~~	~~0,15~~	~~11,92~~	~~0,26~~	~~0,003~~
		40,52	3,16	0,94	0,17	12,36	0,35	0,003
		36,97	3,04	0,86	0,15	11,73	0,33	0,003
		42,59	3,57	0,88	0,23	11,50	0,29	0,004
		43,30	3,57	0,96	0,27	11,70	0,32	0,005
	saturés	39,44	3,29	0,84	0,20	11,56	0,30	0,004
		39,22	3,26	0,82	0,13	11,60	0,30	0,003
Moyenne		40,34	3,32	0,88	0,19	11,74	0,32	0,004
28,8 mmol/L	saturés	~~66,60~~	~~3,92~~	~~0,00~~	~~4,99~~	~~16,38~~	~~0,00~~	~~0,057~~
		41,56	3,28	0,00	3,17	12,22	0,00	0,058
		41,56	3,28	0,00	3,17	12,22	0,00	0,058
	non saturés	41,96	3,23	0,00	0,23	12,53	0,00	0,004
		42,83	3,40	0,00	0,02	12,15	0,00	0,000
		45,18	3,43	0,00	0,12	12,70	0,00	0,002
		43,32	3,35	0,00	0,12	12,46	0,00	0,002
	non saturés	47,01	3,82	0,65	2,24	11,87	0,20	0,036
		42,24	2,70	0,50	1,50	15,09	0,22	0,027
		44,63	3,26	0,58	1,87	13,48	0,21	0,032

HEA16Cl_NaAlS(17) (7,2 mmol/L)



HEA16Cl_NaAlS(17) (28,8 mmol/L)

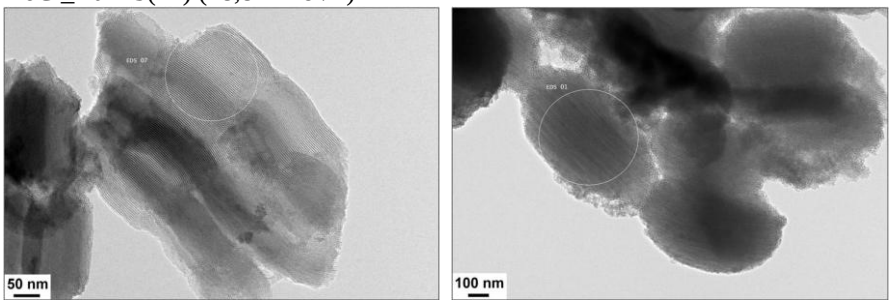


Figure A-II-1 : Clichés de MET des matériaux HEA16Cl_NaAlS(17) préparés en présence de 7,2 et 28,8 mmol/L HEA16Cl.

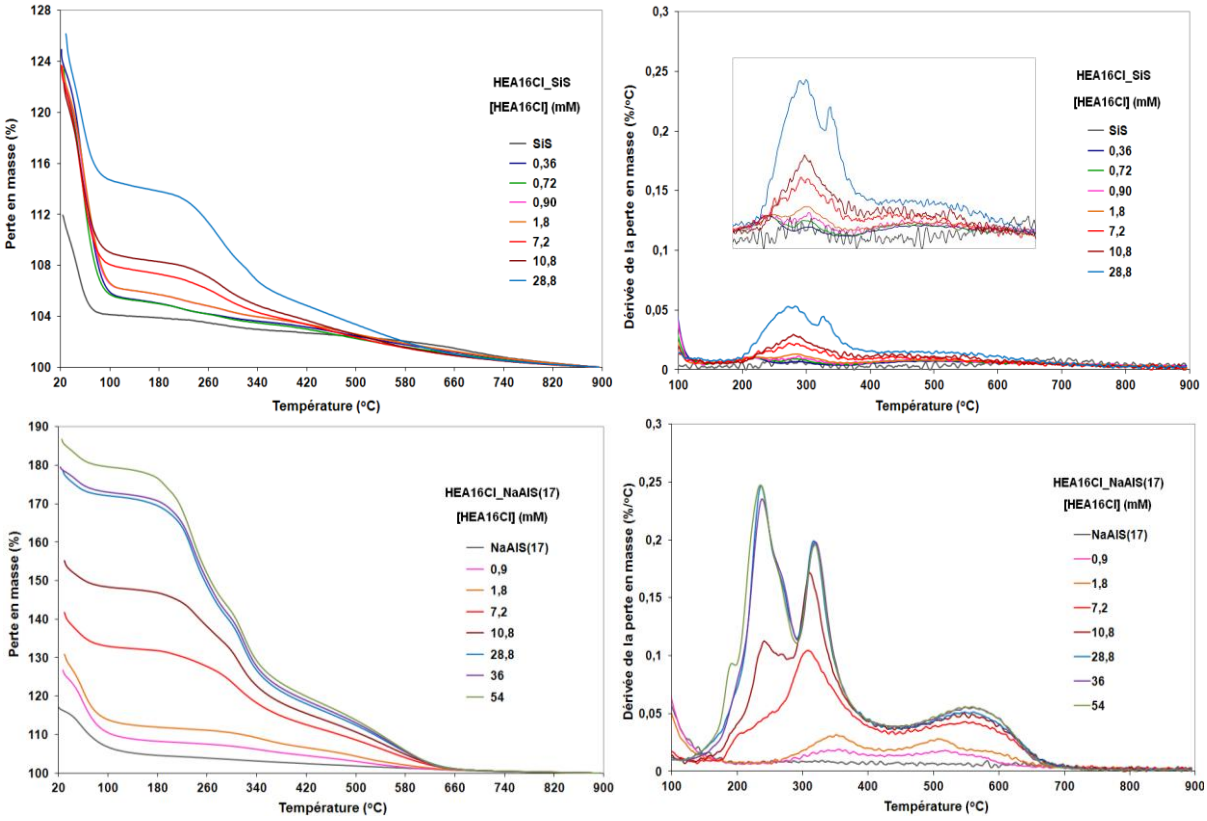


Figure A-II-2 : ATG – Evolution des pertes en masse et des dérivées des pertes en masse après adsorption de différentes quantités de HEA16Cl sur SiS (A) et NaAlS(17) (B). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min)

II.2.4 Etude d'éventuelles interactions HEA16Cl/Rh et HEA16Cl/Support par RMN

II.2.4.2 Etude du système Rh/HEA16Cl_NaAlS(17) par RMN ^{13}C

a) Cas de HEA16Cl pur (Etude préliminaire)

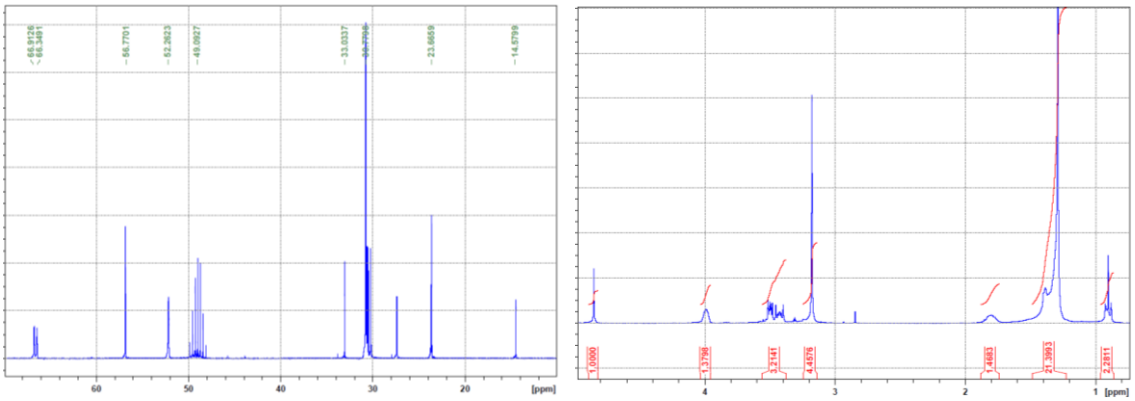


Figure A-II-3 : Spectres RMN ^{13}C et ^{1}H de HEA16Cl pur en solution dans CD_3OD.

d) Interaction Rh/TA/Support

Une masse de 1,00 g de NaAlS(17) est dispersée dans 100 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 10 min à température ambiante. La suspension colloïdale de Rh(0) (25 mL ; 3,8.10^{-3} mol/L) est alors ajoutée goutte à goutte. Le mélange résultant est ensuite placé sous ultrasons pendant 2 h puis sous agitation magnétique pendant 22 h. Le solide est récupéré après filtration puis séchage à 60ºC pendant 24 h.

Le solide Rh^0_{coll}/NaAlS (théoriquement 1% en masse Rh) résultant de l'imprégnation a été caractérisé par MET, sorption de N_2 et ATG.

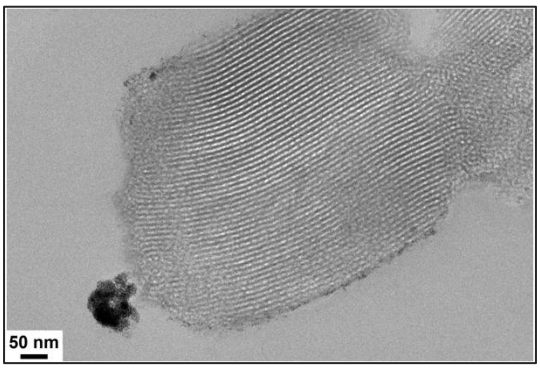


Figure A-II-4 : Cliché de MET (Coupe de microtomie) du solide Rh^0_{coll}/NaAlS préparé par imprégnation de 1% Rh.

Peu d'agrégats sont observés et une grande part des clichés présente des grains partiellement ou fortement remplis.

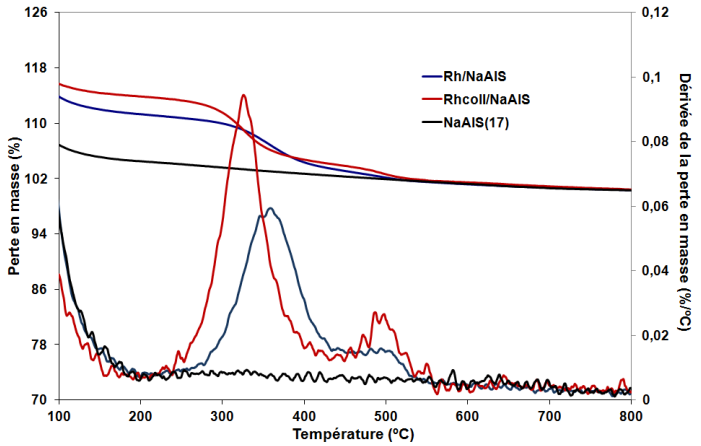


Figure A-II-5 : Pertes en masse et dérivées des pertes en masse des solides **E** et Rh^0_{coll}_NaAlS.

II.3 Extension de la synthèse de particules « *in situ* » à d'autres agents stabilisants et métaux

II.3.1 Variation de la longueur de chaîne de HEAnCl (n=1, 12, 14 et 16)

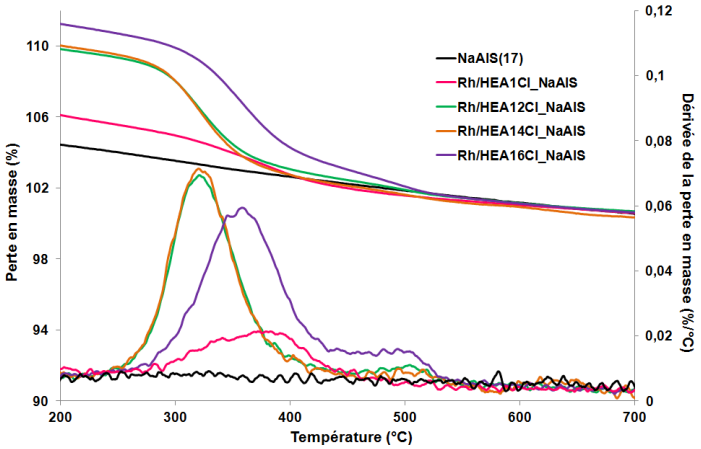
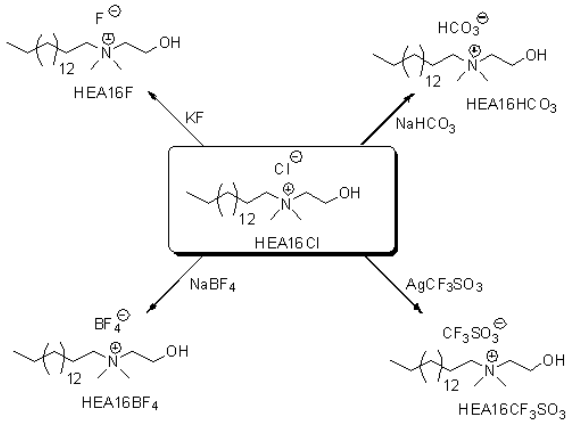


Figure A-II-6 : ATG des matériaux produits à partir de HEAnCl (n = 1, 12, 14 et 16) (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes des pertes en masse normalisées à 900°C).

II.3.2 Variation de la nature du contre-ion : tests avec HEA16X



N,N-dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl) ammonium chloride ***HEA16Cl***: Chlorohexadecane (1.2 eq.) and *N,N*-dimethylethanolamine (1 eq.) were refluxed in absolute ethanol for 48 h. Then, the solvent was removed under reduced pressure. The obtained solid was washed twice with diethyl ether to afford a white solid (95%), m.p. 204°C.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.81 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.18 (m, 24H), 1.27 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 3.30 (s, 6H), 3.48 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 4.03 (m, 2H), 4.61 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 14.09, 22.7–31.9, 52.0, 55.9, 65.7, 66.0 ppm.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.80 (t, *J* =6.8 Hz, 3H), 1.21–1.28 (m, 27H), 1.70 (m, 2H), 3.09 (s, 6H), 3.34 (m, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.94 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ =13.87, 22.45–32.03, 51.55, 55.41, 65.04, 65.7, 66 ppm.
Elemental analysis: Calcd (%) for C20H44ClNO (350 g mol^{-1}): C 68.63, H 12.67; found: C 68.59, H 12.69.

N,N-dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl) ammonium X salts ***HEA16X (X = HCO_3, F, BF_4, CF_3SO_3)***: Surfactants HEA16X were prepared by ion exchange reactions in acetone or methanol with HEA16Cl and the appropriate alkaline ($NaHCO_3$, $NaBF_4$, KF) or silver ($AgCF_3SO_3$) salt in a molar ratio of 1:1 under refluxing conditions. After reaction, the resulting mixture was filtered through celite and the solvent was removed to afford a white solid that did not need further purification.

N,N-dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl)ammonium hydrogen carbonate HEA16HCO3. yield: 60%. m.p. 210–215°C.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.81 (t, *J* = 7.1Hz, 3H), 1.18 (m, 24H), 1.27 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 3.30 (s, 6H), 3.48 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 4.03 (m, 2H), 4.61 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 14.09, 22.7–31.9, 52.0, 55.9, 65.7, 66.0 ppm.
^{1}H NMR (400 MHz, D_2O, 25°C, TMS): = 0.79 (t, *J* = 7.1Hz, 3H), 1.21 (m, 27H), 1.69 (m, 2H), 3.08 (s, 6H), 3.31 (m, 2H), 3.42 (m, 2H), 3.93 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O, 25°C, TMS): δ = 13.84, 22.45, 26.24–32.04, 51.54, 55.38, 64.97, 65.10 ppm.
Elemental analysis: Calcd (%) for C21H45NO4 (375 g mol^{-1}): C 68.16, H 12,08; found:C 68.85, H 12.79.

N,N-Dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl) ammonium fluoride HEA16F. yield: 97%. m.p. 75–80°C.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 0.81 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.18 (m, 24H), 1.27 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 3.30 (s, 6H), 3.48 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 4.03 (m, 2H), 4.61 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 14.09, 22.7–31.9, 52.0, 55.9, 65.7, 66.0 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = -146.53 ppm.
^{1}H NMR (400 MHz, D_2O, 25°C, TMS): δ = 0.72 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.15–1.21 (m, 27H), 1.62 (m, 2H), 3.0 (s, 6H), 3.20 (m, 2H), 3.34 (m, 2H), 3.86 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O, 25°C, TMS): δ = 13.85, 22.35–31.97, 51.48, 55.35, 65.06 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, D_2O, 25°C, TMS): δ = -122.23 ppm.
Elemental analysis: Calcd (%) for C20H44FNO (333.5 g mol^{-1}): C 71.9, H 13.19; found: C 71.19, H 12.9.

N,N-Dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl) ammonium tetrafluoroborate $HEA16BF_4$. yield: 94%. m.p. 114 ◦C.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 0.81 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.18 (m, 24H), 1.27 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 3.30 (s, 6H), 3.48 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 4.03 (m, 2H), 4.61 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 14.09, 22.7–31.9, 52.0, 55.9, 65.7, 66.0 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = -150.22, -150.27 ppm.

^{1}H NMR (400 MHz, D_2O, 25°C, TMS): δ = 0.79 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.21–1.26 (m, 27H), 1.66 (m, 2H), 3.04 (s, 6H), 3.26 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 3.93 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 2D-HSQC, D_2O, 50°C, TMS): δ = 12.5, 24–29, 51, 55, 61, 63, 66 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, D_2O, 25°c, TMS): δ = -149.17; -149.22 ppm. Elemental analysis: Calcd (%) for C20H44BF4NO (401 g mol^{-1}): C 59.85, H 11.05; found: C 60.42, H 11.03.

N,N-Dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl) ammonium triflate HEA16CF_3SO_3. yield: 90%. m.p. 95–100 ◦C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 0.81 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.18 (m, 24H), 1.27 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 3.30 (s, 6H), 3.48 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 4.03 (m, 2H), 4.61 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 14.09, 22.7–31.9, 52.0, 55.9, 65.7, 66.0 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = -78.53 ppm. ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O, 25°C, TMS): δ = 1.08 (t, *J* = 7.1Hz, 3H), 1.49–1.53 (m, 27H), 1.92 (m, 2H), 3.31 (s, 6H), 3.51 (m, 2H), 3.66 (m, 2H), 4.21 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 2D-HSQC, D_2O, 50°C, TMS): δ = 14.0, 23.0, 26.0–32.0, 52.0, 56.0, 66.0 ppm. ^{19}F NMR (400 MHz, D_2O, 25°C, TMS): δ = -78.87 ppm. Elemental analysis: Calcd (%) for C21H44F3NO4S (463 g mol^{-1}): C 54.43, H 9.5; found: C 54.53, H 9.96.

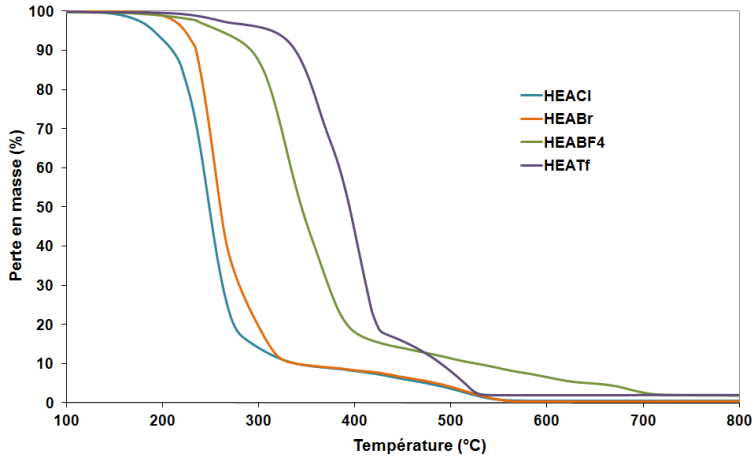


Figure A-II-7 : Caractérisations des différents agents stabilisants synthétisés.

Tableau A-II-5 : Analyses EDS des matériaux Rh^0/HEA16X_NaAlS (X = F, Ms et Tf) et du support correspondant.

Rh^0/HEA16F_NaAlS	**Surface des pics**				**Ratio des surfaces des pics**		
	Si	**Al**	**Na**	**Rh**	**Si/Al**	**Na/Al**	**Rh/Al[a]**
Grains riches	130158	9492	1694	3654	13,6 ± 0,4	0,18 ± 0,03	1,34
Grains vides	123879	9296	1924	78	13,3 ± 0,5	0,18 ± 0,02	0,01
Rh^0/HEA16Ms_NaAlS	**Surface des pics**				**Ratio des surfaces des pics**		
	Si	**Al**	**Na**	**Rh**	**Si/Al**	**Na/Al**	**Rh/Al**
Grains riches	136390	9677	1575	4005	13,7 ± 0,1	0,17 ± 0,06	0,40
Grains vides	133541	10017	1817	85,6	13,3 ± 0,3	0,18 ± 0,05	0,01
Rh^0/HEA16Tf_NaAlS	**Surface des pics**				**Ratio des surfaces des pics**		
	Si	**Al**	**Na**	**Rh**	**Si/Al**	**Na/Al**	**Rh/Al**
Grains riches	137053	10305	1525	5630	13,3 ± 0,3	0,15 ± 0,04	0,55
Grains vides	152158	11472	1804	59	13,3 ± 0,5	0,16 ± 0,02	0,006
NaAlS(17)	150118	11075	3664	97	13,6 ± 0,5	0,36 ± 0,05	-

[a] Valeurs données à titre indicatif pour des comparaisons. Pas d'étalonnage réalisé comme il s'agit du rapport des surfaces des pics.

Tableau A-II-6 : Analyses élémentaires des matériaux Rh^0/HEA16X_NaAlS et du support correspondant.

Echantillons	Si	Al	Na	Rh	N	S	B	F	Cl	Br
NaAlS(17)	35,2	2,4	1,4	-	-	-	-	-	-	-
Rh/HEA16Cl_NaAlS	33,1	2,2[a]	1,0	0,8	0,2	-	-	-	0,35	-
Rh/HEA16F_NaAlS	34,7	2,3	1,1	0,8	0,2	-	-	5,5	0,03	-
Rh/HEA16Ms_NaAlS	34,2	2,3	0,9	0,7	0,2	< 0,1	-	-	-	-
Rh/HEA16Tf_NaAlS	34,4	2,3	0,95	0,7	0,3	< 0,1	-	-	0,07	-
Rh/HEA16HCO_3_NaAlS	34,0	2,3	1,3	0,85	0,2	-	-	-	0,08[b]	-
Rh/HEA16BF_4_NaAlS	33,9	2,3	0,95	0,7	0,2	-	< 0,02 ppm	-	-	-
Rh/HEA16Br_NaAlS [b]	43,5	3,1	-	0,9	-	-	-	-	0,09	0,05

[a] En considérant, par estimation (valeurs en rouge), que la quantité en Al est stable dans toutes les préparations (Si/Al = 14,4 ; $\%Al_{moy.} \sim 2,3$). [b] Les valeurs sont déterminées par fluorescence X.

II.3.3 Variation de la tête polaire de l'agent stabilisant

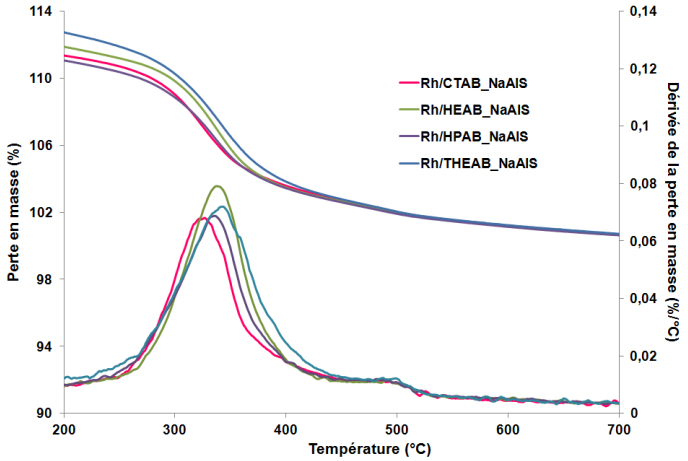
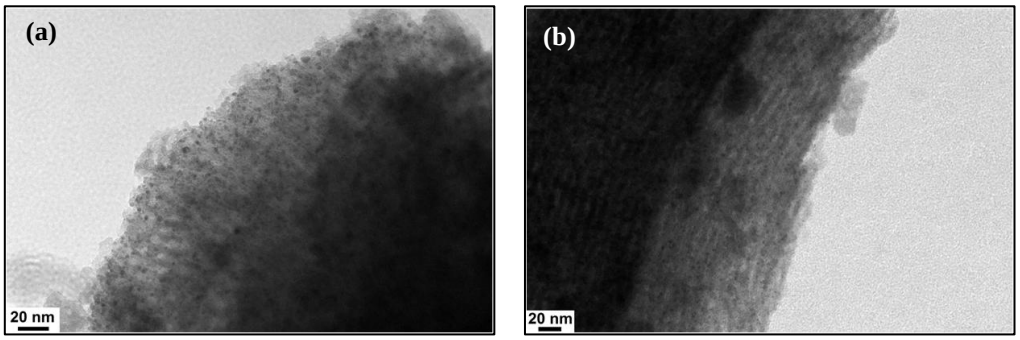


Figure A-II-8 : ATG des matériaux rhodiés produits à partir de CTABr, HEA16Br, HPABr et THEABr. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes des pertes en masse normalisées à 900°C).

II.3.4 Variation de la nature du métal



18 Clichés (44% remplis ; 56% autres) 8 Clichés (100% remplis)

Figure A-II-9 : Clichés MET des nanoparticules de Ru supportées en absence de TA (a) et en présence de HEA12Cl (b).

II.4 Hydrogénation catalytique du diphénylméthane

Les matériaux préparés par réduction des ions Rh^{3+} sur support Na-Al-SBA-15 en présence de HEA16**F**, HEA16**HCO_3**, HEA16**Tf** ou HEA16**BF_4** ont été testés dans le cadre de l'hydrogénation du **toluène** dans **l'eau** ou **l'hexane** sous **1 bar de H_2** avec un **rapport substrat/M = 100.** Leur activité a été comparée à celle des nanoparticules (NPs) stabilisées par les mêmes tensioactifs en suspension colloïdale dans l'eau. L'activité catalytique apparaît accrue en version supportée ; elle est meilleure dans l'hexane. Le contre-ion F^- a une bonne influence sur support.

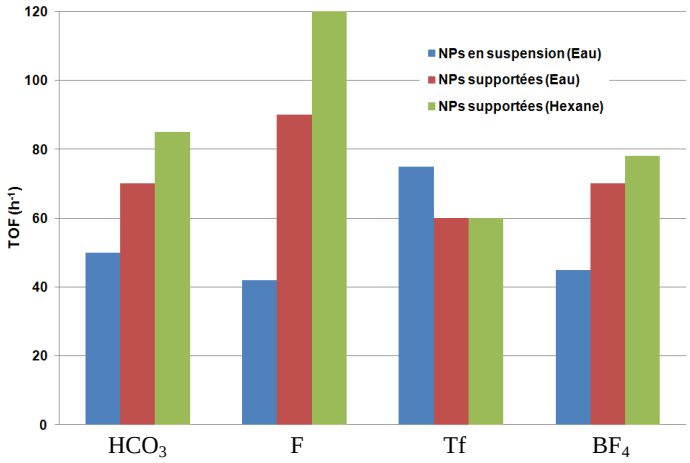


Figure A-II-10 : Hydrogénation du toluène avec des nanoparticules (NPs) de Rh(0) en suspension et supportées.

Le TOF (h-1) est défini comme étant le nombre de moles d'H_2 par mole de Rh et par h.

PARTIE II

CHAPITRE III

Ancrage de sels d'ammonium sur supports (Revue bibliographique)

INTRODUCTION

La mise au point de nouveaux catalyseurs hétérogènes suscite beaucoup d'intérêt en raison de leur récupération et de leur recyclage aisés. Une telle approche devient particulièrement cruciale lorsque les phases actives sont constituées de métaux coûteux et/ou lorsque les domaines d'application exigent de faibles contaminations des produits par des traces de métaux. Concevoir un catalyseur hétérogène suppose un travail sur les phases actives (cf. chapitre I) et également sur le support afin d'optimiser la diffusion des réactifs et produits. La conception de supports divisés avec des grains de morphologie et de taille définies ainsi que des pores bien répartis et de dimension adaptée aux réactants est un domaine en plein essor en chimie des matériaux.

La silice aux mésopores structurés (chapitre I), du fait de l'importante surface exposée à l'intérieur des pores, est également bien adaptée pour faire réagir des phases actives dans un environnement confiné avec des attentes en retour en termes d'induction de sélectivité particulière.

Tout l'enjeu des travaux réalisés dans ce domaine réside dans la fonctionnalisation de la silice sur l'ensemble de sa surface interne. Les fonctionnalités sont introduites soit par le biais d'hétéroéléments, soit par le biais de fonctions organiques (acide carboxylique, thiol, amine, ou dérivés halogénés, etc.) (Fig. III-1) utilisées en tant que telles ou ensuite comme ligands [1,2].

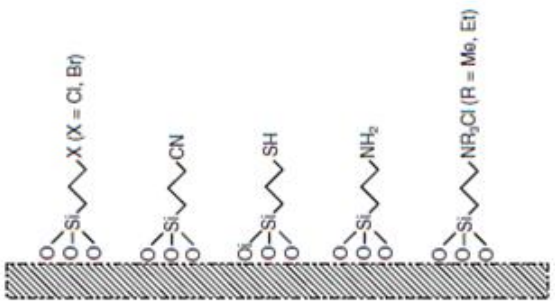


Figure III-1 : Fonctions alkylsilanes fréquemment utilisées pour immobiliser des catalyseurs sur silice [2].

La modification de la surface des silices par ancrage de fonctionnalités organiques est un domaine de recherche important pour l'adsorption, la catalyse et la séparation et a inspiré la synthèse de nombreux matériaux composites organiques-inorganiques. Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur l'adsorption de sels d'ammonium via des interactions électrostatiques ainsi que sur l'ancrage covalent de ces derniers en particulier sur des supports siliciques poreux.

III.1 Adsorption de sels d'ammonium quaternaires

La littérature dans le domaine est dominée par les études d'adsorption de sels d'ammonium quaternaires tensioactifs. Les objectifs de ces travaux visent en général à modifier les propriétés superficielles des adsorbants avec des répercussions sur :

- la stabilité de leurs dispersions en milieu liquide,
- leur comportement au mouillage,
- leur capacité d'adsolubilisation envers les composés organiques lesquels, habituellement, ne s'adsorberaient pas en l'absence de surfactant.

Dans ce qui suit, après un bref rappel de l'origine des propriétés tensioactives de certaines molécules, nous nous attarderons sur les études d'adsorption des tensioactifs cationiques, les modèles proposés et les applications.

III.1.1 Sels d'ammonium aux propriétés tensioactives

Les propriétés d'interface des molécules aux propriétés tensioactives qui se révèlent au contact de deux liquides non miscibles de polarités opposées, d'un solide en présence d'un liquide, ou d'un gaz au contact d'une phase liquide sont liées à leur caractère amphiphile. Ces molécules sont généralement constituées de deux parties de polarités très différentes :

- La partie lipophile : une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s) (linéaire(s) ou ramifiée(s)), ou aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s). Le caractère hydrophobe de cette dernière dépend du nombre d'atomes de carbone, de la présence d'insaturations et éventuellement de ramifications.
- La partie hydrophile, ou tête polaire : un ou plusieurs groupements polaires(s), ionique(s) ou non ionique(s).

Quatre grandes familles de molécules tensioactives sont généralement distinguées selon la nature de leur tête polaire :

(a) **Composés anioniques** (type sulfonates, sulfates, etc.) : par exemple, $[R{-}OSO_2O^-]Na^+$
(b) **Composés cationiques,** halogénures de n-alkyltriméthylammonium, $[R{-}N^+(CH_3)_3]X^-$
(c) **Composés cationiques géminés,** $(X^-)[R{-}N^+(CH_3)_2{-}(CH_2)_n{-}(CH_3)_2N^+{-}R](X^-)$
(d) **Composés zwitterioniques** ou **amphotères,** $R{-}N^+(CH_3)_2{-}(CH_2)_n{-}COO^-$

où R représente la longue chaîne carbonée et X^- un ion halogénure (Br^-, Cl^-,…).
En solution aqueuse, les composés ioniques peuvent se dissocier pour donner les ions aux propriétés tensioactives (par exemple, les cations d'alkyltriméthylammonium ou les anions de

sulfate d'alkyle) et leurs contre-ions. Avec l'augmentation de la concentration, la plupart des composés tensioactifs classiques tendent à générer des édifices d'abord sphériques (micelles à cœur hydrophobe) puis des phases continues hexagonales, lamellaires… La formation de ces structures permet de minimiser les interactions défavorables entre les parties hydrophobes et l'eau. La valeur de la concentration à partir de laquelle il y a micellisation (CMC, pour concentration micellaire critique) est une caractéristique intrinsèque de la molécule. Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser uniquement aux sels d'ammonium quaternaires dont quelques exemples sont présentés dans la figure III-2.

Halogénure d'alkyltriméthylammonium

Halogénure de dialkyldiméthylammonium

Halogénure de dialkyl ester diméthylammonium

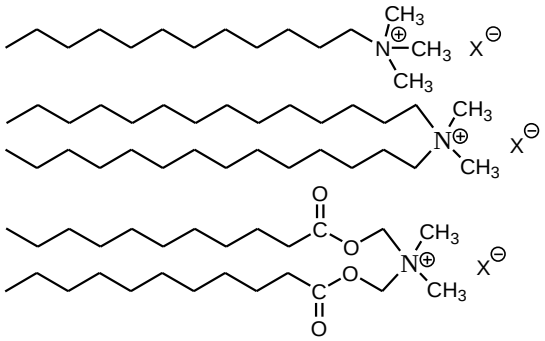


Figure III-2 : Exemples de tensioactifs cationiques avec X = Br, Cl [3].

Outre l'adsorption sur surface déjà constituée, il est important de noter que les sels d'ammonium tensioactifs cationiques ont été les premières molécules de ce genre à être exploitées pour générer des silices ou silice alumines mésoporeuses. L'auto-assemblage de CTABr (Bromure de cétyltriméthylammonium) utilisé à de fortes concentrations a été utilisé pour servir de gabarit dans la synthèse des matériaux de type MCM-41[28,29].

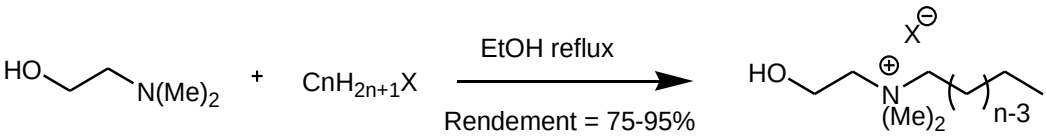
D'autres interactions, cette fois-ci avec des surfaces métalliques, ont été également exploitées pour la stabilisation de nanoparticules (colloïdes). Cependant, la relativement faible solubilité de CTABr dans l'eau à température ambiante limite son utilisation et d'autres sels d'ammonium quaternaires à tête plus polaire et à longue chaîne ont été synthétisés [4]. Les sels d'ammonium quaternaires peuvent être obtenus par différentes méthodes et les contre-ions sont généralement limités aux ions halogénure. Une voie d'accès assez générale consiste à faire réagir une amine tertiaire avec un halogénure d'alkyle (**réaction de Menshutkin)** [4]. La préparation des sels de N-alkyl-N-(2-hydroxyéthyl)-ammonium HEAnX[30], analogues de CTABr, utilisés pour stabiliser durablement des nanoparticules métalliques dans l'eau [5,6]

[28] La tête polaire cationique guide la structuration du solide en formation par le biais d'interactions électrostatiques S^+---I^- (S^+ = agent Structurant, I^- = espèce Inorganique produite en milieu basique).

[29] Les matériaux finaux sont obtenus par élimination ultérieure de l'agent structurant par extraction au soxhlet ou calcination.

[30] Un des substituants méthyle de la tête polaire de CTA^+ est remplacé par le groupement $-CH_2CH_2OH$. L'indice « n » représente le nombre d'atomes de carbone de la partie hydrophobe.

(cf. chapitre I) est en effet basée sur la quaternarisation de la *N*,*N*-diméthyléthanolamine avec par halogénoalcane approprié (Éq. 1).



(Éq. 1)

III.1.2 Adsorption sur des interfaces solides

III.1.2.1 Principe

La surface d'un solide au contact d'électrolytes en solution aqueuse peut acquérir une charge dite « charge nette » suite à l'adsorption d'ions ou à des réactions de protonation/déprotonation. Il en résulte la formation d'une couche de contre-ions, plus ou moins diffuse. La valeur du pH est un paramètre qui peut affecter fortement la charge de surface en conduisant à la déprotonation ou à la protonation de liaisons M-OH. Pour une valeur appelée de pH précise, point de charge nulle PCN (ou PZC en anglais), la charge moyenne de surface est nulle [7].

Ainsi, pour une surface de silice dotée de groupements silanols Si-OH :

- si pH < PZC : $Si\text{-}OH + H^+ \rightarrow Si\text{-}OH_2^+$
- si pH > PZC : $Si\text{-}OH \rightarrow Si\text{-}O^- + H^+$

Dans le cas des zéolithes et autres aluminosilicates, la substitution isomorphe d'ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en position tétraédrique conduit à une structure qui est globalement chargée négativement et dont l'importance de la charge est fonction du ratio Si/Al. Le déficit de charges positives est équilibré par l'adsorption de cations échangeables (par exemple, des ions Na^+). En solution aqueuse, ces ions compensateurs se dissocient et contribuent à la couche ionique entourant la surface. Contrairement à la charge qui résulte de la déprotonation des groupements « aluminol » (Al-OH) et silanol (Si-OH), cette dernière est indépendante de l'environnement de la solution (pH).

Différents modèles et études théoriques ont contribué à l'avancement de la compréhension actuelle du phénomène d'adsorption de molécules d'agents tensioactifs ioniques. Selon Somasundaran et Fuerstenau (1966) [8], les isothermes d'adsorption du dodécyl sulfonate de sodium sur l'alumine peuvent être décomposées en trois régions. Les auteurs ont évoqué la formation d'agrégats bidimensionnels appelés hémi-micelles à des concentrations élevées de tensioactifs.

Par contre, Gu *et al*. (1987) [9] ont décomposé les isothermes d'adsorption d'ions halogénure d'alkylpyridinium sur gel de silice non pas en trois régions mais en quatre (Fig. III-3). Dans la région I, les unités individuelles de tensioactifs s'adsorbent par le biais d'interactions électrostatiques impliquant la tête polaire ionisée et la surface minérale de charge opposée ; l'interaction entre adsorbats étant quasi négligeable.

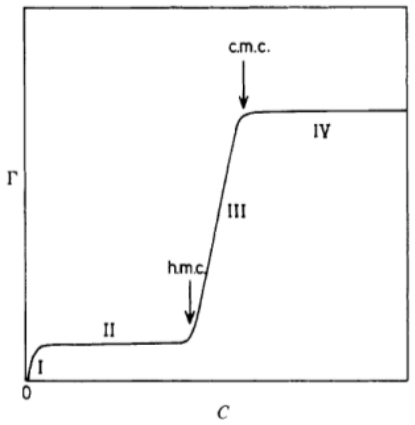


Figure III-3 : Isotherme d'adsorption d'ions halogénure d'alkylpyridinium sur gel de silice [9].

Dans la région II (plateau), d'autres ions alkylpyridinium seraient adsorbés par un mécanisme d'adsorption spécifique. Une forte attraction latérale entre les parties hydrophobes des tensioactifs se produit au niveau de la région III où des agrégats primaires sont formés. Il s'agirait d'hémi-micelles apparaissant pour une concentration dite concentration hémi-micellaire critique (hmc) à partir de laquelle l'adsorption augmente très fortement. Dans la région IV, une transition progressive des hémi-micelles se produit vers la formation d'une bicouche en passant par des micelles adsorbées au-delà de la cmc (concentration micellaire critique).

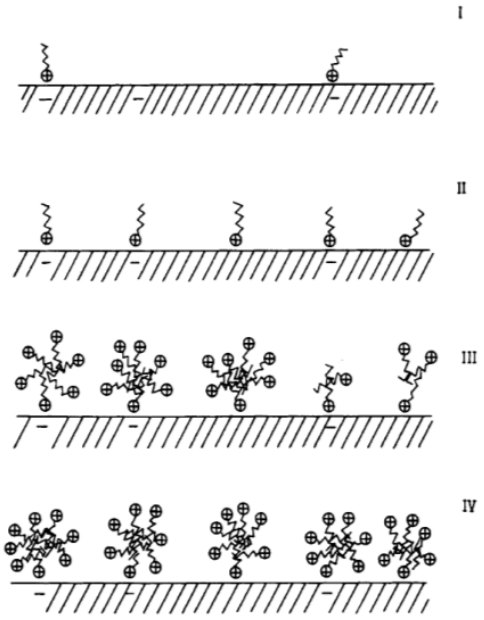


Figure III-4 : Adsorption de tensioactif cationique avec mention de l'orientation des cations à la surface du gel de silice; I-IV sont les étapes successives d'adsorption correspondant à celles de la figure III-3 [9].

Le support ainsi modifié par l'ajout de tensioactif voit son hydrophobicité et sa charge de surface modifiées ouvrant par la même occasion un champ de nouvelles applications.

III.1.2.2 Applications à l'adsorption

L'adsorption est une des techniques les plus efficaces et les plus simples développée pour éliminer de nombreux polluants (espèces ioniques chargées ou non) présents dans les eaux. Le charbon actif fait partie des adsorbants les plus utilisés. Pour contourner certains

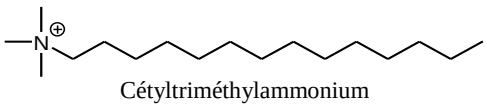
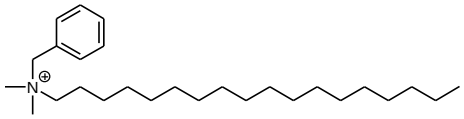
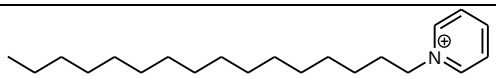
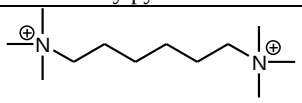
inconvénients associés à l'utilisation du charbon actif (régénération coûteuse, taux élevé d'usure, adsorption non-sélective et/ou récupération de produits chimiques organiques), d'autres matériaux ont été proposés comme les argiles minérales, les biomatériaux (le chitosan, la cellulose, l'alginate) et les zéolithes [10].

Les argiles (aluminosilicates en feuillets) ont été largement étudiées en raison de leur grande surface spécifique, de leur acidité de surface et de leur capacité d'échange cationique. Parmi ces dernières, la montmorillonite (MMT) a reçu une attention toute particulière, notamment à cause de ses propriétés de gonflement. La montmorillonite est naturellement équilibrée par des cations inorganiques échangeables, comme Na^+ et Ca^{2+}. L'hydratation de ces cations et la nature polaire des groupements silanol confèrent à la surface de la montmorillonite un caractère hydrophile. Aussi, lorsque les ions Na^+, Ca^{2+} sont remplacés par des tensioactifs cationiques du type alkylammonium à longues chaînes, la nature de la surface de l'argile est radicalement modifiée. Les argiles deviennent alors hydrophobes ou organophiles. Plusieurs types de cations alkylammonium quaternaires ont été incorporés dans l'espace interfoliaire des argiles [11-13]. Des modifications importantes des propriétés de surface et des interactions ont été mises en évidence par Espuche *et coll*. [13] (2007). Les dimensions des espaces interfoliaires sont clairement liées aux tensioactifs utilisés. L'échange des cations Na^+ par des ions alkylammonium conduit à une diminution de la quantité d'eau adsorbée et à une augmentation significative de la surface spécifique.

Les caractéristiques chimiques et structurales des zéolithes font de ces matériaux des supports très efficaces pour l'élimination des ions métalliques toxiques, des radionucléides aussi bien que de l'azote ammoniacal [14]. En raison de leur charge nette négative, les zéolithes naturelles ont généralement peu ou pas d'affinité pour les anions et présentent une faible capacité d'adsorption vis-à-vis des composés organiques en solution aqueuse. L'utilisation de tensioactifs cationiques permet l'adsorption d'anions et/ou de composés organiques. De nombreuses combinaisons de zéolithes et de tensioactifs cationiques ont été utilisées pour adsorber des colorants azoïques, du phénol et ses dérivés, des pesticides, ou des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Tableau III-1).

Par comparaison aux argiles et aux zéolithes, très peu d'exemples, portant sur l'adsorption de sels d'ammonium quaternaires sur des solides aluminosiliciques mésoporeux, ont été décrits dans la littérature.

Tableau III-1 : Exemples d'associations tensioactif/zéolithes.

Réf.	Structure moléculaire	Zéolithes	Techniques mises en œuvre pour le suivi de l'adsorption
[15,16]	Tétraméthylammonium	Clinoptilolite Heulandite Chabazite	- HPLC (Br^-) - Calorimétrie - Analyse du surnageant par COT (Carbone Organique Total)
[17-19]	 Cétyltriméthylammonium	Clinoptilolite	- Titrage du surnageant par le bromure de dimidium utilisant le bleu de disulfine comme indicateur coloré - Analyse de l'eau de lavage par UV-Vis (λ = 194,15 nm) - Sorption de N_2
[20-22]	 Stéaryldiméthylbenzyl-ammonium	Clinoptilolite	- Titrage du surnageant par le bromure de dimidium utilisant le bleu de disulfine comme indicateur coloré - Spectrophotométrie d'absorption atomique de la suspension (cations échangés) - IR, ATG (solide)
[23]	 n-cétylpyridinium	ZSM-5 Clinoptilolite	Analyse du filtrat par UV-Vis (λ = 259 nm)
[24]	 N,N,N,N',N',N'-hexaméthyl-1,9-nona-nédiammonium	Natrolite	Analyse du filtrat par UV-Vis (λ = 237 nm)

En 2000, Zajac *et coll*. ont étudié le mécanisme d'adsorption du bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB), en solution aqueuse, sur des silices alumines de type MCM-41 [25]. L'adsorption des cations TTA^+ a été quantifiée à partir de l'analyse des solutions surnageantes via le dosage du carbone organique total (COT).

III.2 Ancrage covalent de sels d'ammonium quaternaires

La littérature dans le domaine de la fonctionnalisation des surfaces siliciques a connu d'importants développements avec les travaux portant sur les solides aux mésopores structurés. Les précurseurs des fonctions organiques les plus utilisés sont des alkoxysilanes fonctionnalisés qui sont pour la plupart commercialement disponibles. Généralement, trois groupements méthylène séparent la fonction organique de la surface. Cependant, la longueur de la chaîne est un facteur clé : plus elle est importante, plus l'espèce supportée pourra avoir un comportement semblable à l'espèce de référence en solution. Par ailleurs, il est possible de modifier par la suite les fonctions de bases commerciales pour aboutir à d'autres ligands plus complexes (Fig. III-5).

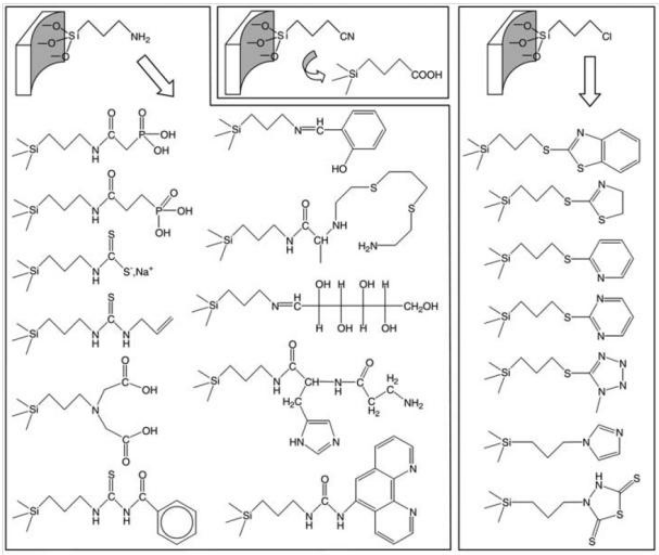


Figure III-5 : Différents organosilanes fonctionnels [10].

III.2.1 Méthodes générales d'incorporation de fonctions organiques par voie covalente

Les groupements fonctionnels organiques sont immobilisés par un lien covalent à la surface de la silice par réaction de leurs précurseurs (souvent des alcoxysilanes) avec les groupements silanol. Une telle association est censée défavoriser le lessivage, en particulier, dans les applications impliquant une mise en contact avec un solvant. Les précurseurs sont introduits soit au cours de la synthèse du support (synthèse directe, synthèse « one-pot »), soit après (greffage, post-synthèse, Fig. III-6).

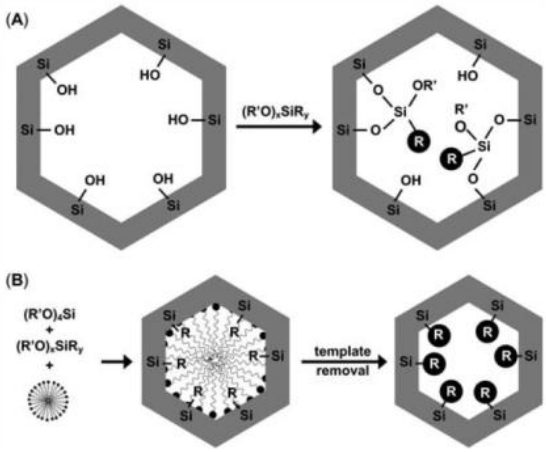


Figure III-6 : Stratégies mises en oeuvre pour produire des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements organiques : (A) greffage (post-synthèse) et (B) co-condensation (synthèse directe) [10].

III.2.1.1 Greffage [10,25,26]

Le greffage (Fig. III-6, (A)) constitue l'approche la plus souvent mise en œuvre pour incorporer des fonctionnalités organiques dans les matériaux siliciques mésoporeux. Cette méthode est basée sur la réaction de condensation entre un organosilane donné, tel que $RSi(OR')_3$, $RSiCl_3$ ou $HN(SiR_3)_2$ et les silanols libres (≡Si-OH) ou silanols géminés ($=Si(OH)_2$) de la silice mésoporeuse calcinée. De façon optimale, cette réaction est mise en œuvre dans un solvant apolaire sec comme le toluène et le benzène.

Cette méthode a le mérite de produire des matériaux fonctionnalisés aux mésopores bien structurés puisque le support a été formé dans l'étape précédente. Cependant, cette façon de faire, assez simple à mettre en œuvre, a tendance à conduire à un taux de couverture inhomogène de la surface.[31] Il faut éviter, également que la condensation se fasse de façon « anarchique » entre les précurseurs et indépendamment de la surface. Etant donné que les groupements silanols situés sur la surface externe et à l'ouverture des pores sont plus accessibles que ceux localisés sur la surface interne des grains, il est également difficile, sauf en prenant des précautions particulières, d'éviter une sur-concentration de fonctions à ces endroits.

III.2.1.2 Co-hydrolyse et co-condensation / synthèse directe [10,25,26]

Cette seconde approche est basée sur l'hydrolyse et la co-condensation (Fig. III-6, (B)) des espèces siliciques porteuses du groupement organique, ainsi que celles du support. Dans ce cas, l'organoalcoxysilane est introduit directement dans la solution aqueuse du précurseur de silice (TEOS, TMOS, etc.) en présence du surfactant (P123, CTABr, etc.).

Afin d'incorporer efficacement les groupements organiques dans la silice, les précurseurs des fonctions organiques doivent rivaliser avec ceux de la silice pour interagir avec les micelles de l'agent structurant soit par le biais d'interactions électrostatiques ou d'autres non covalentes selon le pH du milieu. Le choix des précurseurs organiques est donc limité à ceux ayant des groupements fonctionnels compatibles avec l'eau et qui peuvent tolérer i) les conditions de pH extrêmes nécessaires pour la synthèse des silices mésoporeuses et ii) les traitements d'élimination ultérieure des surfactants. Les quantités nominales de groupements fonctionnels exprimées en Si ne dépassent pas en général 20% de la quantité totale des précurseurs siliciques utilisés au risque d'obtenir des matériaux non-structurés. Malgré ces limites, il est communément admis que la distribution spatiale des groupements organiques obtenue par cette voie est plus homogène qu'en cas de greffage.

III.2.2 Ancrage de sels d'ammonium quaternaires

La fonction propylamine (issue de $(RO)_3Si(CH_2)_3NH_2$) est l'une de celles qui a été la plus utilisée dans les opérations de fonctionnalisation des silices en raison de sa réactivité vis-à-vis de différents électrophiles (Fig. III-5) mais également parce qu'après protonation ($\equiv Si(CH_2)_3NH_3^+$), elle a été utilisée à différentes reprises pour permettre la capture des anions

[31] Il est parfois souhaitable de laisser le précurseur diffuser à température ambiante au sein du réseau de pores avant d'élever la température à la valeur requise pour les opérations d'hydrolyse et de condensation de surface.

phosphates ou nitrates [27-30] par les solides correspondants. Ces exemples impliquant des ions ammonium non quaternaires ne seront pas détaillés dans cette partie.
Deux types d'approches permettant d'introduire des groupements ammonium quaternaires au sein de supports aux mésopores structurés peuvent être distingués :

- D'une part, des halogénures d'alkylammonium silylés, disponibles commercialement, peuvent être utilisés comme précurseurs dans des approches de type greffage ou co-condensation. Cette voie est limitée par le faible nombre de composés disponibles.

- D'autre part, le sel d'ammonium quartenaire peut être synthétisé à partir d'un autre organosilane avant ou après introduction de cet intermédiaire sur le support.

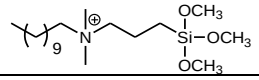
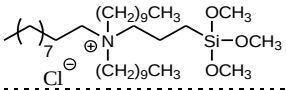
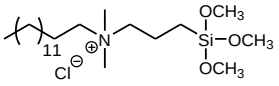
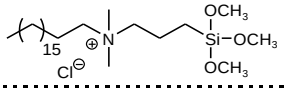
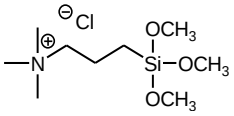
Dans ce qui suit, nous nous attarderons non seulement sur les modes de synthèse mais également sur les méthodes de caractérisation de la fonction ammonium, quantification comprise.

III.2.2.1 Cas d'ions ammonium quaternaires commerciaux

De nombreux exemples concernant aussi bien des solides divisés que des films de type MCM ou SBA sont évoqués dans la littérature. Le tableau III-2 ci-dessous rassemble quelques un de ces travaux en mettant l'accent sur le mode d'introduction de la fonction et les applications.

Le précurseur organosilicique commercial porteur d'une fonction ammonium quaternaire le plus fréquemment utilisé est le chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium. Les fonctions sont ancrées soit par greffage, soit par synthèse directe dans différents types de silices mésoporeuses (MCM-48, MCM-41 et SBA-15) sous forme divisée ou de film. Les matériaux ainsi fonctionnalisés sont utilisés soit pour éliminer les polluants en solution aqueuse, soit pour incorporer des précurseurs de métaux nécessaires en vue de la préparation de nanoparticules sur support.

Tableau III-2 : Matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des précurseurs organosiliciques commerciaux.

Précurseurs organosiliciques	**Mode d'ancrage**	**Matériaux mésoporeux**	**Caractérisation**	**Applications**	**Réf.**
	SD[a]	MCM-41 MCM-48		-	[30]
	SD	Film silicique mésoporeux de type PMO[c] (P123, HCl)	N/Si par XPS	Liaison sélective des complexes organo-phosphonates	[31]
					
					
	SD	Film silicique mésoporeux	N/Si par XPS	Adsorbants et composants de détection	[32]
	GR[b] (toluène)	MCM-41	IRTF	Préparation de nanotubes de Pt et Au	[33]
		MCM-48		Préparation de nanotubes de Pd (H_2)	
	GR (toluène)	SBA-15	IRTF RMN ^{29}Si	Préparation de nanoparticules de Au et Pt (H_2)	[34]
	GR (toluène)	SBA-15	RMN ^{13}C	Formation de particules d'or ($NaBH_4$) Oxydation de CO	[35]
	SD	Microsphères de silice mésoporeuse	RMN ^{29}Si AE (N/Cl) XPS	Détection de $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Ru(NH_3)_6^{3+}$ par voltammétrie	[36] [37]
	GR (2-propanol)	SBA-15, MCM-41, Micro-sphères de silice	AE	Etude de la cytotoxicité des silices sur des cellules	[38]
	SD	Billes de silice mésoporeuse avec noyau magnétique Fe_3O_4	IRTF AE	Elimination de Hg(II)	[39]
	IH[d]	SBA-15		Elimination des perchlorates	[40]

[a] SD = Synthèse directe ou co-condensation. [b] GR = Greffage. [c] PMO = « Periodic Mesoporous Organosilica ». [d] IH = Imprégnation humide.

Une autre fonction des composés siliciques porteurs du groupement ammonium quaternaire consiste à jouer le rôle d'agent co-structurant (co structure-directing agent, CSDA). En l'occurrence, l'ajout de chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium

(TMAPS) dans un gel de synthèse à base de tensioactifs anioniques va aider ces derniers à structurer la silice en formation du fait des interactions électrostatiques positives/négatives [41]. Le rôle de CSDA n'est pas exclusif aux sels d'ammonium. D'une façon générale, ce type de molécules comprend deux parties : une partie alkoxysilane capable de se co-condenser avec la source de silice (par exemple, le tétraéthoxysilane) et une partie organique capable de former des liaisons électrostatiques, covalentes, hydrogène ou d'engendrer des interactions de type avec la tête polaire du surfactant (Fig. III-7).

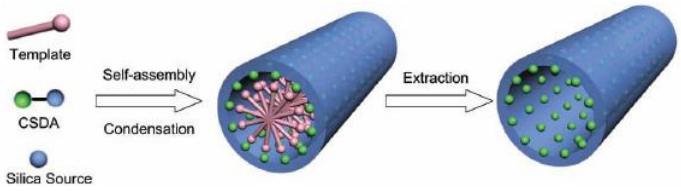


Figure III-7 : Interactions constructives entre le CSDA et la tête polaire du surfactant lors d'une synthèse de silice mésoporeuse [41].

En procédant de cette façon, des silices mésoporeuses fortement ordonnées ont pu être synthétisées à partir de surfactants anioniques, cationiques, non ioniques peu aptes intrinsèquement à jouer le rôle d'agent structurant. Si l'on veut conserver la fonctionnalité ammonium, la méthode d'élimination de l'agent tensioactif doit être très douce. Dans ce contexte, les techniques d'extraction au soxhlet ne sont pas efficaces (interactions fortes, de type électrostatique, entre le CSDA et l'agent structurant du solide aux mésopores structuré). Cependant, un moyen efficace pour éliminer l'agent structurant consiste à procéder par échange ionique (Fig. III-8).

Dans le cas du TMAPS, une solution éthanolique de HCl est suffisante et efficace pour éliminer le surfactant de nature anionique. Au cours de ce processus, le surfactant est protoné et diffuse par la suite en dehors des mésopores (Fig. III-8).

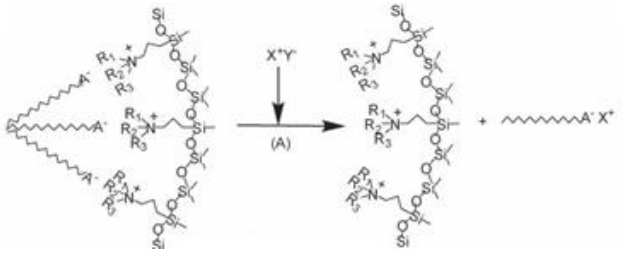


Figure III-8 : Extraction du surfactant anionique par échange ionique [41].

Par ailleurs, il a été établi que l'interaction entre le CSDA lié de façon covalente à la silice en formation et des micelles chirales formées par un agent structurant anionique (Fig. III-9) permet un transfert de chiralité du système micellaire vers le solide en formation. Ce dernier est perceptible à travers la morphologie hélicoïdale des grains obtenus [42].

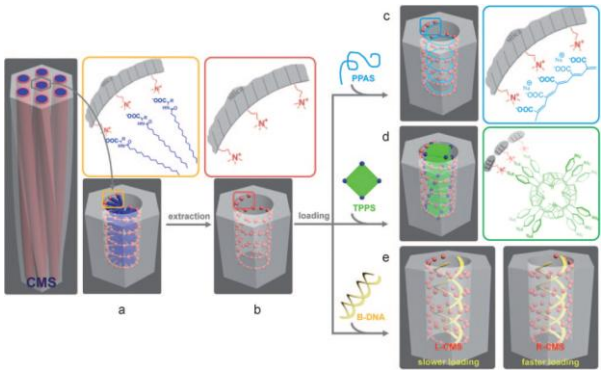


Figure III-9 : Arrangement hélicoïdal des groupements ammonium quaternaires à la surface des mésopores d'une silice mésoporeuse chirale (SMC) formée à partir de surfactants anioniques chiraux [42].

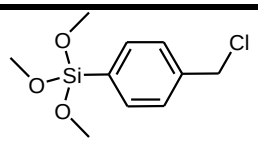
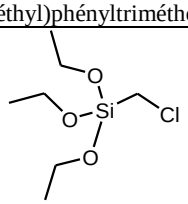
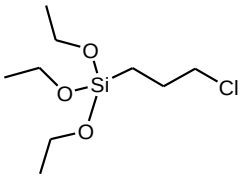
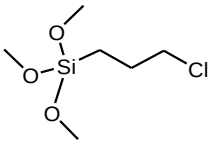
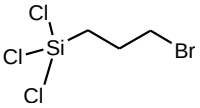
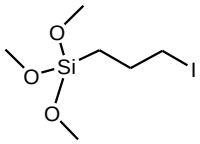
En lieu et place d'un assemblage d'agents tensioactifs anioniques chiraux, de l'ADN peut être utilisé [41]. L'interaction électrostatique entre les groupements phosphate de ce dernier et des ions ammonium quaternaires portés par TMAPS aboutit à un matériau inorganique chiral se présentant sous forme de nanofibres.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons nous attarder sur l'obtention de matériaux avec des sels d'ammonium quaternaires élaborés à façon et immobilisés à l'intérieur des pores de silices mésoporeuses.

III.2.2.2 Cas d'ions ammonium quaternaires non commerciaux

Comme indiqué précédemment (III.1.1), la principale voie de synthèse des sels d'ammonium quaternaires en solution consiste à faire réagir une amine tertiaire sur un dérivé halogéné (Réaction de Menshutkin). Nous allons nous intéresser par la suite aux stratégies d'ancrage de sels d'ammonium quaternaires partant d'halogénoalkyltrialkoxysilanes $X(CH_2)_n$-$Si(OR')_3$ censés réagir ensuite avec l'amine appropriée. Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés quelques exemples de fonctionnalisation de silices mésoporeuses par des groupements halogénoalkyle ou halogénolaryle.

Tableau III-3 : Fonctionnalisation de supports siliciques par différents groupements halogénoalkyle.

Halogénoalkyl(ou aryl)trialcoxysilanes		Support silicique ou aluminosilicique	Mode d'immobilisation	Caractérisations	Réf.
Fonctions chlorées	 4-(chlorométhyl)phényltriméthoxysilane	Microparticules SiO_2	GR[b] (toluène)	RMN ^{29}Si CP-MAS	[43]
	 chlorométhyltriéthoxysilane				
	 3-chloropropyltriéthoxysilane	Si-SBA-15, Si-MCM-41	GR (toluène) activé à 160°C	Pas de caractérisation	[44]
	 3-chloropropyltriméthoxysilane	Si-SBA-15	GR (toluène) activé à 200°C / SD[c]	5 à 20%Si I.E = 80-95%[d]	[45] [46]
		Si-MCM-41	GR / SD	AE[e], IRTF RMN ^{29}Si, ^{13}C	[47]
		Si-MCM-41 Si-MCM-48 Al-MCM-41 Al-MCM-48	SD / GR (chloroforme)	IRTF ATG[f]	[48]
		MCM-41	GR (toluène) Extraction Et_2O, CH_2Cl_2	IRTF, AE RMN ^{13}C, ATG	[49]
Fonctions bromées	 3-bromopropyltrichlorosilane	SiO_2 mésoporeuse	GR (toluène)	AE ATG[f]	[50]
		Silice mésoporeuse OSU-6-W[a]		IR, AE RMN CP-MAS ^{29}Si, ^{13}C	[51]
Fonctions iodées	 3-iodopropyltriméthoxysilane	MCM-41	GR	AE	[52]
		Silice mésoporeuse amorphe	GR (toluène)	2 mmol/g théorique (0,9 réel) AE, ATG[f]	[53]
		Nanoparticules de silice mésoporeuse	GR (toluène)	1 mmol/g théorique RMN CP-MAS ^{29}Si, ^{13}C, ATG	[54]
		SBA-15	SD		[55]

[a] Caractérisée par une surface spécifique de 1283 m^2/g, un volume des pores de 1,24 cm^3/g et un diamètre de pores de 5,1 nm. [b] Greffage. [c] Synthèse directe. [d] I.E = « incorporating efficiency ». [e] AE = Analyse élémentaire. [f] La teneur en matière organique a été déterminée par ATG en supposant que la perte en masse est attribuée à la combustion du groupement halogénopropyl.

Dans la plupart des exemples cités, le greffage est le mode d'immobilisation utilisé pour fonctionnaliser les matériaux siliciques. Dans la plupart des cas rapportés dans le tableau III-3, les fonctions halogénoalkyle sont utilisées comme « linker » pour introduire des

fonctionnalités (ligands, inducteurs chiraux) par le biais d'une réaction de substitution nucléophile. Des liaisons C-O, C-N sont ainsi formées. Cette voie de synthèse, appelée parfois « heterogeneous route » [45] s'oppose à celle où la réaction de substitution nucléophile est effectuée avant greffage du dérivé alkyle sur le solide (« homogeneous route »). Les chloroalkylalcoxysilanes apparaissent comme les réactifs les plus variés et sont les halogénoalkyltrialcoxysilanes les plus utilisés dans la littérature. Le 3-bromopropyltrichlorosilane apparaît ainsi comme étant le seul dérivé bromé employé.

En outre, le 3-iodopropyltriméthoxysilane n'est pas non plus très usité, bien qu'il soit plus adapté que le dérivé chloré équivalent. En effet, l'iode est meilleur nucléofuge que le chlore ce qui rend le groupement iodopropyle pourtant très utile pour introduire ultérieurement des groupements organiques (Fig. III-10).

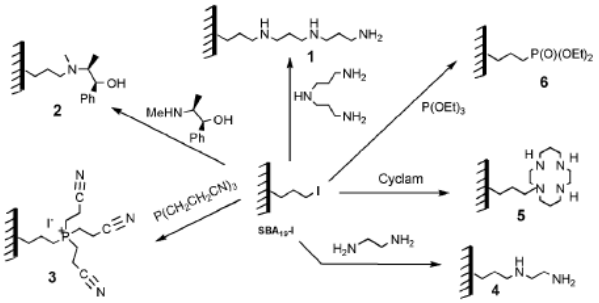


Figure III-10 : Post-modifications du matériau SBA-I [56].

Comme écrit plus haut, les sels d'ammonium quaternaires supportés peuvent être obtenus par substitution nucléophile de l'halogène par une amine tertiaire. Les travaux basés sur la préparation de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des sels d'ammonium quaternaires selon la route hétérogène (en 2 étapes) ne sont pas légion.

Landau *et coll*. (2001) ont utilisé une synthèse de ce type pour ancrer, par le biais d'interactions électrostatiques, un complexe anionique de l'étain ($SnCl_5^-$) en vue de catalyser la réaction de condensation de l'isobutène avec le formaldéhyde en isoprénol. Les supports utilisés étaient une silice MCM-41 ou du gel de silice, et l'ion ammonium quaternaire a été produit par réaction de la tripropyle amine sur le groupement chloropropyle, préalablement greffé [57].

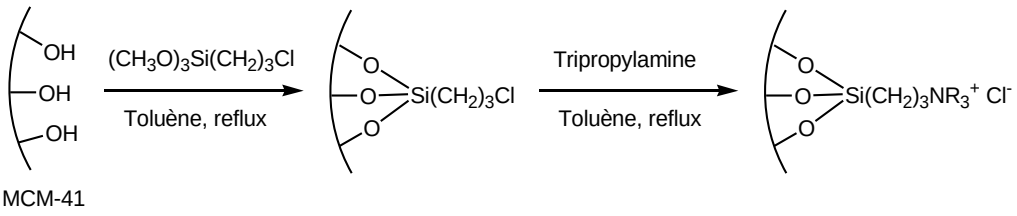


Figure III-11 : Fonctionnalisation de la silice MCM-41 par le chlorure de tétrapropylammonium (2,5 mmol/g) [57].

Dans le même ordre idée, mais cette fois-ci pour ancrer un cluster de platine $[(Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ sur une silice MCM-41 en vue de préparer des catalyseurs de réactions d'hydrogénation [58],

Lahiri *et coll*. ont converti des fonctions chlorées en fonctions alkylammonium quaternaires. Dans cette étude, des silices fonctionnalisées par greffage ont été préparées à partir de trois chloroalkylsilanes différents, $(EtO)_3SiCH_2Cl$, $(MeO)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$ et $(CH_3)Cl_2SiCH_2Cl$ (Fig. III-12). Ces dernières ont ensuite été modifiées par ajout de triéthylamine pour donner les ions ammonium quaternaires sur la surface des pores (Fig. III-13).

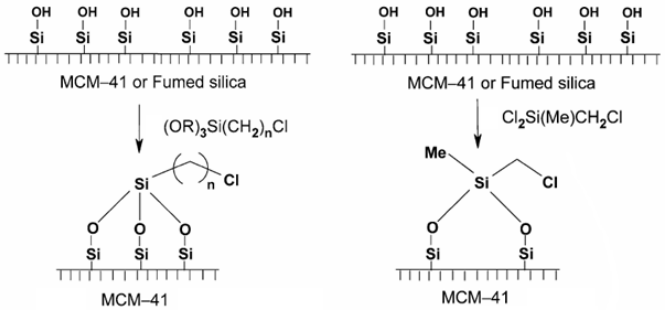


Figure III-12 : Procédure de synthèse de silice de type MCM-41 fonctionnalisée par des groupements chloroalkoxysilanes (1,3-3,7 mmol/g) [58].

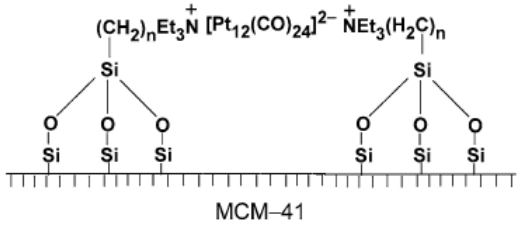


Figure III-13: Structure du catalyseur final [58].

Les solides obtenus ont été analysés en particulier par RMN ^{15}N ce qui a permis de mettre en évidence la présence de groupements $(\text{-O})_3SiCH_2CH_2CH_2\underline{\boldsymbol{N}}(CH_2CH_3)_3^+Cl^-$ dans les matériaux. Le solide préparé à partir de $(EtO)_3SiCH_2Cl$ est celui qui présente la plus grande activité catalytique. D'après les auteurs de cette étude, ce résultat peut-être expliqué par la relativement grande surface spécifique de la silice MCM-41 (comparée à celle du gel de silice) ainsi que la longueur du bras.

Un autre exemple de la littérature concerne la synthèse de particules de silice aux propriétés bactéricides [59]. Différents supports ont été considérés. Les auteurs ont notamment réalisé la co-hydrolyse du 3-chloropropyltriéthoxysilane et de TEOS en présence de CTABr en milieu basique (Fig. III-14).

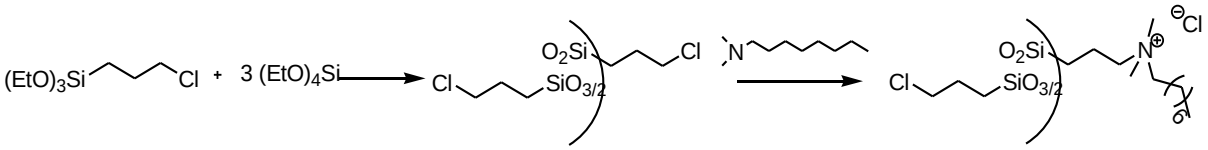


Figure III-14 : Procédure de synthèse de silice fonctionnalisée par des groupements chloropropyltriéthoxysilane (2,56 mmol/g) [59].

Après réaction avec la N,N-diméthyl-n-octylamine, la preuve de la quaternarisation de l'amine a été apportée par l'apparition notamment de nouveaux signaux en RMN ^{13}C attribués

aux résonances des groupements $-CH_2CH_2N^+\equiv$ (60-70 ppm) et $=N^+(CH_3)_2$ (50 ppm) ainsi que par le biais d'analyses thermogravimétriques présentant une perte en masse de 10%.

Certains sels d'ammonium ont été synthétisés pour développer des liquides ioniques de surface. En 2008, Udayakumar *et al*. ont préparé de tels matériaux en partant de silice MCM-41 fonctionnalisée par des groupements halogénopropyle. Les solides obtenus ont été utilisés comme catalyseurs de la réaction de cycloaddition de CO_2 sur différents époxydes [60]. La première étape de la préparation a consisté en une co-condensation du 3-chloropropyl-triéthoxysilane et du TEOS. Ensuite, le matériau hybride a été modifié par action de la triéthylamine (TEA), de la tri-n-hexylamine (THA) ou de la pyridine (PYD).

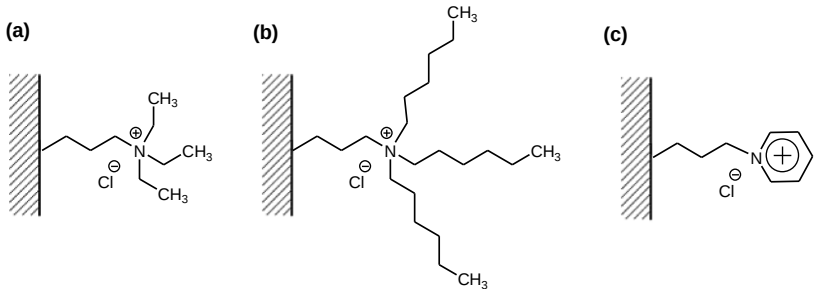


Figure III-15 : Exemples de liquides ioniques immobilisés sur la silice MCM-41 : a) TEA (0,39 mmol/g), b) THA (0,10 mmol/g) et c) PYD (0,22 mmol/g) [60].

Les analyses élémentaires des matériaux obtenus ont montré clairement que l'amine la plus basique THA a été moins immobilisée que TEA sans doute pour des raisons d'encombrement stérique.

Les exemples précédents concernaient essentiellement des silices de type MCM-41 avec, dans la plupart des cas, un greffage préalable de la fonction halogénée. Il existe également des synthèses analogues sur support de type SBA-15. En 2009, Park *et al*. ont procédé à la quaternarisation de la triéthylamine par le groupement chloropropyle préalablement incorporé sur le support (stratégie de co-condensation, 5% Cl nominal) pour développer un catalyseur organique utilisé lors de la synthèse de la flavanone via un mécanisme de condensation de type Claisen-Schmidt [61]. Les auteurs de ce travail ont mis en avant l'utilisation de micro-ondes lors de l'introduction de la fonction chloropropyle par synthèse directe. D'après ces derniers, ce protocole renforce la stabilité des groupements organiques.

Contrairement à toutes les approches vues précédemment, le synthon silylé porteur d'un ion ammonium quaternaire peut être synthétisé *ex-situ* avant d'être incorporé au sein du matériau selon les méthodes de greffage ou co-condensation. Chen *et coll*. (2010) ont procédé de cette façon pour introduire la fonction N-méthylimidazolium sur une silice de type SBA-15. Pour se faire, ils ont fait réagir, dans un premier temps, le N-méthylimidazolium avec du

chloropropyltriéthoxysilane obtenant ainsi du chlorure de 1-méthyl-3-(triéthoxysilylpropyl)imidazolium (MTICl) [62] (Fig. III-16) lequel a été introduit ensuite dans le gel de synthèse d'une silice SBA-15.

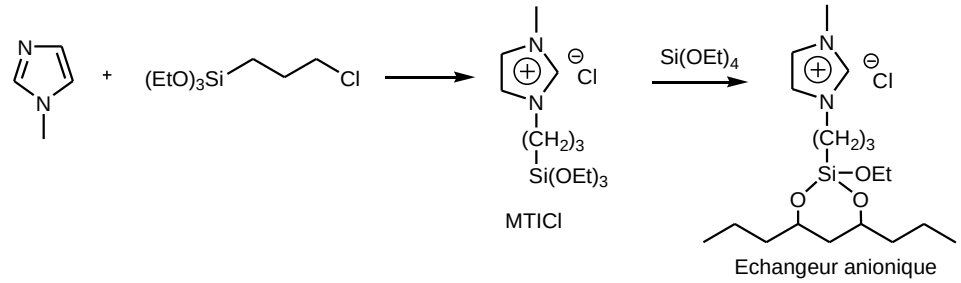


Figure III-16 : Stratégie de synthèse d'une silice SBA-15 dotée de fonctions N-méthylimidazolium (0,8-1,6 mmol/g) [62].

L'introduction des groupements N-méthylimidazolium dans la silice SBA-15 a été confirmée par : 1) les analyses infrarouge qui montrent l'apparition d'une nouvelle bande (1575 cm^{-1}) attribuée à la vibration du cycle imidazolium, 2) les analyses thermogravimétriques et 3) les analyses élémentaires. Le matériau obtenu a été utilisé comme échangeur anionique dans le but d'adsorber les ions chromates CrO_4^{2-} en solution aqueuse.

Un autre exemple dans lequel le synthon ammonium quaternaire est préparé *ex-situ*, mais cette fois-ci greffé sur support, a été proposé dans les travaux de Li *et al*. [63] en vue d'obtenir des catalyseurs pour la réaction de substitution entre le phénolate de sodium et le bromure de n-butyl (Fig. III-17). Il est important de noter qu'il s'agit du seul cas que nous avons rencontré dans lequel le support de l'ion ammonium est aluminosilicique.

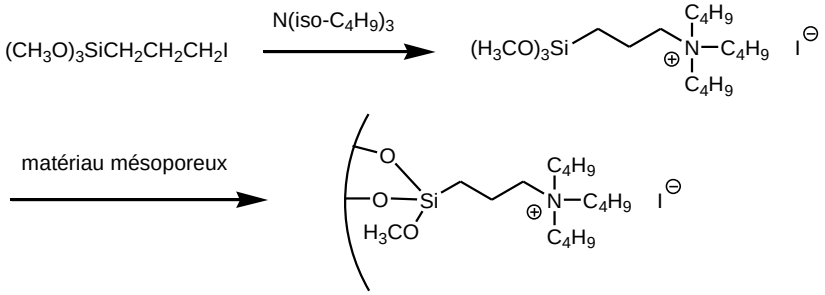


Figure III-17 : Processus de synthèse et immobilisation de l'iodure de tributylpropylammonium (20% en masse) sur Al-SBA-15 [63].

CONCLUSION

Les sels d'ammonium quaternaires peuvent être ancrés sur des supports soit par adsorption, soit par association covalente. Dans le premier cas, l'étude bibliographique a fait le point sur les caractérisations des matériaux hybrides et leurs applications. Les mécanismes d'adsorption

avec formation d'admicelles et de bicouches aux fortes concentrations ont été présentés. Dans le second cas, il a été montré que différents sels d'ammonium quaternaires ont été liés de façon covalente à des supports siliciques mésoporeux, essentiellement pour permettre l'adsorption d'entités anioniques et, également, pour stabiliser des nanoparticules. Le chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (TMAPS) est le précurseur organosilicique commercialement disponible le plus utilisé. Sinon, dans de nombreuses autres situations, des sels d'ammonium quaternaires ont été préparés à façon par réaction de groupements halogénure d'alkyle avec différentes amines tertiaires. Ces réactions ont été le plus souvent réalisées par voie « hétérogène » (substitution nucléophile sur support). Un point a été fait sur les techniques d'analyses employées pour témoigner de la quaternarisation de l'amine. A l'exception d'un exemple mené à partir d'une silice alumine Al-MCM-41, aucun autre n'a été rapporté avec d'autres supports aluminosiliciques.

Références

[1] D. T. On, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 299.

[2] A. Taguchi, F. Schüth, Microporous Mesoporous Mater. 77 (2005) 1.

[3] I. W. Hamley (Ed) (2007), Amphiphiles, in Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials, Chapitre 4, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, United Kingdom.

[4] M.B. Smith, J. March (eds) (2001), March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

[5] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, Chem. Commun. (1999) 535.

[6] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, Chem. Eur. J. 6 (2000) 618.

[7] J. Regalbuto (Ed) (2007), Catalyst Preparation: Science and Engineering, Part I, Chapitre 4, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, Florida.

[8] P. Somasundaran, D.W. Fuerstenau, J. Phys. Chem. 70 (1966) 90.

[9] Y. Gao, J. Du, T. Gu, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 83 (1987) 2671.

[10] A. Walcarius, L. Mercier, J. Mater. Chem. 20 (2010) 4478.

[11] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-S Han, B.-W Kim, Mater. Lett. 33 (1997) 143.

[12] X.-A. Fu, S. Qutubuddin, Polym. Eng. Sci. 44 (2004) 345.

[13] E. Picard, H. Gauthier, J.-F. Gérard, E. Espuche, J. Colloid Interface Sci. 307 (2007) 364.

[14] A. Meteš, D. Kovačević, D. Vujević, S. Papić, Water Res. 38 (2004) 3373.

[15] E. J. Sullivan, J.W. Carey, R.S. Bowman, J. Colloid Interface Sci. 206 (1998) 369.

[16] S.C. Bouffard, S.J.B. Duff, Water Res. 34 (2000) 2469.

[17] Y.E. Benkli, M.F. Can, M. Turan, M.S. Çelik, Water Res. 39 (2005) 487.

[18] A. Kuleyin, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 307.

[19] R. Cortés-Martínez, M. Solache-Ríos, V. Martínez-Miranda, R. Alfaro-Cuevas, Water Air Soil. Pollut. 183 (2007) 85.

[20] J. Lemić, D. Kovačević, M. Tomašević-Canović, D. Kovačević, T. Stanić, R. Pfend, Water Res. 40 (2006) 1079.

[21] A. Daković, M. Tomašević-Canović, G.E. Rottinghaus, S. Matijašević, Ž. Sekulić, Microporous Mesoporous Mater. 105 (2007) 285.

[22] J. Lemić, M. Tomašević-Canović, M. Adamović, D. Kovačević, S. Milićević, Microporous Mesoporous Mater. 105 (2007) 317.

[23] M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. Kia, F. Seyedeyn-Azad, Sep. Purif. Technol. 40 (2004) 217.

[24] M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, M.N. Gorgij, H.R. Naderpour, J. Hazard. Mater. 155 (2008) 566.

[25] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3216.

[26] H. Yoshitake, New J. Chem. 29 (2005) 1107.

[27] S. Hamoudi, R. Saad, K. Belkacemi, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 8806.

[28] R. Saad, S. Hamoudi, K. Belkacemi, J. Porous Mater. 15 (2008) 315.

[29] S. Hamoudi, A. El-Nemr, K. Belkacemi, J. Colloid Interface Sci. 343 (2010) 615.

[30] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, Chem. Mater. 8 (1996) 1147.

[31] E.M. Wong, M.A. Markowitz, S.B. Qadri, S. Golledge, D.G. Castner, B.P. Gaber, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 6652.

[32] E.M. Wong, M.A. Markowitz, S.B. Qadri, S.L. Golledge, D.G. Castner, B.P. Gaber, Langmuir 18 (2002) 972.

[33] C.-M Yang, H.-S Sheu, K.-J Chao, Adv. Funct. Mater. 12 (2002) 143.

[34] C.-M Yang, P.-H Liu, Y.-F Ho, C.-Y Chiu, K.-J Chao, Chem. Mater. 15 (2003) 275.

[35] C.-M Yang, M. Kalwei, F. Schüth, K.-J Chao, Appl. Catal. A: Gen. 254 (2003) 289.

[36] A. Walcarius, V. Ganesan, Langmuir 22 (2006) 469.

[37] V. Ganesan, A. Walcarius, Mater. Sci. Eng. B 149 (2008) 123.

[38] Z. Tao, B.B. Toms, J. Goodisman, T. Asefa, Chem. Res. Toxicol. 22 (2009) 1869.

[39] J. Liu, X. Du, J. Mater. Chem. 21 (2011) 6981.

[40] T.-H. Kim, M. Jang, J.K. Park, Microporous Mesoporous Mater. 108 (2008) 22.

[41] C. Gao, S. Che, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 2750.

[42] H. Qiu, Y. Inoue, S. Che, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 3069.

[43] D. Derouet, C.N.H. Thuc, J. Appl. Polym. Sci. 109 (2008) 2113.

[44] D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, Microporous Mesoporous Mater. 89 (2006) 58.

[45] L.-H. Hsiao, S.-Y. Chen, S.-J. Huang, S.-B. Liu, P.-H. Chen, J. C.-C. Chan, S. Cheng, Appl. Catal. A: Gen. 359 (2009) 96.

[46] R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, Chem. Commun. (2004) 1440.

[47] C. Zhang, W. Zhou, S. Liu, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24319.

[48] F. Wei, J.Y. Yang, L. Gao, F.N. Gu, J.H. Zhu, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1482.

[49] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, J. Org. Chem. 62 (1997) 749.

[50] S. Abry, A. Thibon, B. Albela, P. Delichère, F. Banse, L. Bonneviot, New J. Chem. 33 (2009) 484.

[51] Z.A. Alothman, A.W. Apblett, J. Hazard. Mater. 182 (2010) 58.

[52] M. Laspéras, N. Bellocq, D. Brunel, P. Moreau, Tetrahedron: Asym. 9 (1998) 3053.

[53] T. Luts, H. Papp, Kinet. Catal. 48 (2007) 176.

[54] L. Du, S. Liao, H.A. Khatib, J.F. Stoddart, J.I. Zink, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 15136.

[55] J.H. Ramm, N. Gartmann, D. Brühwiler, J. Colloid Interface Sci. 345 (2010) 200.

[56] A. Mehdi, C. Reye, R. Corriu, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 563.

[57] T. M. Jyothi, M. L. Kaliya, M. Herskowitz, M. V. Landau, Chem. Commun. (2001) 992.

[58] N. Maity, S. Basu, M. Mapa, P. R. Rajamohanan, S. Ganapathy, C. S. Gopinath, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, J. Catal. 242 (2006) 332.

[59] K. Rózga-Wijas, U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel, J. Inorg. Organomet. Polym. 17 (2007) 605.

[60] S. Udayakumar, Y.-S. Son, M.-K. Lee, S.-W. Park, D.-W. Park, Appl. Catal. A: Gen. 347 (2008) 192.

[61] S.-E. Park, E.A. Prasetyanto, Top. Catal. 52 (2009) 91.

[62] L. Zhu, C. Zhang, Y. Liu, D. Wang, J. Chen, J. Mater. Chem. 20 (2010) 1553.

[63] L. Li, J. Shi, J. Yan, H. Chen, X. Zhao, J. Mol. Catal. A: Chem. 209 (2004) 227.

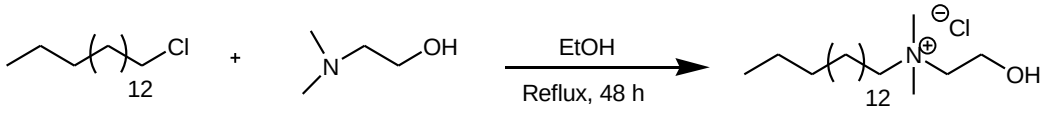
CHAPITRE IV

Synthèse de particules supportées avec ancrage covalent de l'agent stabilisant

INTRODUCTION

Une autre stratégie de préparation de nanoparticules sur support et environnées de sels d'ammonium quaternaires a été mise en œuvre. Cette dernière consiste à immobiliser de façon covalente les têtes polaires correspondantes via une chaîne hydrocarbonée comportant trois atomes de carbone. Parmi la littérature abondante relative à la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux (chapitre III), deux principales voies d'accès se dégagent : le « greffage » à partir de molécules organosiliciques ou la « co-condensation » de ces dernières avec les précurseurs du support.

Dans le cas présent, les sels d'ammonium (N,N-diméthyl-N-propyl-N-(2-hydroxyéthyl)-ammonium) considérés n'ont pas été décrits avec une terminaison silylée. L'approche retenue dans ce travail a consisté à préparer ces derniers par substitution nucléophile de l'atome de chlore de groupements chloropropyle par la N,N-diméthyléthanolamine selon une procédure similaire à celle utilisée par Roucoux *et coll*. [1] pour préparer le chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Cl, Fig. IV-1).



1-chlorohexadécane N,N-diméthyléthanolamine HEA16Cl

Figure IV-1 : Synthèse du chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium.

Les fonctions chlorées sont introduites au préalable sur les supports mésoporeux siliciques ou aluminosiliciques mésoporeux de type SBA-15 au moment de leur synthèse (Fig. IV-2, voie b).

La procédure de « co-condensation » a été choisie afin de nous assurer de la bonne répartition des fonctions chloropropyle sur l'ensemble de la surface mésoporeuse même si cela se fait en général au prix d'une moindre organisation structurale. Le protocole complet de fonctionnalisation a d'abord été testé dans le cas de la silice.

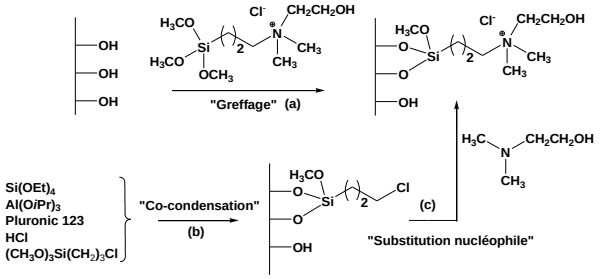


Figure IV-2 : Immobilisation des ions ammonium quaternaires sur silice ou silice alumine de type SBA-15.[32]

[32] L'autre stratégie (a) basée sur le greffage de la molécule porteuse à la fois des fonctions ammonium (chirales ou non) et trialcoxysilane a été mise en œuvre en parallèle dans le cadre des travaux de thèse d'Elodie Bilé Guyonnet. Cette façon de faire a été préférée à l'introduction de la molécule directement dans le milieu acide utilisé pour la synthèse du support (risques d'épimérisation).

Des difficultés plus importantes sont attendues dans le cas de Al-SBA-15 pour lequel aucun exemple d'introduction de groupements chloropropyle par voie « one-pot » n'a été décrit à ce jour.

Ce chapitre est focalisé d'abord sur la préparation et la caractérisation des matériaux dotés de fonctions ammonium quaternaire. Les difficultés liées à la réalisation de la réaction de substitution nucléophile sur des surfaces siliciques et aluminosiliciques sont exposées et des solutions pour améliorer leur rendement proposées. Dans une deuxième partie du chapitre, des essais préliminaires de silylation de la surface, avant substitution nucléophile, ont été réalisés. Finalement, la préparation des nanoparticules métalliques, directement sur ces supports (voie « in situ ») est évoquée ainsi que leur évaluation en catalyse d'hydrogénation du diphénylméthane (DPM) à température ambiante et sous pression atmosphérique de dihydrogène.

IV.1 Matériaux de type SBA-15

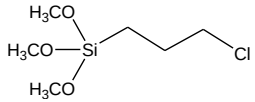
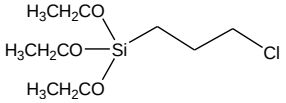
IV.1.1 Matériaux SBA-15 chlorés

Le précurseur silylé halogéné utilisé est le 3-chloropropyltriméthoxysilane. Différents exemples de protocoles décrivant l'incorporation de fonctions chloropropyle par voie « one-pot » dans des matériaux de type SBA-15 (ou MCM-41) ont été décrits dans la littérature (cf. Tableau IV-I, cas des matériaux de type SBA-15). Le protocole de synthèse retenu résulte d'adaptations de ceux décrits par Zhao *et al*. [6] pour les matériaux de base, SBA-15, et de Malvi *et al*. en ce qui concerne l'association des deux précurseurs silylés [5]. La fonction chlorée a été ajoutée, selon le mode opératoire ci-dessous, de façon à obtenir un ratio molaire Cl/Si égal à 0,1.

Synthèse de 0,1Cl_SBA-OP (ClSiS-OP)

Une masse de 4 g de Pluronic P123 est dissoute dans 30 mL H_2O et 120 mL HCl 2 N (5 h) à 40°C. Ensuite, 8,7 mL de TEOS (0,039 mole) sont ajoutés goutte à goutte. Après un temps de préhydrolyse de 3 h, 0,8 mL de 3-chloropropyltriméthoxysilane sont introduits et le mélange résultant laissé sous agitation pendant 21 h à 40°C. Suite à quoi, ce dernier est ensuite placé dans un flacon en FEP pour 48 h de traitement hydrothermal à 100°C. Après filtration, lavage abondant par de l'eau distillée et séchage à 60°C, le solide obtenu est extrait à l'éthanol absolu pendant 24 h.

Tableau IV-1 : Synthèses « one-pot » de silices mésoporeuses de type SBA-15 fonctionnalisées par le groupement 3-chloropropyle.

Réf.	Fonction	Précurseur de Si	Acide	Dissolution de P123	Attente après ajout du précurseur de Si	Attente après ajout de la fonction chlorée	Traitement hydrothermal	Extraction
[2]		Silicate de Sodium	H_2SO_4 2M (pH 1,5)	Dissolution totale	La durée et la température ne sont pas indiquées. Dans cet exemple, la fonction est ajoutée en premier.		Sous reflux / 72 h	Ethanol reflux / 36 h
[3]		TEOS	HCl (pH 1,5)	Dissolution totale	Mélangés puis ajoutés à T_{amb}		Agitation à 60°C / 48 h	Ethanol reflux / 24 h
[4]		TEOS	160 mL HCl 2M (pH < 0)	+ NaCl jusqu'à dissolution	35°C / 2 h	35°C / 22 h	90°C / 24 h	Ethanol reflux (+ agitation dans le toluène 80°C / 14 h)
[5]		TEOS	150 mL HCl 2M (pH < 0)	P123 + H_2O → 4 h + HCl → 1 h / T_{amb} puis à 40°C / 1 h	40°C / 3 h	40°C / 21 h	100°C / 48 h	Ethanol reflux / 24 h

Le matériau **ClSiS**-OP sous sa forme extraite est relativement bien organisé par comparaison à une silice SBA-15 (SiS) traitée de la même façon (cf. diffractogrammes Fig. A-IV-1). Cependant l'extraction seule n'a pas permis d'éliminer complètement le pluronic P123 (Fig. IV-3).

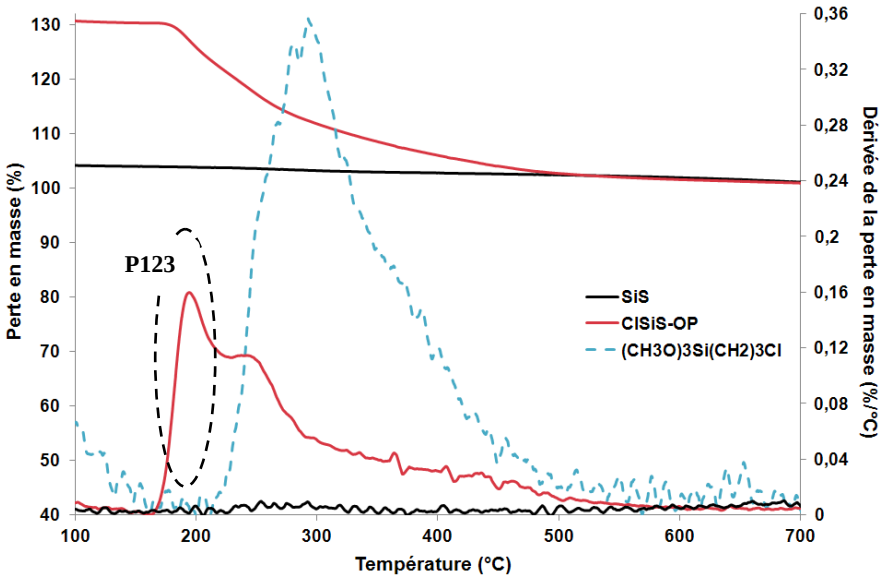


Figure IV-3 : Courbes ATG et leurs dérivées pour les échantillons **SiS** et **ClSiS**-OP. La dérivée de perte en masse de $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3Cl$[33] est donnée pour information. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

La présence de la fonction chlorée et du Pluronic (*) dans le matériau extrait a été vérifiée par RMN ^{13}C CP-MAS (Fig. IV-4).

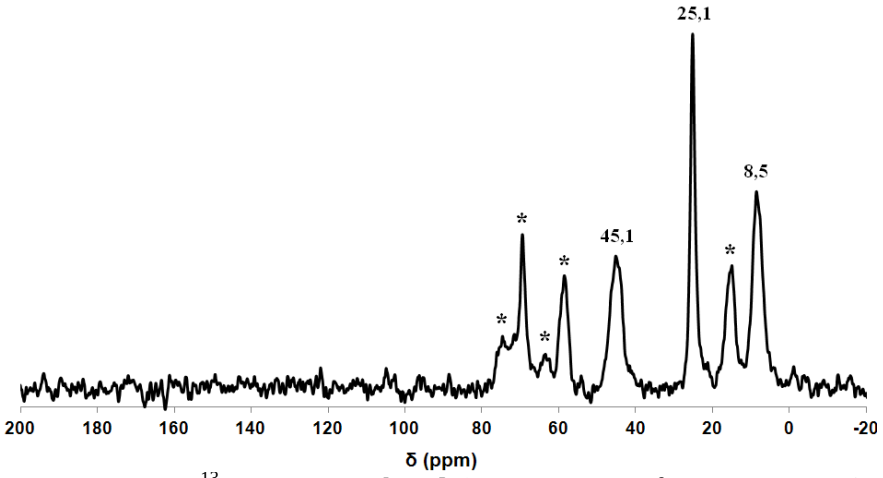


Figure IV-4 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS de **ClSiS**-OP sous sa forme extraite. (Les astérisques correspondent aux impuretés).

En accord avec la littérature, les déplacements chimiques des trois atomes de carbone du groupement 3-chloropropyle ont été attribués comme suit :

[33] On a considéré ici le matériau résultant de l'hydrolyse du 3-chloropropyltriméthoxysilane.

Réf.	δ (ppm)		
	C1	**C2**	**C3**
[4]	9,4	26,1	45,5
[5]	8,7	22	53
[7]	10	21	42
[8]	9,8	20,6	49,9
[9]	10,8	26,3	52,3
[10]	8,9	26,3	46,3
[11]	9,4	21	43

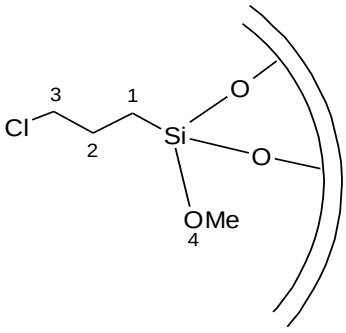
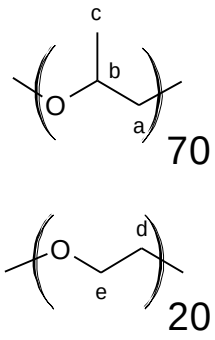


Tableau IV-2 : Aperçu des valeurs des déplacements chimiques reportés pour le groupement chloropropyle en RMN ^{13}C.

Les signaux supplémentaires observés à 74,6 ; 69,4 ; 63,4 ; 58,5 et 14,8 ppm correspondent :

1. à l'atome de carbone du groupement méthoxy non hydrolysé (Si-OCH_3). D'après la littérature, ce signal se trouverait vers 50 ppm [12].
2. aux atomes de carbone des groupements alcoxy de l'agent structurant non éliminé, Pluronic P123 [$(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$]. La présence de P123 peut se manifester par l'apparition d'au moins 4 signaux selon la paramétration adoptée pour la polarisation croisée (Tableau IV-3).



Références	δ (ppm)			
	a	**b**	**c**	**d/e**
[13] (P123 pur)	76 (75,9)	73 (74,1 et 73,5)	18,3 (16,3)	70,5 (71,3)
[14]	75,3	73,3	17,4	70,5
[15]	76	75	17	74
[4]	76,5		15,7	70,4
[5]	78		21	-
[8]	58,2		16,9	-
[16]	75,13		17,5	70,7
[17]	76,0 ; 73,7 ; 70,7 ; 16,6			

Tableau IV-3 : Aperçu des valeurs des déplacements chimiques reportés pour P123 en RMN ^{13}C.

Dans ce qui suit, deux solutions ont été envisagées afin d'optimiser l'élimination du P123:

- Répétition des extractions
- Calcination douce

IV.1.1.1 Purification par répétition des extractions au soxhlet

Les durées d'extraction testées ont été comprises entre 24 et 96 h. Chacun des solides récupérés a été analysé par thermogravimétrie (Fig. IV-5). L'essentiel du Pluronic P123 présent dans le matériau natif (non montré ici) est éliminé en 12 h.

En dehors de la perte habituelle liée à l'eau physisorbée (< 100ºC), une évolution du profil des dérivées des pertes en masse a été constatée en fonction de la durée des extractions. Entre 160 et 220°C, le maximum de la dérivée diminue pour 12 ≤ t ≤ 96 h. En parallèle, une nouvelle perte devient de plus en plus perceptible entre 220 et 530°C notamment entre 72 h et 96 h de traitement.

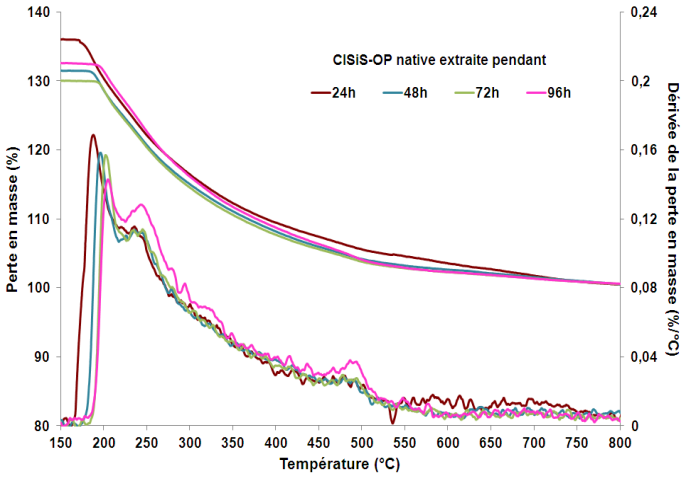


Figure IV-5 : Variation de la perte et de la dérivée de perte en masse de **ClSiS**-OP après extraction pendant 24, 48, 72 et 96 h à l'éthanol. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

L'augmentation de la masse globale de matière organique à décomposer constatée (Tableau IV-4, entre 160 et 530°C) correspondrait à la formation de liaisons Si-OEt par réaction des silanols de surface avec EtOH.

Tableau IV-4 : Propriétés physico-chimiques des matériaux **ClSiS**-OP après différentes durées d'extraction

ClSiS-OP extrait	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{p(BJH)}$ (nm)**	**Perte en masse (%)[b]**	**%. Cl Fluo. X**	**%. C AE**	**C/Cl mol/mol**
24 h	766	0,77	5,0 (5,0)[a]	25,7	5,6 (4,5)[c]	10,1	5,3[d] (4,5)[e]
72 h	604	0,76	5,0 (5,1)	21,8	5,3 (4,9)	11,0	6,1 (5)
96 h	596	0,75	5,0 (5,1)	23,8	5,8	n.d.	-

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Pertes en masse entre 160 et 530°C du matériau déshydraté. [c] Valeurs déterminées par ICP-AES. [d] Valeurs déterminées en prenant en compte le %Cl déterminé par fluorescence X (étalonnage sortie d'usine). [e] Valeurs déterminées en prenant en compte le %Cl déterminé par ICP-AES.

En considérant que tous les atomes de silicium introduits à la fois par le biais de TEOS et de $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3Cl$ sont effectivement incorporés dans le solide final, le pourcentage de Cl attendu devrait être de l'ordre de 5,9 % en masse [34]. Dans la plupart des solides où la teneur en chlore a été mesurée, celle-ci oscille en fait entre 4,5 et 5,8 % (selon la méthode de détermination envisagée). Le rapport C/Cl est un peu trop élevé (4 attendu pour la fonction non complètement hydrolysée) en relation avec la présence de résidus de P123 ou la formation de fonctions Si-OEt.

[34] % Cl = ——————————

Au laboratoire, la même étude portant sur l'influence de la durée d'extraction a été effectuée dans le cas de la silice SBA-15 (Fig. IV-6). Très clairement, la prolongation de l'extraction à des durées au-delà de 24 h n'est pas bénéfique puisque se traduisant par une augmentation nette de la perte en masse, signe de la formation de groupements Si-OEt. Deux nouveaux maximums ont été identifiés sur les dérivées, un vers 250-260°C et un autre vers 420-430°C. Le premier maximum semble commun aux figures IV-5 et IV-6).

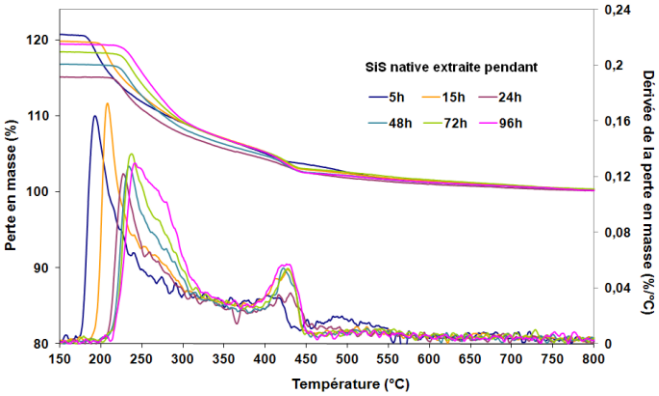


Figure IV-6 : Variation de la perte et de la dérivée de perte en masse d'une silice native après extraction pendant 5, 15, 24, 48, 72, 96 h à l'éthanol. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

L'absence de la fonction chloropropyle dans le second cas (Fig. IV-6) facilite la réaction de Si-OH avec l'éthanol et la mise en évidence de ces maximums. Il est à noter que le profil thermogravimétrique d'une silice calcinée au préalable à 550°C puis soumise à des traitements d' « extractions répétées » à l'éthanol (respectivement 24 et 72 h) fait également apparaître les mêmes maximums (Fig. A-IV-2).

Ces différentes études indiquent qu'il n'est pas utile de répéter les traitements par extraction au risque de « polluer » la surface du matériau final. Une durée de 24 h, souvent utilisée dans la littérature, semble être un bon compromis afin d'éviter la trop importante formation de groupements Si-OEt.

IV.1.1.2 Purification par une étape de calcination modérée

Afin de parvenir à l'élimination totale de l'agent structurant, nous avons procédé à des traitements de calcination doux en température du matériau extrait 24 h[35]. De tels traitements ont déjà été mis en œuvre dans la littérature. Ils ont été appliqués notamment à la fonction 2-(4-chlorosulfonylphényl)éthyle [18], au phényltriéthoxysilane [19,20] et aux fullerènes fonctionnalisées [21]. Du fait de la relative stabilité des fonctions jusqu'à au moins 200°C vue par ATG (Fig. IV-5), cette température a été retenue pour l'étape de traitement de calcination modérée. Les échantillons résultants sont appelés **ClSiS**-OP_Cx (où x est la durée

[35] 0,5 g du matériau extrait 24 h est traité par calcination douce sous air (150 mL/min).

en h de la phase de calcination). Il a fallu alors trouver une durée convenable offrant un bon compromis entre une élimination totale de P123 et le maintien de l'intégrité de la fonction. Le respect de ces critères a été examiné à partir des analyses thermogravimétriques couplées éventuellement à la spectrométrie de masse et des mesures de sorption de N_2.

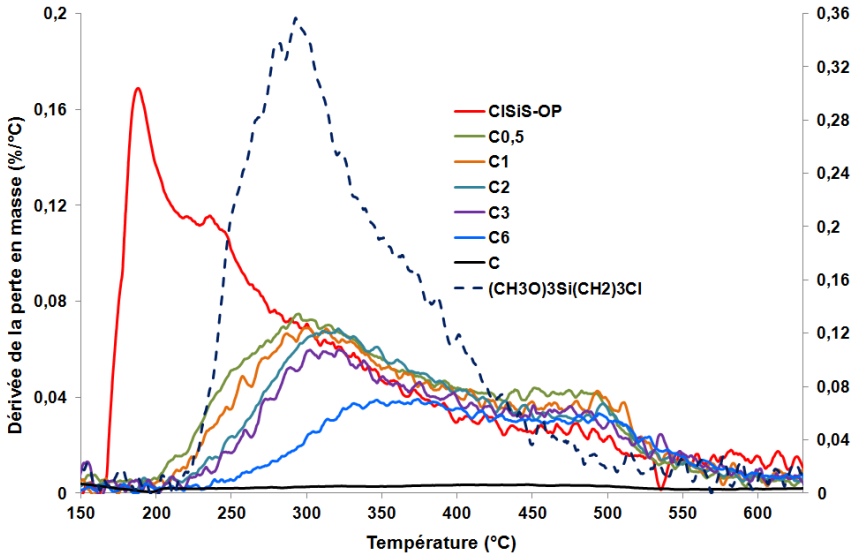


Figure IV-7 : Dérivées des pertes en masse liées à la fonction -CH_2-CH_2-CH_2Cl seule ainsi que celles de **ClSiS**-OP et des matériaux correspondants issus d'une calcination à 200°C pendant 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 et 6 h et à 550°C pendant 6 h. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

La plus importante variation des profils des courbes de dérivées a été mise en avant après un traitement de calcination modérée d'une durée de 0,5 h. Cela s'est traduit notamment par la disparition complète du pic à 186°C (élimination du Pluronic résiduel, cf. Fig. IV-4) et l'importante diminution d'un autre, entre 200 et 250°C (liée a priori à la perte de groupements -OEt). De 0,5 à 3 h, le signal de la dérivée « épouse » assez correctement les contours de celui du précurseur de la fonction chlorée. L'analyse de l'échantillon **ClSiS**-OP_C0,5 par ATG/SM (Fig. IV-8) permet de confirmer cette attribution via l'observation de signaux de valeur m/z = 49 et 51 (CH_2Cl^+), 77 et 79 ($C_3H_6Cl^+$) [22], 36 et 38 (HCl^+), 42 ($C_3H_6^+$), 41 ($C_3H_5^+$) [23]. L'analyse de l'échantillon extrait par ATG/SM (Fig. A-IV-3) s'est révélée plus complexe en raison de la présence de quantités significatives de Pluronic (pics de valeurs m/z = 44 ($C_2H_4O^+$), 45 ($C_2H_5O^+$), 58 ($C_3H_6O^+$) très intenses [24]).

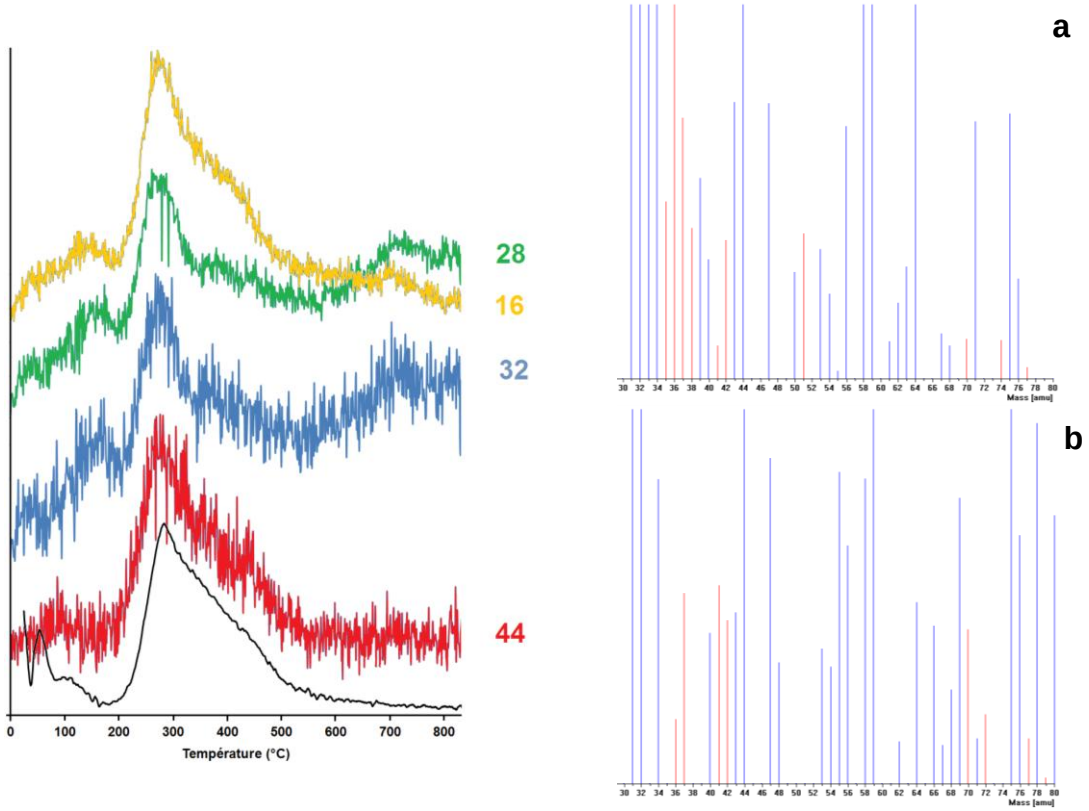


Figure IV-8 : Spectres de masse des évents à a) 280 et b) 420°C lors de l'analyse de **ClSiS**-OP_C0,5 par analyse thermogravimétrique.

Les profils thermogravimétriques des échantillons **ClSiS**-OP_C0,5 à _C3 sont relativement proches. Les pertes en masse évoluent progressivement de 17 à 14% (Fig. A-IV-4) ; les teneurs en chlore diminuent de 4,5 à 3,5%. Jusqu'à 3 h de calcination à 200°C, les échantillons **ClSiS**-OP_Cx récupérés sont de couleur blanche. Seul l'échantillon calciné 6 h est jaune, avec la présence de grains bruns.

Tableau IV-5 : Propriétés physico-chimiques des matériaux **ClSiS**-OP extraits 24 h puis calcinés à 200°C pendant différentes durées.

Echantillons	**Traitements**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{P(BJH)}$ (nm)**	**Perte en masse (%)[b]**	**% Cl[c]**
ClSiS-OP	Ext. 24 h	766	0,77	5,0 (5,0)[a]	25,7	5,6 (4,5)
ClSiS-OP_C0,5	Ext. 24 h Calc. 0,5 h	945	0,76	4,9 (4,8)	16,9	4,5
ClSiS-OP_C1	Ext. 24 h Calc. 1 h	1000	0,81	5,0 (5,0)	16,7	4,0
ClSiS-OP_C2	Ext. 24 h Calc. 2 h	998	0,83	4,9 (5,0)	15,3	3,7
ClSiS-OP_C3	Ext. 24 h Calc. 3 h	966	0,77	4,9 (4,8)	14,1	3,5
ClSiS-OP_C6	Ext. 24 h Calc. 6 h	893	0,75	4,7 (4,7)	10,7	2,0
ClSiS-OP_C	Calc. 6 h à 550°C	1055	0,82	4,8 (4,8)	4,4	0,0
SiS	Calc. 6 h à 550°C	1020 ± 90	1,04± 0,12	6,7± 0,2	4,2	0,1

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Domaine de température de mesure entre 200 et 600°C du matériau déshydraté. [c] Valeurs déterminées par fluorescence X sauf celles données entre parenthèses (ICP-AES).

A partir des données texturales des solides issus des différents traitements thermiques de l'échantillon **ClSiS**-OP, il apparaît que l'introduction de la fonction chlorée dans le gel de synthèse de ce dernier perturbe essentiellement la dimension des pores. Après calcination totale (**ClSiS-OP_C**), leur diamètre reste en effet inférieur à 5 nm (Fig. A-IV-5) se distinguant nettement ainsi de celui obtenu pour SiS (plus proche de 7 nm). Il en va de même pour le volume.

Les clichés de MEB (haute résolution) de **ClSiS**-OP_C2 font apparaître des grains aux formes assez régulières (0,6 - 2,0 µm de longueur) qui ont tendance à s'associer par les extrémités. Des canaux longitudinaux se devinent aux plus forts grandissements.

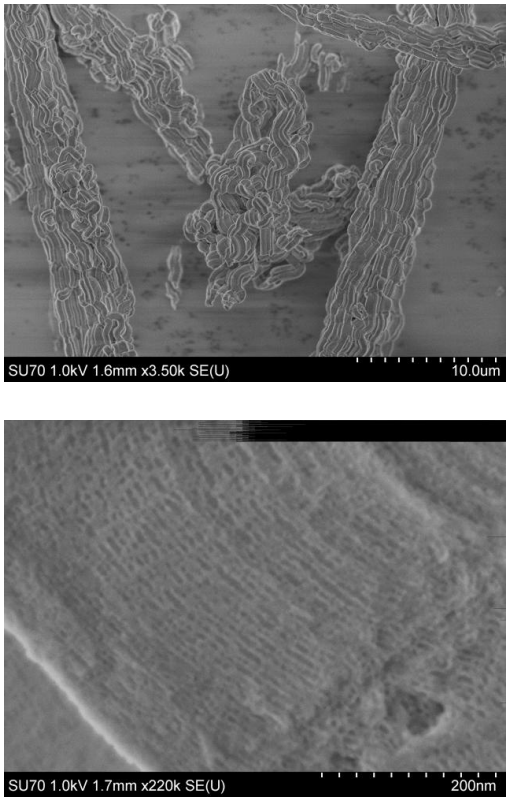


Figure IV-9 : Clichés de microscopie électronique à balayage de **ClSiS**-OP_C2.

L'analyse des diffractrogrammes des échantillons ClSiS-OP récupérés à différents stades du traitement thermique indique que ces derniers sont en conformité avec une répartition hexagonale des pores. A partir de l'analyse structurale des différents solides, le matériau **ClSiS**-OP_C possède une distance interréticulaire (d_{100}) et un paramètre de maille plus petits par rapport à une silice SiS (respectivement, 98,2 Å et 113,3 Å pour **ClSiS**-OP C contre 90,1 Å et 104,1 Å pour SiS) et des murs plus épais (63,8 Å pour **ClSiS**-OP C contre 39,4 Å pour SiS).

Dans le cas traité, une calcination de 0,5 h suffit pour éliminer quasiment la totalité du Pluronic (Fig. IV-7 et A-IV-4) et disposer d'un matériau fonctionnalisé « propre », tout en conservant son organisation hexagonale (Fig. A-IV-6). *L'étude de la réaction de substitution a alors été réalisée essentiellement à partir de la silice **ClSiS**-OP extraite pendant 24 h puis calcinée à 200°C pendant 0,5 h (**ClSiS**-OP_C0,5).*

La RMN ^{13}C CP-MAS montre que, d'un point de vue qualitatif, la fonction est encore présente après 2 h de calcination. Il reste encore des impuretés (pics à 14 et 54 ppm[36]). Nous avons pensé à la deshydrohalogénation (perte de HCl) et formation de double liaison. Cependant, dans la littérature, les carbones relatifs à la fonction Si-$CH_2CH{=}CH_2$ sortent respectivement vers 18, 130 et 114 ppm [25,26].

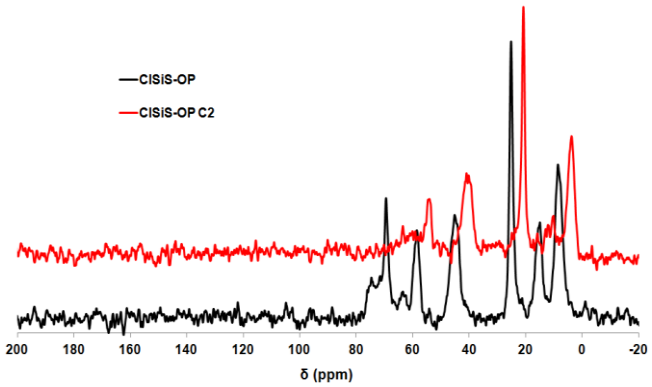


Figure IV-10 : Spectres RMN ^{13}C CP-MAS de **ClSiS**-OP extrait et **ClSiS**-OP_C2 calciné à 200°C.

IV.1.2 Substitution nucléophile par la *N,N*-diméthyléthanolamine

La réaction de substitution nucléophile (SN) du chlore par DMEA ne peut pas être menée dans l'éthanol, par analogie avec la synthèse de HEA16Cl[37], en raison de la réactivité de l'éthanol avec les groupements silanols. Dans de telles conditions (échantillon *[DMEA(6x)_EtOH]*, les données de la RMN ^{13}C CP-MAS indiquent en effet l'absence de substitution du chlore par l'amine et mettent en avant très nettement des signaux caractéristiques de ≡Si-O-CH_2(α)-CH_3(β) (présence de signaux à 53,8 (β) et 10,9 (α) ppm ; Fig. A-IV-7). De même, par ATG, une perte en masse située vers 270°C, déjà associée à ce même groupement (cf. § IV.1.1.1), a pu être clairement identifiée (Fig. A-IV-8).

Le choix du solvant s'est porté sur le toluène, généralement utilisé pour les réactions de fonctionnalisation de la silice et aisément identifiable en RMN ^{13}C (137,8 ; 129,1 ; 128,3 ; 125,4 et 25 ppm). La réaction de substitution a été conduite selon le protocole type exposé ci-après :

> *Une masse de 1,0 g de **ClSiS**-OP_C0,5[38] (1,7 mmol Cl-$(CH_2)_3$-Si≡ en théorie) est dispersée dans 15 mL de toluène séché sur tamis moléculaire. Le mélange est porté à la température **T**, puis la DMEA est introduite (**n = 6** ou **12 équiv.**)[39]. La régulation de la température est ensuite maintenue pendant 48 h. Après filtration, rinçage avec de l'éthanol absolu chaud, le matériau final (DMEA(**n**x)_**ClSiS**-OP C0,5(**T**)) est séché à température ambiante.*

[36] Le pic à 54 ppm peut probablement correspondre au déplacement chimique du carbone du groupement OCH_3 de la liaison Si-OCH_3 non hydrolysée (C4, tableau IV-2).
[37] Réaction du 1-chlorohexadecane avec DMEA dans l'éthanol à reflux pendant 48 h.
[38] Nous n'avons pas pris l'échantillon ClSiS-OP C2 mais nous avons vérifié que la prise de la fonction organique par cet échantillon est plus faible que par ClSiS-OP C0,5 (Tableau A-IV-1 et Fig. A-IV-9).
[39] Calculés par rapport aux quantités de chlore nominales (5,9%).

Ce protocole opératoire a été mis en œuvre pour étudier l'influence de la température T et préparer des échantillons témoin dans lesquels le support fonctionnalisé a été remplacé par une simple silice SBA-15 calcinée (DMEA(6x)_**SiS**). Selon les cas, les températures ont été fixées à T_{amb}, 70 et 110°C (Tableau IV-6). Dans le but d'éliminer un éventuel excès d'amine en interaction faible avec le support, les différents solides obtenus ont subi systématiquement une extraction au dichlorométhane (soxhlet) pendant 24 h.

Tableau IV-6 : Liste des échantillons préparés pour l'étude de la substitution nucléophile (SN).

Echantillons	**Support**	**Température de SN (°C)**	**Quantité de DMEA (équiv.)[a]**
DMEA(**12**x)_**ClSiS**-OP C0,5 (**70**)	**ClSiS-OP_C0,5** (calciné 0,5 h à 200°C)	70	12
DMEA(**12**x)_**ClSiS**-OP C0,5 (**110**)		110	12
DMEA(**6**x)_**SiS** (**T_{amb}**)	**SiS** (calcinée 6 h à 550°C)	T_{amb}	6
DMEA(**6**x)_**SiS** (**110**)		110	6

[a] En considérant 5% de Cl par gramme **ClSiS**-OP (= 1,41 mmol Cl/g).

Logiquement, une augmentation de masse est détectée par ATG sur tous les matériaux récupérés. Elle est même très importante pour SiS (Tableau IV-7). Dans ce dernier cas, la prise en masse dépend plus clairement de la température. S'agissant des solides (DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70 et 110)), la diminution du taux de chlore est liée en partie à un effet de dilution suite à la présence de davantage de matière organique. Du point de vue texture, la réaction avec l'amine se traduit par une perte significative au niveau des surfaces spécifiques et des volumes de pores en accord avec une « colonisation » de ces derniers. Les valeurs des diamètres moyens sont au contraire un peu plus élevées. Ceci pourrait résulter de la dégradation de la silice en raison de la basicité de l'amine ajoutée en large excès. Ce phénomène est également observé en l'absence de Cl (cas des échantillons DMEA(6x)_**SiS** (T_{amb} et 110)). L'analyse des figures de diffraction des rayons X des solides DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70 et 110) indique que ces derniers sont un peu moins bien structurés que le support de départ, **ClSiS**-OP C0,5 (Fig. A-IV-10).

A partir de la valeur de la perte en masse du matériau **ClSiS**-OP C0,5 (14,5%), il est possible de calculer celle attendue en cas de substitution totale, soit 26,7% si on considère que celle de de **ClSiS**-OP C0,5 correspond à la dégradation thermique de - CH_2-CH_2-CH_2-Cl, soit de 21,9% si celle de **ClSiS**-OP C0,5 est imputable à CH_3O-Si-CH_2-CH_2-CH_2-Cl.

Tableau IV-7 : Propriétés physico-chimiques des différents matériaux DMEA_**ClSiS**-OP C0,5 et DMEA_SiS.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	$D_{P(BJH)}$ (nm)	Perte en masse (%)[b]	Δ masse en ATG par rapport à l'étape précédente (%)[c]	% Cl Fluo. X
ClSiS-OP C0,5	945	0,76	4,9 (4,8)[a]	14,5	-	4,5
DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70)	463	0,59	5,3 (5,2)	20,9	6,4	3,3
DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110)	420	0,61	5,8 (5,8)	20,6	6,1	2,8
SiS	1024	0,96	6,5 (6,5)	4,2	-	0,1
DMEA(6x)_**SiS** (T_{amb})	420	0,72	6,1 (6,1)	13,9	9,8	0,2
DMEA(6x)_**SiS** (110)	420	0,76	6,7 (6,6)	18,9	14,7	0,2

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Domaine de température entre 170 et 720°C, [c] Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au matériau de départ.

L'analyse comparée des dérivées des profils thermogravimétriques (des supports aux matériaux finaux) met en avant deux maximum. Dans les deux séries (**ClSiS**-OP C0,5 et SiS), celui repéré à haute température (environ 550°C) est nouveau. Un autre apparaît également dans le cas de SiS vers 300°C. S'agissant de **ClSiS**-OP C0,5, la présence de la fonction chlorée se traduisait déjà par un optimum dans ce domaine de température (vers 285°C). Après interaction avec l'amine, ce dernier semble s'être déplacé vers 276°C. Il est important de noter que l'intensité du second maximum des dérivées augmente avec la température. La température ne change pas significativement la quantité d'amine introduite mais aboutit à une modification de profil.

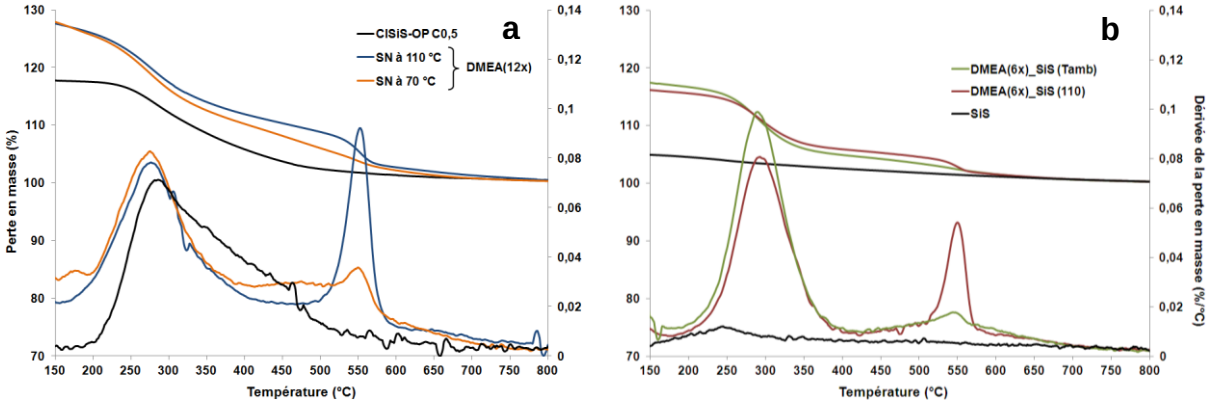


Figure IV-11 : Courbes d'ATG et leurs dérivées de a) DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (SN à 70 et 110°C) et b) DMEA(6x)_**SiS** (T_{amb} et 110°C). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

L'importante similitude entre les profils thermogravimétriques des matériaux récupérés après réaction avec l'amine suscite des interrogations. Y-a-t-il eu substitution nucléophile dans le cas de **ClSiS**-OP C0,5 ? Comment expliquer l'ancrage fort de l'amine sur silice SBA-15 ? Y-a-t-il eu réaction acide-base entre les silanols et l'amine et ainsi obtention d'un sel

d'ammonium [27-29]? ou formation de liaisons éther par réaction du groupement hydroxyle de l'amine avec les silanols ?

La caractérisation des matériaux DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70 et 110) par RMN ^{13}C CP-MAS montre l'apparition de signaux à plus forts déplacements chimiques que ceux attendus pour la seule fonction chloropropyle (8,7 ; 25,9 et 43,3 ppm). Certains d'entre eux (par exemple ; 51,8 ; 56,0 et 66,0 ppm) pourraient témoigner du remplacement de l'atome de chlore par l'atome d'azote de l'amine suite à la réaction de substitution. Cependant, le signal du groupement CH_2 voisin de l'atome de chlore (43,3 ppm) semble encore être présent en accord avec une réaction partielle. La possibilité d'une réaction parasite avec la DMEA ne faisant pas intervenir la fonction chlorée mais *a priori* les silanols (communs aux deux supports de départ) est appuyée par la quasi-superposition des trois signaux situés à 59,4 ; 56,8 et 43,0 ppm (les valeurs attendues, d'après la littérature, sont situées à 61,5 ; 59,1 et 45,5 ppm [30]). Ces derniers correspondent à la molécule de DMEA ; vu les faibles différences avec la molécule en solution, il pourrait s'agir ici de la molécule ancrée via des liaisons éther.

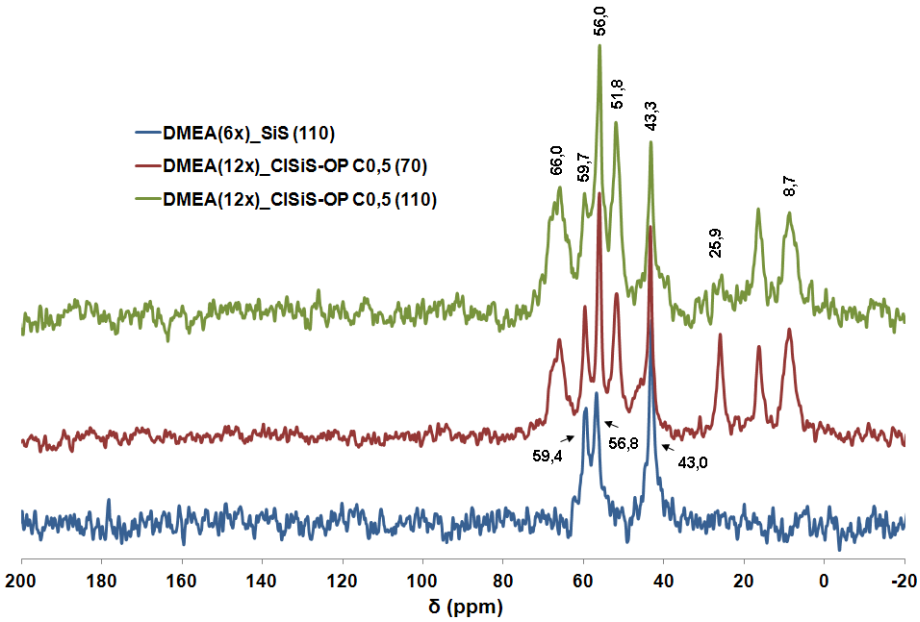


Figure IV-12 : Spectres de RMN ^{13}C CP-MAS de DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70 et 110) et DMEA(6x)_**SiS** (110).

Afin de faire le tri entre les différents modes d'ancrage de DMEA avec le support silicique, une autre amine de formule très proche et de même ordre de grandeur de pKa (10,15 au lieu de 9,38) a été testée, la N,N-éthyldiméthylamine (EDMA). Cette amine a été choisie car elle ne peut pas donner lieu à la formation d'éthers avec les groupements silanols. Le matériau correspondant a été synthétisé à 70°C (EDMA(12x)_**SiS**(70). L'analyse du premier par RMN ^{13}C CP-MAS indique qu'il y eu ancrage de l'amine, *a priori*, par réaction acide-base

conduisant à des ions ammonium (CH_3CH_2-$NH^+(CH_3)_2$). D'après la littérature, trois signaux sont attendus pour EDMA : 7,8 ($\underline{C}H_3$-CH_2-), 42,8 (($\underline{C}H_3)_2N$) et 51,9 ppm (CH_3-$\underline{C}H_2$-) [31]. Le spectre en RMN du solide est plus complexe. Cela pourrait signifier que l'amine coexiste avec l'ammonium conjugué. En effet, la charge positive sur l'atome d'azote a pour effet de déblinder les signaux des atomes de carbone voisins.

Comme dans le cas de la réaction de DMEA avec SiS, la dérivée du profil thermogravimétrique de l'échantillon EDMA(12x)_**SiS**(70) (Fig. A-IV-11) laisse apparaître deux maximums vers 300 et 550°C ; le second étant particulièrement intense (12 équiv.).

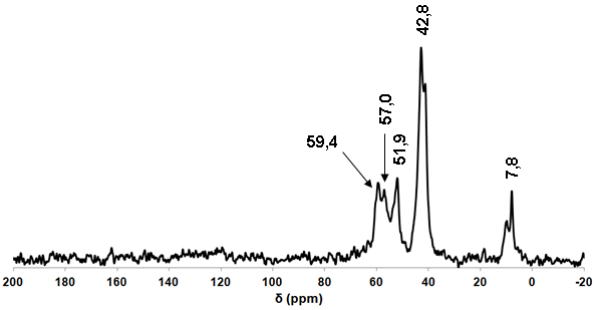


Figure IV-13 : Spectres RMN ^{13}C CP-MAS de l'échantillon EDMA(12x)_**SiS** (70).

Les analyses des échantillons EDMA(12x)_**SiS** (70) et DMEA(6x)_**SiS** (110) effectuées par ATG et RMN n'ayant pas permis de mettre clairement en évidence la formation de sels d'ammonium, nous avons entrepris des analyses par XPS (Fig. IV-14). Cette technique a le mérite de permettre une différenciation entre les atomes d'azote des amines et ceux des sels d'ammonium correspondants tout en permettant leur quantification (Tableau IV-8).

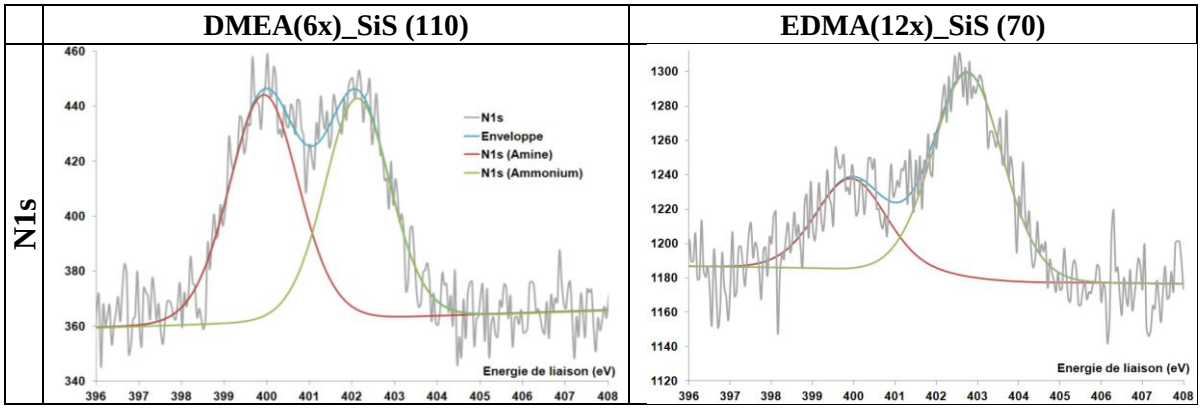


Figure IV-14 : Décomposition des spectres XPS du niveau d'énergie N 1s de DMEA(6x)_**SiS** (110) et EDMA(12x)_**SiS** (70).

Tableau IV-8 : Résultats de l'étude XPS des matériaux DMEA(6x)_**SiS** (110), EDMA(12x)_**SiS** (70), **ClSiS**-OP C0,5, DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70 et 110).

Echantillons	Si 2p	N 1s		Cl 2p		% Cl^- (% N^+)	N/Si	Cl/Si	N^+/Cl^-
DMEA(6x)_SiS (110)	103,28 (30,4)	399,94 (0,6)	402,13 (0,6)	-		- (50)	0,04	-	-
EDMA(12x)_SiS (70)	103,45 (28,9)	399,93 (0,2)	402,76 (0,4)	-		- (67)	0,02	-	-
ClSiS-OP C0,5	103,48 (31,2)	-	-	200,27 201,91 (2,1)	-	-	-	0,067	-
DMEA(12x)_ClSiS-OP C0,5 (70)	103,43 (27,6)	400,04 (0,5)	402,65 (1,1)	200,43 202,02 (0,8)	197,91 199,51 (1,0)	56 (70)	0,06	0,062	1,2
DMEA(12x)_ClSiS-OP C0,5 (110)	103,28 (26,5)	399,88 (0,6)	402,61 (1,1)	200,35 201,95 (0,2)	197,76 199,36 (0,9)	83 (65)	0,07	0,039	1,3

[a] Les énergies de liaison sont données en eV et les pourcentages atomiques de surface sont indiqués entre parenthèses.

Les spectres du niveau N 1s de EDMA(12x)_**SiS** (70) et DMEA(6x)_**SiS** (110) ont pu être déconvolués sous la forme d'au moins deux gaussiennes, une vers 399,88 - 400,04 eV et l'autre vers 402,13 - 402,76 eV. D'après les données de la littérature correspondant à des molécules apparentées, ces deux signaux correspondraient respectivement à l'amine et au cation ammonium correspondant (Tableau IV-9).

Tableau IV-9 : Energies de liaison des niveaux N 1s et Cl 2p pour différents chlorure d'ammonium, amines et chlorure d'alkyle collectées à partir de la base de données NIST.

Niveaux	Energies de liaison (en eV)	Types de composés	Réf.
N 1s	398,6	$C_{16}H_{33}NH_2$	[38]
	398,9	$C_2H_5NH_2$	[39]
	398,1	$C_2H_4N(CH_3)_2$	[43]
	401,20	$(C_2H_5)_3N.HCl$	[32]
	400,8 - 402,0	NH_4Cl	[33-36]
	401,5 - 402,3	$[(CH_3)_4N]Cl$	[32, 33, 37]
	401,4	$[N(C_2H_5)_4]Cl$	[33]
	401,4	$[NH_3(C_{16}H_{33})]Cl$	[38]
	402,7	$[C_{14}H_{27}O_2N]Br$	[40]
	402,3 / 402,4	$[C_2H_5ON(CH_3)_3]^+/[C_4H_9N(CH_3)_3]^+$	[41]
	403,5	$[C_2H_4N(CH_3)_3]I$	[42]
	402,3	$C_3H_7N^+$ libre	[43]
Cl 2p	197,9	NH_4Cl	[33]
	196,2	$[(CH_3)_4N]Cl$	[33]
	196,9	$[(CH_3)_4N]Cl$	[37]
	196,5 (2p3/2)	$[(CH_3)_4N]Cl$	[37]
	196,4	$[N(C_2H_5)_4]Cl$	[33]
	200,8	CH_3Cl	[44]
	200,5	CH_3Cl	

Il n'est pas évident de mettre en avant la formation de la liaison éther dans le cas de DMEA mais *a priori*, ce type de liaison n'est pas nécessaire pour retenir l'amine comme en témoigne le matériau obtenu avec EDMA. Les échantillons témoin indiquent clairement que l'interaction des amines avec la silice SBA-15 conduit à une protonation partielle (Fig. IV-14). Le taux de capture des amines semble augmenter plutôt avec la température qu'avec leur pKa.

A l'inverse du spectre de **ClSiS**-OP_C0,5, ceux des matériaux obtenus après réaction avec DMEA à 70 ou 110°C (Fig. IV-15) comprennent pour le niveau Cl 2p des signaux associés à la fonction chloroalkyle (~201,9 et 200,4 eV) et surtout d'autres liés à la présence d'ions chlorure (~199,4 et 197,8 eV), ces derniers indiquant que la réaction de substitution a bien eu lieu.

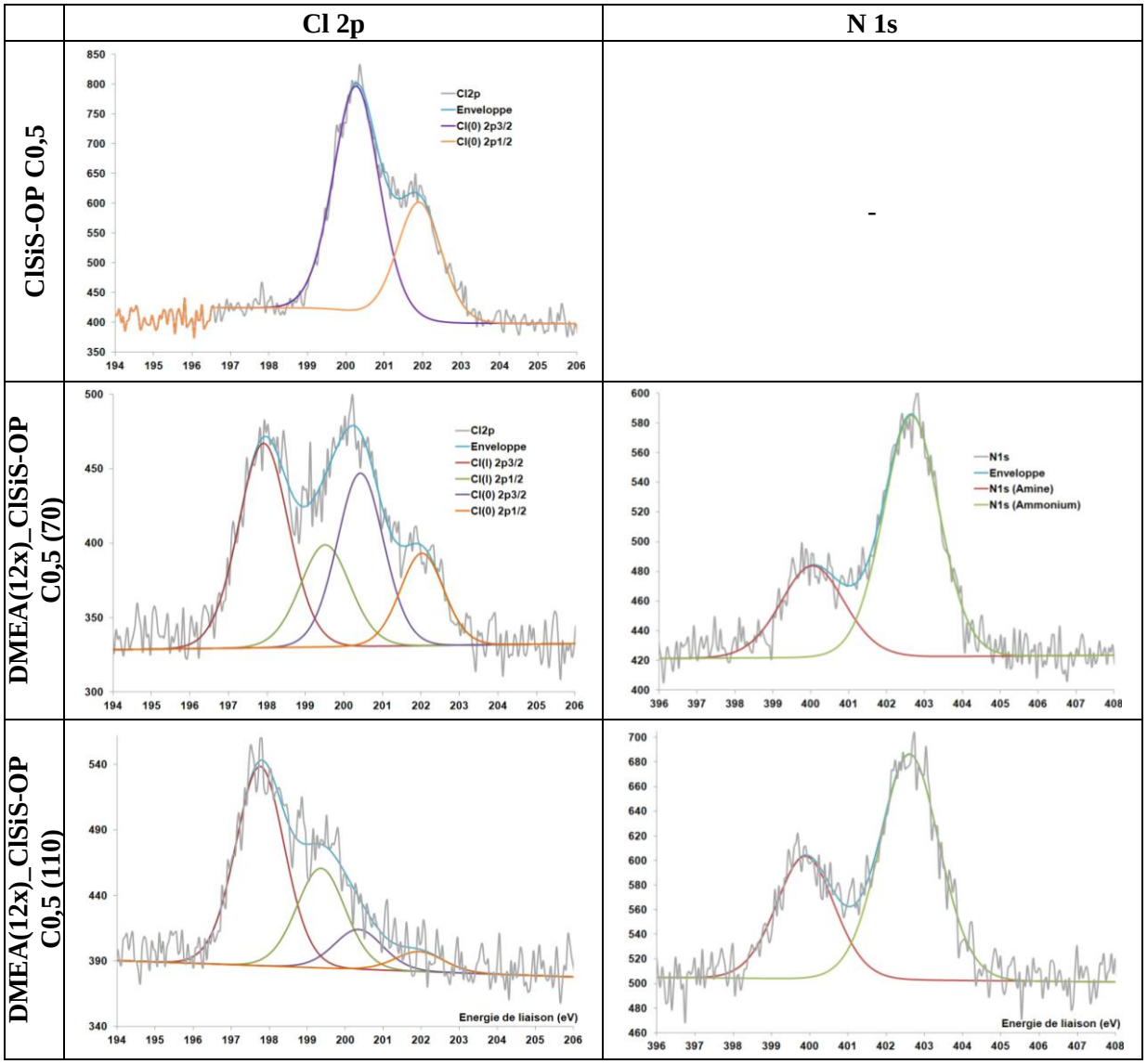


Figure IV-15: Décomposition des spectres XPS des niveaux d'énergie Cl 2p et N 1s de **ClSiS**-OP C0,5, DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5(70) et DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5(110).

Les ions ammonium détectés ont *a priori* essentiellement pour origine cette transformation plutôt que la protonation mais il ne faut pas écarter une réaction acide-base de l'amine avec les silanols de surface (N^+/Cl^- légèrement supérieur à 1). Le taux de capture de l'amine a augmenté légèrement en présence de la fonction chloropropyle mais il reste indépendant de la température. Il n'est pas utile d'augmenter la température puisqu'autant de sels d'ammonium sont formés à 70 et 110°C. La température a même un effet négatif ; elle contribue à l'abaissement du ratio Cl/Si sans toucher les rapports N/Si et N^+/Cl^- (Tableau IV-8). Il est plus probable que le traitement dans le toluène à ébullition avant introduction de l'amine induit une dégradation de la fonction sans doute par deshydrohalogénation. Cela coïncide avec la coloration en jaune du milieu réactionnel observée à cette température.

IV.2 Matériaux de type Al-SBA-15

IV.2.1 Matériaux chlorés

Comme indiqué dans le chapitre III, l'ancrage de fonctions chlorées, par la méthode « one-pot » sur des silice-alumines mésoporeuses (type SBA-15 et MCM-41) n'a pas été décrit jusqu'à présent. Comparé au paragraphe précédent, davantage de difficultés sont attendues de l'incorporation « simultanée » d'aluminium et de groupements chloropropyle par voie « one-pot » dans le gel d'un matériau à base de silice. En effet, au regard de la littérature, la synthèse d'une silice alumine est réalisée préférentiellement à un pH modéré (pH ~ 1,5) [45] alors que l'insertion des groupements organiques est plutôt conduite en milieu acide (pH < 0, [5,6]).

Le protocole de synthèse directe que nous avons mis au point est fortement inspiré de la synthèse des solides H-Al-SBA-15 décrite dans le chapitre II. En effet, la préparation est menée à pH = 1,5 au lieu d'un pH < 0 (cas des synthèses conventionnelles de matériaux purement siliciques avec fonctions chlorées (Tableau IV-1)). Dans ce qui suit, la quantité d'aluminium et la teneur en fonction chlorée sont exprimées respectivement par des rapports molaires nominaux, y = Si/Al et x = Cl/Si. Les matériaux correspondants sont nommés 0,1**ClAlS**-OP(y). Les préparations effectuées ont permis de couvrir des valeurs de y de 10 à 50 avec x = 0,1.

Synthèse de ClAlS-OP

*Dans un bécher **A**, une masse de 4 g de Pluronic P123 est dissoute dans 150 mL de HCl (pH 1,5) sous agitation à 40°C. Parallèlement, dans un autre bécher (**B**) à température ambiante, une masse donnée de $Al(OiPr)_3$ ($50 \leq y \leq 10$, broyés) est ajoutée petit à petit, durant 1 h, à une solution de 10 mL de HCl*

*(pH 1,5) contenant 5,8 mL de TMOS. Le contenu du bécher **B** est versé goutte à goutte dans le bécher **A**. Le TMOS est préhydrolysé pendant 3 h avant d'introduire le 3-chloropropyltriméthoxysilane (x = Cl/Si = 0,1). Ensuite, l'agitation du mélange est poursuivie pendant 17 h à 40°C. Ce dernier est alors placé dans un flacon en FEP pour un traitement hydrothermal à 100°C d'une durée de 48 h, Enfin, le milieu de synthèse est filtré puis le solide récupéré est lavé et séché à 60°C. Le solide obtenu est extrait à l'éthanol absolu pendant 24 h.*

L'optimisation de la synthèse du matériau 0,1**ClAlS**-OP(10) et la caractérisation de ce dernier aux différentes étapes de sa purification ont fait l'objet de la plus grande partie du paragraphe IV.2.1. Dans cette optique, un matériau équivalent (0,1**ClAlS**-GR(10)) *a priori* plus simple à obtenir a été préparé par réaction du 3-chloropropyltriméthoxysilane (Cl/Si = 0,1) avec une silice Al-SBA-15 (Si/Al = 10, AlS(12)) préalablement préparée (chapitre II). Le protocole suivi pour le greffage est détaillé ci-après.

Synthèse de 0,1ClAlS-GR(10)

Une masse de 1 g de AlS(12) (séchée préalablement pendant 12 h sous un flux d'air à 350°C) est dispersée, sous ultrasons (2 min), dans 50 mL de toluène sec. Le mélange est porté à reflux (110°C). Dès condensation du solvant, un volume de 310 µL (1,69 mmol) de Cl-$(CH_2)_3$-Si$(OMe)_3$ est ajouté, goutte à goutte, puis l'agitation est maintenue 24 h. Après filtration, le précurseur qui n'a pas réagi est éliminé en lavant le solide par du toluène, de l'acétonitrile et de l'éthanol. Le solide obtenu est finalement extrait au dichlorométhane pendant 24 h puis séché à l'air.

IV.2.1.1 Préparation des matériaux chlorés (y = 10 ; x = 0,1)

Comme dans le cas des matériaux **ClSiS**-OP, le solide 0,1**ClAlS**-OP(10) a d'abord fait l'objet d'une extraction à l'éthanol absolu d'une durée de 24 h[40]. Les thermogrammes de 0,1**ClAlS**_OP(10) après ce traitement et celui de 0,1**ClAlS**_GR(10), *a priori* non contaminé par le pluronic P123 sont représentés dans la figure IV-16.

Des similitudes (signaux vers 150-350°C et 400-650°C) existent très clairement entre les profils des dérivées, signe que la fonction chlorée s'est bien incorporée lors de la synthèse « one-pot ». Cependant, l'extraction au soxhlet de 0,1**ClAlS**-OP(10) pendant 24 h ne parvient pas à éliminer le Pluronic P123 (maximum de la dérivée vers 170°C).

[40] Il est à noter, dans le cas des matériaux **ClAlS**-OP, que les extractions sont plus moins efficaces selon les quantités traitées (1 ou 2 g / 0,2 g).

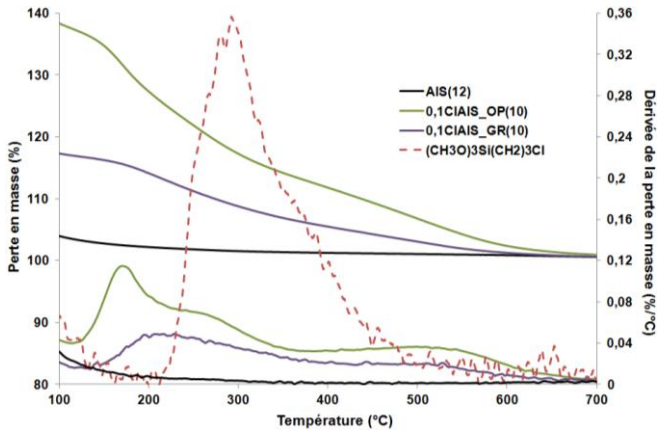


Figure IV-16 : Courbes ATG et leurs dérivées pour les échantillons 0,1**ClAlS**-OP(10), 0,1**ClAlS**-GR(10). La dérivée de perte en masse de $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3Cl$ est donnée pour information. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Une première identification du groupement chloropropyle dans 0,1**ClAlS**-OP(10) extrait a pu être réalisée malgré tout par couplage ATG/SM (Fig. A-IV-12).

Comme précédemment, des traitements de calcination à température modérée ont été appliqués au matériau extrait pour le purifier davantage. Les premiers essais réalisés pendant 2 h à 200°C (conditions mises en œuvre avec un relatif succès dans le cas de **ClSiS**-OP), se sont avérés décevantes, le matériau récupéré étant particulièrement jaunâtre (Fig. IV-17). La présence de Al génère de l'acidité à la surface, laquelle risque de catalyser des processus de dégradation de la matière organique, la fonction chlorée comprise. Aussi, dans la suite de l'étude, des températures inférieures (150, 140, 130, 120 et finalement 100°C) ont été testées pendant 1 h (matériaux 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_**T**) de façon à trouver un optimum permettant de maintenir la fonction tout en favorisant le départ de l'agent structurant résiduel. Les clichés ci-dessous semblent indiquer que le jaunissement n'est plus perceptible en dessous de 140°C.

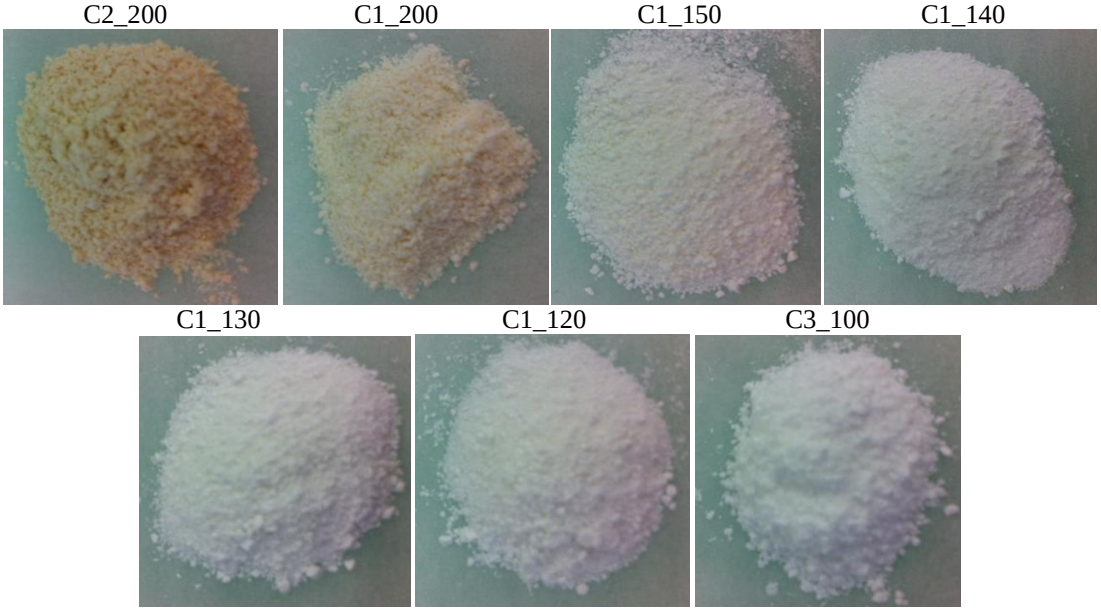


Figure IV-17 : Collection de photographies montrant la couleur des matériaux 0,1**ClAlS**-OP(10) obtenus après différents traitements de calcination.

La quantité d'aluminium, déterminés par ICP-AES, introduite dans le cas des échantillons 0,1**ClAlS**-OP(10), 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_120 et 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 est de l'ordre de 2,6% en masse, avec des ratio Si/Al respectifs de 10,9 ; 11,9 et 12,3 ce qui implique que nous ayons bien réussi à préparer des silice alumines fonctionnalisées.

L'examen des analyses thermogravimétriques des différents échantillons obtenus (Fig. A-IV-13 et Fig. IV-18) conforte l'idée d'une importante modification du matériau entre 150 et 200°C. La teneur en composés organiques (perte en masse en ATG) est sensiblement diminuée après le traitement à 200°C. D'après le profil de la dérivée de perte en masse, le traitement de 0,1**ClAlS**-OP(10) à 200°C s'est soldé non seulement par l'élimination totale de l'agent structurant (maximum vers 170°C) mais également par une certaine dégradation de la fonction. En fait, l'élimination du Pluronic P123 est déjà effective entre 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_120 et 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150. Deux maximums perdus dans la masse (cas de l'échantillon extrait) se dessinent : un vers 280°C et un second vers 500°C. Le traitement à 100°C est en revanche insuffisant puisque conduisant à une quasi superposition des pertes et des dérivées de perte en masse.

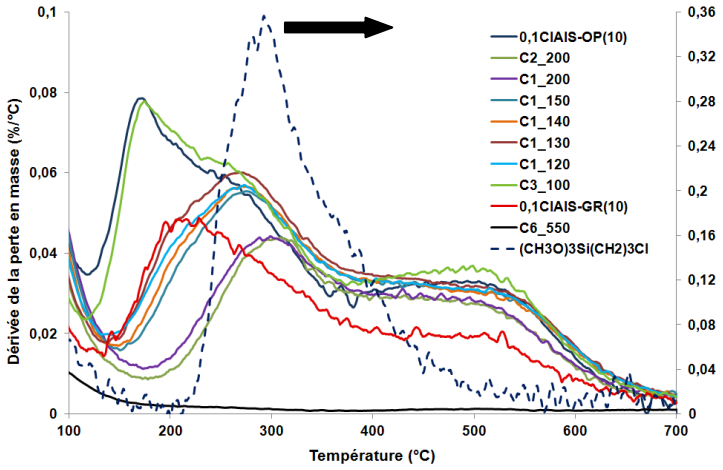


Figure IV-18 : Variation de la dérivée de perte en masse de **ClAlS**-OP en fonction du traitement thermique - Comparaison à celles liées au matériau calciné à 550°C pendant 6 h et à la fonction -CH_2-CH_2-CH_2Cl seule (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

L'évolution des valeurs de perte en masse et de leurs dérivées (ATG) ainsi que celles des pourcentages en chlore (fluorescence X) est riche d'informations.

De 20% pour le matériau extrait, la perte en masse, vue par ATG, passe à environ 18% après un traitement thermique à 140-150°C. En parallèle, la teneur en chlore augmente légèrement (de 3,6 à 4,2%) du fait de la moindre dilution des fonctions (départ du Pluronic P123) et *a priori* de la relative stabilité du groupement chloropropyle dans ces conditions. Le traitement

à 200°C est beaucoup plus agressif : la perte en masse des solides récupérés est abaissée à environ 13% et les teneurs en chlore ne sont plus que de l'ordre de 2,5%. A 200°C, il y a eu incontestablement dégradation de la fonction chlorée, attestée d'ailleurs par le déplacement du maximum de la dérivée de perte en masse à une température plus élevée (Fig. IV-18).

Pour tous les échantillons issus des traitements thermiques de 0,1**ClAlS**-OP(10), un écart assez significatif a été constaté entre les teneurs en chlore mesurées par Fluorescence X (ou ICP-AES) et celles que nous avons tenté de re-calculer en faisant l'hypothèse que les pertes de masse en ATG sont liées au départ de $-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$. Les valeurs estimées sont systématiquement trop élevées, ce qui sous-entend la présence de groupements organiques non chlorés issus d'un processus de dégradation ou bien une pollution des échantillons par des groupements O-Me et pourquoi pas O-*i*Pr. Le pH de synthèse de 1,5 sélectionné pour favoriser l'insertion de l'aluminium et l'absence d'étape de calcination à haute température, pourraient favoriser le maintien de groupements du type Al-O-*i*Pr ou Si-OMe issus des précurseurs incomplètement hydrolysés. Cela est en accord avec les rapports C/Cl calculés. Les taux de carbone dans les échantillons 0,1ClAlS-OP(10), 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_120 et 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150, sont particulièrement plus élevés que les valeurs nominales attendues, C/Cl = 3-4 (C /Cl = 4 si nous considérons que 2/3 des groupements OCH_3 de la fonction chlorée sont attachés au support).[41].

L'écart entre les pourcentages en Cl mesuré et calculé est plus faible dans le cas de 0,1**ClAlS**-GR(10), échantillon dont le support, AlS(12) a été calciné au préalable.

[41] Dans le premier échantillon, l'impureté organique avec un taux de carbone quatre fois plus important est due à une élimination incomplète de l'agent structurant après une extraction de 24 h (Perte en masse à 170°C, Fig. IV-18)

Tableau IV-10 : Propriétés physico-chimiques des matériaux 0,1**ClAl**-OP(10) extraits 24 h puis calcinés à différentes températures pendant 1 h.

Echantillons	**Traitements**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{P(BJH)}$ (nm)**	**Perte en masse (%)**	**% Cl Fluo. X**	**% Cl[c] Calcul ATG**	**C/Cl[d]**
AlS(12)	Calc 6 h à 550°C	830 ± 80	1,10 ± 0,08	7,6 ± 0,2	2,2	0,09	-	-
0,1ClAlS-OP(10)	Ext. 24 h	815	0,80	6,4 (7,0)[a]	20,3	3,6 (2,4)[b]	9,3	13,4 (16,3)
0,1ClAlS-OP(10) C1_120	Ext. 24h Calc. 1 h à 120°C	845	0,87	6,0 (6,8)	18,5	4,2 (1,4)	8,5	8,7 (27,2)
0,1ClAlS-OP(10) C1_130	Ext. 24h Calc. 1 h à 130°C	850	0,81	6,4 (7,0)	19,4	4,3	8,9	n.d.
0,1ClAlS-OP(10) C1_140	Ext. 24h Calc.1 h à 140°C	910	0,88	6,4 (7,1)	18,4	4,5	8,4	n.d.
0,1ClAlS-OP(10) C1_150	Ext. 24h Calc. 1 h à 150°C	855	0,87	6,0 (6,8)	18,0	4,2 (3,1)	8,2	6,6 (9,0)
0,1ClAlS-OP(10) C1_200	Ext. 24h Calc. 1 h à 200°C	875	0,92	6,0 (6,6)	13,9	2,5	6,4	n.d.
0,1ClAlS-OP(10) C2_200	Ext. 24h Calc. 2 h à 200°C	955	0,95	6,2 (6,6)	13,1	2,5	6,0	n.d.
0,1ClAlS-OP(10) C6_550	Calc. 6 h à 550°C	930	0,96	5,9 (6,6)	3,4	0	-	-
0,1ClAlS-GR(10)	-	550	0,76	7,0 (7,2)	13,3	5,4	6,1	n.d.

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Valeurs déterminées par fluorescence X sauf celles données entre parenthèses (ICP-AES). [c] En considérant que la perte en masse correspond à la perte de $–CH_2-CH_2-CH_2-Cl$. [d] Valeurs déterminées par catharométrie ou par des détecteurs spécifiques IR pour %C et par fluorescence X pour %Cl, sauf celles entre parenthèses (%Cl déterminé par ICP-AES).

Parallèlement aux variations de pertes en masse constatées, les traitements thermiques aboutissent à une amélioration des propriétés texturales (S_{BET} et V_p augmentent) des solides récupérés par rapport au matériau de départ (0,1**ClAlS**-OP(10)). Etonnamment, le diamètre moyen tend à diminuer (Tableau IV-10). La calcination totale libère complètement la porosité et met en avant la perturbation apportée par le précurseur de la fonction chlorée lorsque ce dernier est introduit dans le gel de synthèse. Le diamètre de pores de l'échantillon correspondant est nettement plus petit que celui de AlS(12) préparé dans les mêmes conditions, mais il est plus grand que celui de **ClSiS**-OP soumis au même traitement de calcination. Cette distinction avait déjà été soulignée entre les solides AlS et SiS (Chapitre II).

Les essais de substitution nucléophile ont été réalisés essentiellement à partir des matériaux du type 0,1**ClAlS**-OP(10) extrait 24 h puis calciné à 150°C pendant 1 h (échantillons 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150). Les analyses RMN confirment la présence d'impuretés organiques dans 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 (Fig. IV-19). Vu les déplacements chimiques, il ne peut s'agir de fonctions $–CH_2-CH=CH_2$ obtenues par deshydrohalogénation de $–CH_2-CH_2-CH_2Cl$. Les impuretés les plus plausibles seraient des groupements alcoxy de surface (*i*-OPr ou O-Me).

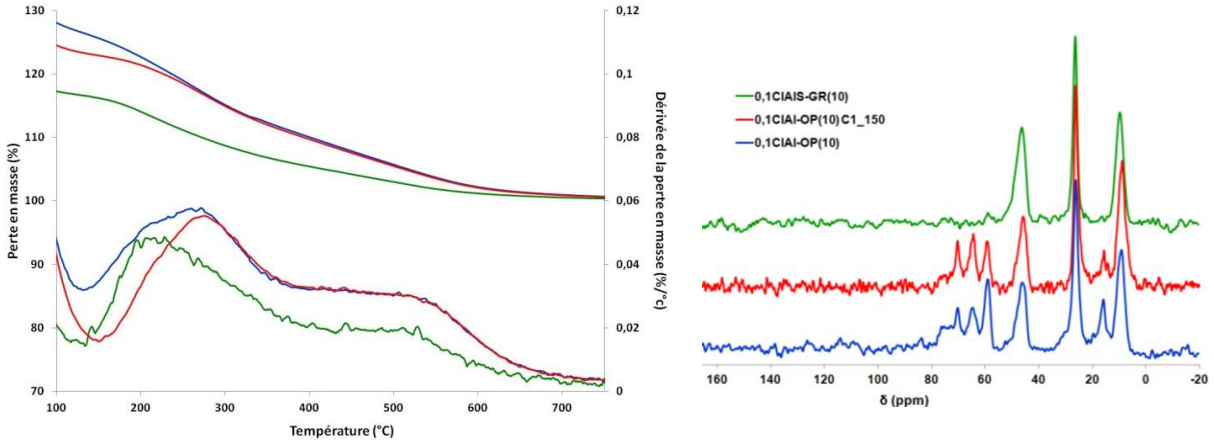


Figure IV-19 : Courbes d'ATG de 0,1**ClAlS**-OP(10), 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 et 0,1**ClAlS**-GR(10) (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C) et spectres RMN ^{13}C CP-MAS de ces matériaux.

Les grains de l'échantillon 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 apparaissent très réguliers en microscopie à balayage (Fig. IV-20) avec quelques dépôts amorphes au niveau des extrémités. Leur morphologie est du type prisme à base hexagonale (Hauteurs h = 0,30 - 0,45 µm ; côtés c = 0,33 - 0,38 µm). Elle reflète la nature de l'arrangement des pores selon un système du même type ; la preuve en étant apportée par les diagrammes de diffraction des rayons X (Fig. IV-21).

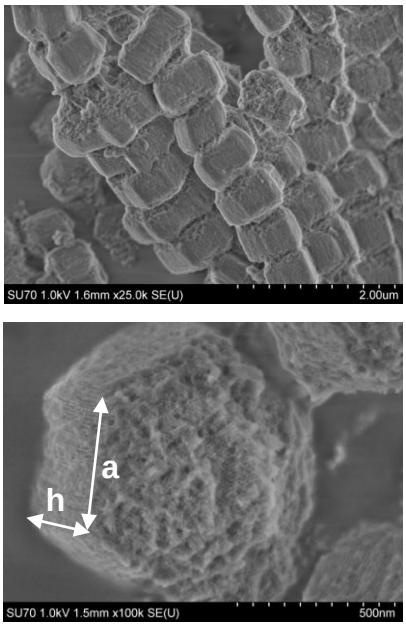


Figure IV-20 : Clichés de MEB du matériau 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150.

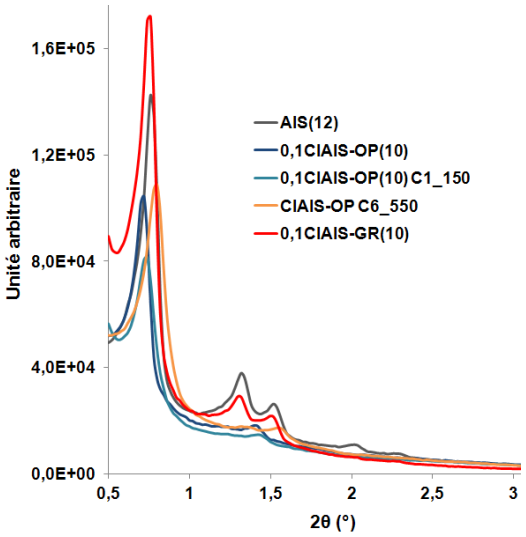


Figure IV-21 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux 0,1**ClAlS**-OP(10) extraits 24 h puis calcinés 1 h à 150°C, 6 h à 550°C - Comparaison avec quelques solides de référence.

Les matériaux les mieux structurés sont ceux obtenus en deux étapes : synthèse du support puis greffage de la fonction. Dans ce cas, les intensités et les positions des pics de diffraction sont semblables à celles du support considéré seul ; la résolution est particulièrement bonne, avec jusqu'à cinq signaux observés pour AlS(12). Logiquement, les matériaux obtenus par co-condensation de TEOS, $Al(OiPr)_3$ et du précurseur de la fonction chlorée sont moins bien organisés mais cela reste tout à fait satisfaisant vu la procédure utilisée.

IV.2.1.2 Préparation des matériaux chlorés (y = 10, 20, 50 ; x = 0,1)

Deux autres silice alumines fonctionnalisées ont été synthétisées en suivant un protocole opératoire équivalent ; deux autres taux d'aluminium (Si/Al = 20 et 50 au lieu de 10) et la même teneur en groupement halogéné (Cl/Si = 0,1) ont été visés. Les différents solides obtenus ont été caractérisés i) juste après extraction puis après ii) traitement thermique à 150°C ou iii) 550°C (Tableau IV-11).

Tableau IV-11 : Propriétés physico-chimiques des matériaux 0,1**ClAlS**-OP(10 ; 20 ; 50) extraits 24 h puis calcinés à 150 et 550°C.

ClAlS-OP	Si/Al nominal	Si/Al Réel[a]	Cl/Si nominal	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	$D_{p(BJH)}$ (nm)	Perte en masse (%)	% Cl Fluo. X	% Cl[c]
Extrait 24h	10	15	0,1	815	0,80	6,4 (7,0)[b]	20,3	3,6	9,3
	20	80		726	0,74	5,8 (5,9)	23,3	4,7	10,6
	50	360		651	0,50	5,5 (5,9)	22,7	5,1	10,4
C1_150	10	15	0,1	855	0,87	6,0 (6,8)	18,0	4,2	8,2
	20	78		801	0,81	5,5 (5,6)	20,2	4,9	9,2
	50	354		704	0,53	5,4 (5,8)	21,5	5,5	9,9
C6_550	10	17	0,1	930	0,96	5,9 (6,6)	3,4	0,0	-
	20	71		990	0,82	5,2 (5,3)	3,9	0,3	-
	50	238		836	0,53	5,1 (5,6)	4,4	0,4	-
AlS(12)	10	12,1 ± 2,0	0	830 ± 80	1,10 ± 0,08	7,6 ± 0,2			
AlS(35)	20	35,5	0	977	0,98	7,8 (7,9)			
AlS(560)	50	560	0	1033	0,81	6,7 (7,1)			

[a] Valeurs déterminées par fluorescence X. [b] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [c] En considérant que la perte en masse mesurée après ATG correspond à la perte de $-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$.

L'insertion de l'aluminium est toujours plus difficile lorsque les quantités nominales sont faibles (14% pour Si/Al = 50 et 26% pour Si/Al = 20 contre 67% pour Si/Al = 10).

A taux de Cl/Si nominal constant (0,1), il apparaît que les valeurs des volumes des pores ainsi que celles des diamètres et, dans une moindre mesure, des surfaces spécifiques deviennent plus faibles en passant de Si/Al = 10 à Si/Al = 50 (Fig. A-IV-14, Tableau IV-11). Cela est vérifié quelle que soit la forme du matériau (extrait, traité à 150 ou 550°C). Quand Al tend vers 0, les valeurs de V_p et D_p sont plus faibles que celles de Al-SBA-15 et même SBA-15[42].

Pour chaque valeur de Si/Al nominal, les traitements thermiques effectués à 150°C ont le même impact: il y a diminution de la perte en masse de l'échantillon et augmentation de la teneur en chlore par amoindrissement de la dilution de la fonction suite au départ du Pluronic P123. Dans cette série, la teneur en chlore après traitement de calcination modéré avoisine 5%. Qu'il s'agisse de l'échantillon extrait ou de celui traité à 150°C, la quantité de matière organique incorporée semble relativement indépendante du ratio de départ Si/Al nominal.

Les écarts assez importants constatés entre les pourcentages en chlore calculés et ceux donnés par la fluorescence X semblent indiquer que la plupart des matériaux récupérés après traitement à 150°C ne renferment pas que la fonction attendue. Hormis des traces de Pluronic, on peut penser que les solides contiennent des groupements méthoxy ou *iso*-propoxy liés à leur synthèse à pH 1,5 et au fait qu'ils n'aient pas été calcinés à 550°C. Pour trancher, des échantillons témoin de silice Al-SBA-15 préparés par voie « one-pot » et sans adjonction de précurseur de la fonction chlorée auraient du être préparés et soumis au même traitement thermique modéré puis analysés par ATG.

Ci-après (Fig. IV-22) sont donnés les profils thermogravimétriques enregistrés pour les échantillons 0,1**ClAlS**-OP(10 ; 20 ; 50) après extraction, traitement à 150 ou 550°C. Le premier enseignement est que, systématiquement, l'étape de chauffage à 150°C sous air contribue à faire diminuer assez significativement la perte en masse entre 100 et 200°C, attribuée jusqu'à présent au Pluronic P123. Il est intéressant de noter que, malgré des teneurs en matière organique assez semblables, les trois échantillons récupérés à 150°C présentent des profils de dérivées de perte en masse différents.

[42] Il faut faire attention lorsque l'on compare les matériaux Al-SBA-15 et Si-SBA-15 car leurs conditions de préparation sont particulièrement différentes.

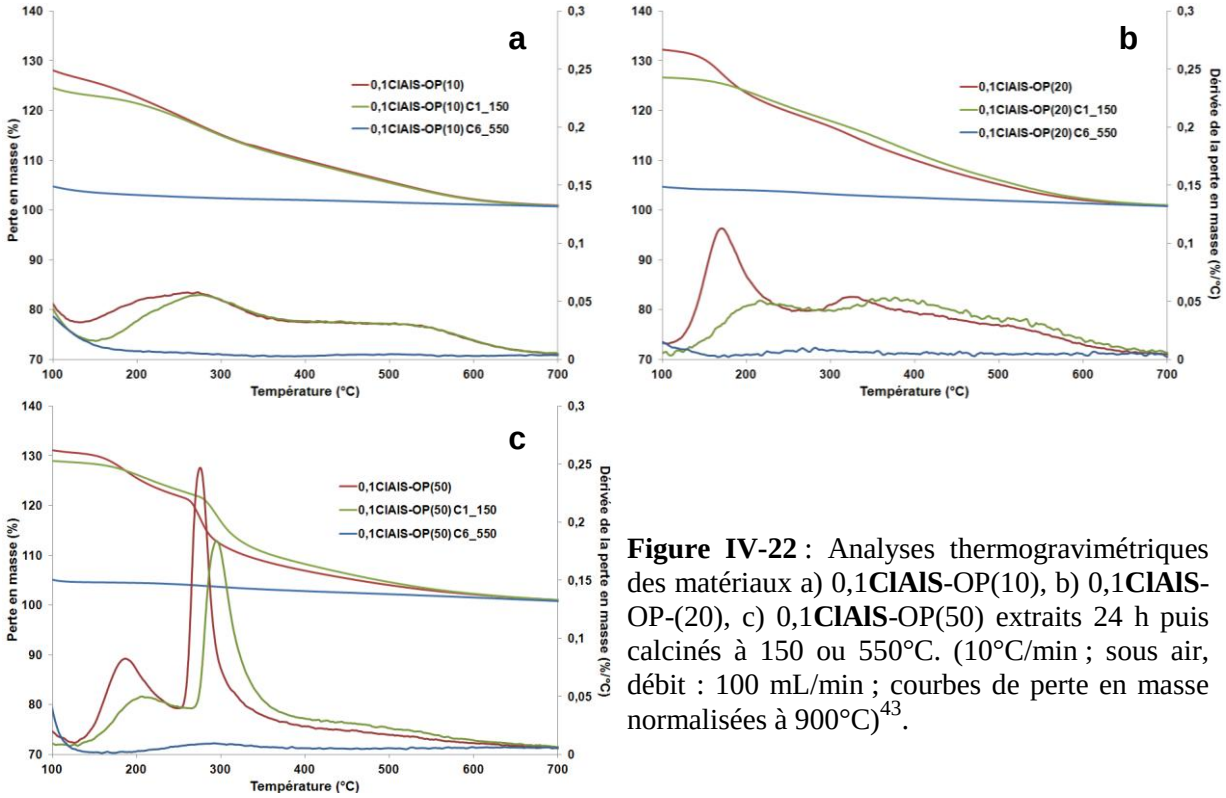


Figure IV-22 : Analyses thermogravimétriques des matériaux a) 0,1**ClAlS**-OP(10), b) 0,1**ClAlS**-OP-(20), c) 0,1**ClAlS**-OP(50) extraits 24 h puis calcinés à 150 ou 550°C. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C)[43].

Les pores des matériaux 0,1**ClAlS**-OP(10 ,20,50) sont relativement bien organisés comme l'attestent les figures de diffraction (Fig. IV-23). Dans le cas de la forme extraite, un signal intense est systématiquement détecté pour des valeurs de 2θ comprises entre 0,6 et 0,9° ; les autres signaux attendus pour un arrangement hexagonal (plans (110) et (200)) sont en général moins bien résolus. Plus la teneur en aluminium est élevée, plus le paramètre de maille est important (déplacement des signaux vers des valeurs de 2θ plus faibles). Les mêmes observations peuvent être faites sur les matériaux traités à 550°C.

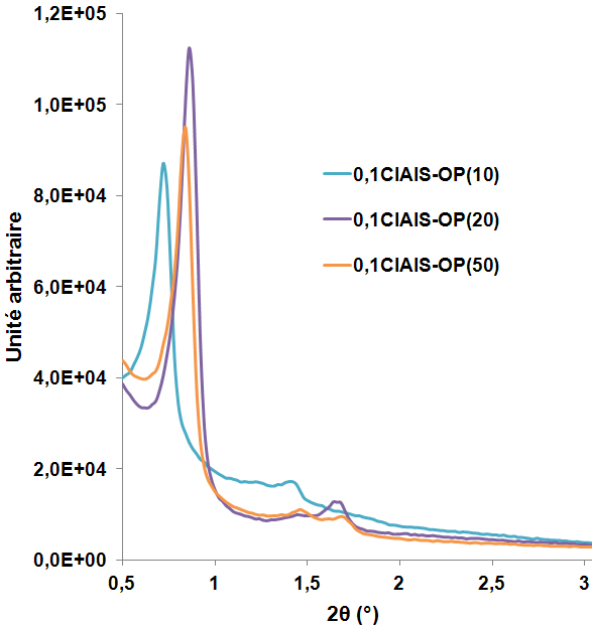


Figure IV-23 : DRX des matériaux 0,1**ClAlS**-OP(10) ; 0,1**ClAlS**-OP(20) et 0,1**ClAlS**-OP(50) après extraction (24 h).

[43] La quantité résiduelle de pluronic est surtout fonction de la quantité du matériau subissant l'extraction (Fig. IV-6, a).

IV.2.2 Substitution nucléophile des différents matériaux ClAlS-OP

La réaction d'attaque nucléophile de l'amine, DMEA, sur le groupement chloropropyle dont les conditions de mise en œuvre ont été éprouvées avec le support **ClSiS**-OP (cf. § IV.1.2) a été répétée en présence de **ClAlS**-OP. On cherche à faire réagir l'amine avec la fonction chlorée mais, comme vu précédemment, d'autres réactions parasites sont susceptibles de se produire à la surface des supports d'où la réalisation d'expériences témoin faisant intervenir DMEA et AlS à température ambiante et 110°C. Ont été retenus dans le cadre de cette étude les supports **ClAlS**-GR, **ClAlS**-OP extrait ou traité à 150°C. Dans la plupart des cas, six équivalents de DMEA ont été utilisés (Tableau IV-12). Les différents échantillons ainsi préparés ont été analysés par adsorption/désorption de N_2, ATG et fluorescence X (Tableau IV-13).

Tableau IV-12 : Liste d'échantillons préparés pour l'étude de la substitution nucléophile sur matériaux de type Al-SBA-15 (x = 0,1, y = 10).

Echantillons	**Support**	**Température de SN (°C)**	**Quantité de DMEA (équiv.)** [a]
DMEA(6x)_**AlS** (T_{amb})	AlS(12) calcinée 6 h à 550°C	T_{amb}	6
DMEA(6x)_**AlS** (110)		110	6
DMEA(6x)_ **ClAlS**-GR	ClAlS-GR	110	6
DMEA(6x)_**ClAlS**-OP	ClAlS-OP extrait 24 h	110	12
DMEA(6x)_**ClAlS**-OP C1_150	ClAlS-OP calciné 1 h à 150°C	110	6
DMEA(12x)_**ClAlS**-OP C1_150			12

[a] En considérant une teneur massique nominale égale à 5% de Cl par gramme ClAlS-OP (= 1,41 mmol Cl/g).

Les expériences témoin révèlent, que l'amine s'ancre au support en quantité relativement importante et ceci d'autant plus que la température est élevée. La comparaison avec les expériences semblables menées avec les supports siliciques (Tableau IV-6) aux mêmes températures indique que la présence d'aluminium dans AlS(12) n'entraîne pas un accroissement de la quantité d'amine « capturée ».[44] Sur silice alumine, la dégradation thermique de l'amine « ancrée » à température ambiante, suivie par ATG, se fait progressivement au fur et à mesure de l'élévation de la température (pas vraiment de maximum sur le profil de la dérivée de perte en masse, Fig. IV-26(a)) et contrairement au cas du support silicique (deux maximum bien identifiés, Fig. IV-11(b)).

[44] Notons cependant qu'à la suite de la réaction avec DMEA à 110°C, la prise en masse d'une silice alumine préalablement traitée par une solution aqueuse de NaCl (NaAlS(17), cf. chapitre II) est légèrement inférieure à celle de AlS(12). Pour DMEA(6x)_**NaAlS**, la variation de la perte en masse par rapport à NaAlS(17) est de 6,5%.

Tableau IV-13 : Propriétés physico-chimiques des différents matériaux DMEA_ClAlS-OP et DMEA_AlS.

Echantillons	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{P(BJH)}$ (nm)**	**Perte en masse ATG (%)[b]**	**Δ masse en ATG par rapport à étape précédente (%)[c]**	**% Cl Fluo. X[d]**	**C/Cl[f] mol/mol**
AlS(12)	782	1,17	7,5 (8,2)[a]	1,8	-	0	-
DMEA(6x)_**AlS** (T_{amb})	458	0,83	7,3 (7,8)	10,5	8,7	n.d.	-
DMEA(6x)_**AlS** (110)	410	0,82	7,8 (8,0)	13,0	11,2	n.d.	-
ClAlS(10)-GR	551	0,76	7,0 (7,2)	13,9	-	5,4	n.d.
DMEA(6x)_**ClAlS**(10)-GR	250	0,46	7,2 (7,2)	23,8	9,9	5,0	n.d.
0,1**ClAlS**-OP(10)	634	0,74	5,9 (6,8)	26,9	-	3,9 (2,4)	11,7 (16,3)
DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10)	573	0,73	5,9 (6,5)	26,9	0[e]	3,4 (2,3)	10,7 (16,1) {C/N = 9,1}[g]
0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	863	0,92	6,0 (6,8)	18,2	-	4,2 (3,1)	6,6 (9,0)
DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	841	0,86	6,4 (6,9)	25,4	7,2	3,15	n.d.
0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	747	0,74	6,3 (7,8)	21,6	-	4,3 (3,1)	6,5 (9,0)
DMEA(12x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	637	0,90	6,7 (7,3)	26,0	4,4	2,9 (1,9)	12,2 (18,6) {C/N = 8,1}[g]

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Domaine de température entre 170 et 750°C. [c] Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au matériau de l'étape précédente. [d] Valeurs déterminées par fluorescence X sauf celles données entre parenthèses (ICP-AES). [e] La référence contient encore du Pluronic P123 lequel est éliminé par dispersion du support dans le toluène ce qui peut compenser le gain de masse attendu lié à la substitution nucléophile. [f] Valeurs déterminées par catharométrie ou par des détecteurs spécifiques IR pour %C et par fluorescence X pour %Cl, sauf celles entre parenthèse (%Cl déterminé par ICP-AES). [g] Rapport C/N déterminé par ICP-AES.

Cependant, dans les deux cas, l'augmentation de la température lors de la mise en contact amine/support se traduit par l'apparition d'une perte en masse bien définie à 500°C sans que les propriétés texturales (Fig. IV-25) ne soient très significativement affectées.

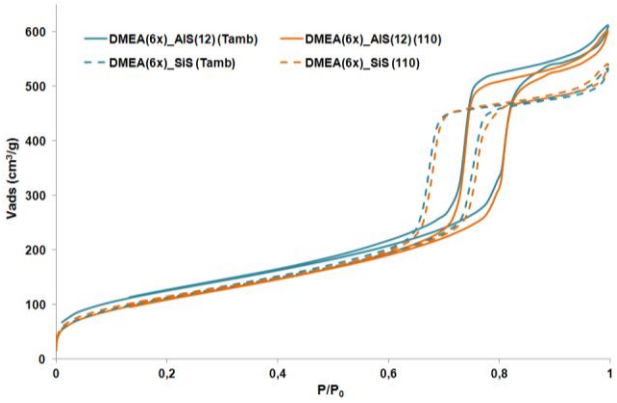


Figure IV-25 : Isothermes de sorption de N_2 des matériaux DMEA(6x)_**SiS** et DMEA(6x)_**AlS** (T_{amb} et 110).

- Pour **ClAlS**(10)-GR (1er cas), l'opération conduit à un nouveau matériau, DMEA(6x)_**ClAlS**(10)-GR, avec environ 10% de matière organique en plus, soit un peu plus que la valeur attendue (6%) (Tableau IV-13). En ATG, la dérivée de la perte en masse associée (Fig. IV-26(b)), avec un maximum vers 250°C bien résolu (perte en masse bien définie) et un épaulement vers 600°C, est nettement distincte de celles obtenues à partir de Al-SBA-15. Le maintien de la teneur en chlore à la dilution près (5,0 au lieu de 5,4%), avant et après réaction avec l'amine, est conforme à ce qui est attendu d'une réaction de substitution mais n'en constitue pas une preuve. Les valeurs des volume des pores et surface spécifique de **ClAlS**(10)-GR, ont été quasiment divisés par deux, ce qui fait de DMEA(6x)_ClAlS(10)-GR le matériau aux propriétés texturales les plus faibles de cette étude.

- Deux types de profils thermogravimétriques ont été obtenus pour les matériaux résultant de l'attaque des solides 0,1**ClAlS**-OP(10) par la DMEA. Celui de DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) dérivant de 0,1**ClAlS**-OP(10) extrait (Fig. IV-26(c)) est quasiment superposable à celui du solide DMEA(6x)_**ClAlS**(10)-GR (Fig. IV-26(b)). Durant la mise en contact du solide 0,1**ClAlS**-OP(10) extrait avec l'amine dans le toluène à reflux, les dernières traces de Pluronic P123 passent en solution autorisant ainsi des réactions de surface. Le solide DMEA(12x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 diffère des deux autres décrits auparavant ; la dérivée de sa perte en masse en ATG (Fig. IV-26(d)) présente un profil plus complexe (au moins quatre maximum)[45]. Un décalage du premier pic (entre 200 et 300°C) des dérivées

[45] Cela est vérifié également même après traitement préalable du solide 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 par une solution aqueuse de NaCl (Fig. A-IV-15) ce qui sous-entend que l'allure du thermogramme est liée au traitement à 150°C qu'a subi au préalable le solide 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150. Le traitement thermique modéré subi par Al-SBA-15 chlorée à 150°C semble affecter une partie des fonctions avec des répercussions au moment de l'ajout de l'amine.

de perte en masse est observé pour les trois matériaux issus de Al-SBA-15 chlorée (DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10), DMEA(12x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150, DMEA(6x)_**ClAlS**(10)-GR) : celui dérivant du support greffé est décalé de -41°C et de -32°C par rapport à ceux dérivant du support extrait 24 h ou traité à 150°C, respectivement (Fig. A-IV-16). Ce décalage pourrait refléter des différences entre les modes d'insertion de la fonction chlorée dans les trois cas. Les courbes des pertes en masse des échantillons DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) et DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 sont quasi-superposables. Par contre, leurs dérivées diffèrent au niveau des pics à 300°C et à 500°C. Ce dernier n'est observé que dans le cas des échantillons DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 et DMEA(6x)_**AlS** (110).

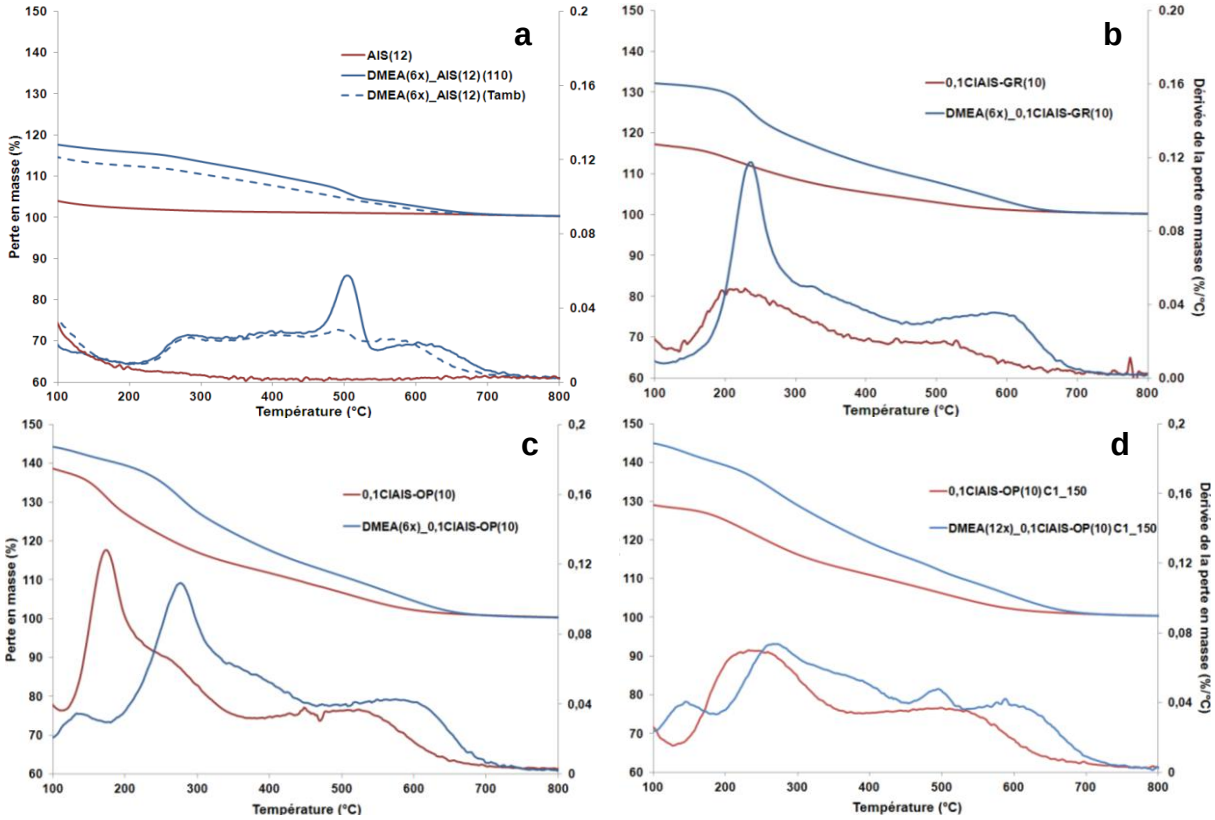


Figure IV-26 : Courbes d'ATG des matériaux a) AlS(12), b) 0,1**ClAlS**-GR(10), c) 0,1**ClAlS**-OP(10), d) 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150, après substitution nucléophile par DMEA(6x/12x). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C

- Dans le cas du matériau 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150, six et douze équivalents de DMEA ont été testés. Les quantités introduites par rapport au support sec ne sont pas

proportionnelles à celles ajoutées. Contrairement à ce que nous attendions, elles sont plus importantes dans le cas de six équivalents.[46]

Certains matériaux, présentés ci-dessus, ont été caractérisés RMN ^{13}C CP-MAS afin de mettre en évidence l'ancrage de la DMEA. Une comparaison des spectres des matériaux obtenus après substitution nucléophile est représentée dans la figure IV-27.

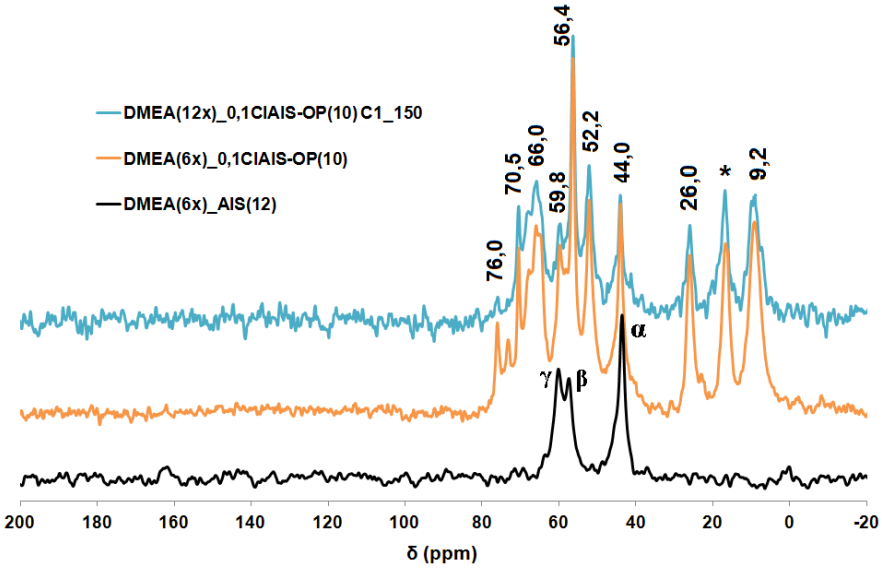


Figure IV-27 : Spectres de RMN ^{13}C CP-MAS de **AlS**(12), 0,1**ClAlS**-OP(10) et 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 après substitution nucléophile.

Il apparaît ainsi que les spectres RMN ^{13}C CP-MAS des échantillons DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) et DMEA(12x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 sont quasiment superposables. Par comparaison avec les matériaux chlorés correspondants (Fig. A-IV-17 et A-IV-18), nous remarquons la persistance des signaux à 9 et 26 ppm ([-Si**C**H$_2$**C**H$_2$CH$_2$N≡]$^+$), la disparition du signal de départ vers 46 ppm (SiCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$N$^+$) et l'apparition de 5 autres à 44 ; 52,2 ; 56,4 ; 59,8 et 66 ppm[47]. Ces modifications apportés dans le cas d'incorporation de la fonction chloropropyle par voie « one-pot » sont similaires à ceux apportés dans le cas de greffage.

[46] En fait, les matériaux chlorés 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 impliqués dans la préparation des deux échantillons (DMEA(6x) et DMEA(12x)) ne sont pas rigoureusement les mêmes. Bien que renfermant des taux de Cl et C semblables, les deux matériaux précurseurs utilisés ont des propriétés texturales différentes (S_{BET} et V_{BJH}) liées apparemment à la quantité de matériau brut (0,1**ClAlS**-OP(10)) mise à extraire et à traiter thermiquement (respectivement, 0,2 g et 2 g pour les supports chlorés précurseurs de DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 et DMEA(12x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150).

[47] Pour comparaison, lors des réactions de substitution nucléophile de Cl par N pour aboutir à HEA16Cl (réaction de DMEA avec l'hexachlorodécane), le signal de -**C**H$_2$Cl autour de 47 ppm disparaît et, dans HEA16X, quatre signaux à 66 ; 65,7 ; 55,9 et 52 ppm correspondant à la tête polaire sont obtenus. L'amine seule sur support, dans notre cas, donne 3 signaux à 59,4 (γ) ; 56,8 (β) et 43,0(α) (ou, sans interaction, en solution 61,5 ; 59,1 et 45,5 ppm [30]).

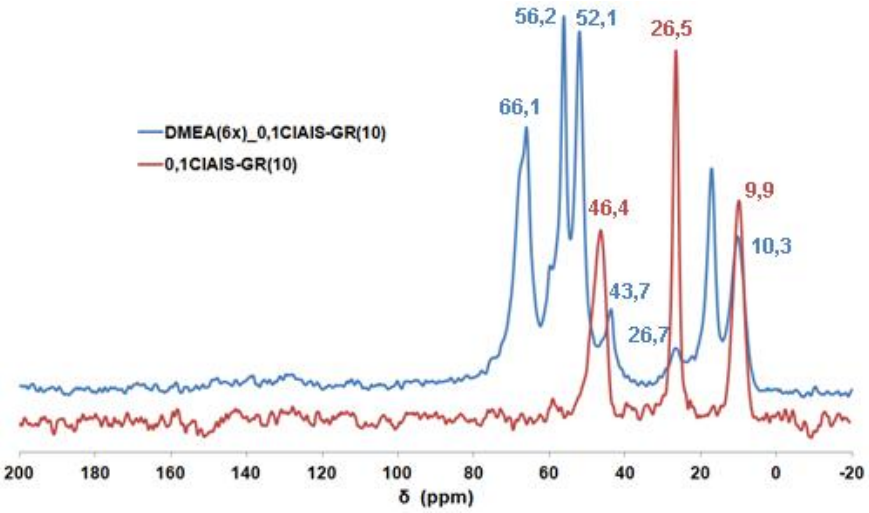
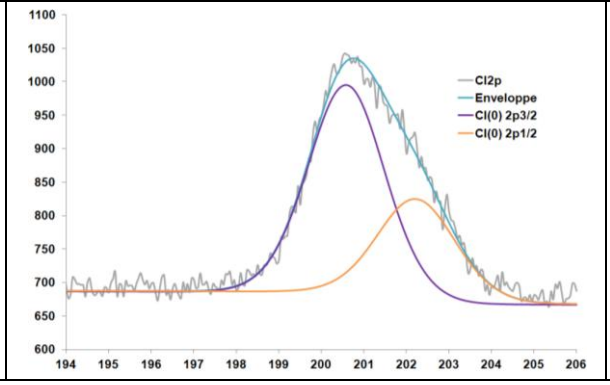


Figure IV-28 : Spectres de RMN ^{13}C CP-MAS de 0,1**ClAlS**-GR(10) après substitution nucléophile.

Après comparaison des résultats de RMN des échantillons DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) et DMEA(12x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 avec DMEA(6x)_**AlS**(12) et DMEA(6x)_0,1ClAlS-**GR**(10), la disparition du pic vers 46 ppm, la diminution de l'intensité du pic vers 26 ppm et l'apparition du signal à 66 ppm sont en accord avec la formation de l'ion l'ammonium quaternaire. Cependant, les signaux observés vers 43 et 59 ppm peuvent être compatibles également avec la présence d'amine DMEA ou d'ion ammonium $DMEAH^+$ en interaction ou formé par protonation à partir de la surface.

Les échantillons 0,1**ClAlS**-OP(10), DMEA(6x)_**AlS**(12) (T_{amb}) et DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) ont été étudiés par XPS (Fig. IV-29).

	Cl 2p	**N 1s**
0,1ClAlS-OP(10)		-

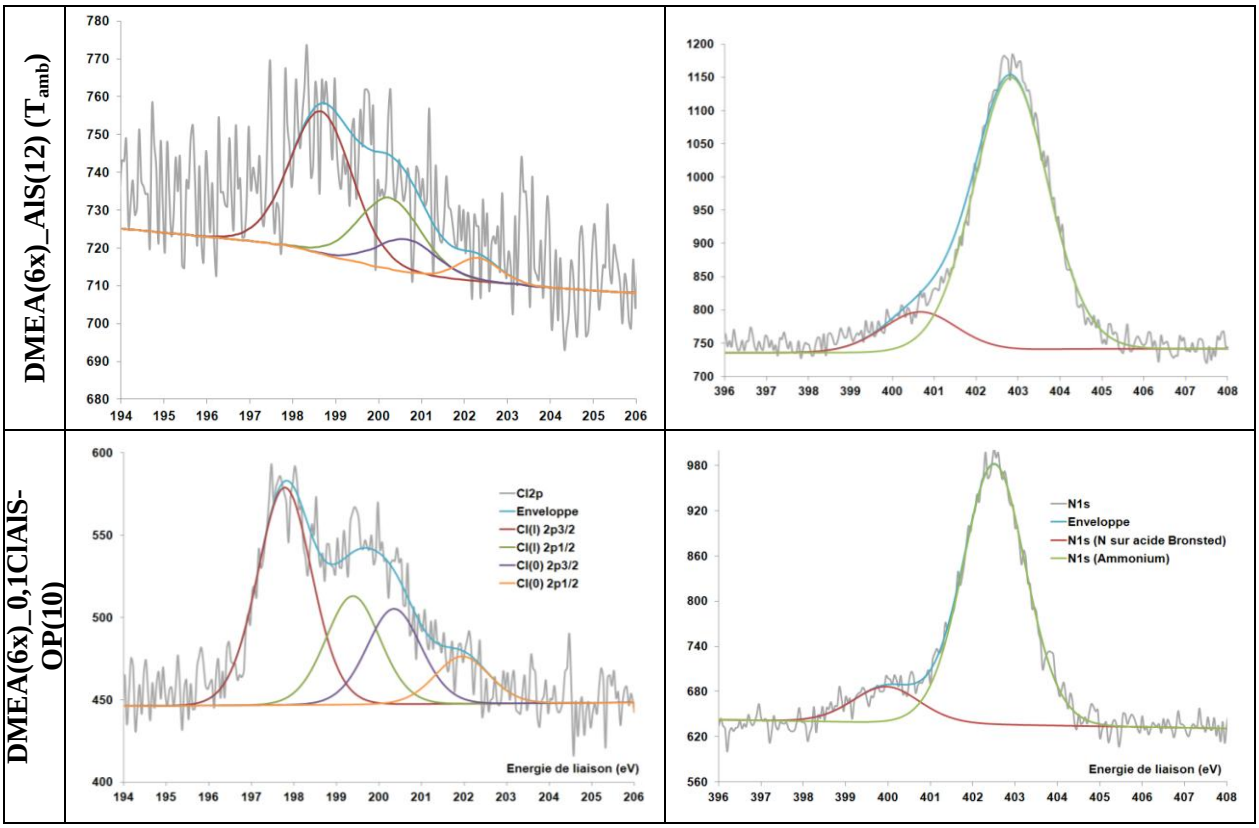


Figure IV-29 : Décomposition des spectres XPS des niveaux d'énergie Cl 2p et N 1s de 0,**1ClAlS**-OP(10), DMEA(6x)_**ClAlS**-OP(10) et DMEA(6x)_**AlS**(12)

Le matériau de départ (0,1**ClAlS**-OP(10)) est caractérisé par un ratio Cl/Si (0,063) proche de son équivalent silicique, **ClSiS**-OP C0,5 (0,067). En revanche, la teneur en chlore en absolu (1,4% au lieu de 2,1%) est plus faible ce qui va bien dans le sens d'une dilution de la fonction chlorée par des impuretés (O-Me et O-iPr).

Les données XPS concernant DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10)) peuvent être comparées à i) celles du matériau équivalent silicique déjà décrit, DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110), préparé dans les mêmes conditions, et ii) celles du support, 0,1**ClAlS**-OP(10). Ainsi, il apparaît (Tableau IV-14) que la réaction de 0,1**ClAlS**-OP(10) avec DMEA conduit à un matériau pour lequel les ratios N/Si[48] et Cl/Si sont sensiblement identiques à ceux obtenus pour la même réaction réalisée à partir de **ClSiS**-OP C0,5 (N/Si = 0,07 ; Cl/Si = 0,039). Cependant, il faut signaler que les pourcentages atomiques absolus en ion ammonium sont un plus élevés dans DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) que dans DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110). Dans les cas des échantillons DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10) et DMEA(6x)_**AlS**(12) (T_{amb}), la distribution entre amine et ammonium est quasiment la même.

[48] Le rapport N/Si attendu est de 0,1 et 0,2 dans les cas de 6 et 12 équivalents de DMEA, respectivement.

Lors de la réaction de 0,1**ClAlS**-OP(10) avec DMEA, 40% du chlore a disparu en raison en particulier du choix d'une température trop élevée (110°C au lieu de 70°C)[49] ; environ 70% des atomes restant sont sous forme d'ions chlorure. La valeur du rapport N^+/Cl^- était plus proche de 1 avec le support silicique fonctionnalisé (échantillon DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110)) qu'avec son homologue aluminosilicique (échantillon DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10)). A partir du support aluminosilicique fonctionnalisé, davantage d'ions ammonium sont produits en absolu (1,7% au lieu de 1,1%). Vu le ratio N^+/Cl^-, une bonne partie de ces ions ammonium formés doit provenir de la réaction de DMEA avec la surface non fonctionnalisée.

Tableau IV-14 : Résultats de l'étude XPS des matériaux 0,1**ClAlS**-OP(10), DMEA(6x)_**AlS**(12) (T_{amb}) et DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10)[a].

Echantillons	Si 2p	N 1s		Cl 2p		% Cl^- (% N^+)	N/Si	Cl/Si	N^+/Cl^-
0,1ClAlS-OP(10)	103,28 (22,8)	-	-	200,59 202,22 (1,4)	-	- (-)	0,03	0,063	-
DMEA(6x)_AlS(12) (T_{amb})	103,31 (28,5)	400,19 (0,2)	402,84 (1,7)	200,65 202,30 (0,06)	198,20 199,80 (0,1)	63 (89)	0,07	0,007	17
DMEA(6x)_0,1ClAlS-OP(10)	103,25 (24,1)	399,96 (0,2)	402,48 (1,7)	200,35 201,95 (0,3)	197,78 199,38 (0,6)	69 (87)	0,08	0,036	2,7

[a] Les énergies de liaison sont données en eV et les pourcentages atomiques de surface sont indiqués entre parenthèses.

IV.3 Essais préliminaires de silylation de la surface restante avant substitution nucléophile

Dans le but d'optimiser la réactivité des fonctions chlorées avec l'amine, DMEA, une étape de silylation préalable du support chloré a été envisagée. L'objectif est d'éviter les réactions de DMEA avec les donneurs potentiels de proton présents à la surface. Deux supports ont été considérés : un silicique (**ClSiS**-OP) et un aluminosilicique (0,1**ClAlS**-OP(10)) tous les deux simplement extraits. Les nouveaux supports résultants seront nommés $(CH_3)_3Si$_**ClSiS**-OP et $(CH_3)_3Si$_0,1**ClAlS**-OP(10) respectivement. Différents protocoles de silylation de supports de type MCM-41 et SBA-15, dans le toluène, partant soit du chlorotriméthylsilane ($ClSiMe_3$, CTMS), soit de l'hexaméthyldisilazane ($HN(SiMe_3)_2$) ont été répertoriés dans la littérature [46-49] (Tableau IV-15).

[49] Même constat avec **ClSiS**-OP (§ IV.1.2)

Tableau IV-15 : Silylation de supports siliciques mésoporeux de type SBA-15 et MCM-41 .

Réf	Support	Réactif	Température (°C)	Durée (h)	Quantité de réactif ajoutée (mmol/g de support)
[46]	MCM-41	CTMS	70	~	1,25
[47]	SBA-15	CTMS	80	8	45
[48]	SBA-15	$HN(SiMe_3)_2$	110	24	15
[49]	MCM-41	CTMS	reflux	4	9

Celui que nous avons adopté a été inspiré des quatre références indiquées ci-dessus. Le réactif de silylation utilisé est le CTMS. La réaction a été réalisée comme suit :

Protocole de silylation
Une masse de 1 g du matériau chloré[50] est dispersée, sous ultrasons, dans 30 mL de toluène sec. Ensuite, un volume de 540 µL (5 mmol) de CTMS est ajouté et le mélange est porté à 70°C pendant 24 h. Après filtration et lavage par du toluène et du dichlorométhane, le solide obtenu est finalement extrait au dichlorométhane (soxhlet) pendant 24 h puis séché à l'air.

Protocole pour la réaction avec l'amine
*Une masse de 1 g du matériau récupéré est redispersée dans 15 mL de toluène sec. La DMEA est ensuite introduite (**12 équiv**.)[51]. Le mélange est porté à la température ambiante pendant 8 h puis à 70°C pendant 40 h. Après filtration, rinçage avec du toluène et du dichlorométhane, le matériau final est à nouveau extrait au dichlorométhane pendant 24 h puis séché à l'air.*

Nous avons considéré, pour ce protocole, que la densité maximale en silanols d'une silice de type SBA-15 non fonctionnalisée est de l'ordre de 4 OH/nm^2 [50-54], ce qui fait environ 0,006 mmol de OH/m^2. Tenant compte de la surface spécifique des matériaux **ClSiS**-OP et 0,1**ClAlS**-OP(10) (~ 630-640 m²/g, cf. tableau IV-16), la densité en silanols devrait approcher 4 mmol OH/g. D'après le protocole ci-dessus, on peut considérer qu'un large excès de CTMS a été ajouté (5 mmol/g). En effet, les calculs précédents ne tenaient pas compte de la fonctionnalisation préalable de la surface et ont donc surestimé la quantité de silanols libres.
La présence effective de groupements triméthylsilyle dans les solides $(CH_3)_3Si$_**ClSiS**-OP et $(CH_3)_3Si$_0,1**ClAlS**-OP(10) est clairement démontrée par l'apparition d'un signal vers 0 - 1,5 ppm [51,52] dans leurs spectres RMN ^{13}C CP-MAS (cf. Fig. A-IV-19). L'analyse de leurs thermogrammes est moins évidente au premier abord. Dans les deux cas, le passage du matériau de départ non extrait au matériau silylé se traduit par une diminution de la perte en masse en ATG (Fig. IV-30 et Tableau IV-16). En effet, durant cette première étape, une partie du Pluronic résiduel est éliminée simultanément (du fait de sa solubilité dans le toluène utilisé

[50] Les matériaux chlorés de départ utilisés dans cette partie des travaux de thèse ne sont strictement pas les mêmes que ceux mentionnés dans les tableaux IV-5 et IV-10. Il s'agit de matériaux synthétisés à grandes échelles (x4).
[51] Calculés par rapport aux quantités prévues en chlore.

comme solvant de silylation) compensant ainsi la prise en masse attendue suite à l'implantation de groupements -$SiMe_3$. La comparaison des profils de dérivées de perte en masse (en ATG) dans le cas de **ClSiS**-OP et $(CH_3)_3Si$_**ClSiS**-OP (Fig. IV-30 (a)) montre bien que les pertes à basse température (vers 250°C, Pluronic P123) sont atténuées alors que d'autres apparaissent renforcées entre 280 et 400°C (*a priori* liées aux groupements -$SiMe_3$ [47]). Les différences entre 0,1**ClAlS**-OP(10) et $(CH_3)_3Si$_0,1**ClAlS**-OP(10) sont moins marquées. Dans ce dernier cas, la variation à la baisse de la perte en masse en ATG de 2,7% entre le matériau de départ et son homologue silylé (Tableau IV-16) reflète apparemment une réaction de silylation moins efficace.

Tableau IV-16 : Propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus par substitution nucléophile en présence de surfaces préalablement silylées.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	$D_{P(BJH)}$ (nm)[a]	Perte en masse (%)[b] [Δm (%)][c]	Si/Al[d]	Cl/Si[d]
ClSiS-OP	641	0,76	4,0 (5,8)	22,7 [-]	∞	0,10
$(CH_3)_3Si$_**ClSiS**-OP	467	0,55	5,2 (5,2)	22,3 [-0,4]	∞	0,14
DMEA(12x)_$(CH_3)_3Si$_**ClSiS**-OP	560	0,60	5,7 (5,5)	19,6 [-2,7]	∞	0,004
DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70)	463	0,59	5,3 (5,2)	20,9 [1,3]	∞	0,06
0,1**ClAlS**-OP(10)	634	0,74	5,9 (6,8)	27,0 [-]	16	0,07
$(CH_3)_3Si$_0,1**ClAlS**-OP(10)	543	0,62	5,6 (6,3)	24,3 [-2,7]	17	0,07
DMEA(12x)_$(CH_3)_3Si$_0,1**ClAlS**-OP(10)	620	0,73	6,0 (6,5)	26,3 [2,0]	17	0,08
DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-OP(10)	573	0,73	5,9 (6,5)	26,9 [0,3]	17	0,06

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Domaine de température de mesure entre 170 et 700°C du matériau déshydraté. [c] Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au matériau de départ. [d] Rapports molaires déterminées par fluorescence X.

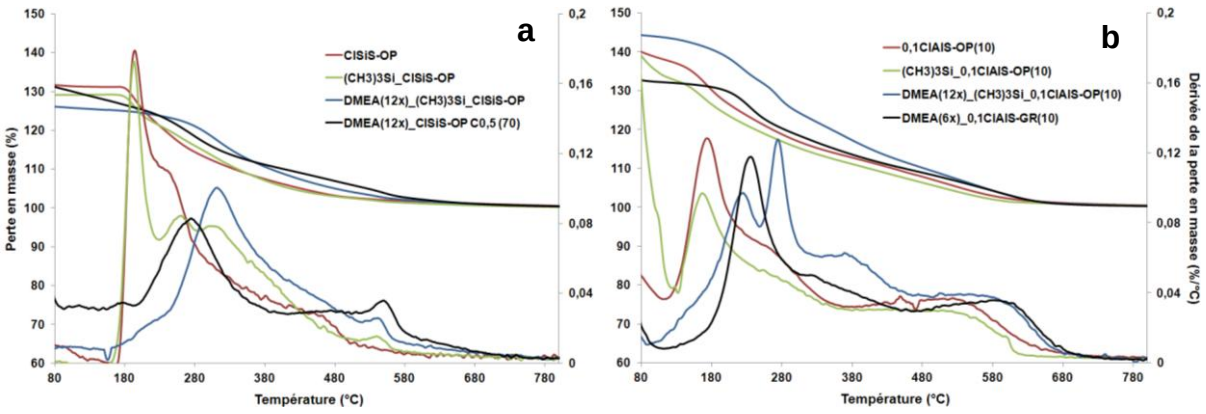


Figure IV-30 : Analyses thermogravimétriques des matériaux résultant de l'étape de silylation puis de réaction avec DMEA de a) **ClSiS**-OP et b) 0,1**ClAlS**-OP(10). Comparaison des matériaux finaux avec d'autres n'impliquant pas d'étape préalable de silylation. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Les matériaux résultants ont été utilisés tels quels dans la réaction avec DMEA. Les profils thermogravimétriques des solides obtenus témoignent de la disparition complète du Pluronic P123 dans les deux cas à l'issue de la seconde étape (Fig. IV-30). Les thermogrammes de DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP (70) et DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70) sont semblables.

Les premières analyses XPS de DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP (70) (Fig. IV-31, tableau IV-16) font état d'une assez faible teneur en chlore (Cl/Si = 0,009 au lieu de 0,062 pour DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70)). Après réaction avec DMEA, la quantité d'azote sur le support est aussi divisée par deux (N/Si = 0,03 au lieu de 0,06) ; la différence est imputable à la diminution de la teneur en ions ammonium. Malgré cela, la valeur du rapport ion ammonium/ion chlorure passe de 1,1 (DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70)) à 2,5 (DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP (70)) ce qui va à l'encontre de l'objectif recherché. Les deux étapes successives ne sont pas bénéfiques.

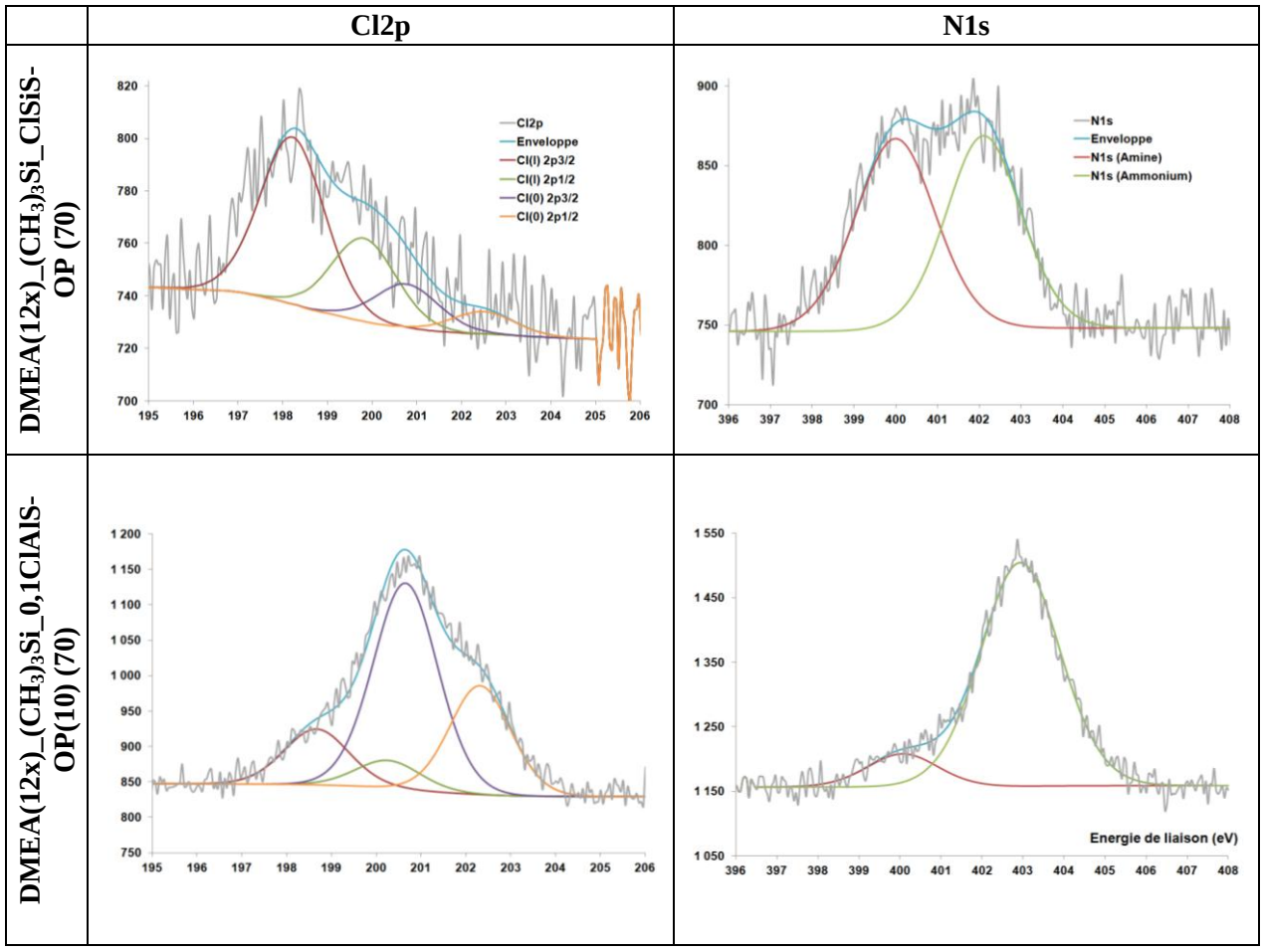


Figure IV-31 : Spectres XPS de DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP (70) et DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) (70) incluant Cl 2p et N 1s.

Tableau IV-17 : Résultats de l'étude XPS des matériaux obtenus par réaction de DMEA avec les matériaux préalablement silylés.

Echantillons	Si 2p	N 1s		Cl 2p		% Cl^- (% N^+)	N/Si	Cl/Si	N^+/Cl^-
DMEA(12x)_ClSiS-OP C0,5 (70)	103,43 (27,6)	400,04 (0,5)	402,65 (1,1)	200,43 202,02 (0,8)	197,91 199,51 (1,0)	56 (70)	0,06	0,062	1,1
DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_ ClSi**S-OP (70)**	103,35 (31,8)	399,98 (0,5)	402,10 (0,5)	200,77 202,47 (0,06)	198,21 199,81 (0,2)	79 (48)	0,03	0,009	2,5
DMEA(6x)_0,1ClAlS-OP(10)	103,25 (24,1)	399,96 (0,2)	402,48 (1,7)	200,35 201,95 (0,3)	197,78 199,38 (0,6)	69 (87)	0,08	0,036	2,8
DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1ClAlS-OP(10) (70)	103,29 (25,3)	400,06 (0,2)	402,93 (1,3)	200,65 202,31 (0,9)	198,66 200,26 (0,2)	20 (88)	0,06	0,046	6,5

[a] Les énergies de liaison sont données en eV et les pourcentages atomiques de surface sont indiqués entre parenthèses.

S'agissant de DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) (70), les données XPS semblent indiquer que la silylation rend la capture de l'amine plus difficile (N/Si = 0,06 au lieu de 0,08). Comme dans le cas du support silicique, la diminution de la teneur en azote est amoindrie du fait de la plus faible quantité d'ions ammonium produite ; la charge en amine restant quasi constante avec ou sans silylation. Clairement, la silylation de la surface défavorise la réaction de DMEA avec le groupement chloropropyle. Davantage d'atomes de chlore liés de façon covalente sont décelés dans le matériau final. La teneur en ions chlorure ayant chuté plus fortement que celle des ions ammonium, il en résulte une fois encore une augmentation (doublement) non souhaitée du rapport N^+/Cl^-.

Les matériaux DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP (70) et DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) (70) ainsi que leurs intermédiaires silylés ont fait l'objet de mesures de sorption de N_2 (Fig. A-IV-20). Dans le cas du support silylé, les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sont caractéristiques d'un matériau de type SBA-15. Dans l'autre cas, l'hystérésis du matériau de départ et celles des solides dérivés est complexe, reflétant ainsi une distribution de pores avec plusieurs maximums. Les données obtenues par application des modèles BET et BJH récapitulées dans le tableau IV-16 sont à prendre avec précaution du fait du recouvrement des surfaces par d'importantes quantités de matière organique. Les propriétés texturales diminuent après l'étape de silylation puis ré-augmentent légèrement de façon inexpliquée.

Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS des matériaux DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP (70) et DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) (70) ainsi que ceux de leurs intermédiaires sont complexes (Fig. A-IV-19). Tous comprennent un signal à environ 48 ppm qui correspond *a priori* au groupement CH_2 en α de l'atome de chlore indiquant ainsi que la fonction

chloropropyle subsiste. Les signaux mal définis, entre 60 et 80 ppm, peuvent être attribués à des impuretés comme le Pluronic P123 dans les cas des échantillons 0,1**ClAlS**-OP(10) et **ClSiS**-OP C0,5. Après silylation, puis réaction avec DMEA, l'agent structurant est éliminé petit à petit et les signaux encore présents dans cette zone sont compatibles avec l'obtention d'ions ammonium.

IV.4 Préparation, caractérisation et étude de l'activité catalytique des particules supportées

Des nanoparticules de rhodium ont été synthétisées par réduction du chlorure de rhodium(III) par $NaBH_4$ en présence des supports récupérés après traitement par DMEA ; l'objectif étant d'obtenir une charge de 1% en masse de métal. Le protocole, inspiré de celui mis en œuvre dans le chapitre II, est décrit ci-après.

Une masse de 0,5 g du support fonctionnalisé est dispersée dans 8,5 mL d'eau distillée. En parallèle, 0,012 g de $RhCl_3.2,3H_2O$ ($4,8.10^{-5}$ mol) sont dissous dans 2 mL d'eau distillée puis ajoutés à la première solution. Le mélange résultant est laissé sous agitation pendant 2 h. Finalement, 0,005 g de $NaBH_4$ ($1,3.10^{-5}$ mol) dissous dans 2 mL d'eau sont ajoutés. Après agitation pendant 2 h, le solide est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau distillée puis séché à 60°C pendant 24 h.

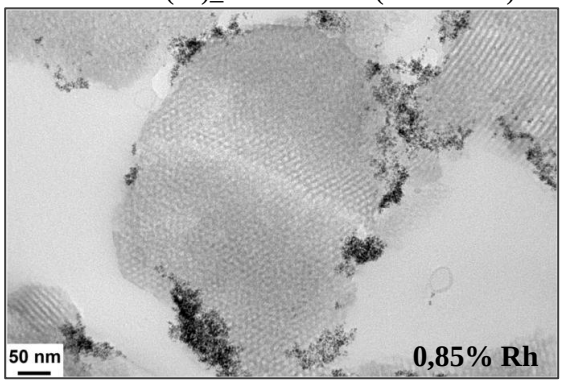
Parmi l'ensemble des supports fonctionnalisés par DMEA, neuf ont été choisis de façon à pouvoir étudier l'influence i) du support (silice ou silice alumine), ii) du mode d'introduction de la fonction chlorée et du traitement de purification du solide correspondant ainsi que iii) de l'apport d'une étape de silylation.

Supports siliciques	**Support aluminosiliciques**
DMEA(6x)_**SiS** (110)	
DMEA(6x)_**ClSiS**-OP C2	DMEA(12x)_**ClAlS**-OP C1_150
DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70)	DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-GR(10)
DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110)	DMEA(6x)_Na0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150
DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP	DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10)

Excepté les deux supports silylés pour lesquels d'importants problèmes de mouillabilité ont été rencontrés, les synthèses se sont déroulées sans encombre pour l'ensemble des supports. Les matériaux résultants ont été caractérisés par fluorescence X (teneurs en Rh et Cl, cf. tableau A-IV-2), par microscopie électronique à transmission (Fig. IV-32 et IV-33). Dans la plupart des échantillons, le taux de chlore diminue après introduction puis réduction du rhodium, sauf dans le cas des échantillons Rh/DMEA(6x)_**SiS**, Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP et Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10), le pourcentage en chlore ne varie pas.

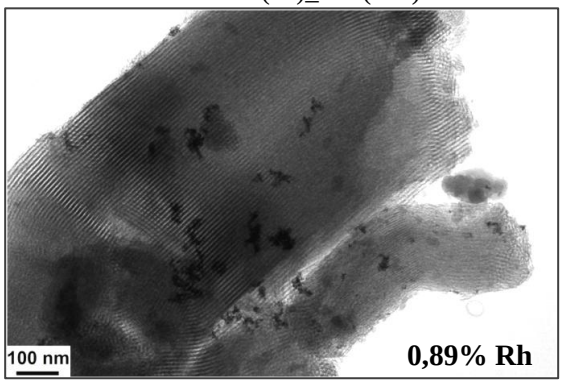
Entre 10 et 20 clichés ont été obtenus. Pour chacun des échantillons, un seul a été retenu ; il est présenté avec des statistiques concernant l'ensemble des observations réalisées.

Rh/DMEA(6x)_**ClSiS**-OP C2 (microtomie)



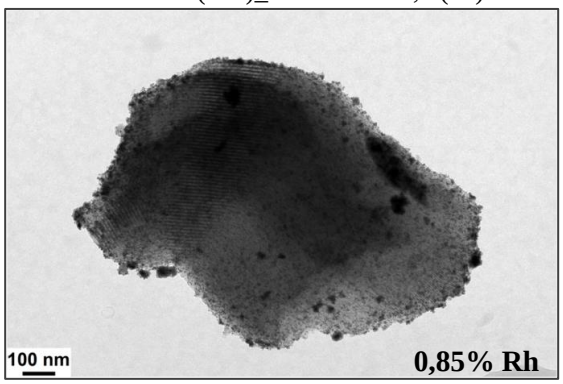
15 Clichés (27% remplis ; 40% autres ; 33% agrégats)

Rh/DMEA(6x)_**SiS** (110)

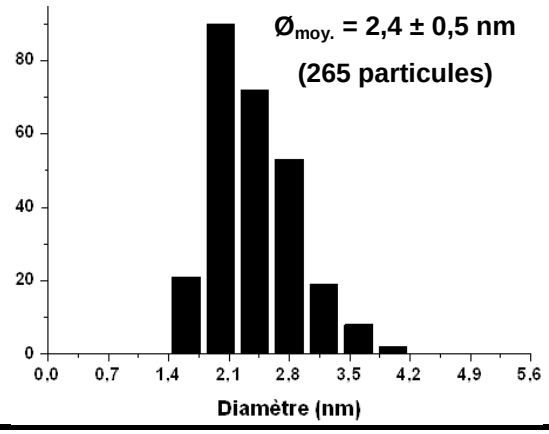


13 Clichés (23% autres ; 77% agrégats)

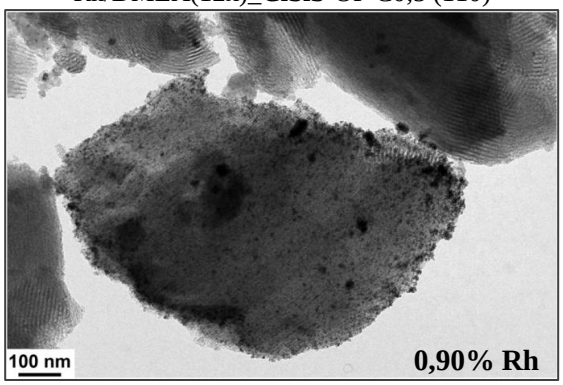
Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70)



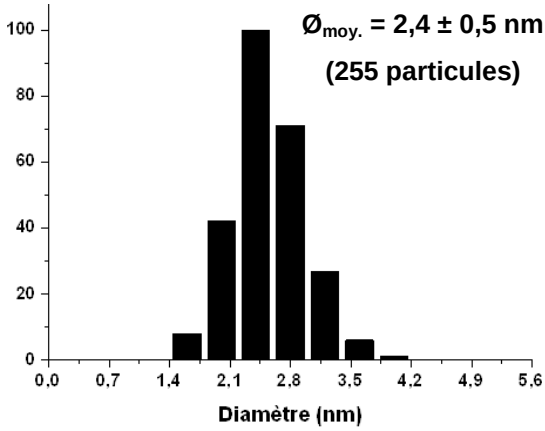
12 Clichés (67% remplis ; 16% autres ; 17% agrégats)



Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110)



11 Clichés (64% remplis ; 18% autres ; 18% agrégats)



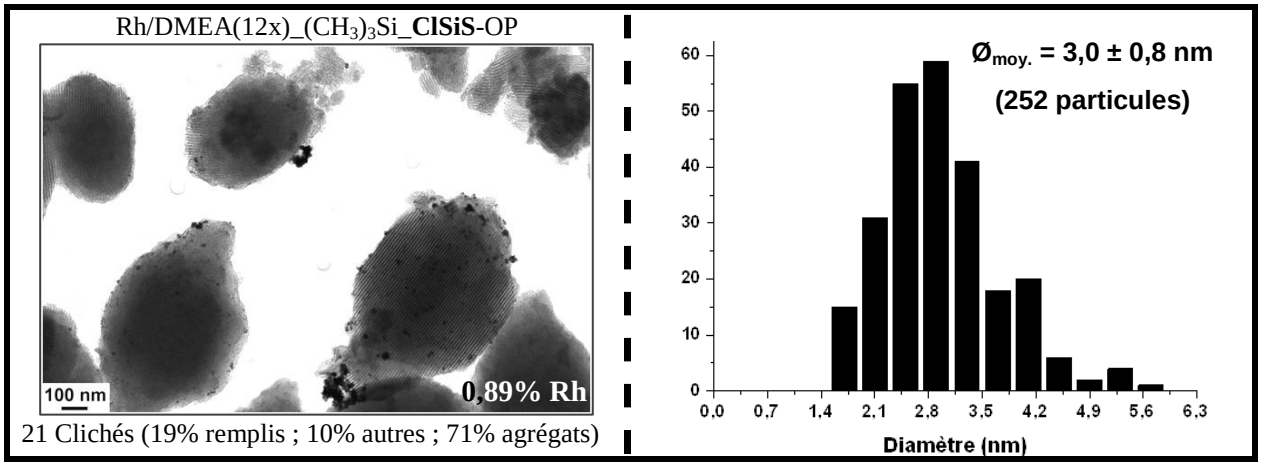
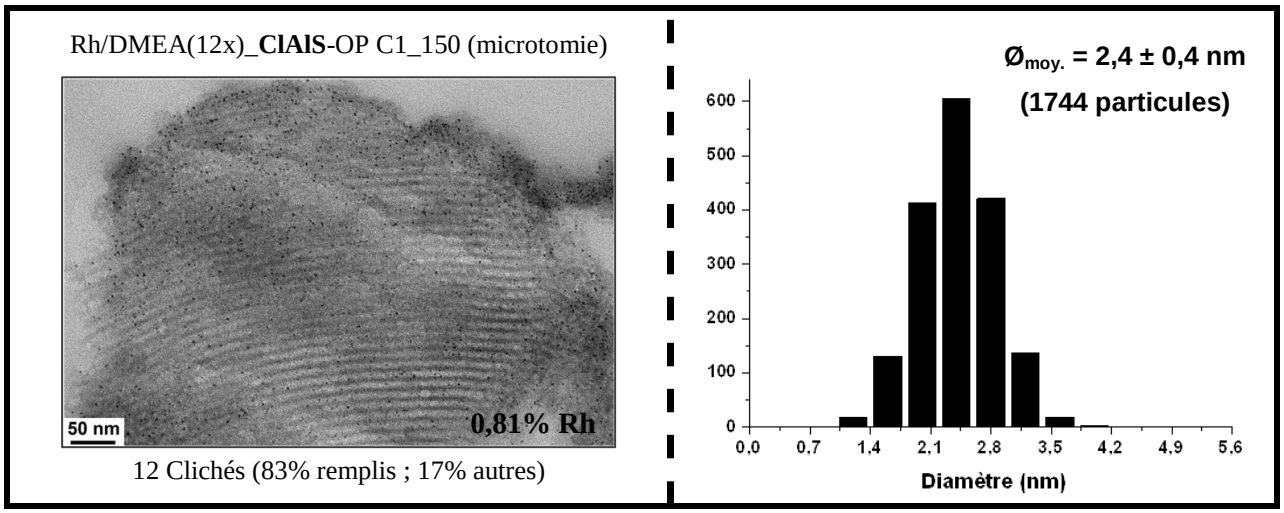
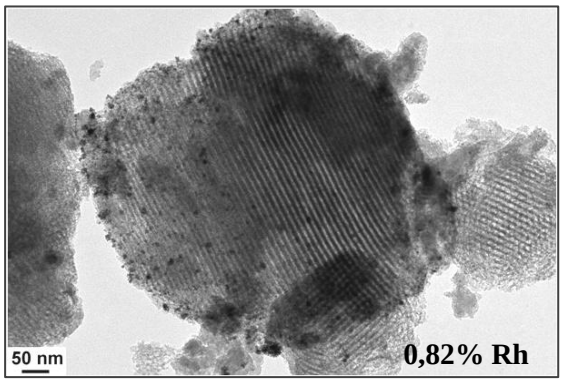
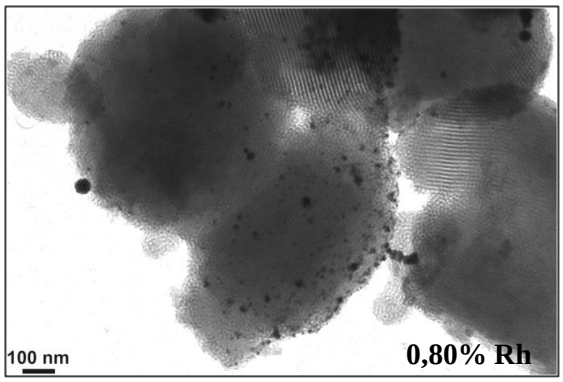


Figure IV-32 : Clichés de MET représentatifs des différents échantillons siliciques étudiés incluant les statistiques et les teneurs en Rh (avec le cas échéant les distributions en taille des particules).







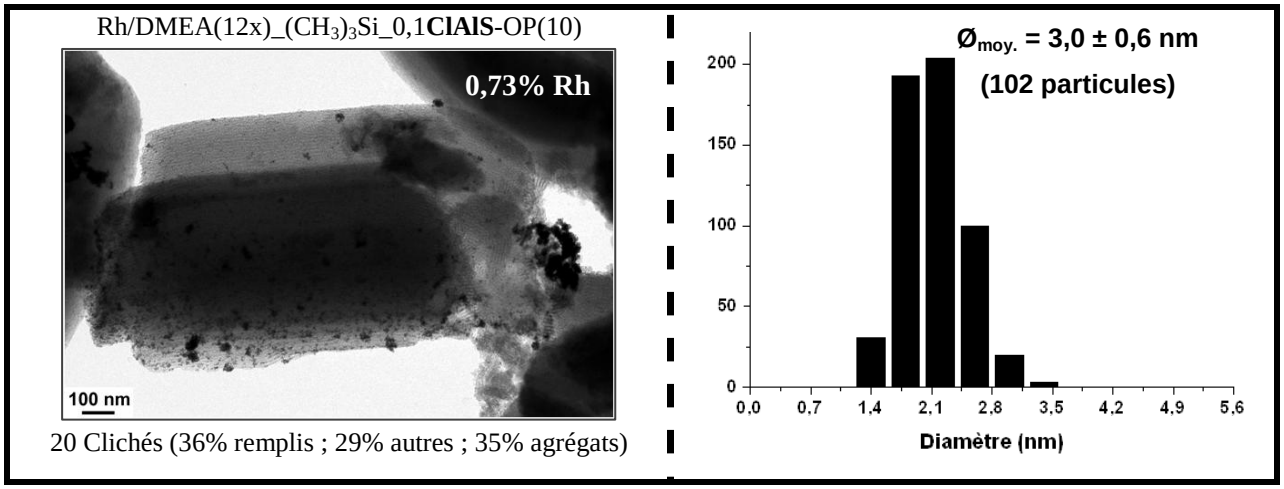


Figure IV-33 : Clichés de MET représentatifs et distributions de la taille des particules des différents échantillons aluminosiliciques étudiés incluant les statistiques et les teneurs en Rh (avec le cas échéant les distributions en taille des particules).

Les teneurs en rhodium effectivement obtenues sont du même ordre de grandeur que dans le cas de l'utilisation de supports non fonctionnalisés (cf. chapitre II). Plus précisément, il apparaît que la charge en rhodium est un peu plus élevée en partant de supports siliciques (de l'ordre de 0,88 ± 0,02 %). Avec les différentes silice-alumines, le pourcentage moyen en masse de métal est plutôt égal à 0,8% (sauf Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10)). Il n'y a apparemment pas de réelle influence des autres facteurs (mode d'introduction de la fonction chlorée, traitement de purification du solide, silylation). L'examen des statistiques établies par MET permet de classer les échantillons obtenus en trois catégories, à savoir ceux pour lesquels les nanoparticules de rhodium (0) sont :

- réparties sur un maximum de grains du support (Cas des échantillons Rh/DMEA(12x)_**ClAlS**-OP C1_150, Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70) et Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110)),
- très fortement agglomérées (Cas des échantillons Rh/DMEA(6x)_**SiS** (110), Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP et Rh/DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-GR(10)),
- moyennement dispersées et plutôt agrégées (Cas des échantillons Rh/DMEA(6x)_**ClSiS**-OP C2, Rh/DMEA(6x)_Na0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 et Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10).

Sur support silylé, les diamètres moyens des particules semblent un peu plus élevés. Clairement, il n'y a pas d'avantage à silyler le support préalablement à la réaction avec DMEA. Les problèmes de mouillabilité des matériaux alors observés ne doivent pas être

étrangers à ces mauvais résultats. Une simple imprégnation du support silicique par DMEA n'a pas d'effet bénéfique, ce qui nous conforte dans le choix d'une stratégie passant par la quaternarisation de cette amine. Des corrélations plus poussées entre traitement(s) préalable(s) et qualité des nanoparticules sont difficiles à faire ressortir à ce stade. Toutefois, il semble que le greffage de la fonction chlorée soit un handicap, comparé à son implantation par voie « one-pot ». Notons par ailleurs que les meilleurs résultats ont été obtenus à partir des matériaux chlorés purifiés dans les conditions les plus douces possibles.

Certains de ces matériaux ont été testés comme catalyseurs d'hydrogénation à pression atmosphérique du diphénylméthane (DPM) dans l'hexane à température ambiante (cf. protocole, chapitre II). Les résultats donnés dans la figure IV-36 ont été obtenus en travaillant avec 50 mg de catalyseur ; le rapport molaire substrat/Rh a été fixé à 100 (teneur en rhodium réelle et non nominale).

La réaction considérée est exigeante. Seuls deux catalyseurs (Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) et Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70)) sur les six testés ont permis une conversion totale du DPM en DCHM en 24 h. La quantité maximale de CHPM accumulée représentant 60% de l'ensemble (DPM + CHPM (cyclohexylphenylméthane) + DCHM (dicyclohexylméthane)) est alors atteinte à environ 8 h. Dans les autres cas, les trois composés (DPM, CHPM et DCHM) co-existent encore après 24 h ; la quantité de DPM restante oscille entre 5 et 50% de sa valeur de départ. Les vitesses initiales varient du simple au triple en passant de Rh/DMEA(6x)_**SiS** (110) à Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10). La consommation de DPM est particulièrement lente dans le cas des matériaux Rh/DMEA(6x)_**SiS** (110) et Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110). Les origines semblent différentes. Dans le premier cas, la vitesse évolue de façon assez monotone sans doute en raison de la présence d'importantes quantités d'agrégats ; dans le second, une période de latence a été observée ce qui est plutôt le signe de la nécessité d'une activation préalable (sans doute une réduction *in-situ*). La présence d'agrégats en importante quantité nuit généralement à l'activité mais ne constitue pas le seul facteur (cf. cas des échantillons Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_**ClSiS**-OP et Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110)). Il existe ainsi des échantillons dans lesquels les particules semblent bien réparties (Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110)) mais qui, au final, présentent une assez faible activité catalytique. Il ne semble pas y avoir *a priori* de corrélation étroite entre les activités des catalyseurs et les paramètres texturaux de leurs supports.

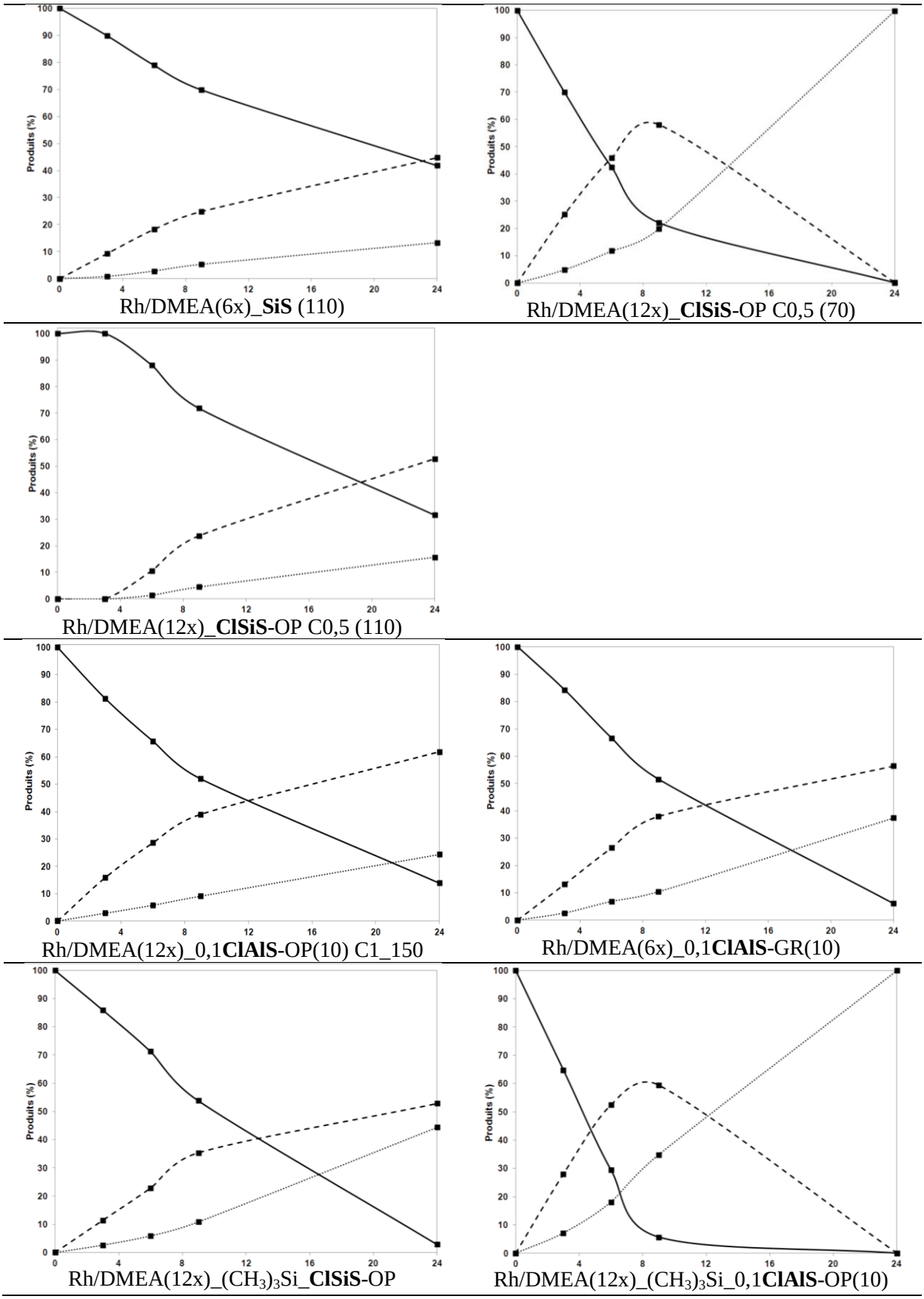


Figure IV-34 : Hydrogénation du DPM en présence des différents échantillons siliciques et aluminosiliciques étudiés. (— DPM, - - - CHPM, ····· DCHM).

L'échantillon Rh/DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) n'est pas particulièrement de bonne qualité en microscopie électronique et possède des propriétés texturales proches de celle de l'échantillon Rh/DMEA(6x)_0,1**ClAlS**-GR(10) mais les excellents résultats obtenus dans son cas sont peut-être liés à son caractère hydrophobe marqué conjugué à une relativement faible quantité d'agrégats.

CONCLUSION

L'étude réalisée dans le présent chapitre avait pour objectif la synthèse de nanoparticules métalliques directement sur des matériaux mésoporeux siliciques (SBA-15) ou aluminosiliciques (Al-SBA-15) porteurs de groupements ammonium quaternaires du type [–$N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)]^+$ (analogues de HEA16Cl) ancrés à la surface de supports par voie covalente. Pour se faire, nous avons entrepris des synthèses de matériaux SBA-15 et Al-SBA-15 fonctionnalisés par des groupements chloropropyle par voie d'hydrolyse et de co-condensation à partir de précurseurs du silicium, de l'aluminium (pour Al-SBA-15) et de la fonction organique. Deux principaux défis ont du être relevés, à savoir la synthèse de matériaux Al-SBA-15 avec groupements organochlorés selon une procédure de synthèse « one-pot » et la réalisation de la réaction de la N,N-diméthyléthanolamine (DMEA) avec ces fonctions sur supports silicique ou aluminosilicique (substitution nucléophile).

Au final, nous avons obtenu, pour la première fois en partant du 3-chloropropyltriméthoxysilane et du tétraméthoxysilane, une série de matériaux Cl-Al-SBA-15 (**ClAlS**-OP) avec de bonnes qualités texturales et structurales pour des ratio Si/Al réels compris entre 15 et 360 et des teneurs en fonctions chlorées Cl/Si de l'ordre de 0,06 (pour 0,1 nominal). Pour comparaison, un support silicique équivalent a également été préparé (**ClSiS**-OP). S'est posé alors le problème de l'élimination de l'agent structurant (Pluronic P123). En général, les extractions par l'éthanol via un soxhlet se sont avérées incomplètes, voire sources de pollution (formation de liaisons éther entre l'alcool et les groupements silanols) lorsqu'elles sont opérées sur de trop longues durées. Aussi, il a été décidé de s'en tenir à 24 h et de procéder à un traitement thermique modéré. La sélection des température et durée a été réalisée à partir d'analyses thermogravimétriques et de fluorescence X (ou ICP-AES) appuyées par la RMN ^{13}C CP-MAS aboutissant au choix de 0,5 h / 200°C et 1 h / 150°C pour les échantillons **ClSiS**-OP (**ClSiS**-OP C0,5) et **ClAlS**-OP (**ClAlS**-OP(10) C1_150), respectivement.

La réaction de substitution nucléophile des atomes de chlore dans les matériaux **ClSiS**-OP C0,5 et **ClAlS**-OP(10) C1_150 par l'amine (DMEA, jusqu'à 12 équivalents), a été étudiée à différentes températures (ambiante, 70 et 100°C) dans le toluène, l'optimum étant plutôt situé à 70°C. Expériences témoin à l'appui, il est ressorti de ces travaux qu'une part non négligeable de DMEA réagit avec les groupements -OH des deux types de support et, ceci d'autant plus, que la température est élevée. Les analyses par XPS des niveaux d'énergie N 1s et Cl 2p ont permis clairement d'établir la formation des ions ammonium à partir des supports vierges (par protonation) ou de leurs analogues dotés de fonctions chloropropyle (protonation et quaternarisation). Il a été montré que la part de la réaction de protonation parasite est accrue dans le cas des matériaux issus de la réaction de DMEA avec **ClAlS**-OP(10) C1_150. Pour les deux types de support, la quaternarisation de l'amine a été appuyée également par la mise en évidence de déplacements chimiques correspondant aux atomes de carbone directement liés à l'azote sous forme ammonium. Les essais de silylation des fonctions -OH résiduelles (avant la mise en contact avec DMEA) destinés à accroître le rendement de quaternarisation n'ont pas apporté de solution satisfaisante puisque conduisant à de plus faibles taux de capture de l'amine et surtout à une hydrophobisation forte rendant les matériaux résultant peu enclins à être dispersés dans l'eau, solvant de préparation des nanoparticules.

Les matériaux organochlorés silylés ou non ont été utilisés comme supports pour la préparation de nanoparticules de Rh(0) par réduction de $RhCl_3$ en présence de $NaBH_4$. Il a pu être montré que le métal est en général incorporé en importante quantité (entre 0,8 et 0,9% en masse pour une valeur nominale de 1%). La présence de la fonction ammonium quaternaire favorise la répartition des nanoparticules sur les différents grains des supports avec des distributions de diamètre relativement étroites (cas des échantillons DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70), DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (110) et DMEA(12x)_**ClAlS**-OP(10) C1_150). Cependant, preuve a été apportée que la qualité de la distribution des particules n'est pas le seul facteur déterminant pour les applications catalytiques. En effet, parmi ces trois matériaux, seul l'échantillon Rh/DMEA(12x)_**ClSiS**-OP C0,5 (70) s'est montré efficace dans le cadre de l'hydrogénation totale du diphénylméthane (DPM) dans des conditions douces (réaction en 24 h pour un ratio DPM/Rh = 100). A l'inverse, les nanoparticules de Rh(0) de moindre qualité synthétisées sur un support aluminosilicique silylé puis ayant réagi avec DMEA se sont avérées tout aussi actives.

Références

[1] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 345 (2003) 222.

[2] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, Chem. Commun. (2004) 1440.

[3] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, New. J. Chem. 28 (2004) 156.

[4] L.-H. Hsiao, S.-Y. Chen, S.-J. Huang, S.-B. Liu, P.-H. Chen, J. C.-C. Chan, S. Cheng, Appl. Catal. A: Gen. 359 (2009) 96.

[5] B. Malvi, B. R. Sarkar, D. Pati, R. Mathew, T. G. Ajithkumar, S. S. Gupta, J. Mater. Chem. 19 (2009) 1409.

[6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 279 (1998) 548.

[7] C. Zhang, W. Zhou, S. Liu, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24319.

[8] H. Zhao, N. Yu, J. Wang , D. Zhuang, Y. Ding, R. Tan, D. Yin, Microporous Mesoporous Mater. 122 (2009) 240.

[9] S. Udayakumar, V. Raman , H.-L. Shim, D.-W. Park, Appl. Catal. A: Gen. 368 (2009) 97.

[10] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, J. Org. Chem. 62 (1997) 749.

[11] E. A. P. Sujandi, S.-C. Lee, S.-E. Park, Microporous Mesoporous Mater. 118 (2009) 134.

[12] N. Maity, S. Basu, M. Mapa, P. R. Rajamohanan, S. Ganapathy, C. S. Gopinath, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, J. Catal. 242 (2006) 332.

[13] C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, Chem. Mater. 16 (2004) 2918.

[14] A. F. Grandsire, C. Laborde, F. Lamaty, A. Mehdi, Appl. Organometal. Chem. 24 (2010) 179.

[15] C. A. Steinbeck, M. Ernst, B. H. Meier, B. F. Chmelka, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 2565.

[17] C.-M. Yang, Y. Wang, B. Zibrowius, F. Schüth, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 2461.

[18] S. Habib, P. Salamé, F. Launay, V. Semmer-Herledan, O. Marie, W. Zhao, N. N. Tŭsar, A. Gédéon, J. Mol. Catal. A: Chem. 271 (2007) 117.

[19] M. Llusar, G. Monrós, C. Roux, J. L. Pozzo, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 13 (2003) 2505.

[20] J. Huang, G. Tian, H. Wang, L. Xu, Q. Kan, J. Mol. Catal. A: Chem. 271 (2007) 200.

[21] P. Innocenzi, P. Falcaro, S. Schergna, M. Maggini, E. Menna, H. Amenitsch, J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1838.

[22] Z.-R. Lu, R.-X. Zhuo, L.-R. Shen, X.-D. Zhang, L.-F. Shen, J. Organomet. Chem. 489 (1995) C38.

[23] S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev, Chem. Mater. 18 (2006) 1981.

[24] V. Goletto, M. Imperor, F. Babonneau, Stud. Surf. Sci. Catal. 129 (2000) 287.

[25] J. Trebosc, J. W. Wiench, S. Huh, V. S.-Y. Lin, M. Pruski, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 7587.

[26] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi/allyltriethoxysilane.

[27] M. J. D. Low, P. L. Lee, J. Colloid Interface Sci. 45 (1973) 148.

[28] C. Rochestearn, G. H. Yong, J.C.S. Faraday I, 76 (1980) 1158.

[29] Research Note, Spectrochimica Acta. Vol. 36A, pp. 329 to 332.

[30] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi/2-(dimethylamino)ethanol.

[31] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi/N,N-dimethylethylamine.

[32] B. J. Lindberg, J. Hedman, Chem. Scr. 7 (1975) 155.

[33] J. Escard, G. Mavel, J. E. Guerchais, R. Kergoat, Inorg. Chem. 13 (1974) 695.

[34] M. Datta, H. J. Mathieu, D. Landolt, Appl. Surf. Sci. 18 (1984) 299.

[35] W. E. Swartz, R. A. Alfonso, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 4 (1974) 351.

[36] K. Burger, F. Tschismarov, H. Ebel, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 10 (1977) 461.

[37] H. Konno, Y. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 (1987) 2561.

[38] B. Lindberg, R. Maripuu, K. Siegbahn, R. Larsson, C.-G. Golander, J.C. Erikkson, J. Colloid Interface Sci. 95 (1983) 308.

[39] M. Barber, J. A. Connor, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. Schwarz, M. Stacey, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 69 (1973) 551.

[40] P. G. Mineo, L. Livoti, M. Giannetto, A. Gulino, S. L. Schiavo, P. Cardiano, J. Mater. Chem. 19 (2009) 8861.

[41] M. Vizuete, M. J. Gómez-Escalonilla, J. L. G. Fierro, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, F. Langa, Chem. Eur. J. 16 (2010) 10752.

[42] C. Gabler, C. Tomastik, J. Brenner, L. Pisarova, N. Doerr, G. Allmaier, Green Chem. 13 (2011) 2869.

[43] E. Hsiao, B. D. Veres, G. J. Tudryn, S. H. Kim, Langmuir 27 (2011) 6808.

[44] I. Jirka, P. Sazama, A. Zikanova, P. Hrabanek, M. Kocirik, Microporous Mesoporous Mater. 137 (2011) 8.

[45] X.-L. Zhou, F. Solymosi, P. M. Blass, K. C. Cannon, J. M. White, Surf. Sci. 219 (1989) 294.

[46] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 9739.

[47] X. S. Zhao, G. Q. Lu, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1556.

[48] X. Huang, M. Yang, G. Wang, X. Zhang, Microporous Mesoporous Mater. 144 (2011) 171.

[49] H. Staub, R. G.-N., N. Even, L. Kayser, F. Kleitz, F.-G. Fontaine, Chem. Eur. J. 17 (2011) 4254.

[50] B. H. Wouters, T. Chen, M. Dewilde, P. J. Grobet, Microporous Mesoporous Mater. 44-45 (2001) 453.

[51] V. Kocherbitov, V. Alfredsson, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 12906.

[52] L. Wang, R. T. Yang, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 21264.

[53] S. A. Kozlova, S. D. Kirik, Microporous Mesoporous Mater. 133 (2010) 124.

[54] H. Yang, G. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, Microporous Mesoporous Mater. 68 (2004) 119.

[55] A. Ramírez, B. L. Lopez, L. Sierra, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9275.

ANNEXE A-IV

IV.1 Matériaux de type SBA-15

IV.1.1 Matériaux SBA-15 chlorés

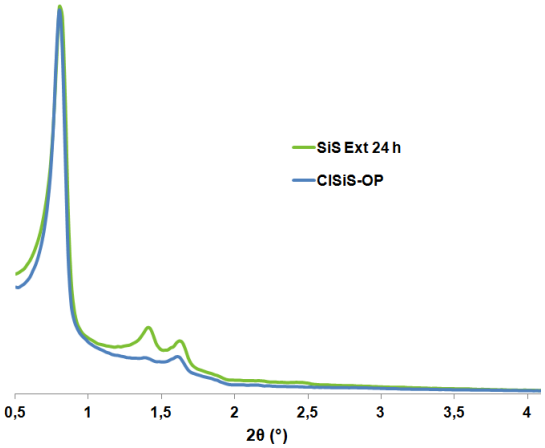


Figure A-IV-1 : Diffraction aux rayons X des matériaux ClSiS-OP et SBA-15 extraites pendant 24 h.

IV.1.1.1 Purification par répétition des extractions au soxhlet

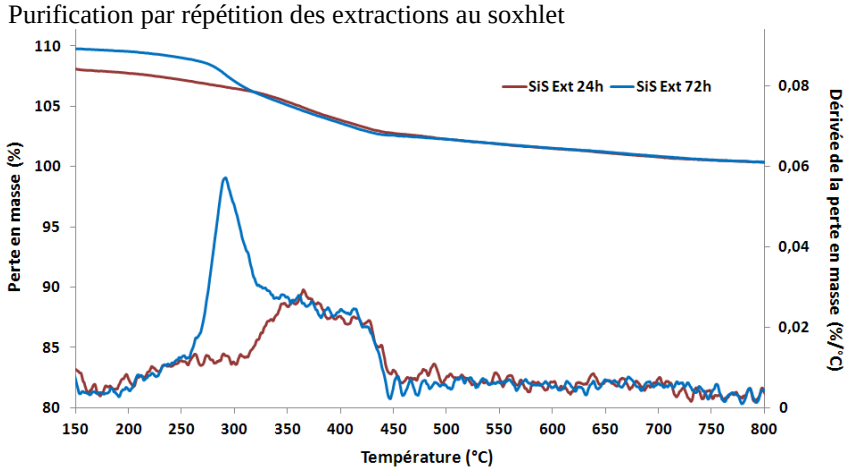


Figure A-IV-2 : Variation de la perte et de la dérivée de perte en masse d'une silice calcinée extraite pendant 24 et 72 h (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

IV.1.1.2 Purification par une étape de calcination modérée

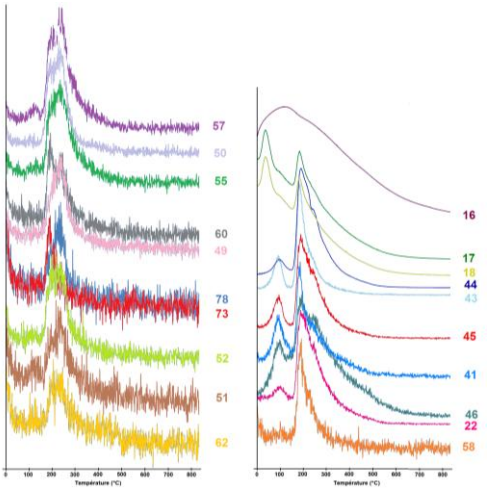


Figure A-IV-3 : Spectres de masse de ClSiS-OP.

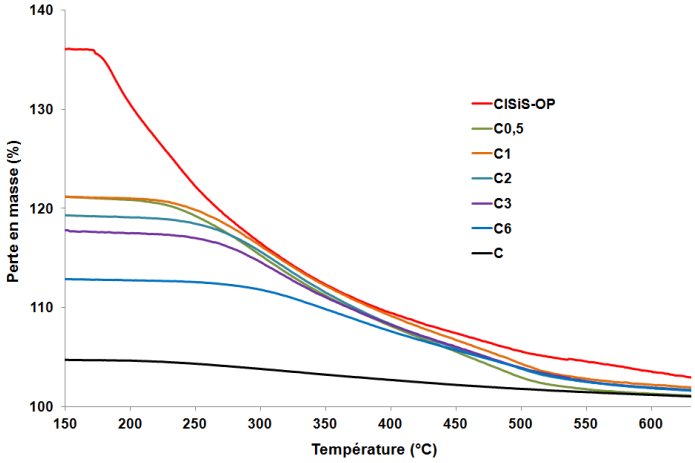


Figure A-IV-4 : Pertes en masse du matériau ClSiS-OP et ceux calcinés pendant 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 et 6 h (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

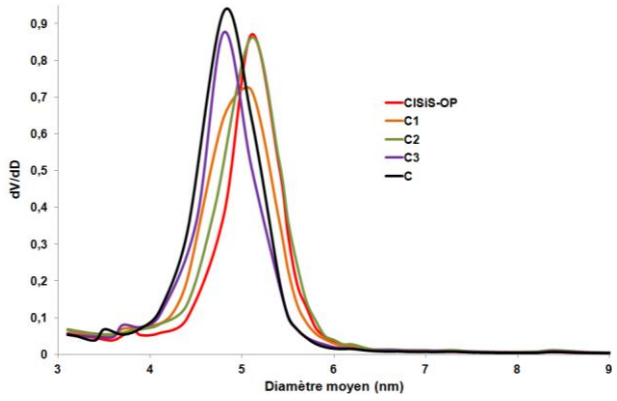


Figure A-IV-5 : Distributions de la taille des pores des matériaux ClSiS-OP, ClSiS-OP_C1, _C2, _C3 et _C.

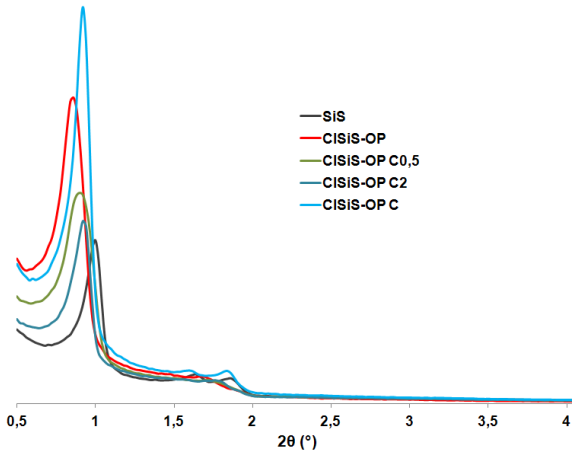


Figure A-IV-6 : Comparaison des diffractogrammes de RX des matériaux ClSiS-OP extraits 24 h puis calcinés à 200°C pendant différentes durées.

IV.1.2 Substitution nucléophile par la *N,N*-diméthyléthanolamine

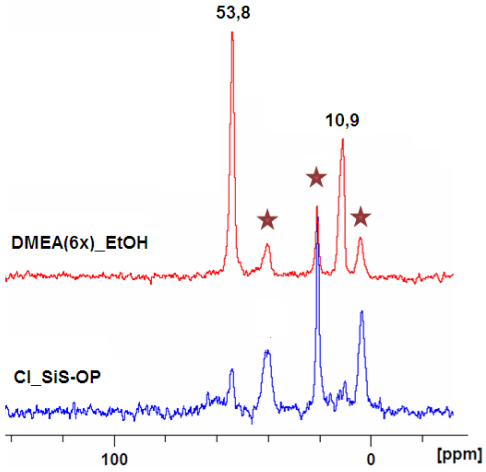


Figure A-IV-7 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C de l'échantillon DMEA(6x)_EtOH.

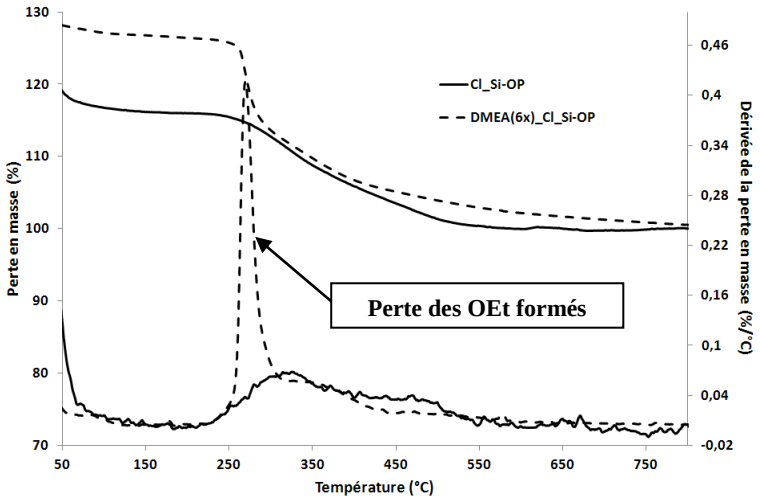


Figure A-IV-8 : Courbes d'ATG des matériaux Cl_Si-OP et DMEA(6x)_Cl_Si-OP (EtOH) (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Tableau A-IV-1 : Propriétés physico-chimiques des différents matériaux DMEA_ClSiS-OP C2.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (m^3/g)	$D_{P(BJH)}$ (nm)	Perte en masse (%)	% Cl Fluo. X	% Cl ICP-AES
ClSiS-OP C2	998	0,83	4,9 (5,0)	15,3	3,7	n.d.
DMEA(6x)_ClSiS-OP C2 (110)	365	0,45	5,0 (4,9)	20,3	2,5	2,2 (1,2)*
DMEA(12x)_ClSiS-OP C2 (110)	409	0,56	5,4 (5,4)	22,2	2,5	n.d.

* Pourcentage de N déterminé par AE

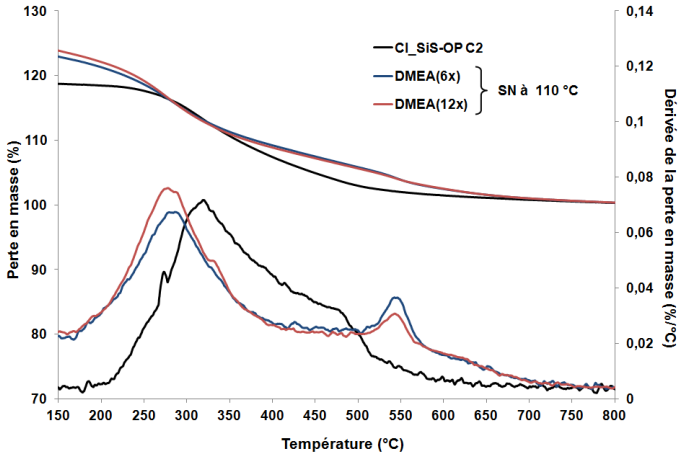


Figure A-IV-9 : Courbes d'ATG de ClSiS-OP C0,5 et DMEA(6x)/DMEA(12x)_ClSiS-OP C0,5 (SN à 110°C) (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

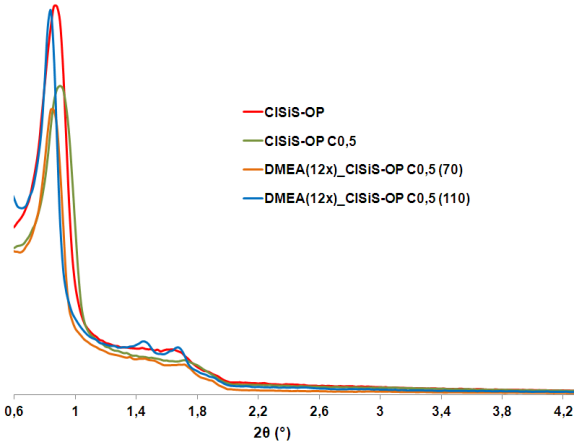


Figure A-IV-10 : Diffraction des rayons X de ClSiS-OP, ClSiS-OP C0,5 et DMEA(12x)_ClSiS-OP C0,5 (70 ou 110).

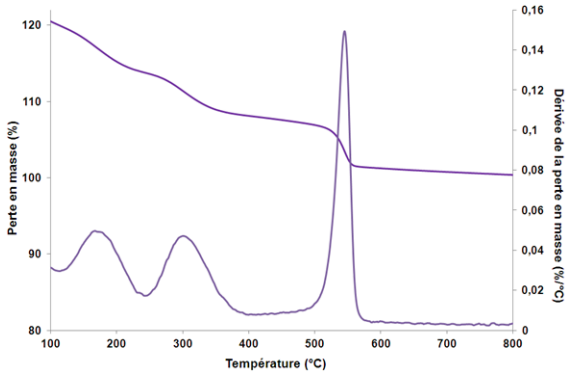


Figure A-IV-11: Courbe d'ATG et dérivée pour l'échantillon EDMA(12x)_SiS(70) (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

IV.2 Matériaux de type Al-SBA-15

IV.2.1 Matériaux chlorés

IV.2.1.1 Préparation des matériaux chlorés (y = 10 ; x = 0,1)

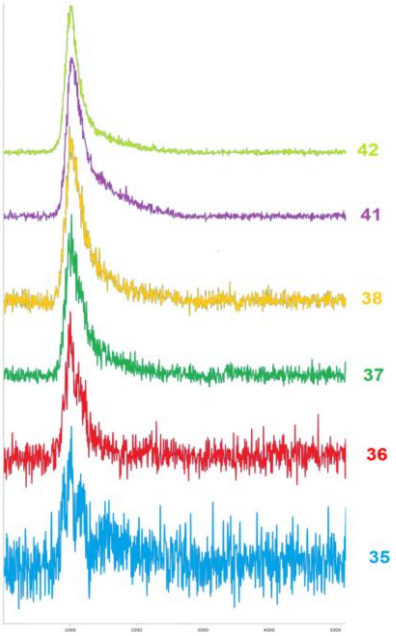


Figure A- IV-12 : Spectres de masse de 0,1ClAlS-OP(10).

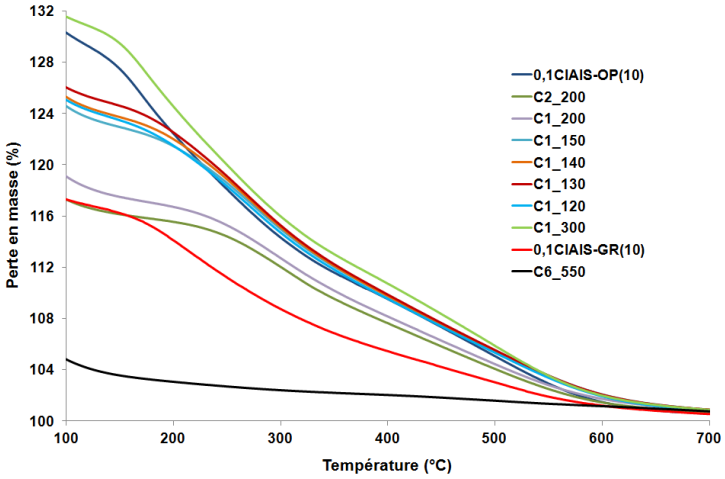


Figure A-IV-13 : Variation de la perte en masse du matériau ClAlS-OP en fonction du traitement thermique - Comparaison avec quelques matériaux de référence. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

IV.2.1.2 Préparation des matériaux chlorés (y = 10, 20, 50 ; x = 0,1)

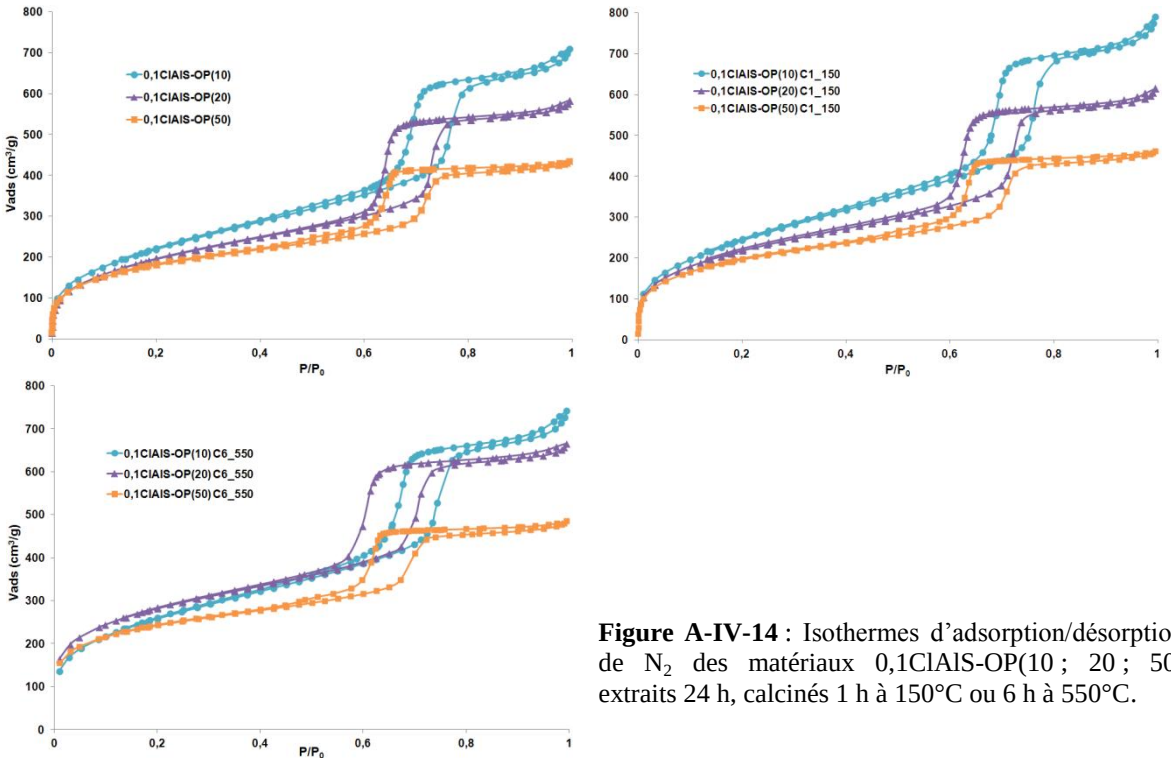


Figure A-IV-14 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des matériaux 0,1ClAlS-OP(10 ; 20 ; 50) extraits 24 h, calcinés 1 h à 150°C ou 6 h à 550°C.

IV.2.2 Substitution nucléophile des différents matériaux ClAlS-OP

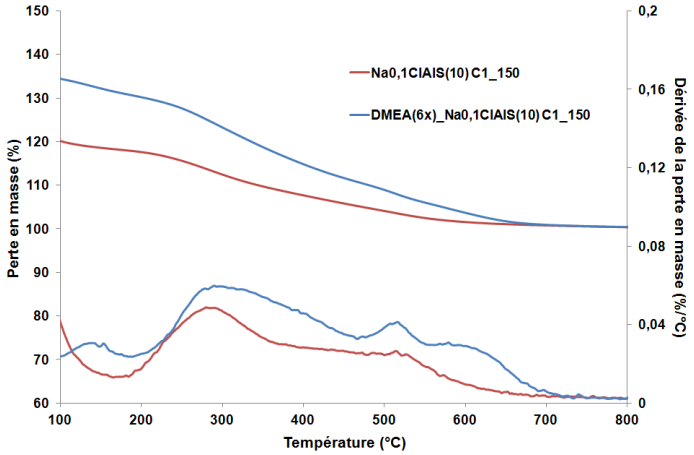


Figure A-IV-15 : Courbes d'ATG des matériaux Na0,1ClAlS-OP(10) C1_150 après substitution nucléophile par DMEA(6x). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

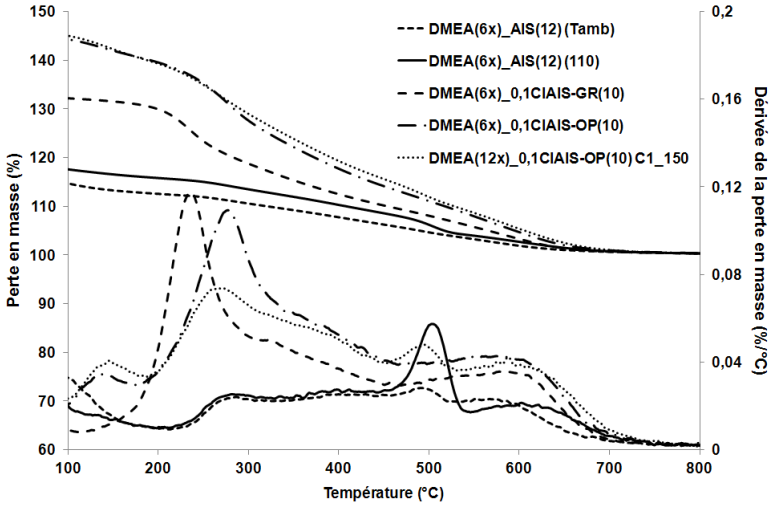


Figure A-IV-16 : Comparaison des courbes d'ATG des matériaux AlS(12), 0,1ClAlS-GR(10), 0,1ClAlS-OP(10) et 0,1ClAlS-OP(10) C1_150 après substitution nucléophile par DMEA. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

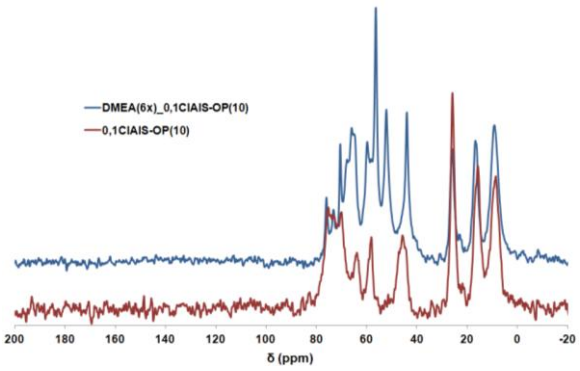


Figure A-IV-17 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C du matériau 0,1ClAlS-OP(10) après substitution nucléophile par DMEA.

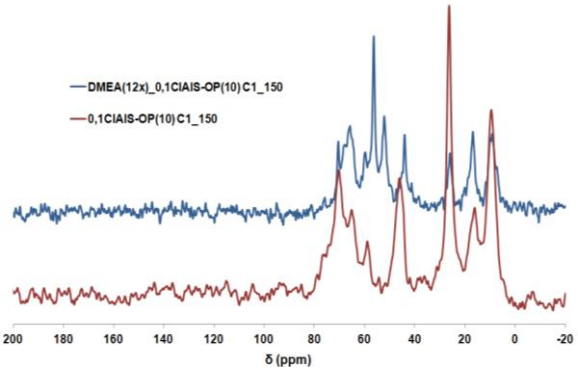


Figure A-IV-18 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C du matériau 0,1ClAlS-OP(10) C1_150 après substitution nucléophile par DMEA.

IV.3 Essais préliminaires de silylation de la surface restante avant substitution nucléophile

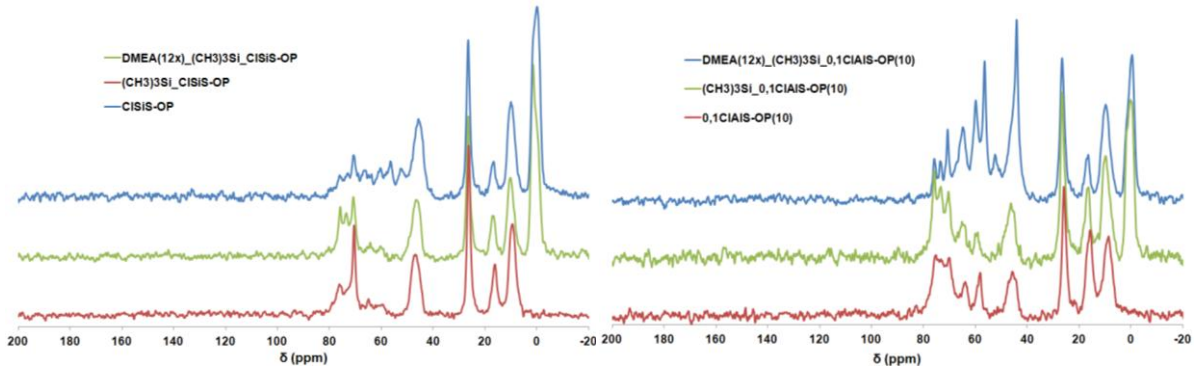


Figure A-IV-19 : Spectres de RMN CP-MAS ^{13}C de ClSiS-OP et 0,1ClAlS-OP(10) après silylation et substitution nucléophile.

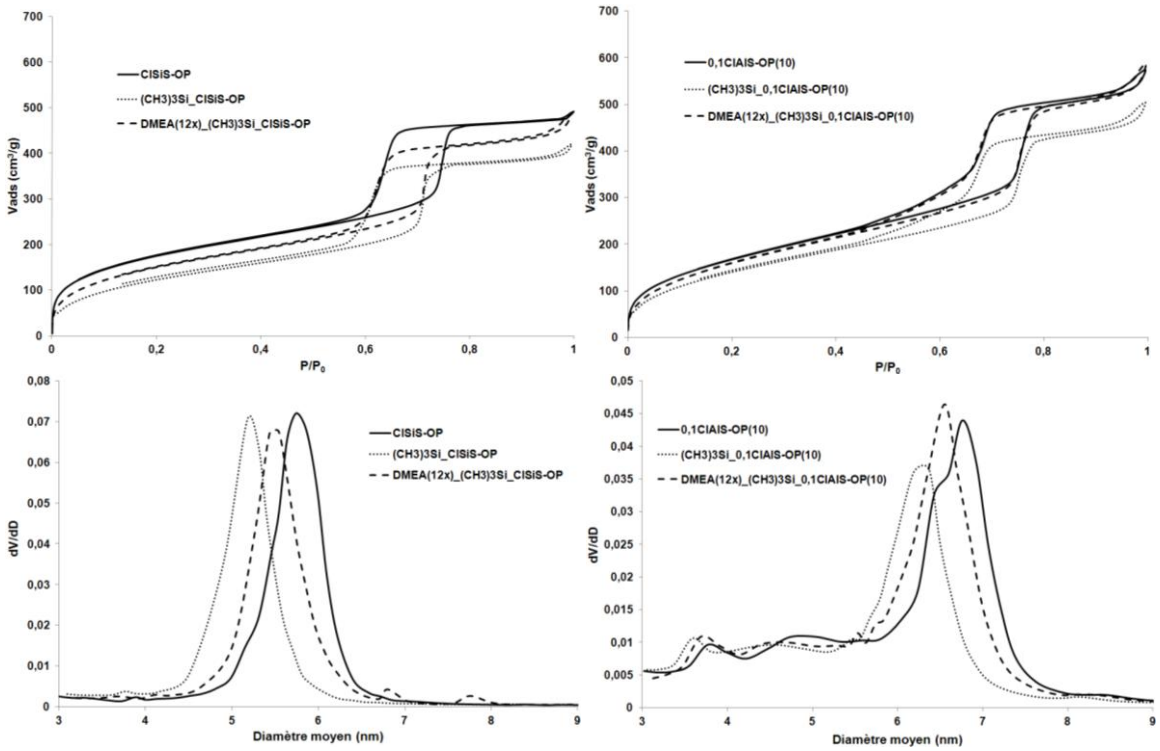


Figure A-IV-20 : Isothermes de sorption de N_2 et distribution de la taille des pores des matériaux résultant de l'étape de silylation puis de réaction avec DMEA de ClSiS-OP et 0,1ClAlS-OP(10).

Tableau A-IV-2 : Evolution de la teneur en Cl avant et après introduction de Rh (0).

Supports siliciques/ aluminosiliciques	%Cl (Fluo. X)	
	Avant ajout Rh	Après ajout Rh
DMEA(6x)_SiS (110)	0,2	0,2
DMEA(6x)_ClSiS-OP C2	0,6	0,3
DMEA(12x)_ClSiS-OP C0,5 (70)	3,3	1,6
DMEA(12x)_ClSiS-OP C0,5 (110)	2,8	0,5
DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_ClSiS-OP	0,3	0,3
DMEA(12x)_ClAlS-OP C1_150	2,9	0,6
DMEA(6x)_0,1ClAlS-GR(10)	5,0	3,3
DMEA(6x)_Na0,1ClAlS-OP(10) C1_150	2,4	0,7
DMEA(12x)_$(CH_3)_3$Si_0,1ClAlS-OP(10)	4,1	4,1

PARTIE III

CHAPITRE V

Induction chirale sur supports mésoporeux (Revue bibliographique)

INTRODUCTION

Le nombre d'applications de composés à chiralité bien définie, avec des propriétés spécifiques, est en forte progression dans différents domaines (saveurs, arômes chimiques et produits pharmaceutiques). Généralement, ces molécules sont obtenues à l'état pur par des processus de résolution chirale en faisant intervenir des méthodes de séparation très variées. Une solution alternative consiste à les produire directement par le biais de réactions sélectives. Cette dernière approche est préférable en principe car elle est censée conduire seulement au produit intéressant limitant ainsi la formation de déchets. Cependant, la synthèse asymétrique est limitée car une haute pureté en un composé donné implique des réactions extrêmement sélectives.

Les catalyseurs, dans leur fonction d'orientation entre différents chemins réactionnels, ont ici un grand rôle à jouer. Des efforts ont été produits pour développer des méthodes de synthèse asymétrique impliquant essentiellement des catalyseurs homogènes. Les versions hétérogènes sont moins nombreuses ; ces dernières font intervenir par exemple l'assemblage de ligands chiraux ou de catalyseurs chiraux à l'interface d'une émulsion ou par copolymérisation [1-4] et l'immobilisation de catalyseurs homogènes sur des supports solides [5,6]. Cette dernière approche est la plus répandue pour obtenir des catalyseurs hétérogènes asymétriques.

Des matériaux organiques et inorganiques, tels les oxydes métalliques [7,8], les argiles [9], les zéolithes [10-12], le charbon actif [13], les silices poreuses [14], les silices mésoporeuses [15-20] et les polymères [21] sont utilisés comme supports. Les matériaux inorganiques ont l'avantage d'être plus stables du point de vue mécanique et thermique. De nombreux travaux concernent les silices MCM-41 et SBA-15. La chiralité peut être apportée par les ligands organiques du centre actif métallique, par des molécules adsorbées (inducteurs) ou éventuellement par la surface du support solide lui-même. Dans ce chapitre, ces approches seront détaillées, en mettant l'accent sur les méthodes de préparation et les applications catalytiques. Notre étude bibliographique portera plus particulièrement sur les catalyseurs hétérogènes, immobilisés sur un support silicique ou aluminosilicique mésoporeux. Un effet bénéfique de l'immobilisation de complexes ou de particules dans des espaces restreints tels que les mésopores de silice SBA-15 ou MCM-41 est de tirer partie d'effets de confinement en vue d'améliorer l'énantiosélectivité. Il est à noter cependant que la stabilité et l'énantiosélectivité peuvent se trouver réduites si le catalyseur est immobilisé par de trop fortes liaisons pouvant être à l'origine d'une modification de l'agencement des ligands autour du centre métallique.

V.1 Centre actif chiral supporté sur un matériau silicique mésoporeux achiral

Deux classes de catalyseurs seront distinguées. La plus importante concerne des complexes chiraux déjà éprouvés en solution et qui ont été fixés sur des surfaces de silice mésoporeuse. L'autre implique des nanoparticules ou colloïdes métalliques dispersés en présence d'inducteurs chiraux sur des solides aux mésopores structurés.

V.1.1 Complexes métalliques chiraux

En solution (système homogène), la catalyse asymétrique a prouvé son utilité dans un certain nombre d'applications industrielles. L'immobilisation de catalyseurs homogènes sur support présente l'avantage de faciliter leur récupération et d'éviter la contamination des produits de la réaction par des traces de métaux qui peuvent être rédhibitoires pour certaines applications, notamment en pharmacologie.

Les catalyseurs homogènes, généralement des complexes de métaux de transition (Ru, Rh, Ir, etc.), peuvent être immobilisés sur des supports mésoporeux par ancrage covalent, encapsulation, adsorption et échange ionique (Fig. V-1) [22,25].

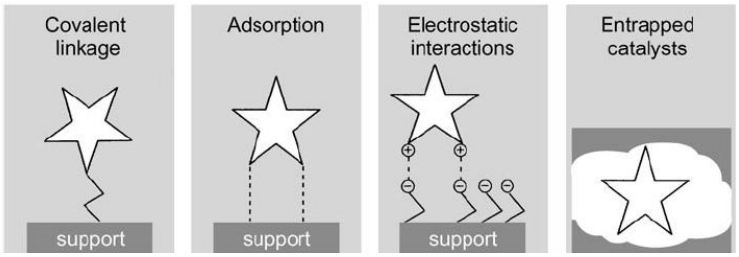


Figure V-1 : Stratégies d'immobilisation des catalyseurs homogènes chiraux (symbolisés par une étoile) [25].

La modification éventuelle du ligand chiral pour permettre l'ancrage, la plus ou moins grande proximité du complexe avec la surface aussi bien que la charge en catalyseur, l'accessibilité du centre actif et le choix du solvant font partie des paramètres qui influencent l'efficacité du complexe sur support.

Quelques exemples représentatifs seront donnés pour les immobilisations par encapsulation, adsorption et échange ionique. Cette partie du chapitre s'attardera davantage sur l'ancrage covalent.

V.1.1.1 Adsorption

La simple physisorption du ligand chiral ou du complexe métallique sur un support par des interactions de Van der Waals est une approche intéressante, puisqu'elle rend inutile la modification synthétique du ligand chiral. Cependant, ce concept n'a eu qu'un succès limité,

car les complexes sont faiblement liés. La stabilité peut être améliorée si l'entité chirale est immobilisée par liaisons hydrogène sur un support polaire, tel que la silice.

La liaison hydrogène, entre le contre-ion (trifluorosulfonate ou triflate = OTf) d'un complexe cationique et les silanols de surface d'un support silicique, a été démontrée par spectroscopie RMN (^{19}F et ^{31}P) et par analyses élémentaires. Une telle association a mené à l'immobilisation, sur une silice MCM-41, d'un complexe cationique du rhodium [(*R*,*R*)-Me-(DuPhos)Rh(COD)]OTf (Fig. V-2) renfermant des phosphines bidentes chirales [26].

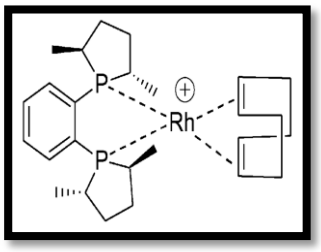
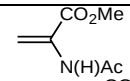
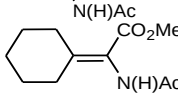
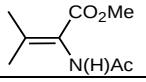


Figure V-2 : Structure moléculaire de {(*R*,*R*)-Me-(DuPhos)}Rh(COD) [27].

D'après les auteurs, le complexe immobilisé s'est avéré actif et sélectif dans le cadre de l'hydrogénation de trois substrats prochiraux, en l'occurrence des α esters d'énamide (Tableau V-1, molécules **A**, **B** et **C**).

Tableau V-1 : Tests d'hydrogénation [26].

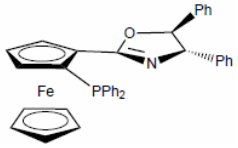
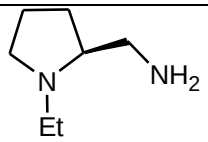
	Substrat	Support	Conv. (%)	ee (%)
A		MCM41	> 99	99
B				98
C				98

Conditions: 20 mL hexane, 0,6 bar de H_2, température ambiante. Temps de réaction : **A** 30 min ; **B** et **C**, 16 h

Après hydrogénation complète de l'énamide **A**, aucun lessivage (test du filtrat) n'a été observé et le catalyseur a été mis à réagir quatre fois de suite avec le substrat dans des conditions standards pendant 30 min. Le catalyseur est resté actif sans aucune perte de conversion ou d'énantiosélectivité.

Rouzaud *et al*. ont montré, en 2003, les avantages qu'il y a d'utiliser l'anion triflate pour l'hétérogénéisation d'autres complexes asymétriques du Rh(I), [Rh(COD)L]OTf (L = Ligand), à la surface d'une silice MCM-41 [28]. La présence de l'entité chirale sur support a pu être établie par analyse élémentaire et RMN ^{31}P CP-MAS. La performance en catalyse asymétrique et l'efficacité de ces catalyseurs hétérogènes ont été examinées dans le cadre de l'hydrogénation de l'acide (E)-α-phénylcinnamique en acide 2,3-diphénylpropanoïque.

Tableau V-2 : Activité, sélectivité et excès énantiomérique (ee) des différents catalyseurs homogènes et hétérogènes lors de l'hydrogénation de l'acide (E)-α phénylcinnamique [28].

Forme du catalyseur Rh^I	Ligand	Conv. (%)	Sélectivité (%)	ee (%)
Homogène		65	70	73
Hétérogène		79	64	94
Hétérogène recyclé	(S,S,S)-dipof	79	67	91
Homogène		86	84	67
Hétérogène	(-)-(S)-2-(Aminométhyl)-1-éthylpyrrolidine	90	84	97

Conditions : 30 mL MeOH, 20 bar H_2, 40°C, 24 h, 0,5 g substrat, 10 mg catalyseur homogène, 50 mg catalyseur hétérogène.

Les résultats obtenus avec ces deux exemples ont permis de montrer une augmentation marquée de l'excès énantiomérique une fois que le catalyseur est ancré sur le matériau mésoporeux (Tableau V-2).

V.1.1.2 Encapsulation

L'encapsulation des complexes chiraux dans des matrices sol-gel est la seule technique d'immobilisation qui n'exige pas d'interaction favorable entre le complexe métallique et le support. En général, les complexes chiraux peuvent être préparés soit par assemblage de ces derniers dans les pores du matériau mésoporeux ou assemblage du support autour des complexes.

Gelman *et al*. (1999) ont rapporté les premiers exemples de piégeage physique direct de complexes chiraux, Ru-BINAP (commercialement disponible), Rh–BPPM et Rh–DIOP (Fig. V-3) dans une matrice sol-gel silicique poreuse et leur utilisation dans l'hydrogénation énantiosélective de l'acide itaconique dans l'eau (Tableau V-3) [29]. Les excès énantiomériques sont en général inférieurs à 55%.

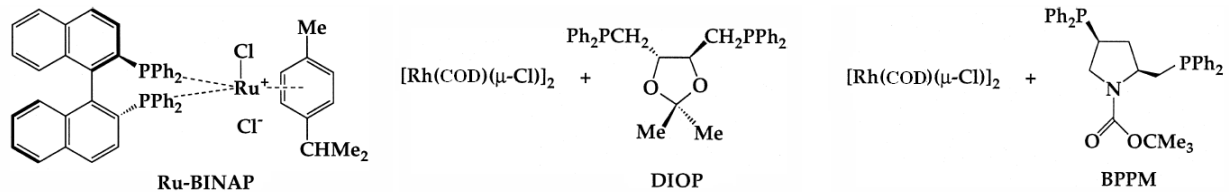


Figure V-3 : Structures moléculaires des trois complexes chiraux Ru–BINAP, Rh–DIOP et Rh–BPPM [29].

Tableau V-3 : Conditions de la réaction d'hydrogénation de l'acide itaconique et performances des trois complexes chiraux Ru–BINAP, Rh–DIOP et Rh–BPPM supportés [29].

		S/M	Conditions	ee (%)	Recyclage	
					Rendement (%)	ee (%)
Ru-BINAP	**(-)**	30	80°C, 10 bar, 24 h	52 (R)	100→98→95→90	52→50→46→41
	(+)		70°C, 10 bar, 24 h	54 (S)	66→50→42→33	54→49→42→41
Rh-BPPM		50	75°C, 13 bar, 16 h	67(S)	-	-
Rh-DIOP				34	100→55→39	34→32→25
Rh-DIOP non supporté				41	-	-

D'après cette étude, il est possible d'hétérogénéiser les complexes métalliques chiraux sans avoir forcément recours à des liaisons covalentes. En outre, en suivant la méthodologie sol-gel, les solvants organiques couramment utilisés dans le cas de la préparation des catalyseurs homogènes ont été remplacés par de l'eau.

V.1.1.3 Échange ionique

Un complexe cationique métallique (chiral) peut donner lieu à un échange de cations sur une matrice acide aboutissant à son immobilisation par le biais d'interactions électrostatiques (Fig. V-4). Hölderich *et coll*. ont été les premiers à utiliser cette approche pour ancrer un complexe de Rh-diphosphine chiral ({(**S,S**)-MeDuPhos}Rh(COD)] ; 0,15 mmol / g de support) sur une silice **Al-MCM-41** (Si/Al = 40) [30].

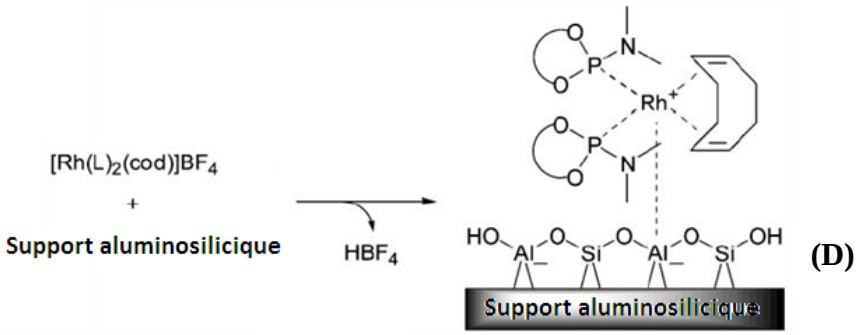
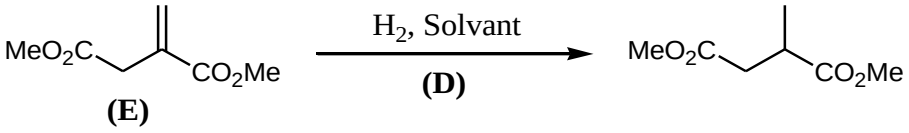


Figure V-4 : Immobilisation du complexe [{(R,R)-MeDuPhos}Rh^{I}(COD)]BF_4 sur une silice alumine.

Le même catalyseur, avec l'autre configuration, [{(**R,R**)-MeDuPhos}Rh(COD)]Al-MCM-41, a été préparé avec succès, par Hutchings *et coll*. [27]. L'échange des ions H^+ de la silice alumine a été réalisé simplement en mettant en contact la solution du complexe de Rh avec **(H^+)Al-MCM-41** (Si/Al = 10) pendant 1 h. Les mêmes auteurs ont également étudié l'immobilisation directe de ce complexe sur **(H^+)Al-SBA-15** (Si/Al = 8) [27]. La première utilisation de [{(**R,R**)-MeDuPhos}Rh(COD)]Al-SBA-15 comme catalyseur, lors de l'hydrogénation de l'itaconate de diméthyle (Éq. 1) et du 2-acétomidoacrylate de méthyle, a

donné une conversion complète et un excès énantiomérique comparables à ceux obtenus en version non supportée.



(E) (Éq.1)

Une autre silice alumine mésoporeuse, AlTUD-1 (S_{BET} = 600 m^2/g, V_P = 1,1 cm^3/g, Si/Al ~ 4) a été utilisée avec succès pour l'ancrage non covalent du complexe [{(**R,R**)-MeDuPhos} $Rh^I(COD)]BF_4$ (1% en masse de Rh) [31,32].

Ces différents catalyseurs hétérogènes ayant été testés dans le cadre de la même réaction (hydrogénation de l'itaconate de diméthyle (**E**), Éq. 1), les conditions des tests et les résultats sont comparés dans le tableau V-4. Dans l'ensemble, les excès énantiomériques sont supérieurs à 90%.

Tableau V-4 : Conditions de la réaction d'hydrogénation de l'itaconate de diméthyle et performances des catalyseurs préparés selon les références [27,30] et [31].

Réf.	Configuration des catalyseurs	Substrat/Métal (mol/mol)	T (°C)	P (H_2) (bar)	Temps (h)	Solvant	Conversion (%)	ee (%)
[27]	R,R-HAlSBA15	250 5000	20	5,5	1	MeOH	> 99	> 99 96
[30]	S,S AlMCM41	1000	T_{amb}	3	24	MeOH	100	92 (R)
[31]	R,R AlTUD	1250 200	T_{amb}	5	0,5	MeOH 2-PrOH	100	98 (S) 96 (S)

Par interactions électrostatiques, les complexes chiraux de Rh sont facilement immobilisés sur les supports inorganiques chargés négativement. Les catalyseurs peuvent être récupérés et réutilisés de manière efficace. Ces nouveaux catalyseurs, ancrés d'une façon non covalente sur des aluminosilicates, ont montré un comportement pratiquement identique à leurs homologues en solution. Aucun lessivage du métal n'a été observé dans le cas de Al-MCM-41 (réalisation d'un test d'hydrogénation avec le filtrat et analyse de ce dernier par ICP-AES). En revanche, il a été montré que l'entité déposée sur Al-SBA-15 n'est pas stable ; des quantités significatives de Rh sont présentes dans le filtrat. Une telle différence entre Al-MCM-41 et Al-SBA-15 serait être liée, d'après les auteurs, au fait que Al est moins accessible en raison de la plus grande épaisseur des murs dans le cas de Al-SBA-15.

V.1.1.4 Ancrage covalent

L'ancrage covalent via un groupement organique fonctionnalisé (« linker »), s'il est bien mené, permet notamment d'éviter la dimérisation ou la polymérisation des complexes et de

réaliser ainsi l'isolement des sites actifs, ce qui constitue un avantage certain pour les réactions catalytiques.

- Le « linker » (par exemple un halogénure de trialkoxysilane) peut être fixé au préalable en réagissant avec les groupements silanol de la surface externe et/ou interne des grains du support. Par réaction avec une fonction adaptée du complexe (soit au niveau des ligands, soit au niveau du métal), il permet ensuite d'ancrer ce dernier au support [14,33,34].
- Alternativement, un assemblage linker-ligand ou complexe pré-synthétisé peut être utilisé pour simplifier le processus d'immobilisation. Les opérations de greffage sont souvent réalisées dans le toluène ou le chloroforme anhydre à reflux. Dans cette perspective, les supports sont en général déshydratés sous un vide poussé ou par déshydratation azéotropique avec du toluène.

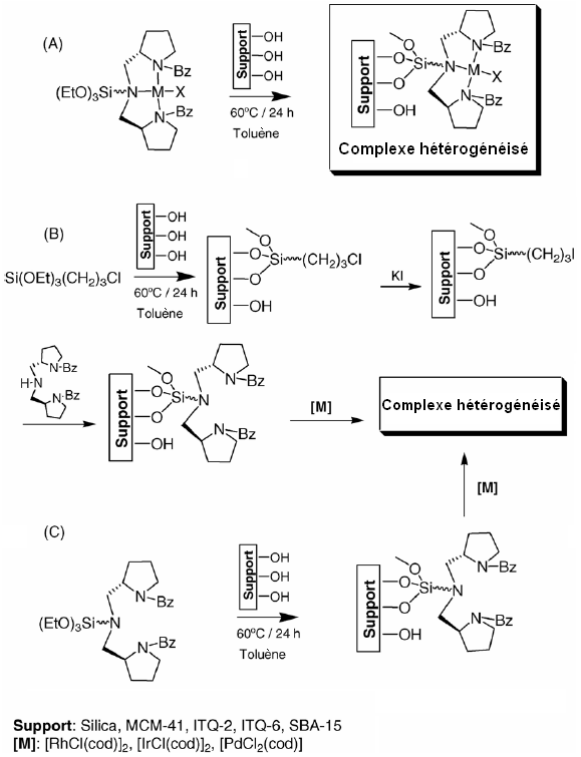


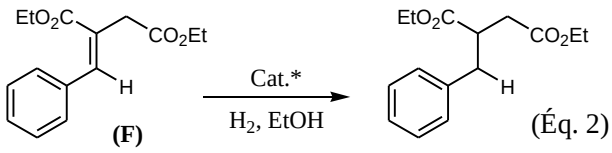
Figure V-5 : Hétérogénéisation par liaison covalente [35].

En 2005, Iglesias *et coll*. ont comparé les activités de complexes de Pd(II), Rh(I) et Ir(I) dotés de ligands triaza chiraux (Fig. V-5) et ancrés sur silice MCM-41 (~1-2 % en masse de métal) [35]. La réaction étudiée est l'hydrogénation d'alcènes, parmi lesquels le succinate de diéthyl-2-naphthylidène. Elle a été menée dans l'éthanol à 40°C sous 4 bar de H_2. Le tableau V-5 regroupe les performances des catalyseurs dans le cas du succinate de diéthyl-2-benzylidène (**F**) (Éq. 2).

Tableau V-5 : Hydrogénation du succinate de diéthyl-2-benzylidène [35].

Catalyseur	TOF
Pd-(MCM-41)	7561
Rh-(MCM-41)	24244
Ir-(MCM-41)	15498

Conditions: EtOH, 40°C, S/M = 10000 , 4 bar H_2



(Éq. 2)

En marge de ces tests, les auteurs ont rappelé que les complexes équivalents utilisés en solution ne peuvent l'être qu'une seule fois à cause de leur détérioration complète par formation de dépôts de Pd(0). Les complexes supportés ont été réutilisés tout en conservant leur activité catalytique. Des analyses d'absorption atomique n'ont pas permis la détection de traces de métal dans les phases liquides après les premier, deuxième et troisième tests. L'analyse des solides le confirme, puisque le catalyseur récupéré après le premier test présente un taux de lessivage non significatif en rhodium (perte inférieure à 2%).

En 2008, la même équipe a rapporté la synthèse d'autres complexes chiraux impliquant Au^{I}, Au^{III} et Pd^{II} sur silice MCM-41 (0,1-0,30 mmol de métal / g de support) ; cette fois-ci les ligands sont des bases de Schiff dérivées de la 1,1-binaphthyl-2,2'-diamine (Fig. V-6) [36].

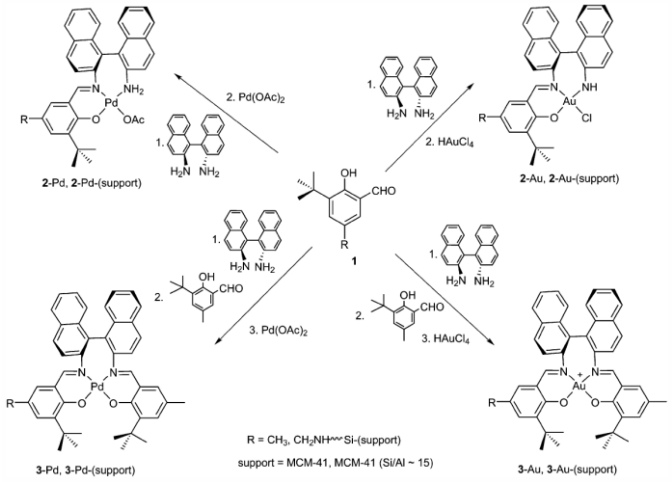
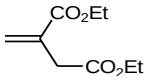
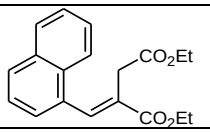


Figure V-6 : Synthèse des ligands et des complexes [36].

Les auteurs indiquent que les catalyseurs supportés sont actifs dans le cadre de l'hydrogénation et des réactions de couplage C-C (Suzuki, Sonogashira et Heck). Ils seraient stables dans les conditions réactionnelles employées et ont pu être recyclés trois fois sans perte d'activité. Les complexes de Au^{III} et Pd^{II}-base de Schiff sont des précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation très actifs ; leur activité est accrue quand ils sont supportés sur MCM-41 (Tableau V-6) ; 1,2-10,6 % Pd et 0,3-4,7 % Au). En revanche, les systèmes sur support ou en solution se sont avérés peu énantiosélectifs.

Tableau V-6 : Performances des catalyseurs Pd^{II} and Au^{III} lors de l'hydrogénation de l'itaconate de diéthyle, du succinate de diéthyl-2-benzylidène et du succinate de diéthyl-2-naphthylidène[a] [36].

Catalyseur			F			
	TOF (h^{-1})	**ee (%)**	**TOF (h^{-1})**	**ee (%)**	**TOF (h^{-1})**	**ee (%)**
2-Pd	3368	6 (S)	2316	12 (S)	30	15 (S)
2-Pd-(MCM-41)	4340	4 (S)	2560	2 (S)	70	16 (S)
	5148 [b]	4 (S)				
2-Au	4920	< 5 (S)	2040	15 (S)	55	18 (S)
2-Au-(MCM-41)	5148	3 (S)	2460	13 (S)	88	18 (S)
	5880 [b]	5 (S)				
3-Pd	3204	5 (R)	1152	14 (R)	61	12 (R)
3-Pd-(MCM-41)	3408	3 (R)	1960	14 (R)	76	12 (R)
	4272 [b]	10 (R)				
3-Au	3396	< 5 (R)	1410	10 (R)	119	16 (R)
3-Au-(MCM-41)	5916	< 5 (R)	2880	13 (R)	160	15 (R)
	632 [b]	9 (R)				

[a] Conditions : EtOH, 4 bar, 40°C, S/M = 1000. [b] Le support utilisé est Al-MCM-41 (Si/Al = 15).

Le ligand chiral, 1,2-diphényléthylènediamine [(R,R)-DPEN], ayant été exploité avec succès dans le cadre de l'hydrogénation asymétrique de cétones prochirales en solution [37 - 41], des complexes organométalliques de Ru [17] et Ir [42] solubles ont été préparés par réaction de Ru / $IrCl[Ph_2P(CH_2)_2Si(OEt)_3]_3$ avec (R,R)-DPEN.

Ces complexes ont ensuite été ancrés par greffage sur des silices SBA-15 préformées avec une teneur de 0,6-0,7% de Ru et 0,55% de Ir (Fig. V-7).

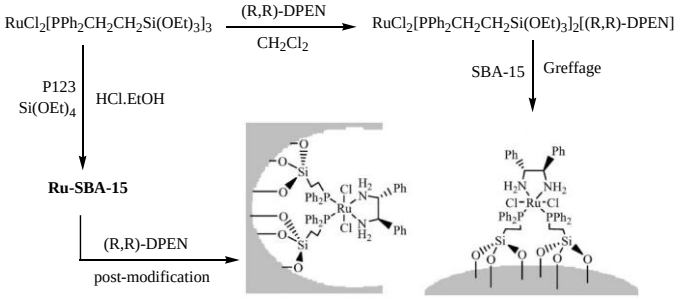
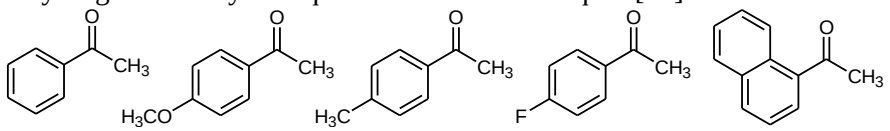


Figure V-7 : Synthèse du catalyseur chiral Ru-SBA-15/(R,R)-DPEN [17].

Alternativement, les auteurs de ce travail ont tenté de synthétiser les mêmes matériaux par coordination de (R,R)-DPEN sur Ru/Ir-SBA-15 (coordination post-synthèse), lui-même obtenu par hydrolyse et co-condensation du TEOS et du complexe précurseur présentant des terminaisons silylées (Fig. V-7, matériau à gauche). Lors de l'hydrogénation de diverses cétones aromatiques sous 40 bar de H_2, ces catalyseurs ont présenté des activités (conversions des cétones allant jusqu'à 99% et 95% avec Ru et Ir, respectivement) et des excès énantiomériques (de plus de 98%) plus élevés qu'en partant de leurs homologues utilisés en solution (Tableau V-7). Selon Li *et coll.*, les pores réguliers et ajustables du support auraient

un rôle bénéfique dans le contrôle du micro-environnement des sites actifs avec des répercussions positives sur la sélectivité. Par ailleurs, les catalyseurs Ru et Ir-SBA-15/(R,R)-DPEN ont été facilement récupérés et réutilisés huit et sept fois, respectivement, avec maintien d'un excès énantiomérique élevé.

Tableau V-7 : Hydrogénation asymétrique de cétones aromatiques [42].



G **H** **I** **J** **K**

Catalyseurs[a]	Substrat	n⁰ du test	Conv. (%)[b]	ee (%)[b]
Complexe « $IrCl[PPH_2(CH_2)_2Si(OEt)_3]_2$[(R,R)-DPEN] »	**G**	1	99	35
Matériau obtenu par post-synthèse	**G**	1	99	> 99
	H	1	> 99	99
	I	1	> 99	> 99
	J	1	95	> 99
	K	1	> 99	> 99
	H	1	90	> 99[c]
		7	99	92[d]
Matériau obtenu par greffage	**G**	1	92	64

[a] Conditions : 1,60 µmol de catalyseur, 5 mL *i*-PrOH, 0,4 mmol cétone, 40 bar, 50°C, temps 16-24 h, S/M = 250. [b] Valeurs déterminées par CPG chirale. La configuration absolue du produit est R. [c] Substrat/Catalyseur = 500. [d] Le catalyseur recyclé est utilisé.

D'autres complexes chiraux hétérogènes du rhodium portant des phosphines bidentes, Rh-DIOP, ont été préparés par immobilisation covalente sur des silices SBA-15 et SBA-3 [43,44].

Les composés BINAP et BINOL font partie des ligands chiraux les plus efficaces dans de nombreuses applications en catalyse asymétrique. Des complexes impliquant ces derniers ont donc naturellement été testés sur support. Des résultats intéressants ont ainsi été obtenus avec des complexes du ruthénium chiraux dérivés du BINAP ancrés dans les canaux en 3D de nanosphères de silice mésoporeuse (MSN-48). L'association avec le support a été réalisée, dans ce cas, par le biais d'un autre ligand, une diamine porteuse d'un bras avec un groupement éthoxysilane terminal [45].

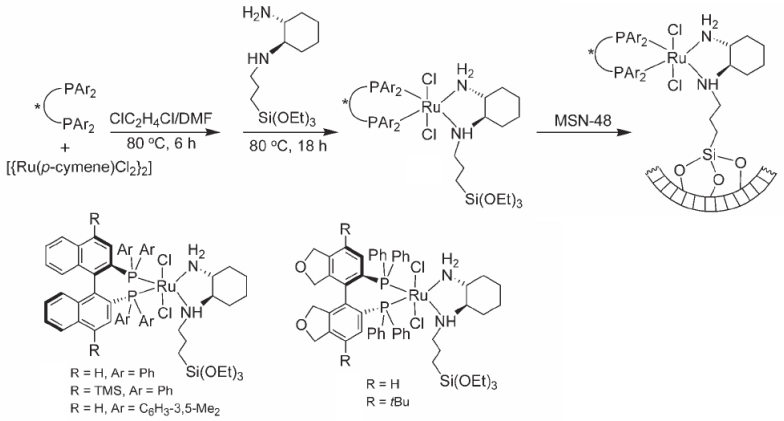
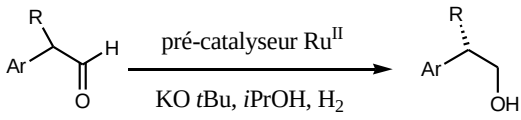


Figure V-8 : Synthèse des complexes silylés et immobilisation covalente sur MSN-48 [45].

Différents complexes chiraux variant par la substitution du groupement binaphtyle ou le remplacement de deux cycles aromatiques sur quatre (Fig. V-8) et avec des groupements éthoxysilane pendants, ont été préparés. Les entités obtenues ont alors été greffées sur support. Les complexes de ruthénium immobilisés (5-7% en masse de Ru) se sont montrés très actifs dans le cadre de l'hydrogénation asymétrique de cétones aromatiques dans l'iso-propanol sous 48 bar de H_2 pendant 24 h (S/M = 500). Ces complexes engendrent des taux d'énantiosélectivité plus faibles que leurs homologues en solution. L'excès énantiomérique le plus élevé (82%) a été obtenu lors de l'hydrogénation de la 2-acétonaphtone en présence du complexe obtenu avec R = TMS et Ar = Ph (Fig. V-8).

Les complexes préparés par la substitution du groupement binaphtyle ont également été testés avec succès dans le cadre de l'hydrogénation asymétrique d'aldéhydes aromatiques racémiques α-ramifiés (Éq.2).



(Éq.3)

avec Ar = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 2-Naphtyl

Pour la plupart des substrats examinés, les taux d'énantiosélectivité obtenus sont plus importants que précédemment. Par exemple, le catalyseur le plus efficace, dans le cas de l'hydrogénation du 3-méthyl-2-phénylbutanal, conduit à un ee de 97%.

Le complexe d'iridium, correspondant au ligand chiral à base de phosphore de la figure V-9, a été immobilisé sur SBA-15, MCM-41 et MCM-48. Les trois catalyseurs immobilisés, IrPSSBA-15, IrPSMCM-41 et IrPSMCM-48, se sont révélé efficaces (Conversion : 99, 85 et 82% ; ee : 94 %) dans le cadre de l'hydrogénation énantiosélective de l'acide itaconique [46].

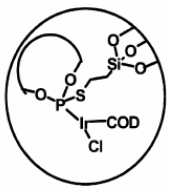


Figure V-9 : Ancrage covalent des ligands dérivés du BINOL sur des silices mésoporeuses [46].

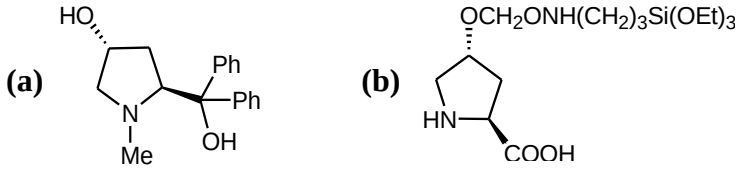


Figure V-10 : Dérivés de la proline ancrés sur silices mésoporeuses. a) (S)-(-)-α,α-diphényl-2-pyrrolidineméthanol [47,48] et b) (S)-N-(3-(triéthoxysilyl)propyl)pyrrolidine-2-carboxamide [49,50].

Parmi les exemples d'amino-alcools ancrés sur support MCM-41 et SBA-15, il faut citer également la proline et ses dérivés lesquels sont également utilisés dans le cadre des réactions d'addition asymétrique.

L'avantage de la proline est que la réaction peut être effectuée de manière stéréosélective, dans des conditions douces. Toutefois, en raison de la solubilité de la proline, les réactions sont normalement réalisées dans des solvants polaires, tels que le DMSO ou le DMF.

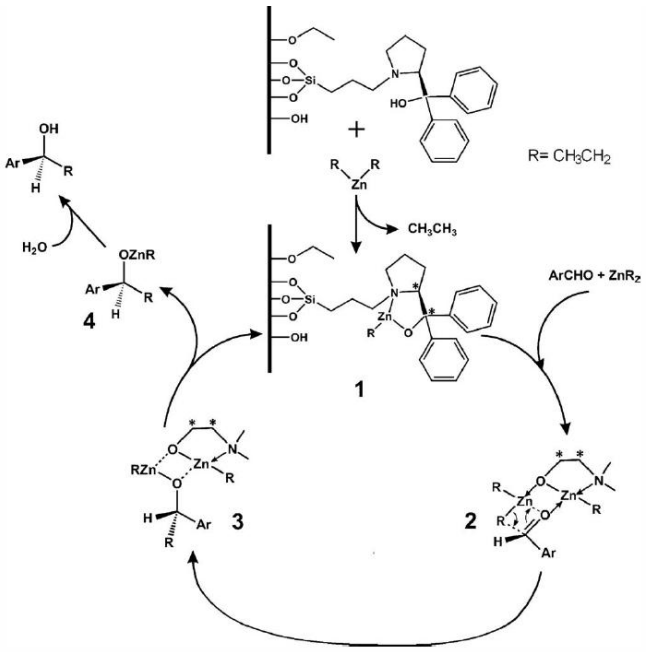


Figure V-11 : Mécanisme de la réaction d'addition du diéthylzinc au benzaldéhyde par-dessus la proline ancrée sur la surface des silices mésoporeuses [48].

Les synthèses des complexes sur support peuvent impliquer la maîtrise, en version hétérogène, d'un certain nombre de réactions de la chimie organique. A titre d'exemple, considérons l'immobilisation du complexe chiral Ru-BsDPEN, (1R,2R)-*N*-*p*-benzène-sulfonyl-1,2-diphényléthylènediamine, sur une silice mésoporeuse MCM-41 [51]. Des groupements benzène terminaux (-C_6H_5) ont d'abord été incorporés sur la silice par co-condensation du triéthoxysilylbenzène (TESB) et du TEOS en utilisant le bromure de cétylpyridinium (CPBr) comme agent structurant. A la suite de quoi, les substituants phényle ont été sulfonés avant de les mettre en réaction avec la (1R,2R)-1,2-diphényléthylène-diamine ((*R*,*R*)-DPEN). Finalement, le complexe immobilisé a été obtenu par réaction avec [$RuCl_2$(p-cymène)]$_2$.

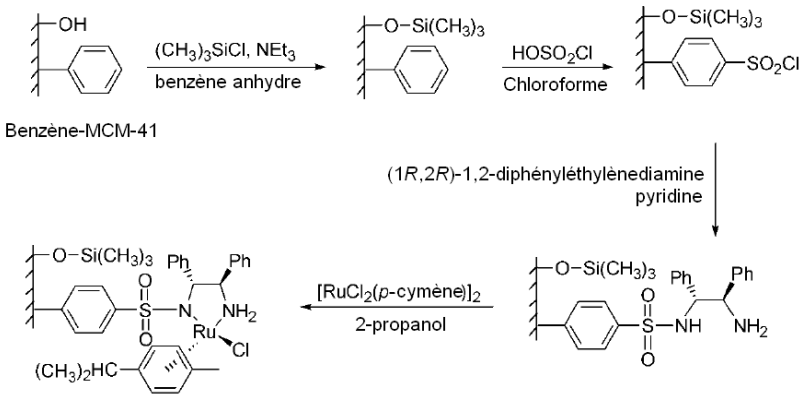


Figure V-12 : Synthèse du catalyseur Ru-BsDPEN immobilisé [51].

Le matériau ainsi préparé (4 étapes), Ru-BsDPEN, a été testé dans le cadre de l''hydrogénation énantiosélective de cétones (S/M = 20), dans le propane-2-ol, montrant une activité et une énantiosélectivité modérées à température ambiante.

D'autres supports, « linkers » et ligands ont été utilisés par Parambadath *et al*., en 2009, pour immobiliser $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ et son homologue, $[RuCl_2(benzène)]_2$ [52]. La figure V-13 détaille une synthèse de silice SBA-15 fonctionnalisée par le ligand (1R,2S)-(+)-cis-1-amino-2-indanol lequel est amené à réagir avec le précurseur de Ru.

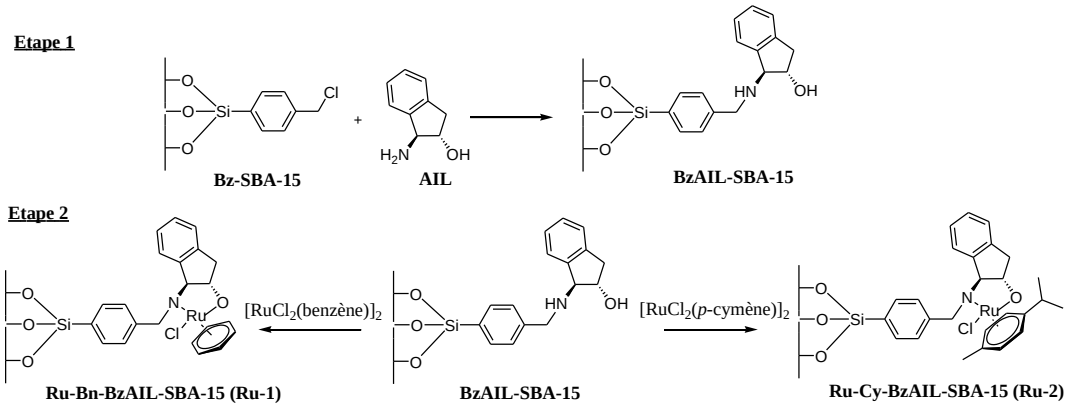


Figure V-13 : Synthèse du complexe Ru(II)-(1R,2S)-(+)-cis-1-amino-2-indanol immobilisé sur SBA-15 [52].

Les catalyseurs hétérogènes Ru-1 et Ru-2 préparés respectivement à partir de $[RuCl_2(benzène)]_2$ et $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ présentent des activités modérées dans le propane-2-ol à 60°C avec un rapport S/M = 100. Les excès énantiomériques dégagés lors de l'hydrogénation de diverses cétones prochirales (acétophénone, 4-chloroacétophénone, 4-bromoacétophénone, 4-méthylacétophénone, 4-méthoxyacétophénone, propiophénone et 2,5-diméthoxyacétophénone) sont de 62% et 77% pour Ru-1 et Ru-2 dans le cas de l'acétophénone). Dans le cas de simples cétones prochirales, les résultats ont montré que le catalyseur Ru-1 aboutit à une conversion plus élevée que celle du catalyseur Ru-2, alors que les excès énantiomériques sont plus élevés pour Ru-2 que Ru-1. D'après les auteurs, ceci

pourrait être lié à l'arrangement particulier du *p*-cymène en raison du plus fort encombrement stérique dans la sphère de coordination de Ru-2.

Dans les exemples mentionnés ci-dessus, les réactions d'hydrogénation asymétrique des cétones ont été réalisées dans le propane-2-ol. D'autres ont été effectuées dans l'eau. Les réactions en question ont été réalisées à partir d'un complexe hydrosoluble formé de $Rh^{III}Cp^*$ et de mononitrobenzènesulfonamide comme ligand bidente [53].

En s'inspirant des travaux en solution, le ligand monosulfonamide modifié a été introduit sur un support mésoporeux type SBA-15. Deux approches différant par l'espacement de la diamine par rapport à la surface ont été envisagées. Les ligands chiraux ainsi fixés (Fig. V-14) ont été mis en contact avec $Rh^{III}Cp^*$ et les matériaux résultants testés comme catalyseurs d'hydrogénation de l'acétophénone.

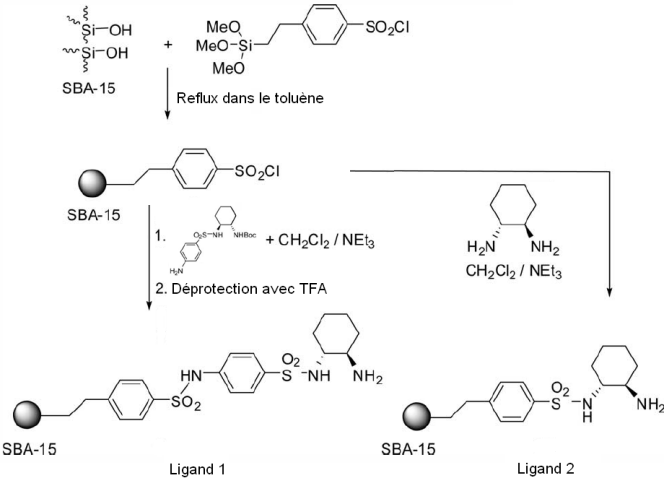


Figure V-14 : Hétérogénéisation de ligands diamine chiraux sur la silice SBA-15 [53].

Avec le ligand le plus éloigné de la surface (Ligand 1), l'alcool chiral a été obtenu avec un rendement de 45% et un ee de 42%. Au contraire, dans le cas du ligand, plus proche de la surface de la silice SBA-15, l'alcool chiral a été produit avec un rendement de 70% et un ee de 52% après 24 h de réaction. Les auteurs suggèrent que le cycle aromatique espaceur dans le cas du ligand 1 gêne stériquement la coordination ligand-métal-Cp* dans les pores de la silice mésoporeuse causant de faibles rendement et énantiosélectivité.

Les alcaloïdes « cinchona » et leurs dérivés synthétiques ont été largement exploités en tant qu'inducteurs chiraux agissant par adsorption sur les surfaces métalliques (cf. paragraphe suivant). Cela a amené un certain nombre de groupes à vouloir les associer aux supports par un lien covalent.

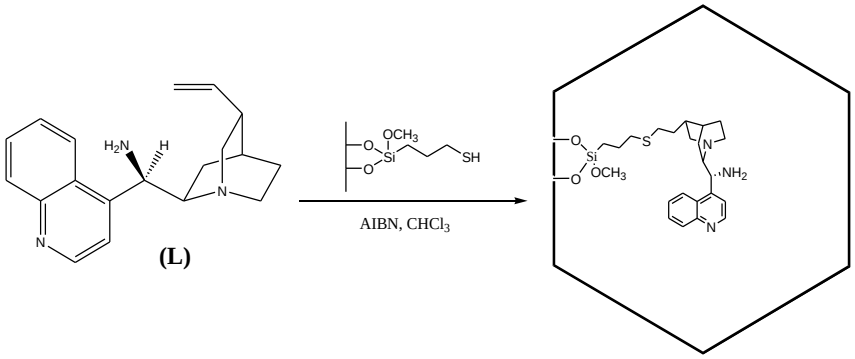


Figure V-15 : Ancrage de la 9-amino-épicinchonine (**L**) à l'intérieur des pores d'une silice SBA-15 [54].

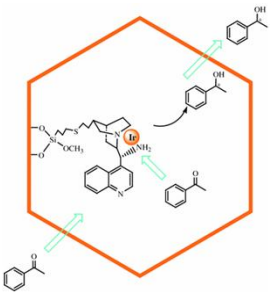
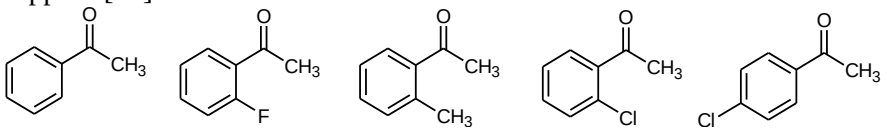


Figure V-16 : Site actif pour l'hydrogénation de l'acétophénone [54].

En guise d'exemple, citons le cas d'un catalyseur hétérogène, formé d'un complexe d'Ir(I) synthétisé par immobilisation du ligand 9-amino-épicinchonine (**L**) à la surface d'une silice SBA-15 fonctionnalisée par le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane puis utilisé lors de l'hydrogénation asymétrique de cétones aromatiques (**G, M, N, O, P**). Il a pu être établi (Tableau V-8) que, quel que soit le substrat, les excès énantiomériques du catalyseur hétérogène résultant sont plus élevés que ceux du catalyseur homogène correspondant (valeurs comprises entre 40 et 80% maximum). D'après les auteurs, l'augmentation des valeurs d'ee peut être principalement attribuée à des effets de confinement dû à l'organisation des pores du support.

Tableau V-8 : Hydrogénation asymétrique des cétones aromatiques en présence de $[Ir(COD)Cl]_2$/support[a] [54].



G **M** **N** **O** **P**

Substrats	Conv. (%)[b]	ee (%)[d]
G	94,0	66,0
	97,6[c]	60,1
M	64,1	59,2
	> 99[c]	54,5
N	32,8	78,3
	99,3[c]	74,7
O	80,0	64,6
	98,3[c]	63,9
P	74,8	47,6
	97,8[c]	45,3

[a] Conditions : i-PrOH, 25°C, 2 jours, S/M = 20. [b] Déterminée par GC avec une colonne chirale. [c] réaction réalisée en présence du catalyseur homogène. [d] Déterminé par GC avec une colonne chirale BETA-DEX 325 ; la configuration absolue est S.

La récupération et la réutilisation du système catalytique ont été évaluées dans le cadre de l'hydrogénation de l'acétophénone (**G**). Après 3 cycles, il a été montré que le catalyseur aboutit quasiment aux mêmes taux de conversion et ee qu'après le premier test. Ces deux valeurs ont nettement diminué après le quatrième essai (Tableau V-9, Test 4). Selon les auteurs, le catalyseur résultant de ce test est caractérisé par une surface de 193 m^2/g et un diamètre de pores (D_p) de 4,4 nm. Ces valeurs étant plus petites que celle du catalyseur frais (S_{BET} = 227 m^2/g, D_p = 5,0 nm), Shen *et al*. (2010) ont pensé que les sites catalytiques actifs ont été recouverts au fur et à mesure par le réactif, le produit adsorbé, ou des impuretés lors de la réaction. Ils l'ont démontré en lavant abondamment ce matériau avec différents solvants avant de le réutiliser dans le cadre d'un 5ème test. Il a pu être alors établi que l'activité et la sélectivité observées après ce type de traitement redevenaient à nouveaux comparables aux valeurs initiales.

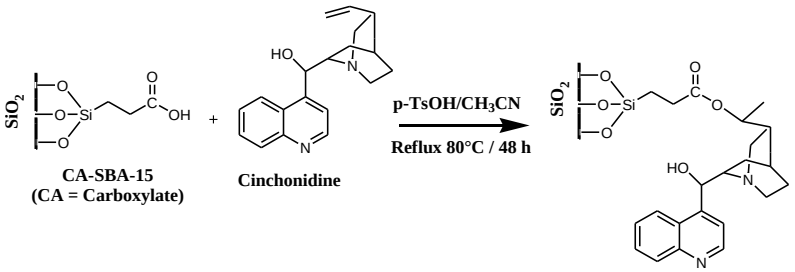
Après chaque cycle, le lessivage d'Iridium a été évalué. Ce pourcentage d'iridium « parti » en solution ne dépasse pas à 0,1%.

Tableau V-9 : Recyclage du catalyseur hétérogène en hydrogénation asymétrique de **G** [54].

Test	Conv. (%)	ee (%)	« Lessivage » du métal (%)
1	94,0	66,0	$5,9 \times 10^{-2}$
2	97,8	67,0	$1,4 \times 10^{-2}$
3	98,1	65,0	$7,4 \times 10^{-2}$
4	53,3	58,4	$6,3 \times 10^{-2}$

L'ancrage de l'alcaloïde précédent a été atteint en faisant réagir la double liaison exocyclique avec un groupement fonctionnel (un thiol) préalablement introduit sur support; d'autres exemples récents avec la (-)-cinchonidine (via un « linker » acide carboxylique) et la quinine (via un « linker » thiol) sont basés sur le même principe (Fig. V-17).

(a)



(b)

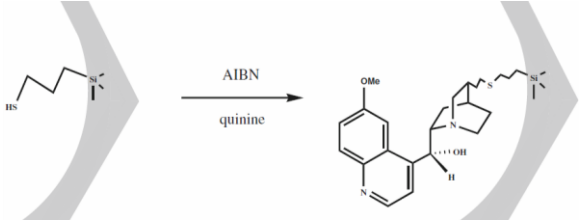


Figure V-17 : Ancrage de : (a) la cinchonidine via une liaison ester et (b) la quinine via pont soufre sur silice SBA-15 [55,56].

Ces solides ont été testés dans le cadre de l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle [55] et de l'addition du malononitrile aux chalcones [56]. L'excès énantiomérique le plus élevé (71%), dans le cas de l'hydrogénation énantiosélective du pyruvate d'éthyle, a été obtenu lorsque la réaction est réalisée à température ambiante et sous 2 bar pendant 4 h, en présence du catalyseur (a) préparé avec un taux de fonction de 15% (en Si) de fonction -COOH et 3% en masse de Pt. Il a été montré que l'efficacité de ce dernier est meilleure (100% de conversion) après avoir enchaîné quatre tests successifs. En parallèle, l'ee a légèrement diminué (de 71 à 64%) d'un test à l'autre sans doute, d'après les auteurs, en raison du changement d'interaction entre le métal et l'inducteur chiral dans l'environnement confiné.

Cette première partie du chapitre V a été consacrée aux méthodes les plus développées pour induire de l'énantiosélectivité par le biais de la catalyse hétérogène dans le cas de réactions d'hydrogénation. L'utilisation d'amino-alcools chiraux comme auxiliaires chiraux greffés n'a pas été encore évoquée bien que des travaux anciens sur ce sujet soient décrits dans la littérature. En effet, dès 1998, Laspéras *et al*. ont étudié l'immobilisation de la (-)-(1R,2S)- ou (+)-(1S,2R)-éphédrine à la surface de silices mésoporeuses (MTS ou Al-MTS) et l'utilisation des matériaux résultants dans la réaction énantiosélective d'addition du diéthylzinc au benzaldéhyde [57-59]. L'éphédrine est ancrée de façon covalente par réaction avec un dérivé chloré ou iodé préalablement introduit via le greffage du 3-chloro-ou 3-iodopropyltriméthoxysilane (Fig. V-18).

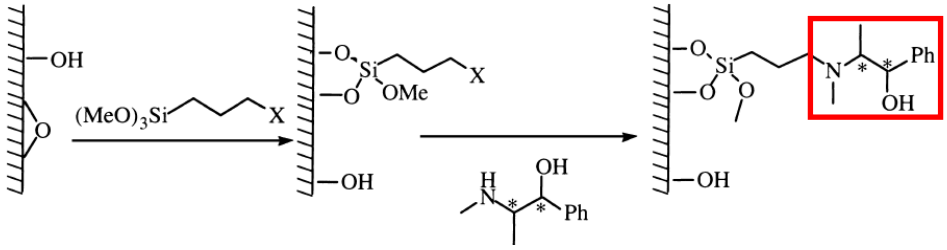


Figure V-18: Ancrage de l'éphédrine à la surface de matériaux MTS [58].

Depuis d'autres amino-alcools chiraux ont été utilisés et notamment certains formés directement sur le support via l'ouverture d'un époxyde chiral préalablement greffé (Fig. V-19). Le solide poreux obtenu a été utilisé en tant que phase stationnaire chirale pour la séparation chromatographique.

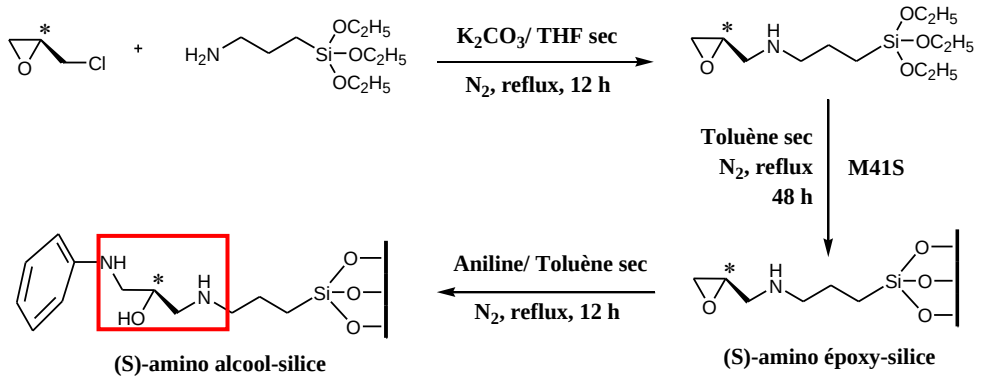


Figure V-19 : Synthèse du matériau (*S*)-1-anilino-3-propyl-2-propanol – M41S [60].

V.1.2 Particules métalliques avec « environnement » chiral

Le comportement intrinsèque des nanoparticules métalliques (NPs) en catalyse fait l'objet de nombreuses études. Beaucoup d'entre elles se sont avérées être des catalyseurs efficaces et sélectifs dans des réactions habituellement considérées comme étant catalysées par des complexes moléculaires, telles que l'hydrogénation des oléfines ou le couplage C-C [61]. Parfois, certaines sont formées *in situ* et il est difficile de distinguer sans ambiguïté la catalyse colloïdale de celle faisant intervenir des entités moléculaires classiques. Dans d'autres cas, les nanoparticules sont, sans ambiguïté, bien plus efficaces que les complexes. C'est le cas notamment des réactions d'hydrogénation totale de composés aromatiques [62].

Les nanoparticules métalliques peuvent être intrinsèquement chirales. Dans ce cas (**A**), l'activité optique provient du cluster d'atomes lui-même (Fig. V-20). Dans d'autres cas de figure, l'activité optique des nanoparticules métalliques formées d'un cluster achiral est induite par un environnement organique chiral (B). Il existe également un cas intermédiaire (C) dans lequel le cluster est achiral mais où la relaxation des atomes de surface impliquée dans l'adsorption d'un ligand chiral crée une empreinte chirale.

A : Structure intrinsèquement chirale

B : Structure achirale dans un environnement chiral

C : Empreinte chirale

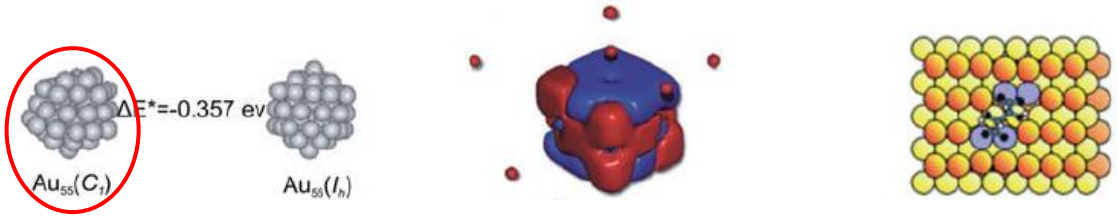


Figure V-20 : Origines de l'activité optique des particules métalliques [63].

Malgré les progrès indéniables dans le développement de l'activité optique des particules métalliques, seuls quelques systèmes de NPs ont montré leur efficacité en catalyse

asymétrique jusqu'à aujourd'hui. Nous nous intéresserons ici aussi bien à des systèmes en solution que supportés.

Le premier exemple d'hydrogénation asymétrique de cycles aromatiques prochiraux a été rapporté par Lemaire *et coll*. en 1994. Ces derniers ont décrit des réactions impliquant l'éther de triméthylsilyle *ortho*-crésol ainsi que le 2-méthylanisole en présence de NPs de rhodium stabilisées par une amine chirale, la (R)-dioctylcyclohexyl-1-éthylamine, avec des excès énantiomériques de 3 à 6% (Fig. V-21).

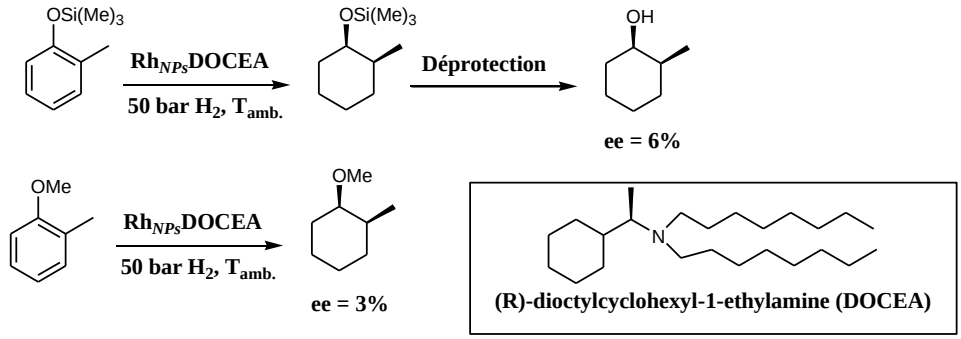


Figure V-21 : Réduction énantiosélective de l'éther de triméthylsilyle o-crésol et du 2-méthylanisole (Conditions : 10 mL CH_2Cl_2/ 4 mL H_2O, 50 bar H_2, température ambiante) [63].

En chimie organique, des particules de métaux nobles déposées sur des supports inorganiques disponibles commercialement sont très largement exploitées en catalyse d'hydrogénation pour des réactions en version achirale. Un moyen simple d'induire de l'énantiosélectivité en catalyse hétérogène consiste à ajouter dans la solution un inducteur. Les plus utilisés sont des alcaloïdes chiraux naturels tels que la cinchonidine, la cinchonine ou des analogues synthétiques.

L'association de nanoparticules de Pt et de Pd supportées sur alumine ou silice avec ces molécules a donné des résultats intéressants dans le cadre de l'hydrogénation des dérivés du pyruvate [64-70] ou d'autres substrats prochiraux [68,71,72].

L'hydrogénation énantiosélective du pyruvate d'éthyle a été testée, par Böttcher *et al*., en présence d'un catalyseur, Pt/silice mésoporeuse (5% en masse de Pt), modifié par la cinchonidine. L'effet de l'arrangement des pores et de l'acidité de la surface sur l'énantiosélectivité ont été étudiés en utilisant différents supports (SBA-15, SBA-16 et KIT-6) et par insertion de l'aluminium dans la silice SBA-15 par post-synthèse (Al-SBA-15 avec Si/Al = 10, 20 et 40) [73]. Le catalyseur a été préparé par imprégnation humide de la silice mésoporeuse par du nitrate de platine, réduit par la suite sous un flux de dihydrogène à 550 °C. Les réactions d'hydrogénation ont été réalisées sous une pression initiale d'hydrogène de 60 bar à 15°C. Au préalable, les différents réactifs (pyruvate d'éthyle, cinchonidine,

catalyseur, acide acétique) ont été mélangés sous flux d'azote pour permettre à la cinchonidine de s'adsorber sur la surface du matériau afin d'induire de l'énantiosélectivité lors de la réaction d'hydrogénation. D'après les auteurs, les résultats obtenus indiquent un effet de la géométrie et de l'arrangement des pores des différents supports sur les performances catalytiques (Tableau V-9).

Tableau V-10 : Hydrogénation asymétrique du pyruvate d'éthyle en présence de Pt/silice mésoporeuse modifiée par la cinchonidine [73].

Catalyseur	Si/Al	Acidité totale ($\mu mol_{NH3}/g$)	% en masse de Pt	Dispersion (%)	d_{Pt} (nm)	ee (%)
Pt/SBA-15	∞	0	4,2	21	2,2	90,5
Pt/KIT-6[a]	∞	0	4,9	19	2,4	91,5
Pt/SBA-16	∞	0	4,6	22	2,0	92,9
Pt/Al-SBA-15(40)	35,9	254	4,6	24	1,9	90,8
Pt/Al-SBA-15(20)	20,1	378	4,1	29	1,6	93,4
Pt/Al-SBA-15(10)	9,6	451	4,1	24	1,9	94,0

[a] Korean Institut of Technology, silice mésoporeuse à structure tridimensionnelle cubique.

Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en aluminium se traduit par une légère amélioration de l'excès énantiomérique (de 90% à 94%) que les auteurs ont corrélée à l'acidité totale de surface des supports (mesures par désorption en température programmée (TPD) de NH_3). Des données récemment publiées [74] ont révélé que les propriétés acides du support jouent un rôle clé dans l'ajustement de l'énantiosélectivité dans le cas de l'hydrogénation de cétones en présence de solides $Pt/Al_2O_3–SiO_2$ et $Pt/Al_2O_3–Cs_2O$ modifiés par la cinchonidine.

Dans les cas précédents, les nanoparticules étaient formées sur support. Bönneman, en 1996, a préparé des suspensions de particules métalliques préformées et stabilisées par l'inducteur chiral lui-même [75]. Il a étudié l'activité catalytique de ces dernières en solution et après dépôt sur support (charbon ou silice) [65].

La forme acide de la dihydrocinchonidine (DHCd) joue le rôle d'agent stabilisant électrostérique de nanoparticules de Pt de 1 à 10 nm de diamètre (Fig. V-22). Les tests d'hydrogénation du pyruvate d'éthyle en (R)-lactate d'éthyle catalysées par les NPs ont été réalisés 19°C sous 90 bar de H_2.

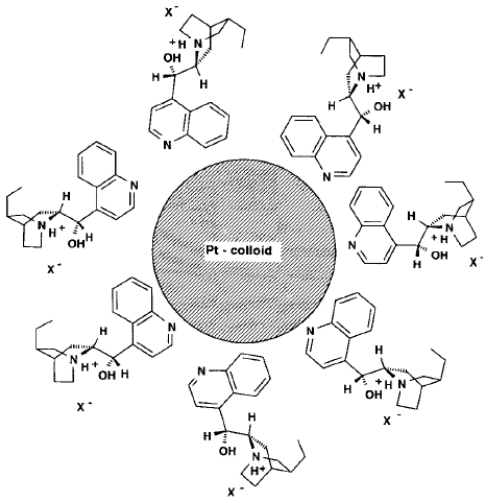


Figure V-22 : Colloïdes de Pt stabilisés par la cinchonine (X = AcO, Cl) [65]. ⇒

Dans ces conditions, des ee de 75 à 80% ont été atteints (Tableau V-11). Le platine colloïdal s'est avéré le plus actif avec un bon taux d'énantiosélection. Après dépôt, ce dernier est devenu moins actif et moins énantiosélectif.

Tableau V-11 : Vitesse de réaction, TOF et ee obtenus avec les différents catalyseurs de platine dans le cas de l'hydrogénation énantiosélective du pyruvate d'éthyle [65].

Catalyseur [a]	**R (mol/s.m^3)**	**TOF[b] (s^{-1})**	**ee (%)**
Colloïdes de Pt (quasi-homogène)	5,47	35,8	81,3
Colloïdes de Pt supportés	1,77	10,2	75,4
E4759[c]	1,14	13,2	91,4

[a] Conditions de la réaction : pyruvate d'éthyle 3 M ; 1 mg Pt, 90 bar H_2 ; 19°C, 5 mg DHCd. [b] Dispersion des colloïdes, D = 0,52 ; le TOF est donné par (moles substrat)/(moles de surface d'atomes de Pt)(secondes). [c] Il s'agit d'un catalyseur hétérogène Pt/Al_2O_3 (D = 0,24)

Plus rare, Lin *et coll*. se sont intéressés, à l'immobilisation de nanoparticules de rhodium (RhNPs) préformées sur un support silicique mésoporeux lequel a été fonctionnalisé ensuite par des inducteurs chiraux (Fig. V-23) [76].

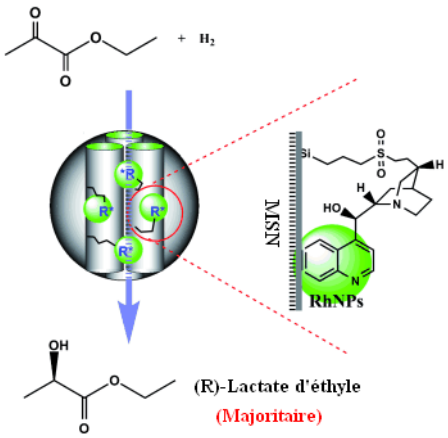


Figure V-23: Hydrogénation énantiosélective du pyruvate d'éthyle réalisée en présence de MSN/RhNPs [76].

Les particules en question ont un diamètre moyen de 2,0 nm et ont été préparées par réduction du rhodium par de l'éthanol en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP). Ces dernières ont été encapsulées (1% en masse de Rh) et uniformément réparties dans des nanoparticules de silice mésoporeuse modifiées (MSN), synthétisées par co-condensation du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) avec le tétraéthylorthosilicate (TEOS).

Après élimination de l'agent structurant (CTABr) et du PVP, le réactif chiral, (-)-cinchonidine (CD), a pu être couplé avec le groupement thiol et immobilisé ainsi autour des RhNPs. Le matériau final (MSN/RhNPs) a été testé dans le cadre de l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle sous 35 bar de H_2 dans le THF. D'après les auteurs, la cinchonidine chimiquement liée a permis d'augmenter l'activité (TOF) des RhNPs d'une façon significative. Le TOF atteint 60 min^{-1} avec un ratio molaire CD / Rh de 1,6. L'énantiosélectivité des RhNPs atteint rapidement un plateau autour de 58% pour le même ratio. Les auteurs indiquent que de tels résultats sont assez semblables à ceux obtenus avec des nanoparticules de Rh sur les mêmes supports en présence de CD adsorbée. En revanche, le matériau MSN/RhNPs comprenant

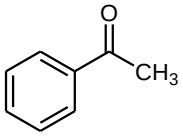
4,6% en masse de CD a seulement nécessité un ratio molaire CD/Rh d'environ 1,6 pour atteindre la même énantiosélectivité qu'un système impliquant l'adsorption de CD pour laquelle le ratio CD/Rh est d'environ 4,2. La différence entre les rapports CD/Rh optimum dans les deux cas de figure (greffage ou adsorption de CD) appuie l'idée que seule la CD adsorbée à la surface de Rh joue un rôle dans l'énantiosélectivité et non CD libre en solution. L'activité et l'énantiosélectivité du matériau MSN/RhNPs sont bien conservées, même après dix tests successifs.

V.1.3 Apports des catalyseurs méso-supportés en hydrogénation asymétrique

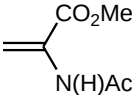
Les paragraphes V.1.1 et V.1.2 traitant respectivement des réactions catalytiques asymétriques faisant intervenir soit des complexes, soit des nanoparticules sur support ont mis en avant les nombreux travaux de recherche liés aux réactions d'hydrogénation.[52] Appliquée aux oléfines prochirales, aux cétones et aux imines, ces réactions « classiques » constituent une voie très utile pour produire des composés optiquement actifs avec d'importantes applications en synthèse organique et dans le secteur de la chimie fine. Moins d'études concernent la conversion totale de cycles aromatiques en dérivés cyclohexaniques. Ce paragraphe tente de faire le point à l'aide de quelques cas représentatifs, déjà évoqués pour certains dans V.1.1 et V.1.2. Les systèmes catalytiques font intervenir des matériaux siliciques mésoporeux de type SBA-15 et MCM-41.

V.1.3.1 Réactions « classiques »

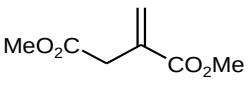
Le tableau V-12 ci-dessous est focalisé sur quelques substrats de référence en hydrogénation asymétrique : l'acétophénone, le 2-acétamidoacrylate de méthyle, l'itaconate de diméthyle et d'autres molécules dérivées de l'acide cinnamique. Chaque fois, les conditions réactionnelles sont rappelées ainsi que les résultats de tests catalytiques.



Acétophénone (**G**)



2-acétamidoacrylate de méthyle (**A**)

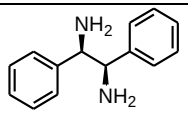
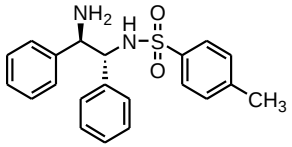
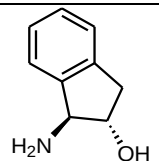
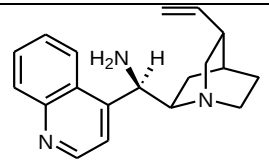
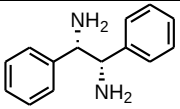


Itaconate de diméthyle (**E**)

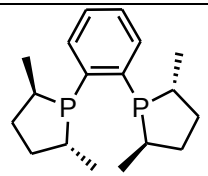
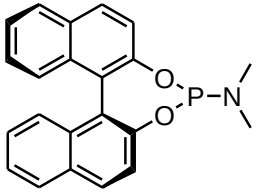
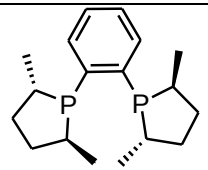
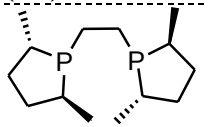
[52] Les réactions d'hydrogénation sont les plus répandues et les plus étudiées parmi beaucoup d'autres telles que les réactions d'époxydation [18,77,78], les réactions d'ouvertures d'époxydes [16,79], les couplages [36], etc.

Tableau V-12 : Hydrogénations asymétriques réalisées sur l'acétophénone, le 2-acétamidoacrylate de méthyle (**A**), l'itaconate de diméthyle et les dérivées de l'acide cinnamique en présence de catalyseurs supportés sur des matériaux siliciques mésoporeux.

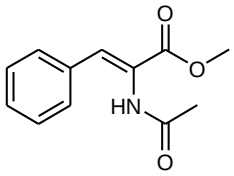
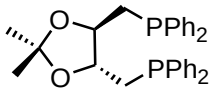
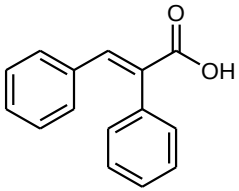
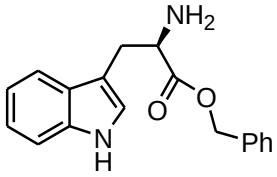
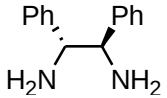
ACETOPHENONE (G)

Réf.	Ligand	Support	Métal (M)	S/M	T (°C)	P_{H2} (bar)	Temps (h)	Solvant	Conversion (%)	ee (%)
[17]	 (R,R)-DPEN	SBA-15	Ru	500	50	-	24-48	CH_2Cl_2	> 99	99,5
[42]				250	50	40	16-24	*i*-PrOH	92-99	35-99
[51]	 BsDPEN	MCM-41		20	T_{amb}	1	16 48	KOH / 2-PrOH	-	31 / 47 23 / 58
[52]	 AIL	SBA-15		100	60	-	-	2-PrOH	56/18	62/77
[54]	 9-amino-épicinchonine (**L**)	SBA-15	Ir	20	25	-	48	*i*-PrOH	94	66
[80] [81]	 (S,S)-DPEN	MCM-48 MCM-41 SBA-15	Ru	200	T_{amb}	30	10	*i*-PrOH	> 99	78 72 72

2-ACETAMIDOACRYLATE DE METHYLE

Réf.	Ligand	Support	Métal (M)	S/M	T (°C)	P_{H2} (bar)	Temps (h)	Solvant	Conversion (%)	ee (%)
[26]	 (R,R)-Me-DuPhos	MCM-41	Rh	-	T_{amb}	0,6	0,5	Hexane	> 99	99
[32]	 MonoPhos	AlTUD-1		-	T_{amb}	5	0,12	CH_2Cl_2	96	83
							0,18	EtOAc	100	92
							0,42	2-PrOH	100	97
							0,5	MTBE	91	94
							1	H_2O	100	95
[82]	 (S,S)-Me-DuPhos	Al-MCM-41 Al-SBA-15		1000		3	24	MeOH	99	97 / 93[a]
	 (S,S)-Me-BPE									94 / 82

[a] (-)-1,2-Bis((2R,5R)-2,5-diméthylphospholano)benzène. [b] (-)-1,2-Bis((2S,5S)-2,5-diméthylphospholano)éthane. [c] ee dans le cas du ligand immobilisé sur Al-MCM-41/Al-SBA-15.

Réf.	Substrat (S)	Ligand	Support	Métal (M)	S/M	T (°C)	P_{H2} (bar)	Temps (h)	Solvant	Conversion (%)	ee (%)
[82]	**E**	(S,S)-Me-DuPhos (S,S)-Me-BPE	Al-MCM-41 Al-SBA-15	Rh	1000	T_{amb}	3	24	MeOH	99	92 / 89[c] 84 / 84 99 / 90 84 / 76
[44]	 **α-acétamido cinnamate de méthyle**	 (R,R)-DIOP	SBA-3		-	40	5[a] 10 40 5[b]	40 24 24 48	*i*-PrOH	94 100 100 100	5 3 3 6
[28]	 **Acide (E)-α-phénylcinnamique**	 Ester L-tryptophan benzyl  (+)-(1R,2R)-1,2-diphényléthane-1,2-diamine	MCM-41		-	40	20	24	MeOH	81 70	69 90

[a] Catalyseurs immobilisés sur SBA-15. [b] Catalyseurs immobilisés sur SBA-3. [c] ee dans le cas du ligand immobilisé sur Al-MCM-41 / Al-SBA-15

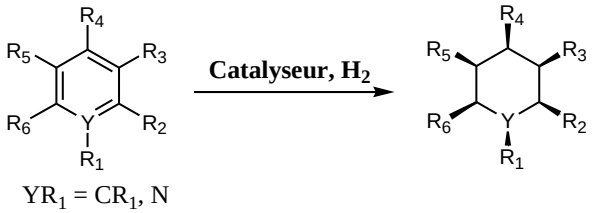
V.1.3.2 Hydrogénations asymétriques des arènes

L'hydrogénation des arènes est une réaction d'importance industrielle. Elle intervient dans la production de diesel dont la teneur en aromatiques doit être la plus faible possible. Elle est également mise en jeu dans la transformation du benzène en cyclohexane [83].

De part la perte de l'énergie de résonance, l'hydrogénation des arènes est plus difficile à catalyser que celle des oléfines simples. En outre, une distinction peut être faite entre les molécules monocycliques (par exemple, le benzène et le toluène) et polycycliques (par exemple, le naphtalène et l'anthracène) car, dans des conditions douces, les arènes monocycliques sont plus difficiles à hydrogéner.

L'hydrogénation des arènes monocycliques est généralement réalisée avec des catalyseurs hétérogènes impliquant des métaux du groupe VIII, comme Rh/Al_2O_3 et le nickel de Raney. L'activité catalytique des métaux utilisés pour l'hydrogénation du benzène et de ses dérivés alkyle décroît dans l'ordre Rh> Ru> Pt> Ni> Pd> Co. Les sulfures métalliques, y compris MoS_2 et WS_2, représentent une autre classe importante de catalyseurs hétérogènes pour l'hydrogénation des arènes, surtout dans le cadre du raffinage du pétrole [62,84]. Les colloïdes à base de Rh(0) développés par A. Roucoux catalysent cette réaction dans des conditions beaucoup plus douces et qui plus est sans l'eau [85-88].

Contrairement aux énamides, β-cétoesters, imines et oléfines pour lesquels différents systèmes catalytiques d'hydrogénation énantiosélective ont été conçus, peu de travaux concernent les molécules aromatiques prochirales [63] (Fig. V-24).



$YR_1 = CR_1, N$

Figure V-24 : Hydrogénation asymétrique des composés aromatiques [89].

L'hydrogénation asymétrique des composés aromatiques (ou hétéro-aromatiques) est moins explorée, pour les raisons suivantes:

- (1) La grande stabilité des composés aromatiques requiert généralement des températures et des pressions élevées ce qui nuit à la réduction énantiosélective.
- (2) Les composés hétéro-aromatiques contenant de l'azote ou du soufre peuvent, en s'adsorbant fortement, conduire à la désactivation et/ou l'empoisonnement des catalyseurs.

- (3) L'absence d'un groupement permettant une coordination secondaire avec le métal dans le cas des composés aromatiques simples comme cela est le cas avec les alcènes et cétones fonctionnalisés représente une difficulté supplémentaire pour réaliser une transformation énantiosélective [89].

En présence de catalyseurs hétérogènes supportés sur des silices mésoporeuses, les réactions d'hydrogénation énantiosélective sont appliquées en majorité sur un seul type d'arènes, les cétones aromatiques [17,42,45,51-53,77,78,89-93]. Il s'agit dans tous les cas de l'hydrogénation de la fonction cétone seule.

V.2 Supports siliciques ou aluminosiliciques intrinsèquement chiraux

Après l'exploitation de molécules ou d'assemblages de molécules d'agent structurant, les chercheurs ont montré qu'il est possible de structurer la porosité des matériaux à façon. Un autre défi auquel il est maintenant possible de répondre consiste à rendre ces supports chiraux intrinsèquement. L'objectif de cette partie du chapitre est de faire le point sur les stratégies mises en œuvre. Les éventuelles applications en catalyse seront également abordées.

La chiralité intrinsèque des matériaux mésoporeux peut résulter de modifications apportées aux méthodes de préparations conventionnelles.

Dans ce qui suit, nous distinguerons les approches mettant en œuvre des agents tensioactifs ou des copolymères blocs chiraux de celles faisant intervenir des agents dopants ou co-structurants en plus des molécules achirales utilisées habituellement. Ces travaux sont relativement récents puisqu'ils sont publiés pour la plupart après 2006.

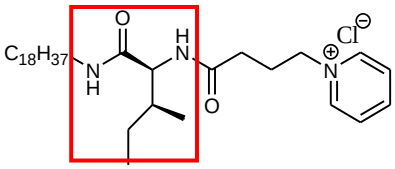
V.2.1 A partir d'agents tensioactifs chiraux

Logiquement des tensioactifs chiraux ont été utilisés pour synthétiser des matériaux capables intrinsèquement d'induire une énantiosélectivité. Deux équipes, celle de Che *et coll*. et celle de Tatsumi *et coll*., ont revendiqué l'obtention de silices mésoporeuses chirales bien ordonnées. Leur stratégie repose sur l'auto-assemblage d'agents structurants **anioniques** chiraux avec la participation d'agents co-structurant (CSDA), en l'occurrence des aminosilanes primaires protonables ou quaternarisés. Ces composés cationiques sont ajoutés car les agents tensioactifs anioniques sont connus pour être d'assez mauvais agents structurant.

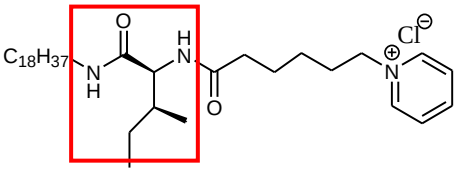
Le tableau V-13 rassemble les travaux des deux équipes, entre 2004 et 2010. Dans la plupart des cas, les auteurs se sont appuyés sur des synthons dérivés d'acides aminés. Un effort certain de caractérisation de la chiralité, transmise des composés organiques vers le minéral, a été nécessaire. Les analyses ont été effectuées, en général, par microscopie électronique à transmission, à balayage et par dichroïsme circulaire.

En général, les revendications des auteurs concernent des applications en catalyse hétérogène asymétrique, adsorption et séparation. La seule utilisation effective dans ces articles a été rapportée par Tatsumi *et coll*. [94]. Les auteurs ont démontré que la silice mésoporeuse chirale ((*S*)-PEPU-SBA-15, tableau V-13) peut être exploitée dans le cadre de la séparation énantiosélective d'un mélange racémique de l'éthyl ester de N-trifluoroacétyl alanine (CF_3CO-DL-Ala-OEt).

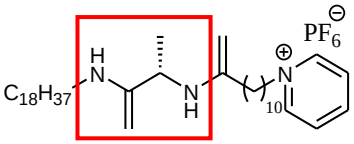
Alternativement, des nanostructures siliciques mésoporeuses hélicoïdales ont été obtenues par voie sol-gel [95] en utilisant des agents surfactants **cationiques** chiraux (Fig. V-25). Un certain nombre de ces composés dérivent d'acides α-aminés (L-isoleucine, L-alanine) [96].



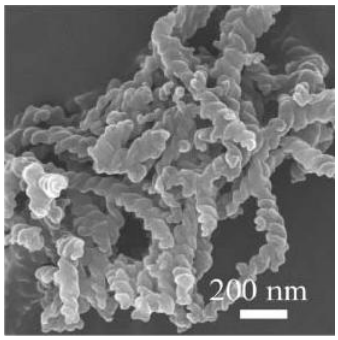
L-4PyCl

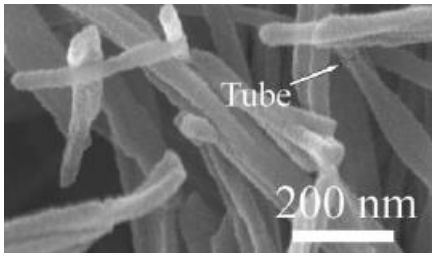


L-6PyCl



L-18Ala11PyPF$_6$





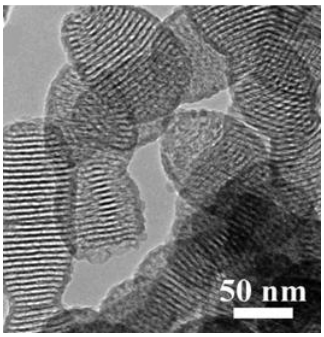
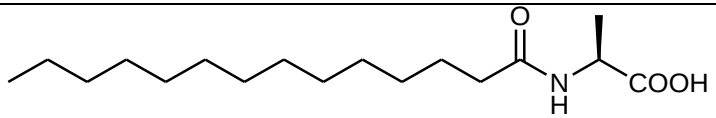
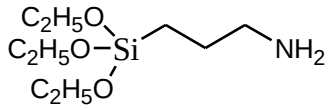
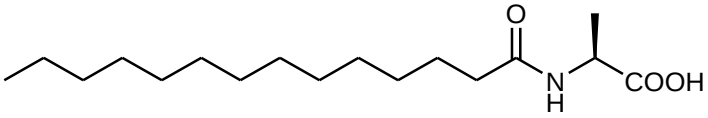
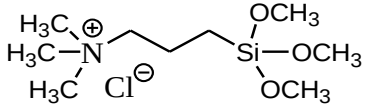
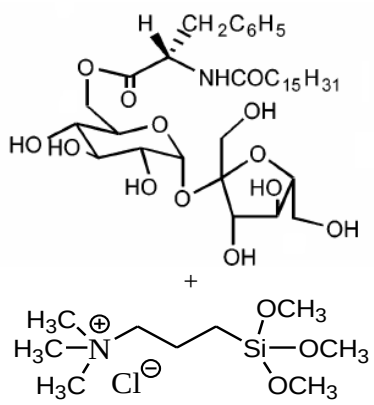
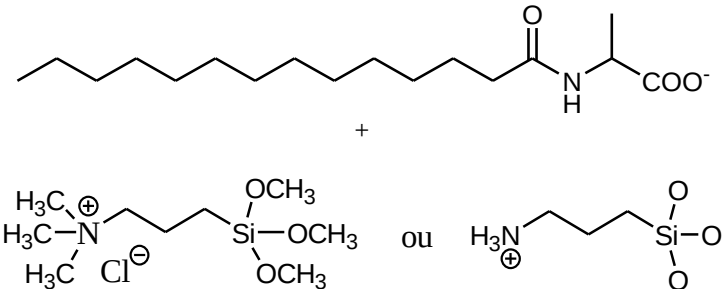
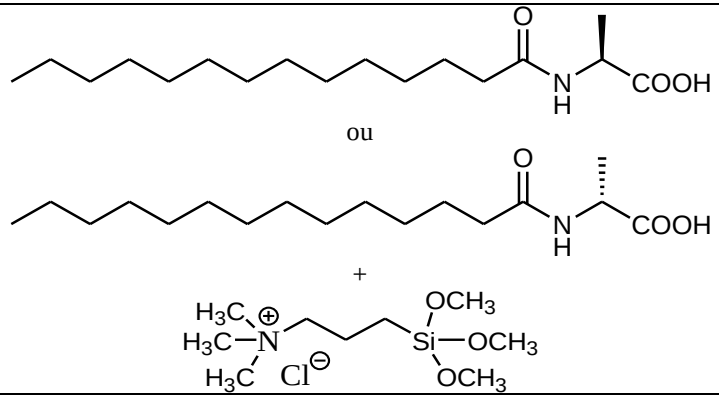


Figure V-25 : Clichés de MEB et MET des matériaux préparés avec les surfactants cationiques chiraux correspondants [85,96].

Tableau V-13 : Synthèses de silices mésoporeuses type MCM-41[a] chirales à partir d'agents structurants anioniques chiraux.

Réf.	Synthèse	Principe	Propriétés texturales		Mise en évidence de la chiralité
			S_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	
R^*-COO^-…R_3N^+ $(CH_2)_3Si\equiv$					
[97] [98]	HCl, TEOS	 N-myristoyl-L-alanine (C14-L-AlaS) +  (APES)	300 – 400	3,6	MET-HR
[99] [100]	NaOH, HCl, TEOS	 +  (TMAPS)	270 – 340 320 – 800	3,8 2,0 – 3,4	Dichroïsme circulaire

[101]	NaOH, TEOS		-	3,2	Dichroïsme circulaire
[102]	HCl, TEOS		600	2,2	MEB, Dichroïsme circulaire
[103]	TEOS		600 – 750	2,2	MEB
[104]	NaOH, HCl, TEOS		600	2,2	MET-HR
[94]	Arginine, TEOS		600 – 750	2,2	MEB

[a] Données déduites à partir du diamètre des pores du matériau déterminé par sorption de N_2.

Dans la plupart des exemples cités dans le tableau ci-dessus, les auteurs ont étudié la synthèse des silices mésoporeuses chirales. Ils ont notamment essayé de comprendre la présence de la chiralité et de mettre en évidence cette dernière par microscopie électronique à transmission, à balayage et par spectroscopie par dichroïsme circulaire. A partir de leurs études, ils prévoyaient des utilisations pratiques de leurs matériaux chiraux pour des applications avancées telles que la catalyse hétérogène asymétrique, l'adsorption et la séparation.

La seule application élucidée dans cette approche est celle rapportée par Tatsumi *et coll*. [94]. Les auteurs ont démontré que la silice mésoporeuse chirale ((*S*)-PEPU-SBA-15) est utilisée dans la séparation énantiosélective d'un mélange racémique de l'ester éthylique de N-trifluoroacétyl alanine (CF_3CO-DL-Ala-OEt).

Alternativement, des nanostructures siliciques mésoporeuses hélicoïdales ont été obtenues par voie sol-gel [95] en utilisant des agents surfactants **cationiques** chiraux (Fig. V-25). Un certain nombre de ces composés dérivent d'acides α-aminés (L-isoleucine, L-alanine) [96].

V.2.2 A partir d'agents tensioactifs achiraux

Dans le cas où les agents structurants cationiques ou anioniques sont achiraux, des dopants anioniques ou cationiques chiraux sont introduits lors de la préparation des matériaux [100,105].
Che *et coll*. [104,105] ont synthétisé des silices mésoporeuses chirales par l'auto-assemblage d'un tensioactif achiral, le dodécyl sulfate de sodium (SDS), avec des molécules chirales (R)-(+)- et (S)-(-)-2-amino-3-phényl-1-ol ((R)-(+)- et (S)-(-)-APP) et d'un agent co-structurant, le chlorure de *N*-triméthoxysilylpropyl-*N*,*N*,*N*-triméthylammonium (TMAPS). Les amino-alcools chiraux ont été choisis en vue d'interagir via leur groupement aminé chargé positivement en milieu basique avec la tête du SDS chargée négativement.

La microscopie électronique à transmission combinée à des simulations a confirmé la présence de canaux ordonnés chiraux enroulés autour de l'axe central des tubes de silice. La chiralité de ces derniers a été estimée en comptant les morphologies caractéristiques de 500 cristaux choisis au hasard dans les clichés de MEB. Les valeurs d'excès énantiomériques (ee = {(L - R) / (L + R)} x 100%, où L et R sont les nombres de tubes tournant à gauche et à

droite) se sont avérées améliorées (de 11 à 32%) avec l'augmentation du ratio molaire (R)-(+)-APP/SDS de 0 à 0,8 [106].

Un cas particulier correspondant à l'utilisation de molécules de surfactants cationiques achiraux tous seuls a été rapporté. Ainsi, Chen *et coll*. [107] ont obtenu des nanofibres de silice hiérarchiquement hélicoïdales mésostructurées à partir de bromure de cétyltriméthylammonium en milieu acide (Fig. V-26).

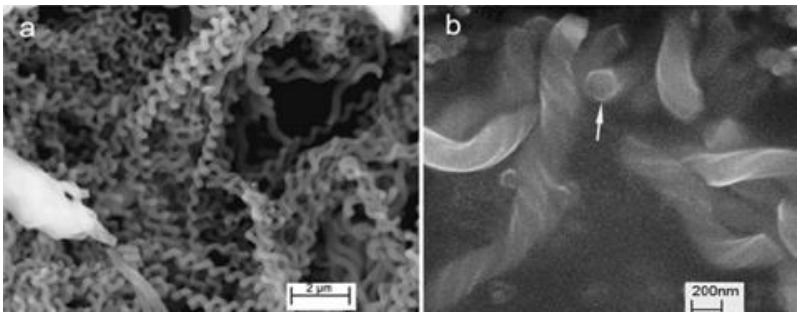


Figure V-26 : Clichés de MEB de nanofibres de silice mésoporeuse chirale [107].

De telles nanofibres possèdent deux niveaux de structure hélicoïdale (Fig. V-26):
1) la morphologie hexagonale tordue avec des méso-canaux chiraux enroulés autour de l'axe de la fibre,
2) les nanofibres courbent en spirale pour aboutir à un ordre supérieur de la morphologie hélicoïdale.
Aucune molécule chirale n'étant impliquée lors de la synthèse, l'obtention d'une morphologie hélicoïdale des nanofibres pourrait s'expliquer par la présence de différents types de défauts topologiques dans les grains de silicate formés de cristaux liquides par un processus contrôlé par la diffusion. Ces défauts initieraient et dirigeraient la croissance de formes particulières de la silice méso-structurée [107].

Dans un bon nombre de synthèses, aucun composé chiral n'a été ajouté, mais malgré tout une structuration de la matière sous forme d'hélices a pu être observée. Un certain nombre d'exemples font intervenir un acide carboxylique (acide trifluoroacétique, acide acétique [108], acide perfluorooctanoïque [109]) avec un tensioactif structurant cationique, par exemple le bromure de cétyltriméthylammonium [108].
Dans le cas de l'acide perfluorooctanoïque, les ratios molaires PFOA / CTABr doivent être compris entre 0,05 et 0,1 [109]. Les matériaux ainsi obtenus possèdent une surface spécifique de 460 – 640 m^2/g et un diamètre de pores de 2,6 nm.

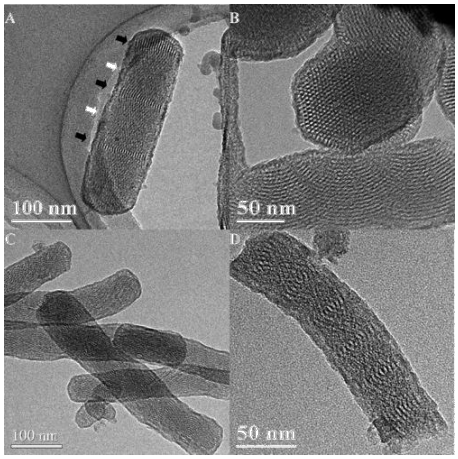


Figure V-27 : Clichés de MET des échantillons calcinés, synthétisés avec un ratio PFOA / CTABr de : (A,B) 0,05 ; (C) 0,075 et (D) 0,1 [109].

De l'acide folique a été utilisé dans les travaux de Garcia-Bennett *et coll*. [110]. Ce composé est constitué d'un groupement ptérine (en rouge sur la figure V-28) chimiquement et structurellement similaire à la guanine) associé au L-glutamate par le biais de l'acide *p*-aminobenzoïque (Fig. V-28 (a)).

Une auto-organisation des groupements ptérine a lieu durant la préparation ; elle repose sur la formation de liaisons hydrogène. Les groupements glutamate sont exposés à l'extérieur formant ainsi un réseau empilé grâce à des interactions π-π. En raison de la chiralité intrinsèque de l'acide folique, l'assemblage résultant n'est pas parallèle à l'axe longitudinal de la colonne (Fig. V-28 (c-d)).

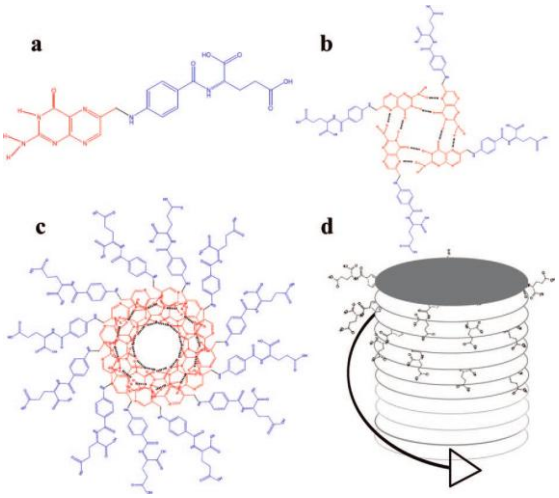


Figure V-28 : Empilement de l'acide folique [110].

L'agent co-structurant utilisé, 3-aminopropyltriéthoxysilane, permet d'aboutir à des interactions constructives entre les groupements glutamate anioniques chargés de l'acide folique et les fragments de silice hydrolysés et condensés en partant de TEOS. Le solide mésoporeux correspondant (D_p = 2 – 30 nm), NFM-1 (Nanoporous Folic Acid Material), a été obtenu en extrayant l'assemblage par une solution de EtOH/HCl puis en calcinant l'ensemble à 500 °C sous un flux d'air.

Les clichés de MEB des échantillons calcinés ont confirmé la nature chirale des pores. Ces données sont appuyées par l'enregistrement des spectres de dichroïsme circulaire.

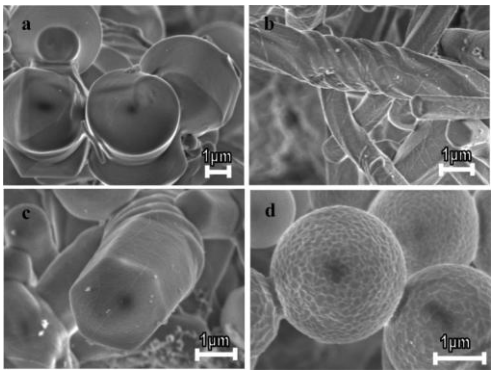


Figure V-29 : Clichés de MEB de NFM-1 montrant (a) des grains gyroides, (b,c) des grains allongés en bâtonnet chiraux et (d) des grains sphériques [110]. ⇒

V.2.3 Copolymères à blocs chiraux

De la même manière que les matériaux de type SBA-15, d'autres solides mésoporeux chiraux peuvent être structurés en utilisant des copolymères à blocs adaptés. Entre 2007 et 2010, Mastai *et coll*. ont décrit des synthèses impliquant différents exemples de copolymères à blocs chiraux dont les formulations font intervenir des groupements éthylèneoxy (PEO) et des acides aminés, PEO-*b*-D-Phe [111], PEO113-*b*-$(GluA)_{10}$ [112] et PEO_{45}-b-$(D/L\text{-}AspA)_{10}$ [113].

Tableau V-14 : Propriétés texturales des solides mésoporeux structurés utilisant des copolymères blocs chiraux [111-113].

Copolymères à blocs chiraux	**Propriétés texturales des matériaux correspondants**	
	S_{BET} (m^2/g)	**D_p (nm)**
PEO-*b*-D-Phe	726	5
PEO113-*b*-$(GluA)_{10}$	614	2 - 3
PEO_{45}-b-$(D/L\text{-}AspA)_{10}$	725	3 - 5

Le comportement des silices mésoporeuses résultant de l'extraction des copolymères à blocs a été examiné lors de tests d'adsorption sélective des énantiomères de la valine. Cela a permis de mettre en avant les capacités d'énantiosélection de la surface des matériaux étudiés. Ainsi, des excès énantiomériques de 60%, 50% et 45%, respectivement pour PEO-*b*-D-Phe, PEO113-*b*-$(GluA)_{10}$ et PEO_{45}-b-$(D/L\text{-}AspA)_{10}$ ont été calculés pour l'énantiomère D.

CONCLUSION

Ce chapitre s'est focalisé sur le développement de catalyseurs hétérogènes pour des applications en catalyse asymétrique avec un intérêt plus marqué pour les silices et silice alumines aux mésopores structurés. Le premier constat est que de très nombreux exemples d'hétérogénéisation de complexes chiraux ayant déjà fait leurs preuves en solution sont

rapportés dans la littérature. Cette étude bibliographique a mis en avant différentes stratégies d'ancrage. Les plus intéressantes impliquent une interaction électrostatique avec la surface d'une silice alumine ou, le plus souvent, une association covalente du complexe au support permettant une réactivité proche de celle du même complexe en solution. Dans ce dernier cas, les principaux ligands chiraux classiques ont été examinés avec des variations plutôt au niveau du mode d'association, avec la surface, du complexe résultant. Des synthèses multiétapes de ligands sur support ont été réalisées.

Nous n'avons évoqué ici que les réactions d'hydrogénation. Un certain nombre de molécules de référence prochirales, comme le pyruvate d'éthyle, l'itaconate de diméthyle, etc. ont été testées. Le rhodium fait partie des métaux mis en œuvre. Même si cela n'est pas généralisable, dans de nombreux cas de figure, les auteurs des travaux recensés ici ont mis en avant des systèmes présentant des énantiosélectivités au moins comparables à celles en solution. L'influence de la distance complexe / surface ajustable à partir du choix du bras (« linker ») a été discutée. Dans de nombreux cas, des tests de recyclage ont été présentés mettant en exergue un assez bon maintien des performances catalytiques ; la principale difficulté pouvant provenir de l'adsorption de produits de la réaction.

L'utilisation de phases actives sous forme de nanoparticules dans des processus de catalyse asymétrique apparaît plus limitée.

- Des nanoparticules métalliques caractérisées par un environnement organique chiral peuvent être supportées. Généralement, en homogène ou en hétérogène, il s'agit de particules de Pt ou Rh stabilisées par la cinchonidine.

En majorité, ces catalyseurs sont efficaces dans le cadre de l'hydrogénation de substrats. ces réactions étant réalisées dans un solvant organique tel que le méthanol ou l'iso-propanol.

La catalyse peut aussi avoir lieu sur des surfaces intrinsèquement chirales. Dans ce cas, le matériau mésoporeux est synthétisé en présence d'un agent tensioactif chiral anionique (avec la participation d'un agent co-structurant) ou cationique dérivé des acides aminés ou bien par assemblage de tensioactifs achiraux et de molécules chirales. D'autres matériaux mésoporeux sont structurés en utilisant des copolymères à bloc chiraux. Souvent, la chiralité de ces matériaux est mise en évidence par microscopie électronique à balayage ou par dichroïsme circulaire. Peu d'applications sont trouvées dans la littérature, il n'existe guère qu'une seule référence portant sur la séparation asymétrique d'un mélange racémique de l'ester éthylique de N-trifluoroacétyl alanine.

Références

[1] L. Zhong, Q. Gao, J. S. Gao, J. L. Xiao, C. Li, J. Catal. 250 (2007) 360.

[2] K. Burgemeister, G. Franció, V. H. Gego, L. Greiner, H. Hugl, W. Leitner, Chem. Eur. J. 13 (2007) 2798.

[3] K. L. Ding, Z. Wang, L. Shi, Pure. Appl. Chem. 79 (2007) 1531.

[4] Y. X. Liang, Z. Wang, K. L. Ding, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 1533.

[5] T. Mallat, E. Orglmeister, A. Baiker, Chem. Rev. 107 (2007) 4863.

[6] G. J. Hutchings, Annu. Rev. Mater. Sci. 35 (2005) 143.

[7] J. L. Margitfalvi, E. Talas, E. Tfirst, Top. Catal. 39 (2006) 77.

[8] N. J. Coulston, R. P. K. Wells, P. B. Wells, G. J. Hutchings, Catal. Today 114 (2006) 353.

[9] A. Cornejo, J. M. Fraile, J. I. Garcia, M. J. Gil, C. I. Herrerias, G. Legarreta, V. Martinez-Merino, J. A. Mayoral, J. Mol. Catal. A: Chem. 196 (2003) 101.

[10] S. Taylor, J. Gullick, P. McMorn, D. Bethell, P. C. B. Page, F. E. Hancock, F. King, G. J. Hutchings, Top. Catal. 24 (2003) 43.

[11] C. K.W. Kwong, R. Huang, M. Zhang, M. Shi, P. H. Toy, Chem. Eur. J. 13 (2007) 2369.

[12] A. Corma, M. Iglesias, C. Del Pino, F. Sanchez, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 18 (1991) 1253.

[13] L. Xing, F. Du, J. J. Liang, Y. S. Chen, Q. L. Zhou, J. Mol. Catal. A: Chem. 276 (2007) 191.

[14] C. E. Song, D. H. Kim, D. S. Choi, Eur. J. Inorg. Chem. 2006 (2006) 2927.

[15] A. Corma, H. Garcia, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 1391.

[16] M. W. C. Robinson, D. A. Timms, S. M. Williams, A. E. Graham, Tetrahedron Lett. 48 (2007) 6249.

[17] G. H. Liu, M. Yao, F. Zhang, Y. Gao, H. X. Li, Chem. Commun. (2008) 347.

[18] S. Xiang, Y. L. Zhang, Q. Xin, C. Li, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 821.

[19] S. S. Lee, J. Y. Ying, J. Mol. Catal. A: Chem. 256 (2006) 219.

[20] C. Li, Catal. Rev. 46 (2004) 419.

[21] R. Nishio, M. Sugiura, S. Kobayashi, Chem. Asian J. 2 (2007) 983.

[22] P. Mcmorn, G. J. Hutchings, Chem. Soc. Rev. 33 (2004) 108.

[23] C. E. Song, S. G. Lee, Chem. Rev. 102 (2002) 3495.

[24] J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 6456.

[25] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 4732.

[26] F. M. de Rege, D. K. Morita, K. C. Ott, W. Tumas, R. D. Broene, Chem. Commun. (2000) 1797.

[27] W. P. Hems, P. McMorn, S. Riddel, S. Watson, F. E. Hancock, G. J. Hutchings, Org. Biomol. Chem. 3 (2005) 1547.

[28] J. Rouzaud, M. D. Jones, R. Raja, B. F. G. Johnson, J. M. Thomas, M. J. Duera, Helv. Chim. Acta 86 (2003) 1753.

[29] F. Gelman, D. Avnir, H. Schumann, J. Blum, J. Mol. Catal. A: Chem. 146 (1999) 123.

[30] H. H. Wagner, H. Hausmann, W. F. Hölderich, J. Catal. 203 (2001) 150.

[31] C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, T. Maschmeyer, Chem. Eur. J. 10 (2004) 5829.

[32] C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, A. J. Minnaard, T. Maschmeyer, R. A. Sheldon, Chem. Commun. (2004) 2830.

[33] D. Pini, A. Mandoli, S. Orlandi, P. Salvadori, Tetrahedron: Asymmetry 10 (1999) 3883.

[34] C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia, A. Corma, J. Catal. 215 (2003) 199.

[35] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, Catal. Today 107–108 (2005) 362.

[36] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 1107.

[37] A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2521.

[38] Y.-C. Chen, T.-F. Wu, J.-G. Deng, H. Liu, X. Cui, J. Zhu, Y.-Z. Jiang, M. C. K. Choi, A. S. C. Chan, J. Org. Chem. 67 (2002) 5301.

[39] M. Watanabe, K. Murata, T Ikariya, J. Org. Chem. 67 (2002) 1712.

[40] X. Li, W. Chen, W. Hems, F. King, J. Xiao, Org. Lett. 5 (2003) 4559.

[41] Y.-Q. Xia, Y.-Y. Tang, Z.-M. Liang, C.-B. Yu, X.-G. Zhou, R.-X. Li, X.-J. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 240 (2005) 132.

[42] G. Liu, M. Yao, J. Wang, X. Lu, M. Liu, F. Zhang, H. Li, Adv. Synth. Catal. 350 (2008) 1464.

[43] R. Sayah, E. Framery, V. Dufaud, Green Chem. 11 (2009) 1694.

[44] R. Sayah, M. Le Floch, E. Framery, V. Dufaud, J. Mol. Catal. A: Chem. 315 (2010) 51.

[45] D. J. Mihalcik, W. Lin, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 6229.

[46] S. Sahoo, P. Kumar, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, J. Catal. 254 (2008) 91.

[47] S. J. Bae, S.-W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, Chem. Commun. 31 (2000).

[48] L.-H. Hsiao, S.-Y. Chen, S.-J. Huang, S.-B. Liu, P.-H. Chen, J. C.-C. Chan, S. Cheng, Appl. Catal. A: Gen. 359 (2009) 96.

[49] E. G. Doyagüez, F. Calderón, F. Sánchez, A. Fernández-Mayoralas, J. Org. Chem. 72 (2007) 9353.

[50] E. A. Prasetyanto, S.-M. Jeong, S.-E. Park, Top. Catal. 53 (2010) 192.

[51] C.-F Nie, J.-S Suo, Chin. J. Chem. 23 (2005) 315.

[52] S. Parambadath, A. P. Singh, Catal. Today 141 (2009) 161.

[53] A. Barrón-Jaime, O. F. Narvaez-Garayzar, J. Gonzálea, V. Ibarra-Galván, G. Aguirre, M. Parra-Hake, D. Chávez, R. Somanathan, Chirality 23 (2011) 178.

[54] Y. Shen, Q. Chen, L.-L. Lou, K. Yu, F. Ding, S. Liu, Catal. Lett. 137 (2010) 104.

[55] M. U. Azmat, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, J. Mol. Catal. A: Chem. 336 (2011) 42.

[56] Q. Chen, C. Xin, L.-L. Lou, K. Yu, F. Ding, S. Liu, Catal. Lett. 141 (2011) 1378.

[57] M. Laspéras, N. Bellocq, D. Brunel, P. Moreau, Tetrahedron: Asymmetry 9 (1998) 3053.

[58] N. Bellocq, S. Abramson, M. Laspéras, D. Brunel, P. Moreau, Tetrahedron: Asymmetry 10 (1999) 3229.

[59] S. Abramson, N. Bellocq, M. Laspéras, Top. Catal. 13 (2000) 339.

[60] V. J. Mayani, S.H.R. Abdi, R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. Agrawal, R. V. Jasra, J. Chromatogr. A 1135 (2006) 186.

[61] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Rev. 102 (2002) 3757.

[62] J. A. Widegren, R. G. Finke, J. Mol. Catal. A: Chem. 191 (2003) 187.

[63] K. Nasar, F. Fache, M. Lemaire, J. C. Beziat, M. Besson, P. Gallezot, J. Mol. Catal. 87 (1994) 107.

[64] B. Minder, M. Schürch, T. Mallat, A. Baiker, T. Heinz, A. Pfaltz, J. Catal. 160 (1996) 261.

[65] H. Bönnemann, G. A. Braun, Chem. Eur. J. 3 (1997) 1200.

[66] J. U. Köhler, J. S. Bradley, Langmuir 14 (1998) 2730.

[67] T. Bürgi, A. Baiker, Acc. Chem. Res. 37 (2004) 909.

[68] V. Vetere, M. B. Faraoni, G. F. Santori, J. Podestá, M. L. Casella, O. A. Ferretti, J. Catal. 226 (2004) 457.

[69] D. P. Ruiz, J. L. G. Fierro, P. A. Reyes, J. Braz. Chem. Soc. 21 (2010) 262.

[70] E. Orglmeister, T. Mallat, A. Baiker, J. Catal. 233 (2005) 333.

[71] E. Orglmeister, T. Mallat, A. Baiker, Adv. Synth. Catal. 347 (2005) 78.

[72] S. Diezi, T. Mallat, A. Szabo, A. Baiker, J. Catal. 228 (2004) 162.

[73] S. Böttcher, C. Hoffmann, K. Räuchle, W. Reschetilowski, ChemCatChem 3 (2011) 741.

[74] F. Hoxha, B. Schimmoeller, Z. Cakl, A. Urakawa, T. Mallat, S. E. Pratsinis, A. Baiker, J. Catal. 271 (2010) 115.

[75] H. Bönnemann, G. A. Braun, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1992.

[76] Y. Huang, S. Xu, V. S.-Y Lin, ChemCatChem 3 (2011) 690.

[77] G.-J. Kim, S.-H. Kim, Catal. Lett. 57 (1999) 139.

[78] P. Piaggio, P. McMorn, C. Langham, D. Bethell, P. C. Bulman-Page, F. E. Hancockd, G. J. Hutchings, New J. Chem. 22 (1998) 1167.

[79] M. W. C. Robinson, D. A. Timms, S. M. Williams, A. E. Graham, Tetrahedron Lett. 48 (2007) 6249.

[80] L.-L. Lou, X. Peng, K. Yu, S. Liu, Catal. Commun. 9 (2008) 1891.

[81] L.-L. Lou, Y. Dong, K. Yu, S. Jiang, Y. Song, S. Cao, S. Liu, J. Mol. Catal. A: Chem. 333 (2010) 20.

[82] A. Crosman, W. F. Hoelderich, Catal. Today 121 (2007) 130.

[83] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, Chem. Commun. (1999) 535.

[84] C. W. Bird, Tetrahedron 48 (1992) 335.

[85] J. Schulz, S. Levigne, A. Roucoux, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 266.

[86] V. Mévellec, A. Roucoux, Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 3099.

[87] E. Guyonnet Bilé, A. Denicourt-Nowicki, R. Sassine, P. Beaunier, F. Launay, A. Roucoux, ChemSusChem 3 (2010) 1276.

[88] [e] E. Guyonnet Bilé, E. Cortelazzo-Polisini, A. Denicourt-Nowicki, R. Sassine, F. Launay, A. Roucoux, ChemSusChem 5 (2012) 91.

[89] F. Glorius, Org. Biomol. Chem. 3 (2005) 4171.

[90] P. N. Liu, P. M. Gu, F. Wang, Y. Q. Tu, Org. Lett. 6 (2004) 169.

[91] J. Li, Y. Zhang, D. Han, Q. Gao, C. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 298 (2009) 31.

[92] G. Liu, M. Liu, Y. Sun, J. Wang, C. Sun, H. Li, Tetrahedron: Asymmetry 20 (2009) 240.

[93] G. Liu, J. Wang, T. Huang, X. Liang, Y. Zhang, H. Li, J. Mater. Chem. 20 (2010) 1970.

[94] T. Yokoi, S. Sato, Y. Ara, D. Lu, Y. Kubota, T. Tatsumi, Adsorption 16 (2010) 577.

[95] Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, Chem. Commun. (2005) 4462.

[96] B. Li, X. Pei, S.Wang, Y. Chen, M. Zhang, Y. Li, Y. Yang, Nanotechnology 21 (2010) 1.

[97] H. Jin, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, Y. Inoue, K. Sakamoto, T. Nakanishi, K. Ariga, S. Che, Adv. Mater. 18 (2006) 593.

[98] H. Jin, H. Qiu, Y. Sakamoto, P. Shu, O. Terasaki, S. Che, Chem. Eur. J. 14 (2008) 6413.

[99] Y. Yu, H. Qiu, X. Wu, H. Li, Y. Li, Y. Sakamoto, Y. Inoue, K. Sakamoto, O. Terasaki, S. Che, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 541.

[100] H. Jin, H. Qiu, C. Gao, S. Che, Microporous Mesoporous Mater. 116 (2008) 171.

[101] H. Qiu, Y. Inoue, S. Che, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 3069.

[102] S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, Nature 29 (2004) 281.

[103] T. Yokoi, Y. Yamataka, Y. Ara, S. Sato, Y. Kubota, T. Tatsumi, Microporous Mesoporous Mater. 103 (2007) 20.

[104] T. Yokoi, T. Tatsumi, J. Jpn. Pet. Inst. 50 (2007) 299.

[105] H. Qiu, S. Che, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 10466.

[106] X. Wu, J. Ruan, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. Che, Chem. Mater. 19 (2007) 1577.

[107] J. Wang, W. Wang, P. Sun, Z. Yuan, B. Li, Q. Jin, D. Ding, T. Chen, J. Mater. Chem. 16 (2006) 4117.

[108] T. Lu, X. Yao, M. Gao, Q. Lu, Y. He, J. Porous Mater. 17 (2010) 123.

[109] S. Yang, L. Zhao, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, P. Yuan, D. Chen, D. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10460.

[110] R. Atluri, N. Hedin, A. E. Garcia-Bennett, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 3189.

[111] A. Gabashvili, D. D. Medina, A. Gedanken, Y. Mastai, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 11105.

[112] P. Paik, A. Gedanken, Y. Mastai, Appl. Mater. Interfaces 1 (2009) 1834.

[113] P. Paik, A. Gedanken, Y. Mastai, Microporous Mesoporous Mater. 129 (2010) 82.

CHAPITRE VI

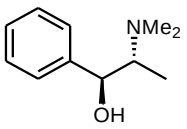
Synthèse de matériaux porteurs de centres chiraux - Application en hydrogénation asymétrique

INTRODUCTION

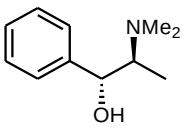
L'hydrogénation asymétrique de molécules organiques insaturées fait partie des méthodes les plus efficaces pour la préparation de composés énantiomériquement purs. Des catalyseurs homogènes permettant l'hydrogénation énantiosélective de différents substrats tels que les énamides, les β-cétoesters, les imines ou les oléfines non fonctionnalisées ont été développés avec succès. En 2001, un prix Nobel de Chimie a été attribué à trois chercheurs pour leurs travaux consacrés au développement de réactions énantiosélectives (cf. chapitre V).

Dans certaines applications, les systèmes catalytiques utilisés sont caractérisés par des activités et sélectivités élevées. Des énantiosélectivités de plus de 90% peuvent être obtenues [1-4]. Toutefois, l'hydrogénation asymétrique de cycles aromatiques prochiraux reste toujours un défi aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène [5,6]. Pour cette dernière, les stratégies développées sont généralement basées sur l'hétérogénéisation de catalyseurs homogènes chiraux ou tout du moins d'inducteurs. Des catalyseurs hétérogènes chiraux originaux peuvent également être conçus en tirant profit de la mise au point de matériaux supports intrinsèquement chiraux (chapitre V).

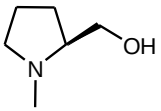
Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur quatre approches différentes pour synthétiser des catalyseurs hétérogènes chiraux basés sur des nanoparticules métalliques déjà reconnues comme particulièrement actives dans le cadre de l'hydrogénation totale de composés aromatiques dans des conditions douces. L'induction asymétrique est recherchée par le biais de l'ancrage de sels d'ammonium à tête polaire chirale ou des précurseurs de cette dernière. Les synthons utilisés dans notre étude sont d'origine commerciale. Il s'agit de :



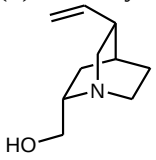
(1S,2R)-(+)-N-Méthyléphédrine



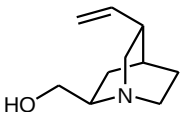
(1R,2S)-(-)-N-Méthyléphédrine



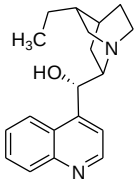
(2S)-(-)-N-méthylprolinol



(2S,4S,5R)-(+)-5-vinyl-2-quinuclidine méthanol ou (+)-**quincorine**



(2R,4S,5R)-(+)-5-vinyl-2-quinuclidine méthanol ou (+)-**quincoridine**



(+)-Dihydrocinchonidine ou DHCd

Figure VI-1 : Précurseurs commerciaux pour la synthèse d'ions ammonium quaternaires chiraux.

Dans un premier temps, différents sels d'ammonium quaternaires de formule $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2R^*]^+$, X^- présentant des propriétés tensioactives[53] ont été utilisés, soit pour structurer des matériaux mésoporeux intrinsèquement chiraux (essais préliminaires), soit pour assister la préparation de nanoparticules métalliques (Rh, Pt, Ru) sur support (synthèse « *in situ* » mise au point au niveau du chapitre II). En parallèle, la basicité de certaines des amines chirales utilisées comme synthons dans la préparation des sels d'ammonium a été exploitée directement pour fixer ces dernières au plus près de la surface aluminosilicique par le biais d'interactions électrostatiques.
Une dernière approche a consisté à introduire un « mime » de l'agent stabilisant (sel d'ammonium à courte chaîne) par l'intermédiaire de liaisons covalentes. Par extension des travaux exposés dans le chapitre IV, on a fait ainsi réagir une amine chirale, la (1S,2R)-(+)-N-Méthyléphédrine avec le support silicique et aluminosilicique fonctionnalisés par des groupements chloropropyle.

Ce chapitre traite d'abord de la caractérisation des matériaux rhodiés (ou éventuellement à base de platine) préparés selon les différentes voies citées. S'ensuit une étude de leur aptitude à induire des réactions d'hydrogénation asymétrique. Nous nous attarderons notamment sur la réduction :
- de la liaison carbonyle d'une molécule de référence, le pyruvate d'éthyle,
- du cycle aromatique d'un composé prochiral, le *m*-méthylanisole.
dans l'**eau** sous **40 bars de H_2** et avec un rapport molaire substrat/métal égal à **500** (réel).

VI.1 Synthèse de matériaux mésoporeux chiraux de type MCM-41

Disposant dans le cadre de la collaboration avec le Laboratoire de Rennes d'une palette de différents sels d'ammonium quaternaires analogues de CTABr et caractérisés également par des propriétés tensioactives, nous avons tenté de substituer l'agent structurant utilisé classiquement pour les silices de type MCM-41 par certains de ces composés.
Les molécules testées sont :

[53] Les molécules testées ont été synthétisées et caractérisées par E. Guyonnet Bilé dans l'équipe du Pr. Alain Roucoux à l'ENSC Rennes.

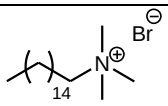
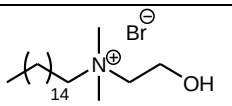
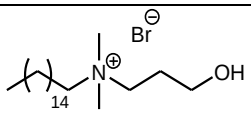
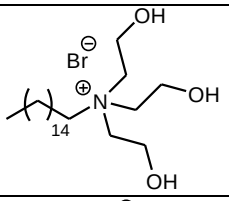
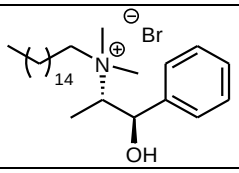
Agents stabilisants	Structures
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr)	
Bromure de N,N-diméthyl-N-hexadécyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Br) [7]	
Bromure de N,N-diméthyl-N-hexadécyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium (HPABr)	
Bromure de N-hexadécyl-N-(2-trihydroxyéthyl)ammonium (THEABr)	
Bromure de (1S,2R)-N-hexadécyl-N-méthyléphédrium ((+)NME16Br) **[ ]**$_D^{20}$ = +10° [54]	

Figure VI-2 : Ions ammonium quaternaires testés comme agents structurants des silices de type MCM-41.

Le protocole de base utilisé dans cette étude pour synthétiser la silice Si-MCM-41 est celui décrit par Brühwiler *et al.* [8] puis adapté par Boutros *et al.* [9]. Le choix a été fait de substituer mole à mole le bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr) par des quantités équivalentes des autres tensioactifs.

L'agent structurant (4 mmol) est dissous dans une solution de 34,7 mL d'eau distillée et 16 mL d'ammoniaque (30% de NH_3 en masse) à 35°C. Du TEOS (30 mmol) est ajouté puis le mélange obtenu est agité à température ambiante pendant 3 h.

Matériaux	Masse de surfactant (g)	CMC[a] (mmol/L)	[TA]/CMC	γ_{cmc}[c] (mN/m)	A[d] (Å^2)
CTABr_MCM-41	1,50	0,97 **[10-12]**	72	37 **[12,13]**	55,0 **[12,14]**
HEA16Br_MCM-41	1,62	0,54	129	37,1	27,6
HPABr_MCM-41	1,68	0,79	88	39,5	31,9
THEABr_MCM-41	1,87	0,56	124	35,3	35,0
(+)NME16Br_MCM-41	1,94	0,11[b]	633	31,6	47,0

[a] Concentration micellaire critique à 20°C. [b] Concentration micellaire critique à 62°C. [c] Tension de surface à la valeur de la cmc. [d] Aire de la tête polaire par molécule à l'interface air-eau.

Le gel résultant est ensuite transvasé dans un flacon en FEP, placé à l'intérieur d'un réacteur en acier puis chauffé à 110°C pendant 48 h. Par la suite, le contenu du flacon est filtré, et le précipité est lavé avec de l'eau distillé puis séché à 60°C pendant 24 h. Le surfactant est éliminé par calcination sous air, 2 h à 300°C puis 12 h à 550°C (vitesse de montée en température de 120°C / h et débit d'air de 150 mL / min).

[54] Les activités optiques sont mesurées sur des solutions de 10 g/L dans l'éthanol.

Les diffractogrammes des matériaux CTABr_MCM-41, HEA16Br_MCM-41, HPABr_MCM-41 (Fig. VI-3) sont en accord avec une structuration hexagonale des pores (pics associés aux plans 100, 110 et 200 bien résolus). Les paramètres structuraux des trois échantillons sont assez semblables. A l'inverse, les solides THEABr_MCM41 et (+)NME16Br_MCM-41[55] ne présentent *a priori* pas le moindre ordre.

Une première explication serait le fort écart à la CMC des concentrations utilisées dans le cas de THEABr et (+)NME16Br. Cette hypothèse, appuyée par l'intensité un peu plus faible du diffractogramme de HEA16Br_MCM41, ([TA]/CMC = 129 et 124, respectivement pour HEA16Br et THEABr) ne paraît pourtant pas suffisante. Une autre explication plausible repose sur la mauvaise dissolution de l'agent chiral dans les conditions de synthèse adoptées (35°C).

Cependant, l'absence d'ordre pourrait être davantage liée à un problème d'interaction électrostatique plus ou moins favorable entre la tête polaire du sel d'ammonium et les groupements ≡Si-O^- en milieu basique. Le passage de $[\equiv N\text{-}CH_3]^+$ (CTABr_MCM-41) à $[\equiv N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH]^+$ (HEA16Br_MCM-41) puis $[\equiv N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH]^+$ (HPABr_MCM-41) est sans grande conséquence sur la structure finale.

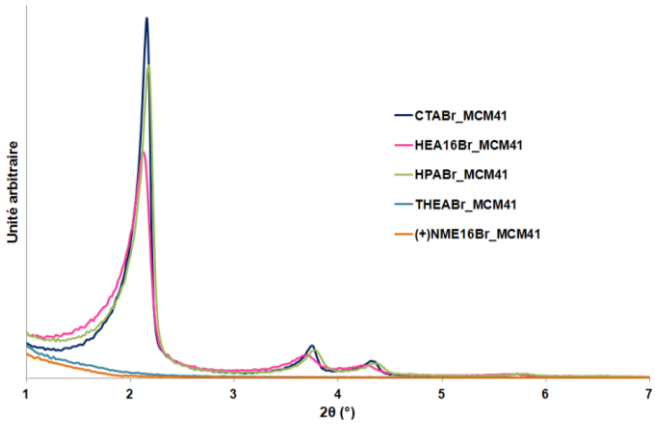


Figure VI-3 : Diagrammes de diffraction des RX sur la silice MCM-41 et les matériaux analogues.

En revanche, les têtes polaires très encombrées de THEABr et (+)NME16Br ne facilitent pas l'interaction de la charge positive de l'ammonium avec les charges négatives de la surface en cours d'élaboration.

Les tracés des isothermes de sorption de N_2 des matériaux CTABr_MCM-41, HEA16Br_MCM-41 et HPABr_MCM-41 sont assez semblables (Fig. A-VI-1). Les courbes présentent toutes des sauts pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,3 et 0,4 sans véritablement formation d'hystérésis. Ces observations sont en accord avec l'obtention de solides avec des mésopores de taille inférieure à 3 nm avec des propriétés texturales analogues (Tableau VI-1).

[55] L'aspect de la poudre obtenue (granules blancs et jaunâtres) montre également qu'il ne s'agit pas d'un bon matériau.

Tableau VI-1 : Paramètres physico-chimiques des différents matériaux dérivés de MCM-41.

Matériaux	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	$D_{p(BJH)}$ (nm)	a (Å)[b]	e_m (Å)[c]
CTABr_MCM-41	906	0,81	2,8 (2,8)[a]	47,7	19,5
HEA16Br_MCM-41	928	0,89	3,0 (2,9)	47,7	17,9
HPABr_MCM-41	871	0,80	2,9 (2,8)	46,8	17,8
THEABr_MCM-41	352	0,57	10,6 (3,6)	-	-
(+)NME16Br_MCM-41	233	0,51	10,7 (-)	-	-

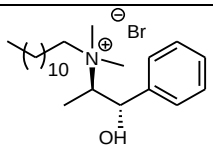
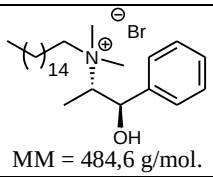
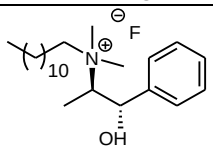
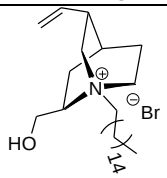
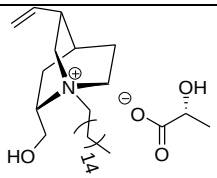
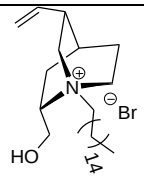
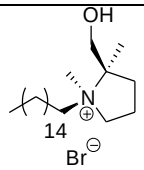
[a] Entre parenthèses, maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Paramètre de maille. [c] Epaisseur du mur (cf. Annexe B).

La faible organisation de la périodicité dans **THEABr**_MCM-41 et **(+)-NME16Br**_MCM-41 décelée par DRX aux petits angles a été confirmée par microscopie électronique à balayage (Fig. A-VI-2). En effet, les clichés de ces échantillons ne permettent pas de visualiser de morphologie particulière au contraire des échantillons **CTABr**_MCM-41, **HEA16Br**_MCM-41 et **HPABr**_MCM-41. Dans ces trois derniers cas, les grains du support sont en effet caractérisés par des formes et des dimensions assez régulières mais dépendantes cependant de l'agent structurant utilisé.

Malgré la mauvaise structuration du matériau **(+)NME16Br**_MCM-41, ce dernier a fait l'objet de l'enregistrement d'un spectre de dichroïsme circulaire. Il a ainsi été montré que **(+)NME16Br**_MCM-41 présente une très faible activité optique intrinsèque, mais ces résultats préliminaires doivent encore être confirmés. Afin de pallier à ces problèmes de structuration rencontrés avec les tensioactifs aux têtes polaires plus « exotiques », nous envisageons de procéder à l'avenir plutôt par combinaison de ces derniers avec les agents classiques (CTABr ou Pluronic P123).

VI.2 Immobilisation d'agents stabilisants chiraux par échange ionique

Dans cette autre partie, des matériaux à base de Rh (teneur nominale de 1% en masse de métal) ont été préparés en exploitant la méthode de synthèse « *in situ* » présentée dans le chapitre II (§ II.2.1). Les conditions de préparation sont celles optimisées dans le cas de Rh^0/NaAlS(17) (Echantillon **E**). Ici, le chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium HEA16Cl a été substitué par différents autres sels d'ammonium chiraux. Les matériaux étudiés ont été synthétisés en partant de Na-Al-SBA-15 (NaAlS(17)), en présence d'agents stabilisants chiraux synthétisés et fournis dans le cadre de la collaboration avec l'équipe du Pr A. Roucoux (cf. annexe du chapitre).

Agents Stabilisants	**Structures**	**CMC[a] (mmol/L)**	**[ ]$_D^{20}$ [d]**
Bromure de (1R,2S)-N-dodécyl-N-méthyléphédrinium ou (1R,2S)-(-)-N-MeEph12Br ((-)-NME12Br) **[**15**]**	 MM = 427,9 g/mol.	0,60	-16°
Bromure de (1S,2R)-N-hexadécyl-N-méthyléphédrinium ou (1S,2R)-(+)-N-MeEph16Br ((+)-NME16Br) **[**16]	 MM = 484,6 g/mol.	0,11[b]	+10°
Fluorure de (1R,2S)-N-dodécyl-N-méthyléphédrinium ou (1R,2S)-(-)-N-MeEph12F ((-)-NME12F) **[**16]	 MM = 367,0 g/mol.	7,06[c]	-13,2°
Bromure de (1S,2S,4S,5R)-(+)-N-hexadécyl-5-vinyl-2-quinuclidinium-méthanol ou (1S,2S,4S,5R)-(+)-QCI16Br ((+)QCI16Br) [17]	 MM = 472,2 g/mol.	0,44	+ 71,3°
Lactate de (1S,2S,4S,5R)-(+)-N-hexadécyl-5-vinyl-2-quinuclidinium-méthanol ou (1S,2S,4S,5R)-(+)-QCI16-D-lactate ((+)QCI16-(R)-lactate) [17]	 MM = 481,3 g/mol.	0,31	+ 7,7°
Bromure de (1S,2R,4S,5R)-(+)-N-hexadécyl-5-vinyl-2-quinuclidinium-méthanol ou **(1S,2R,4S,5R)-(+)-QCD16Br** ((+)QCD16Br) [17]	 MM = 472,2 g/mol.	0,40	+ 13,7°
Bromure de (1S,2S)-(-)-N-hexadécyl-N-méthylprolinolinium ou **(1S,2S)-(-)-NMeProl16Br** ((-)Prol16Br) [17]	 MM = 375,5 g/mol.	0,12	- 3°

[a] Valeurs mesurées à 57°C. [b] Valeur mesurée à 62°C. [c] Valeur mesurée à 25°C. [d] Pouvoir rotatoire déterminé sur des solutions de 10g/L dans l'éthanol.

Figure VI-4 : Sels d'ammonium quaternaires chiraux utilisés comme agents stabilisants des nanoparticules métalliques sur support.

Les solides obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission, fluorescence X et ATG.

VI.2.1 Sels d'ammonium dérivés de la N-Méthyléphédrine

Trois sels d'ammonium dérivés de la N-méthyléphédrine, (-)-NME12Br, (+)-NME16Br, (-)-NME12F ont été utilisés.

Dans une première série, le ratio TA/Rh institué dans le cas de HEA16Cl a été respecté (chapitre II, TA/Rh = 2).

Dans la seconde, de plus grandes quantités d'agent stabilisant ont été utilisées (8 et 32 équivalents de (-)-NME12Br ; 32 équivalents de (-)-NME12F par rapport au métal) en vue d'améliorer l'induction asymétrique (échantillons Rh/(-)NME**12**Br**(x4)**_NaAlS, Rh/(-)NME**12**Br**(x16)**_NaAlS et Rh/(-)NME12**F(x16)**_NaAlS).

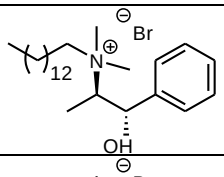
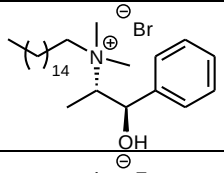
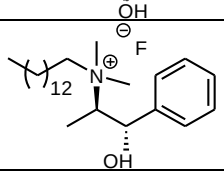
Agents Stabilisants	Structures	CMC (mmol/L)
(-)-NME12Br		0,60 à 57°C
(+)-NME16Br		0,11 à 62°C
(-)-NME12F		7,06 à 25°C

Figure VI-5 : Sels d'ammonium quaternaires chiraux dérivés de la N-méthyléphédrine utilisés comme agents stabilisants des nanoparticules métalliques sur support.

Les concentrations en agent tensioactif utilisées pour la préparation de particules supportées sont plus élevées que la CMC. Dans la première série (2 équiv. de (-)-NME12X, X = F, Br), la concentration en TA vaut 0,01 mol/L, soit environ 1,4 à 17 fois plus que la CMC. Les compositions élémentaires en rhodium et en azote des différents échantillons ont été déterminées par fluorescence X ou ICP-AES (Tableau VI-2).

Tableau VI-2 : Données thermogravimétriques et analyses élémentaires des échantillons préparés *in situ* en présence de (-)-NME12Br, (+)-NME16Br et (-)-NME12F.

Echantillons	%Rh[a]	%N[b]	TA introduit ATG (% mass.)[c]	Estimation de la quantité de TA fixée (mmol/g)	Quantité de TA prévue (mmol/g)	Taux d'incorporation de TA (%)
Rh/(-)NME**12**Br_NaAlS	0,89	0,23	6,9	0,16[d] (0,17) [e]	0,19[d] (0,23)[e]	84[d] (74)[e]
Rh/(-)NME**12**Br**(x4)**_NaAlS	0,88	n.d.	19,3	0,45 (0,55)	0,75 (0,92)	60 (60)
Rh/(-)NME**12**Br**(x16)**_NaAlS	0,51	n.d.	43,5	1,02 (1,25)	3,00 (3,69)	34 (34)
Rh/HEA16Br_NaAlS	0,90	n.d.	5,7	0,14 (0,18)	0,20 (0,22)	70 (82)
Rh/(+)NME**16**Br_NaAlS	0,66	0,25	6,7	0,14 (0,17)	0,19 (0,24)	74 (71)
Rh/HEA16F_NaAlS	0,78	0,20	4,1	0,12 (0,13)	0,20 (0,22)	60 (59)
Rh/(-)NME12**F**_NaAlS	0,77	0,31	5,6	0,15 (0,16)	0,19 (0,20)	79 (80)
Rh/(-)NME12**F(x16)**_NaAlS	0,81	n.d.	29,7	0,81 (0,85)	3,00 (3,17)	27 (27)

[a] Déterminé par fluorescence X. [b] Déterminé par ICP-AES. [c]Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au support sec entre 160 et 600°C. [d] En considérant la perte en NME**n**Br. [e] En considérant la perte du cation NME**n**$^+$.

Le meilleur taux d'incorporation de Rh a été obtenu pour le tensioactif doté d'une chaîne de 12 atomes de carbone en utilisant l'ion bromure comme contre-ion. Cependant, au vu des résultats présentés, il est difficile d'affirmer qu'il existe une corrélation entre la charge en rhodium finale et la longueur de chaîne ou la nature du contre-ion. Dans tous les cas, il est intéressant de noter que les teneurs en N sont relativement proches de la valeur maximale attendue en cas d'ancrage total (0,26% N).

Les échantillons des deux séries ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques (Fig. VI-6). Quelles que soient les molécules de TA utilisées, des pertes en masse plus ou moins complexes ont été mises en évidence entre 200 et 550°C, dans les conditions retenues. Les profils de leurs dérivées sont caractérisés par un maximum vers 350°C (cas de (-)-NME12Br), 356°C (cas de (+)-NME16Br) et par deux maximum vers 322 et 480°C (cas de (-)-NME12F). A plus fortes teneurs en TA, davantage de maximum sont observés en liaison *a priori* (cf. chapitre II, § II.2.1.2) avec l'existence de différentes formes d'interaction TA/ support.

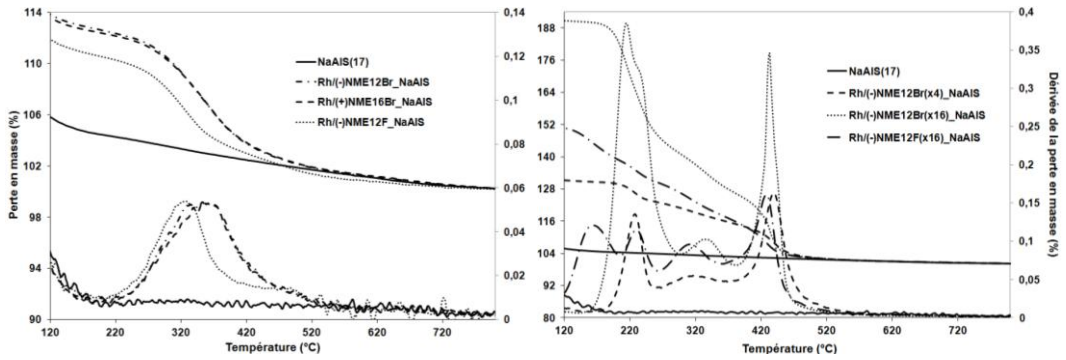


Figure VI-6 : Courbes d'ATG des matériaux à base de Rh préparés, en présence de (-)-NME12Br (2, 8 et 32 équiv.), (+)-NME16Br (2 équiv.) et (-)-NME12F (2 et 32 équiv.) (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

L'exploitation des courbes thermogravimétriques enregistrées pour les différents solides montre que, quel que soit le type d'agent stabilisant (chiral ou non) utilisé (variation de la longueur de la chaîne apolaire, de la nature du contre-ion), les quantités de sel d'ammonium fixées dans les conditions normales (ratio nominal TA/Rh habituel) sont au final quasiment identiques (~ 0,14 - 0,15 mmol/g). Les taux d'incorporation diminuent avec l'introduction de quantités plus importantes de TA en solution (4 et 16 équivalents par rapport au matériau de référence) ; en fait, les quantités fixées semblent atteindre un maximum autour de 0,8 à 1 mmol/g.

VI.2.2 Sels d'ammonium dérivés de la quincorine, quincoridine et du (2S)-N-méthylprolinol

D'autres agents stabilisants de type ammonium quaternaire, préparés à partir de la quincorine (QCI), quincoridine (QCD) et du (2S)-N-méthylprolinol (Prol), ont été utilisés pour évaluer l'influence de la nature de la tête polaire (ainsi que celle du contre-ion) sur la qualité de la dispersion des particules et les résultats de l'induction asymétrique. La particularité de ces sels d'ammonium par rapport aux précédents est liée au fait que l'atome d'azote est inclus dans un ou plusieurs cycles à 5 ou 6 chaînons. Dans les différents exemples traités, la longueur de chaîne de l'alcane utilisée a été fixée à 16 atomes de carbone.

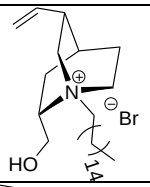
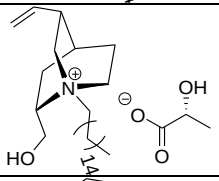
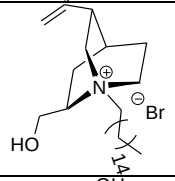
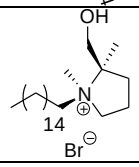
Agents Stabilisants	Structures	CMC (mmol/L)
(+)QCI16Br		0,44
(+)QCI16-(R)-lactate		0,31
(+)QCD16Br		0,40
(-)Prol16Br		0,12

Figure VI-7 : Sels d'ammonium quaternaires chiraux dérivés de la quincorine, la quincoridine et du N-méthylprolinol utilisés comme agents stabilisants des nanoparticules métalliques sur support.

Notons que dans ce cas précis, il a fallu envisager une dissolution préalable des tensioactifs (+)QCI16Br et (+)QCI16-(R)-lactate sous ultrasons ; ces derniers étant difficilement solubles dans l'eau. Les concentrations en agent tensioactif utilisées pour la préparation de particules supportées valent 0,01 mol/L, soit environ 23 à 83 fois plus que la CMC.

Les compositions élémentaires en rhodium des échantillons préparés en présence de ces différents tensioactifs ont été déterminées par fluorescence X (Tableau VI-3). Les teneurs en Rh(0) varient entre 0,76 et 0,98%. Les valeurs les plus faibles sont obtenues avec QCI. Mis à part le cas du contre-ion R-lactate, il semble que la charge en métal et la CMC de l'agent stabilisant soient inversement proportionnelles. Plus la CMC est faible (rapport Conc./CMC élevé), plus le matériau est chargé en rhodium. Cette relation est vérifiée en comparant les résultats obtenus avec d'une part HEA16Br et HEA16F (version achirale) et d'autre part avec (-)-NME12Br et (-)-NME12F.

Tableau VI-3 : Etude des échantillons Rh/(+)QCD16Br_NaAlS, Rh/(+)QCI16Br_NaAlS, Rh/(+)QCI16-(R)-lactate_NaAlS et Rh/(-)Prol16Br_NaAlS par ATG et AE.

Echantillons	%Rh[a]	TA introduit ATG (%)[b]	Estimation de la quantité de TA fixée (mmol/g)	Quantité de TA prévue (mmol/g)	Taux d'incorporation (%)
Rh/(+)QCD16Br_NaAlS	0,86	7,3	0,15[c] (0,19)[d]	0,18[c] (0,24)[d]	83[c] (79)[d]
Rh/(-)Prol16Br_NaAlS	0,98	4,6	0,11 (0,16)	0,18 (0,25)	61 (64)
Rh/(+)QCI16Br_NaAlS	0,78	7,4	0,16 (0,19)	0,18 (0,24)	89 (79)
Rh/(+)QCI16-(R)-lactate_NaAlS	0,76	5,9	0,12 (0,15)	0,18 (0,24)	67 (63)

[a] Déterminé par fluorescence X. [b] Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au support sec entre 210 et 560°C. [c] En considérant la perte du tensioactif (cation+anion). [d] En considérant la perte du cation seul.

Les quantités d'agent stabilisant fixées sont plus élevées dans le cas de (+)QCI16Br et (+)QCD16Br que dans les deux autres (Fig. A-VI-3). Le fait que, contre toute attente, seulement 60% de Prol16Br soient fixées sur NaAlS implique bien que la nature de la tête polaire a un rôle déterminant. Cela peut résulter de la plus grande affinité de ce tensioactif (HLB_{Prol16} = 20) vis-à-vis de l'eau comparé aux autres molécules étudiées ici ($HLB_{QCI16,QCD16}$ = 18) ; HLB étant la balance hydrophile-lipophile déterminée selon la méthode de Davies [18-20]. La plus faible teneur en QCI16 « adsorbé » lorsque ce dernier est associé au contre-ion (R)-lactate montre également l'influence de la nature de l'anion. On peut se demander si ce n'est pas la similitude entre l'ion lactate et la surface du support (atomes d'oxygène) qui joue en défaveur du lactate par rapport au bromure, à moins qu'il ne s'agisse d'un simple effet de taille (1,95 Å pour l'ion bromure et 4,65 Å pour l'ion lactate). L'influence de la nature du contre-ion sur l'adsorption de l'agent tensioactif a été rarement étudiée dans la littérature. Des relations entre la nature du contre-ion et la quantité d'agent tensioactif adsorbée sur des surfaces solides (zéolithes, argiles, etc.) ont été établies [21-23].

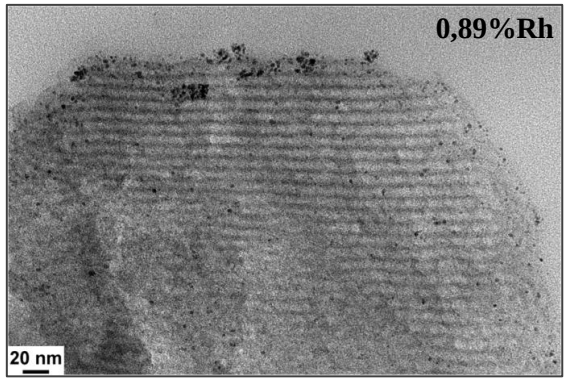
VI.2.3 Etude comparative des clichés de microscopie électronique

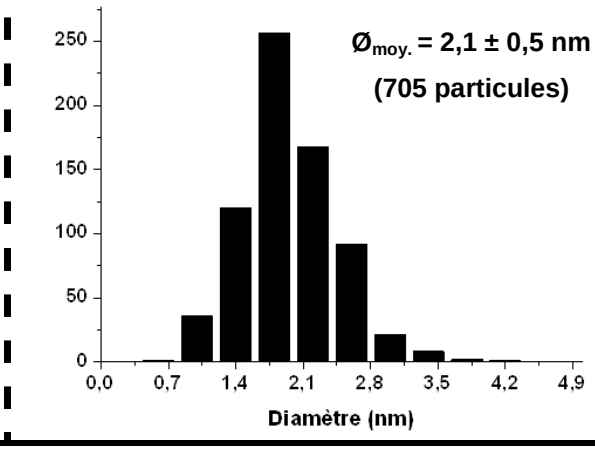
Les clichés de microscopie électronique des nanoparticules de rhodium préparées sur support en présence des agents stabilisants chiraux ainsi que les statistiques sont regroupés ci-après (Fig. VI-8). Les matériaux les plus intéressants d'un point de vue dispersion du métal sur un maximum de grains ont été préparés à partir de (-)NME12Br et (+)NME16Br. Un comptage de particules (705 et 701 particules respectivement) réalisé pour ces 2 échantillons indique des valeurs de diamètre moyen de 2,1 et 2,0 nm, respectivement. Ces particules sont plus petites que celles préparées en version achirale, avec HEA12Cl (3,2 nm) et HEA16Cl (2,5 nm). En revanche, elles sont du même ordre de grandeur que celles préparées en suspension colloïdale ce qui signifie que cette propriété est intrinsèque aux sels d'ammonium considérés. Les

statistiques effectuées sur les observations indiquent d'une façon générale que de fortes quantités d'agent stabilisant nuisent à une bonne répartition des nanoparticules sur l'ensemble des grains du support (cf. Fig. VI-8).

Davantage d'agrégats de rhodium ont été décelés en présence des surfactants dont l'azote quaternaire fait partie intégrante de cycles à 5 ou 6 chaînons. Dans ce cas, entre 30 et 60% des clichés font apparaître des agrégats formés à l'extérieur des grains de silice. Il n'empêche que, dans les cas de Rh/(+)QCD16Br_NaAlS et Rh/(-)Prol16Br_NaAlS, les diamètres moyens des nanoparticules qui coexistent sont de l'ordre de 1,5-2 nm et 2,5-3 nm. Comme en solution, la taille des particules dépend de la nature de la tête polaire suivant l'ordre : (+)QCD16$^+$ < (+)NME16$^+$ < (-)NME12$^+$ < (-)Prol16$^+$. Les particules les plus petites sont obtenues avec Rh/(+)QCD16Br_NaAlS.

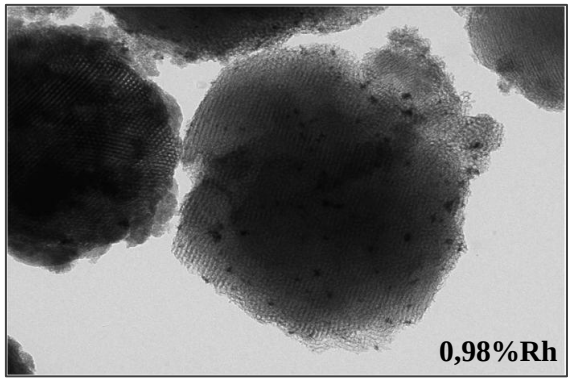
Rh/**(-)NME12Br**_NaAlS (microtomie)





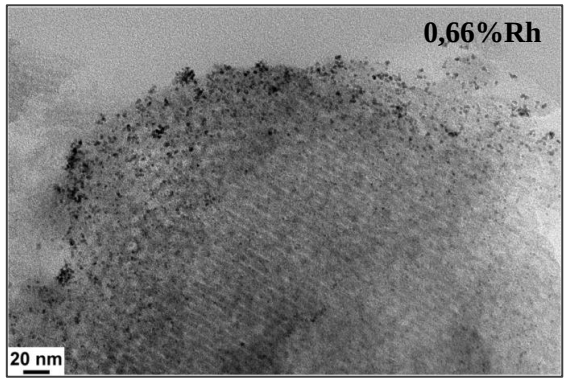
14 Clichés (64% remplis ; 36% agrégats)

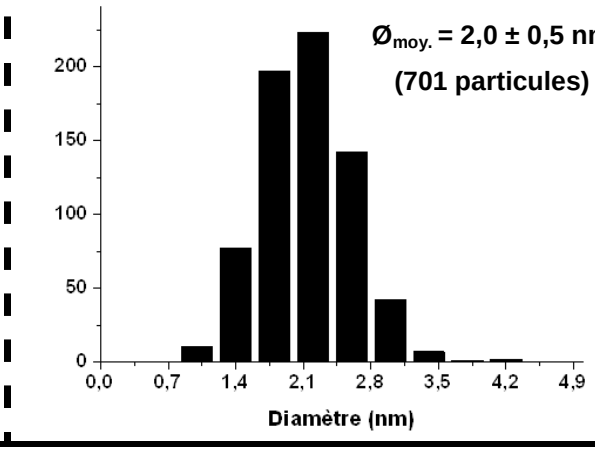
Rh/**(-)Prol16Br**_NaAlS



18 Clichés (33% remplis ; 6% autres ; 61% agrégats)

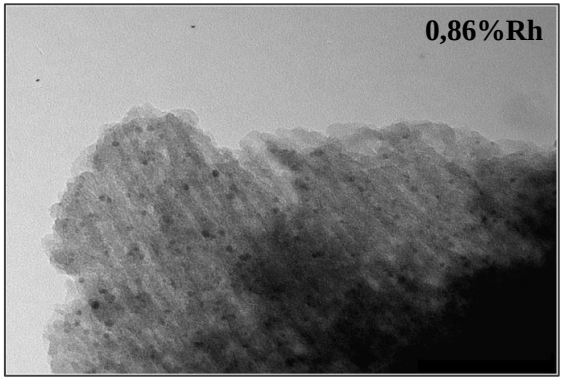
Rh/**(-)NME16Br**_NaAlS (microtomie)





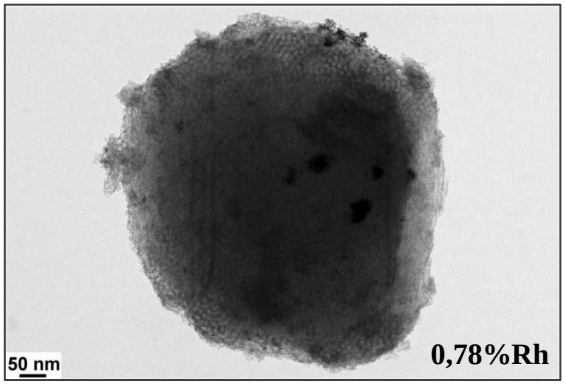
14 Clichés (69% remplis ; 6% autres ; 25% agrégats)

Rh/**(+)QCD16Br**_NaAlS



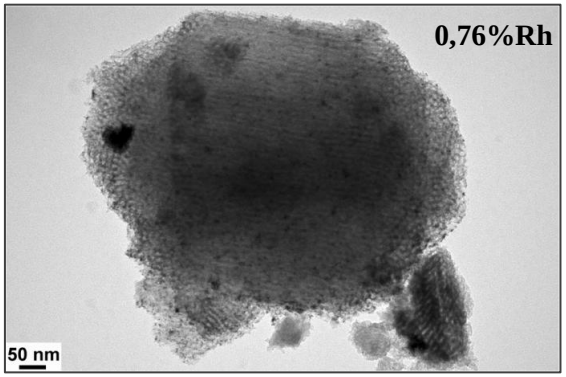
16 Clichés (33% remplis ; 6% autres ; 61% agrégats)

Rh/**(+)QCI16Br**_NaAlS



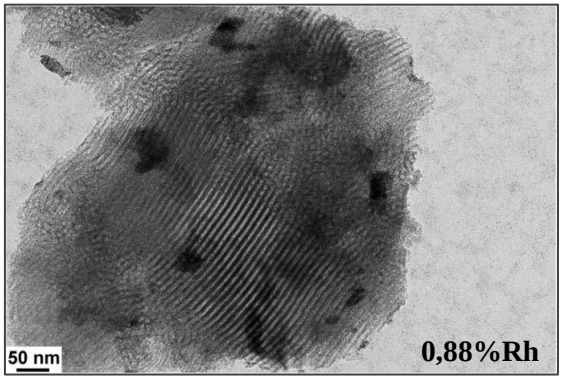
13 Clichés (54% autres ; 46% agrégats)

Rh/**(+)QCI16-(R)-Lactate**_NaAlS



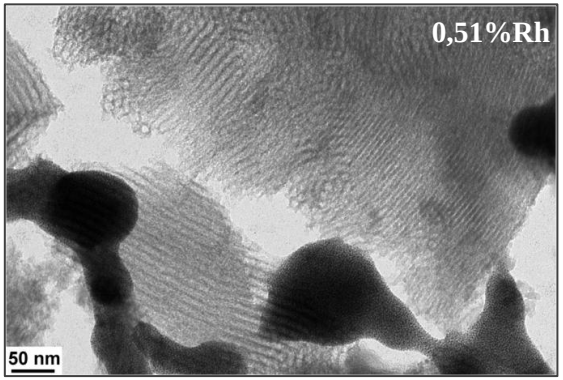
22 Clichés (41% remplis ; 23% autres ; 36% agrégats)

Rh/**(-)NME12Br(x4)**_NaAlS



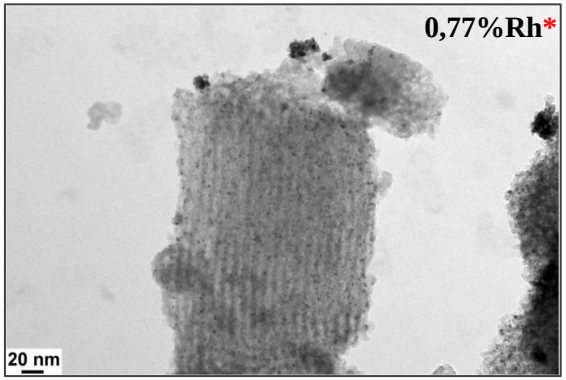
11 Clichés (9% remplis ; 9% autres ; 82% agrégats)

Rh/**(-)NME12Br(x16)**_NaAlS



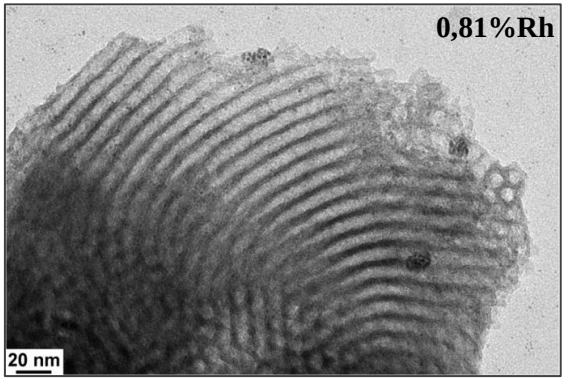
8 Clichés (100% agrégats)

Rh/**(-)NME12F**_NaAlS



15 Clichés (53% remplis ; 7% autres ; 40% agrégats)

Rh/**(-)NME12F(x16)**_NaAlS



8 Clichés (100% agrégats)

Figure VI-8 : Clichés de MET représentatifs des différents échantillons préparés par formation *in situ* incluant les statistiques et les teneurs en Rh.

VI.3 Immobilisation de sels d'ammonium quaternaires chiraux par ancrage covalent

Afin d'ancrer des sels d'ammonium quaternaires chiraux sur support en optant pour un lien de covalence, nous avons reproduit la stratégie décrite précédemment dans le chapitre IV impliquant une réaction de type substitution nucléophile d'une amine sur des fonctions chloropropyle.

Dans le cas présent, une amine chirale, la (1S,2R)-(+)-N-méthyléphédrine (NME) a été utilisée en lieu et place de la N,N-diméthyléthanolamine (Fig. VI-9).

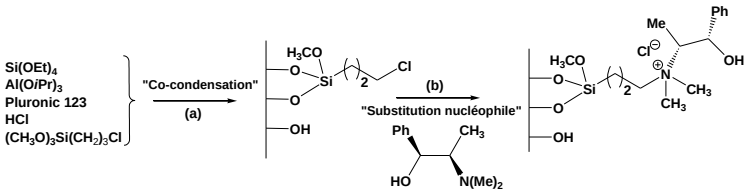


Figure VI-9 : Immobilisation d'un ion ammonium quaternaire chiral sur silice ou silice alumine de type SBA-15.

Dans un premier temps, la fonction chloropropyle a été introduite sur le support silicique ou aluminosilicique de type SBA-15 par co-condensation avec TEOS (Fig. IV-9, étape a). L'amine chirale a été ensuite mise en réaction avec la fonction chloropropyle (Fig. IV-9, étape b) pour aboutir à l'ion ammonium quaternaire.

Comme précédemment, le protocole a été mis en œuvre à différentes reprises en partant soit d'un support silicique (**ClSiS**-OP (C0,5 et C2)[56]), soit d'un support aluminosilicique (0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150)[57]. La réaction de substitution a été réalisée à 110°C. Deux échantillons témoin (NME(1x)_**AlS**) et (NME(1x)_**NaAlS**) ont été synthétisés en faisant interagir NME avec les deux supports parents, à savoir AlS calcinée et NaAlS séchée. Les différents solides obtenus ont systématiquement été extraits au dichlorométhane (soxhlet) pendant 24 h. Pour des raisons de coût, dans la plupart des cas, un équivalent de NME a été utilisé (Tableau IV-4).

Tableau VI-4 : Liste des échantillons préparés pour l'étude de la substitution nucléophile.

Echantillons	Support	Quantité de DMEA (équiv.)
NME(6x)_**ClSiS**-OP C0,5	ClSiS-OP calciné 0,5 h à 200°C	6
NME(1x)_**ClSiS**-OP C2	ClSiS-OP calciné 0,5 h à 200°C	1
NME(1x)_ **AlS**(12)	AlS(12) (calcinée 6 h à 550°C)	1
NME(1x)_**NaAlS**(17)	NaAlS(17)	1
NME(1x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	0,1ClAlS-OP(10) calciné 1 h à 150°C	1

[56] Support préparé par co-hydrolyse et co-condensation de TEOS avec CPTMS ; le solide récupéré est extrait 24 h à l'éthanol puis calciné 0,5 h ou 2 h à 200°C.
[57] Support préparé par co-hydrolyse et co-condensation de TMOS et Al(O*i*Pr)$_3$ avec CPTMS ; le solide récupéré est extrait 24 h à l'éthanol puis calciné 1 h à 150°C.

Les différents échantillons ainsi préparés ont été analysés par adsorption/désorption de N_2, ATG et spectrométrie de fluorescence X (Tableau IV-5).

Tableau VI-5 : Propriétés physico-chimiques des différents matériaux

Echantillons	**Si/Al Fluo. X**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{P(BJH)}$ (nm)**	**Perte en masse (%)[b] [Δm (%)][c]**	**% Cl Fluo. X**
ClSiS-OP C0,5	∞	945	0,76	4,9 (4,8)[a]	16,9 [-]	4,5
NME(6x)_**ClSiS**-OP C0,5	∞	460	0,56	5,0 (4,9)	24,9 [8,0]	3,0
ClSiS-OP C2	∞	998	0,83	4,9 (5,0)	15,3 [-]	3,7
NME(1x)_**ClSiS**-OP C2	∞	n.d.	n.d.	n.d.	22,5 [7,2]	3,3 (2,3)[d]
AlS(12)	13	782	1,17	7,5 (8,2)	1,8 [-]	0,1
NME(1x)_ **AlS**(12)	14	443	0,81	7,3 (7,8)	14,3 [12,5]	0,1
NaAlS(17)	15	693	1,03	8,0 (8,3)	3,8 [-]	0,7
NME(1x)_ **NaAlS**(17)	15	498	0,92	7,4 (7,8)	13,1 [9,3]	0,1
0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	16	747	0,74	6,3 (7,8)	21,6 [-]	4,3
NME(1x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	16	556	0,63	6,4 (6,8)	26,2 [4,6]	3,9

[a] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [b] Domaine de température entre 170 et 720°C. [c] Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au matériau de départ. [d] Déterminé par ICP-AES.

Systématiquement, les propriétés texturales sont affectées dès lors que le support fonctionnalisé ou non est mis en contact avec l'amine. On retrouve là un résultat déjà observé avec la DMEA. La comparaison des volumes de pores des matériaux avant et après substitution nucléophile conforte l'hypothèse d'une bonne insertion de l'amine dans les canaux du support. Dans le cas des solides fonctionnalisés SiS, la valeur du diamètre des pores varie peu (4,8-5,0 nm). Des diminutions un peu plus élevées des valeurs de D_p sont observées pour les matériaux de type AlS. Dans le cas des solides dérivés de ClAlS, le rapport Si/Al reste inchangé après interaction du support avec l'amine.

S'agissant des deux échantillons NME(6x)_**ClSiS**-OP C0,5 et NME(1x)_**ClSiS**-OP C2, les quantités de NME ancrées sont sensiblement les mêmes si on tient compte de la teneur initiale en fonctions chlorées de chacun des supports (**ClSiS**-OP C0,5 et **ClSiS**-OP C2) (Fig. VI-10). Les taux d'incorporation sont de l'ordre de 6% pour NME(6x)_**ClSiS**-OP C0,5 et de 31% pour NME(1x)_**ClSiS**-OP C2. Il est néanmoins important de noter que six fois plus de molécules de NME ont été introduites dans le cas de **ClSiS**-OP C0,5. La similitude entre les échantillons NME(6x)_**ClSiS**-OP C0,5 et NME(1x)_**ClSiS**-OP C2 semble indiquer que les traitements de calcination préalables subits par le support silicique fonctionnalisé (C0,5 ou C2) ont quasiment la même répercussion. Du fait de l'effet de dilution lié à l'apport de matière organique, les deux solides obtenus renferment des teneurs en élément chlore plus

faibles que celles des supports de départ. Dans le cas de **NME(1x)_ClSiS**-OP C2[58], il a pu être établi, par le biais d'analyses élémentaires, que le rapport molaire C/N expérimental, paramètre important pour vérifier l'ancrage de l'amine, vaut 16. Ceci est en bon accord avec nos attentes. Pour rappel, théoriquement, il était prévu que le ratio C/N approche 15, voire 16[59] selon qu'il reste ou non un groupement Si-OMe ou non pour chaque fonction chlorée de départ. Le matériau **NME(1x)_ClSiS**-OP C2 présente, comme attendu, un diffractogramme moins intense que celui de **ClSiS**-OP C2, mais, malgré cela assez bien résolu (Fig. A-VI-4).

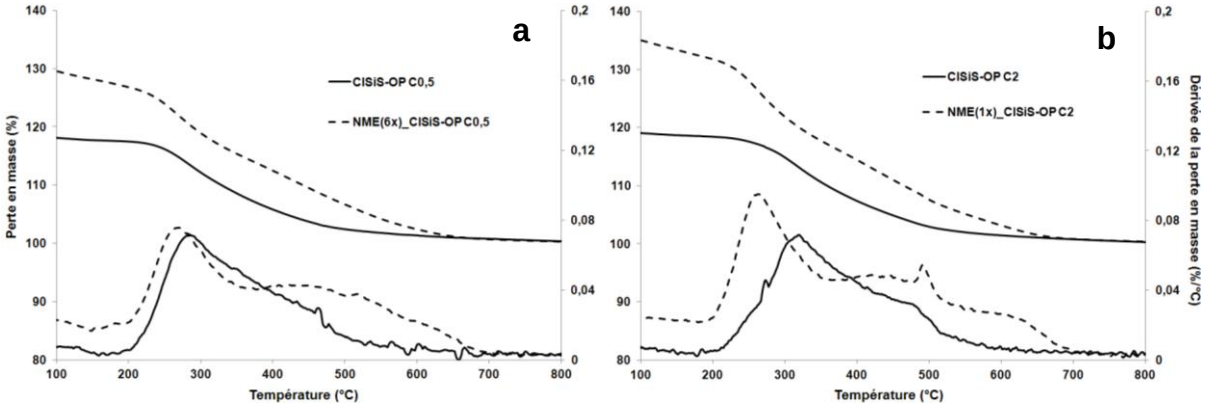


Figure VI-10 : Courbes d'ATG des matériaux résultant de la réaction de NME(6x/1x) avec a) **ClSiS**-OP C0,5 et b) **ClSiS**-OP C2. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Les profils des dérivées des pertes en masse des échantillons **NME(6x)_ClSiS**-OP C0,5 et **NME(1x)_ClSiS**-OP C2 sont quasiment superposables (maximum à 265 et 259°C, Fig. VI-10). Une partie de la perte supplémentaire est située à haute température (entre 400 et 700°C).

Lorsque le support contient initialement de l'aluminium (0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150), la réaction des matériaux fonctionnalisés par des groupements chloropropyle avec la NME ne conduit pas à davantage d'incorporation d'amine. En fait, les variations de masse sont même inférieures à celles mesurées à partir des supports siliciques. Les plus fortes prises de masse ont été constatées dans le cas des supports aluminosiliciques non fonctionnalisés (tests témoin, jusqu'à 12 % pour le matériau non échangé, Fig. VI-11). Dans les mêmes conditions, des observations identiques ont été réalisées dans le cas de l'ancrage de la DMEA. Des quantités d'amines relativement importantes (11,2%) ont été fixées sur AlS(12).

Comme dans le cas de la réaction de DMEA(6x) avec AlS(12) (Chapitre IV, Fig. IV-28(a)), une importante différence existe entre les témoins et les autres échantillons. Les dérivées des profils thermogravimétriques des échantillons témoin **NME(1x)**_AlS et **NME(1x)**_NaAlS

[58] **NME(1x)_ClSiS**-OP C2, Si : 35,6%, N : 0,72%, Cl : 2,3% , C : 10,1%, soit C/Cl = 13, Cl/Si = 0,05.

[59] Chaque molécule de greffon (-$Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH(CH_3)CH(Ph)(OH),Cl^-$) apporte 1 atome d'azote pour 15 atomes de carbone.

laissent apparaître, un maximum prédominant à 490 et 504°C, respectivement ; un autre bien défini vers 600°C et un large épaulement entre 200 et 400°C. Le traitement d'échange effectué au préalable sur le support AlS pour donner NaAlS a pour effet de réduire d'environ 25% la quantité d'amine « capturée » sans, semble-t-il modifier, la nature des espèces formées après introduction de NME (même profil thermogravimétrique).

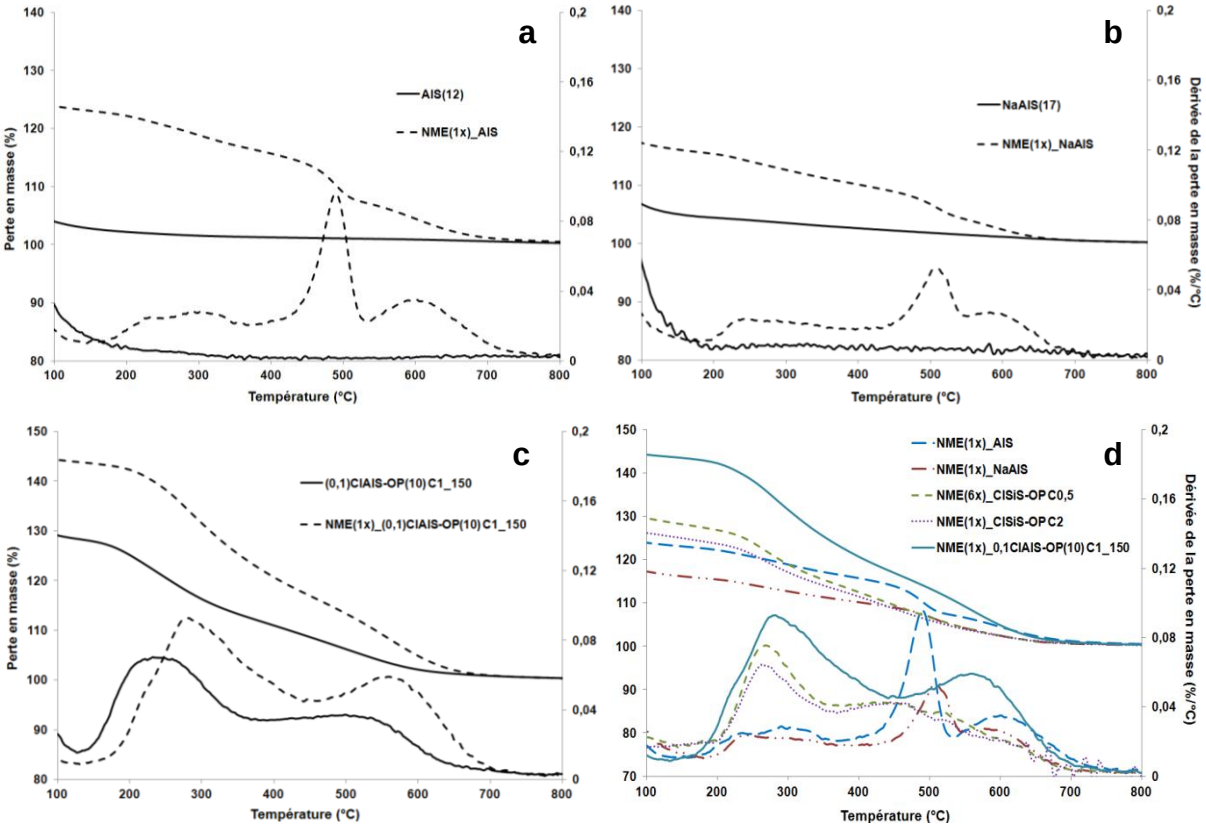


Figure VI-11 : Courbes d'ATG des matériaux résultant de la réaction de NME avec (1x) avec a) AlS(12), b) NaAlS, c) 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 (comparaisons avec les supports). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Les allures des dérivées de pertes en masse sont cependant bien distinctes de celles mises en avant après réaction de NME avec les silices alumines fonctionnalisées par le groupement chloropropyle, à savoir 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150. De plus, les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des deux échantillons sont différentes (cf. Fig. A-VI-5). La structure mésoporeuse du solide obtenu après réaction avec la NME est conservée, mais il présente cependant des propriétés texturales moins importantes que celles du matériau de référence.

En parallèle, une étude des échantillons **NME(1x)_ClSiS**-OP C2 et **NME(1x)**_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 a été réalisée par RMN CP-MAS ^{13}C dans le but d'approcher une identification des espèces carbonées (Fig. VI-12). Nous ne disposons pas à l'heure actuelle des mesures pour les expériences témoin.

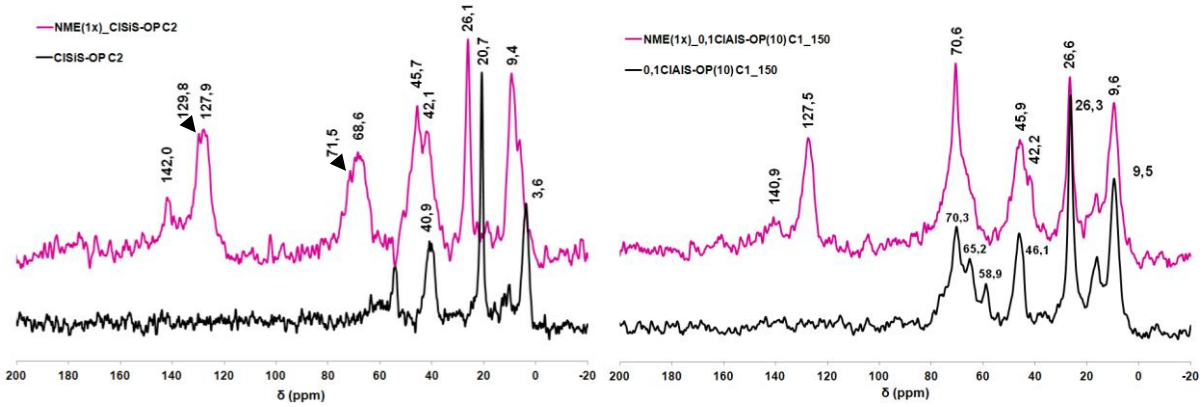
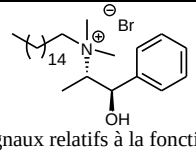
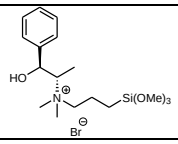


Figure VI-12 : Spectres de RMN ^{13}C CP-MAS de **ClSiS**-OP C2 et 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 après substitution nucléophile.

En RMN ^{13}C du solide, dans le cas de **NME(1x)_ClSiS**-OP C2, les pics correspondant au départ aux atomes de carbone de la fonction chlorée semblent s'être décalés d'un ou deux ppm. Au moins sept autres pics se distinguent à 9,4 ; 45,7 ; 68,6 ; 71,5 ; 127,9 ; 129,8 et 142 ppm. Le décalage, ainsi que les nouveaux pics pourraient être la conséquence de la formation de l'ion ammonium quaternaire. Il eût été intéressant de comparer les signaux RMN ^{13}C de ces échantillons et des matériaux témoin. La comparaison des signaux obtenus avec ceux du synthon silylé équivalent préparé à l'ENSC Rennes ou le tensioactif (+)-NME16Br (Tableau VI-6) est intéressante mais il n'est pas évident d'affirmer que la substitution a été totale. La présence du signal vers 45 ppm pourrait refléter la présence de NME non quaternarisée.

Tableau VI-6 : Quelques déplacements chimiques de référence dans des composés analogues

N-Méthyléphédrine pure	9,8	45,5	68,4	74,6	78,7	79,4	125,8	126,6	128,2	137,6	[**24**]
 (signaux relatifs à la fonction)	7,3		67,8	72,8			125,9	127,6	128,5	141,1	**[16]**
	11,3	47	66,7	70,9			123,9	125,6	126,5	139,1	**[16]**

Le spectre RMN ^{13}C de NME(1x)_0,1ClAlS-OP(10) C1_150 semble un peu plus complexe ; les signaux des groupements CH_2 présents au départ dans la fonction chloropropyle et surtout celui voisin de l'atome de chlore apparaissent aux mêmes déplacements chimiques que ceux du support (9,6 ; 26,6 ; 42,2/45,9 ppm).

Essais préliminaires de silylation

Le protocole de silylation appliqué dans le chapitre IV (§ IV.3) a également été testé avec NME. Un autre matériau a donc été préparé en présence de six équivalents[60] d'amine à partir du support aluminosilicique (0,1**ClAlS**-OP(10)) extrait 24 h et préalablement silylé par CTMS. Comme dans le cas de DMEA, la silylation a été mise en évidence sans équivoque par RMN CP-MAS ^{13}C via l'apparition d'un pic vers 1,1 ppm (Fig. A-VI-6) associé au groupement -Si$(CH_3)_3$. Les compositions et propriétés texturales des solides aux différents stades de leur préparation ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI-7 : Propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus aux différentes étapes lors de la silylation de 0,1ClAlS-OP(10) puis après réaction avec NME.

Echantillons	**Fluo. X**		**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**$D_{P(BJH)}$ (nm)**	**Perte en masse (%)[c] [Δm (%)][d]**
	Si/Al[a]	**Cl/Si[a]**				
0,1**ClAlS**-OP(10)	16	0,07	634	0,74	5,9 (6,8)	27,0 [-]
$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10)	17	0,07	543	0,62	5,6 (6,3)	24,3 [-2,7]
NME(6x)_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10)	16	0,06	542	0,62	5,8 (6,6)	25,4 [1,1]

[a] Rapports molaires. [b] Maximum lu sur la courbe de distribution des pores. [c] Domaine de température de mesure entre 120 et 700°C du matériau déshydraté. [d] Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au matériau de départ.

L'étape de silylation a déjà été discutée dans le chapitre IV (§ IV.3). Le matériau silylé intermédiaire étant le même que celui utilisé pour la réaction avec DMEA ; par la suite, nous allons nous intéresser à **NME(6x)**_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10).

Suite à l'introduction de NME, la surface spécifique et le volume des pores restent quasiment inchangés ; les isothermes de l'échantillon **NME(6x)**_$(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) sont superposables à celles de $(CH_3)_3$Si_0,1**ClAlS**-OP(10) (Fig. VI-13), contrairement à ce qui a été constaté avec DMEA.

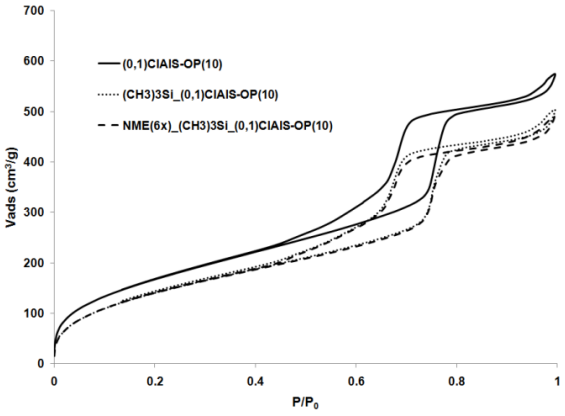


Figure VI-13 : Isothermes de sorption de N_2 des matériaux résultant de l'étape de silylation puis de réaction avec NME de 0,1**ClAlS**-OP(10).

[60] Calculés par rapport aux quantités prévues en chlore.

Les pertes en masse calculées à partir des analyses thermogravimétriques indiquent une légère augmentation de masse (1,1%) après réaction avec NME. De plus, les profils des courbes des dérivées de perte en masse ne sont pas identiques avant et après réaction avec l'amine (Fig. VI-14).

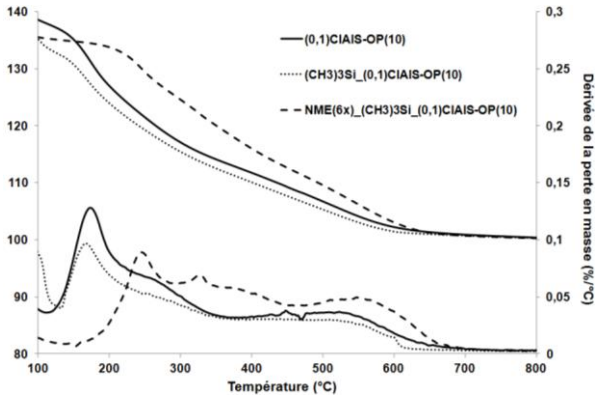


Figure VI-14 : Analyses thermogravimétriques des matériaux résultant de l'étape de silylation puis de réaction avec NME de (0,1)ClAlS-OP(10). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

La silylation suivie de la réaction avec l'amine a pour effet de déplacer les pertes en masse vers des valeurs de température plus élevées. Lors de la silylation et également pendant la réaction avec NME, la perte en masse attribuée à du Pluronic résiduel disparaît (maximum de la dérivée vers 200°C). Le fait d'observer des évolutions des profils pendant les différentes étapes de préparation des matériaux, sans qu'il n'y ait une augmentation significative de la masse, semble mettre en évidence la compensation de la quantité introduite en NME par la quantité perdue en P123. L'introduction de la NME a apporté des modifications du spectre RMN ^{13}C CP-MAS (Fig. VI-15). Le déplacement du pic à 46,3 ppm (matériau silylé) vers 45,2 ppm (après réaction avec l'amine) et l'apparition des pics à 68,1 et 127,5 ppm prouvent au minimum la présence de NME dans le matériau final sans justifier réellement la substitution. Un des seuls moyens de prouver que l'ancrage de l'amine a bien eu lieu après une réaction de substitution nucléophile repose sur l'analyse des matériaux par spectroscopie XPS. Ces analyses n'ont malheureusement pas pu être réalisées jusqu'à présent.

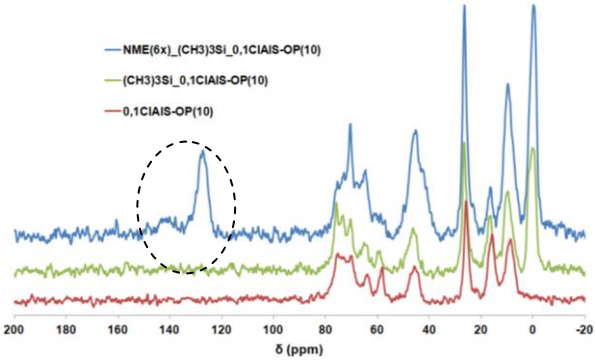
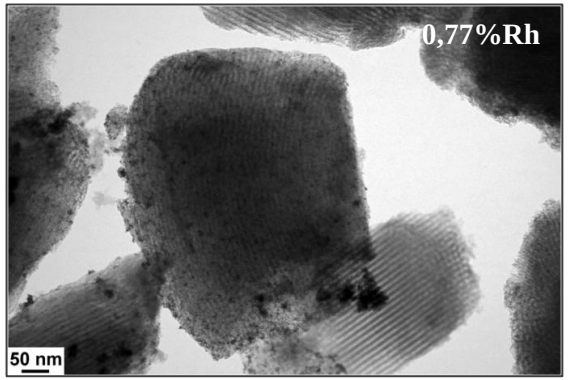


Figure VI-15 : Spectres de RMN CP-MAS ^{13}C de 0,1ClAlS-OP(10) après silylation et substitution nucléophile.

Synthèse et caractérisation de nanoparticules

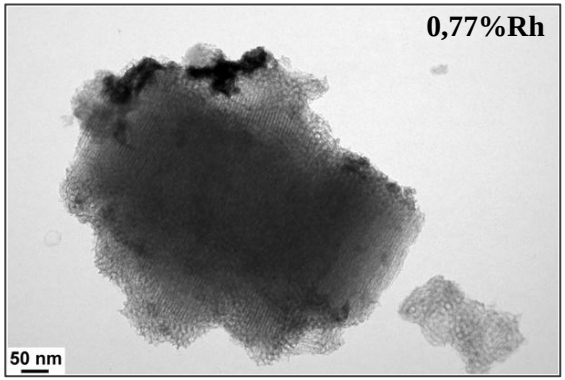
Les différents matériaux obtenus par réaction de NME sur silice ou silice alumine silylée au préalable ou non ainsi que les échantillons témoins décrits dans cette étude ont été utilisés comme support pour préparer des nanoparticules de rhodium(0) selon le protocole décrit dans le chapitre IV (cf. § IV.4). La quantité de rhodium visée était de 1% en masse. Les teneurs réelles sont comprises entre 0,74 et 0,87%. Parmi les différents solides obtenus, celui qui présente de loin les meilleures répartitions des particules sur un maximum de grains est Rh/**NME(6x)_ClSiS**-OP C0,5 (Fig. VI-16). Le matériau Rh/**NME(6x)_**Si$(CH_3)_3$_0,1**ClAlS**-OP(10) ne comprend pas non plus trop d'agrégats. En revanche, les autres sont caractérisés par d'importantes proportions de clichés montrant des agrégats (entre 40 et 86% des observations). Cela est particulièrement vrai pour les solides obtenus à partir de supports non fonctionnalisés. Les mesures de tailles de particules effectuées pour Rh/**NME(6x)_ClSiS**-OP C0,5, Rh/**NME(1x)_**0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 et Rh/**NME(6x)_**Si$(CH_3)_3$_0,1**ClAlS**-OP(10) indiquent qu'en dehors des quelques agrégats observés (non comptabilisés), les distributions sont plutôt étroites avec des valeurs moyennes comprises entre 1,9 et 2,3 nm. Sur silice alumine, la quantité de groupements organiques introduits et/ou la fonctionnalisation du support semblent influencer la qualité de l'échantillon. Ainsi, les particules de rhodium sont moins bien dispersées et rassemblées, en grande proportion, en agrégats dans le cas des échantillons témoins (9-13% de matière organique) en comparaison avec Rh/**NME(1x)_**0,1**ClAlS**-OP(10) (4,6% de matière organique).

Rh/**NME(1x)**_AlS



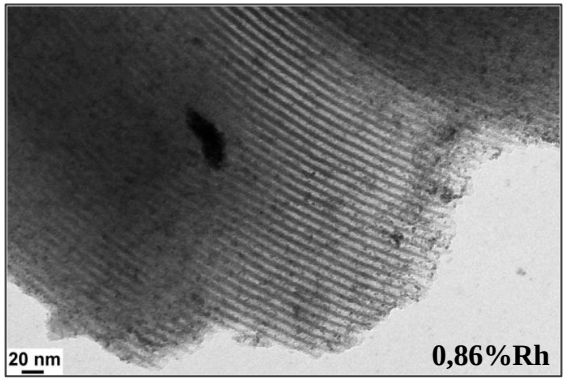
14 Clichés (36% remplis ; 14% autres ; 50% agrégats)

Rh/**NME(1x)**_NaAlS



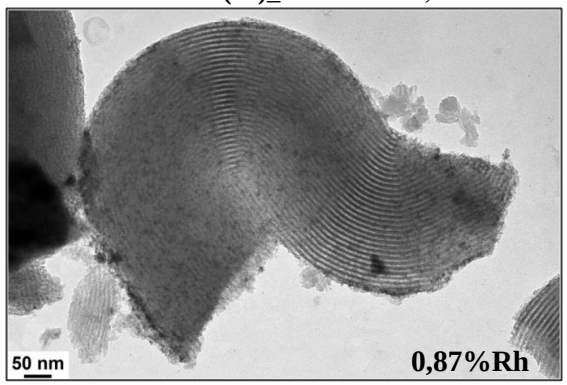
12 Clichés (25% autres ; 75% agrégats)

Rh/**NME(1x)_ClSiS**-OP C2

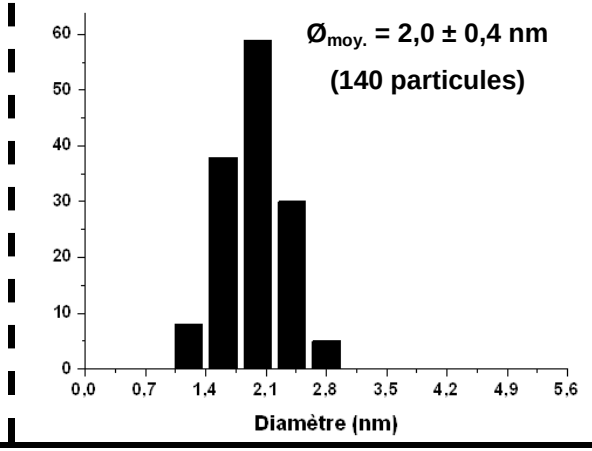


16 Clichés (50% remplis ; 6% autres ; 44% agrégats)

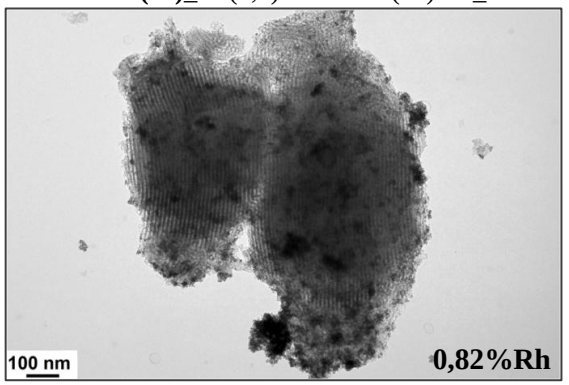
Rh/**NME(6x)_ClSiS**-OP C0,5



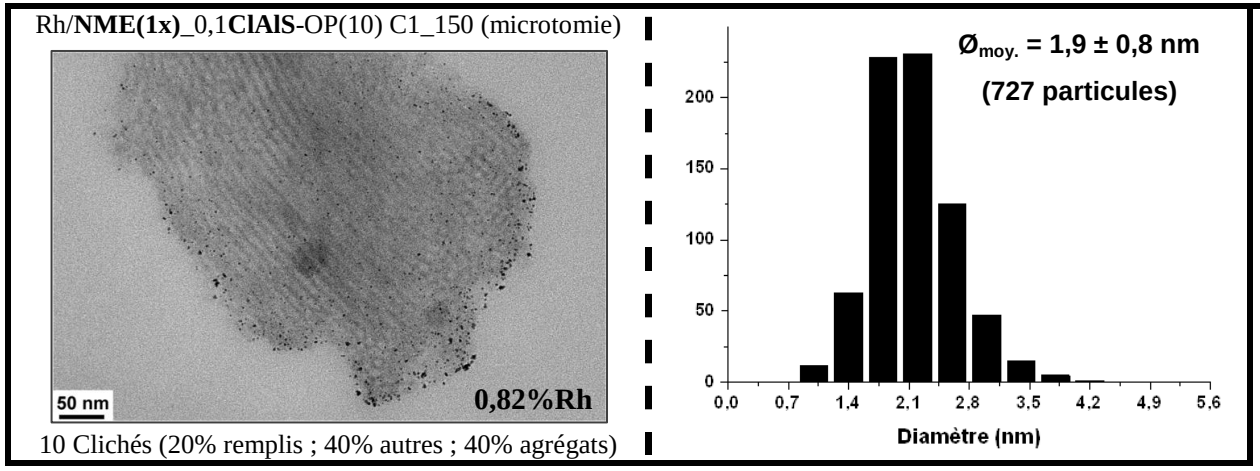
13 Clichés (77% remplis ; 23% agrégats)

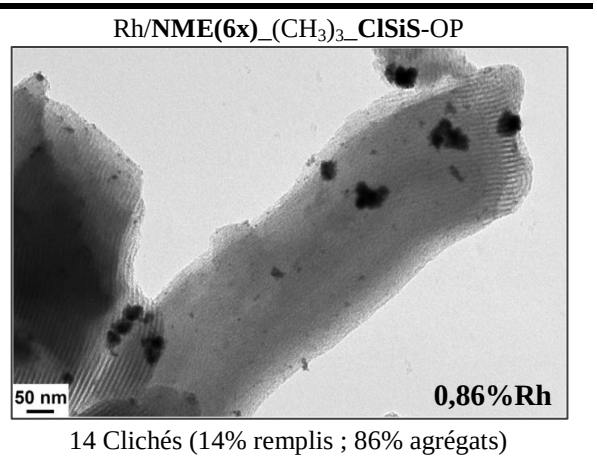


Rh/**NME(1x)**_Na(0,1)**ClAlS**-OP(10) C1_150



19 Clichés (11% remplis ; 5% autres ; 84% agrégats)





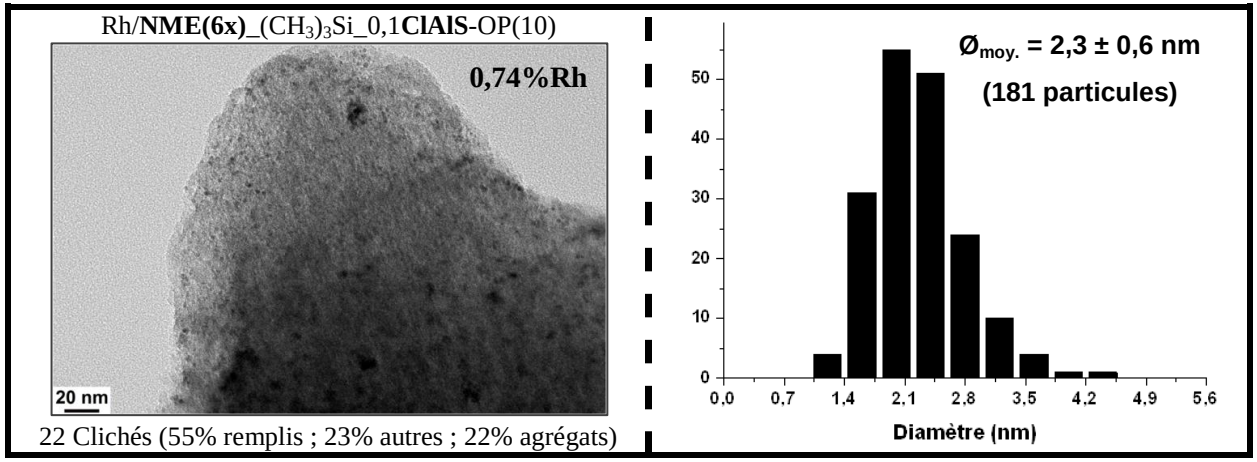


Figure VI-16 : Clichés de MET représentatifs des différents échantillons préparés par ancrage covalent incluant les statistiques et les teneurs en Rh.

VI.4 Adsorption d'inducteurs chiraux (Matériaux témoins)

Dans cette partie, des amines susceptibles d'être protonées au contact des supports ou bien protonées au préalable par acidification du milieu ont été examinées.

Ont été étudiés ici, la quincoridine, la quincorine, trois des synthons utilisés pour élaborer des sels d'ammonium (cf. § VI.2) ainsi que la cinchonine (Cd), la dihydrocinchonidine (DHCd) et le chlorhydrate de dihydrocinchonidinium (DHCd**H**$^+$) préparé *in situ* (Fig. VI-17).

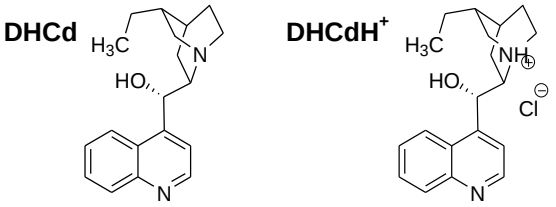


Figure VI-17 : Structures moléculaires de la dihydrocinchonidine (DHCd) et du chlorhydrate de dihydrocinchonidinium (DHCd**H**$^+$).

Ces travaux ont été réalisés en marge des précédents (cf. § VI.2 et § VI.3) ; ils ont permis d'élaborer des échantillons témoin pour juger de l'importance de l'utilisation des molécules tensioactives ou du lien covalent pour préparer des nanoparticules bien dispersées sur support. Dans un premier temps, nous nous sommes attardés sur l'étude de l'interaction de ces molécules avec le ou les supports sans apport de rhodium.

VI.4.1. Interaction avec les supports en l'absence de sel métallique

La dihydrocinchonidine (DHCd) et le chlorhydrate de dihydrocinchonidinium (DHCd**H**$^+$) ont été mis en contact avec différents supports (SiS, AlS(12) et NaAlS(17)) en solution aqueuse (comparaison avec § VI.2) comme suit :

PROTOCOLE A : *Une masse de 0,5 g de matériau silicique ou aluminosilicique est dispersée pendant 24 h dans 8,5 mL d'eau distillée en présence de DHCd ou DHCdH*$^+$[61] *(9.10*$^{-5}$ *mol). 2 mL d'eau (témoin pour l'ajout de sel métallique) sont alors ajoutés à cette solution ; le mélange résultant est laissé sous agitation pendant 2 h. A la suite de quoi, 2 autres mL d'eau (témoin pour l'ajout d'agent réducteur) sont introduits. Après 2 h d'agitation, le solide est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau distillée puis séché à 60*^{o}*C pendant 24 h. Une fois séché à l'air, il fait l'objet d'analyses thermogravimétriques.*

La quincoridine, la quincorine ainsi que la dihydrocinchonidine (DHCd) ont été testées dans le toluène en présence de Al-SBA-15 (AlS(12)) à 70°C comme suit :

PROTOCOLE B : *Une masse de 1,0 g de AlS(12) est dispersée dans 15 mL de toluène séché sur tamis moléculaire. Le mélange est porté à 70°C, puis l'amine est introduite (**1 équiv**.). La régulation de la température est ensuite maintenue pendant 48 h. Après filtration, rinçage avec de l'éthanol absolu chaud, le matériau final est séché à température ambiante*.

[61] La forme protonée, DHCd**H**$^+$, a été obtenue par ajout d'une solution de HCl 0,1 M sur la DHCd (9.10^{-5} mol) jusqu'à dissolution totale de la DHCd [25].

Les matériaux obtenus selon les protocoles **A** et **B** ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques (Tableau VI-8).

Tableau VI-8 : Etudes des échantillons DHCd_SiS et _AlS, DHCd$^+$_SiS et _NaAlS (protocole A) et des échantillons DHCd_, QCD_ et QCI_AlS (protocole B) par ATG.

Echantillons	Protocole[a]	Amine introduite ATG (% mass.)[b]	Estimation de la quantité d'amine fixée (mmol/g)	Quantité d'amine prévue (mmol/g)	Amine incorporée (%)
DHCd_SiS	**A**	3,4	0,11	0,20	55
DHCd**H**$^+$_SiS	**A**	0,4	0,01	0,20	5
DHCd_AlS/**A**	**A**	7,5	0,25	0,21	100
DHCd**H**$^+$_NaAlS	**A**	6,3	0,19	0,20	95
DHCd_AlS/**B**[c]	**B**	25,0	0,84		33
QCD_AlS[d]	**B**	19,5	1,17	2,51	47
QCI_AlS[d]	**B**	18,9	1,13		45

[a] **A** : 0,18 mmol amine / g de support ; **B** : 1,28 mmol amine / g de support [b]Augmentation de masse sur le thermogramme par rapport au support sec entre 150 et 700°C (Echantillon du protocole A) et entre 200 et 750°C (Echantillons du protocole B). [c] pKa (DHCd) = 9,89/12,98. [d] pKa (QCD,QCI) = 9,71/14,70.

Les analyses thermogravimétriques des solides issus des tests d'adsorption de DHCd ou DHCd**H**$^+$ réalisés dans l'eau (**Protocole A**) sur SiS indiquent que la DHCd s'adsorbe en quantité plus importante (55%) que lorsqu'elle est protonée auparavant (5%).

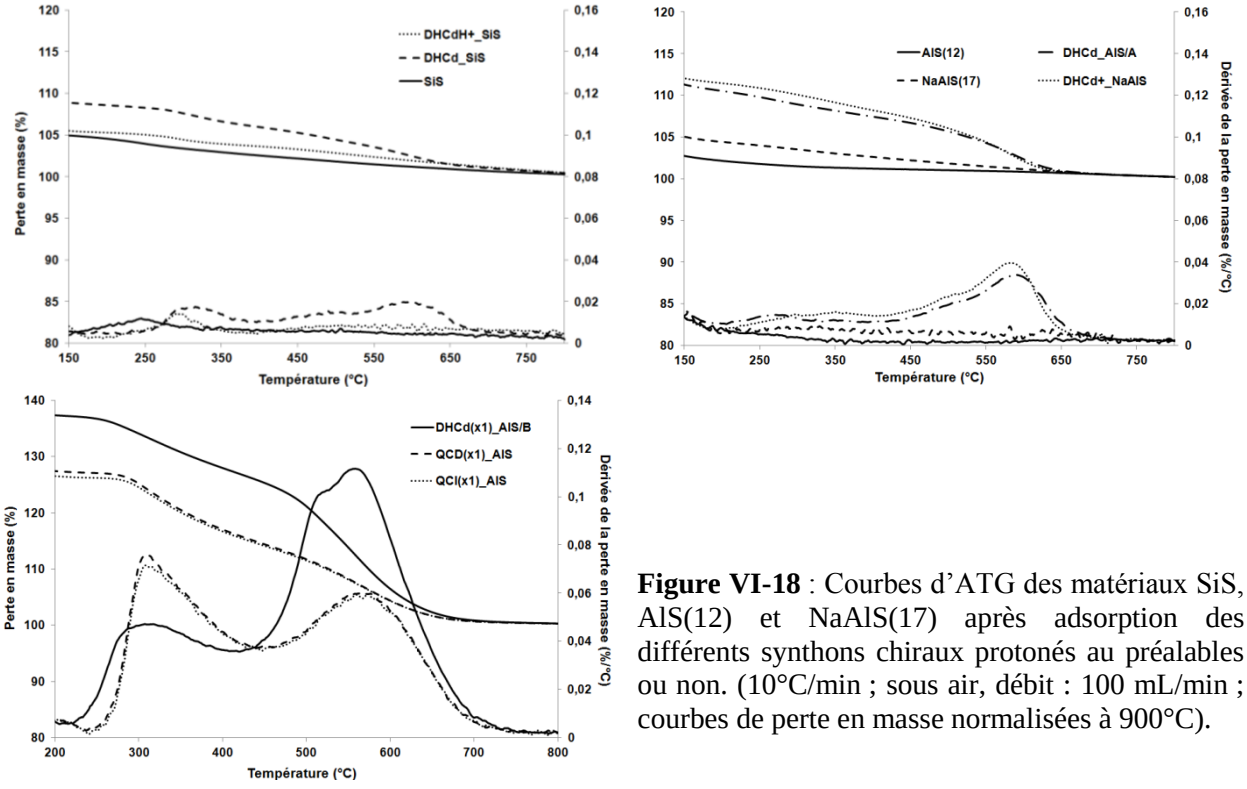


Figure VI-18 : Courbes d'ATG des matériaux SiS, AlS(12) et NaAlS(17) après adsorption des différents synthons chiraux protonés au préalables ou non. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

L'allure des courbes des dérivées de perte en masse sont différentes (Fig. VI-18), les quantités adsorbées sur SiS sont plus faibles que sur AlS(12) et NaAlS(17). La courbe de dérivée du matériau DHCd**H**$^+$_SiS présente une perte en masse avec un maximum à 293°C, alors que celle de DHCd_SiS en présente trois à 310, 490 et 596°C. Les courbes des pertes en masse et des dérivées de perte en masse de DHCd_AlS/A et DHCd**H**$^+$_NaAlS sont quasi-superposables (pertes à 271-346 et 582-590°C), les quantités adsorbées sont donc équivalentes (95 et 100% d'amine). La similitude au niveau des courbes de dérivée, suggère que l'espèce adsorbée est la même. L'amine DHCdH$^+$ est introduite dans NaAlS par interaction électrostatique (échange d'ions), celle non protonée s'est alors ancrée sur AlS par réaction acide-base à la surface du support.

Dans le toluène (**protocole B**), les quantités ajoutées sont sept fois plus importantes que celle du test DHCd_AlS réalisé selon le protocole A. Comme il s'agit d'amines chirales qui ne diffèrent que par leur configuration au niveau de l'un des bras (CH_2OH), les courbes d'ATG des deux amines QCD et QCI adsorbées sur AlS(12) sont exactement superposables et présentent deux pertes en masse entre 200 et 450°C (maximum à 309°C) et entre 450 et 750°C (maximum à 560°C).

Les spectres de dichroïsme circulaire (CD), enregistrés sur une solution de DHCd 10^{-4} M et sur le matériau solide DHCd_AlS/B (pastillé dans du KBr) préparé selon le protocole B, présentés dans la figure VI-19, mettent bien en avant une signature chirale dans le matériau synthétisé.

Un pic positif avec un maximum à 181 nm est observé, alors que le spectre enregistré pour DHCd en solution présente un pic négatif à la même longueur d'onde.

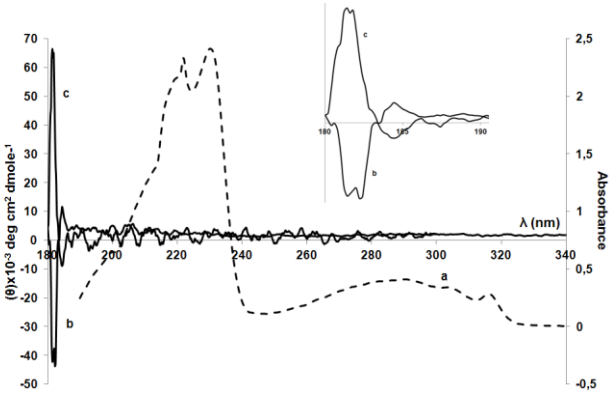


Figure VI-19 : Spectres de DRUV-Vis (a) et de dichroïsme circulaire (b) de la dihydrocinchonidine (DHCd). (c) Spectres de dichroïsme circulaire de DHCd_AlS/B (Protocole B).

VI.4.2. Préparation de nanoparticules en présence de synthons chiraux adsorbés

Dans cette partie, les supports DHCd**H**$^+$_NaAlS (protocole A), DHCd_AlS/**B**, QCD_AlS, QCI_AlS (protocole B) ont été considérés pour préparer des nanoparticules comme suit :

Support	DHCd**H**$^+$_NaAlS (A)	DHCd_AlS/B (B)	QCD_AlS (B)	QCI_AlS (B)
Métal	Rh (1 à 4 équiv. de DHCdH$^+$) Pt (1 équiv. de DHCdH$^+$) **cf. protocole décrit chapitre II (cf. § II.1.2.1)**	Rh	Rh	Rh
		cf. protocole décrit chapitre IV (cf. § IV.4)		

Les quantités de rhodium ou platine visées étaient de 1% en masse.

Après introduction de Rh(0) ou Pt(0) sur DHCd**H**$^+$_NaAlS (A), les maximums des dérivées de perte en masse (Fig. VI-20) se sont déplacés de 582-590°C vers des températures plus faibles (300-400°C). Il est à souligner que seul l'échantillon préparé avec du rhodium (1 équiv.) conserve la totalité de la matière organique incorporée (superposition exacte des courbes de perte en masse à 250 et à 700°C).

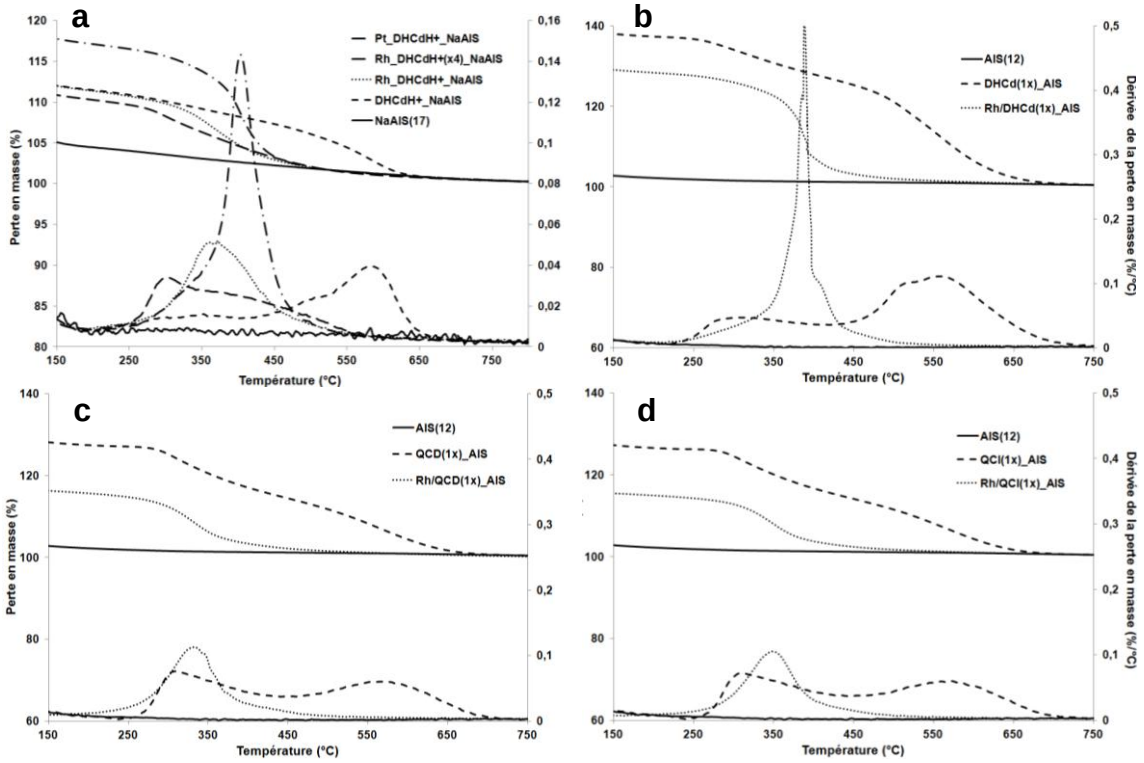


Figure VI-20 : Analyses thermogravimétriques des échantillons obtenus après introduction de rhodium ou platine sur DHCdH$^+$_NaAlS (a), DHCd_AlS (b), QCD_AlS (c) et QCI_AlS (d). (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

Les particules de Rh(0) ou de Pt(0) dans la plupart des échantillons préparés en présence de synthons chiraux adsorbés ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (Fig. VI-21).

Cas des échantillons issus du protocole A

Les clichés de microscopie électronique à transmission montrent que l'échantillon Pt/DHCdH$^+$_NaAlS est de meilleure qualité que Rh/DHCdH$^+$_NaAlS. Très peu d'agrégats sont ainsi observés et les particules de Pt(0) de 2,2 nm sont assez nombreuses et bien dispersées sur la majorité des grains.

Cas des échantillons issus du protocole B

Les clichés sélectionnés ci-après montrent que les particules de Rh(0) sont majoritairement présentes sous forme d'agrégats (33 à 64%). Par ailleurs, très peu de particules de Rh(0) sont visibles sur les clichés, malgré des teneurs réelles en Rh, obtenues par fluorescence X, comprises entre 0,77 et 0,79% en masse. A partir de ces observations, deux hypothèses s'offrent à nous, soit l'insertion du Rh à l'intérieur des pores des différents matériaux utilisés est très difficile, soit les particules sont extrêmement petites.

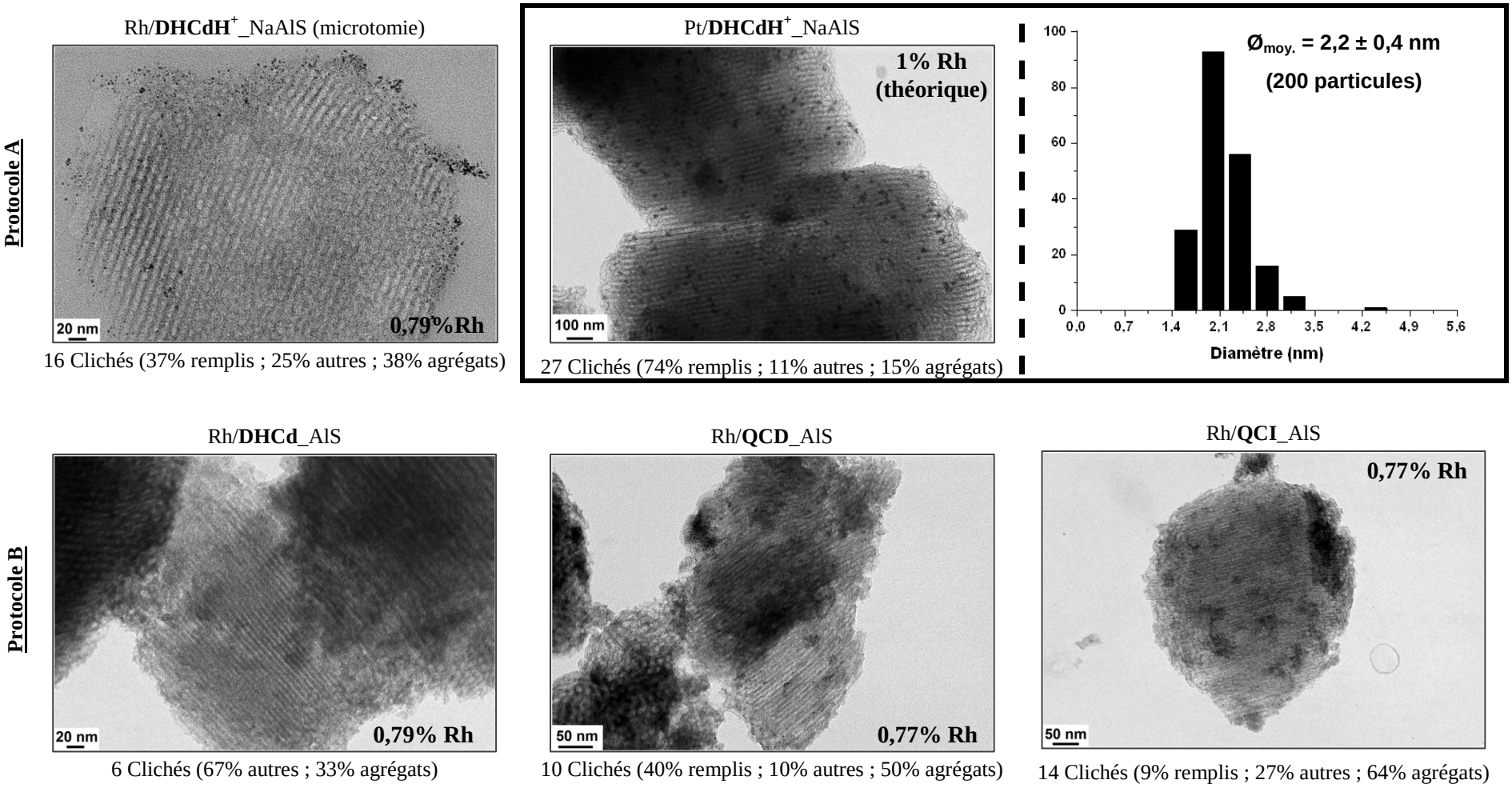


Figure VI-21 : Clichés de MET représentatifs des différents échantillons préparés par adsorption d'inducteurs chiraux incluant les statistiques et les teneurs en Rh.

VI.5 Tests d'hydrogénation asymétrique

Les performances catalytiques des différents échantillons présentés dans ce chapitre ont d'abord été évaluées lors de l'hydrogénation des molécules de référence que sont le pyruvate d'éthyle et le 2-acétamidoacrylate de méthyle. Dans un second temps, le cas d'un substrat aromatique prochiral, le *m*-méthylanisole a également été étudié sachant que les nanoparticules de rhodium sont réputées pour être particulièrement actives dans le cadre de cycles aromatiques en dérivés cyclohexyle.

Tableau VI-9 : Substrats hydrogénés en présence des différents catalyseurs présentés.

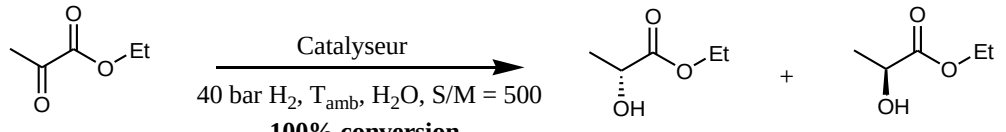
Familles	**Catalyseurs**	**Pyruvate d'éthyle**	***m*-méthylanisole**	**2-acétamidoacrylate de méthyle.**
Tensioactifs chiraux	Rh/(-)NME12Br_NaAlS	x	x	
	Rh/(-)NME12Br(x4)_NaAlS	x	x	x
	Rh/(-)NME12Br(x16)_NaAlS	x	x	x
	Rh/(+)NME16Br_NaAlS	x	x	
	Rh/(-)NME12F_NaAlS	x	x	x
	Rh/(-)NME12F(x16)_NaAlS	x	x	x
	Ru/(-)NME12F_NaAlS	x	x	x
	Rh/Prol16Br_NaAlS	x	x	
	Rh/QCI16Br_NaAlS	x	x	
	Rh/QCD16Br_NaAlS	x	x	
Ammonium en interaction électrostatique	Rh/$DHCd^+$_NaAlS	x	x	
	Rh/$DHCd^+$(x4)_NaAlS	x	x	
	Pt/$DHCd^+$_NaAlS	x	x	
Ammonium chiraux greffés	Rh/NME(1x)_AlS	x		
	Rh/NME(1x)_NaAlS	x		
	Rh/NME(1x)_ClSiS-OP C2	x		
	Rh/NME(1x)_(0,1)ClAlS-OP(10) C1_150	x	x	

Les matériaux ont été testés dans l'eau, à température ambiante et sous 40 bar de H_2. Les rapports molaires S/M (substrat/métal) ont été fixés à 500 en tenant compte des pourcentages réels massiques en métal. Quelques autres matériaux préparés en marge des premiers à partir de sels de ruthénium ou de platine ont également été étudiés. Dans leurs cas, le rapport substrat/métal a été déterminé à partir des pourcentages nominaux.

VI.5.1 Hydrogénation du pyruvate d'éthyle

L'hydrogénation du pyruvate d'éthyle entraîne la réduction de la fonction cétone. Elle conduit donc à l'obtention d'un alcool secondaire en alpha de la fonction ester. Le carbone de la

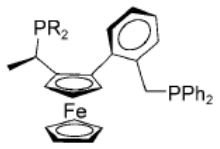
fonction alcool formée étant asymétrique, deux énantiomères peuvent être obtenus : le (R)- ou le (S)-lactate d'éthyle.



Pyruvate d'éthyle — (R)-lactate d'éthyle — (S)-lactate d'éthyle **(Éq. 1)**

L'hydrogénation du pyruvate d'éthyle représente une réaction cible dans le domaine de la catalyse asymétrique. Cette réaction est en général réalisée à l'aide de catalyseurs à base de Pt ou Rh en présence d'inducteurs chiraux et dans un solvant organique (Tableau VI-10).

Tableau VI-10 : Etude bibliographique des résultats de l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle par des catalyseurs à base de Rh ou Pt.

Réf.	Type de système	Solvant	Température (°C)	Pression (bar)	ee (%)
[26]	Nanoclusters de Rh stabilisés par PVP et modifiés par la **cinchonidine**	THF	25	50	42(R)
[27]	Rh/2(**cinchonidine**)-γ-Al_2O_3	THF	20	70	72(R)
[28]	$[Rh(NBD)_2]BF_4$ [a] +  avec R = Cy	EtOH/THF	80	80	60
[29]	Rh ou Pt modifiés par (-)-**menthyldiphénylméthylétain** puis supportés sur silice	Propan-2-ol	40 ou 80	10	7-8
[30]	Rh-**cinchonidine**/Al_2O_3	Toluène	$T_{amb.}$	$P_{atm.}$	53(R)
[31]	Pt ou Rh supportés sur SiO_2 modifiés par **(-)-Men_3SnMe ou (-)-Men_3Sn-Sn Men_3 ou (-)-Men_3SnBu_3**	Propan-2-ol	80	10	24
[32]	Rh/Al_2O_3 modifié par la **quinine**	Toluène	$T_{amb.}$	10	56(R)
[33]	$(PPh_3)_3RhCl$ ancré par liaison covalente à une silice MCM-41 modifiée par la **cinchonidine**	THF	40	20	50(R)

[a] NBD = 2,5-norbornadiène, bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-diène. [b] Men, menthyl; Bu, butyl.

Les excès énantiomériques obtenus lors de l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle en présence des catalyseurs présentés dans ce chapitre ainsi que la durée optimisée pour une hydrogénation totale sont classés dans le tableau VI-11 par grandes familles d'agents stabilisants : tensioactifs chiraux, ammoniums chiraux en interaction électrostatique et ammoniums chiraux greffés.

Tableau VI-11 : Résultats obtenus lors de l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle (50 mg catalyseur, H_2O, température ambiante, 40 bar H_2, S/M = 500).

Familles	**Echantillons**	**Activité optique [ ]$_D^{20}$**	**% mass. en Rh**	**Durée (h)**	**ee (%)**
Tensioactifs chiraux	Rh/**(-)NME12Br**_NaAlS	-16	0,89	1	4 (R)
				1,5	3 (R)
				2	1 (S)
	Rh/**(-)NME12Br**(x4)_NaAlS		0,88	1	1 (S)
	Rh/**(-)NME12Br**(x16)_NaAlS		0,51	1	3 (S)
	Rh/**(+)NME16Br**_NaAlS	+10	0,66	1,5	2 (R)
				2	1 (S)
	Rh/**(-)NME12F**_NaAlS	-13,2	0,77	1	**5 (S)**
	Rh/**(-)NME12F**(x16)_NaAlS		0,81	1	2 (S)
	Rh/**(-)Prol16Br**_NaAlS	-3	0,98	1	2 (R)
	Rh/**(+)QCI16Br**_NaAlS	+71,3	0,78	1	3 (R)
	Rh/**(+)QCD16Br**_NaAlS	+13,7	0,86	1	5 (R)
Ammonium en interaction électrostatique	Rh/**DHCdH$^+$**_NaAlS	+197	0,79	1,5	3 (S)
	Rh/**DHCdH$^+$**(x4)_NaAlS		0,78	1,5	3 (S)
	Pt/ **DHCdH$^+$**_NaAlS		1	1,5	**18 (S)**
			1	**1,5**	**12(S)**[a]
Ammonium chiraux greffés	Rh/**NME**(1x)_AlS	+29	0,77	1,5	2 (R)
	Rh/**NME**(1x)_NaAlS		0,77	1,5	2 (R)
	Rh/**NME**(1x)_**ClSiS**-OP C2		0,86	1,5	2 (R)
	Rh/**NME**(1x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150		0,82	1,5	4 (R)

[a] 0,29 g de catalyseur ont été récupérés puis re-testés dans le cadre de la même réaction d'hydrogénation et dans les mêmes conditions réactionnelles.

Pour tous les matériaux, une durée d'une heure ou une heure et demie est largement suffisante pour atteindre une hydrogénation complète du pyruvate d'éthyle. Les conditions retenues ne sont pas très discriminantes. En effet, les matériaux, à base de Rh, préparés par fonctionnalisation des supports silicique ou aluminosilicique (Rh/NME(1x)_**ClSiS**-OP C2 et Rh/NME(1x)_(0,1)**ClAlS**-OP(10) C1_150) sont aussi actifs, dans les mêmes conditions, que ceux préparés à partir de tensioactifs chiraux ou d'ions ammonium en interaction électrostatique.

Sous **40 bar de H_2**, la distinction entre les matériaux, du point de vue énantiosélectivité, n'est pas nette non plus.

- Avec du rhodium, le meilleur ee (5%) est obtenu avec les catalyseurs Rh/**(-)NME12F**(x16)_NaAlS et Rh/**QCD16Br**_NaAlS. Les valeurs d'ee proches de 1-

3% sont considérées presque nulles et les configurations absolues indiquées n'ont guère de signification.

- De meilleures performances sont autorisées dans le cas du platine. Ainsi un ee maximal de 18% en (S)-lactate d'éthyle a été obtenu après une heure et demie d'hydrogénation par le catalyseur **Pt/DHCdH$^+$**_NaAlS sous 40 bar de H_2.

Des études cinétiques ont été réalisées dans le cas des deux catalyseurs, Rh/**(-)NME12Br**_NaAlS et Rh/**(-)NME16Br**_NaAlS. Il a été constaté que les valeurs de l'ee diminuent avec l'avancement de la réaction.

Aucune amélioration en énantiosélectivité n'a été décelée en augmentant la quantité d'agent tensioactif (Rh/**(-)NME12Br(x4)**_NaAlS, Rh/**(-)NME12Br(x16)**_NaAlS et Rh/**(-)NME12F(x16)**_NaAlS). Les valeurs des ee tendent même à diminuer.

L'activité des catalyseurs supportés faisant intervenir des molécules chirales d'agent tensioactifs ((-)NME12Br, (-)Prol16Br, (+)QCI16Br et (+)QCD16Br) et la sélectivité que ces dernières induisent ont été comparées avec celles obtenues à partir des suspensions colloïdales générées à l'aide des mêmes molécules (Tableau VI-12).

Tableau VI-12 : Performances catalytiques et énantiosélectives des mêmes molécules de tensioactifs en version supportées ou en solution.

Catalyseurs hétérogènes	**ee (%)**[a]	**Résultats obtenus en solution [16]**		
		Durée (h)	**Conv. (%)**	**ee (%)**
Rh/**(-)NME12Br**_NaAlS	4 (R)	1	100	12(R)
Rh/**(-)Prol16Br**_NaAlS	2 (R)	1	100	3
Rh/**(+)QCI16Br**_NaAlS	3 (R)	2	100	1
Rh/**(+)QCD16Br**_NaAlS	5 (R)	2	60	0

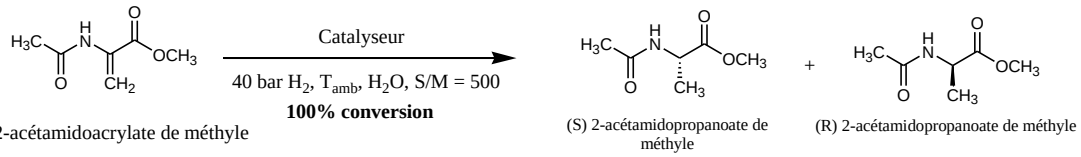
[a] Après 1 h de réaction (Conditions : Eau, 40 bar H_2, température ambiante, S/M = 500).

De ces données, il ressort que le catalyseur préparé à partir de (-)NME12Br présente la meilleure énantiosélectivité qu'il soit supporté ou non.

Quelle que soit l'approche utilisée pour introduire la chiralité dans les catalyseurs (échange ionique à partir de sels d'ammonium quaternaires aux propriétés tensioactives, fonctionnalisation du support ou adsorption d'amines chirales), cette dernière exerce très peu d'influence sur l'induction d'énantiosélectivité (ee = 1-5%).

VI.5.2 Hydrogénation du 2-acétamidoacrylate de méthyle

Cinq catalyseurs ont été évalués dans le cadre de l'hydrogénation du 2-acétamidoacrylate de méthyle. Les deux énantiomères obtenus par hydrogénation de la liaison C=C sont le (S)- et le (R)-2-acétamidopropanoate de méthyle.



(Éq. 2)

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau VI-13.

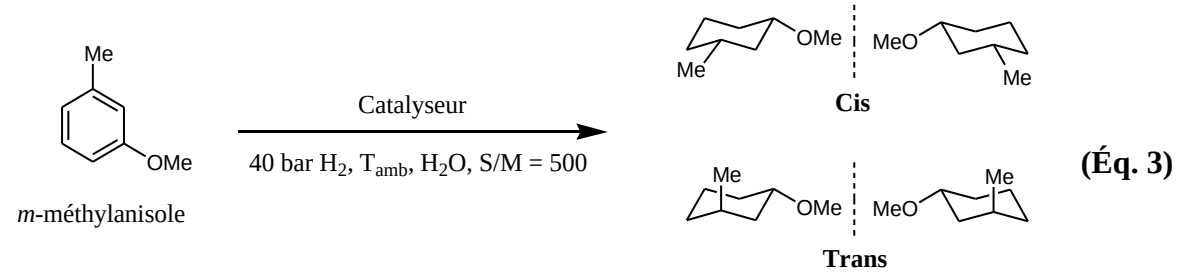
Tableau VI-13 : Résultats obtenus lors de l'hydrogénation du 2-acétamidoacrylate de méthyle (50 mg catalyseur, H_2O, température ambiante, 40 bar H_2, S/M = 500).

Familles	Echantillons	% mass. en Rh	Durée (h)	ee (%)
Tensioactifs chiraux	Rh/**(-)NME12Br**(x4)_NaAlS	0,88	0,5	8
	Rh/**(-)NME12Br**(x16)_NaAlS	0,51	0,5	**10**
	Rh/**(-)NME12F**_NaAlS	0,77	0,5	6
	Rh/**(-)NME12F**(x16)_NaAlS	0,81	0,5	4
	Ru/**(-)NME12F**_NaAlS	1,00 (nominal)	3	6

Les ee varient entre 4 et 10%. Les plus élevés sont ceux obtenus avec les catalyseurs préparés en présence de 8 et 32 équivalents de **(-)NME12Br**. Les conversions sont totales en une demi-heure avec Rh.

VI.5.3 Hydrogénation du *m*-méthylanisole

L'hydrogénation asymétrique des arènes disubstitués constitue une voie intéressante conduisant à des composés à groupements cyclohexyle chiraux. Dans ce contexte, nous avons étudié l'activité catalytique de la plupart des matériaux présentés dans ce chapitre et la sélectivité qu'ils induisent dans le cadre de l'hydrogénation stéréosélective du *m*-méthylanisole comme substrat modèle.



(Éq. 3)

Du fait de la présence de deux substituants différents liés à deux atomes de carbone prochiraux, quatre stéréoisomères peuvent être obtenus, regroupés en deux paires d'énantiomères *cis* et *trans*. Par la suite, l'excès diastéréoisomérique ed cis/ trans et les excès énantiomériques ee (cis) et ee (trans) seront définis comme suit :

$$ed_{cis}\,(\%) = \frac{\left|(R+S)_{cis} - (R+S)_{trans}\right|}{(R+S)_{cis} + (R+S)_{trans}} \times 100 \qquad \Rightarrow \quad ed_{trans} = 100 - ed_{cis}$$

$$ee_{cis}\,(\%) = \frac{|R-S|_{cis}}{(R+S)_{cis}} \times 100 \qquad \Rightarrow \quad ee_{trans} = 100 - ee_{cis}$$

Dans la littérature, seuls quatre exemples très récents (2006-2011) décrivent l'hydrogénation de m-méthylanisole. Les systèmes utilisés, les conditions et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau VI-14 : Etude bibliographique des résultats de l'hydrogénation du m-méthylanisole par des catalyseurs à base de Rh, Ru et Ir.

Réf.	Type de système	Solvant	Température (°C)	Pression (bar)	ed cis/trans (%)	ee (%)
[34]	Rh_{coll}/SiO_2	H_2O	20	1	95/5	-
[35]	Nanoparticules de Ru stabilisées par des ligands diphosphite	pentane	20	10-40	79/21	-
[36]	Nanoparticules de Rh, Ru et Ir stabilisées par un ligand diphosphite	pentane	25	40	65/35 (Rh) 78/22 (Ru) 75/25 (Ir)	-
[37]	Complexes d'Ir	CH_2Cl_2	T_{amb}	20	24/76	48(cis)/97(trans)

Dans le cadre de notre étude de la réduction du *m*-méthylanisole (mêmes conditions que l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle), les catalyseurs se sont montrés, dans l'ensemble actifs, et diastéréosélectifs (Tableau VI-15).

Tableau VI-15 : Résultats obtenus lors de l'hydrogénation du *m*-méthylanisole (50 mg catalyseur, H_2O, température ambiante, 40 bar H_2, S/M = 500).

Familles	Echantillons	% mass. en Rh	Durée (h)	Conv. (%)	ed cis/trans (%)	ee cis/trans (%)
Tensioactifs chiraux	Rh/**(-)NME12Br**_NaAlS	0,89	3	100	78/22	2/4
	Rh/**(-)NME12Br**(x4)_NaAlS	0,88	2	100	62/38	0/2
	Rh/**(-)NME12Br**(x16)_NaAlS	0,51	2	100	58/42	**0/9**
	Rh/**(+)NME16Br**_NaAlS	0,66	3	100	63/37	0/6
	Rh/**(-)NME12F**_NaAlS	0,77	2	100	53/47	0/7
	Rh/**(-)NME12F**(x16)_NaAlS	0,81	2	100	60/40	**0/10**
	Ru/**(-)NME12F**_NaAlS	1,00 (nominal)	4	100	43/57	**3/13**
	Rh/**Prol16Br**_NaAlS	0,98	3	100	72/28	1/1
	Rh/**QCI16Br**_NaAlS	0,78	3	100	74/26	0/2
	Rh/**QCD16Br**_NaAlS	0,86	3	100	70/30	1/3
Ammonium en interaction électrostatique	Rh/**DHCdH$^+$**_NaAlS	0,79	3	100	1/99	7/4
	Rh/**DHCdH$^+$**(x4)_NaAlS	1,00	3	4	-	0/15
	Pt/**DHCdH$^+$**_NaAlS	1,00 (nominal)	3	61	-	0/13
Ammonium chiraux greffés	Rh/**NME**(1x)_0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150	0,82	3	81	10/90	3/5

Le *m*-méthylanisole est consommé complètement en 2-4 h. Les catalyseurs préparés par formation « *in situ* » (échange ionique), en présence de $DHCdH^+$ et par ancrage covalent se sont montrés moins actifs que dans le cas du pyruvate d'éthyle.

Les solides à base de Rh préparés à partir de tensioactifs chiraux conduisent à un important excès diastéréoisomérique cis/trans (entre 53 et 78%). Ces observations vont dans le même sens que celles établies pour les échantillons préparés avec les mêmes agents stabilisants en solution.

Tableau VI-16 : Performances catalytiques et énantiosélectives des mêmes molécules de tensioactifs en version supportées ou en solution.

Tensioactifs chiraux	Résultats obtenus en solution [16]			Résultats obtenus par greffage de synthons silylés[a] [16]	
	Durée (h)	Conv. (%)	ed (ee) cis/trans (%)	ed (ee) cis/trans (%)[b]	ed (ee) cis/trans (%)[c]
(-)NME12Br	3	100	62(0)/38(0)	59(1)/41(2)	-
(-)Prol16Br	16	100	60(1)/40(1)	-	-
(+)QCI16Br	1	82	70(1)/30(2)	50(0)/50(5)	42(4)/58(20)
(+)QCD16Br	1	55	70(1)/30(2)	-	-

[a] Les conversions sont totales en 2 h. [b] Greffage sur SiS. [c] Greffage sur AlS(12). (Conditions : Eau, 40 bar H_2, température ambiante, S/M = 500).

Il est intéressant de noter que les échantillons Rh/**DHCdH**$^{+}$_NaAlS et Rh/**NME**(1x)_(0,1)ClAlS-OP(10) C1_150 favorisent l'ed trans. L'énantiosélectivité est en revanche plutôt faible. Les excès énantiomériques sont inférieurs à 10%.

CONCLUSION

Quatre approches, ayant pour objectif la synthèse de nanoparticules métalliques au sein de supports siliciques ou aluminosiliciques mésoporeux « chiraux », ont été présentées dans ce chapitre.

La première a consisté en des tentatives d'introduction d'une chiralité intrinsèque au niveau du support silicique de type MCM-41. Il a été montré ainsi qu'un travail de mise au point de formulation est nécessaire et que l'on ne peut se contenter de substituer un TA par un autre, même avec des composés de formules assez voisines. La taille de la tête polaire semble également avoir de l'importance. Cette étude a permis de jeter les bases d'un futur travail au Laboratoire.

La deuxième approche, amorcée en version achirale (HEAnX) dans le chapitre II, a consisté à immobiliser, par échange ionique, de nouveaux sels d'ammonium quaternaires préformés. Cette étude a impliqué des agents stabilisants chiraux dérivés de la N-méthyléphédrine, de la quincorine, de la quincoridine et du N-méthylprolinol. Dans ce cas, il a été montré que l'ancrage du tensioactif chiral sur le support aluminosilicique dépend de la nature du contre-ion et de l'hydrophobicité de la tête polaire. D'après les clichés de microscopie, les tensioactifs chiraux préparés à partir de la N-méthyléphédrine avec Br^- et F^- comme contre-ions permettent une meilleure dispersion du métal.

La troisième approche, basée sur l'ancrage covalent d'ions ammonium quaternaires chiraux, a impliqué la synthèse d'un ion ammonium de ce type par réaction de quaternarisation de la N-méthyléphédrine par des groupements chloropropyle incorporés sur supports silicique (SiS) et aluminosilicique (AlS). La capture de l'amine a pu être mise en évidence par RMN ^{13}C CP-MAS sans réellement prouver la formation de l'ion ammonium. Néanmoins, l'introduction du métal par réduction « *in situ* » montre que ces matériaux fonctionnalisés captent le rhodium de la même façon que les matériaux de la deuxième approche.

Dans la dernière approche, des matériaux témoin ont été préparés par adsorption d'amines optiquement actives. Dans l'eau, les formes DHCdH (dihydroinchonidine) et $DHCdH^+$ (ion dihydrocinchonidinium) s'adsorbent totalement sur AlS(12) et Na-AlS(12) respectivement. Partant de $DHCdH^+$_NaAlS, l'échantillon préparé avec du Pt présente une meilleure dispersion que dans le cas du Rh.

L'évaluation des différents échantillons résultants des trois dernières approches en hydrogénation asymétrique du pyruvate d'éthyle et du 2-acétamidoacrylate de méthyle a montré que ces catalyseurs sont très actifs dans l'eau (substrat/métal = 500) à température ambiante mais peu énantiosélectifs, avec des excès énantiomériques maximum de 10% pour le rhodium et 18% pour le platine. Ces catalyseurs ont été testés également dans les mêmes conditions dans le cadre de l'hydrogénation d'un arène disubstitué, le *m*-méthylanisole. Les réactions ont été totales. En général, l'excès diastéréoisomérique est largement en faveur du composé cis ; les excès énantiomériques maximum étant proches de 10 à 15%. Toutefois une inversion de l'excès diastéréoisomérique a pu être constatée avec les matériaux Rh/**$DHCdH^+$**_NaAlS et Rh/**NME**(1x)_0,1ClAlS-OP(10) C1_150.

Références

[1] X. Zuo, H. Liu, Tetrahedron 55 (1999) 7787.

[2] a) S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillón, B. Chaudret, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 1592; b) I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M. R. Axet, S. Castillón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret, K. Philippot, Adv. Synth. Catal. 349 (2007) 2459.

[3] T. Belser, M. Stöhr, A. Pfaltz, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8720.

[4] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 12486.

[5] F. Glorius, Org. Biomol. Chem. 3 (2005) 4171.

[6] Y.-G. Zhou, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 1357.

[7] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 345 (2003) 222.

[8] D. Bruhwiler, H. Frei, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8547.

[9] M. Boutros**.** Différentes stratégies pour l'inclusion de nanoparticules de Rh(0) au sein de supports mésoporeux structurés utilisant des précurseurs ioniques ou des colloïdes. Application à l'hydrogénation de dérivés aromatiques dans des conditions douces. Thèse ED Chimie-physique, Université Paris VI, 23 novembre 2007, 229.

[10] A. Modaressi, H. Sifaoui, B. Grzesiak, R. Solimando, U. Domanska, M. Rogalski, Colloids Surf. A 296 (2007) 104.

[11] A. Albuquerque, C. Vautier-Giongo, H. O. Pastore, J. Colloid Interface Sci. 284 (2005) 687.

[12] H. Nakahara, O. Shibata, Y. Moroi, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 9077.

[13] H. Okuda, T. Imae, S. Ikeda, Colloids Surf. 27 (1987) 187.

[14] K. Szymczyk, B. Jańczuk, Colloids Surf. A 293 (2007) 39.

[15] E. Guyonnet Bilé, A. Denicourt-Nowicki, R. Sassine, P. Beaunier, F. Launay, A. Roucoux, ChemSusChem 3 (2010) 1276.

[16] E. Bilé-Guyonnet. Nanoparticules métalliques en suspension dans l'eau et leur confinement dans des matériaux mésoporeux. Evaluation en hydrogénation asymétrique. Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes, 25 janvier 2012, 189.

[17] E. Guyonnet Bilé, E. Cortelazzo-Polisini, A. Denicourt-Nowicki, R. Sassine, F. Launay, A. Roucoux, ChemSusChem 5 (2012) 91.

[18] J. T. Davies, Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity, London 1 (1957) 426.

[19] I. J. Lin, J. Phys. Chem. 76 (1972) 2019.

[20] I. J. Lin, J. P. Friend, Y. Zimmels, J. Colloid Interface Sci. 45 (1973) 378.

[21] Z. Li, R. S. Bowman, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2407.

[22] F. Tiberg, J. Brinck, L. Grant, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 4 (2000) 411.

[23] W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nydena, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong, D. M. Fox, Thermochim. Acta 409 (2004) 3.

[24] http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR005642.PDF

[25] A. Mastalir, G. Szöllösi, Z. Király, Z. Rázga, Appl. Clay Sci. 22 (2002) 9.

[26] Y. Huanga, J. Chena, H. Chena, R. Li, Y. Li, L. Minb, X. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 170 (2001) 143

[27] W. Xiong, H. Ma, Y. Hong, H. Chen, X. Li, Tetrahedron: Asymmetry 16 (2005) 1449.

[28] R. Schuecker, K. Mereiter, F. Spindler, W. Weissensteiner, Adv. Synth. Catal. 352 (2010) 1063.

[29] M. B. Faraoni, A. D. Ayala, V. Vetere, M. L. Casella, O. A. Ferretti, J. C. Podestá, Appl. Organometal. Chem. 19 (2005) 465.

[30] F. Hoxha, N. van Vegten, A. Urakawa, F. Krumeich, T. Mallat, A. Baiker, J. Catal. 261 (2009) 224.

[31] V. Vetere, M. B. Faraoni, G. F. Santori, J. Podestá, M. L. Casella, O. A. Ferretti, J. Catal. 226 (2004) 457.

[32] F. Hoxha, T. Mallat, A. Baiker, J. Catal. 248 (2007) 11.

[33] Y. Huang, S. Xu, V. S.-Y. Lin, ChemCatChem 3 (2011) 131.

[34] V. Mévellec, A. Nowicki, A. Roucoux, C. Dujardin, P. Granger, E. Payen, K. Philippot, New J. Chem. 30 (2006) 1214.

[35] A. Gual, M. R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, S. Castillon, C. Claver, Chem. Commun. (2008) 2759.

[36] A. Gual, C. Godard, S. Castillon, C. Claver, Dalton Trans. 39 (2010) 11499.

[37] A. Paptchikhine, K. Itto, P. G. Andersson, Chem. Commun. 47 (2011) 3989.

ANNEXE A-VI

VI.1 Synthèse de matériaux mésoporeux chiraux de type MCM-41

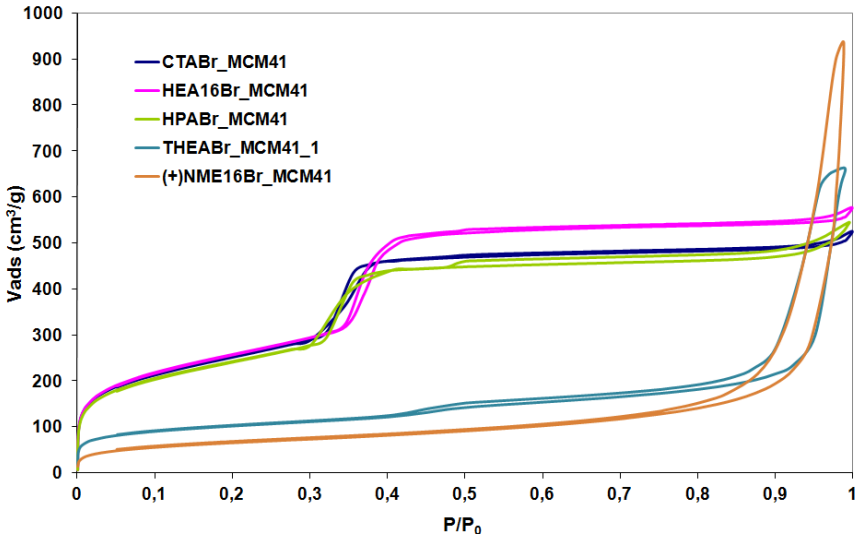


Figure A-VI-1 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des différents matériaux dérivés de MCM-41.

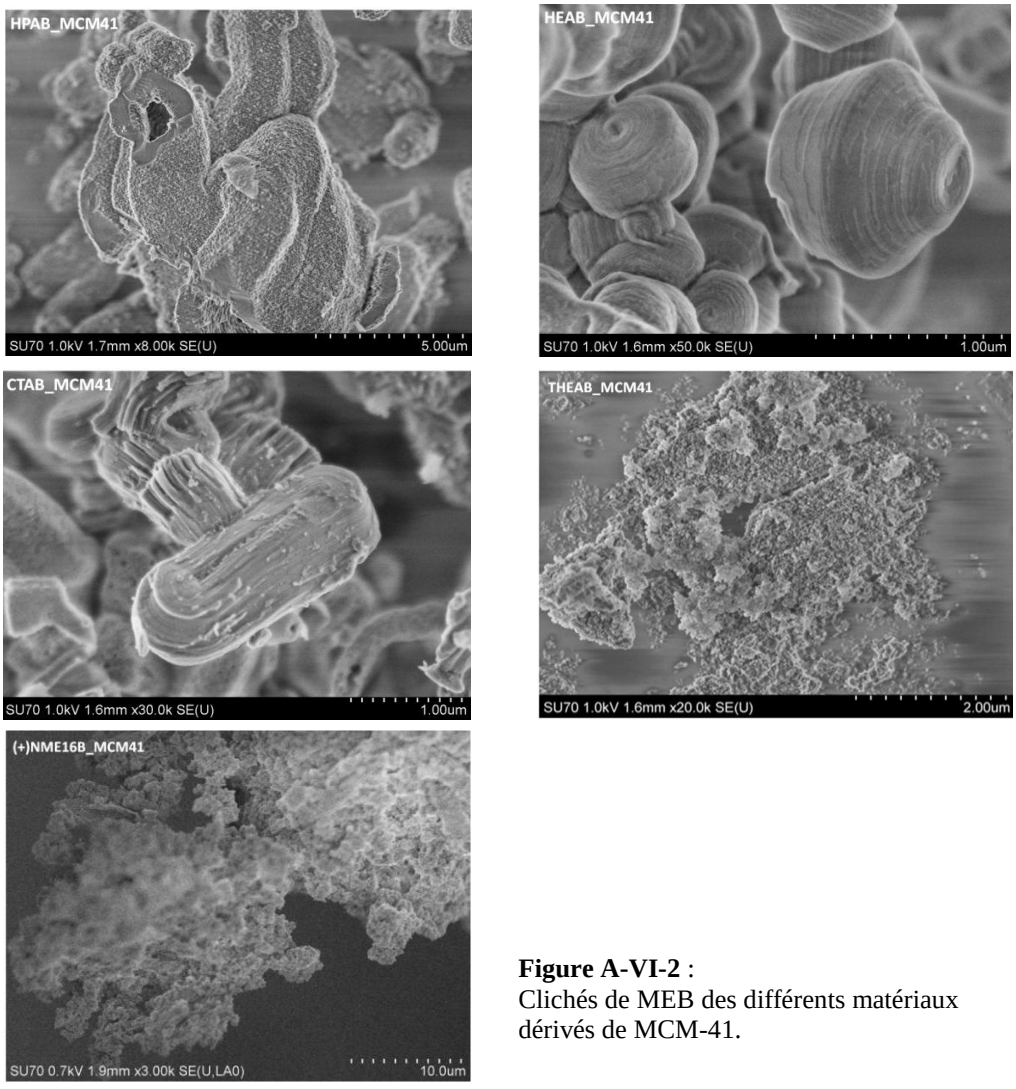


Figure A-VI-2 :
Clichés de MEB des différents matériaux dérivés de MCM-41.

VI.2 Immobilisation d'agents stabilisants chiraux par échange ionique

(1R,2S)-N-dodecyl-N-methyl-ephedrinium bromide ***(1R,2S)-(-)-N-MeEph12Br*****:**
N-methylephedrine (1 g, 5.6 mmol) and bromododecane (1.1 eq., 6 mmol) were refluxed in absolute ethanol for 48h. After removal of the solvent under pressure, the crude solid was washed with ethylacetate to afford a white solid (75%).
m.p. 96°C; $[\ ]_D^{20}$ = -16° (c = 10 in MeOH); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.16 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.24-1.32 (m, 16H), 1.62-1.77 (m, 2H), 2.87 (s, 1H), 3.29 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.49 (m, 1H), 3.61 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 3.82 (td, 1H), 5.76 (d, 1H), 7.23-7.48 (m, 5H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 7.3, 14.1, 22.7, 22.9-31.9, 49.5, 49.7, 64.2, 67.8, 72.8, 125.9, 127.6, 128.5, 141.1 ppm; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3147.14 cm^{-1} (O-H); Elemental analysis : Calcd (%) for C23H42BrNO (427.9): C 64.47, H 9.88, N 3.27; Found : C 64.43, H 9.73, N 3.47.

(1S,2S)-(-)-N-hexadecyl-N-methylprolinolinium bromide ***(1S,2S)-(-)-NMeProl16Br*****:** This diastereoisomer was isolated with a 96% purity by means of thirteen recristallisations from acetone of the diastereoisomeric bromide mixture (20 %).
$[\ ]_D^{20}$ = -3° (c = 10 in CH_3OH); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.8 (t, J = 7 Hz, 3H), 1.2 (m, 22H), 1.5 (m, 4H), 1.9 (m, 2H), 2.1 (m, 3H), 2.32 (m, 1H), 3.3 (s, 3H), 3.5-3.7 (m, 3H), 3.82 (m, 1H), 4-4.4 (m, 4H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 14.5, 21.0, 23.8, 24.7, 25.3, 27.8, 30.3-33.1, 50.7, 57.8, 60.2, 65.8, 66.9, 78.8 ppm; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3264 cm^{-1} (O-H) ; Elemental analysis : Calcd (%) for C22H46BrNO (375.5): C 62.84, H 11.03, N 3.33; Found : C 62.90, H 10.77, N 3.33.

(1S, 2S, 4S, 5R)-(+)-N-hexadecyl-5-vinyl-2- quinuclidinium-methanol bromide ***(1S, 2S, 4S, 5R)-(+)-QCI16Br*****:**
(2*S*, 4*S*, 5*R*)-(+)-5-vinyl-2-quinuclidinemethanol (502 mg, 3 mmol) and bromohexadecane (1.2 eq., 3.6 mmol) were refluxed in acetone (5 mL) for 2 days. After cooling to room temperature and filtration, the crude solid was washed with diethylether to afford a white solid (69%).
m.p. 115°C; $[\ ]_D^{20}$ = + 13.7° (c = 10.4 in MeOH); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.9 (t, J = 7 Hz, 3H), 1.36 (m, 26H), 1.73 (m, 3H), 2.0-2.3 (m, 4H), 2.89 (m, 1H), 3.17-3.38 (m, 2H), 3.40-3.79 (m, 5H), 3.88 (m, 2H), 5.25 (m, 2H), 5.99 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 14.46, 23.21-23.75, 24.80, 26.17, 27.65, 28.02, 28.06-33.09, 39.43, 54.02, 61.99, 62.03, 63.58, 65.68, 117.85, 138.62 ppm; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3237 cm^{-1} (O-H) ; Elemental analysis : Calcd (%) for C26H40BrNO (472.15): C 66.08, H 10.66, N 2.96; Found : C 66.18, H 10.70, N 3.05.

(1S, 2R, 4S, 5R)-(+)-N-hexadecyl-5-vinyl-2-quinuclidinium-methanol bromide ***(1S, 2R, 4S, 5R)-(+)-QCD16Br:***
(2*R*, 4*S*, 5*R*)-(+)-5-vinyl-2-quinuclidinemethanol (502 mg, 3 mmol) was alkylated with bromohexadecane (1.2 eq., 3.6 mmol) as described above for (1S, 2S, 4S, 5R)-(+)-QCI16Br. After precipitation, filtration and washing with diethylether, a white solid was obtained (81%).
m.p. 153°C; $[\ ]_D^{20}$ = + 71.3° (c = 4.7 in MeOH); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.91 (t, J = 7 Hz, 3H), 1.35 (m, 26H), 1.80 (m, 2H), 1.92-2.20 (m, 5H), 2.83 (m, 1H), 3.22 (m, 1H), 3.31-3.63 (m, 6H), 3.77-4.06 (m, 3H), 5.23 (m, 2H), 5.94 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 14.49, 23.56-23.76, 23.80, 25.33, 27.81, 28.22, 30.26-30.10, 39.39, 56.51, 57.93, 60.56, 62.07, 66.41, 117.81, 137.70 ppm; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3255 cm^{-1} (O-H); Elemental analysis : Calcd (%) for C26H40BrNO (472.15): C 66.08, H 10.66, N 2.96; Found : C 66.17, H 10.59, N 3.03.

General procedure for the metathesis reaction and preparation of lactate and fluoride salts: They were synthesized by ion exchange reactions in methanol from the previously chiral ammonium surfactants and the (*D*) or (*L*)-sodium lactate or fluoride silver in a molar ratio 1:1 under refluxing conditions. After reaction, the resulting mixture was filtered through celite and the solvent was removed to afford a white solid (Lactate salts) or a yellow visqueous oil (fluoride salt) which could be used without further purification.
(1*S*, 2*S*, 4*S*, 5*R*)-(+)-*N*-QCI16(*R*)-lactate: m.p 95°C; $[\ ]_D^{20}$ = + 15.7° (c = 4.7 in CH_3OH); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 0.91 (t, J = 7 Hz, 3H), 1.29-1.38 (m, 29H), 1.74-1.81 (m, 2H), 2.00-2.27 (m, 5H), 2.88 (m, 1H), 3.20 (m, 1H), 3.23-3.62 (m, 6H), 3.64-4.08 (m, 3H), 5.22 (m, 2H), 6.00 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): = 14.5, 21.6, 23.2-23.7, 24.8, 26.2, 27.6, 28.0, 30.2-33.1, 39.4, 54.0, 60.0, 62.0, 63.6, 65.7, 69.6, 117.9, 138.6, 182.3 ppm; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1617 (C=O), 3428 (O-H) cm^{-1}.

VI.2.2 Sels d'ammonium dérivés de la quincorine, quincoridine et du (2S)-N-méthylprolinol

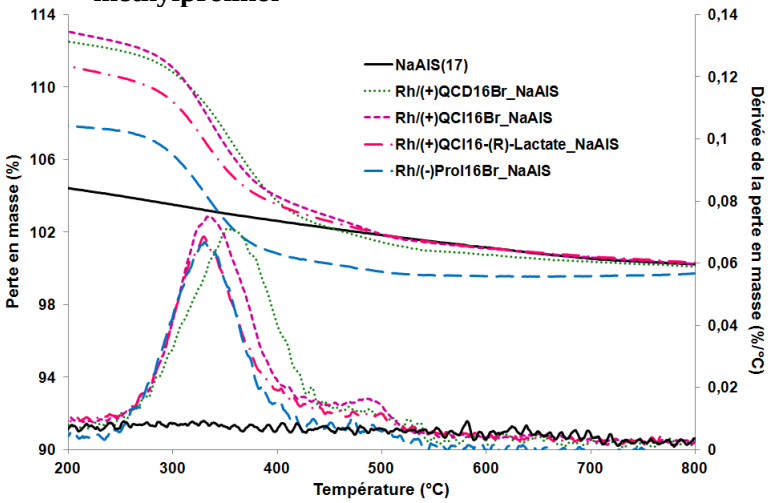


Figure A-VI-3 : Courbes d'ATG des échantillons Rh/**(+)QCD16Br**_NaAlS, Rh/**(+)QCl16Br**_NaAlS, Rh/**(+)-QCl16-(R)-lactate**_NaAlS et Rh/(-)-**Prol16Br**_NaAlS. (10°C/min ; sous air, débit : 100 mL/min ; courbes de perte en masse normalisées à 900°C).

VI.3 Immobilisation de sels d'ammonium quaternaires chiraux par ancrage covalent

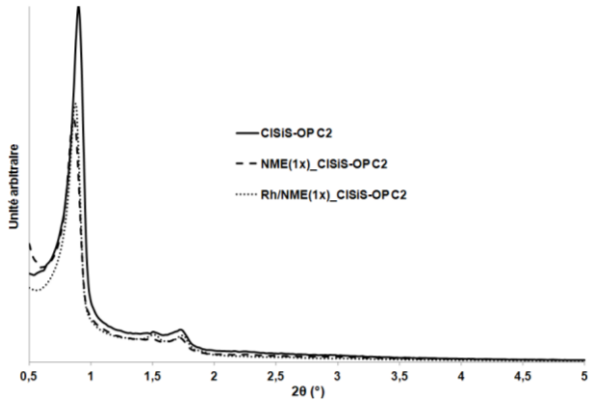


Figure A-VI-4 : Diagrammes de DRX du matériau **ClSiS**-OP C2 après substitution nucléophile et introduction de Rh.

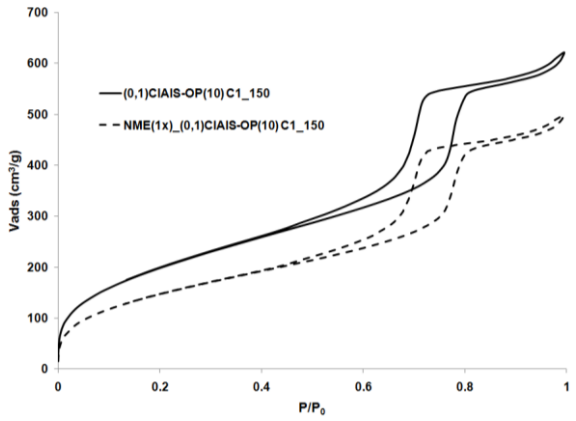


Figure A-VI-5 : Isothermes de sorption de N_2 du matériau 0,1**ClAlS**-OP(10) C1_150 après substitution nucléophile.

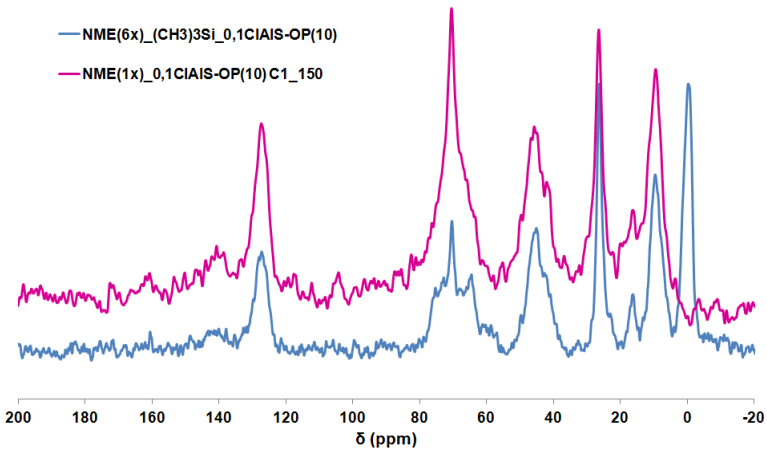


Figure A-VI-6 : Spectres RMN CP-MAS ^{13}C des matériaux résultant de l'étape de silylation puis de réaction avec NME de 0,1**ClAlS**-OP(10) comparés à son homologue non silylé.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

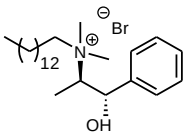
L'objectif de ces travaux de thèse était d'explorer un certain nombre de voies permettant de préparer et de stabiliser directement des nanoparticules métalliques de Rh(0), voire de Ru(0) et Pt(0) sur des supports mésoporeux de type SBA-15 purement siliciques ou aluminosiliciques. Notre groupe avait démontré auparavant, dans le cas de Al-SBA-15, que du chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16Cl) pouvait être utilisé comme agent stabilisant et, surtout, que sa présence au sein du matériau obtenu ne nuisait pas à l'activité catalytique des nanoparticules de Rh. Celles-ci présentaient, en particulier, des performances en hydrogénation totale de cycles aromatiques sous pression atmosphérique de H_2 et à température ambiante analogues à celle des nanoparticules équivalentes préparées sous forme de suspension dans l'eau (voie colloïdale). Fort de ce constat, l'idée était de développer ici des catalyseurs à 1% en masse de métal plus faciles à ré-utiliser que les colloïdes de Rh(0) dispersés dans l'eau et également d'exploiter, à terme, la proximité des molécules d'agent stabilisant avec les nanoparticules dans l'espace confiné des mésopores pour développer des sélectivités non atteignables en suspension. Des applications en catalyse d'hydrogénation énantiosélective du pyruvate d'éthyle, du 2-acétamidoacrylate de méthyle et du *m*-méthylanisole ont été visées. Les principaux synthons chiraux commerciaux exploités dans cette étude sont la N-Méthyléphédrine, la quincorine, la quincoridine, le N-méthylprolinol et la dihydrocinchonidine.

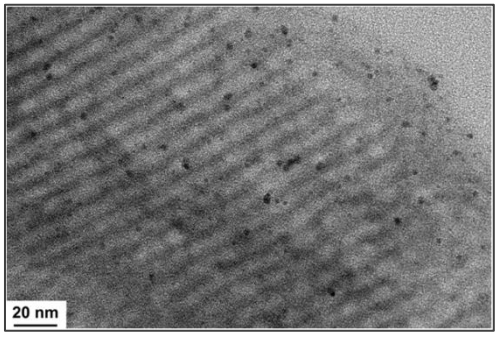
Deux stratégies ont été adoptées pour assurer la présence du sel d'ammonium quaternaire, ou tout du moins de sa tête polaire, au sein de la porosité des supports.

- La première voie, à l'image de ce qui avait déjà été réalisé au Laboratoire a consisté à explorer de nouvelles molécules de sels d'ammonium quaternaires tensioactives ou non en version achirale puis chirale et à étudier l'influence de leur structure sur l'incorporation du métal et la répartition des nanoparticules sur les grains du support. Près de 21 molécules (chirales et achirales) ont été testées essentiellement sur Na-Al-SBA-15 (forme de Al-SBA-15 traitée au préalable par NaCl aqueux). Trop de tensioactif nuit à la capture du métal mais si la quantité de sel d'ammonium est raisonnable, la charge en métal (0,7 - 0,8%) est relativement indépendante de la nature de la molécule utilisée.

Les tailles moyennes des nanoparticules de Rh selon les agents stabilisants mis en œuvre se situent entre 1,9 et 3,0 nm ; celles de Ru étant en général encore plus petites. La longueur de la chaîne hydrophobe du sel d'ammonium est un facteur déterminant pour la dispersion du métal sur le plus grand nombre de grains.

Rh/(-)NME12Br_NaAlS

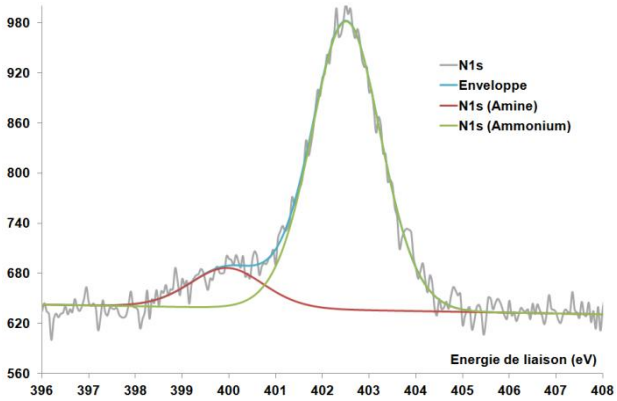




Des études plus poussées avec HEA16Cl notamment ont permis de démontrer que les ions ammonium se fixent plus facilement sur les supports de type Al-SBA-15. Les interactions électrostatiques mises en jeu entre les ions ammonium et les surfaces aluminosiliciques expliquent la meilleure qualité des matériaux élaborés à partir des silice alumines. Il a été en revanche difficile de démontrer, sur support, la proximité des molécules de tensioactif avec les nanoparticules par le biais des différentes séquences de RMN ^{13}C mises en œuvre.

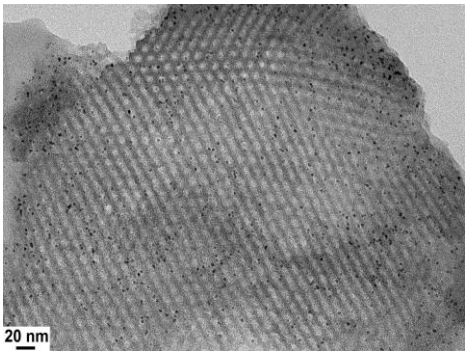
- La deuxième voie a consisté à ancrer la tête polaire de HEA16Cl sur silice et silice alumine en procédant, comme en solution, à la substitution de l'atome de chlore des groupements chloropropyle pré-introduits par réaction avec la N,N-diméthyléthanolamine (DMEA). L'implantation préalable des fonctions chlorées a été réalisée par co-condensation du précurseur correspondant avec la ou les sources des atomes de charpente (Si, Al) de façon à pouvoir s'assurer de la meilleure dispersion possible des atomes de chlore au sein du support. Un protocole inédit conduisant à des matériaux aux bonnes qualités texturales et structurales a été mis au point dans le cas des silice alumines ($15 < Si/Al_{exp} < 360$; $Cl/Si_{exp} = 0,06$). Ces derniers matériaux, comme les silices correspondantes, n'ont pu être récupérés exempts de Pluronic P123 par simple extraction à l'éthanol (soxhlet). Un traitement thermique modéré s'est avéré nécessaire pour parfaire l'élimination complète de l'agent structurant (0,5 h à 200°C et 1 h à 150°C pour les silice et silice alumine, respectivement). La quaternarisation de la DMEA sur support s'est avérée délicate du fait de la grande réactivité de l'amine avec les « fonctions » acides présentes à la surface des matériaux.

Les analyses par XPS, et dans une moindre mesure par RMN ^{13}C CP-MAS, ont montré notamment un déséquilibre élevé entre les quantités d'atomes d'azote chargés positivement (quaternarisation et/ou protonation) et les quantités d'ions chlorure dans le cas des silice alumines (N^+/Cl^- = 1,2 et 2,7, respectivement pour les supports siliciques et aluminosiliciques).



Les essais préliminaires de silylation des matériaux chlorés avant réaction avec DMEA destinés à limiter les réactions parasites n'ont pas été satisfaisants puisque conduisant en général à une capture amoindrie de l'amine par les supports correspondants et surtout à une perte de mouillabilité des solides préjudiciable à la préparation des nanoparticules en milieu aqueux. Malgré la transformation incomplète des fonctions chlorées en ion ammonium, les matériaux siliciques et aluminosiliciques synthétisés dans cette étude ont été utilisés pour préparer des nanoparticules de Rh.

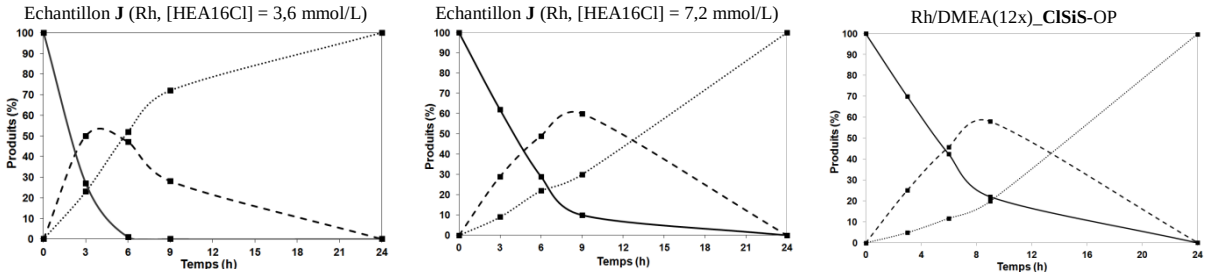
De bons taux d'incorporation du métal (0,8 - 0,9% en masse de Rh) avec de très bonnes dispersions et des distributions en taille de particules étroites ont été obtenus dans le cas des matériaux siliciques chlorés calcinés à 200°C pendant 0,5 h (4,5% Cl) et du matériau aluminosilicique chloré calciné 1 h à 150°C (3,1% Cl) mis en réaction avec 12 équivalents de DMEA à 70 et 110°C.



Une version chirale de ces matériaux à été produite en remplaçant DMEA par la N-Méthyléphédrine (NME).

Les nanoparticules obtenues à partir des deux grandes familles de matériaux (voies 1 et 2, en version achirale) ont été testées dans le cadre de la réaction d'hydrogénation d'un substrat

exigeant, le diphénylméthane, dans l'hexane à température ambiante et sous pression atmosphérique de dihydrogène (Substrat/métal = 100). Il a pu alors être constaté que la qualité de la dispersion n'est pas le point le plus essentiel pour aboutir à un catalyseur très actif.



(— Diphénylméthane, - - - Cyclohexylphénylméthane, ····· Dicyclohexylméthane)

De l'ensemble de l'étude, il est ressorti que les meilleurs matériaux sont Rh/DMEA(12x)_ClSiS-OP (70) (DMEA sur silice organochlorée) et Rh/HEA16Cl_NaAlS ([HEA16Cl] = 3,6 mmol/L) (100% de dicyclohexylméthane en 24 h). Ces derniers sont parmi les plus actifs dans la littérature pour la réaction considérée à conditions équivalentes).

Les tentatives de catalyse asymétrique ont été menées avec des matériaux issus des deux voies de préparation ainsi qu'en présence i) de témoins obtenus par adsorption des amines chirales commerciales utilisées comme synthon dans les voies 1 et 2 ou ii) de la cinchonidine ou de la dihydrocinchonidine. Dans ces derniers cas (simple adsorption), les nanoparticules utilisées étaient moins bien dispersées que par les approches mises en œuvre selon les voies 1 et 2. Les tests ont été effectués dans l'eau (ce qui est plutôt rare !) à température ambiante sous 40 bar de dihydrogène et avec un ratio substrat/métal = 500.

- Dans les cas du pyruvate d'éthyle et du 2-acétamidoacrylate de méthyle, la réaction est en général totale en moins d'une heure trente. Les excès énantiomériques n'ont jamais dépassé 10%. Une fois de plus, la combinaison Pt / dihydrocinchonidine semble être la plus appropriée (e.e. = 18% dans le cas du pyruvate d'éthyle). Elle n'a malheureusement été testée en utilisant les matériaux issus des voies 1 et 2.
- Dans le cas du *m*-méthylanisole, l'hydrogénation totale est obtenue en moins de 4 h. Les solides à base de Rh(0) préparés à partir de tensioactifs chiraux conduisent à un important excès diastéréoisomérique cis/trans (entre 53 et 78%) avec des excès énantiomériques de 10-15%. En revanche, une inversion de l'excès diastéréoisomérique cis/trans a été constatée avec certains échantillons impliquant le

rhodium et un support, soit adsorbant l'ion dihydrocinchonidinium, soit doté d'une tête polaire chirale (NME) ancrée de façon covalente (entre 90 et 99%).

En fait, les excès énantiomériques sont dépendants des métaux utilisés, des « inducteurs » pris au sens général mais également des solvants. Il aurait peut-être été intéressant de tester ce dernier paramètre plus en détail. Dans un avenir proche, ce travail devra se poursuivre par une caractérisation par RMN plus poussée de l'interaction entre les nanoparticules et les molécules chirales utilisées en considérant éventuellement des noyaux sondes plus pertinents que le carbone (Rh et N via un marquage préalable de certaines des molécules). Il aurait peut-être été intéressant d'envisager des études faisant intervenir la modélisation. Une autre stratégie d'induction à peine explorée au début du chapitre VI et, reposant sur l'utilisation de surfaces minérales intrinsèquement chirales, va prochainement être mise en œuvre au Laboratoire.

ANNEXE B

Techniques de caractérisation

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Sorption de N_2

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 ont été obtenues à l'aide de deux appareils ASAP-2010 et ASAP-2020 Micromeritics à la température de l'azote liquide (-196°C). Au préalable, l'échantillon (masse environ égale à 50 mg) est prétraité pendant 4 h sous vide à 200°C (5 à 8 h sous vide à 60°C pour les matériaux fonctionnalisés). Indépendamment du fait que les solides mésoporeux siliciques ou aluminosiliciques soient fonctionnalisés ou non par des groupements silylés et des ammoniums quaternaires, nous avons considéré que l'adsorption de N_2 suit le mode de physisorption multicouches dont l'isotherme est modélisée par la relation établie par Brunauer, Emmett Teller (ou BET). L'exploitation de la transformée linéaire de l'isotherme BET permet de déterminer la surface spécifique des matériaux étudiés.

Afin d'obtenir la valeur du volume et du diamètre moyen des pores de ces solides, nous avons utilisé le modèle BJH (Barrett, Joyner et Halenda). Ce dernier permet également de déterminer la distribution de la taille des pores, estimés cylindriques, à partir de la branche de désorption des isothermes.

Diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses ont été réalisées au niveau d'un appareil D8 Bruker équipé d'un passeur d'échantillons à 9 positions. Le rayonnement X est produit par une anti-cathode de Cu (λ = 1,5418 Å). La périodicité des matériaux étant à l'échelle de quelques nanomètres (il s'agit d'une périodicité poreuse et non atomique, les parois étant amorphes), les diffractogrammes sont enregistrés aux petits angles (0,5° < 2θ < 5°). Dans le cas d'un réseau hexagonal, la distance inter-réticulaire d_{hkl} ($2\, d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda$) est reliée au paramètre de maille par la relation de Bragg

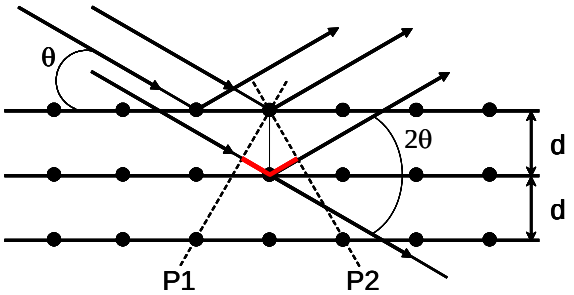


Figure B-1 : Interférences des ondes diffusées par des atomes au sein d'un cristal.

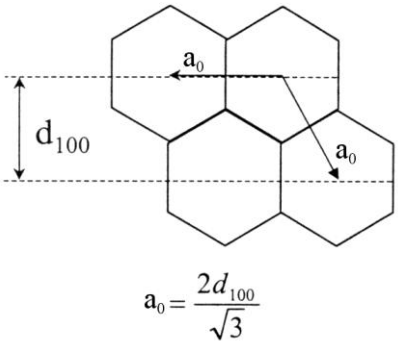


Figure B-2: Relation entre a_0 et d_{100} dans les matériaux mésoporeux de structure hexagonale.

Connaissant le paramètre de maille (Fig. B-2), l'épaisseur du mur (e_m) des silices mésoporeuses est déterminée à partir de a_0 et D_p :

$a_0 = e_m + D_p \quad \Rightarrow \quad e_m = a_0 - D_p$

D_p étant le diamètre des pores mesuré par sorption de N_2.

Microscopie électronique à transmission

Les clichés de microscopie ont été obtenues sur un microscope 200 kV JEOL JEM 2011 UHR (LaB6). Les échantillons ont été analysés soit sous forme de poudre dispersée, soit après avoir subit des coupes au microtome. Dans le cadre de la préparation des échantillons, les procédures ci-dessous ont été suivies :

a) cas des poudres: l'échantillon est broyé à l'aide d'un mortier puis dispersé dans de l'éthanol absolu au moyen d'ultrasons. Deux gouttes de la suspension, ainsi obtenue, sont ensuite déposées successivement sur une grille en cuivre «support MET». L'échantillon est alors directement observé après séchage complet des gouttes.

b) cas de la microtomie: l'échantillon est inclus dans une résine (résine AGAR 100) qui est chauffée pendant 48 h à 60°C dans un four afin qu'elle durcisse totalement. L'utilisation d'un ultramicrotome (LEICA ULTRUCUT UCT), nous a permis ensuite de réaliser des coupes minces successives de 70 nm d'épaisseur grâce à la lame de diamant affûtée sur cet appareil. Un ruban des coupes fines flotte alors à la surface d'une cuve remplie d'eau et le prélèvement s'effectue dans un deuxième temps sur une grille de microscopie afin de passer en observation.

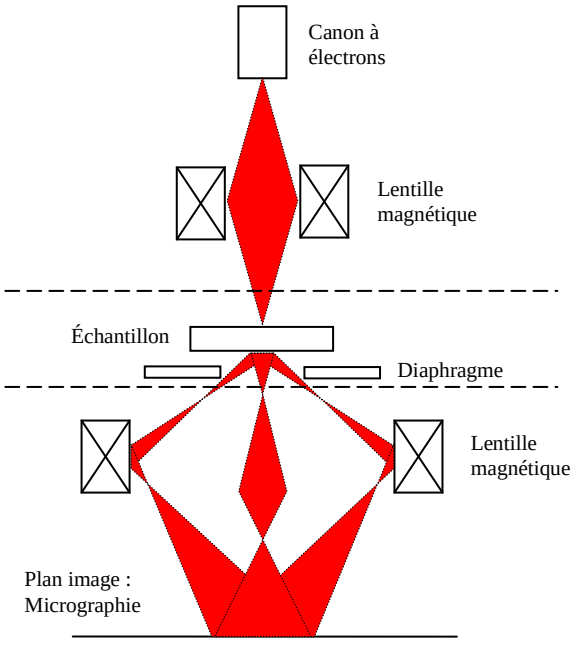


Figure B-3 : Schéma de la colonne optique d'un microscope électronique en transmission**.**

Les analyses chimiques réalisées en MET peuvent se faire grâce à l'utilisation d'un détecteur spécifique : l'EDS (Spectrométrie en Dispersion d'Energie). Ces analyses sont rendues possibles par le fait que sous l'impact du faisceau incident d'électrons, la matière va émettre différentes radiations caractéristiques en réponse et notamment, dans le cas qui nous concerne, des photons X. Ceux-ci sont alors dirigés vers le détecteur EDS qui a pour fonction de transformer l'énergie des photons des éléments constituants le matériau en signal électrique. Une distribution du nombre de coups enregistrés par le détecteur en fonction de l'énergie des photons à l'arrivé du collecteur est directement observée sur le spectre.

L'étude EDS a porté, en l'absence d'étalonnage, sur la comparaison des aires de pics correspondant à Rh, Na, Al et Si après déconvolution.

Microscopie électronique à balayage

Les observations ont été effectuées sur un microscope Hitachi avec une pointe à émission de champ FEG (Field Emission Gun).

En raison de la mauvaise conductivité électronique des échantillons de type SBA-15, nous avons préféré travailler sans métallisation et à basse tension (1 kV). Une distance de travail faible avoisinant 2 mm a également été choisie.

L'échantillon est directement déposé sur un support MEB, plus précisément, il s'agit d'un plot en aluminium sur lequel on place un adhésif carbone pour y déposer à sa surface la poudre finement broyée.

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 de TA Instruments couplé à une analyse par spectrométrie de masse (Thermostar GDS 301T3 de Pfeiffer). Les échantillons ont été analysés entre 25 et 900°C (vitesse de montée en température 10 °C min^{-1}) sous air (débit de 100 mL min^{-1}). Les pertes en masse calculées et présentées dans les trois chapitres expérimentaux sont corrigées par rapport à la perte en eau (% M.O. corrigée = % M.O. lu sur le thermogramme / (100 - % eau), avec M.O. = Matière Organique).

Les spectres de masse ont été enregistrés après la soustraction du bruit de fond.

Analyses élémentaires

Les teneurs en différents éléments ont été déterminées par le Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison (Lyon) avec des erreurs de 1% pour Si, 2% pour Al, 3% pour Na et 2% pour Rh. Les techniques de détermination des teneurs en éléments sont indiquées dans les documents ci-dessous fournis par ce service.

1. Spécificité de la microanalyse élémentaire organique

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différentes teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme. Cette spécificité implique une **parfaite homogénéité** des échantillons.

2. Domaines de la méthode de la méthode d'analyse

Carbone: 0,25% à 100%

Hydrogène : 0,3% à 16%

Azote : 0,1% à 70%

Oxygène* : 0,3% à 88%

Soufre : 0,2% à 100%

Cendres (résidus de combustion) : 0,3% à 100%

* La détermination de l'oxygène n'est pas effectuée en présence de certains métaux, d'alcalins, d'alcalino-terreux, de fluor et de cendres.

3. Principe de l'analyse

3.1. Détermination du carbone et de l'hydrogène

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'oxygène ou d'hélium/oxygène. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. Le dioxyde de carbone et l'eau sont quantifiés soit par catharométrie soit par des détecteurs spécifiques infrarouge.

3.2. Détermination de l'azote

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote. Les oxydes d'azote sont réduits en azote moléculaire avant d'être quantifiés par catharométrie (conductimétrie thermique).

3.3. Détermination du soufre

L'analyseur utilisé est de marque LECO (modèle SC144).
Combustion totale du prélèvement analytique à 1350°C sous courant d'oxygène. Le soufre des échantillons est transformé en dioxyde de soufre. Le dioxyde de soufre est quantifié à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge.

3.4. Détermination de l'oxygène

Pyrolyse totale du prélèvement analytique à 1080°C sous courant d'azote. L'oxygène des composés de pyrolyse obtenu est transformé en monoxyde de carbone par passage sur du charbon actif à 1120°C.

Le monoxyde de carbone est quantifié par un détecteur spécifique infrarouge.

3.5. Détermination des cendres.

Combustion totale du prélèvement analytique à 900°C sous courant gazeux (air). La quantification des cendres s'effectue par différence de pesées.

4. Matériel utilisé, précision et limite de détection

Les microanalyseurs employés sont conçus et réalisés par le Service Central d'Analyse (sauf pour le dosage du soufre).

La précision des résultats pour des teneurs majeures (> 10%) est de ± 0,3% absolus.

La limite de détection est variable selon la matrice des échantillons (généralement 0,3 %).

FIN DU DOCUMENT

REFERENCE : RC-E2-129	INDICE : 001	PAGE : 1/1
SCA - CNRS	Les clients	

Détermination de chore, du brome et de l'iode par potentiométrie

1. Principe de l'analyse

L'analyse élémentaire du Chlore, Brome et Iode permet la détermination d'un élément à partir de prélèvements analytiques de quelques milligrammes (entre 3 et 10 mg).
Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons.
Les composés sont minéralisés par combustion de leurs prélèvements en fiole de Schöniger.

2. Domaine d'application

- Chlore : 0.20% à 60%
- Brome : 0.20% à 80 %
- Iode : 0.20 % à 80 %

Cette méthode n'est pas applicable pour les composés présentant plusieurs halogènes sur une même molécule (problèmes de co-précipitation).

3. Principe de l'analyse

- ***Détermination du Chlore du Brome et de l'Iode***

Les analyseurs du Chlore, du Brome et de l'Iode sont deux titrateurs automatiques DL50 (Mettler) avec passeur d'échantillon.

Les solutions obtenues après minéralisation contiennent les halogènes sous formes d'ions halogénures dont la concentration est ensuite déterminée par titration potentiométrique au nitrate d'argent.

- ***Références Méthodes***

MA-E2-82 : Détermination du chlore par potentiométrie
MA-E2-83 : Détermination du brome par potentiométrie
MA-E2-84 : Détermination de l'iode par potentiométrie

4. Incertitudes de mesures

L'estimation des incertitudes se fait par le passage de substances de références, mesurées comme des points inconnus. Les écarts entre les valeurs théoriques et ces valeurs de contrôles mesurées ont été quantifiées.
En fonction de ces résultats obtenus sur l'ensemble des gammes de mesures, et des analyseurs il a été défini des écarts maximum tolérés (EMT) et qui correspondent à l'estimation de la mesure pour chaque élément en fonction des teneurs déterminées.

Tableau récapitulatif des incertitudes de mesures en fonction des teneurs

Eléments	Gammes de mesure	Incertitude de mesure estimée (% absolu)
Chlore	0,20% - 25%	0.40 %
	25% - 40%	0.60 %
Brome	0,40% - 40 %	0.40 %
Iode	0,40 % - 50 %	0.40 %

----------FIN DU DOCUMENT----------

- Analyse Al, Na, Rh, Pt : minéralisation en milieu acide et analyse par ICP-AES
- Analyse Si, B : minéralisation par fusion basique et analyse par ICP-AES
- Analyse Ru : minéralisation par fusion basique neutralisée et analyse par ICP-AES

RMN CP-MAS ^{13}C

La technique RMN CP-MAS, abréviation provenant de l'anglais « cross polarization, magic angle spinning », consiste à transférer l'aimantation d'un noyau abondant (*e.g.* ^{1}H) vers un autre noyau plus rare (*e.g.* ^{13}C, ^{29}Si) via le couplage dipolaire entre les deux noyaux. La séquence d'impulsion de l'expérience CP-MAS est présentée dans la figure B-4. Elle permet d'améliorer le rapport signal sur bruit de l'enregistrement. Cette méthode permet également de profiter du temps de relaxation du noyau abondant qui est plus faible que celui du noyau plus rare. De plus la modification du temps de contact (temps durant lequel le transfert d'aimantation est autorisé) permet d'observer sélectivement des noyaux en proximité spatiale. Pour les temps de contact les plus courts, seuls les sites les plus proches des noyaux abondants sont observés. Contrairement à la rotation à l'angle magique, la CPMAS n'est pas quantitative.

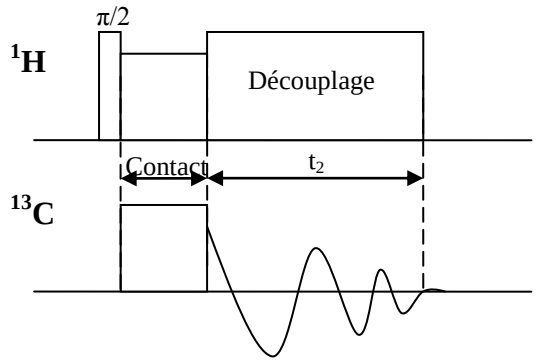


Figure B-4 : Séquence d'impulsions lors d'une expérience CP-MAS.

Les expériences de RMN MAS ^{13}C ont été réalisées sur un spectromètre BRUKER AVANCE 500 (B_0=11,4 T). Les échantillons sont placés dans un rotor en dioxyde de zirconium de 4 mm puis introduits dans une sonde CP-MAS de 4 mm tournant à 10 kHz. Les spectres de polarisation croisée ont été enregistrés dans les conditions suivantes : Pl1 = 3db, P15 = 1,5ms, ns= 2500-12000.

Un spectre ^{1}H est effectué au préalable avec une impulsion 90° de P1= 5,3 µs à Pl1=9,8db pour déterminer le O_1. La simulation des spectres a été réalisée avec le logiciel TOPSPIN. La référence de déplacement chimique pour les expériences RMN ^{13}C solide est l'adamantane (δ = 38,52 ppm pour le pic de gauche).

Spectroscopie XPS

La spectroscopie de photoélectron X (XPS) également appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface qui permet d'effectuer des analyses chimiques élémentaires, d'obtenir des informations à la fois qualitatives (degré d'oxydation des éléments détectés) et quantitatives sur les premières couches atomiques d'un matériau à analyser (~ 10 nm). Cette technique présente l'avantage de s'appliquer à tous les solides sous toutes leurs formes

(massiques, films, poudres…) du métal aux isolants. Elle présente cependant l'inconvénient d'être mise en œuvre uniquement sous ultra haut vide (10^{-7}-10^{-8} Pa).

L'XPS est basé sur l'effet photoélectrique, mis en évidence par Hertz en 1887 et interprété par Einstein en 1935.

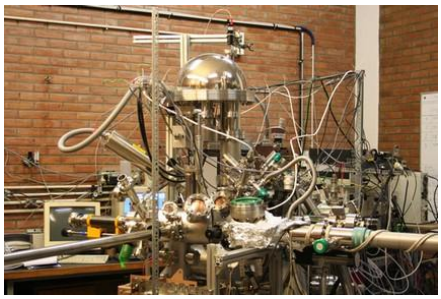


Figure B-5 : Equipement XPS de marque SPECS GmbH.

Dans l'effet photoélectrique, un photon X interagit avec les atomes constitutifs du matériau en provoquant leur ionisation. Les électrons issus de la ionisation, appelés photoélectrons, sortent du matériau avec une énergie cinétique qui dépend de l'énergie du photon X incident et de l'énergie de l'orbitale d'où provient le photoélectron (énergie de liaison).

En utilisant une source de rayons X monochromatique et en s'appuyant sur ~~par~~ la mesure de l'énergie cinétique des électrons, l'énergie de liaison des électrons peut être déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$h\nu = E_i + E_c$$

avec $h\nu$ Energie du photon incident,

E_i Energie d'ionisation appelé aussi énergie de liaison de l'électron (différence entre l'énergie totale de l'atome à Z électrons et de l'énergie totale de l'atome à Z-1 électrons après ionisation),

E_c Energie cinétique des photoélectrons émis.

Les énergies de liaison sont caractéristiques des orbitales atomiques des éléments présents à la surface du matériau. L'énergie de liaison apporte également des renseignements sur le degré d'oxydation de chacun des éléments détectés.

Les sources de rayons X les plus communément utilisées en XPS sont les raies Kα du Mg (1253,6 eV) et de l'Al (1486,6 eV).

Dans notre étude, les mesures de spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS) ont été effectuées sur un appareil de marque SPECS GmbH (Fig. B-5). Les énergies cinétiques sont mesurées au moyen d'un analyseur hémisphérique (Phoibos 100 -5 Multiple Channel Detector).

Les raies Kα du Mg (Rh/SBA) et de l'Al (pour les autres échantillons) ont été utilisées comme source d'excitation à une puissance de 300 W pour Mg et 400 W pour Al. Un canon à électrons (énergie 3 eV courant d'émission 300 mA) a été utilisé pour compenser les charges positives créées à la surface du matériau pendant le processus de photoémission. Dans tous les cas, les spectres sont recalibrés en

énergie en utilisant comme référence l'énergie des électrons Si 2p à 103,3 eV correspondant à du Si dans SiO_2.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge ont été réalisés a l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de fourrier Brucker Vector 22 (Résolution : 4 cm^{-1}, temps de mesure : 64 scans)

Des pastilles sous formes de disques minces de 16 mm de diamètre ont été obtenues en pressant environ 10 mg de poudre de catalyseur à 490 bar. Les différents échantillons ont été analysés après différents traitements sous vide dans la cellule IR.

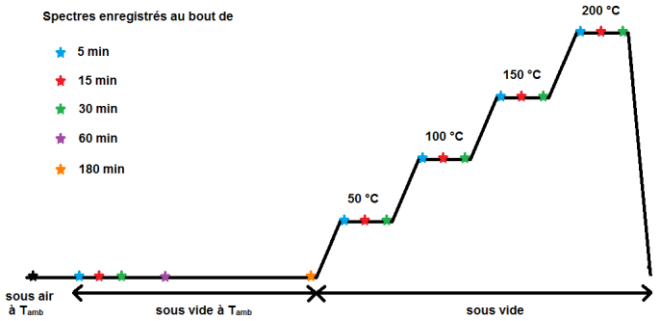


Figure B-6 : Traitements des échantillons sous vide, à différents temps et températures.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible en mode réflexion diffuse des échantillons solides ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 5000 (Varian) équipé d'une sphère interne 110 mm et d'une sphère externe 150 mm. Cet appareil permet l'acquisition de spectres sur poudres en réflexion diffuse, sur une gamme de 190 à 2500 nm pour la sphère interne et de 190 à 1800 nm pour la sphère externe.

La sphère externe est équipée de son propre détecteur InGaAs pour d'avantage de sensibilité de mesure dans le proche infrarouge. Elle est particulièrement adaptée à des enregistrements de spectres d'échantillons pastillés disposés sur un support interne à la sphère, d'orientation variable.

Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire repose sur la capacité d'un échantillon possédant un chromophore chiral ou placé dans un environnement asymétrique, d'absorber différemment la lumière polarisée circulairement droite et la lumière polarisée circulairement gauche. Le spectre dichroïque correspond à la différence d'absorbance entre ces deux types de lumière pour chaque longueur d'onde. Les spectres dichroïques ont été obtenus à l'aide d'un spectropolarimètre JACSO J-815. Dans le cas des amines chirales non-supportées, la N-méthyléphédrine et la dihydrocinchonidine, des solutions dans l'eau à 10^{-4} M ont été préparées. Dans le cas des matériaux solides, des pastilles sous formes de disques minces de 16 mm de diamètre ont été obtenues en pressant environ 10 mg de poudre de catalyseur à 490 bar. Pour l'ensemble des échantillons, la fenêtre d'analyse a été fixée entre 180 et 250 nm après étude des spectres UV-visible.

ANNEXE C

Liste des réactifs

Réactifs utilisés (Provenances, puretés)

I- Agents structurants utilisés pour les synthèses des solides mésoporeux

- Copolymère triblocs poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly (oxyded'éthylène) appelé Pluronic P123 de formule ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) (Aldrich).
- Bromure de cétyltriméthylammonium ou CTABr de formule $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ (Aldrich, ≥ 98%).

II- Agents stabilisants utilisés pour les synthèses des particules métalliques

- Chlorure de choline (Aldrich, ≥ 98%).
- Halogénure de N,N-diméthyl-N-hexadécyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium HEA16X (X = Cl, Br, F, Tf, Ms, HCO_3)
- Chlorure de N,N-diméthyl-N-dodécyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium HEA12Cl
- Chlorure de N,N-diméthyl-N-tétradécyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium HEA14Cl
- Bromure de N,N-diméthyl-N-hexadécyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium ou HPABr
- Bromure de N-hexadécyl-N-(2-trihydroxyéthyl)ammonium ou THEABr
- Halogénure de (1R,2S)-N-dodécyl-N-méthyléphédrinium NME12X (X = Br, F)
- Bromure de (1S,2R)-N-hexadécyl-N-méthyléphédrium ou NME16Br
- Bromure ou Lactate de (1S,2S,4S,5R)-(+)-N-hexadécyl-5-vinyl-2-quinuclidinium-méthanol ou QCI16X (X = Br, (D)-lactate)
- Bromure de (1S,2R,4S,5R)-(+)-N-hexadécyl-5-vinyl-2-quinuclidinium-méthanol ou QCD16Br
- Bromure de (1S,2S)-(-)-N-hexadécyl-N-méthylprolinolinium ou Prol16Br

III- Précurseurs siliciques

- Tétraéthoxysilane (TEOS) de formule $Si(OEt)_4$ (Aldrich, ≥ 99%).
- Tétraméthoxysilane (TMOS) de formule $Si(OMe)_4$ (Fluka, ≥ 99%)).

IV- Précurseurs métalliques

- Chlorure de rhodium (III) hydraté, $RhCl_3.xH_2O$: % Rh = 40,79 ; x = 2,3 (Strem chemicals).
- Acide hexachloroplatinique hexahydraté, $H_2PtCl_6.6H_2O$ (B.D.H.)
  Chlorure de ruthénium (III) hydraté, $RuCl_3.xH_2O$: % Ru = 40,6 ; x = 2,3 (Strem chemicals).
- Isopropoxyde d'aluminium, $Al[(CH_3)_2CHO)]_3$ (Aldrich, 98%).

V- Organosilane utilisé pour fonctionnaliser les solides

- 3-chloropropyltriméthoxysilane (Aldrich, ≥ 97%).
- 3-ioropropyltriméthoxysilane (Aldrich, ≥ 95%).
- Chlorotriméthylsilane (Fluka, ≥ 99%).

VI- Amine utilisée pour SN

- N,N-Diméthyléthanolamine (Aldrich, ≥ 99,5%).
- N-Ethyldiméthylamine (Fluka, ≥ 99%).
- (1S,2R)-(+)-N-Méthyléphédrine (Aldrich, 99%).
- Hydrocinchonine (Aldrich, ≥ 95%).
- Quincorine (Buchler GmbH).
- Quincoridine (Buchler GmbH).

VII- Acide/base

- Acide chlorhydrique concentré HCl (37% en masse, SDS).
- Solution aqueuse d'ammoniac NH_3 (30% en masse, Carlo Erba).

VIII- Solvants

- Ethanol absolu (Normapur, VWR-Prolabo, 99,85%).
- Toluène (Normapur, VWR-Prolabo, 99,9%).
- Hexane pur (Aldrich, ≥ 97%).
- Dichlorométhane (Carlo Erba, ≥ 99,9%).
- Acétone (Normapur, VWR-Prolabo, 99,9%).

IX-Etalon

- Décane (Acros organics, ≥ 99%).

X-Substrats aromatiques

- Diphénylméthane (Aldrich, 99%)
- *m*-méthylanisole (Aldrich, 99%)
- Toluène (Acros Organics)

XI-Substrats aliphatiques

- Pyruvate d'éthyle (Aldrich, 98%)
- Acétamidoacrylate de méthyle ()

XII-Autres

- Borohydrure de sodium (Aldrich, 99%)
- Chlorure de sodium (Normapur, VWR-Prolabo, 99,6%)

CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE

Publications

[P1] *Chiral Ammonium-Capped Rhodium(0) Nanocatalysts : Synthesis, Characterization, and Advances in Asymmetric Hydrogenation in Neat Water.* E. Guyonnet Bilé, E. Cortelazzo-Polisini, A. Denicourt-Nowicki, R. Sassine, F. Launay, A. Roucoux, ChemSusChem 5 (**2012**) 91.

[P2] *New ammonium surfactant-stabilized rhodium(0) colloidal suspensions: Influence of novel counter-anions on physico-chemical and catalytic properties.*E. Guyonnet Bilé, R. Sassine, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Roucoux, Dalton Trans. 11 (**2011**) 6524.

[P3] *N-Methylephedrium Salts as Chiral Surfactants for Asymmetric Hydrogenation in Neat Water with Rhodium(0) Nanocatalysts.*E. Guyonnet Bilé, A. Denicourt-Nowicki, R. Sassine, P. Beaunier, F. Launay, A. Roucoux, ChemSusChem 3 (**2010**) 1276.

[Pr1] *Investigation of the role of stabilizing agent molecules in the heterogeneous nucleation of rhodium(0) nanoparticles onto Al-SBA-15 supports.* R. Sassine, E. Guyonnet Bilé, T. Onfroy, A. Denicourt, A. Roucoux, F. Launay, Stud. Surf. Sci. Catal. 175 (**2010**) 145 (Proceeding).

Communications orales

[C1] *Nanoparticules en suspension et leur confinement dans des mésoporeux pour la catalyse asymétrique dans l'eau.* E. Guyonnet Bilé, R. Sassine, T. Onfroy, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Roucoux, Matériaux 2010, 18-22 Octobre **2010**, Nantes – France.

[C2] *Investigation of the role of stabilizing agent molecules in the heterogeneous nucleation of Rh(0) nanoparticles onto Al-SBA-15 supports.* R. Sassine, E. Guyonnet Bilé, T. Onfroy, A. Denicourt, F. Launay, A. Roucoux, 10th International Symposium on the "**Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**", **11-15 juillet 2010,** Louvain-la-Neuve – Belgique.

[C3] *Synthèse, caractérisation et activité catalytique de colloïdes de Rh(0) formés sur des supports mésoporeux aluminosiliciques.* R. Sassine, E. Guyonnet Bilé, T. Onfroy, A. Denicourt, F. Launay, A. Roucoux, Septième Conférence Internationale sur les Sciences des Matériaux (CSM7), 20-22 Mai **2010**, Beyrouth – Liban.

Affiches

[A1] *Effet de différents sels d'ammonium sur la dispersion de nanoparticules sur support: vers une hydrogénation énantiosélective ?* **R. Sassine, E. Guyonnet Bilé, T. Onfroy, A. Denicourt, A. Roucoux, F. Launay, 4ème Réunion du GFZ-GECat, 23-26 mai** 2011**, Arêches – France.**

[A2] *Rôle du support lors de la préparation de colloïdes de rhodium(0) au sein de matériaux aux mésopores structurés.* R. Sassine, E. Guyonnet Bilé, T. Onfroy, A. Denicourt, A. Roucoux, F. Launay, 26ème Réunion du GFZ, 31 mars - 2 avril **2010**, Presqu'île de Giens – France.

[A3] *Chiral Surfactants derived from N-methylephedrine: Protective agents of metallic nanoparticles for asymmetric hydrogenation.* E. Bilé-Guyonnet, R. Sassine, A. Denicourt Nowicki, F. Launay, A. Roucoux, Journées André Collet de la Chiralité (JACC'09), 18-22 Octobre **2009,** Dinard – France.

[A4] *Chiral and recyclable mesoporous materials based on metallic nanoparticles for the asymmetric hydrogenation of arenes.* R. Sassine, Journée des doctorants de l'ED 390, 9 juillet **2009**, Paris – France.

RESUME

Ces travaux de thèse visent à développer de nouveaux catalyseurs associant les activités prometteuses des nanoparticules de Rh(0) et l'effet de confinement des supports mésoporeux pour des applications en hydrogénation asymétrique dans l'eau. Des particules ont été préparées par réaction de $RhCl_3$ avec $NaBH_4$, directement, au sein de supports mésostructurés silicique (SBA-15) ou aluminosiliciques (Al-SBA-15) avec assistance de sels d'ammonium quaternaires. Une première série de matériaux a été obtenue en testant 13 molécules d'agents stabilisant « libres » variant par leur longueur de chaîne, tête polaire ou contre-ion. Dans ce cas, les structures incluant 12 à 16 atomes de carbone ont conduit aux meilleures dispersions métalliques. De fortes interactions électrostatiques, avec Al-SBA-15, ont été mises en évidence pour $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)^+$ Cl^-. Dans un second temps, des sels d'ammonium équivalents ont été greffés de façon covalente (via leur chaîne carbonée) sur SBA-15 ou Al-SBA-15 en procédant par attaque nucléophile de groupements chloropropyle (co-condensation) par la N,N-diméthyléthanolamine. Les conditions de mise en œuvre de la réaction de substitution ont du être optimisées afin de minimiser les réactions parasites entre l'amine et les groupements silanols libres. Les nanoparticules de Rh(0) des deux séries catalysent l'hydrogénation du diphénylméthane à température ambiante et sous 1 bar de H_2. L'utilisation de sels d'ammonium dotés de centres asymétriques a également été étudiée aboutissant à des matériaux aptes à catalyser l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle et du *m*-méthylanisole dans l'eau sous 40 bar de H_2 avec dégagement de légers excès énantiomériques.

***Mots clés** : Matériaux mésoporeux, nanoparticules métalliques, sels d'ammonium quaternaires, hydrogénation, composés aromatiques.*

This thesis aims to develop new catalysts combining Rh(0) nanoparticles with promising activities and the confinement effect of mesoporous materials for applications in asymmetric hydrogenation in water. Particles were prepared by the reaction of $NaBH_4$ with $RhCl_3$, directly, within silicic (SBA-15) or aluminosilicic (Al-SBA-15) mesostructured materials with assistance of quaternary ammonium salts. A first set of materials was obtained by testing 13 molecules of "free" stabilizing agents varying in chain length, polar head or counter-ion. In this case, structures including from 12 to 16 carbon atoms led to better metal dispersions. Strong electrostatic interactions with Al-SBA-15 have been highlighted for $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)^+$ Cl^-. In a second step, equivalents ammonium salts were covalently grafted (via their carbon chain) on SBA-15 or Al-SBA-15 proceeding by nucleophilic attack of chloropropyl groups (co-condensation) by N,N-dimethylethanolamine. The conditions of implementation of the substitution reaction had to be optimized to minimize side reactions between the amine and the free silanol groups. Rh(0) nanoparticles of both series catalyze the hydrogenation of diphenylmethane at room temperature and under 1 bar of H_2. Ammonium salts with asymmetric centers have also been studied leading to catalysts of ethylpyruvate and m-methylanisole hydrogenation working in water under 40 bar of H_2 and affording slight enantiomeric excess.

***Keywords**: Mesoporous materials, metal nanoparticles, quaternary ammonium salts, hydrogenation, aromatic compounds.*