



**HAL**  
open science

**Approche moléculaire par le procédé sol-gel de  
nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopées et/ou fonctionnalisées :  
applications en imagerie médicale et en catalyse  
d'oxydation**

Violaine Mendez

► **To cite this version:**

Violaine Mendez. Approche moléculaire par le procédé sol-gel de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopées et/ou fonctionnalisées : applications en imagerie médicale et en catalyse d'oxydation. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10003 . tel-00812752

**HAL Id: tel-00812752**

**<https://theses.hal.science/tel-00812752>**

Submitted on 12 Apr 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 L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le

6 janvier 2010

à 11 h

par

**Mme Violaine MENDEZ**

TITRE :

**Approche moléculaire par le procédé sol-gel de nanoparticules de  
TiO<sub>2</sub> dopées et/ou fonctionnalisées : Applications en imagerie  
médicale et en catalyse d'oxydation**

Directeur de thèse :  
Pr. Stéphane DANIELE

Co-directrice de thèse :  
Dr. Valérie CAPS

JURY :  
Dr. Catherine Santini  
Pr. Didier Astruc  
Dr. Luc Brohan  
Pr. Franck Dumeignil

Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie  
Universitaire

Secrétaire Général

**M. le Professeur L. Collet**

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

## **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

## **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et  
Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard



A mon mari, ma mère et mon frère que j'aime,

A mon père qui me manque...



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers le directeur de l'IRCELYON, Michel Lacroix, pour m'avoir accueillie à l'institut pendant ces trois années de thèse.

Je souhaite également remercier mes encadrants, Stéphane Daniele et Valérie Caps, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté tout au long de ces trois années de thèse. Pouvoir bénéficier de leurs connaissances fut une vraie chance pour moi. Ils ont su se rendre disponible et me communiquer leur enthousiasme quand le mien était à la baisse.

J'ai une pensée émue pour le professeur Liliane Hubert-Pfalzgraf, directrice de l'équipe Premat, qui nous a quitté durant l'été précédent le début de ma thèse. Ce sont ses cours passionnants qui m'ont donné envie de poursuivre mes études en chimie de coordination.

Thibaut Cornier, dont la présence quotidienne au labo et la maîtrise de nombreux aspects de la chimie des précurseurs moléculaires m'ont très souvent servi... Un grand merci à toi, Thibaut, pour ton soutien technique toujours si parfait !

J'aimerais également remercier toutes les personnes des services scientifiques de l'IRCELYON qui m'ont aidé à réaliser ce travail : Marlène Daniel, Mimoune Aouine, Laurence Burel, Pierre Delichère, Laurence Massin, Swamy Prakash, Stéphane Mangematin, Bernadette Jouguet, Noëlle Cristin, Pascale Mascunan, Gérard Bergeret, Marie-Thérèse Gimenez, Françoise Bosselet. Avoir la possibilité de discuter avec tous ces spécialistes de toutes ces techniques d'analyses simplement en descendant 2 ou 3 étages, c'est une vraie chance... J'ai beaucoup apprécié !

Je tiens à remercier aussi tous les stagiaires, thésards, post-docs qui ont croisé ma route au labo : Raed Rahal, Mohamad El Eter, Shashank Mishra, Nicolas Merle, William Maudez, Sarah Petit, Nassiba Taleb, Walid Al Maksoud, Marième Ndour, Sophanna Schhun, Fatima Annani, Christophe Massard et Nadine Bou Orm, pour le côté « Premat », et puis Pascal Lignier, Élodie Quinet, Fred Chieux, Bertrand Istria et Kevin Guillois, pour le côté « Catalyse » (la gold team). Nous avons passé de très bons moments ensemble ! Sans oublier les vendredis soirs à l'Oxxo à refaire le monde autour d'un verre... pour tout ça, merci ! Je souhaite bonne chance aux deux prochains futurs docteurs, Nadine et Kevin, je suis sûre que tout se passera très bien !

Merci aussi à Magali Grobel pour sa patience pour avoir lu et corrigé les fautes d'orthographe de ce manuscrit !

Pour finir, je remercie mon mari, Christophe Chapelon, pour son soutien pendant ces trois ans. Quand les petits soucis du quotidien sont gérés à deux, la vie devient plus facile, et mes travaux de thèse ont sans aucun doute avancé plus vite grâce à cela...





# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>7</b>
<b>Tables des symboles et abréviations .....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre 1 : Introduction bibliographique .....</b>	<b>13</b>
I – Introduction.....	14
A - Principe .....	14
B - Précurseurs alcoxydes à base de titane .....	16
1) Alcoxydes de titane homométalliques et homoleptiques .....	16
2) Alcoxydes de titane homométalliques et hétéroleptiques .....	18
3) Alcoxydes de titane hétérométalliques et homoleptiques .....	23
4) Alcoxydes de titane hétérométalliques et hétéroleptiques.....	24
C - Synthèse de nanoparticules de TiO <sub>2</sub> hybrides organique-inorganique à partir d'alcoxydes hétéroleptiques .....	25
III - Objectifs de cette thèse .....	29
IV - Références.....	30
<b>Chapitre 2 : Nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopées par Ln<sup>3+</sup> :</b>	
<b>Application en imagerie médicale .....</b>	<b>33</b>
I - Introduction.....	34
II - Résultats et discussion.....	37
A - Synthèse et caractérisation des précurseurs alcoxydes à base de lanthanides .37	
1) Précurseurs homométalliques Ln <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>13</sub> (Ln = Gd (1) et Eu (2)).....	37
2) Précurseurs hétérométalliques Ln <sub>4</sub> TiO(O <sup>i</sup> Pr) <sub>14</sub> (Ln = Gd (3) et Eu (4)).....	37
3) Précurseur hétérométallique et hétéroleptique GdTi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> (OAc)(O <sup>i</sup> Pr) <sub>12</sub> (5) .....	38
B - Elaboration de nanoparticules de TiO <sub>2</sub> dopé Ln <sup>3+</sup> par le procédé sol-gel et caractérisations .....	39
1) Nano TiO <sub>2</sub> : Ln <sup>3+</sup> à partir de Ln <sub>4</sub> TiO(O <sup>i</sup> Pr) <sub>14</sub> .....	39
a) Synthèse de nano TiO <sub>2</sub> : Ln <sup>3+</sup> .....	39
b) Comportement thermique des matériaux .....	43
2) Nano TiO <sub>2</sub> : Gd <sup>3+</sup> à partir de GdTi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> (OAc)(O <sup>i</sup> Pr) <sub>12</sub> .....	46

a) Synthèse de nano TiO <sub>2</sub> : Gd <sup>3+</sup> .....	46
b) Comportement thermique des matériaux .....	48
3) Nano TiO <sub>2</sub> : Gd <sup>3+</sup> / PABA.....	50
C - Etude des propriétés de magnétisme et de luminescence des nanoparticules TiO <sub>2</sub> dopé Ln <sup>3+</sup> pour leur application en agent de contraste en imagerie médicale .....	55
1) Magnétisme.....	55
2) Propriétés de photoluminescence des matériaux dopés Eu <sup>3+</sup> .....	59
III - Conclusions.....	64
IV - Partie expérimentale .....	66
A - Synthèse des précurseurs alcoxydes mixtes .....	66
1) Synthèse de Ln <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>13</sub> avec Ln = Gd (1) et Eu (2) .....	66
2) Synthèse de Ln <sub>4</sub> TiO(O <sup>i</sup> Pr) <sub>14</sub> avec Ln = Gd (3) et Eu (4) .....	66
3) Synthèse de GdT <sub>7</sub> O <sub>9</sub> (OAc)(O <sup>i</sup> Pr) <sub>12</sub> (5).....	67
B - Elaboration des nanoparticules TiO <sub>2</sub> dopé Ln <sup>3+</sup> par le procédé sol-gel.....	68
1) Synthèse de TiO <sub>2</sub> .....	68
2) Mode opératoire type pour l'obtention de nanoparticules de TiO <sub>2</sub> dopé : .....	69
3) Synthèse de TiO <sub>2</sub> dopé à partir de Gd <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>13</sub> .....	69
4) Synthèse de TiO <sub>2</sub> dopé à partir de Eu <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>13</sub> .....	78
5) Synthèse de TiO <sub>2</sub> dopé à partir de Gd <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>13</sub> et Eu <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>13</sub> .....	80
6) Synthèse de TiO <sub>2</sub> dopé à partir de GdT <sub>7</sub> O <sub>9</sub> (OAc)(O <sup>i</sup> Pr) <sub>12</sub> .....	81
7) Synthèse de TiO <sub>2</sub> : Gd <sup>3+</sup> / PABA .....	83
V - Références.....	85

### **Chapitre 3 : Nanoparticules de TiO<sub>2</sub> fonctionnalisées par des citrates pour le dépôt d'or et d'argent ..... 87**

I - Introduction.....	88
II - Résultats et discussion.....	89
A - Synthèse et caractérisations des supports TiO <sub>2</sub> (Cit).....	89
1) Synthèse du précurseur hétéroleptique.....	89
2) Synthèse des matériaux TiO <sub>2</sub> (Cit) .....	89
3) Caractérisations des matériaux (TiO <sub>2</sub> )Cit .....	90
B - Synthèse et caractérisations des matériaux M/TiO <sub>2</sub> (Cit) (M = Ag ou Au).....	96
1) Ag/TiO <sub>2</sub> .....	97

2) Au/TiO <sub>2</sub> .....	105
III - Conclusions.....	119
IV - Partie expérimentale .....	120
A - Synthèse des précurseurs .....	120
1) Ti <sub>3</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>8</sub> (OOC-CH <sub>2</sub> -C(OH)(COO)-CH <sub>2</sub> -COOH).....	120
2) Au(NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	120
B - Synthèse des matériaux (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> .....	121
C - Dépôt de métaux : synthèse de M / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> (M = Ag ou Au) .....	121
V - Références.....	128

## **Chapitre 4 : Catalyse d'oxydation : époxydation du trans-stilbène..... 129**

I - Introduction.....	131
II - Résultats et discussion.....	132
A - M / TiO <sub>2</sub> (Cit) .....	132
1) Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> .....	132
2) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> .....	133
3) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> (acide tannique) .....	137
a) Préparation.....	137
b) Caractérisations .....	138
c) Résultats catalytiques.....	141
4) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> « one-pot ».....	142
a) Préparation.....	142
b) Caractérisations .....	142
c) Résultats catalytiques.....	147
5) Élimination des groupements citrates par d'autres traitements .....	148
a) Préparation et caractérisations .....	148
b) Résultats catalytiques.....	150
• Après lavage par HBr .....	150
• Après calcination sous gaz neutre.....	151
• Après traitement UV + O <sub>2</sub> .....	151
B - Au/TiO <sub>2</sub> par dépôt colloïdal .....	153
1) Sur TiO <sub>2</sub> .....	154

a) Caractérisations .....	154
b) Résultats catalytiques.....	157
2) Sur TiO <sub>2</sub> dopé 1% Gd <sup>3+</sup> .....	162
a) Caractérisations .....	162
b) Résultats catalytiques.....	164
3) Sur TiO <sub>2</sub> dopé 5% Gd <sup>3+</sup> .....	165
a) Caractérisations .....	165
b) Résultats catalytiques.....	166
III - Conclusions .....	173
IV - Partie expérimentale .....	174
A - Synthèse des catalyseurs .....	174
1) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> acide tannique.....	174
2) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> « one-pot ».....	174
3) Élimination des groupements citrates par traitement O <sub>2</sub> + UV, par calcination sous gaz neutre ou par lavage HBr.....	174
4) Au/TiO <sub>2</sub> préparée par dépôt colloïdal .....	175
B - Tests catalytiques .....	176
V - Références.....	179
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>181</b>
<b>Partie expérimentale générale .....</b>	<b>185</b>
<b>Publication .....</b>	<b>191</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>204</b>

## Introduction générale

L'élaboration de nanomatériaux hybrides par le procédé sol-gel est une science récente et en plein développement. De part son caractère versatile, elle trouve des applications nombreuses dans des domaines aussi vastes que la santé, les cosmétiques, l'optique ou la catalyse.

Un nouveau procédé de synthèse de nanoparticules hybrides de  $\text{TiO}_2$  a été mis au point au laboratoire et consiste en l'hydrolyse par une solution aqueuse et à basse température de précurseurs alcoxydes modifiés<sup>1</sup>. Cette voie de synthèse permet d'obtenir en une seule étape des nanomatériaux cristallisés dont la surface est couverte de molécules organiques de façon contrôlée. Grâce à un choix judicieux des ligands de la sphère de coordination de l'alcoxyde de départ, certains s'hydrolysent pour former le réseau inorganique du  $\text{TiO}_2$ , d'autres, en revanche, résistent à l'hydrolyse, ce qui permet de les retrouver à la surface du matériau final. Une étude antérieure sur l'utilisation de l'acide *para*-aminobenzoïque a démontré son potentiel dans le domaine de la cosmétique mais la modularité et la simplicité du procédé permettent d'envisager d'autres applications<sup>2-4</sup>.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente l'état de l'art du domaine de la chimie du sol-gel, et plus particulièrement celle qui concerne les alcoxydes de titane.

Le procédé d'élaboration de nanomatériaux par sol-gel, applicable aux alcoxydes hétéroleptiques, a également été envisagé pour les alcoxydes hétérométalliques. Aussi, le deuxième chapitre de ce manuscrit traite de l'élaboration de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$ ) par le procédé sol-gel grâce à l'utilisation d'alcoxydes hétérométalliques associant le titane et des lanthanides. Jusqu'à présent, les synthèses publiées de matériaux similaires consistaient en la co-précipitation d'alcoxydes de titane commerciaux en présence de sels ioniques de l'agent dopant. Dans notre approche, la présence de liaisons  $\text{Ti-O-Ln}$  dans le précurseur de départ permet d'envisager un matériau final plus homogène et obtenu à basse température. Le choix de deux lanthanides en particulier, le gadolinium et l'euporium, est guidé par l'application en imagerie médicale que nous souhaitons développer pour ces matériaux.  $\text{Gd}^{3+}$ , élément riche en électrons célibataires, est un agent de contraste en IRM très utilisé. Sa haute toxicité nous a poussé à chercher à l'insérer dans une matrice inorganique telle que le  $\text{TiO}_2$ . L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  possède des propriétés de luminescence qui trouvent également des applications en imagerie médicale.

Outre l'élaboration de ces matériaux  $\text{TiO}_2$  dopés  $\text{Ln}^{3+}$ , nous avons également cherché à synthétiser des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées et fonctionnalisées en surface par des molécules organiques, le tout en une étape. Un tel matériau pourrait ensuite servir à la vectorisation de l'agent de contraste vers des zones particulières de l'organisme, comme les tumeurs. En effet, la présence de fonctions telles que les amines en surface des

nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopées permettrait d'y coupler des protéines capables de cibler ces agents de contraste dans le corps humain vers des zones spécifiques à observer. Pour ce faire, nous sommes partis de précurseurs originaux contenant à la fois des liaisons Ti-O-Ln mais également des liaisons Ti-OOC-R résistant à l'hydrolyse. Nous avons obtenu des nano-objets constitués de particules de TiO<sub>2</sub> dopées par des ions Ln<sup>3+</sup> et fonctionnalisées en surface par de l'acide *para*-aminobenzoïque.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> fonctionnalisées en surface par des groupements citrate possédant des propriétés réductrices et utilisés comme sites d'ancrage et de réduction de sels métalliques. Ainsi, ces supports hybrides seront dits « actifs » puisque élaborés spécialement pour engendrer la formation de particules métalliques directement à leur surface. La seule contrainte sur la molécule réductrice est qu'elle contienne une fonction acide carboxylique, pour pouvoir l'incorporer en tant que ligand RCOO<sup>-</sup> dans le précurseur alcoxyde, ce type de ligand ayant la propriété de résister à l'hydrolyse et donc de permettre l'obtention de matériaux hybrides. Notre choix s'est donc porté vers l'acide citrique, un tri-acide, dont la forme déprotonée, le citrate, est bien connu pour former et stabiliser des colloïdes d'or en solution aqueuse. Nous avons nommé cette synthèse « Turkevitch supporté ». L'élaboration des supports TiO<sub>2</sub>(citrate) puis leur utilisation comme supports actifs dans la formation de particules d'or et d'argent à leur surface sont présentées dans le troisième chapitre.

Les propriétés catalytiques de ces nanomatériaux composites dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbene sont détaillées dans le quatrième et dernier chapitre du manuscrit. Ce système catalytique, développé précédemment au laboratoire, s'appuie sur l'extraordinaire capacité des nanoparticules d'or à activer l'oxygène moléculaire de l'air, en présence d'un agent réducteur sacrificiel, dans ce cas, le solvant de la réaction<sup>5-9</sup>. Plusieurs voies d'optimisation du procédé de synthèse des catalyseurs Au / TiO<sub>2</sub>(citrate) sont proposées. Des matériaux, basés sur des supports TiO<sub>2</sub> dopés au gadolinium, conduisent à des rendements inégalés dans cette réaction, ce qui a permis d'approfondir l'étude des mécanismes impliqués, et notamment de mettre en évidence des étapes-clefs de la cette réaction d'oxydation sélective aérobie.

- [1] Daniele, S. J.; Hubert, P. L. G. *Mixed inorganic/organic material comprising carboxylic and/or sulfonic acid conjugated to metal oxides* Patent 2005-8383 2889529, **2007**.
- [2] Daniele, S. J.; Guyot, F. V.; Tranchant, J. F.; Hubert, P. L. *Use of a mixed inorganic/organic material as an agent for protection against ultraviolet radiation* Patent 2005-8382 2889447, **2007**.
- [3] Rahal, R. *Nouveau procédé d'élaboration " one-pot " de nanoparticules hybrides de TiO<sub>2</sub> pour des applications en cosmétique et en séparation ionique de lanthanides*, Thèse UCBL, **2008**.
- [4] Rahal, R.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Guyot-Ferreol, V.; Tranchant, J. F. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 980.

- [5] Lignier, P. *Oxydation sélective du stilbène par l'oxygène moléculaire en présence de nanoparticules d'or supportées*, Thèse UCBL, **2008**.
- [6] Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Chemical Communications* **2007**, 186.
- [7] Lignier, P.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2007**, 122, 284.
- [8] Lignier, P.; Mangematin, S.; Morfin, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2008**, 138, 50.
- [9] Lignier, P.; Comotti, M.; Schueth, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2009**, 141, 355.





## Table de symboles et abréviations (symbols in english)

acac	Acétylacétonate
Ar	Aromatique
ATD (DTA, Differential Thermal Analysis)	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer-Emett-Teller
CH <sub>3</sub> CN	Acétonitrile
Cit	Citrate
DOTA	Acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique
DRX (X-Ray Diffraction)	Diffraction de Rayons X sur poudre
DTPA	Ethylène tétramine pentaacétique
Et	Ethyle
EtOH	Ethanol
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HO <sup>i</sup> Pr	Isopropanol
HPLC	Chromatographie en phase liquide haute pression
ICP-OES	Plasma à couplage Inductif - Spectromètre d'Emission Optique
<sup>i</sup> Pr	Isopropyle
IRM	Imagerie a résonance magnétique
J	Constante de couplage
L	Ligand
M	Métal
MCH	Méthylcyclohexane
MCHol	Méthylcyclohexan-1-ol
Me	Méthyle
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
<sup>n</sup> Bu	n-butyle
n.c.	Nombre de coordination
NCMe	Acétonitrile

N <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> Br	Bromure de tétrabutylammonium
<sup>n</sup> Pr	n-propyle
OAc	Acétate
PABA	Acide Para Amino Benzoïque
Pc	Phtalocyanine
Ph	Phényle
PIE	Potentiel isoélectrique
PL	Photoluminescence
PZ	Potentiel Zêta
R	Alkyle
RMN	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
SM	Spectrométrie de Masse
T	Température
T. A.	Température ambiante
TBHP	Hydroperoxyde de tertio-butyle
<sup>t</sup> Bu	Tertio-butyle
THF	Tétrahydrofurane
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Tétra isopropoxyde de titane
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
Tmhd ou thd	tétraméthylheptanedionate
tmp	Tours par minute
TON	Turn Over Number
tS	<i>Trans</i> -stilbène
XH	Ligand protique
XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	Spectroscopie par photoémission d'électrons X

# Chapitre 1 : Introduction bibliographique

I - Introduction.....	14
II - Le procédé sol-gel .....	14
A - Principe.....	14
B - Précurseurs alcoxydes à base de titane.....	16
1) Alcoxydes de titane homométalliques et homoleptiques.....	16
2) Alcoxydes de titane homométalliques et hétéroleptiques .....	18
3) Alcoxydes de titane hétérométalliques et homoleptiques .....	23
4) Alcoxydes de titane hétérométalliques et hétéroleptiques .....	24
C - Synthèse de nanoparticules de TiO <sub>2</sub> hybrides organique-inorganique à partir d'alcoxydes hétéroleptiques.....	25
III - Objectifs de cette thèse .....	29
IV - Références.....	30

## I - Introduction

Les voies d'accès traditionnelles aux matériaux oxydes mettent en jeu des réactions entre solides à haute température (1000 - 2000°C) et nécessitent l'utilisation de précurseurs ioniques (oxydes, nitrates, carbonates, ...). Ces voies posent souvent des problèmes de stœchiométrie et de reproductibilité pour le matériau et ne permettent l'accès qu'à des matériaux massifs. Pour contourner ces problèmes et accéder à de nouvelles familles de matériaux, des voies dites de « chimie douce », tel que le procédé sol-gel, ont été développées.

## II - Le procédé sol-gel

### A - Principe

Le procédé sol-gel consiste en une réaction de polymérisation inorganique effectuée en solution à partir de composés moléculaires ou ioniques. Cette polymérisation met en jeu des réactions d'hydrolyse et de condensation qui s'effectuent en solution, le plus souvent à température ambiante, ce qui nécessite des précurseurs solubles. La possibilité d'obtenir des rhéologies diverses (sols, gels ou précipités) est conditionnée par la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensations<sup>1</sup> (Tableau 1), ce qui constitue un des intérêts majeurs du procédé sol-gel.

<b>Hydrolyse</b>	<b>Condensation</b>	<b>Rhéologie</b>
Lente	Lente	Sol
Rapide	Rapide	Précipité gélatineux
Rapide	Lente	Gel
Lente	Rapide	Précipité

**Tableau 1 : Types de produits obtenus par procédé sol-gel en fonction des vitesses relatives des étapes d'hydrolyse et de condensation**

Les sols sont des suspensions colloïdales formées de fines particules (1 - 300 nm) dispersées dans un solvant. Si la taille des colloïdes n'excède pas une centaine de nanomètres, on parle de nanoparticules. Ils permettent le dépôt de couches minces sur des supports de formes très variées.

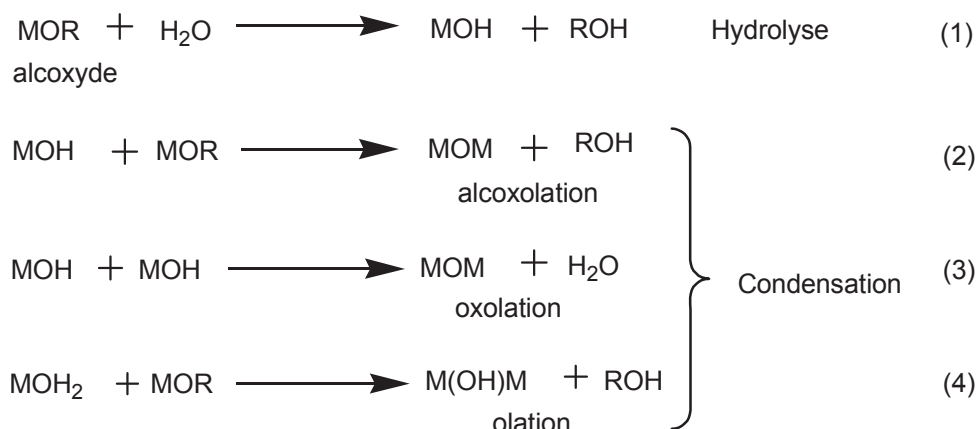
Les gels sont des réseaux tridimensionnels renfermant du solvant et permettent en général l'élaboration de matériaux sous forme de fibres.

Les précipités, qui sont composés de particules dont la taille est supérieure à 500 nm, permettent l'obtention de poudres fines<sup>2</sup>.

L'originalité du procédé sol-gel est de considérer les oxydes comme des polymères formés par l'assemblage d'une infinité d'entités élémentaires.

Deux voies de synthèse sont possibles :

- La voie ionique, dont les précurseurs sont des sels, comme les chlorures ou les nitrates. Dissous dans l'eau, les ions sont hydroxylés par modification du pH. Cette voie de synthèse dite par précipitation, ou co-précipitation, est largement utilisée dans les procédés industriels de fabrication de poudres. Elle est simple et peu coûteuse mais assez peu versatile<sup>3</sup> car elle nécessite un domaine de pH commun à la précipitation des différents ions.
- La voie « chimie de coordination », qui nécessite des précurseurs solubles en milieu organique et hydrolysables. Les alcoxydes, qui remplissent ces deux conditions, sont donc des précurseurs de choix pour cette voie de synthèse. Elle est basée sur l'hydrolyse et la poly-condensation de ces précurseurs alcoxydes (Figure 1). Le précurseur réagit avec l'eau : c'est l'étape d'hydrolyse qui conduit à l'hydroxylation du précurseur (1). Cette étape est suivie de réactions de condensation, qui permettent la formation de liaisons M-O-M ou M-OH-M (2-4) et construisent ainsi progressivement le réseau de l'oxyde métallique<sup>1,4</sup>.



**Figure 1 : Réactions d'hydrolyse et de condensations**

De plus, par cette voie de synthèse, il est possible de privilégier l'obtention d'une rhéologie particulière de l'oxyde en favorisant soit l'étape d'hydrolyse soit l'une des réactions de condensations. Pour cela, de nombreux paramètres sont à prendre en compte :

- Le rapport d'hydrolyse  $h = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{M}(\text{OR})_x)$ ,
- La nature du solvant et la concentration en alcoxyde,
- La présence de catalyseurs ou d'additifs,
- La vitesse d'addition de la solution d'alcoxyde,
- Le pH (catalyse acide ou basique),
- La température de réaction,

- La nature du métal et la polarité de la liaison M-OR,
- Le nombre de groupements OR sur le centre métallique,
- La nature du groupement OR et son mode de coordination.

## B - Précurseurs alcoxydes à base de titane

Les alcoxydes métalliques, de formule générale  $[M(OR)_n]_m$ , existent pour la plupart des éléments du tableau périodique. Du fait qu'ils peuvent être distillés, sublimés ou cristallisés, ils sont obtenus avec une grande pureté. Ils sont thermodynamiquement stables, à condition d'être stockés sous atmosphère inerte. Ils sont hautement solubles dans une large gamme de solvants organiques comme les alcools, les hydrocarbures, voire certains polymères (polyesters...). Ils sont facilement hydrolysables à température ambiante et le co-produit de la réaction est l'alcool parent qui est généralement le solvant de la réaction.

Comme la liaison M-OR est labile, il est possible de modifier la sphère de coordination des alcoxydes (alcoxydes hétéroleptiques) par réaction d'acide-base de Brønsted. Il est également possible de former des alcoxydes hétérométalliques par réaction d'acide-base de Lewis. De ce fait, plusieurs catégories de précurseurs alcoxydes existent :

- Alcoxydes homométalliques et homoleptiques :  $[M(OR)_x]_m$ .
- Alcoxydes homométalliques et hétéroleptiques :  $[M(OR)_{x-y}(OR')_y]_m$ .
- Alcoxydes hétérométalliques et homoleptiques :  $[MM'(OR)_{x+y}]_m$ .
- Alcoxydes hétérométalliques et hétéroleptiques :  $[MM'(OR)_{t(x+y)}(OR')_{(1-t)(x+y)}]_m$ .

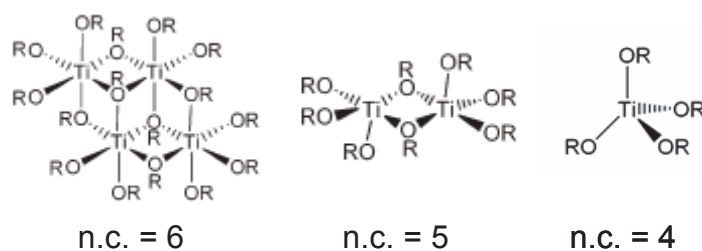
Bien que toutes ces catégories d'alcoxydes existent pour de nombreux métaux de transition, nous ne décrivons principalement que les alcoxydes à base de titane.

### 1) Alcoxydes de titane homométalliques et homoleptiques

De formule générale  $[Ti(OR)_4]_m$ , les alcoxydes de titane homométalliques et homoleptiques sont constitués d'un acide de Lewis,  $Ti^{4+}$ , et d'une base de Lewis,  $OR^-$  (groupement  $\pi$ -donneur). C'est donc en comprenant les propriétés acido-basique de Lewis de ces deux constituants que l'on pourra expliquer la chimie des alcoxydes de titane.

En raison du caractère acide de Lewis de l'atome de titane et de la basicité des groupements alcoxo, ces derniers peuvent donner des liaisons de type pontantes entre deux ou trois atomes de titane et former ainsi des oligomères  $[Ti(OR)_4]_m$ . Cette mise en commun de ligands permet au métal d'atteindre son degré de coordinence (ou nombre de coordination n.c.) usuel et/ou maximum. Les propriétés physico-chimiques de tels alcoxydes métalliques sont donc influencées par le degré d'oligomérisation (m). Celui-ci peut être diminué avec l'augmentation du volume stérique des ligands OR. Par exemple,  $Ti(OR)_4$  (R = Me, Et)<sup>5,6</sup> se présentent sous forme de tétramères avec des atomes de titane hexa-coordinés par formation de deux ponts  $\mu_3$ -OR et quatre ponts  $\mu_2$ -OR. Par contre  $[Ti(OCH_2^tBu)_4]_2$ <sup>7</sup>,

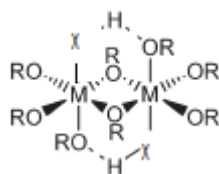
$[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{OAr})]_2$  ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2^8$  ou  $2\text{-}6^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3^9$ ) et  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2]_2^{10}$  ont une structure dimérique, alors que  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{OCPh}_3)_3^{11}$  et  $\text{Ti}(\text{O-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4^{12}$  sont des monomères (Figure 2).



**Figure 2 : Structure de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ ) (n.c. = 6), de  $\text{Ti}_2(\text{OR})_8$  ( $\text{R} = \text{CH}_2^t\text{Bu}$ ) (n.c. = 5) et de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ( $\text{R} = ^i\text{Pr}$ ) (n.c. = 4)**

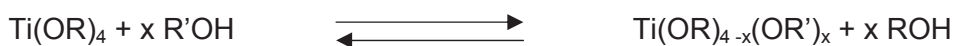
L'équilibre entre ces espèces avec différentes nucléarités existe en solution, par exemple les espèces mono, di et trimères de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^n\text{Bu}$ ) sont en équilibre en solution dans le benzène. L'espèce trimère est favorisée à température ambiante. Avec l'augmentation de l'encombrement stérique ( $\text{R} = ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}$ ) les espèces monomères deviennent majoritaires<sup>7</sup>.

Dans une solution alcoolique, l'interaction du solvant oxygéné (base dure de Lewis) avec le métal (site acide dur de Lewis) permet l'occupation de sites de coordination, et de ce fait de réduire le degré d'oligomérisation. La stabilité du solvate augmente avec la basicité de Lewis du solvant, avec l'acidité de Lewis de métal et avec l'augmentation du nombre de coordination du métal. Ainsi, les composés  $\text{M}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(^i\text{PrOH})_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}^{13}$ ) ont été isolés, tandis que le composé  $\text{Ti}_2(\text{OEt})_8(\text{EtOH})_2$  n'a été obtenu qu'à basse température<sup>14</sup>. Ces deux composés sont de géométrie octaédrique avec formation de ponts alcoxo et coordination de molécules d'alcool (Figure 3), la molécule d'alcool est stabilisée par liaison hydrogène avec le ligand alcoxo voisin.



**Figure 3 : Structure de  $\text{Ti}_2(\text{OR})_8(\text{XH})_2$  ( $\text{X} = \text{RO}, \text{RNH}$ )**

Les solvates sont souvent considérés comme des intermédiaires dans les réactions d'échange (alcoolyse) des groupements alcoxo. Le procédé d'échange s'établit par attaque nucléophile de  $\text{R}'\text{OH}$  sur le métal, suivi d'un transfert de proton de  $\text{R}'\text{OH}$  à  $\text{OR}$  et élimination de  $\text{ROH}$  (Figure 4). Cette réaction d'échange est toujours équilibrée et dépend de facteurs stériques ainsi que de la volatilité et de la solubilité des produits d'arrivée.



**Figure 4 : Réaction d'échange de ligand (alcoolyse)**



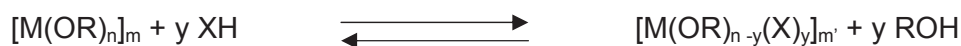
D'autres bases de Lewis, particulièrement celles avec une basicité de Lewis élevée, peuvent également se coordiner aux atomes de titane. Par exemple,  $Ti[OCH(CF_3)_2]_4$  en présence de NCMe ou de THF donne le monomère  $Ti[OCH(CF_3)_2]_4X_2$  ( $X = NCMe$  ou  $THF^{15}$ ). Des composés de formule générale  $Ti_2(OR)_8(XH)_2$  (Figure 3) ( $XH = NH_2Pr$ ,  $NH_2CH_2Ph$ , pipéridine ou  $NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3^{16}$ ) ont été isolés par réaction entre  $Ti(O^iPr)_4$  et l'amine correspondante. Ces composés aminés possèdent une liaison hydrogène entre le groupement NH et le ligand OR voisin.

## 2) Alcoxydes de titane homométalliques et hétéroleptiques

La modification chimique de la sphère de coordination des alcoxydes de titane par des ligands organiques est plus documentée que pour tout autre métal de transition : elle permet de contrôler la réactivité des précurseurs en fonction des applications recherchées.

Comparée à la plupart des autres métaux de transition, la chimie structurale des alcoxydes de titane est simple, parce que le nombre de coordination du titane est la plupart du temps de six, parfois de cinq, mais rarement plus que six.

Le remplacement d'un ou plusieurs groupements OR par un ligand protique XH (Figure 5) a plusieurs conséquences chimiques et structurales pour le procédé sol-gel indépendamment du fait que le nouveau précurseur  $M(OR)_{x-y}(X)_y$  possède une réactivité différente.



**Figure 5 : Formation d'alcoxydes hétéroleptiques**

Parmi ces conséquences :

Le degré de réticulation du réseau inorganique est diminué, du fait de la plus faible proportion de groupements OR hydrolysables.

La substitution du groupement alcoxo monodentate par des ligands bi- ou multi-dentate diminue la connectivité des « molecular building blocks » et favorise la formation de gels plutôt que de précipités cristallins.

Le changement de polarité des alcoxydes par les molécules organiques a probablement le même effet sur la structure que le changement de la polarité du solvant.

Les ligands complexant peuvent diriger stéréochimiquement les réactions d'hydrolyse et condensation puisque la configuration *trans* d'un groupe organique a une réactivité différente de celui en *cis*.

Nous commencerons par présenter les réactions entre  $Ti(OR)_4$  et les  $\beta$ -dicétones et  $\beta$ -cétoesters (Figure 6).

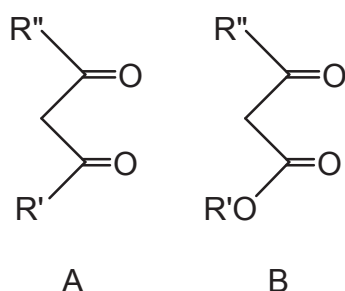


Figure 6 : Structures des  $\beta$ -dicétones (A) et  $\beta$ -cétoesters (B)

Le dimère  $[\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{acac})]_2$  et le monomère  $\text{cis-Ti}(\text{OR})_2(\text{acac})_2$  ont été isolés par réaction entre  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_m$  et acac-H dans un rapport molaire 1:1 ou 1:2, respectivement<sup>17</sup>. Les structures des deux composés sont montrées schématiquement sur la Figure 7. Parmi toutes les structures connues des dérivés d'alcoxyde de titane, les ligands  $\beta$ -dicétonates sont toujours chélatants. La substitution des ligands OR par des ligands  $\beta$ -dicétonates est souvent limitée à la disubstitution, car un degré de substitution élevé cause soit un nombre de coordination pour l'atome de titane supérieur à 6, soit une coordination monodentate du ligand acac, ces deux cas étant peu favorables.

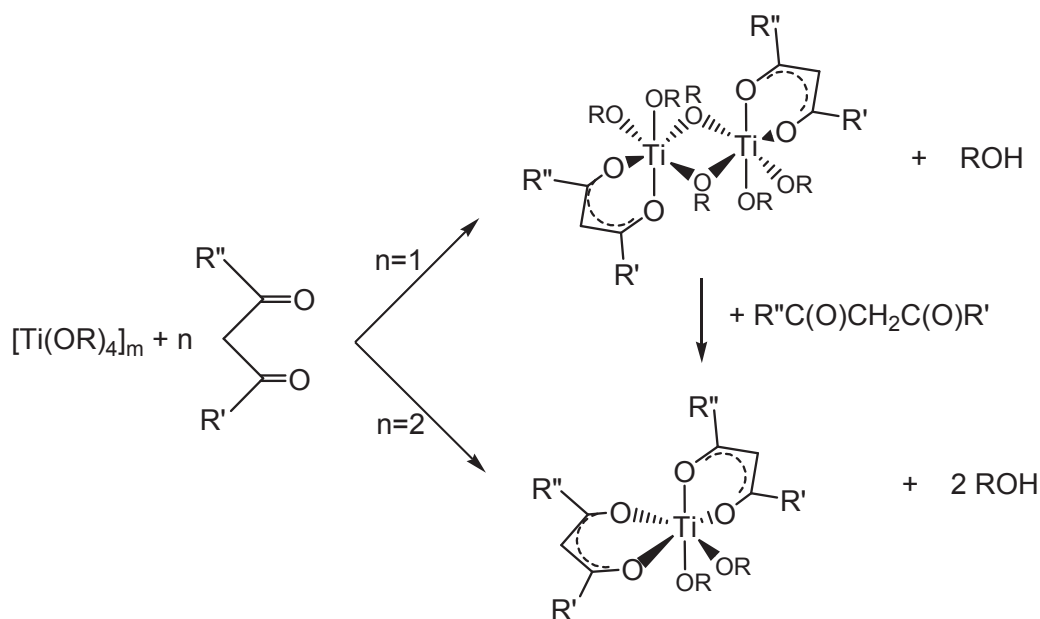
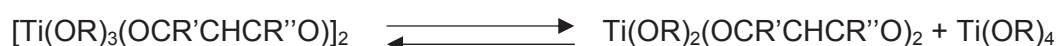


Figure 7 : Réaction de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  avec une  $\beta$ -dicétone

Les dérivés de formule générale  $\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{OCR}'\text{CHCR}''\text{O})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$  ;  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$  ou  $\text{R} = \text{Me}, \text{}^n\text{Pr}, \text{}^i\text{Pr}$  ;  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{}^t\text{Bu}$ ) sont dimériques et centrosymétriques<sup>18</sup>. En revanche, les dérivés de formule  $\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{OCR}'\text{CHCR}''\text{O})_2$  sont monomériques avec les atomes de titane en géométrie octaédrique et les ligands OR en position *cis*<sup>19</sup>. Ce type de structure a été décrit pour  $\text{Ti}(\text{O}-2,6\text{}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{acac})_2$ <sup>20</sup>,  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2[\text{PhC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]_2$ <sup>21</sup> et  $\text{Ti}[1,1\text{-méthylènebis}(2\text{-naphtholate})](\text{acac})_2$ <sup>22</sup>, aussi bien que pour les dérivés de  $\beta$ -cétoester  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{O}^t\text{Bu}]_2$ <sup>23</sup>.

Les réactions de  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_m$  avec les  $\beta$ -dicétones ou les  $\beta$ -cétoesters sont gouvernées par une série d'équilibres entre les espèces monomères et dimères de  $[\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{OCR}'\text{CHCR}''\text{O})]_m$ . Des études indiquent que  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{acac})$  est essentiellement monomérique en solution, avec une penta coordination, alors que les espèces monomériques et dimériques existent pour  $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{acac})$ <sup>24</sup>.

Une redistribution des ligands en solution est possible par l'établissement d'un équilibre entre  $\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{OCR}'\text{CHCR}''\text{O})$  et  $\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{OCR}'\text{CHCR}''\text{O})_2$ <sup>18,25</sup> (Figure 8). Tandis que la disproportionation est complète pour  $\text{R} = ^i\text{Pr}$ , les espèces dimères sont présentes en solution pour les alcoxydes primaires ( $\text{R} = \text{Et}$ ).



**Figure 8 : Equilibre entre  $\text{Ti}(\text{OR})_3(\beta\text{-dicétonate})$  et  $\text{Ti}(\text{OR})_2(\beta\text{-dicétonate})_2$**

Un autre effet peut être observé quand des  $\beta$ -cétoesters sont employés pour modifier  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , c'est la possibilité de transestérification<sup>26</sup>. Bien que des températures plus élevées soient nécessaires pendant plusieurs heures pour un échange complet, celui-ci peut être une réaction secondaire non désirée dans le procédé sol-gel, particulièrement si le ligand OR du  $\beta$ -cétoester porte une fonctionnalité. Par exemple, un composé glycolate  $\text{Ti}_5(\text{O}^i\text{Pr})_{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_5$  est obtenu par réaction de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  avec le 2-hydroxyéthyl-méthacrylate ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )<sup>27</sup>, les ligands glycolates étant obtenus par estérification de l'ester méthacrylate.

Des « clusters » moléculaires peuvent être formés pour un faible rapport de complexation. Le composé  $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{10}(\text{acac})_2$  a été obtenu par l'hydrolyse d'un mélange 2:1 de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  et  $\text{acac-H}$ <sup>28</sup>. Le cluster le plus grand  $\text{Ti}_{18}\text{O}_{22}(\text{OBu})_{26}(\text{acac})_2$  a été obtenu à partir de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  et seulement 0,1 équivalent d' $\text{acac-H}$ <sup>29</sup>. Les ligands acac en position chélatante sont considérés comme inhibiteur de condensation par blocage de site. Par conséquent, une relation inverse entre la taille de cluster et le rapport de complexation est observée.

Une autre famille de ligands protiques très utilisés pour la modification des alcoxydes de titane pour le procédé sol-sel est celle des acides carboxyliques  $\text{R}'\text{COOH}$ .



**Figure 9 : Formation d'alcoxydes hétéroleptiques par réaction acide-base de Brønsted**

La réaction de  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  avec une quantité équimolaire d'acide acétique a montré que l'acide est complètement consommé<sup>30</sup>. Les analyses spectroscopiques (FT-IR et RMN) suggèrent que les ligands acétates sont liés de façon pontante pour permettre au titane d'avoir une

géométrie octaédrique (n.c. = 6), la structure étant le dimère  $[\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_3(\mu^2\text{-OOCH}_3)]_2$  (Figure 10). De façon générale, les ligands carboxylates sont des ligands assembleurs de type pontant ce qui a pour effet d'augmenter la nucléarité des complexes hétéroleptiques par rapport à l'alcoxyde parent.

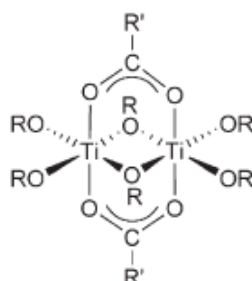
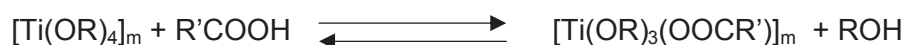


Figure 10 : Structure de  $[\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{OOCR}') ]_2$  ( $\text{R} = ^n\text{Bu}$  ;  $\text{R}' = \text{CH}_3$ )

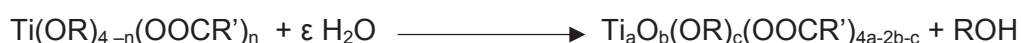
De plus, les caractérisations spectroscopiques (FT-IR,  $^1\text{H}$ -RMN) ont montré que si il y a un léger excès d'acide lors de la formation du dérivé monosubstitué  $[\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_3(\text{OAc})]_n$ , le dérivé disubstitué  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_2(\text{OAc})_2$  n'est jamais observé. La raison semble être que le second ligand acétate est moins fortement lié que le premier. Ceci signifie qu'une quantité du composé monosubstitué et de l'acide carboxylique libre sont en équilibre comme indiqué sur l'équation suivante.



L'acide carboxylique libre qui est présent peut réagir avec l'alcool libéré pour former un ester et de l'eau. La réaction d'estérification est probablement catalysée par les alcoxydes de titane qui sont des acides de Lewis. Cet effet a été observé dans la réaction de l'acide acétique avec  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  pour un rapport supérieur à 1,5<sup>31,32</sup>. La formation de l'ester décale l'équilibre de l'équation vers la gauche car l'acide carboxylique est de ce fait consommé.



La production in situ très lente de  $\text{H}_2\text{O}$  permet de contrôler la croissance d'oligomères oxo  $\text{Ti}_a\text{O}_b(\text{OR})_c(\text{OOCR}')_{4a-2b-c}$  par l'hydrolyse des groupes OR.



Ainsi, la réaction de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  avec plus d'un équivalent molaire d'acide carboxylique donne généralement des composés oxo de formule générale  $\text{Ti}_a\text{O}_b(\text{OR})_c(\text{OOCR}')_{4a-2b-c}$  plutôt que

Ti(OR)<sub>2</sub>(OOCR)<sub>2</sub>. L'analyse FT-IR de la réaction de Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> avec l'acide acétique a montré un degré maximum de complexation (ligands carboxylates par atome de titane) de 1,85 qui est atteint après l'utilisation d'un large excès d'acide (> 8 équivalents)<sup>31</sup>. Ceci est aussi retrouvé par la caractérisation structurale du cluster Ti<sub>9</sub>O<sub>8</sub>(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>(méthacrylate)<sub>16</sub>, composé avec un nombre de ligands carboxylates par atome de Ti de 1,78<sup>33</sup>.

Cependant, les complexes oxo carboxylates Ti<sub>a</sub>O<sub>b</sub>(OR)<sub>c</sub>(OOCR')<sub>4a-2b-c</sub> sont également obtenus dans beaucoup de cas pour un rapport Ti(OR)<sub>4</sub> : acide carboxylique de 1 : 1. Il y a trois explications possibles à cette observation :

Les observations faites pour l'acide acétique et Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> ne peuvent pas être généralisées. Selon les groupements R', la constante d'équilibre de formation de Ti(OR)<sub>3</sub>(OOCR') peut être plus faible et la présence d'une quantité élevée d'acide carboxylique libre à l'équilibre permet la formation d'ester.

La formation d'oligomères dépend du paramètre temps, même si un composé mono-substitué [Ti(OR)<sub>3</sub>(OOCR)]<sub>n</sub> est initialement formé, il peut être en équilibre avec de petites proportions de Ti(OR)<sub>4</sub> et de R'COOH. L'acide étant éliminé par formation d'ester, l'équilibre est alors déplacé vers la gauche, et l'eau formée dans la réaction d'estérification donne des composés oxo. Une tendance de ces clusters à une faible solubilité ou une meilleure cristallisation peut favoriser ce processus.

Une troisième possibilité serait que le procédé non-hydrolytique produise des ligands oxo par élimination d'ester R'COOR, ou d'éther ROR, comme indiqué par les deux équations suivantes. L'élimination d'ester de composés alcoxo carboxylate de titane a été observé pour Ti<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OEt)<sub>8</sub>(OOCMe)<sub>8</sub> qui est converti en un dérivé plus condensé Ti<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OEt)<sub>6</sub>(OOCMe)<sub>6</sub><sup>34</sup>. Le cluster Ti<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>10</sub>(OOCH)<sub>2</sub> perd lentement environ 2/3 des ligands O<sup>i</sup>Pr et formiate après stockage, et le co-produit identifié est HCOO<sup>i</sup>Pr<sup>35</sup>.



La présence des ligands oxo (au delà des raisons de stabilité thermodynamique) sont une des stratégies possibles pour atteindre les degrés de coordinence élevés des atomes métalliques sans augmenter la nucléarité du complexe. Ceci est possible car le ligand oxo possède une multitude de modes de coordination pouvant aller jusqu'à établir six liaisons pour un seul ligand (Figure 11).

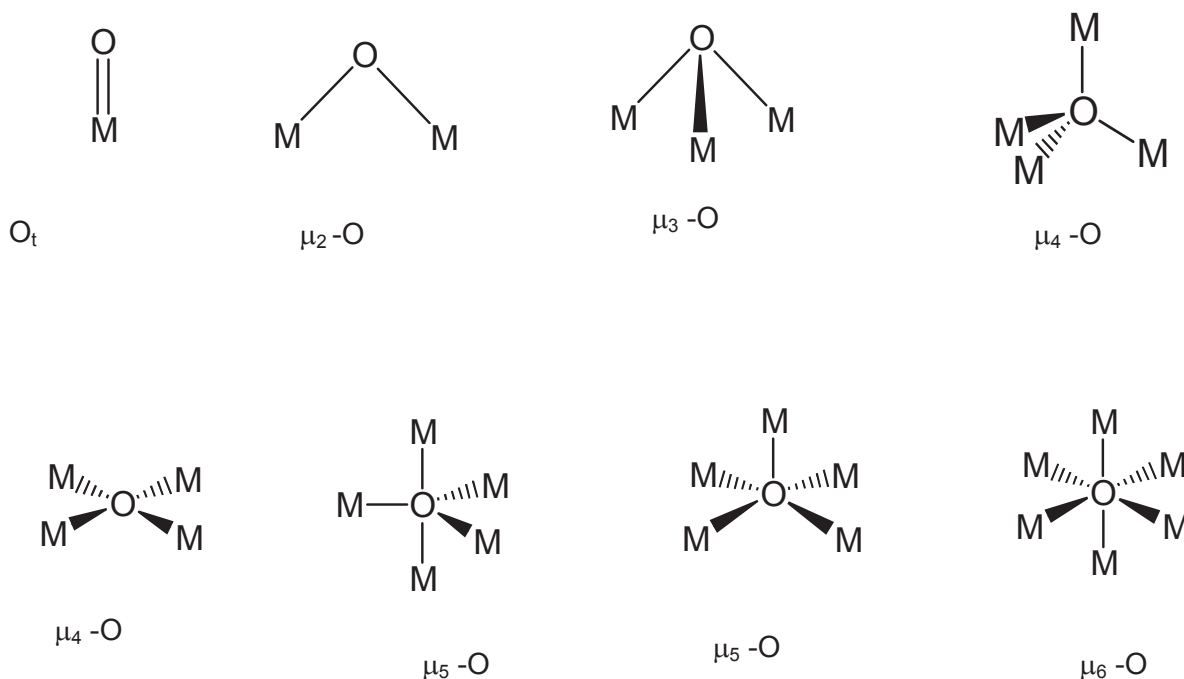


Figure 11 : Mode coordination du ligand  $O^{2-}$

### 3) Alcoxydes de titane hétérométalliques et homoleptiques

Un autre attrait majeur des alcoxydes réside dans leur aptitude à former des dérivés hétérométalliques de type  $MM'_x(OR)_n(OR')_{xn}$ . La synthèse de ces alcoxydes se fait par une simple réaction acide-base de Lewis à température ambiante dans un solvant non polaire entre alcoxydes homométalliques (Figure 12)<sup>17,36</sup>.



Figure 12 : Formation d'alcoxydes hétérométalliques

Il existe de nombreux alcoxydes hétérométalliques décrits dans la littérature. Citons notamment la revue de Turova qui présente la synthèse, les propriétés et les structures des oxoalcoxydes métalliques<sup>37</sup>. Selon cette revue, l'exemple le plus commun de l'utilisation d'alcoxydes bimétalliques à base de titane par le procédé sol-gel concerne la synthèse des pérovskites  $MTiO_3$  ( $M = Ba, Pb$ ). Il est mentionné que l'obtention de phases cristallines spécifiques de haute pureté n'est pas aisée. Néanmoins, la présence de liaisons M-O-M dans le complexe de départ permet d'engendrer l'homogénéité de la phase oxyde formée à un niveau moléculaire<sup>37</sup>. Des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont permis la synthèse d'oxoalcoxydes hétérométalliques à base de titane tels que  $Sm_4TiO(O^iPr)_{16}$ <sup>38</sup> et  $Pb_2Ti_2O(O^iPr)_{10}$ <sup>39</sup> dont les structures sont présentées Figure 13.

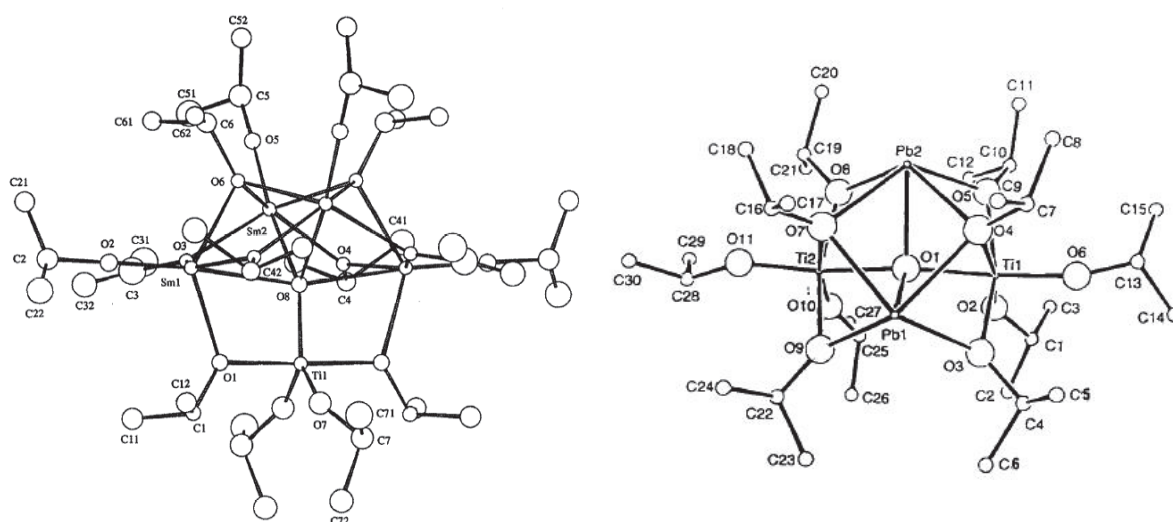


Figure 13 : Structures de  $\text{Sm}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ <sup>38</sup> (à gauche) et de  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ <sup>39</sup> (à droite)

#### 4) Alcoxydes de titane hétérométalliques et hétérooptiques

Quelques exemples de synthèse d'alcoxydes de titane hétérométalliques et hétérooptiques existent parmi les travaux antérieurs du laboratoire, comme la synthèse de  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2(\text{thd})_4(\text{OEt})_8(\text{HOEt})$ <sup>40</sup>,  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{OAc})_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ <sup>41</sup> (Figure 14) et de  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ <sup>42</sup>.

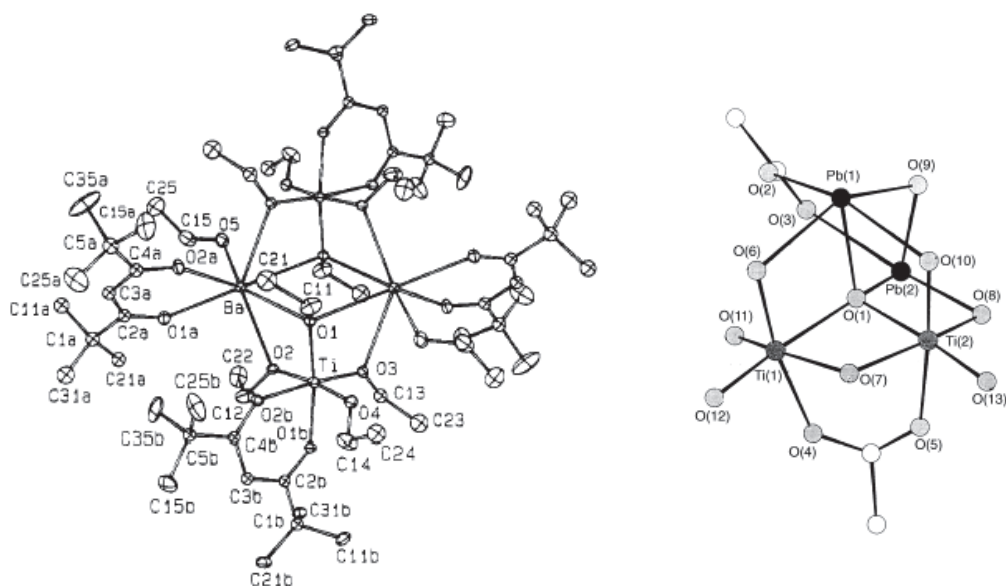


Figure 14 : Structures de  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2(\text{thd})_4(\text{OEt})_8(\text{HOEt})$ <sup>40</sup> (à gauche) et de  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{OAc})_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ <sup>41</sup> (à droite)

## C - Synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> hybrides organique-inorganique à partir d'alcoxydes hétéroleptiques

Cette partie illustrera la synthèse de matériaux hybrides organique-inorganique c'est-à-dire possédant un cœur inorganique (qui sera majoritairement TiO<sub>2</sub>) et une coquille organique constituée d'entités soit moléculaires soit macromoléculaires. L'étendue de l'interface générée entre les deux composantes est importante et le contrôle de cette interface est un point crucial pour l'élaboration et les applications de ces nanomatériaux hybrides. Une classification est proposée en fonction de la nature des interactions entre les composantes minérales et organiques. La classe I englobe les systèmes dans lesquels les composantes organiques et minérales n'échangent que des interactions faibles telles que des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogènes ou des liaisons ioniques. La classe II englobe les autres systèmes pour lesquels des liens chimiques forts, telles que des liaisons covalentes ou iono-covalentes, existent entre les deux composantes.

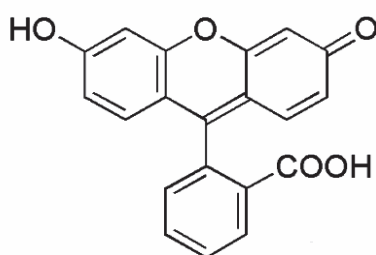
L'élaboration de nanoparticules hybrides se fait soit par post-fonctionnalisation, en utilisant la réactivité des groupements hydroxyles de surface ; soit par modification des précurseurs avant hydrolyse. Nous ne présenterons que cette deuxième possibilité.

Le but principal des travaux effectués sur la modification de Ti(OR)<sub>4</sub> par des molécules organiques est le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation qui sont généralement très rapides et aboutissent à des précipités avec un grand degré d'agglomération. Des travaux du groupe de Clément Sanchez et coll. ont décrit que lorsque une petite quantité d'eau (<0,5 équivalent) est ajoutée à [Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>(OAc)]<sub>n</sub>, les spectres RMN du proton ont montré la formation de n-butanol et un grand nombre de signaux correspondant aux ligands O<sup>n</sup>Bu et OAc liés à l'atome de titane<sup>30</sup>. Quand la quantité d'eau est supérieure à 0,5 équivalent, une petite quantité d'acide acétique libre est observée due à la décoordination partielle des ligands acétates. Notons que la formation de [Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>(OAc)]<sub>n</sub> et sa réaction avec l'eau sont en équilibre, c'est pour cela qu'une partie des ligands acétates est hydrolysée, particulièrement quand la concentration en eau est augmentée. La stabilité des ligands carboxylates est néanmoins beaucoup plus importante que celle de ligands OR. La plupart des ligands carboxylates sont maintenus dans le gel final même après une longue période d'hydrolyse et de séchage. Dans le cas de [Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>(OAc)]<sub>n</sub>, environ 50% des ligands carboxylates ont été maintenus dans le xerogel même avec un rapport H<sub>2</sub>O:Ti de 4<sup>30</sup>.

Un autre exemple de synthèse de matériaux hybrides à partir des acides carboxyliques concerne l'encapsulation d'un colorant fluorescent, la « fluorescéine » (Figure 15) dans des couches ultraminces de TiO<sub>2</sub>. La fluorescéine dans l'isopropanol possède une fluorescence



verte vers 520 nm ; après ajout de  $Ti(OR)_4$  ce pic est déplacé vers 542 nm avec un changement de couleur vers le rouge-jaune. Ce changement de couleur peut être attribué à la complexation de groupements -OH et -COOH de la fluorescéine sur  $TiO_2$ . Une petite quantité d'eau est alors ajoutée à température ambiante pour produire un gel de  $TiO_2$ . Pour isoler ces particules, des stabilisants tels que le dodécyltriméthoxysilane, l'octadécyltriméthoxysilane, l'acide phénylphosphonique et l'acide tertibutylphosphonique ont été ajoutés. Les auteurs ont montré que l'utilisation de stabilisants avec de longues chaînes alkyle évite l'agglomération<sup>43</sup>.



**Figure 15 : Structure chimique de la fluorescéine**

Un autre exemple de modification de  $Ti(O^iPr)_4$  par un acide carboxylique est l'hydrolyse de  $Ti(O^iPr)_4$  dans le chloroforme anhydre et en présence d'isopropanol et d'un tensio-actif, l'acide stéarique. Des nanoparticules de  $TiO_2$  avec des groupements stéarates de surface ont été obtenues. Ces molécules de stéarate ont ensuite été remplacées par des polymères dont le groupe fonctionnel terminal est soit un acide carboxylique, soit un acide phosphonique<sup>44</sup>.

Cette même méthode de synthèse a été appliquée pour la synthèse de nanoparticules de  $TiO_2$ , sphériques non agrégées, et très bien dispersées, de taille 1 - 5 nm, à partir de  $Ti(O^nBu)_4$  en présence de l'acétylacétone (acac-H) et de l'acide *p*-toluènesulfonique. Les différents paramètres étudiés sont :

$$A = \text{acac}/Ti; h = H_2O/Ti \text{ et } H^+ = H^+/Ti.$$

Différents sols ont été obtenus, la comparaison entre  $S_1$  ( $A = 1$  ;  $h = 10$  et  $H^+ = 0,2$ ) et  $S_4$  ( $A = 4$  ;  $h = 10$  et  $H^+ = 0,2$ ) ont montré que le rapport estimé entre l'acac-H coordonné et celui libre (Tableau 2) est typiquement de 0,3 et correspond à la valeur observé dans l'isotherme d'adsorption classique. La quantité d'acac coordonné/Ti augmente du  $S_1$  à  $S_4$  tandis que la taille des particules diminue et le rapport surface/volume diminue du sol  $S_1$  au sol  $S_4$ <sup>45</sup>.

$S_1$	$TiO_{1,9} (acac)_{0,2} 1,8 H_2O 0,09 PTSH$
$S_4$	$TiO_{1,6} (acac)_{0,8} 5,3 H_2O 0,05 PTSH$

**Tableau 2 : Formules supposées des sols obtenus**

Au travers de ces différentes études, le contrôle de la fonctionnalité de surface et la cristallisation de la partie inorganique  $\text{TiO}_2$  apparaissent comme deux verrous techniques car les conditions de pH ou de températures requises (350-400°C), respectivement, sont incompatibles avec les buts recherchés.

Des travaux effectués récemment au laboratoire ont permis de surmonter ces deux obstacles grâce à la mise au point d'un procédé de synthèse basse température (80-100°C) de nanoparticules fonctionnalisées de  $\text{TiO}_2$  (8-10 nm) obtenues en milieu aqueux à partir de précurseurs moléculaires modifiés et en présence d'un sel de type ammonium quaternaire ( $\text{NR}_4\text{Br}$ ).

Les hydrolyses (sans solvant organique) de différents complexes hétéroleptiques du titane tel que  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]_m$  ont démontré la faisabilité de ce procédé à la synthèse de nanomatériaux (taille de particules de l'ordre de 10 nm) hybrides, cristallisés et mésoporeux<sup>46-48</sup>. Ces travaux ont des applications dans la cosmétique, plus précisément pour les crèmes solaires, du fait de l'augmentation de l'absorption des rayonnements de longueurs d'onde supérieures à 400 nm, ce qui apporte une meilleure protection contre les UV-A.

Ce procédé, facilement transférable à de grandes quantités, donne en une seule étape des nanoparticules cristallisées avec un taux de fonctionnalité élevé (de 10 à 20% en poids d'acide carboxylique en fonction de la masse de précurseurs utilisée). Cette approche "bottom-up & one pot" permet de s'affranchir (i) du problème récurrent lié à la cristallisation de la partie inorganique (par calcination) tout en préservant une fonctionnalité organique de surface et (ii) d'une étape de post-fonctionnalisation et donc des difficultés inhérentes à la manipulation et à la remise en suspension de nanopoudres sèches, condition requise pour une fonctionnalisation homogène de chaque nano-objet. Elle permet *in fine* de moduler et de combiner les propriétés « organiques » et « inorganiques », offrant une large palette d'applications allant des sciences de la vie jusqu'aux matériaux pour la catalyse, l'optique en passant par les nano-sciences.

Récemment, nous avons démontré que ce type de nano-matériau hybride avait également de forte potentialité dans des domaines en relation avec les problèmes de développement durable et de protection de l'environnement tels que ceux de la séparation ou de l'élimination sélective d'éléments métalliques (lanthanides ou métaux lourds). L'acide *para*-aminobenzoïque peut également être utilisé comme greffon primaire dans des réactions de couplages peptidiques du fait de la présence d'une fonction  $-\text{NH}_2$ . Une étude, bien avancée du point de vue des résultats, vise actuellement la valorisation de complexants multidentates (l'éthylène diamine tétraacétique ou EDTA et l'éthylène tétramine pentaacétique ou DTPA ...) et/ou macrocycliques hautement organisés (calixarènes, porphyrines, phthalocyanine ...) pouvant présenter un intérêt dans le domaine de la séparation sélective d'éléments

métalliques. Le développement de ces travaux au laboratoire est basé sur le couplage entre des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  fonctionnalisées par l'acide *para*-aminobenzoïque et les anhydrides d'acides polyaminoacétiques<sup>49</sup>.

Sur le même concept, des matériaux hybrides  $\text{TiO}_2$ -phtalocyanine ont été synthétisés au laboratoire grâce à la modification de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  par  $[\text{FePc}(\text{SO}_3\text{H})_4]\text{Cl}$  (Pc = phtalocyanine) (Figure 16)<sup>50</sup>.

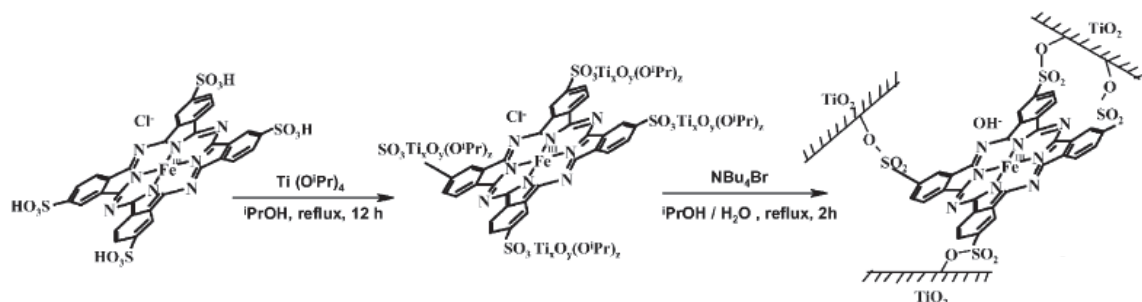


Figure 16 : Schéma de synthèse des matériaux hybrides  $\text{TiO}_2$ -phtalocyanine

Ces matériaux ont montré une activité catalytique intéressante dans l'oxydation du triméthylphénol en triméthylquinone ainsi que dans l'oxydation aérobie de la  $\beta$ -isophorone ( $\beta$ -IP) (Figure 17).

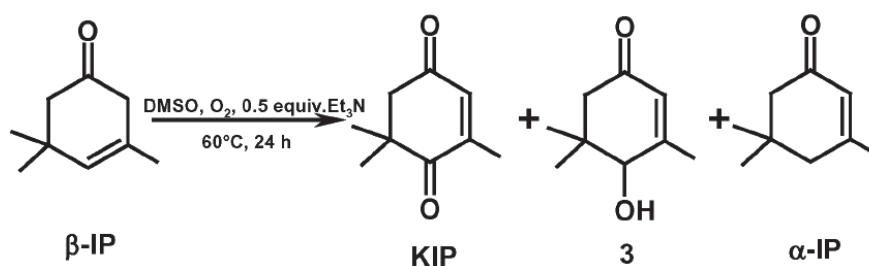


Figure 17 : Oxydation aérobie de la  $\beta$ -isophorone

L'étude de ce dernier système catalytique a permis de suggérer que les sites actifs de la phtalocyanine de fer et du  $\text{TiO}_2$  interviennent de façon coopérative dans cette réaction d'oxydation.

Ces travaux démontrent les innumérables potentialités offertes par ce type de nano-matériau hybride dans la mesure où l'on maîtrise, dans un premier temps, l'élaboration de nano-objets fonctionnalisés et d'autre part leur fonctionnalisation.

### III - Objectifs de cette thèse

Grâce aux connaissances acquises au laboratoire dans la synthèse d'alcoxydes hétéroleptiques et/ou hétérométalliques associées à la mise au point d'un procédé « éco-conceptuel » de synthèse de nanoparticules hybrides et cristallisées, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de deux systèmes :

Le premier concerne la synthèse d'alcoxydes hétérométalliques à base de titane et de lanthanides (gadolinium et europium) et l'utilisation de ces précurseurs dans un procédé sol-gel pour obtenir des nanomatériaux  $\text{TiO}_2$  dopés aux lanthanides, applicables en imagerie médicale. La synthèse d'un précurseur alcoxyde hétéroleptique et hétérométallique pourrait conduire à l'obtention d'un matériau hybride dopé en une seule étape.

Le deuxième système que nous souhaitons développer consiste en la synthèse de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  hybrides, fonctionnalisées en surface par des citrates. Ces molécules organiques possèdent un caractère réducteur qui permet la formation de colloïdes d'or en solution aqueuse<sup>51</sup>. Nous proposons d'évaluer cette aptitude dans un système « Turkevitch supporté » où les groupements citrates ne seraient pas libres en solution, mais greffés à la surface du support  $\text{TiO}_2$ , et permettraient ainsi la réduction *in situ* de sels métalliques d'or et d'argent et donc la formation de particules métalliques directement à la surface de l'oxyde. Les matériaux  $\text{M/TiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ) ainsi formés seront testés en tant que catalyseurs d'oxydation.

La mise au point de ces deux systèmes repose sur la synthèse de nouveaux précurseurs alcoxydes contenant des ligands carboxylates. En effet, contrairement aux liaisons  $\text{Ti-OR}$ , les liaisons  $\text{Ti-OOCR}$  résistent à l'hydrolyse et ce sont elles qui permettent l'obtention de matériaux hybrides organique-inorganique. Nous étudierons donc les interactions entre  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ln}$  et PABA pour l'élaboration des matériaux hybrides dopés, et celles entre  $\text{Ti}$  et l'acide citrique pour la synthèse des supports hybrides et l'obtention de matériaux composites inorganique-organique-inorganique  $\text{TiO}_2(\text{Cit})/\text{M}$  ( $\text{Cit} = \text{citrate}$ ,  $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ).

## IV - Références

- [1] Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, *18*, 259.
- [2] Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New Journal of Chemistry* **1987**, *11*, 663.
- [3] Ruby, C.; Gehin, A.; Abdelmoula, M.; Genin, J. M. R.; Jolivet, J. P. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 1055.
- [4] Chandler, C. D.; Roger, C.; Hampdensmith, M. J. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 1205.
- [5] Williams, I. D.; Pedersen, S. F.; Sharpless, K. B.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6430.
- [6] Ibers, J. A. *Nature (London, U. K.)* **1963**, *197*, 686.
- [7] Boyle, T. J.; Alam, T. M.; Mechenbier, E. R.; Scott, B. L.; Ziller, J. W. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3293.
- [8] James, S. C.; Norman, N. C.; Orpen, A. G. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1998**, *54*, 1261.
- [9] Click, D. R.; Scott, B. L.; Watkin, J. G. *Journal of Chemical Crystallography* **1999**, *29*, 921.
- [10] Fisher, J.; Vandersluys, W. G.; Huffman, J. C.; Sears, J. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1993**, *23*, 479.
- [11] Mahrwald, R.; Ziemer, B.; Ramm, M. *Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung* **1996**, *338*, 583.
- [12] Durfee, L. D.; Latesky, S. L.; Rothwell, I. P.; Huffman, J. C.; Folting, K. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 4569.
- [13] Vaartstra, B. A.; Huffman, J. C.; Gradeff, P. S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Daran, J. C.; Parraud, S.; Yunlu, K.; Caulton, K. G. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 3126.
- [14] Turevskaya, E. P.; Turova, N. Y. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1977**, 1463.
- [15] Campbell, C.; Bott, S. G.; Larsen, R.; Van Der Sluys, W. G. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 4950.
- [16] Fric, H.; Schubert, U. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 232.
- [17] Schmidt, F. *Angewandte Chemie* **1952**, *24*, 536.
- [18] Errington, R. J.; Ridland, J.; Clegg, W.; Coxall, R. A.; Sherwood, J. M. *Polyhedron* **1998**, *17*, 659.
- [19] Bradley, D. C.; Holloway, C. E. *Chemical Communications (London)* **1965**, 284.
- [20] Bird, P. H.; Fraser, A. R.; Lau, C. F. *Inorganic Chemistry* **1973**, *12*, 1322.
- [21] Schubert, U.; Buhler, H.; Hirle, B. *Chemische Berichte* **1992**, *125*, 999.
- [22] Rao, P. V.; Rao, C. P.; Wegelius, E. K.; Kolehmainen, E.; Rissanen, K. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, 4469.
- [23] Bhakta, R.; Hipler, F.; Devi, A.; Regnery, S.; Ehrhart, P.; Waser, R. *Chemical Vapor Deposition* **2003**, *9*, 295.
- [24] Leautic, A.; Babonneau, F.; Livage, J. *Chemistry of Materials* **2002**, *1*, 248.
- [25] Blanchard, J.; Barbouxdoeuff, S.; Maquet, J.; Sanchez, C. *New Journal of Chemistry* **1995**, *19*, 929.
- [26] Seebach, D.; Hungerbuehler, E.; Naef, R.; Schnurrenberger, P.; Weidmann, B.; Zueger, M. *Synthesis* **1982**, 138.
- [27] Pajot, N.; Papiernik, R.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Vaissermann, J.; Parraud, S. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1817.
- [28] Moran, P. D.; Rickard, C. E. F.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1417.
- [29] Toledano, P.; In, M.; Sanchez, C. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie II: Mecanique, Physique, Chimie, Sciences de la Terre et de l'Univers* **1991**, *313*, 1247.
- [30] Barboux-Doeuff, S.; Sanchez, C. *Materials Research Bulletin* **1994**, *29*, 1.

- [31] Doeuff, S.; Henry, M.; Sanchez, C.; Livage, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, *89*, 206.
- [32] Perrin, F. X.; Nguyen, V.; Vernet, J. L. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *28*, 205.
- [33] Kickelbick, G.; Schubert, U. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 159.
- [34] Papiernik, R.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Vaissermann, J.; Goncalves, M. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, 2285.
- [35] Boyle, T. J.; Alam, T. M.; Tafoya, C. J.; Scott, B. L. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 5588.
- [36] Veith, M. *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 1.
- [37] Turova, N. Y. *Russian Chemical Reviews* **2004**, *73*, 1041.
- [38] Daniele, S.; Hubert Pfalzgraf, L. G.; Daran, J. C.; Halut, S. *Polyhedron* **1994**, *13*, 927.
- [39] Daniele, S.; Papiernik, R.; Hubert Pfalzgraf, L. G.; Jagner, S.; Hakansson, M. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 628.
- [40] Kessler, V. G.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Daniele, S.; Gleizes, A. *Chemistry of Materials* **2002**, *6*, 2336.
- [41] Hubert Pfalzgraf, L. G.; Daniele, S.; Papiernik, R.; Massiani, M. C.; Septe, B.; Vaissermann, J.; Daran, J. C. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 753.
- [42] Daniele, S. *Synthèse, caractérisation et évaluation par le procédé sol-gel d'alcoxydes hétérométalliques Ln-M-Ti (Ln = Lanthanides, M = Ba, Pb): précurseurs pour céramiques diélectriques et électrooptiques*, Thèse Université de Nice, **1995**.
- [43] Ichinose, I.; Kunitake, T. *Chemistry Letters* **2001**, 626.
- [44] Beek, W. J. E.; Janssen, R. A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 2795.
- [45] Scolan, E.; Sanchez, C. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3217.
- [46] Rahal, R. *Nouveau procédé d'élaboration "one-pot" de nanoparticules hybrides de TiO<sub>2</sub> pour des applications en cosmétique et en séparation ionique de lanthanides*, Thèse UCBL, **2008**.
- [47] Rahal, R.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Guyot-Ferreol, V.; Tranchant, J. F. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 980.
- [48] Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Matériau mixte minéral/organique Patent WO/2007/017586*, **2007**.
- [49] Rahal, R.; Daniele, S.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M. *Chemistry Letters* **2007**, *36*, 1364.
- [50] Beyrhouty, M.; Sorokin, A. B.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 1245.
- [51] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, No. 11, 55.



## Chapitre 2 : Nanoparticules de $\text{TiO}_2$ dopées par $\text{Ln}^{3+}$ : Application en imagerie médicale

I - Introduction.....	34
II - Résultats et discussion.....	37
A - Synthèse et caractérisation des précurseurs alcoxydes à base de lanthanides .....	37
1) Précurseurs homométalliques $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ (1) et $\text{Eu}$ (2)) .....	37
2) Précurseurs hétérométalliques $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ (3) et $\text{Eu}$ (4)) .....	37
3) Précurseur hétérométallique et hétéroleptique $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ (5).....	38
B - Elaboration de nanoparticules de $\text{TiO}_2$ dopées $\text{Ln}^{3+}$ par le procédé sol-gel et caractérisations .....	39
1) Nano $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$ à partir de $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ .....	39
a) Synthèse de nano $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$ .....	39
b) Comportement thermique des matériaux .....	43
2) Nano $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+}$ à partir de $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ .....	46
a) Synthèse de nano $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+}$ .....	46
b) Comportement thermique des matériaux .....	48
3) Nano $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$ .....	50
C - Etude des propriétés de magnétisme et de luminescence des nanoparticules $\text{TiO}_2$ dopées $\text{Ln}^{3+}$ pour leur application en agent de contraste en imagerie médicale.....	55
1) Magnétisme .....	55
2) Propriétés de photoluminescence des matériaux dopés $\text{Eu}^{3+}$ .....	59
III - Conclusions .....	64
IV - Partie expérimentale .....	66
A - Synthèse des précurseurs alcoxydes mixtes .....	66
1) Synthèse de $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (1) et $\text{Eu}$ (2).....	66
2) Synthèse de $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (3) et $\text{Eu}$ (4).....	66
3) Synthèse de $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ (5).....	67
B - Elaboration des nanoparticules $\text{TiO}_2$ dopées $\text{Ln}^{3+}$ par le procédé sol-gel.....	68
1) Synthèse de $\text{TiO}_2$ .....	68
2) Mode opératoire type pour l'obtention de nanoparticules de $\text{TiO}_2$ dopées :.....	69
3) Synthèse de $\text{TiO}_2$ dopé à partir de $\text{Gd}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ .....	69
4) Synthèse de $\text{TiO}_2$ dopé à partir de $\text{Eu}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ .....	78
5) Synthèse de $\text{TiO}_2$ dopé à partir de $\text{Gd}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ et $\text{Eu}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ .....	80
6) Synthèse de $\text{TiO}_2$ dopé à partir de $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ .....	81
7) Synthèse de $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$ .....	83



## Résumé

Les précurseurs hétérométalliques  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{OiPr})_{14}$  (avec  $\text{Ln} = \text{Gd}$  ou  $\text{Eu}$ ) et  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  ont été synthétisés puis utilisés dans un procédé de co-hydrolyse pour élaborer des nanoparticules d'oxyde de titane dopées. Cette synthèse à basse température permet d'obtenir des matériaux cristallisés sous la phase anatase et contenant différents pourcentages de dopage. Les échantillons à forte teneur en lanthanide (jusqu'à 10%) ou à dopage mixte (5% de  $\text{Gd}^{3+}$  et 5% d' $\text{Eu}^{3+}$ ) sont eux aussi obtenus à l'état cristallin, démontrant ainsi la facilité d'adaptation du procédé de synthèse utilisé. Concernant les matériaux à base de  $\text{Gd}^{3+}$ , des études de relaxation par RMN du solide ont été effectuées afin d'évaluer leur potentiel d'agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique. Quant au dopage par  $\text{Eu}^{3+}$ , il a apporté aux nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  des propriétés de luminescence qui ont été mesurées grâce à la spectroscopie Raman.

## I - Introduction

Dans ce chapitre, nous avons cherché à élaborer de nouveaux nanomatériaux pour l'imagerie médicale. Nous avons choisi de doper des nanoparticules d'oxyde de titane par deux lanthanides : le gadolinium et l'euprium. En effet, les propriétés magnétiques de  $\text{Gd}^{3+}$  et luminescentes d' $\text{Eu}^{3+}$  font de ces deux éléments de puissants agents de contraste en imagerie médicale. En particulier, le gadolinium au degré d'oxydation +3 est l'espèce possédant le plus d'électrons célibataires (7), ce qui lui confère un fort caractère paramagnétique et il est actuellement largement utilisé en IRM.

Il existe deux familles d'agents de contraste en IRM utilisant l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  : les complexes de gadolinium, qui sont de nature moléculaire et solubles en milieu physiologique, et ceux où la phase active est incorporée dans des particules, il s'agit de nanomatériaux dopés par les ions  $\text{Gd}^{3+}$ . Pour ce qui est de la première famille, les ligands qui complexent l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  sont des molécules organiques constituées de plusieurs fonctions amines et carboxylates et sont de type polydentate comme le DTPA (éthylène tétramine pentaacétique) ou le DOTA (tétraazacyclo dodécane tétraacide). Certains sont commerciaux et largement utilisés actuellement dans le monde médical. De par leur nature moléculaire, ils peuvent atteindre tous les tissus de l'organisme et permettent de visualiser les tumeurs d'un patient. La deuxième catégorie d'agents de contraste au gadolinium, qui est de type particulaire, est utilisée de façon plus spécifique. Par exemple, Gadolite est une zéolite NaY modifiée par des ions  $\text{Gd}^{3+}$  utilisée pour l'imagerie gastro-intestinale. Cette autre approche, développée depuis quelques années par plusieurs équipes de recherche, pourrait s'avérer moins toxique que la

précédente ; en effet, l'ion  $Gd^{3+}$  non complexé est hautement toxique pour l'organisme, et son confinement dans une matrice de haute densité (matrice polymère ou inorganique) pourrait être plus efficace contre la lixiviation par comparaison avec un complexe de  $Gd^{3+}$  dont le ligand pourrait se complexer à un autre cation présent dans le milieu physiologique<sup>1</sup>. C'est donc à cette deuxième catégorie, des particules denses contenant du  $Gd^{3+}$ , que nous nous sommes intéressés. Tous les matériaux décrits dans la littérature et préparés pour servir d'agent de contraste en IRM ont été synthétisés à partir de chlorure de gadolinium comme précurseur<sup>2,3</sup>. Lin et coll.<sup>2</sup> ont obtenu une silice mésoporeuse de taille nanométrique où le chlorure de gadolinium est ajouté pendant la synthèse de la silice, c'est-à-dire pendant la formation de l'oxyde à partir de l'alcoxyde (le tétraéthoxysilane) à pH acide. Platas-Iglesias et coll.<sup>3</sup> ont effectué un échange ionique sur une zéolite NaY par  $GdCl_3$  qui est directement comparable à celle appelée Gadolite.

Les propriétés de photoluminescence de matériaux contenant l'ion  $Eu^{3+}$  ont également été beaucoup étudiées. Citons notamment les travaux de Frindell et coll.<sup>4</sup> dont les films de  $TiO_2$  dopé à l'euporium +III montrent des spectres d'émission de photoluminescence caractéristiques d' $Eu^{3+}$ . De plus, même pour un pourcentage de dopage de 8% molaire (16% massique), aucun « quenching » (ou phénomène de trempe) n'a été observé, ce qui n'est pas le cas des résultats publiés par Zeng et coll.<sup>5</sup> puisqu'ils ont obtenu un maximum de photoluminescence pour leur matériau  $TiO_2$  dopé  $Eu^{3+}$  à 2% molaire (4% massique) et une diminution d'intensité pour des pourcentages d'euporium supérieurs. Les études des propriétés de luminescence de  $TiO_2$  dopé  $Eu^{3+}$  disponibles dans la littérature ont utilisé comme précurseur d'euporium soit le nitrate<sup>6-9</sup>, soit le chlorure<sup>4,10,11</sup>, soit l'oxyde d'euporium  $Eu_2O_3$  préalablement dissous par l'acide nitrique<sup>5</sup>.

A notre connaissance, aucun matériau  $TiO_2$  dopé  $Gd^{3+}$  n'a été décrit dans la littérature pour être utilisé comme agent pour l'imagerie médicale. En effet, une des applications majeures des matériaux  $TiO_2$  dopé  $Ln^{3+}$  (avec  $Ln = Gd$  ou  $Eu$ ) reste la photocatalyse<sup>8,12-16</sup>. Si le  $TiO_2$  est formé à partir d'alcoxyde de titane (butoxyde<sup>8,14</sup> ou isopropoxyde<sup>12,13</sup>) ou de chlorure de titane<sup>15,16</sup>, la source de dopant peut être issue de la dissolution de l'oxyde de lanthanide par un acide fort tel que  $HNO_3$ <sup>5,14,15</sup> ou  $HCl$ <sup>16</sup> (on notera en particulier les travaux de Zalas et coll.<sup>15</sup> qui ont couvert toute la série des lanthanides dans une étude de photodissociation de l'eau pour produire de l'hydrogène). Ranjit et coll. ont utilisé l'acétate d'euporium associé à l'isopropoxyde de titane pour obtenir un gel qu'ils ont séché puis calciné à 550°C pour obtenir finalement des photocatalyseurs  $Eu_2O_3/TiO_2$  actifs dans la dégradation de polluants organiques<sup>12,13</sup>.

Tous ces travaux de synthèse de matériaux  $TiO_2$  dopé  $Ln^{3+}$  (avec  $Ln = Gd$  ou  $Eu$ ) ont donc utilisé des précurseurs de lanthanide ioniques commerciaux, bien qu'il existe dans la littérature une étude récente sur la synthèse d'oxyde de titane où des complexes de

lanthanide ont été immobilisés grâce à des groupements organiques spécifiques. Ces matériaux très élaborés ne montrent aucune phase cristalline de  $\text{TiO}_2$ , mais leurs propriétés de luminescence sont adaptées à des applications en imagerie médicale<sup>17</sup>.

La stratégie de synthèse de matériaux  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Ln}^{3+}$  (avec  $\text{Ln} = \text{Gd}$  ou  $\text{Eu}$ ) que nous avons déployée consiste dans un premier temps en la synthèse d'alcoxydes hétérométalliques de formule  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}i\text{Pr})_{14}$  ou  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}i\text{Pr})_{12}$  contenant les liaisons  $\text{Ln-O-Ti}$ . C'est leur co-hydrolyse en présence de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  qui conduit à la formation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées  $\text{Ln}^{3+}$ . La présence de ces liaisons  $\text{Ln-O-Ti}$  dans le précurseur permet d'envisager un matériau final avec des caractéristiques différentes de ceux décrits dans la littérature, notamment en ce qui concerne l'homogénéité, la localisation des ions  $\text{Ln}^{3+}$  dans les particules de  $\text{TiO}_2$  ou encore leurs propriétés magnétiques et luminescentes.

## II - Résultats et discussion

### A - Synthèse et caractérisation des précurseurs alcoxydes à base de lanthanides

#### 1) Précurseurs homométalliques $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ (Ln = Gd (1) et Eu (2))

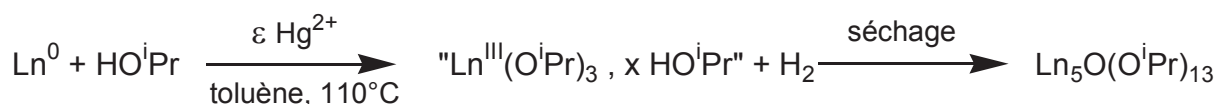


Figure 1 : Synthèse des alcoxydes homométalliques

$\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  (Ln = Gd (1) et Ln = Eu (2)) ont été synthétisés à partir de lanthanide métallique et d'isopropanol en présence de quantité catalytique de sels de mercure. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction avec dégagement gazeux de dihydrogène (Figure 1). Après chauffage à reflux pendant 46 h, les rendements de la réaction sont de 61% et 53% pour le gadolinium et l'euprium respectivement. Les produits obtenus ont été analysés par spectroscopie infrarouge.

Les spectres infrarouge des composés **1** et **2** sont similaires à ceux de  $\text{Y}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  et  $\text{Eu}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  dont les structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal<sup>18,19</sup>.

#### 2) Précurseurs hétérométalliques $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ (Ln = Gd (3) et Eu (4))

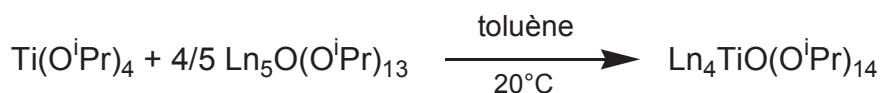


Figure 2 : Synthèse des précurseurs hétérométalliques

Les synthèses de  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$  avec Ln = Gd (3) ou Ln = Eu (4) consistent en la substitution d'un atome de lanthanide par un atome de titane dans  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ . L'optimisation de cette synthèse a montré que la réaction est favorable avec un ordre particulier d'introduction des réactifs et du solvant :

1/  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ , 2/ toluène, 3/  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ .

En comparant les spectres infrarouge des produits de départ, c'est-à-dire des complexes homométalliques **1** et **2**, avec ceux des complexes hétérométalliques **3** et **4** (Figure 3), on constate l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption  $\nu$  M-O dans la zone 650 - 550  $\text{cm}^{-1}$ .

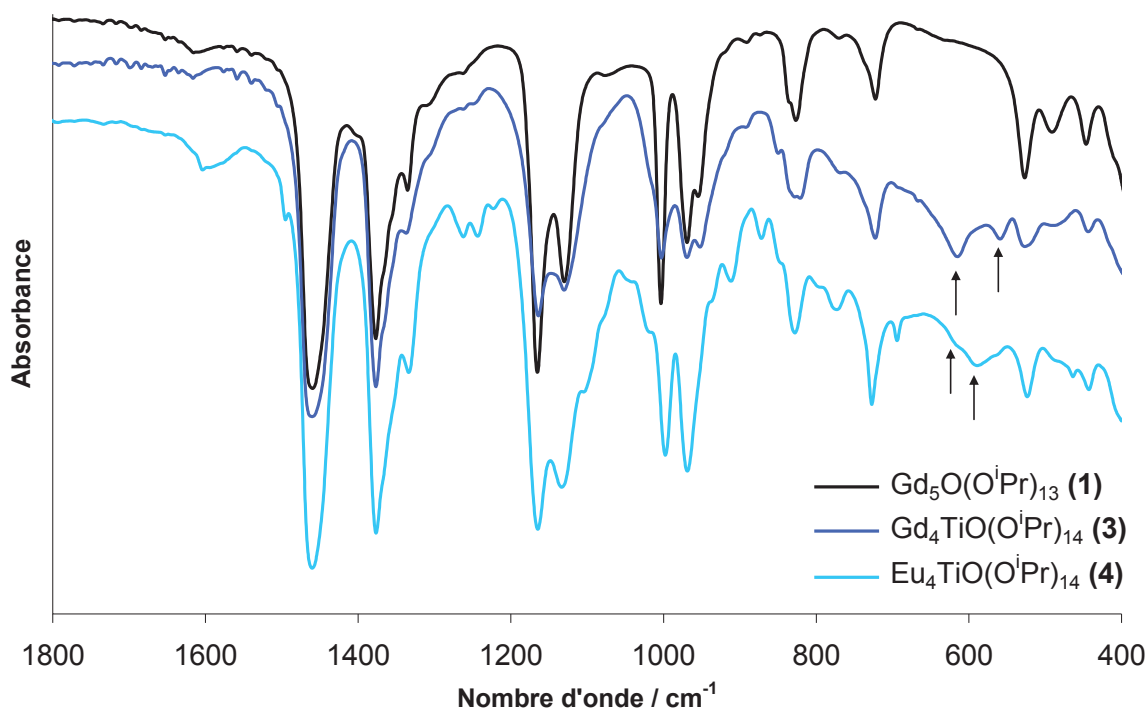


Figure 3 : Spectre FT-IR des composés 1, 3 et 4

Par comparaison avec le spectre FT-IR de  $\text{Sm}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ <sup>20</sup>, on retrouve une empreinte similaire à celles de nos produits dans la région des bandes de vibration  $\nu$  M-O. De plus, l'analyse élémentaire sur la poudre issue de l'hydrolyse du précurseur  $\text{Gd}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$  (3) à l'air ambiant confirme la stœchiométrie de quatre atomes de gadolinium pour un atome de titane. On considèrera donc que les composés  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$  (Ln = Gd, Eu) possèdent une structure semblable à celle de  $\text{Sm}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ <sup>20</sup>.

### 3) Précurseur hétérométallique et hétéroleptique $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ (5)

Le précurseur hétérométallique et hétéroleptique  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  (5) est obtenu par réaction entre l'acétate de gadolinium anhydre et l'isopropoxyde de titane, après chauffage à reflux dans le toluène. Un large excès de  $\text{Gd}(\text{OAc})_3$  (mélange équimolaire) est nécessaire pour que tout le  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  réagisse.

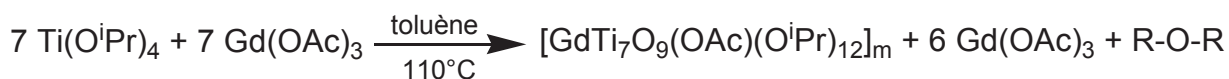


Figure 4 : Synthèse de  $[\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]_m$  (5)

La caractérisation par FT-IR du composé 5 en émulsion dans le Fluorolub (Figure 5) nous a permis de calculer  $\Delta\nu(\text{COO}) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 112 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique que le ligand acétate dans  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  pourrait avoir une coordination de type bidentate. En

effet, cette valeur de  $112\text{ cm}^{-1}$  est inférieure au  $\Delta\nu$  de référence de NaOAc, composé ionique, qui est de  $164\text{ cm}^{-1}$ .

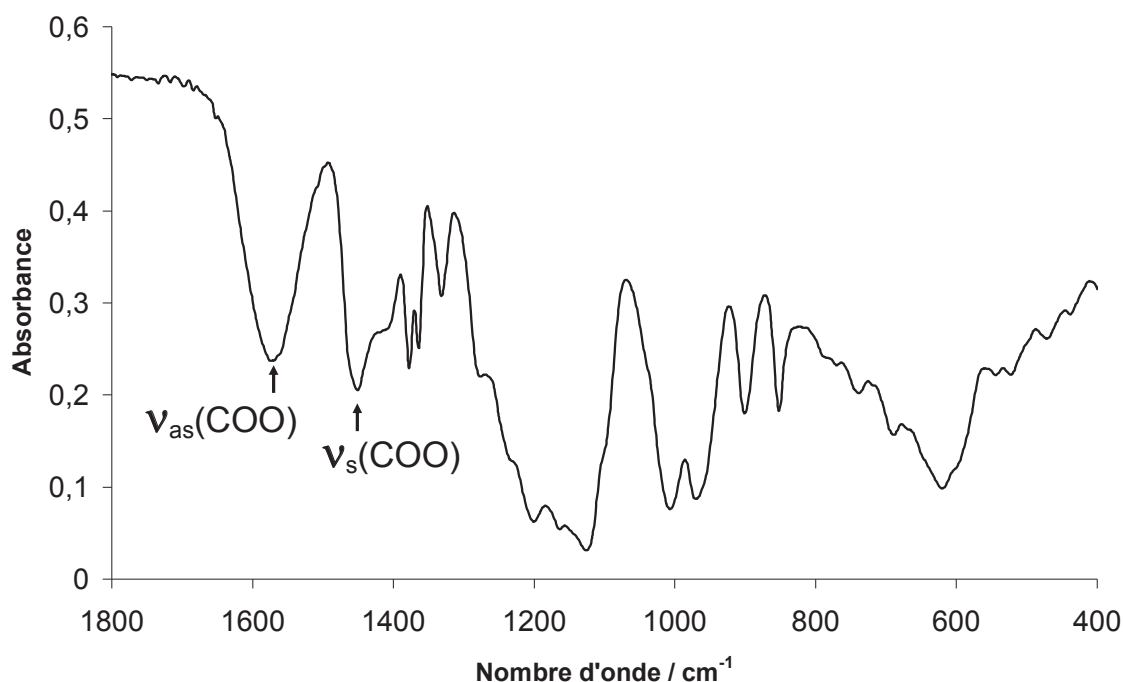


Figure 5 : Spectre FT-IR du composé 5 dans le Fluorolub

## B - Elaboration de nanoparticules de $\text{TiO}_2$ dopées $\text{Ln}^{3+}$ par le procédé sol-gel et caractérisations

### 1) Nano $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$ à partir de $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$

#### a) Synthèse de nano $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$



Figure 6 : Synthèse de  $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$

Nous avons réalisé différentes solutions d'hydrolyse en faisant varier la stoechiométrie entre  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  et  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ . Les solutions sont toutes homogènes, limpides, et sont constituées d'un mélange de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  et  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ . Dans le cas d'un double dopage  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ , nous sommes partis d'une solution de  $\text{Gd}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ , d' $\text{Eu}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$  et de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Leur addition à une solution aqueuse de  $\text{NBu}_4\text{Br}$  à  $100^\circ\text{C}$  provoque la précipitation immédiate de solides blancs. Les suspensions obtenues sont maintenues à reflux pendant 3 heures et sont ensuite lavées à l'eau et à l'éthanol puis séchées à  $70^\circ\text{C}$ .

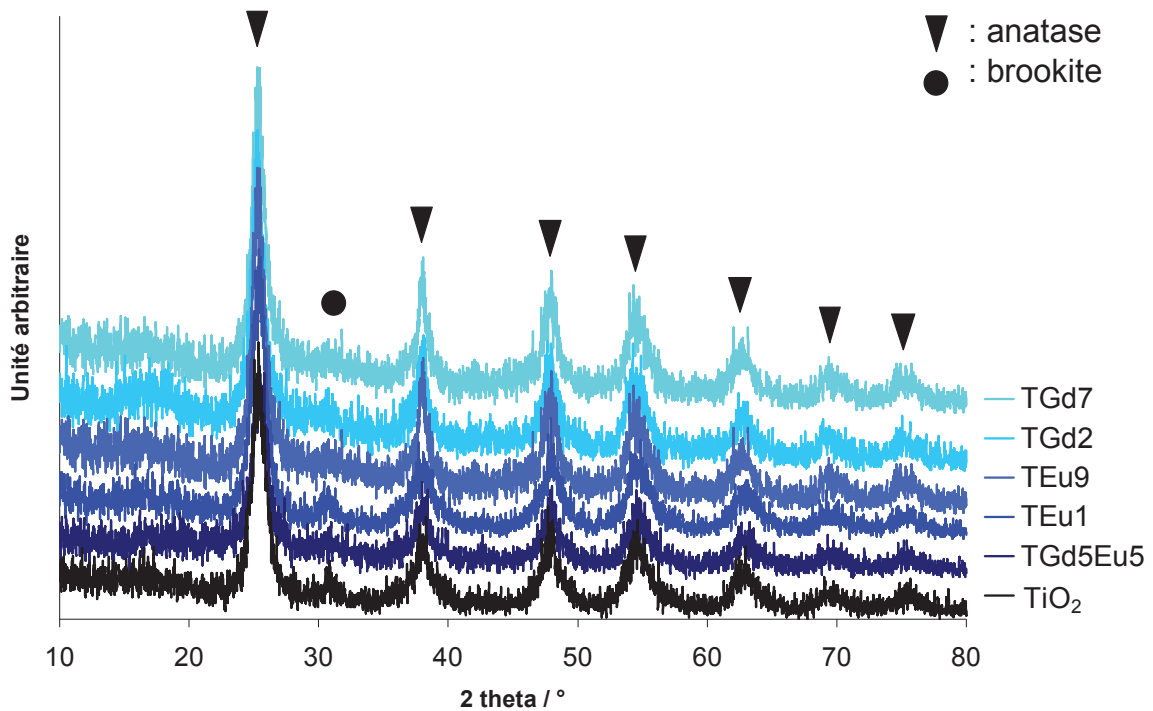
La sensibilité à l'hydrolyse de  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  étant plus faible en solution, le contrôle du pourcentage de dopant a pu être amélioré en partant de solutions de concentration connue de  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  dans le toluène au lieu des produits de départ sous forme solide.

Le tableau suivant résume les pourcentages massiques en lanthanides obtenus en fonction de la stoechiométrie de départ (x) après calcination à 400°C sous air. Cette température de calcination a été choisie en fonction des études thermiques par ATG/ATD qui seront développées dans le chapitre suivant. Ce tableau est donné ici pour faciliter la lecture du manuscrit avec les abréviations des matériaux (Colonne  $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$ ).

<b>x (<math>\cdot 10^{-3}</math>)</b>	<b>Gd (%)</b>	<b>Eu (%)</b>	<b><math>\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}</math></b>	<b>BET (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>
11,5	7,8	-	<b>TGd8</b>	187
9,8	7,3	-	<b>TGd7</b>	186
5,4	4,0	-	<b>TGd4</b>	175
4,0	3,1	-	<b>TGd3</b>	168
2,8	2,4	-	<b>TGd2</b>	184
1,0	1,0	-	<b>TGd1</b>	189
12	-	9,4	<b>TEu9</b>	185
5,6	-	4,9	<b>TEu5</b>	174
1,0	-	1,1	<b>TEu1</b>	168
5,6 – 5,8	4,6	4,8	<b>TGd5Eu5</b>	166
0	-	-	<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	140

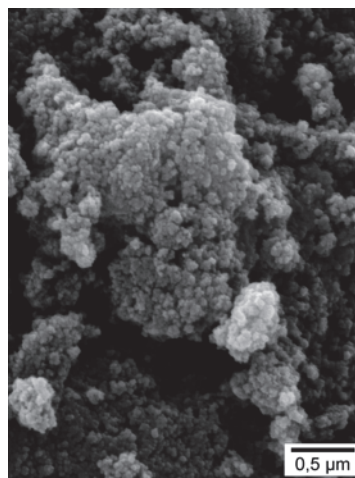
**Tableau 1 : Compositions et surfaces spécifiques des échantillons après calcination à 400°C**

Après synthèse à 100°C, les analyses par DRX de tous les matériaux montrent que le dopage par ces deux lanthanides n'empêche pas la cristallisation de  $\text{TiO}_2$ . En effet, en comparant les résultats des échantillons de  $\text{TiO}_2$  avec ceux de  $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$ , on constate qu'ils sont similaires. Dans tous les cas, quel que soit le pourcentage de dopage, on obtient des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  anatase avec des traces de brookite (Figure 7). Les calculs des tailles de cristallites par l'équation Debye - Scherrer donnent des valeurs comprises entre 6 et 9 nm. Aucun pic de diffraction de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  n'est détecté sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre de nos matériaux, même pour des dopages élevés de l'ordre de 10%.



**Figure 7 : Diffractogrammes de RX sur poudre des échantillons TGd7, TGd2, TEu9, TEu1, TGd5Eu5 et TiO<sub>2</sub>**

Les photos prises par MEB (Figure 8) et MET (Figure 9) confirment très clairement que l'on a bien des particules cristallisées de 8 - 10 nm (visualisation des plans atomiques). La morphologie et la taille des particules, ainsi qu'une forte tendance à l'agrégation des cristallites, sont similaires quels que soient le pourcentage de dopage ou l'identité chimique du dopant (Gd ou Eu). Les analyses par EDX montrent une excellente homogénéité de dopage à l'échelle de la particule. Ces résultats prouvent de façon indirecte que les Ln<sup>3+</sup> sont intégrés au réseau cristallin de TiO<sub>2</sub>.



**Figure 8 : Cliché de MEB de l'échantillon TGd7**



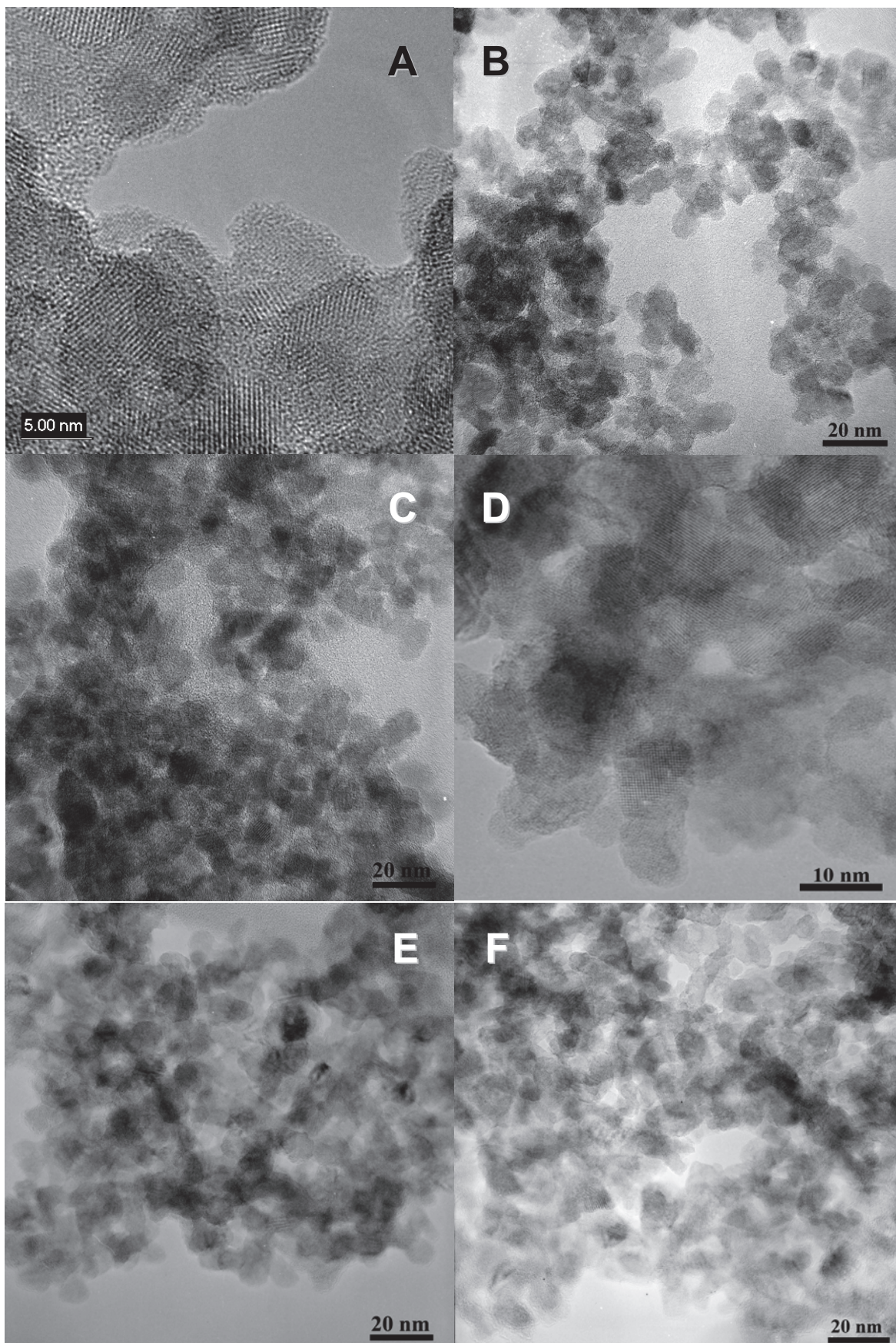
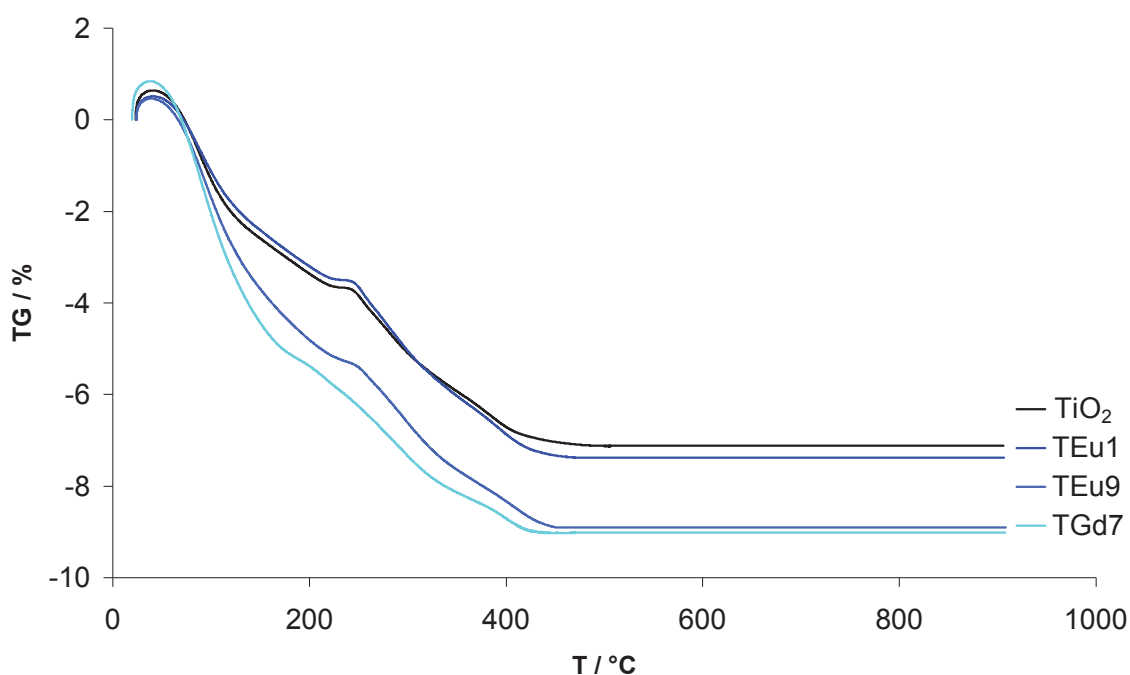


Figure 9 : Clichés MET des échantillons TGd7 (A), TGd2 (B), TEu9 (C), TEu1 (D), TGd5Eu5 (E) et  $\text{TiO}_2$  (F)

Les mesures de spectroscopie XPS n'ont pas permis de différencier les oxygènes liés au gadolinium ou à l'euprimum de ceux liés au titane car O1s a une énergie de liaison de 529 eV que ce soit pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

### ***b) Comportement thermique des matériaux***

Les thermogrammes de chacun des échantillons montrent une allure similaire avec deux pertes de masse, de 20 à 250°C et de 250 à 450°C, correspondant aux solvants, à l'eau adsorbée et à la pyrolyse des résidus organiques (OH, OR) respectivement (Figure 10).



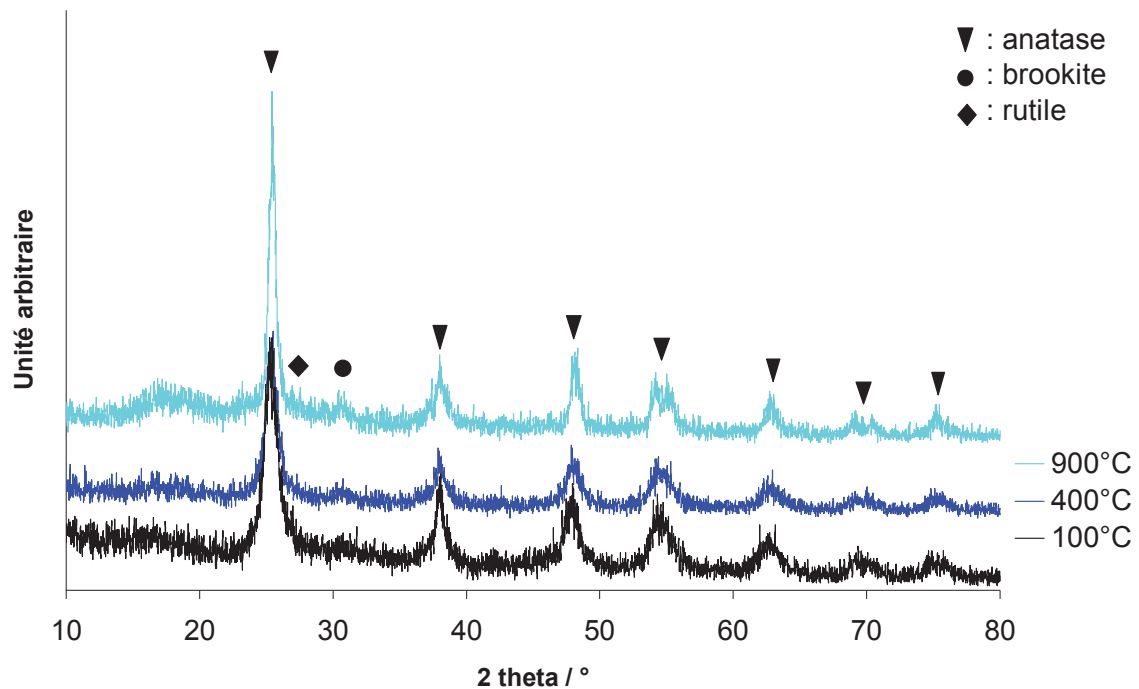
**Figure 10 : Thermogrammes des échantillons  $\text{TiO}_2$ , TEu1, TEu9 et TGd7**

La calcination à 400°C a peu d'effet sur la taille des cristallites et sur la nature de la phase cristalline de  $\text{TiO}_2$  obtenue ; ce qui montre la bonne cristallinité des nano-objets après synthèse. Les cristallites mesurent de 7 à 10 nm, la phase principale constituant les échantillons reste l'anatase et on trouve encore des traces de brookite dans tous les échantillons (Figure 11).

A 900°C, la phase majoritaire des matériaux dopés reste l'anatase avec des traces de rutile. Par comparaison avec le  $\text{TiO}_2$  non dopé qui se transforme complètement en phase rutile à 900°C, nos matériaux dopés sont stables thermiquement même à haute température. Le dopage inhibe donc la transformation anatase-rutile ; ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées par  $\text{La}^{3+}$ , et peut s'expliquer par la présence d'ions lanthanides interstitiels<sup>21</sup>.

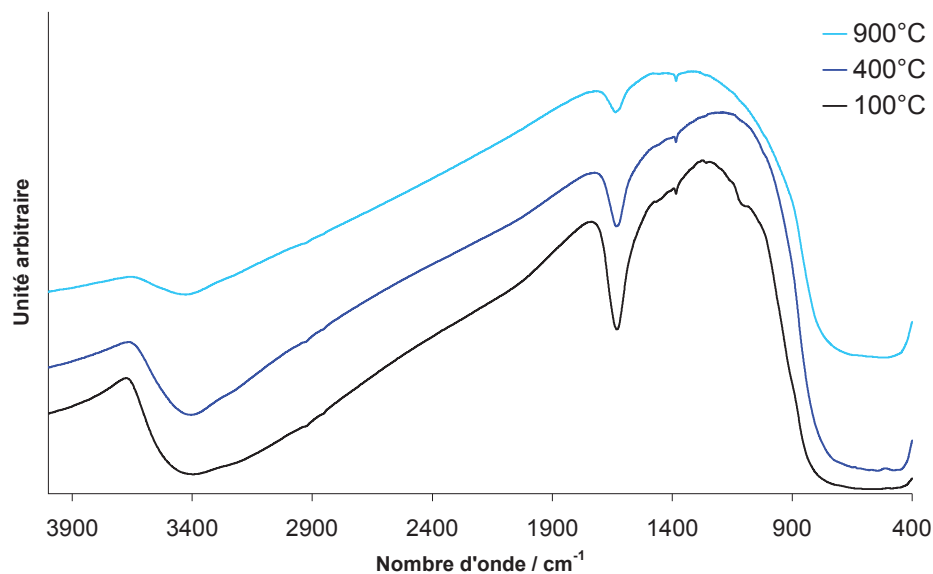
Quant à la taille des cristallites, elle augmente à cause du phénomène de frittage (14 – 21 nm). Elle augmente plus fortement pour le matériau le moins dopé. Donc le dopage par  $\text{Ln}^{3+}$  freine le frittage<sup>21</sup>.

Il semble que de façon générale, le dopage limite la mobilité des atomes de Ti et donc les possibilités de réarrangement structural.



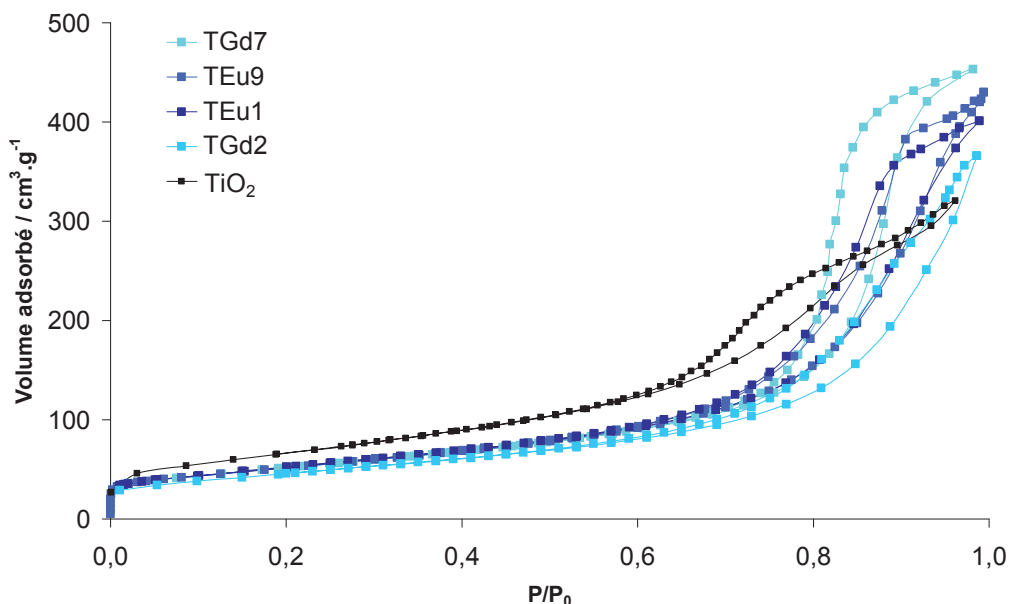
**Figure 11 : Diffractogrammes de RX de l'échantillon TGd7 après synthèse à 100°C, après calcination à 400°C et à 900°C**

En ce qui concerne les spectres FT-IR de nos échantillons dopés (Figure 12), la bande de vibration  $\nu$  M-O située de 700 à 400  $\text{cm}^{-1}$  reste très intense, que ce soit après synthèse à 100°C ou après calcination à 400 ou à 900°C. En revanche, les bandes d'élongation et de déformation des O-H voient leur intensité relative diminuer avec l'augmentation de température pour être finalement très faible sur les échantillons calcinés à 900°C. En effet, l'eau adsorbée et les groupements hydroxydes à la surface des particules s'éliminent au fur et à mesure de l'augmentation de la température, expliquant les pertes de masse observées par ATG (Figure 10).



**Figure 12 : Spectre FT-IR de l'échantillon TGd7 après synthèse à 100°C, après calcination à 400°C et à 900°C**

Les isothermes d'adsorption - désorption d'azote (Figure 13) ont été effectuées sur des échantillons désorbés à 400°C pendant 3h. Les surfaces spécifiques sont proches et vont de 166 à 189  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , valeurs supérieures à celle de  $\text{TiO}_2$  non dopé ( $140 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>22</sup>. Les isothermes, de type IV avec une hystérésis de type H2, confirment la structure mésoporeuse de nos matériaux due à une porosité intergranulaire.



**Figure 13 : Isothermes d'adsorption - désorption d'azote des échantillons TGd7, TGd2, TEu9, TEu1, et  $\text{TiO}_2$**

## 2) Nano TiO<sub>2</sub> : Gd<sup>3+</sup> à partir de GdTi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OAc)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>12</sub>

### a) Synthèse de nano TiO<sub>2</sub> : Gd<sup>3+</sup>

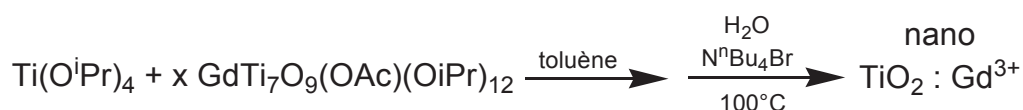


Figure 14 : Synthèse de TiO<sub>2</sub> : Gd<sup>3+</sup> à partir de GdTi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OAc)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>12</sub>

Comme dans la partie 1), nous avons préparé différentes solutions d'hydrolyse en faisant varier la stoechiométrie entre Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> et GdTi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OAc)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>12</sub>. Les solutions obtenues sont ajoutées à une solution aqueuse de NBu<sub>4</sub>Br à 100°C ce qui provoque la précipitation immédiate de solides blancs. Après 3 heures à reflux, les solides sont lavés à l'eau puis à l'éthanol et séchés à 70°C. Deux pourcentages massiques de dopage sont obtenus : 1,1% et 7,7% de Gd<sup>3+</sup>, déterminés par ICP après calcination des poudres à 400°C. Le tableau suivant présente les teneurs massiques en Gd<sup>3+</sup> des matériaux en fonction de la stoechiométrie de départ x.

x (.10 <sup>-3</sup> )	Gd (%)	TiO <sub>2</sub> : Ln <sup>3+</sup>	BET( m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
74,4	7,7%	TGd8_OAc	183
4,6	1,1%	TGd1_OAc	176

Tableau 2 : Compositions et surfaces spécifiques des échantillons obtenus à partir de GdTi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OAc)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>12</sub> après calcination à 400°C

Les analyses par DRX des matériaux obtenus après synthèse montrent que le dopage par ce précurseur permet également d'obtenir des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> cristallisées en phase anatase. Le matériau TiO<sub>2</sub> : Gd<sup>3+</sup> dopé à 1,1% contient également des traces de brookite, mais il est important de noter que, contrairement à tous les cas précédents, le matériau issu de GdTi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OAc)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>12</sub> le plus dopé ne présente pas de traces de brookite (Figure 15). Les tailles de cristallites calculées par l'équation Debye - Scherrer vont de 7 à 10 nm. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que c'est la présence des groupements acétates à la surface des particules qui provoque la cristallinité particulière des matériaux obtenus à partir du précurseur GdTi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OAc)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>12</sub>. Comme la phase brookite n'est présente que sous forme de traces d'après des diffractogrammes de RX des matériaux ne contenant pas de groupement acétate, il est possible qu'elle soit localisée justement à la surface des particules, et donc, quand la surface est couverte de COO-R, elle reste stabilisée en phase anatase.

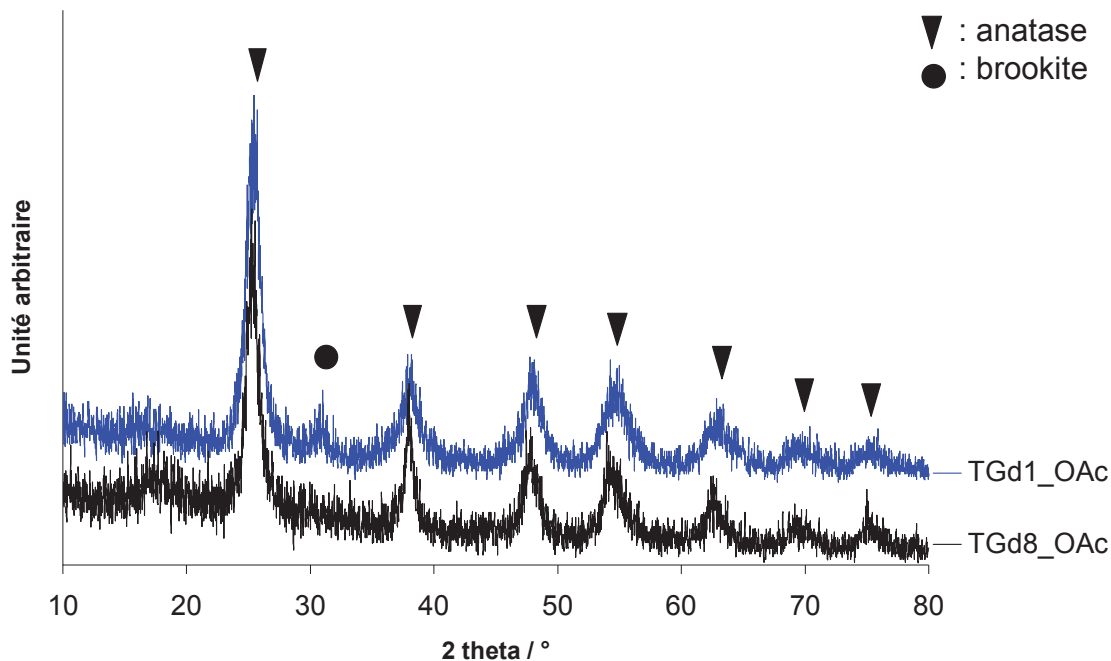


Figure 15 : Diffractogrammes de RX des échantillons TGd1\_OAc et TGd8\_OAc

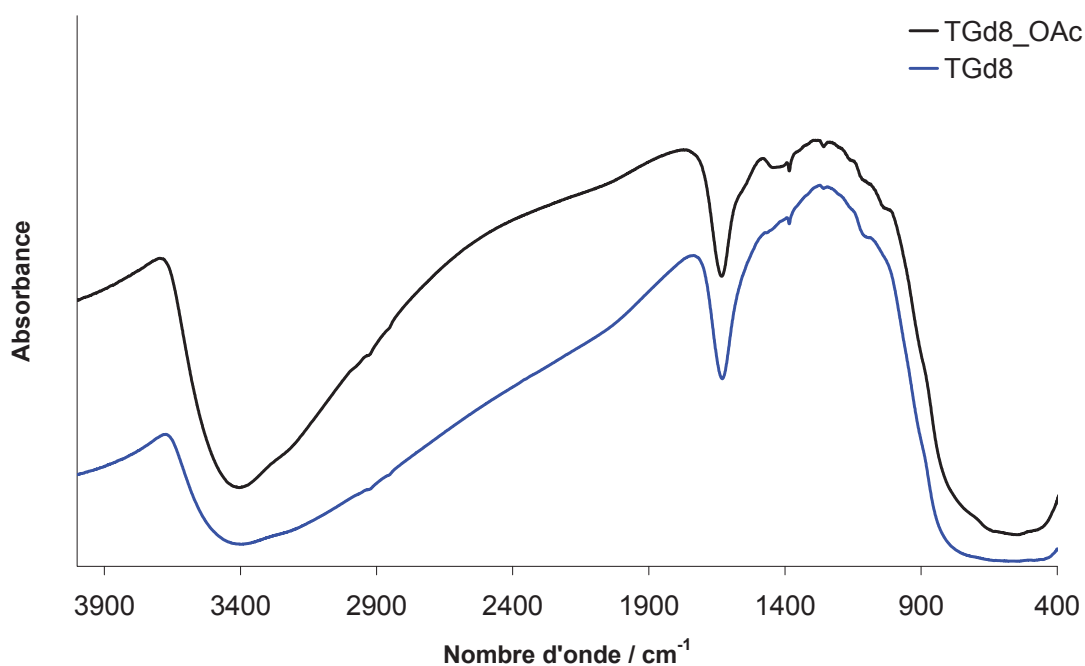
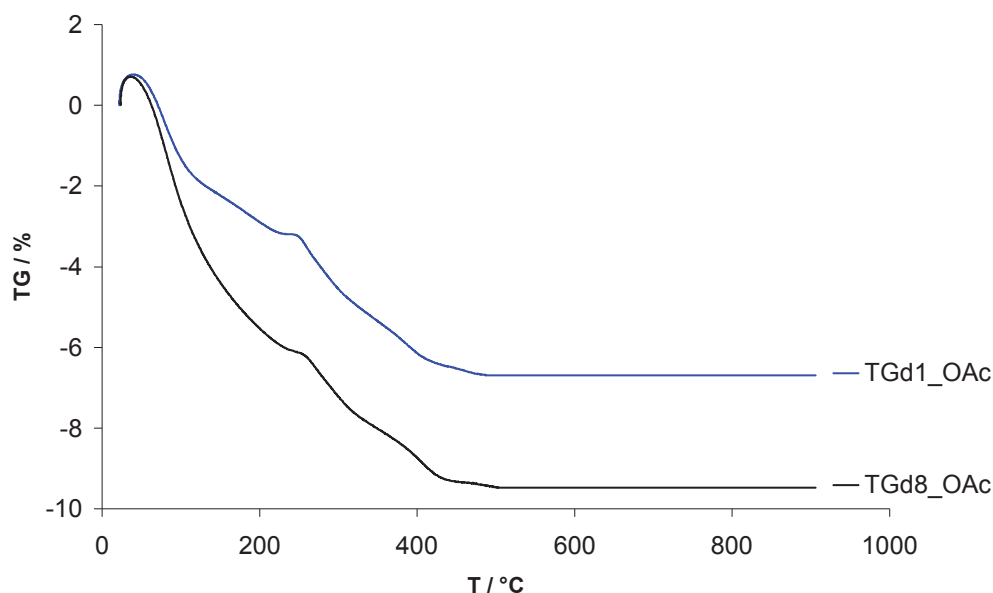


Figure 16 : Spectres FT-IR des échantillons TGd8\_OAc et TGd8 après synthèse

En ce qui concerne les spectres FT-IR des échantillons après synthèse à 100°C (Figure 16), la bande de vibration  $\nu$  M-O située entre 700 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est très intense et les bandes d'élongation et de déformation des liaisons O-H sont similaires aux échantillons obtenus à partir du précurseur  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ . Mais dans le cas du précurseur  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ , on peut voir en plus des bandes de vibration  $\nu(\text{COO})$ , indiquant une hydrolyse différentielle avec rétention de groupements acétates.

## **b) Comportement thermique des matériaux**

Les thermogrammes de ces deux échantillons montrent une allure similaire avec deux pertes de masse majeures, de 20 à 250°C et de 250 à 450°C, correspondant aux solvants, à l'eau adsorbée et à la pyrolyse des résidus organiques (OH, OR, OAc), respectivement (Figure 17).



**Figure 17 : Thermogrammes des échantillons TGd1\_OAc et TGd8\_OAc**

La calcination à 400°C a peu d'effet sur la cristallinité des matériaux. Le matériau avec le plus faible dopage reste constitué majoritairement de cristallites d'anatase d'environ 8 nm et de traces de brookite. Quant au plus dopé, il reste constitué exclusivement de cristallites d'anatase de 10 nm.

A 900°C, la phase principale reste l'anatase. L'échantillon le moins dopé présente des traces de rutile et ses cristallites mesurent 30 nm. L'échantillon le plus dopé a des traces de brookite et ses cristallites mesurent 15 nm.

Les mêmes conclusions sur les matériaux issus de  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$  sont valables pour ceux obtenus avec  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  : le dopage stabilise la phase anatase même après calcination à haute température. On constate également que quand le pourcentage de dopage augmente, la taille des particules après calcination à 900°C augmente moins fortement, c'est-à-dire que le dopage par  $\text{Gd}^{3+}$  freine le frittage des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . On peut ajouter que dans le cas du matériau issu du précurseur hétérométallique et hétéroleptique  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ , un fort pourcentage de dopage empêche l'apparition de la phase brookite après synthèse et empêche également la transformation anatase - rutile après calcination à 900°C.

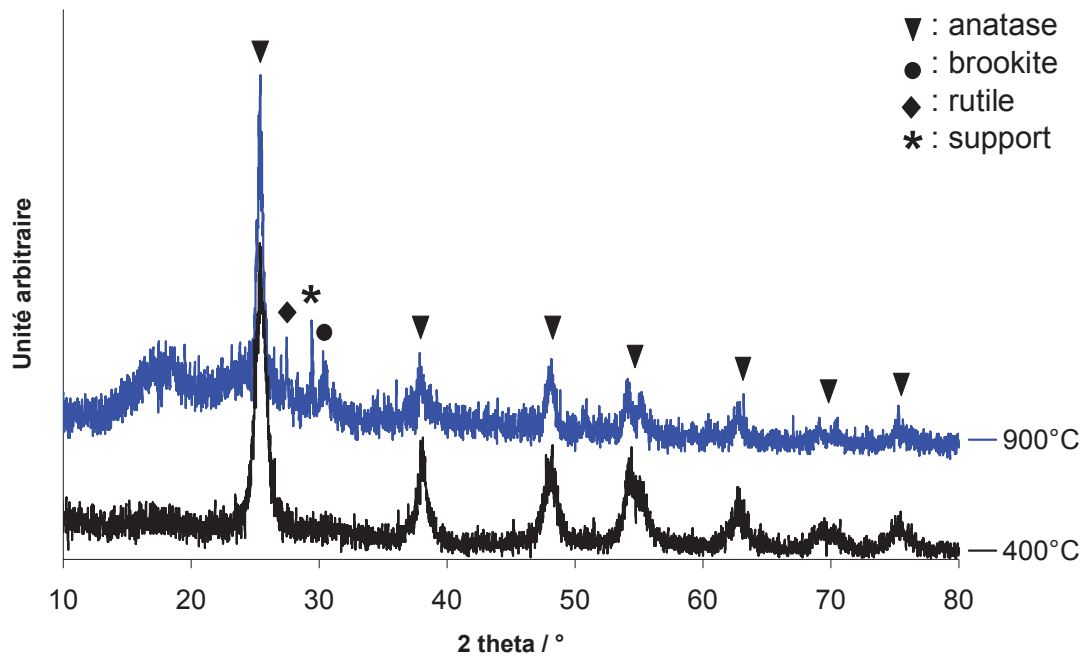


Figure 18 : Diffractogrammes de RX de l'échantillon TGd8\_OAc après calcination à 400°C et à 900°C

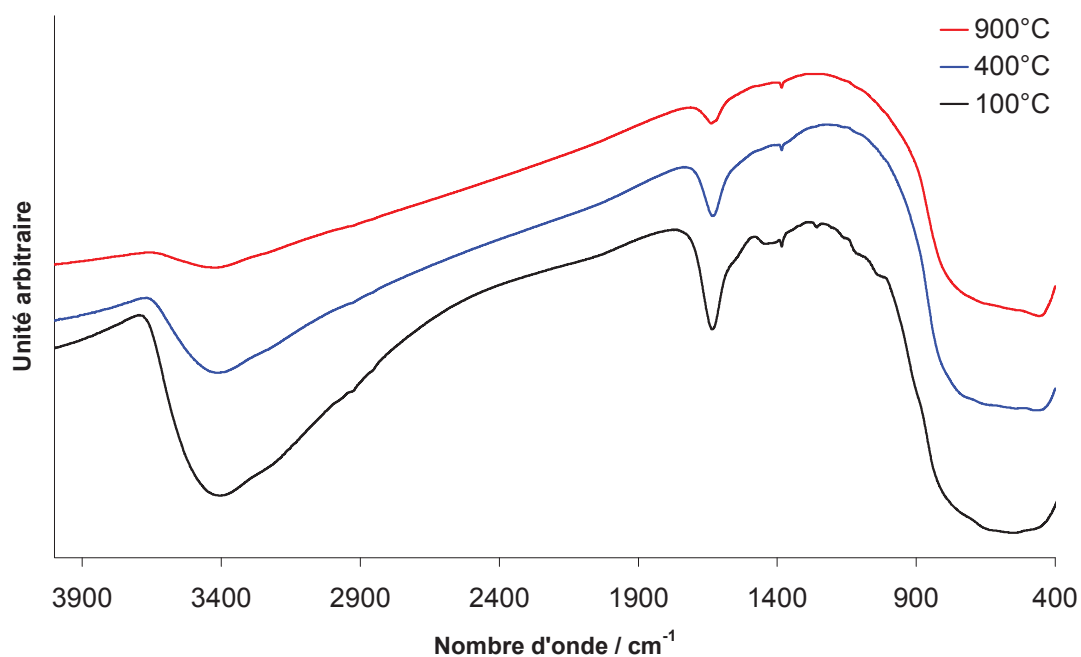


Figure 19 : Spectres FT-IR de l'échantillon TGd8\_OAc

Les analyses FT-IR des matériaux après les différents traitements thermiques (Figure 19) montrent que les bandes de vibration  $\nu(\text{COO})$  sont absentes du spectre de l'échantillon calciné à 400°C sous air, ce qui confirme que la partie organique des échantillons a bien été éliminée. Comme c'était le cas pour les matériaux obtenus à partir du précurseur  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ , les bandes d'élongation et de déformation des liaisons O-H voient leur intensité



diminuer avec l'augmentation de température pour être finalement très faible sur les échantillons calcinés à 900°C.

Les isothermes d'adsorption – désorption d'azote ont été effectuées sur les échantillons désorbés à 400°C pendant 3 h (Figure 20). Les surfaces spécifiques sont proches de celles des matériaux  $\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$  obtenus à partir du précurseur  $\text{Gd}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  : 176  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour TGd1\_OAC contre 189  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour TGd1 et 183  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour TGd8\_OAc contre 187  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour TGd8. L'allure des isothermes des échantillons calcinés est également similaire quelque soit le précurseur de lanthanide utilisé.

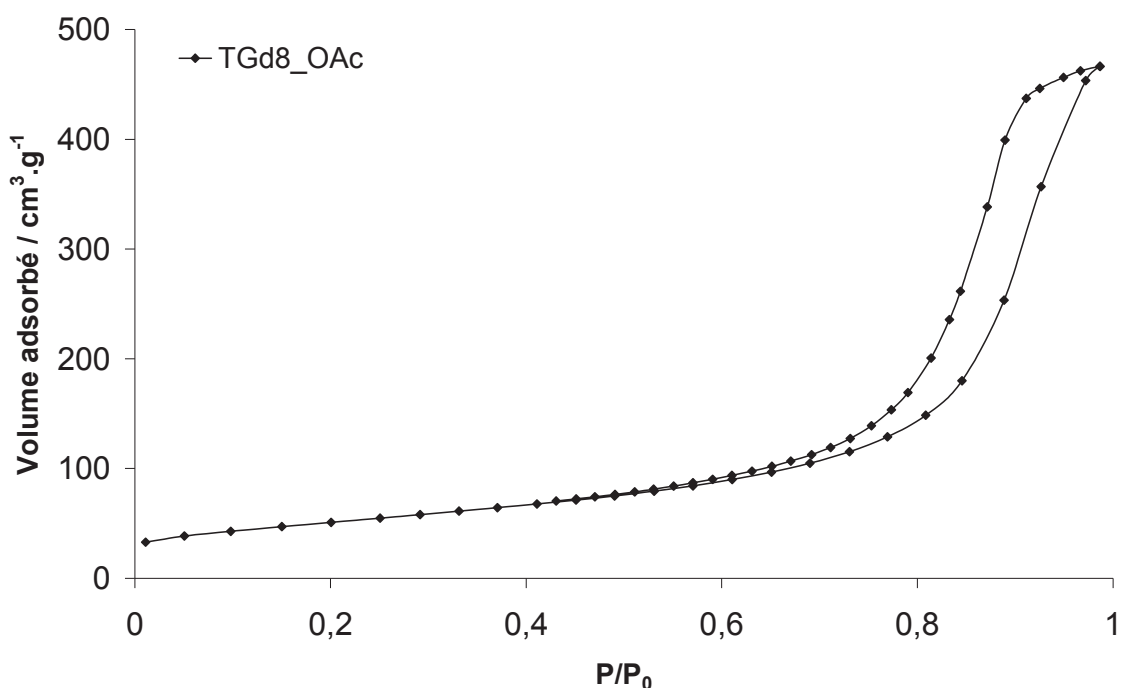


Figure 20 : Isotherme d'adsorption - désorption d'azote de l'échantillon TGd8\_OAc

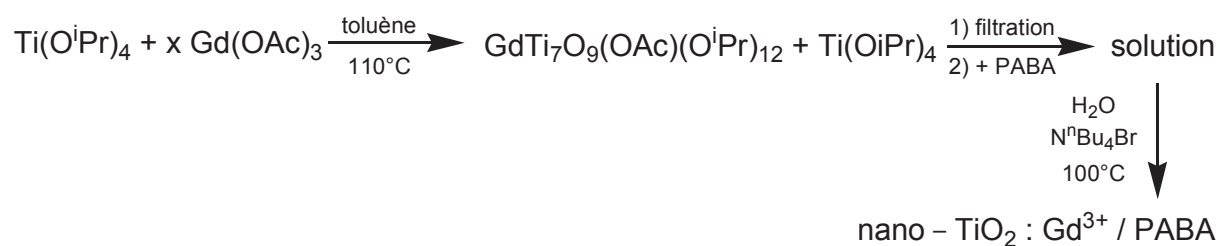
### 3) Nano $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+}$ / PABA

Les nanomatériaux  $\text{TiO}_2$  dopés  $\text{Ln}^{3+}$  synthétisés jusque-là ont été obtenus par le procédé sol-gel en utilisant ces précurseurs hétérométalliques. L'application visée de ces matériaux est de servir d'agents de contraste en imagerie médicale. Pour aller encore plus loin dans cet objectif, il serait intéressant de fonctionnaliser ces agents de contraste par des molécules biologiques, comme des protéines, qui permettraient une vectorisation des agents de contraste vers certaines zones de l'organisme, en particulier les tumeurs. Pour atteindre ce but, nous avons cherché à synthétiser des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées  $\text{Ln}^{3+}$  et fonctionnalisées en surface par des molécules organiques aminées, les fonctions amines de surface pouvant ensuite constituer les sites d'ancrage des protéines. Et toujours dans notre

objectif d'appliquer le procédé sol-gel sur un précurseur comportant toutes les fonctionnalités voulues dans le matériau final, nous avons voulu synthétiser un précurseur alcoxyde de titane hétérométallique comportant également un ligand qui puisse résister à l'hydrolyse et contenant une fonction amine. Des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  / PABA ont déjà été synthétisées au laboratoire à partir d'un précurseur alcoxyde de titane modifié par l'acide *para*-aminobenzoïque (PABA) :  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{PABA})$ . Il s'agirait donc d'inclure un ligand PABA dans un précurseur hétérométallique Ti – Ln pour obtenir ensuite en une seule étape des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées  $\text{Ln}^{3+}$  et fonctionnalisées en surface par le PABA.

Aucune des tentatives avec comme produit de départ les composés **1** ou **3** ne nous a permis d'obtenir ce type de précurseur, que ce soit par ajout de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{PABA})$  préformé ou par ajout de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  d'abord puis de PABA. Dans tous les cas, nous avons observé la précipitation de  $\text{Gd}(\text{PABA})_3$ , composé insoluble dans les solvants organiques.

C'est en partant du précurseur mixte comportant un ligand acétate,  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  (**5**), que nous avons pu obtenir une solution limpide après l'ajout de PABA (Figure 21).

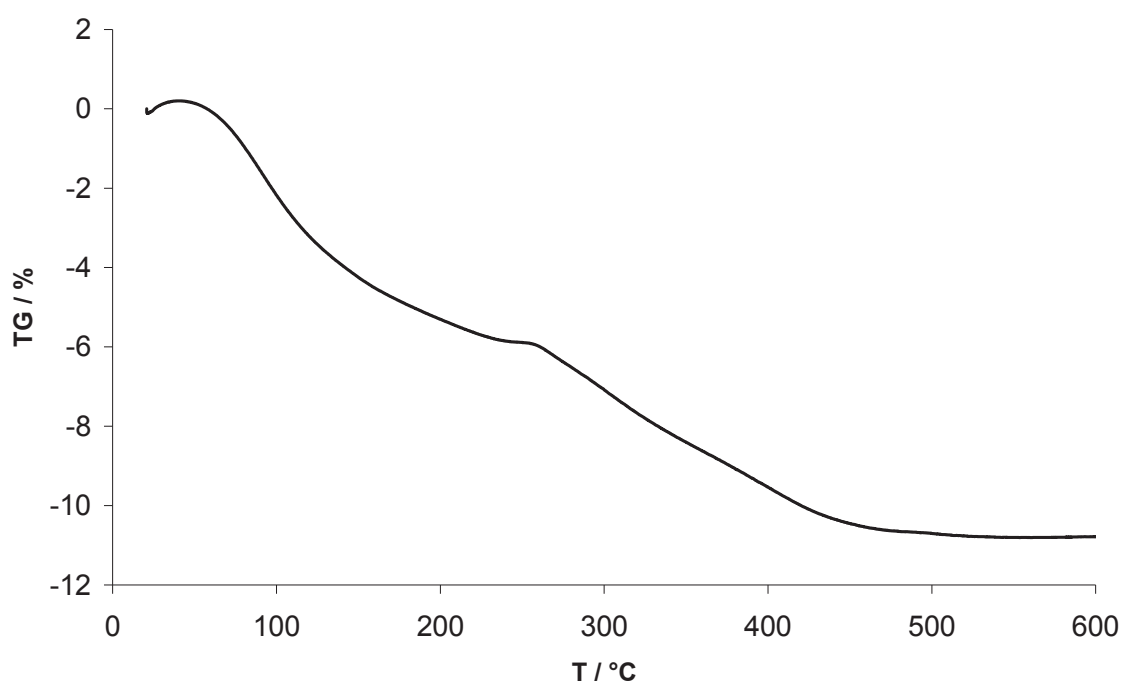


**Figure 21 : Synthèse de  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$**

Les quantités initiales d'isopropoxyde de titane et d'acétate de gadolinium utilisées pour cette synthèse correspondent à un matériau final  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+}$  dopé à 5% massique. Nous avons porté ce mélange à reflux dans le toluène pendant cinq jours pour qu'un maximum de  $\text{Gd}(\text{OAc})_3$  réagisse pour former le composé hétérométallique souhaité,  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ . Tout l'acétate de gadolinium n'ayant pas réagi, nous avons filtré le milieu réactionnel. Ensuite, l'acide *para*-aminobenzoïque (PABA) est ajouté au filtrat en respectant la stoechiométrie d'un équivalent de PABA pour vingt équivalents de titane. La solution reste alors limpide et prend une teinte jaune clair. Nous avons ensuite appliqué le procédé hydrolytique déjà décrit qui consiste en l'addition de la solution d'alcoxydes à une solution aqueuse de  $\text{NBu}_4\text{Br}$  à  $100^\circ\text{C}$ . Un précipité de couleur jaune apparaît immédiatement, la suspension est maintenue à reflux pendant 3 heures, le précipité est ensuite lavé à l'eau, à l'éthanol puis séché à  $70^\circ\text{C}$ .

Dans le cas de ce matériau hybride organique/inorganique, le pourcentage massique de dopant a été déterminé sur la poudre après synthèse et il a pour valeur 3,5% massique. La teneur en azote a également été déterminée ; elle est de 0,15%. Des travaux antérieurs

effectués au laboratoire ont montré que la co-hydrolyse de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{PABA})$  et  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  dans un rapport d'un équivalent de PABA pour 20 équivalents de Ti résulte en un matériau  $\text{TiO}_2 / \text{PABA}$  dont le pourcentage d'azote est de 0,2%. Notre  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  comporte donc une quantité d'azote similaire bien que légèrement inférieure à celle du  $\text{TiO}_2 / \text{PABA}$  de référence. La comparaison des analyses thermogravimétriques de notre matériau (Figure 22) et de celui de référence conduit à la même observation puisque la perte de masse allant de 175 à 500°C pour  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  est de 6% et celle de la référence  $\text{TiO}_2 / \text{PABA}$  est de 7%. Nous avons donc réussi à greffer l'acide *para*-aminobenzoïque sur du  $\text{TiO}_2$  dopé au gadolinium dans les mêmes proportions que sur du  $\text{TiO}_2$  simple grâce à l'utilisation d'un composé hétérométallique comportant un ligand acétate.



**Figure 22 : Thermogramme de l'échantillon  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$**

Une preuve supplémentaire de la présence du PABA dans ce matériau est donnée par l'analyse par spectroscopie infrarouge (Figure 23). En effet, on note l'apparition de nouvelles bandes de vibration à 1604, 1532, 1505 et 1396  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées respectivement aux vibrations asymétrique  $\nu_{\text{as}}\text{COO}$  et symétrique  $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ , par rapport à un  $\text{TiO}_2$  non fonctionnalisé. De plus, l'allure du spectre FT-IR est très similaire à celle du  $\text{TiO}_2 / \text{PABA}$  de référence. En revanche, les empreintes des bandes de vibrations dans la zone 1800 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont différentes de celles de faible intensité observées sur le spectre FT-IR du composé TGd8\_OAc (Figure 16). Nous pouvons donc conclure que les nouvelles bandes de vibration COO sont bien issues des groupements PABA greffés.

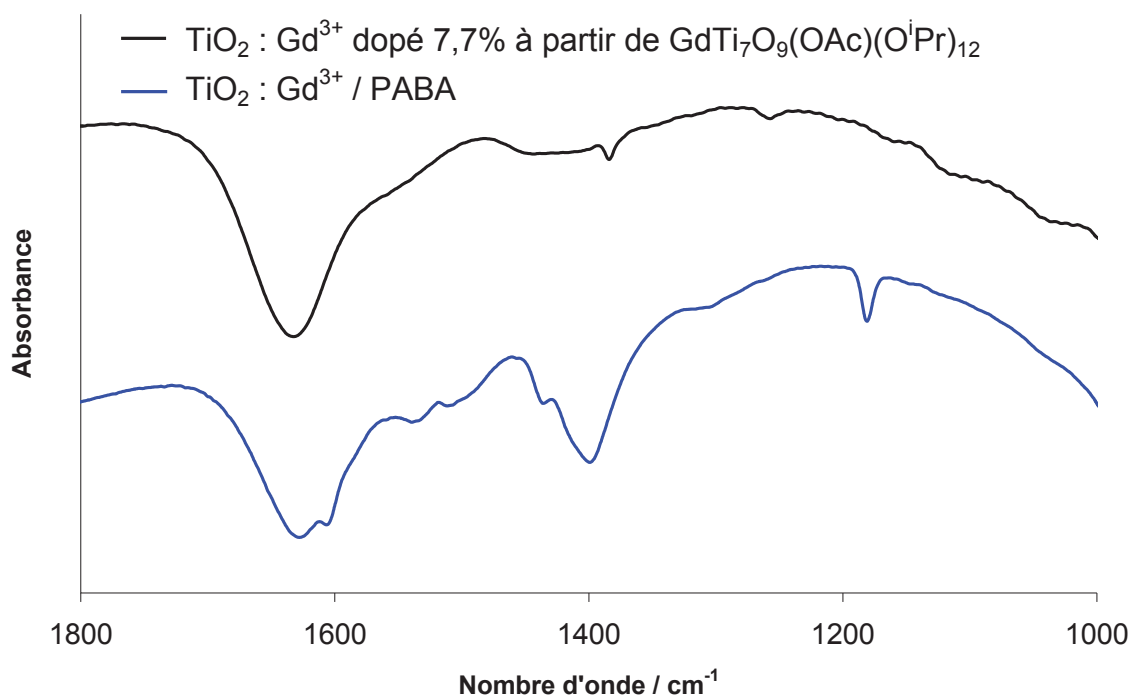


Figure 23 : Spectres FT-IR de  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  et de  $\text{TGd8\_OAc}$

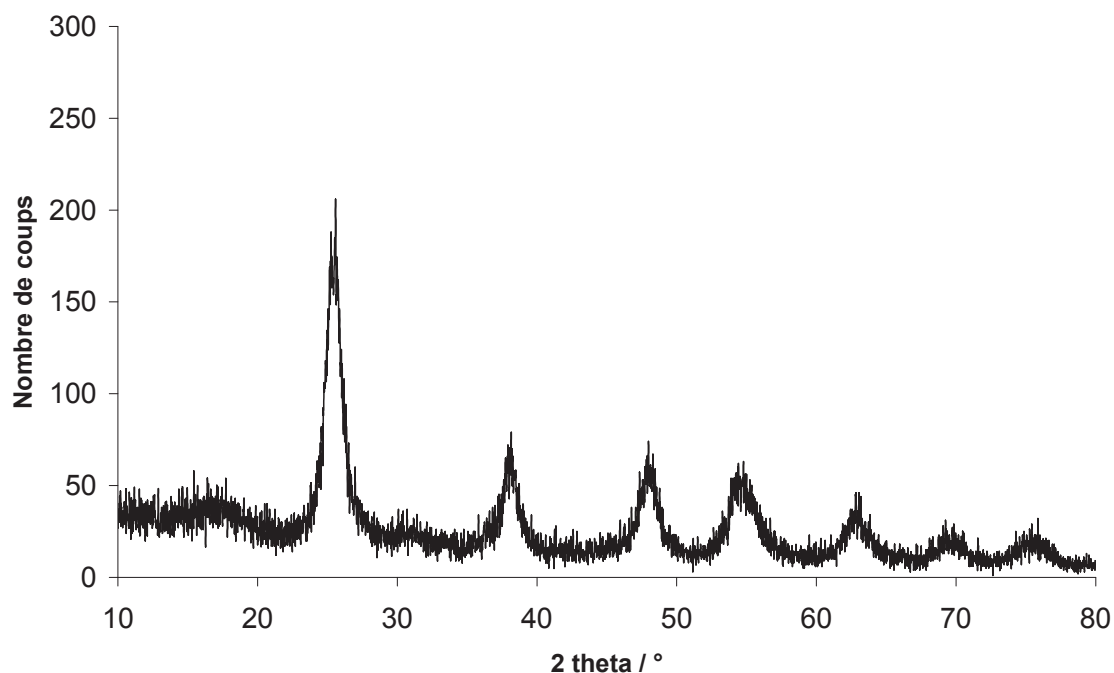
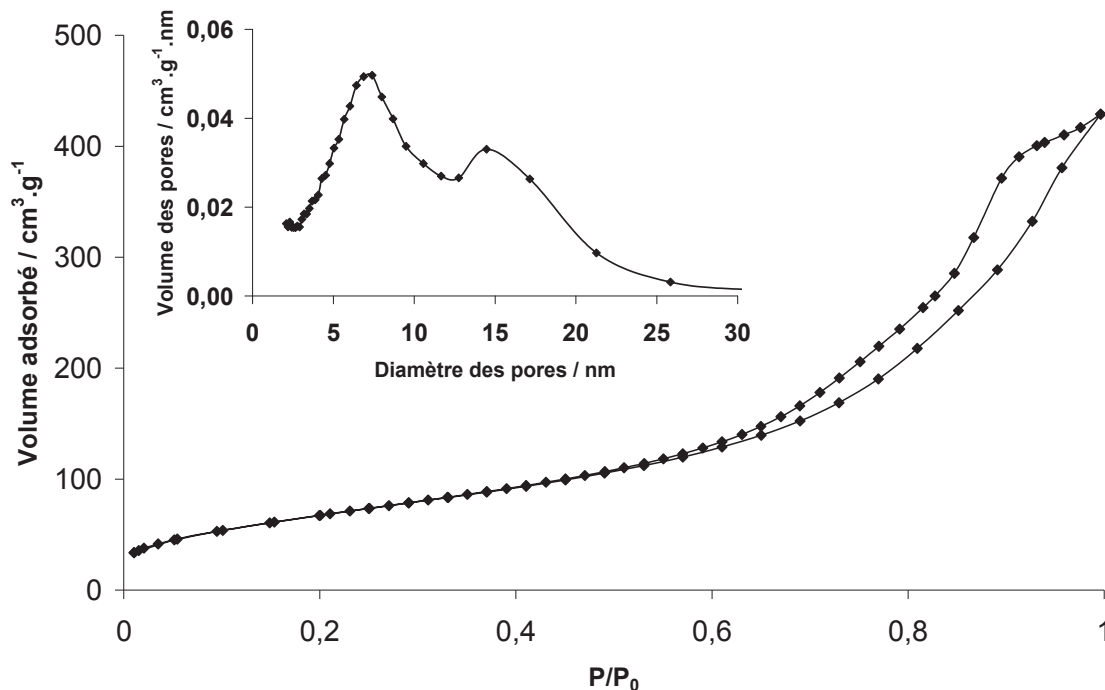


Figure 24 : Diffractogramme de RX de l'échantillon  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$

L'analyse par diffraction des rayons X montre que ce matériau  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  est cristallisé sous la phase anatase (Figure 24) avec des tailles de cristallite d'environ 7 nm (équation Debye – Scherrer). Le matériau le plus proche décrit dans la littérature a été obtenu par Li et coll.<sup>17</sup> et consiste en du  $\text{TiO}_2$  hybride dont la partie organique est utilisée pour former un adduit avec un complexe d'euprimum. Alors que notre  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  est

crystallisé, leur matériau reste amorphe et la taille de particule qu'ils ont déterminée grâce à des clichés de MEB est de 50 nm de diamètre. En se basant uniquement sur notre diffractogramme (Figure 24), il est difficile de confirmer l'absence ou la présence de traces de phase brookite.



**Figure 25 : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote de  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$**

L'isotherme d'adsorption – désorption d'azote a été effectuée sur l'échantillon désorbé sous vide à 100°C pendant 8h, afin de ne pas éliminer la partie organique du matériau. La forme de l'isotherme est de type IV avec une hystérèse de type H2, caractéristique d'un matériau mésoporeux (Figure 25). La distribution de taille des pores montre qu'il y a deux populations, l'une centrée à 7 nm et l'autre à 15 nm. La surface BET de ce  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  est de 255 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Toutes ces caractéristiques sont identiques à celles du  $\text{TiO}_2 / \text{PABA}$  de référence.

Une des propriétés importantes des matériaux  $\text{TiO}_2 / \text{PABA}$  est le déplacement de la bande d'absorption UV par rapport au  $\text{TiO}_2$  simple. On retrouve cette particularité pour notre matériau  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Gd}^{3+}$  fonctionnalisé PABA : alors que le  $\text{TiO}_2$  simple n'absorbe le rayonnement UV que jusqu'à 400 nm, l'absorbance de  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  reste significative jusqu'à des longueurs d'onde bien plus élevées (Figure 26). Par exemple, pour une absorbance de 0,2 la longueur d'onde correspondante pour  $\text{TiO}_2$  est de 350 nm et celle du matériau  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  est de 520 nm.

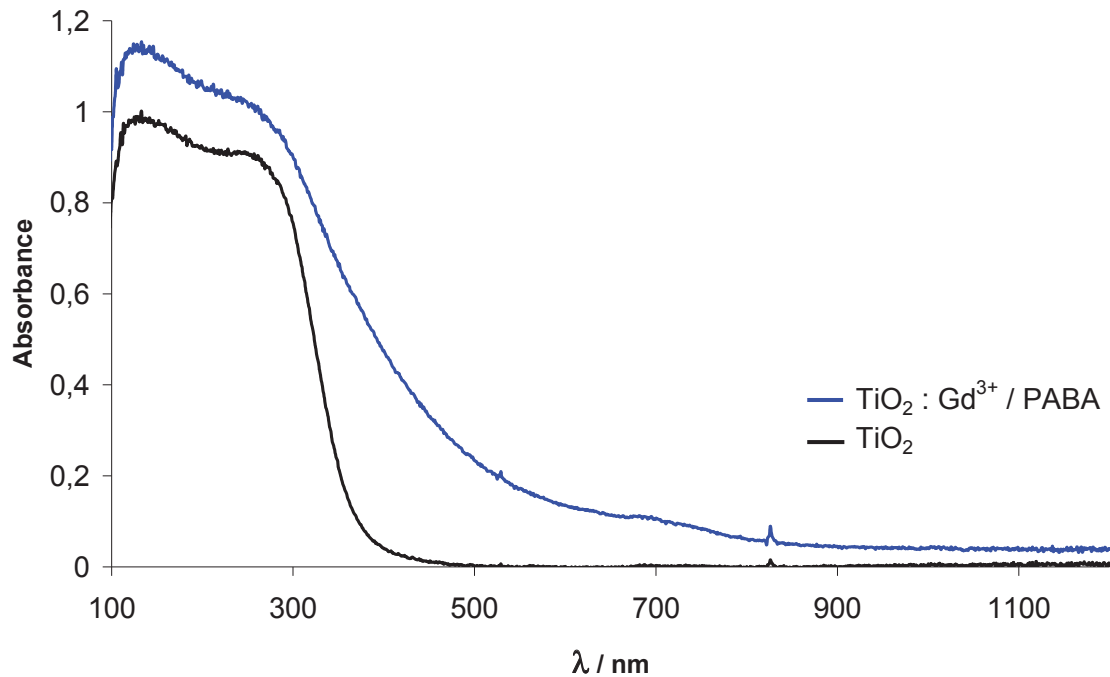


Figure 26 : Spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$

## C - Etude des propriétés de magnétisme et de luminescence des nanoparticules $\text{TiO}_2$ dopées $\text{Ln}^{3+}$ pour leur application en agent de contraste en imagerie médicale

### 1) Magnétisme

Les agents de contraste pour l'IRM doivent augmenter le contraste entre les différents tissus du corps humain. C'est en diminuant le temps de relaxation des protons des molécules d'eau que l'amélioration du contraste en IRM est possible, grâce à la différence de densité en eau entre les différents tissus. En effet, après une impulsion de champ magnétique, les protons subissent un phénomène de relaxation, ils reviennent à leur état initial. Il existe deux types de relaxation : la relaxation longitudinale, dite relaxation  $r_1$  ou relaxation « spin-réseau » et la relaxation transversale, dite  $r_2$  ou relaxation « spin-spin » qui dépendent toutes les deux de la mobilité des atomes d'hydrogène. La relaxation transversale, elle, dépend en plus des conditions physico-chimiques et pourra donc mieux renseigner sur les éventuelles différences de nature de tissus, et donc permettre d'observer les lésions.

L'ion  $\text{Gd}^{3+}$  étant l'élément possédant le plus d'électrons célibataires, un proton à son voisinage subira une relaxation plus rapide qu'un proton isolé. Pour un champ et une température donnés, les relaxations  $r_1$  et  $r_2$  sont définies par les pentes des droites des

vitesse de relaxation  $1/T_1$  et  $1/T_2$  en fonction de la concentration en gadolinium, où  $T_1$  et  $T_2$  sont les temps de retour à l'état d'équilibre après l'impulsion de champ magnétique.

Les propriétés magnétiques de nos matériaux dopés au gadolinium ont été déterminées par RMN du proton à 400 MHz et 20°C. Des suspensions aqueuses de nos échantillons stabilisées par 0,2% massique de gomme xanthane ont été analysées suivant deux méthodes :

La méthode inversion – récupération est appliquée pour mesurer les temps  $T_1$  (impulsion à 180° qui inverse l'aimantation longitudinale, puis mesure du temps nécessaire au retour à l'équilibre ( $T_1$ ) dans le plan transversal par une impulsion à 90°).

La méthode de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) est utilisée pour mesurer les temps  $T_2$  (impulsion à 90° qui contraint l'aimantation dans le plan XY puis impulsion à 180° pour inverser l'aimantation. Ces deux impulsions focalisent l'aimantation en donnant un écho. La décroissance exponentielle de ces échos permet de mesurer  $T_2$ ).

Les valeurs des relaxations  $r_1$  et  $r_2$  résultant de ces mesures ont été obtenues grâce aux graphes présentés dans la partie expérimentale (Figure 36 à Figure 51).

Les propriétés magnétiques de nos matériaux dopés au gadolinium sont présentées dans le tableau suivant (avec celles de  $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , agent de contraste utilisé en IRM) :

échantillon	$r_1$ ( $\text{mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$r_2$ ( $\text{mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$r_2/r_1$
TGd1	2,2	47,0	21,2
TGd2	2,6	52,6	20,2
TGd3	2,8	39,3	14,0
3,5% (hybride)	8,5	82,0	9,7
TGd4	5,3	40,5	7,6
TGd5Eu5	3,5	43,9	12,5
TGd7	4,5	23,3	5,2
TGd8	7,7	28,0	3,5
$\text{Gd}^{3+}_{\text{aq}}$	20,6	59,5	2,9
$[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	6,2	11,8	1,9

**Tableau 3 : Relaxations longitudinale  $r_1$  et transversale  $r_2$  de chacun des échantillons**

On observe globalement une augmentation de la relaxation  $r_1$  avec des pourcentages de gadolinium croissants (Figure 27) alors que la relaxation  $r_2$  diminue (Figure 28). Les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  du matériau hybride  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  (représenté par un carré gris sur les graphes) sont beaucoup plus élevées par rapport à cette tendance. De façon générale, on constate une diminution du rapport  $r_2/r_1$ , quand les pourcentages en  $\text{Gd}^{3+}$  augmentent pour atteindre des valeurs proches de  $\text{Gd}^{3+}$  libre (Figure 29).

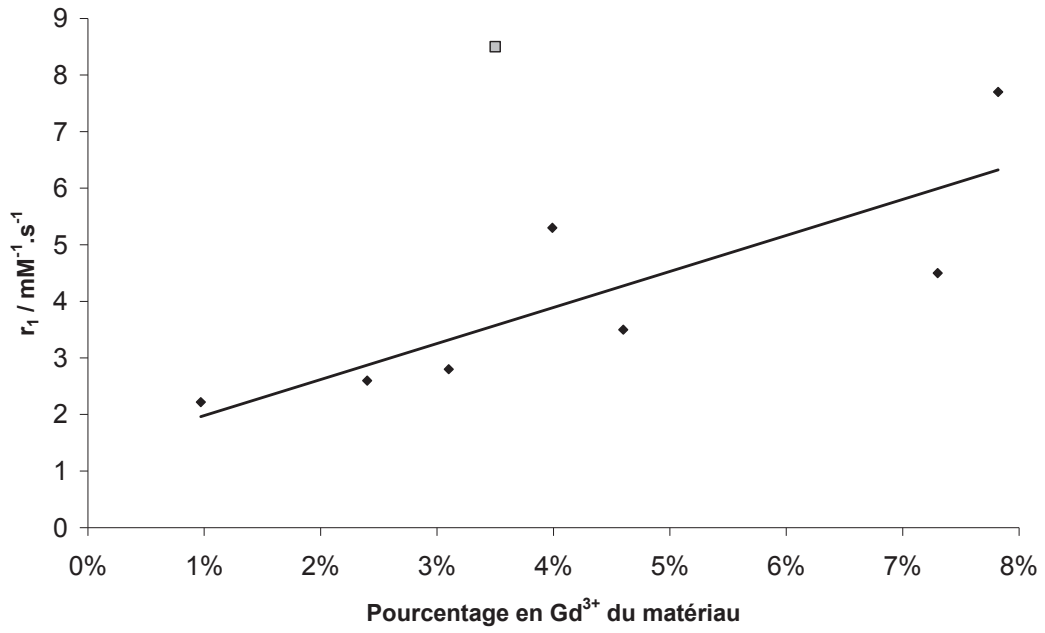


Figure 27 : Évolution de  $r_1$  en fonction du pourcentage en  $Gd^{3+}$  du matériau

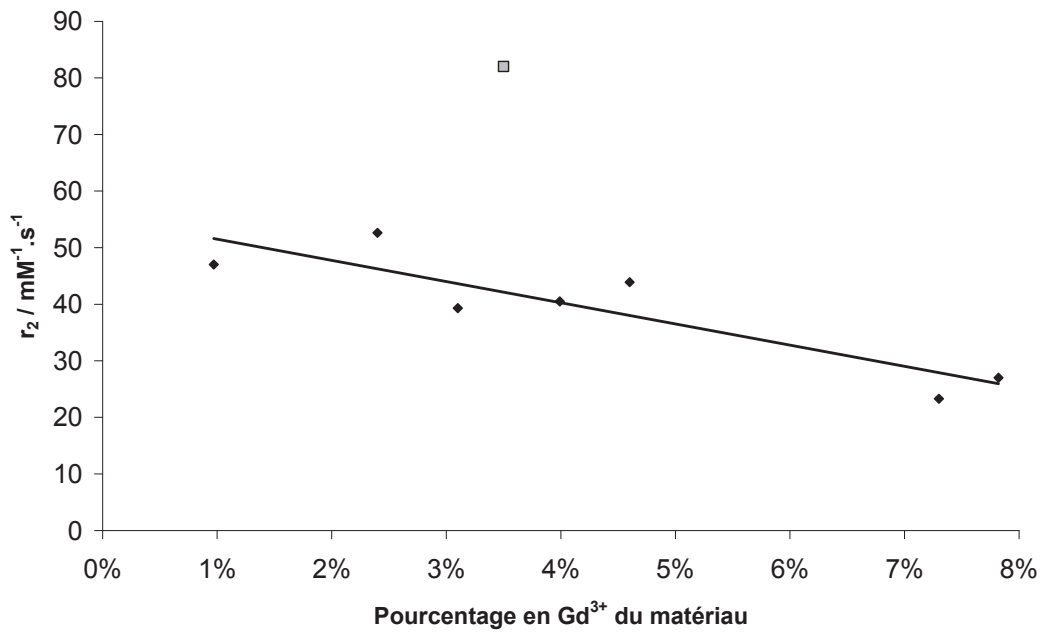


Figure 28 : Évolution de  $r_2$  en fonction du pourcentage en  $Gd^{3+}$  du matériau



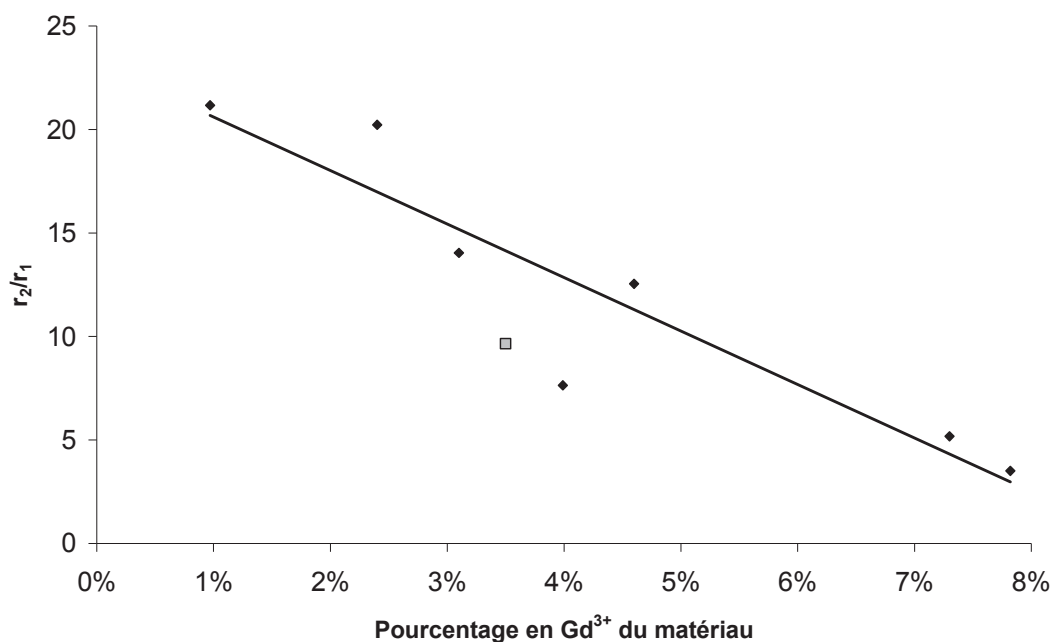


Figure 29 : Évolution du rapport  $r_2/r_1$  en fonction du pourcentage en  $Gd^{3+}$  du matériau

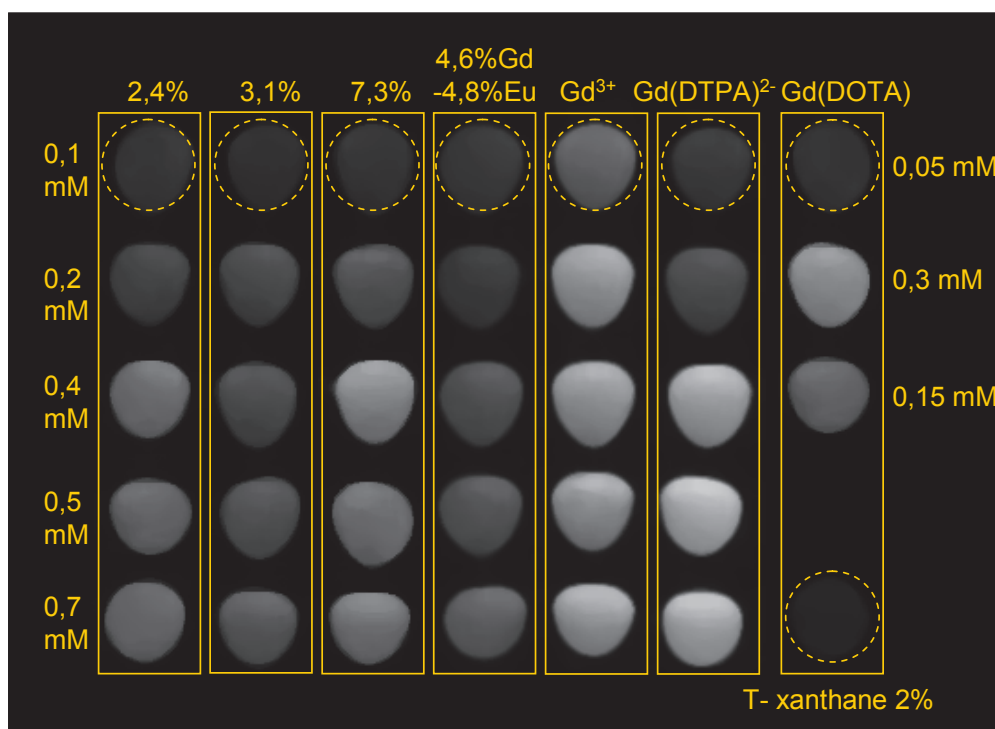


Figure 30 : Images « fantômes » par résonance magnétique pondérée en  $T_1$  des matériaux  $TiO_2 : Gd^{3+}$  mis en suspension dans une solution aqueuse de xanthane, ainsi que de solutions d'ion  $Gd^{3+}$  libre, de  $Gd^{3+}$  complexés par le DTPA et le DOTA à différentes concentrations avec le point de contrôle du xanthane seul dans l'eau

Les images « fantômes » obtenues par résonance magnétique pondérée en  $T_1$  sur les suspensions aqueuses de  $TiO_2 : Gd^{3+}$  stabilisées par du xanthane (Figure 30) ont été effectuées en collaboration avec Jean-Luc Bridot du LPCML (Laboratoire de Physico-Chimie

des Matériaux Luminescents, UCBL). Quatre matériaux ont été testés : TGd2, TGd3, TGd5Eu5 et TGd7. Afin de pouvoir comparer nos matériaux avec les produits utilisés actuellement en IRM, Gd(DTPA)<sup>2-</sup> et Gd(DOTA) ont également été analysés ainsi que l'ion Gd<sup>3+</sup> libre en solution aqueuse. Bien que nos matériaux ne présentent pas autant de contraste que les complexes commerciaux, on peut voir qu'à une concentration de 0,4mM, le TiO<sub>2</sub>: Gd<sup>3+</sup> dopé à 7,3% montre un contraste très proche de celui des complexes de Gd<sup>3+</sup> aux mêmes concentrations. D'après ces résultats, on peut relier un fort contraste en IRM avec une relaxation r<sub>1</sub> élevée et une relaxation r<sub>2</sub> faible. Il apparaît que le matériau avec le plus haut pourcentage de Gd<sup>3+</sup> pourrait être le plus performant comme agent de contraste pour l'IRM.

D'autre part, l'échantillon à 3,1% de Gd<sup>3+</sup> a été mis en suspension dans du sérum physiologique pendant 24h sous agitation à un pH de 7,4 et à 37,5°C. L'analyse élémentaire du filtrat n'a permis de déceler aucune trace de passage en solution d'ion gadolinium, ce qui est important pour les applications biologiques car Gd<sup>3+</sup><sub>aq</sub> est hautement toxique pour l'organisme.

Des tests d'utilisation de ces nanoparticules en IRM seront mis en place prochainement. Cette étude est assujettie à l'optimisation des conditions de mise en suspension de nos échantillons en milieu physiologique.

## 2) Propriétés de photoluminescence des matériaux dopés Eu<sup>3+</sup>

La photoluminescence (PL) des matériaux TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> calcinés à 400°C (TEu1, TEu5, TEu9) ainsi que celle du matériau mixte TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>: Gd<sup>3+</sup> (TGd5Eu5) ont été étudiée par spectroscopie Raman (Figure 31). On constate que l'intensité des bandes de photoluminescence augmente avec la teneur en Eu<sup>3+</sup> des matériaux. En reportant l'aire sous les pics en fonction du pourcentage en Eu<sup>3+</sup> (Figure 32), on peut voir que cette augmentation s'atténue vers les forts pourcentages de dopage. De plus, on constate que la présence de Gd<sup>3+</sup> exalte le signal de photoluminescence d'Eu<sup>3+</sup>. En effet, les échantillons TEu5 et TGd5Eu5 ont des pourcentages d'Eu<sup>3+</sup> très proche (4,9% et 4,8% respectivement) et la réponse en photoluminescence pour le matériau mixte est bien supérieure. Ceci a également été observé et expliqué par Mashiko et coll.<sup>23</sup> comme étant dû à un transfert d'énergie entre ces deux ions.

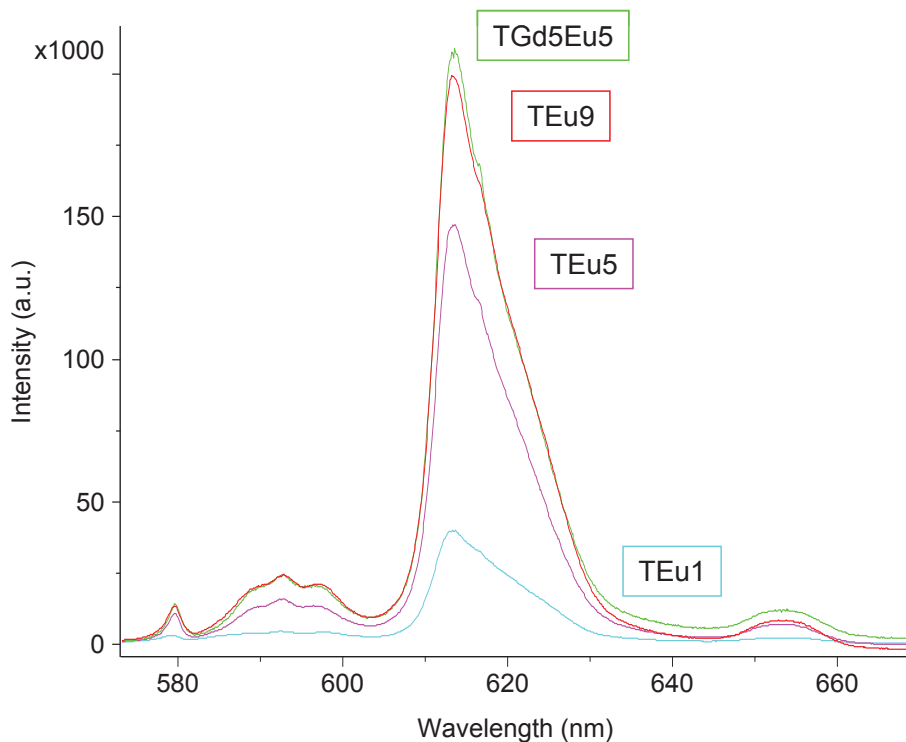


Figure 31 : Spectres de PL des échantillons TEu1, TEu5, TEu9 et TGd5Eu5

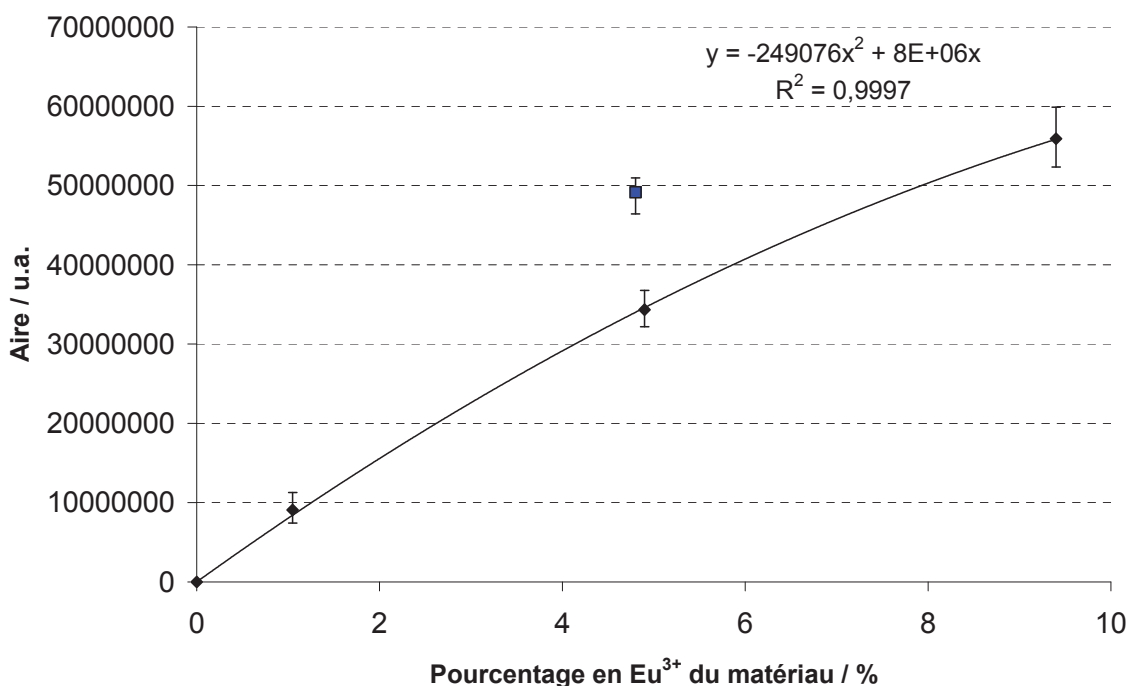


Figure 32 : Aire des bandes de PL en fonction du pourcentage en  $\text{Eu}^{3+}$  (normalisée par rapport au signal de l'anatase)

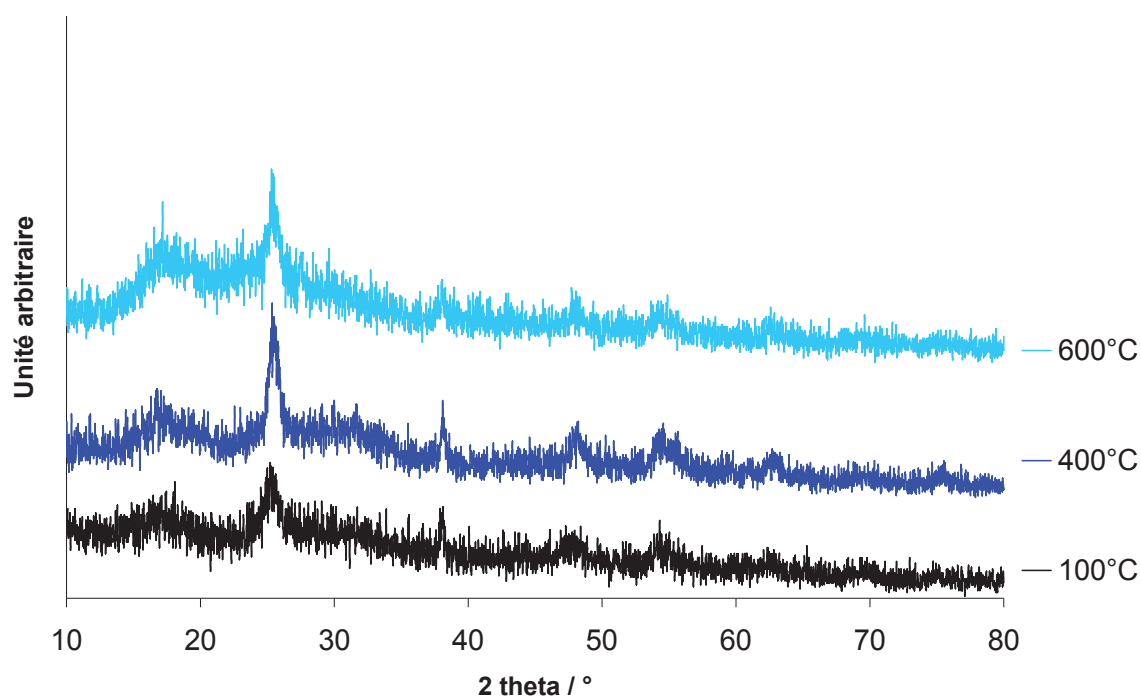
Les travaux publiés par Frindell et coll.<sup>4</sup> montrent également que l'intensité de photoluminescence augmente avec la teneur en  $\text{Eu}^{3+}$  de leurs matériaux  $\text{TiO}_2$  dopés : ils n'ont observé aucun « quenching » d'intensité de photoluminescence, même pour leur matériau contenant un pourcentage molaire d'euporium de 8% (soit 16% massique). Il est

important de noter que ces travaux<sup>4</sup> constituent le seul exemple dans la littérature où l'intensité de PL de matériaux dopés en  $\text{Eu}^{3+}$  ne diminue pas pour les plus forts pourcentages de dopage. Le but étant d'obtenir les matériaux ayant la plus forte intensité de PL, nous avons décidé de synthétiser par notre méthode un matériau  $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  dopé à 16% massique.

$x \cdot 10^{-3}$	Eu (%)	$\text{TiO}_2 : \text{Ln}^{3+}$	BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
26,3	16	<b>TEu16</b>	216

**Tableau 4 : Composition et surface spécifique de l'échantillon après calcination à 400°C**

Cet échantillon ne présente pas les mêmes caractéristiques que ceux décrits jusqu'à présent. En particulier, les résultats d'analyses par DRX montrent qu'il est mal cristallisé après synthèse, après calcination à 400°C et même après ATG à 600°C sous air (Figure 33).



**Figure 33 : Diffractogrammes de RX de l'échantillon TEu16**

Cette faible cristallisation après calcination à 400°C pourrait expliquer la relativement haute surface spécifique obtenue ( $216 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  contre  $189 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour TGd1). Néanmoins, l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote présente une allure similaire à celle des matériaux dopés présentés précédemment (Figure 34).

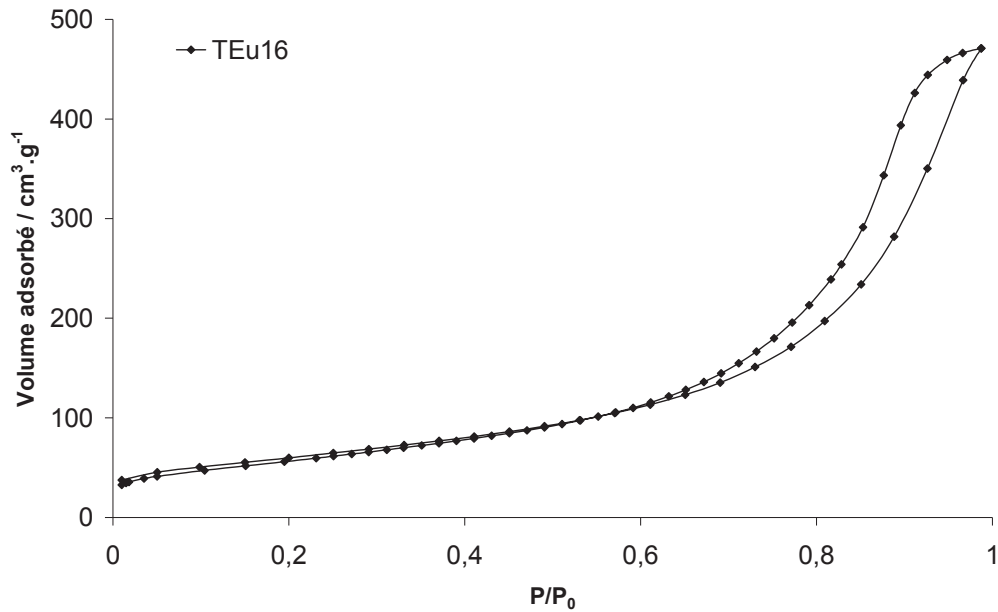


Figure 34 : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote de l'échantillon TEu16

Ce matériau a néanmoins fait l'objet d'une étude en photoluminescence. Les autres échantillons étant tous dans le même état de cristallisation, leurs spectres de photoluminescence sont normalisés sur le signal de l'anatase. Nous avons donc dû les normaliser sur le temps d'exposition au laser pour ajouter ce dernier matériau à la comparaison (Figure 35).

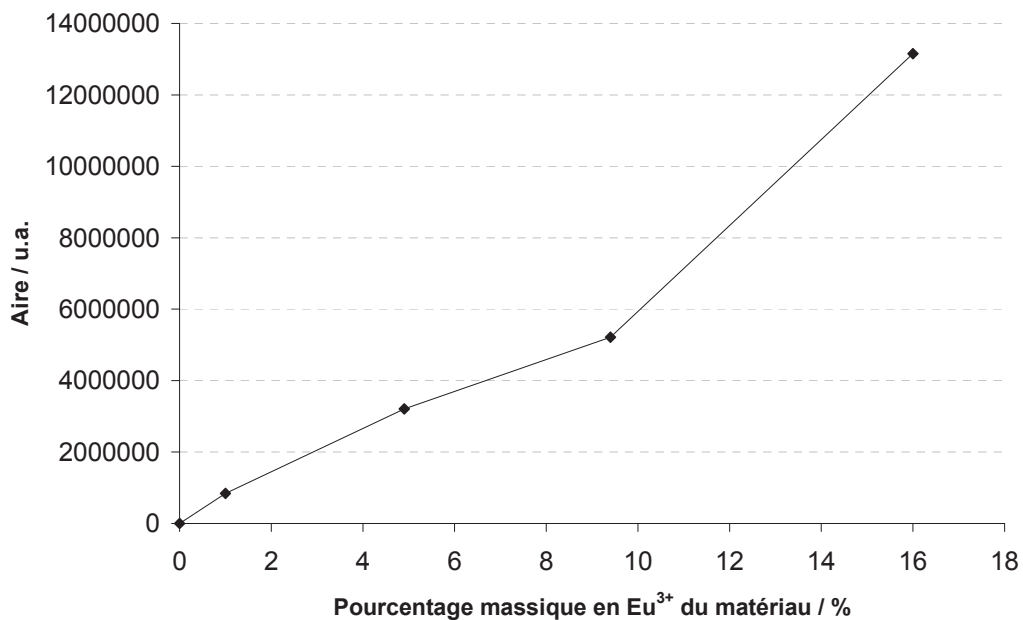


Figure 35 : Aire des bandes de PL en fonction du pourcentage en  $\text{Eu}^{3+}$  (normalisée par rapport au temps d'exposition au laser)

Bien que cette comparaison entre des matériaux cristallisés et un matériau quasiment amorphe soit discutable, il apparaît évident qu'aucun « quenching » de photoluminescence n'est observé dans notre étude ; le matériau le plus dopé (16% massique) présente même une intensité de photoluminescence supérieure à la tendance suggérée précédemment. Notre méthode de synthèse utilisant l'alcoxyde hétérométallique  $\text{Eu}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$  nous a donc permis d'obtenir des matériaux dont l'intensité de photoluminescence augmente avec la teneur en  $\text{Eu}^{3+}$ .

### III - Conclusions

Des alcoxydes hétérométalliques de formule  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{OiPr})_{14}$  (avec  $\text{Ln} = \text{Gd}$  ou  $\text{Eu}$ ) et  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  ont été synthétisés et caractérisés par infrarouge. Leur valorisation, par un procédé de type sol-gel mis au point au laboratoire, a conduit à l'obtention d'une série de matériaux nanostructurés de  $\text{TiO}_2$  dopés par ces deux lanthanides. L'incorporation de ces dopants grâce à l'utilisation d'alcoxydes comportant les liaisons  $\text{Ti-O-Ln}$  n'a pas modifié l'organisation cristalline des matériaux par rapport à  $\text{TiO}_2$  pur : pour des pourcentages de dopage allant jusqu'à 10%, et même pour un double dopage de 5%  $\text{Gd}^{3+}$  - 5%  $\text{Eu}^{3+}$ . Ces matériaux synthétisés à basse température sont cristallins, de phase majoritaire anatase (85 – 90%) et avec des tailles de cristallites inférieures à 10 nm. Un seul effet de la calcination à 400°C des matériaux a été décelé, il s'agit de la déhydroxylation de surface, mise en évidence par infrarouge. Cela démontre la stabilité des matériaux dès la fin du procédé de synthèse. L'observation de ces nanomatériaux par microscopie électronique nous a permis de visualiser ces nanosphères de  $\text{TiO}_2$  agrégées entre elles. La porosité intergranulaire induite est confirmée par la forme des hystérèses des isothermes d'adsorption – désorption d'azote et la surface spécifique des matériaux augmente avec le pourcentage de dopage. La présence de ces agents dopants provoque surtout un changement dans le comportement thermique des matériaux après calcination à haute température : alors que  $\text{TiO}_2$  pur se transforme en rutile après 900°C avec des cristallites de 50 nm environ, les matériaux dopés sont toujours cristallisés majoritairement sous la phase anatase avec des tailles de cristallite bien inférieures.

Les études des propriétés de photoluminescence des matériaux  $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  ont montré que même à des pourcentages de dopage élevés, l'intensité de la réponse continue d'augmenter avec la teneur en ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Notre méthode de synthèse utilisant un précurseur alcoxyde mixte contenant à la fois le titane et l'euporium a donc conduit à l'obtention de matériaux où l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  conserve ses propriétés optiques.

Les matériaux  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+}$  ont été étudiés pour leur propriétés magnétiques. Les mesures des vitesses de relaxation ainsi que les images « fantômes » de contraste nous ont montré que nos matériaux fortement dopés sont prometteurs et pourraient dans le futur faire l'objet de tests plus poussés en collaboration avec des spécialistes en biologie et en imagerie médicale.

De plus, nous avons également réussi à obtenir un matériau  $\text{TiO}_2 : \text{Gd}^{3+} / \text{PABA}$  en une seule étape, par co-hydrolyse d'un mélange de précurseurs contenant tous les éléments désirés dans le matériau final. Ce matériau a lui aussi montré des propriétés de relaxation intéressantes. La présence des fonctions amines à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$

dopées  $Gd^{3+}$  pourra permettre par la suite de greffer des molécules biologiques comme des protéines pour vectoriser l'élément actif en IRM, l'ion  $Gd^{3+}$ , directement vers les zones de l'organisme que l'on veut observer, sans risquer que l'ion soit libéré. En effet, cet ion est très toxique pour l'organisme et le fait de l'incorporer dans une matrice inorganique dense comme le  $TiO_2$  pourrait être plus efficace que la « simple » coordination par un ligand organique, plus fragile et plus sensible.

Après avoir synthétisé des nanoparticules contenant un ion métallique incorporé à l'intérieur même de la particule et fonctionnalisé en surface par des molécules organiques, nous allons tenter dans le prochain chapitre de partir de nanoparticules dont les molécules organiques greffées à la surface pourrait permettre de fixer puis réduire d'autres ions métalliques et ainsi former des particules d'or et d'argent directement à la surface des supports hybrides.



## IV - Partie expérimentale

### A - Synthèse des précurseurs alcoxydes mixtes

#### 1) Synthèse de $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ avec Ln = Gd (1) et Eu (2)

(1) : 3,64 g (23,1 mmol) de Gd chips, 50 mL de toluène, 30 mL d'isopropanol puis environ 10 mg de sels de mercure ( $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{OAc})_2$ ) sont mélangés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux à 110°C pendant 46h. La suspension verdâtre obtenue est décantée pendant 5 jours puis filtrée pour donner une solution transparente et un précipité vert. Le solvant est évaporé du filtrat et un solide blanc de masse 4,41 g est obtenu (rendement de 61%).

**FT-IR (Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1335 ep, 1165 F, 1130 F ( $\nu$  C-O), 1003 F, 969 F, 827 m, 722 m, 527 F, 491 m, 446 m ( $\nu$  Gd-O).

(2) : 2,26 g (14,9 mmol) de Eu chips, 30 mL de toluène, 20 mL d'isopropanol puis une pointe de spatule de sels de mercure ( $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{OAc})_2$ ) sont mélangés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux à 110°C pendant 46h. La suspension orange obtenue est décantée pendant 4 jours puis filtrée pour donner une solution orange et un précipité foncé. Le solvant est évaporé du filtrat et un solide jaune de masse 2,44 g est obtenu (rendement de 53%).

**FT-IR (Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1327 ep, 1164 F, 1126 F ( $\nu$  C-O), 999 F, 969 F, 825 m, 718 m, 523 F, 478 m, 439 m ( $\nu$  Eu-O).

Les précipités constitués de colloïdes métalliques de gadolinium et d'euprium sont détruits précautionneusement sous sorbonne par ajout d'acide chlorhydrique concentré provoquant un important dégagement gazeux de dihydrogène.

#### 2) Synthèse de $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{14}$ avec Ln = Gd (3) et Eu (4)

(3) : 0,262 g ( $1,67 \cdot 10^{-4}$  mol) de  $\text{Gd}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  sont dissous dans 16 mL de toluène puis 5,3 mL d'une solution de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ( $2,08 \cdot 10^{-4}$  mol) dans le toluène (concentration :  $3,9 \cdot 10^{-2}$  mol/L) sont ajoutés. Ce mélange est agité pendant 20h puis concentré sous vide. Il est ensuite placé à -20°C pendant 20 h. Des cristaux incolores sont séparés, séchés puis analysés par infrarouge.

**FT-IR (Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1336 ep, 1164 F, 1130 F ( $\nu$  C-O), 1003 F, 969 F, 937 F, 821 F, 763 f, 723 F, 615 F, 559 m, 527 m, 487 m, 444 m ( $\nu$  M-O).

**Analyse élémentaire** (en pourcentage massique, effectuée après hydrolyse) : Ti : 4,15% et Gd : 58,42%.

**(4)** : 10 mL d'une solution de  $\text{Eu}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  ( $2,45 \cdot 10^{-4}$  mol) dans le toluène (concentration :  $2,45 \cdot 10^{-2}$  mol/L) sont ajoutés à 1 mL d'une solution de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ( $3,06 \cdot 10^{-4}$  mol) dans le toluène (concentration : 0,323 mol/L). Ce mélange est agité pendant 20h. Le produit est ensuite concentré sous vide puis séché et analysé par infrarouge.

**FT-IR (Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1333 ep, 1164 F, 1130 F ( $\nu$  C-O), 998 F, 969 F, 911 m, 829 F, 771 f, 727 F, 616 f, 591 m, 524 m, 486 f, 464 f, 444 m ( $\nu$  M-O).

### 3) Synthèse de $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ (5)

**Déshydratation de  $\text{Gd}(\text{OAc})_3$**  : 5,05 g de  $\text{Gd}(\text{OAc})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  sont mélangés à 50 g d'anhydride acétique. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux à  $160^\circ\text{C}$  pendant 20 h puis filtré. Le solide blanc récupéré est séché ( $m = 4,72$  g).

**FT-IR (Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1594 ep, 1535 F, 1335 F, 1053 F, 1017 F, 953 F, 940 F, 722 m, 673 F, 650 F, 612 F, 504 F, 471 m ( $\nu$  Gd-O).

**FT-IR (fluorolub) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1594 ep, 1542 F ( $\nu_{\text{as}}$  COO), 1443 F, 1399 ep ( $\nu_{\text{s}}$  COO), 1378 F, 1335 m, 1272 ep, 738 m, 672 F, 608 F ( $\nu$  Gd-O).

**Synthèse de  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$**  : 2,05 g (6,07 mmol) de  $\text{Gd}(\text{OAc})_3$  déshydraté sont mélangés à 23 mL de toluène et 2 mL (6,72 mmol) de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Le milieu réactionnel est chauffé à reflux à  $T = 120^\circ\text{C}$  pendant 43 h.

Une solution jaune et un précipité blanc sont obtenus après filtration par canule. Le précipité est séché, il s'agit de l'excès de  $\text{Gd}(\text{OAc})_3$ . La quantité récupérée (1,61 g) indique que la réaction a bien eu lieu. Le solvant dans la solution jaune est évaporé en tirant sous vide, un solide pâteux jaune est obtenu, il s'agit de  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  qui est analysé par infrarouge et conservé en solution dans le toluène ( $C = 8 \cdot 10^{-2}$  mol/L).

**FT-IR (Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1332 f, 1162 ep, 1129 F ( $\nu$  C-O), 1008 F, 953 m, 852 m, 689 m, 620 F, 471 f ( $\nu$  M-O,  $\nu$  M-OAc).

**FT-IR (fluorolub) [ $\text{cm}^{-1}$ ]** : 1575 F ( $\nu_{\text{as}}$  COO), 1451 F ( $\nu_{\text{s}}$  COO), 1378 m, 1364 m, 1332 m, 852 m, 733 f, 682 f, 620 m, 523 f, 472 f ( $\nu$  M-O).

## B - Elaboration des nanoparticules TiO<sub>2</sub> dopées Ln<sup>3+</sup> par le procédé sol-gel

### 1) Synthèse de TiO<sub>2</sub>

1,7 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (8,67 mmol) sont ajoutés à 6 mL de toluène sous agitation.

1,6 g de N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>Br (5.10<sup>-3</sup> mol) sont dissous avec 100 mL d'eau distillée puis le tout est chauffé à reflux. Une fois le reflux stable, la solution de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> est ajoutée : un précipité blanc apparaît. Le reflux est maintenu pendant 3 h puis le milieu réactionnel est refroidi. Ensuite il est centrifugé, le surnageant est éliminé et de l'eau distillée est ajoutée afin de laver le précipité. La suspension obtenue est alors agitée magnétiquement pendant quelques minutes puis centrifugée.

Le surnageant est éliminé, de l'éthanol est alors ajouté (2<sup>e</sup> lavage du précipité), la solution est agitée magnétiquement pendant quelques minutes, le barreau aimanté est ôté puis la solution est centrifugée. Le surnageant est éliminé, puis le solide blanc est placé au four à 70°C pendant une vingtaine d'heures. La poudre blanche obtenue de masse 0,426 g est analysée (IR et DRX).

Une ATG est ensuite effectuée sur quelques mg du produit obtenu, cette fraction de produit est analysée par DRX.

Une fraction du produit est calcinée à 400°C sous air pendant 4 h puis analysée par DRX et BET.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3396 F (ν O-H), 1629 F (δ O-H), 1384 f, 1253 f, 582 F (ν M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-4,3	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-3,5	résidu organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 11
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	9 - 10
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> rutile	47 - 55

Surface spécifique : 140 m<sup>2</sup>/g

## 2) Mode opératoire type pour l'obtention de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopées :

La quantité souhaitée du produit contenant le lanthanide est dissoute dans du toluène, puis la quantité souhaitée de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation pendant une vingtaine d'heure (Ce temps sous agitation est nécessaire dans les cas où Ln<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub> est utilisé pour que le composé hétérométallique correspondant Ln<sub>4</sub>TiO(O<sup>i</sup>Pr)<sub>14</sub> se forme).

1,6 g de N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>Br (5.10<sup>-3</sup> mol) sont dissous avec 100 mL d'eau distillée puis le tout est chauffé à reflux. Une fois le reflux stable, la solution (qui doit être limpide) contenant le Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> et l'alcoxyde de lanthanide est ajouté : un précipité blanc apparaît. Le reflux est maintenu pendant 3 h puis le milieu réactionnel est refroidi. Ensuite il est centrifugé, le surnageant est éliminé et de l'eau distillée est ajoutée afin de laver le précipité. La solution obtenue est alors agitée magnétiquement pendant quelques minutes puis centrifugée.

Le surnageant est éliminé, de l'éthanol est alors ajouté (2<sup>e</sup> lavage du précipité), la solution est agitée magnétiquement pendant quelques minutes, le barreau aimanté est ôté puis la solution est centrifugée. Le surnageant est éliminé, puis le solide blanc est placé au four à 70°C pendant une vingtaine d'heures. La poudre blanche obtenue est pesée puis analysée (IR et DRX).

Une ATG est ensuite effectuée sur quelques mg du produit obtenu, cette fraction de produit est analysée (IR et DRX).

L'ATG montre dans tous les cas que la perte de masse lors de la montée en température est terminée à 400°C, une plus grande quantité de produit hydrolysé est donc calcinée sous air à 400°C pendant 4h puis analysée par IR, DRX, BET et analyse élémentaire. Les résultats des mesures des relaxations r<sub>1</sub> et r<sub>2</sub> dans le cas des produits contenant du gadolinium sont donnés de la Figure 36 à la Figure 51. Pour déterminer la pente des droites, certains points expérimentaux n'ont pas été pris en compte parce qu'ils sont incohérents, ils sont représentés par des carrés, les points pris en compte sont représentés par des losanges.

## 3) Synthèse de TiO<sub>2</sub> dopé à partir de Gd<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>

a) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 1,27.10<sup>-4</sup> mol de Gd<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>
- 3,3 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (1,1.10<sup>-2</sup> mol)
- 15 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 1,116 g est obtenu.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3386 F (ν O-H), 1635 F (δ O-H), 1380 f, 550 F (ν M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-4,5	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-4,0	résidu organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase	7 – 8
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	8 – 10
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	14 – 17

Surface spécifique : 187 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 7,8% de Gd

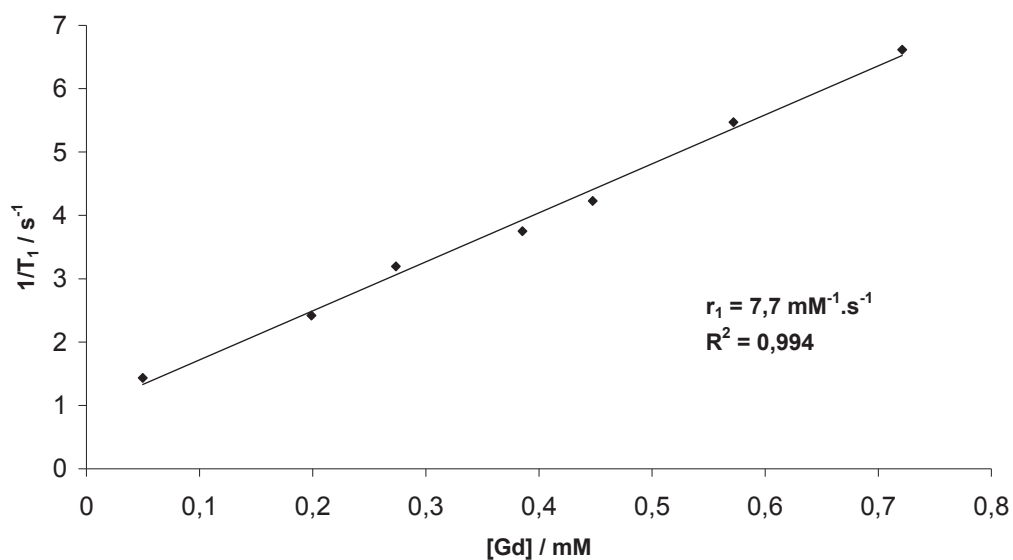
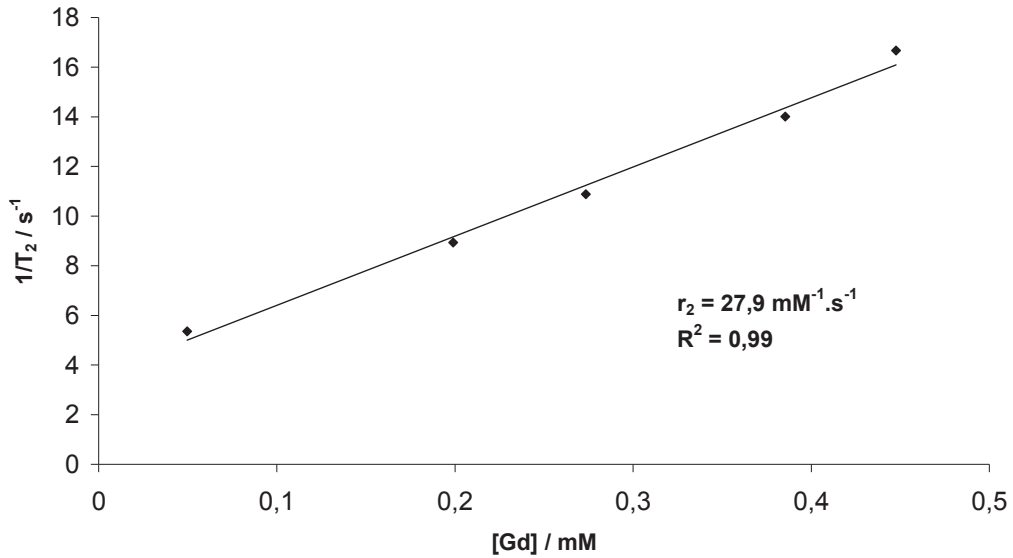


Figure 36 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 7,8% de Gd<sup>3+</sup>



**Figure 37 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 7,8% de  $Gd^{3+}$**

b) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 0,106 g de  $Gd_5O(OiPr)_{13}$  ( $6,73 \cdot 10^{-5}$  mol)
- 2 mL de  $Ti(OiPr)_4$  (6,87 mmol)
- 12 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 0,631 g est obtenu.

FT-IR ( $cm^{-1}$ ) : 3404 F ( $\nu$  O-H), 1635 F ( $\delta$  O-H), 1384 f, 582 F ( $\nu$  M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-5,6	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-3,9	résidu organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	8 – 11
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	8 – 11
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	14 – 15

Surface spécifique : 186 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 7,3% de Gd

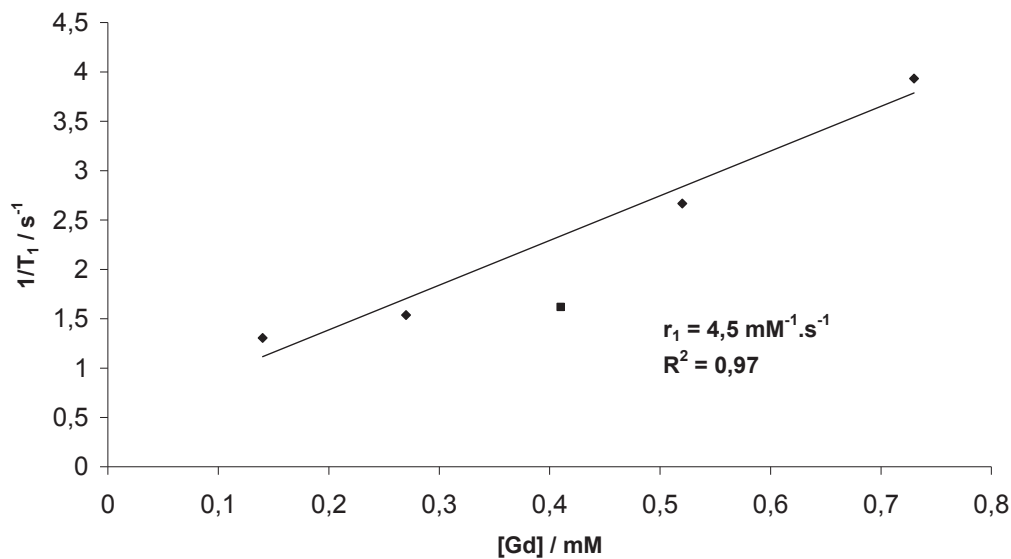


Figure 38 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 7,3% de  $Gd^{3+}$

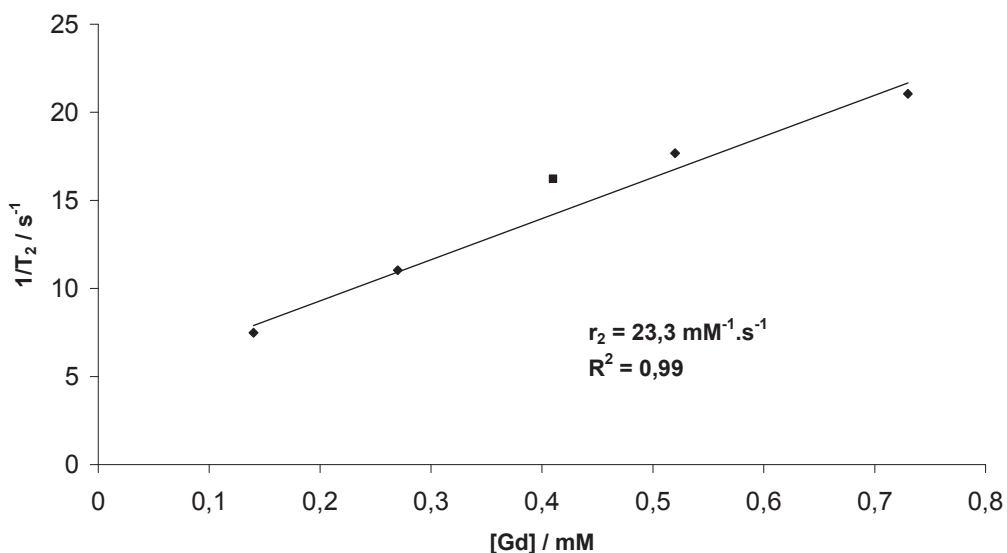


Figure 39 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 7,3% de  $Gd^{3+}$

c) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- $6,36 \cdot 10^{-5}$  mol de  $Gd_5O(OiPr)_{13}$
- 3,5 mL de  $Ti(O^iPr)_4$  ( $1,18 \cdot 10^{-2}$  mol)
- 15 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 1,14 g est obtenu.

FT-IR ( $cm^{-1}$ ) : 3402 F ( $\nu$  O-H), 1632 F ( $\delta$  O-H), 1381 f, 565 F ( $\nu$  M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-6,3	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-2,9	résidu organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 9
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	8 - 10
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	17 - 20

Surface spécifique : 175 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 4,0% de Gd

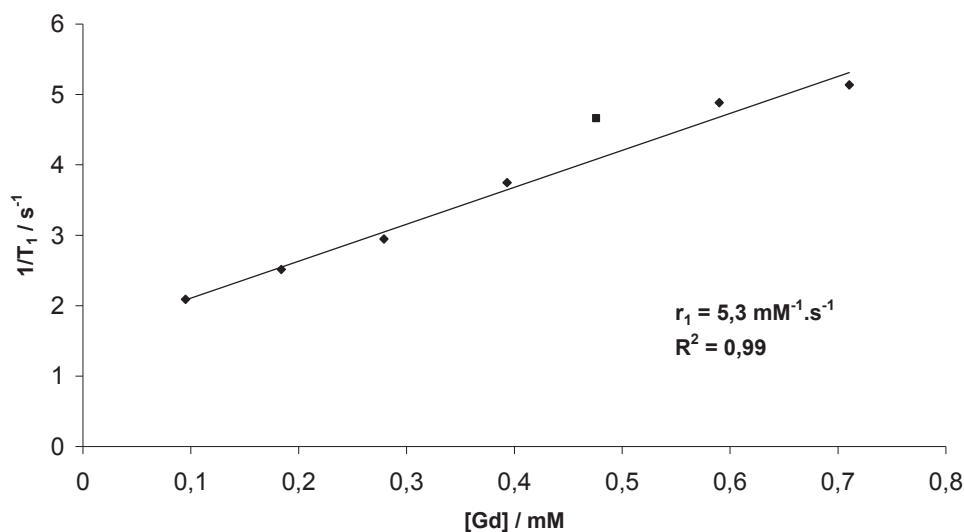


Figure 40 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 4,0% de Gd<sup>3+</sup>

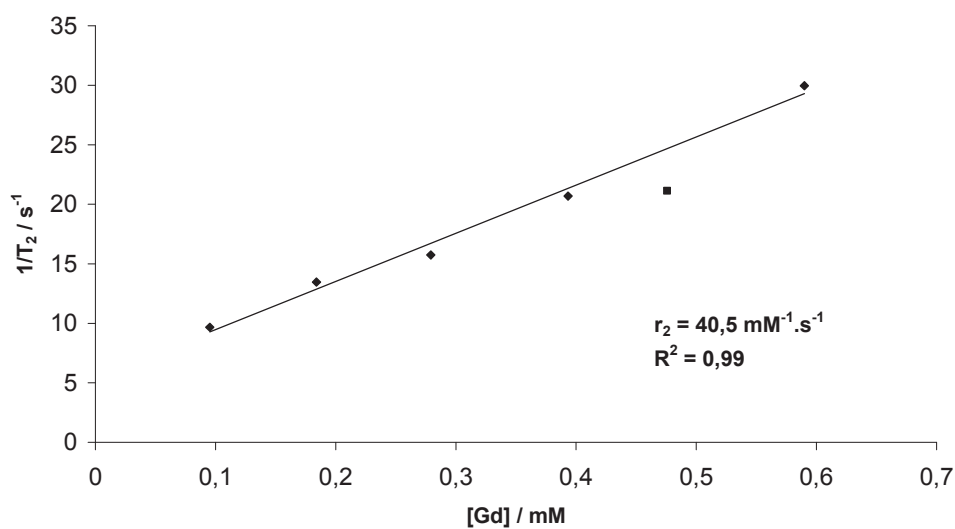


Figure 41 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 4,0% de Gd<sup>3+</sup>



d) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 0,076 g de  $Gd_5O(OiPr)_{13}$  ( $4,5 \cdot 10^{-5}$  mol)
- 3 mL de  $Ti(O^iPr)_4$  ( $1,1 \cdot 10^{-2}$  mol)
- 5 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 0,987 g est obtenu.

FT-IR ( $cm^{-1}$ ) : 3408 F ( $\nu$  O-H), 1633 F ( $\delta$  O-H), 1380 f, 549 F ( $\nu$  M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-6,8	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-2,7	résidu organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	6 - 9
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 8
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	15 - 18

Surface spécifique : 168 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 3,1% de Gd

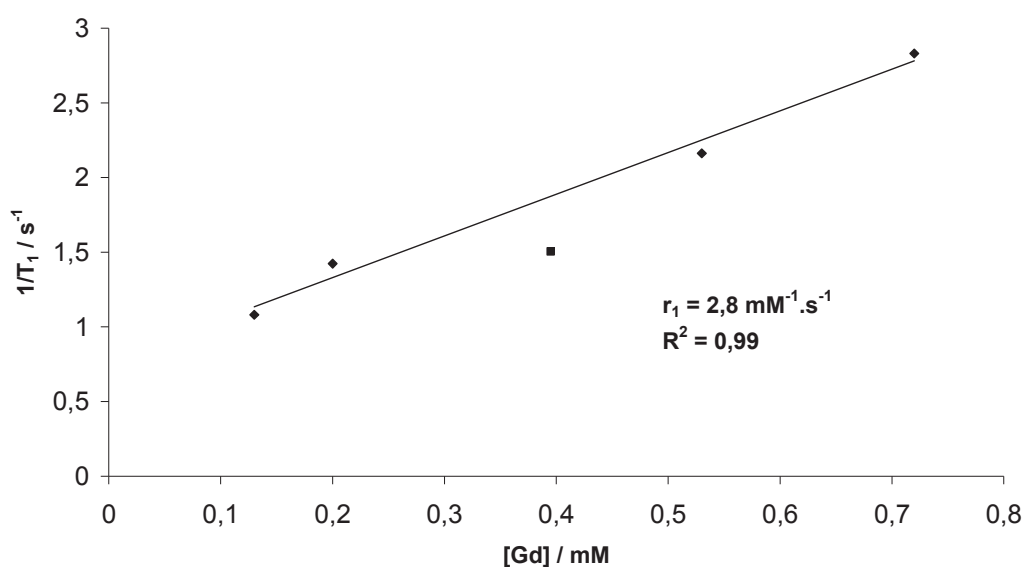
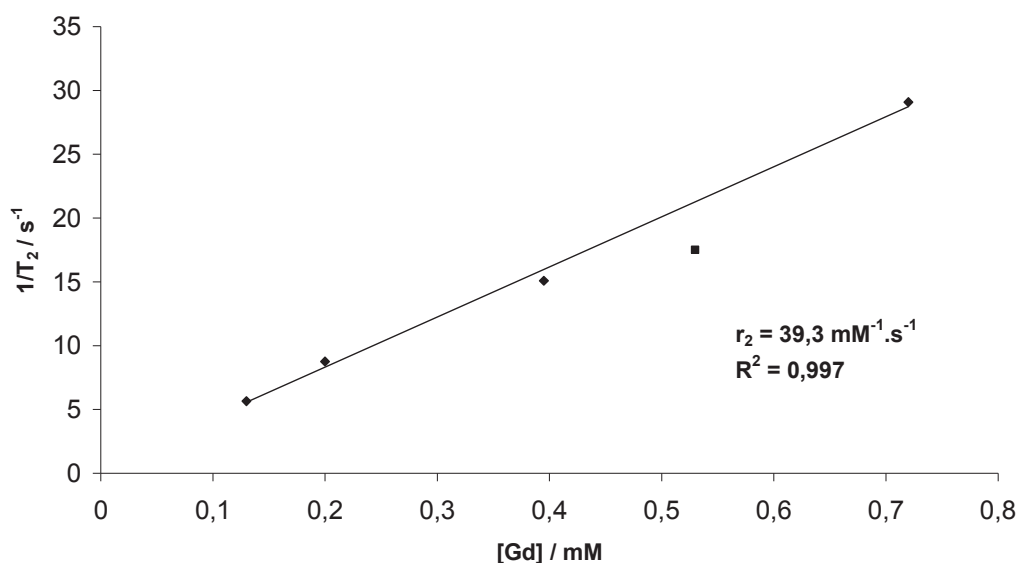


Figure 42 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 3,1% de  $Gd^{3+}$



**Figure 43 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 3,1% de  $Gd^{3+}$**

e) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 24 mg de  $Gd_5O(OiPr)_{13}$  ( $15 \cdot 10^{-6}$  mol)
- 1,5 mL de  $Ti(O^iPr)_4$  (5,31 mmol)
- 9 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 0,444 g est obtenu.

FT-IR ( $cm^{-1}$ ) : 3395 F ( $\nu$  O-H), 1630 F ( $\delta$  O-H), 1381 f, 582 F ( $\nu$  M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-3,9	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-3,9	résidu organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	6 - 8
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 10
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> rutile (minoritaire)	20

Surface spécifique : 184 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 2,4% de Gd

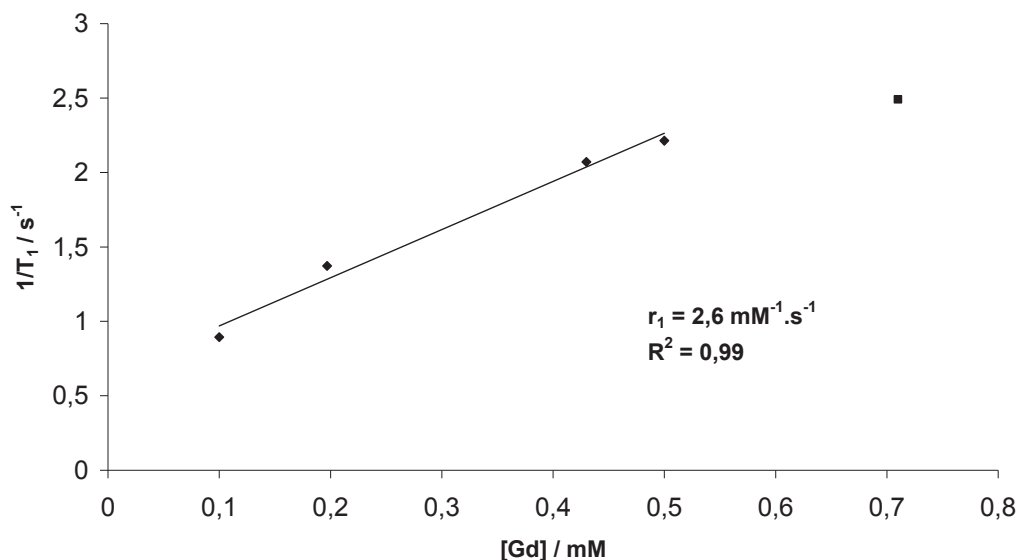


Figure 44 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 2,4% de  $Gd^{3+}$

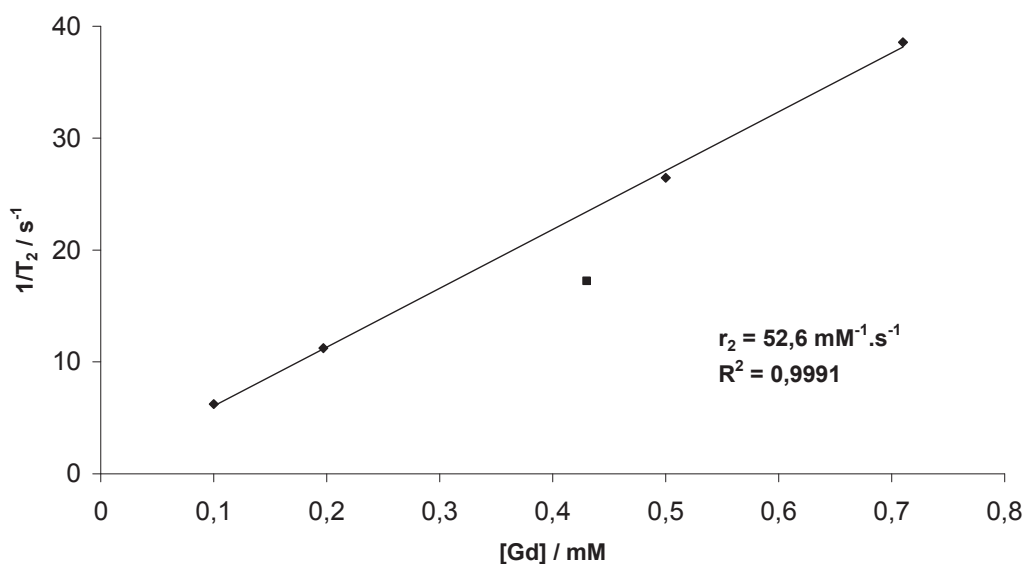


Figure 45 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 2,4% de  $Gd^{3+}$

f) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- $1,27 \cdot 10^{-5}$  mol de  $Gd_5O(OiPr)_{13}$
- 3,7 mL de  $Ti(O^iPr)_4$  ( $1,24 \cdot 10^{-2}$  mol)
- 10 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 1,129 g est obtenu.

FT-IR ( $cm^{-1}$ ) : 3405 F ( $\nu$  O-H), 1632 F ( $\delta$  O-H), 1380 f, 564 F ( $\nu$  M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-4,1	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-3,6	résidu organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	6 - 8
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 9
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	21

Surface spécifique : 189 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 1,0% de Gd

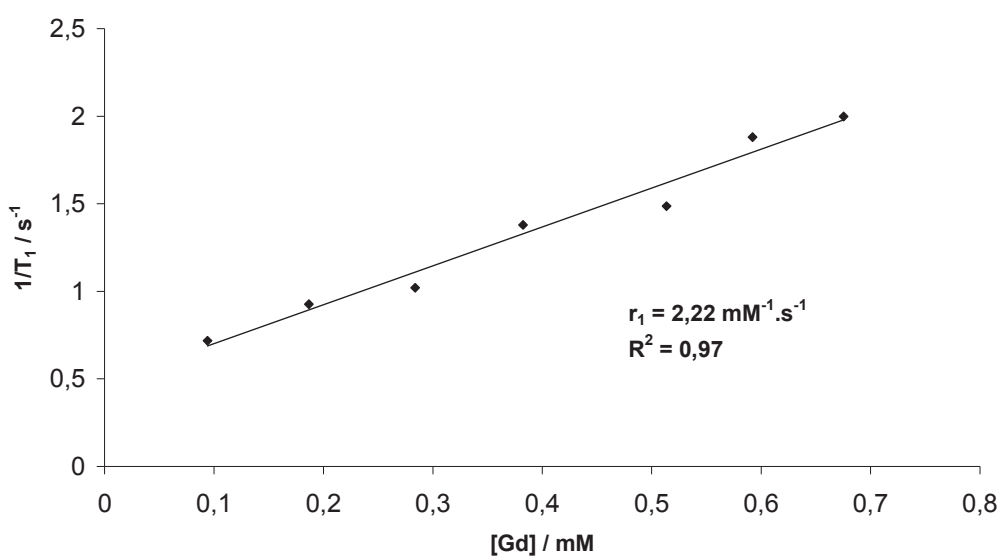


Figure 46 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 1,0% de Gd<sup>3+</sup>

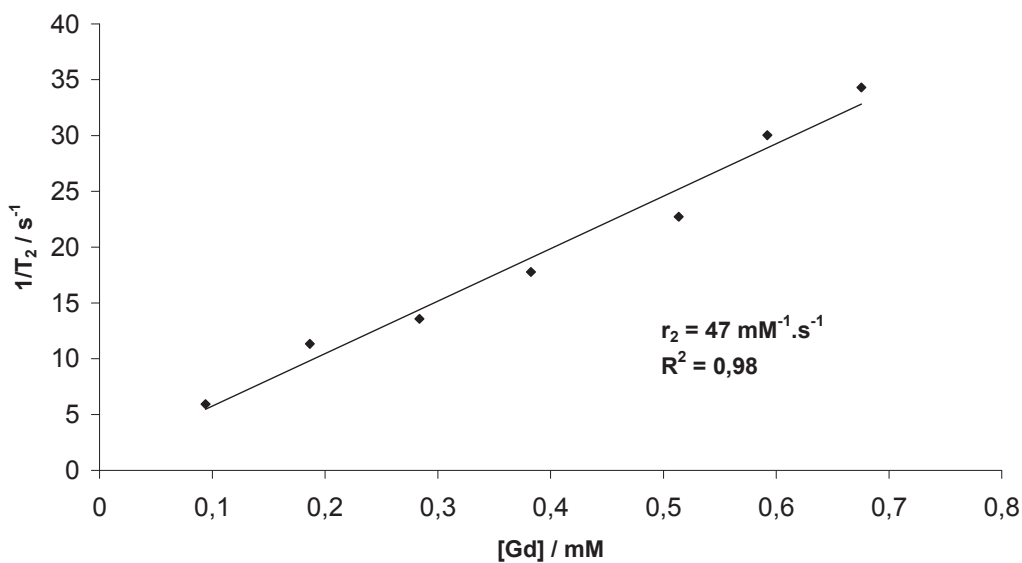


Figure 47 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 1,0% de Gd<sup>3+</sup>

#### 4) Synthèse de TiO<sub>2</sub> dopé à partir de Eu<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>

a) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 2,6.10<sup>-4</sup> mol de Eu<sub>5</sub>O(OiPr)<sub>13</sub>
- 3 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (1.10<sup>-2</sup> mol)
- 10 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 1,075 g est obtenu.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3410 F (ν O-H), 1635 F (δ O-H), 1383 f, 504 F (ν M-O).

ATG (air, 20-600°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-150	-6,4	H <sub>2</sub> O, solvant
150-400	-7,3	partie organique

DRX :

Phase cristalline :

Après hydrolyse TiO<sub>2</sub> anatase faiblement cristallisé

calciné à 400°C TiO<sub>2</sub> anatase faiblement cristallisé

calciné à 600°C TiO<sub>2</sub> anatase faiblement cristallisé

Surface spécifique : 216 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 16 % Eu

b) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 2.10<sup>-4</sup> mol de Eu<sub>5</sub>O(OiPr)<sub>13</sub>
- 5 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (1,6.10<sup>-2</sup> mol)
- 13 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 1,55 g est obtenu.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3409 F (ν O-H), 1633 F (δ O-H), 1380 f, 556 F (ν M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-150	-2,8	H <sub>2</sub> O, solvant
150-400	-6,7	partie organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 – 8
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 – 8

Surface spécifique : 185 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 9,4 % Eu

c) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 6,6.10<sup>-5</sup> mol de Eu<sub>5</sub>O(OiPr)<sub>13</sub>
- 3,5 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (1,17.10<sup>-2</sup> mol)
- 14 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 0,831 g est obtenu.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3396 F (ν O-H), 1633 F (δ O-H), 1380 f; 574 F (ν M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-150	-2,9	H <sub>2</sub> O, solvant
150-450	-5,9	partie organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 9
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (minoritaire)	7 - 10
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	14 - 15

Surface spécifique : 174 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 4,9% d'Eu

d) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 1,9.10<sup>-5</sup> mol de Eu<sub>5</sub>O(OiPr)<sub>13</sub>
- 5,5 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (1,85.10<sup>-2</sup> mol)
- 10 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 1,565 g est obtenu.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3406 F (ν O-H), 1633 F (δ O-H), 1378 f, 543 F (ν M-O).

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-170	-3,4	H <sub>2</sub> O, solvant
170-450	-4,7	partie organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 8
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	7 - 8

Surface spécifique : 168 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 1,1 % Eu

### 5) Synthèse de TiO<sub>2</sub> dopé à partir de Gd<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub> et Eu<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>

Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- 9,9.10<sup>-5</sup> mol de Eu<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>
- 9,5.10<sup>-5</sup> mol de Gd<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>
- 5 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (1,6.10<sup>-2</sup> mol)
- 11 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 1,42 g est obtenu.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3405 F (ν O-H), 1634 F (δ O-H), 1384 f, 550 F (ν M-O)

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-150	-6	H <sub>2</sub> O, solvant
150-400	-3,8	partie organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase	7 – 8
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	8 – 9
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	7 – 8

Surface spécifique : 166 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 4,8 % Eu et 4,6% Gd

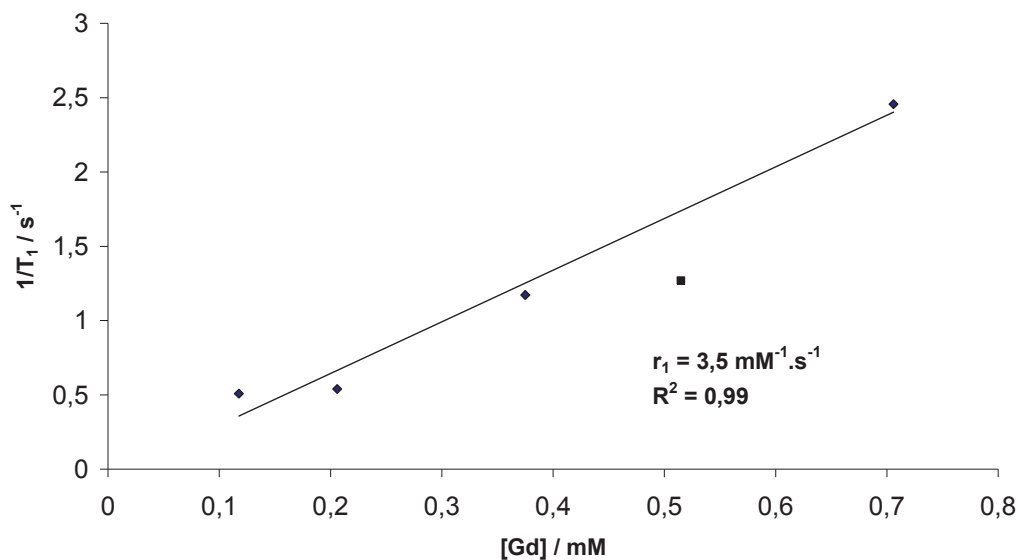


Figure 48 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 4,6% de  $Gd^{3+}$

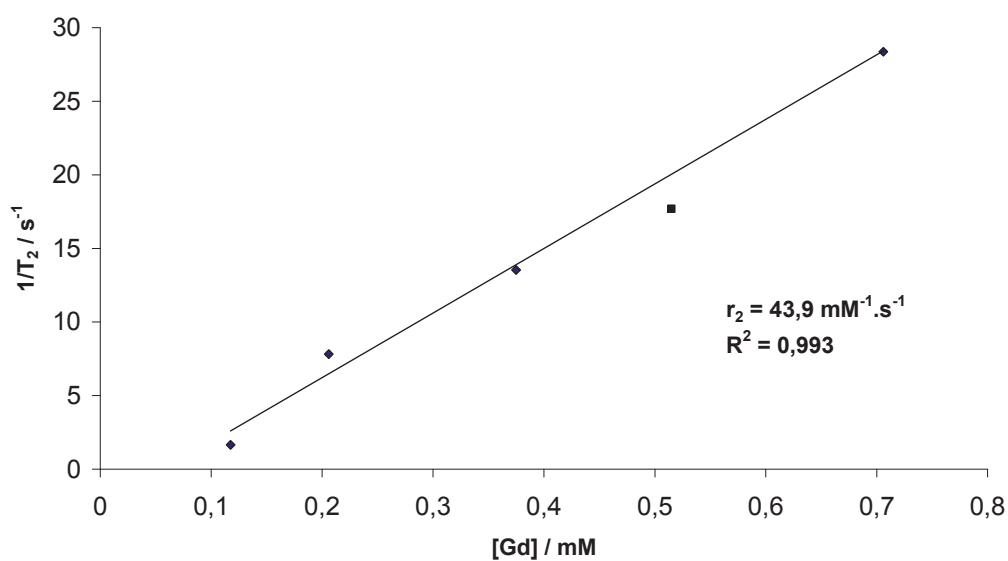


Figure 49 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 4,6% de  $Gd^{3+}$

## 6) Synthèse de $TiO_2$ dopé à partir de $GdTi_7O_9(OAc)(O^iPr)_{12}$

a) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- $4 \cdot 10^{-4}$  mol de  $GdTi_7O_9(OAc)(O^iPr)_{12}$
- 1,6 mL de  $Ti(O^iPr)_4$  (5,45 mmol)
- 10 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 0,665 g est obtenu.



FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3404 F ( $\nu$  O-H), 1632 F ( $\delta$  O-H), 1440 f ( $\nu_s$  COO), 1384 f, 1256 f, 541 F ( $\nu$  M-O)

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-6,7	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-3,4	partie organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase	9 – 13
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase	8 – 11
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	15

Analyse élémentaire : 7,7% de Gd

b) Le mode opératoire type est effectué avec les quantités suivantes :

- $4 \cdot 10^{-5}$  mol de GdTi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OAc)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>12</sub>
- 2,6 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (8,67 mmol)
- 12 mL de toluène.

Un solide blanc de masse 0,731 g est obtenu.

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3396 F ( $\nu$  O-H), 1630 F ( $\delta$  O-H), 1440 f ( $\nu_s$  COO), 1381 f, 1256 f, 638 F ( $\nu$  M-O)

ATG (air, 20-900°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-250	-3,9	H <sub>2</sub> O, solvant
250-450	-3,5	partie organique

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase	7
calciné à 400°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> brookite (traces)	8
calciné à 900°C	TiO <sub>2</sub> anatase (majoritaire) TiO <sub>2</sub> rutile (traces)	26 - 33

Analyse élémentaire : 1,1% de Gd

## 7) Synthèse de TiO<sub>2</sub> : Gd<sup>3+</sup> / PABA

0,143 g de Gd(OAc)<sub>3</sub> ( $2,02 \cdot 10^{-4}$  mol) sont ajoutés à 20 mL de toluène, puis 4,8 mL de Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> ( $1,59 \cdot 10^{-2}$  mol) sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux pendant 5 jours, puis le précipité de Gd(OAc)<sub>3</sub> résiduel est filtré puis pesé : 68 mg de Gd(OAc)<sub>3</sub> n'ont pas réagi. 110 mg d'acide para amino benzoïque HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> ( $8 \cdot 10^{-4}$  mol) sont ajoutés au filtrat, la solution devient jaune clair. Le mode opératoire type d'hydrolyse est appliqué à cette solution.

Un solide jaune de masse 1,116 g est obtenu.

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3376 F (ν O-H), 1628 F (δ O-H), 1604 ep, 1532 f (ν<sub>as</sub>COO), 1505 ep, 1399 m (ν<sub>s</sub>COO), 1181 m, 553 F (ν M-O)

ATG (air, 20-600°C) :

Gamme de T (°C)	perte de masse exp. (%)	attribution
20-175	- 4,8	H <sub>2</sub> O, solvant
175-500	- 6	OAc, OOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>

DRX :

	Phase cristalline :	Taille des cristallites (nm) :
Après hydrolyse	TiO <sub>2</sub> anatase	7

Surface spécifique : 255 m<sup>2</sup>/g

Analyse élémentaire : 3,5% de Gd et 0,15% de N

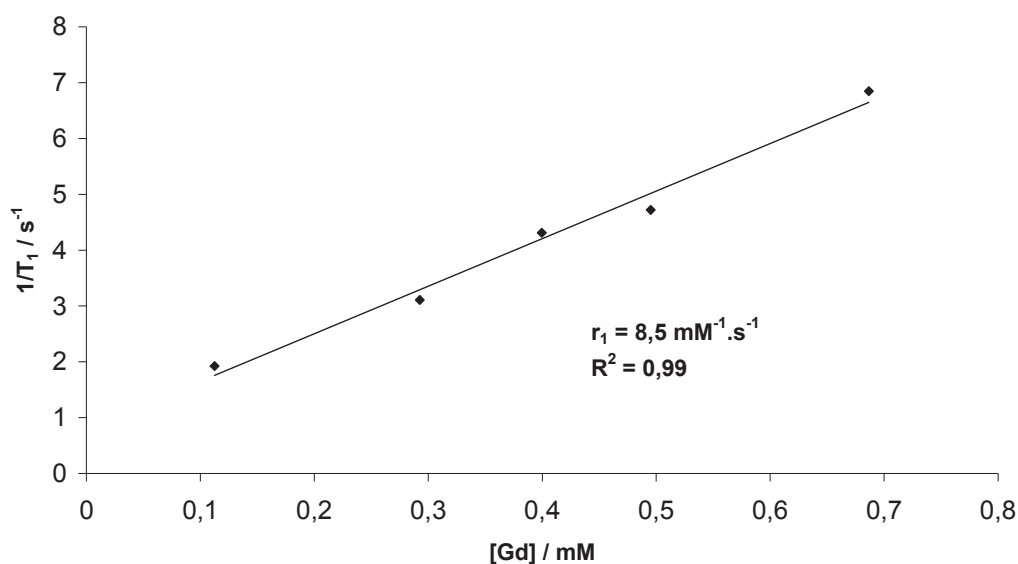


Figure 50 : Relaxation longitudinale  $r_1$  de l'échantillon dopé à 3,5% de Gd<sup>3+</sup>

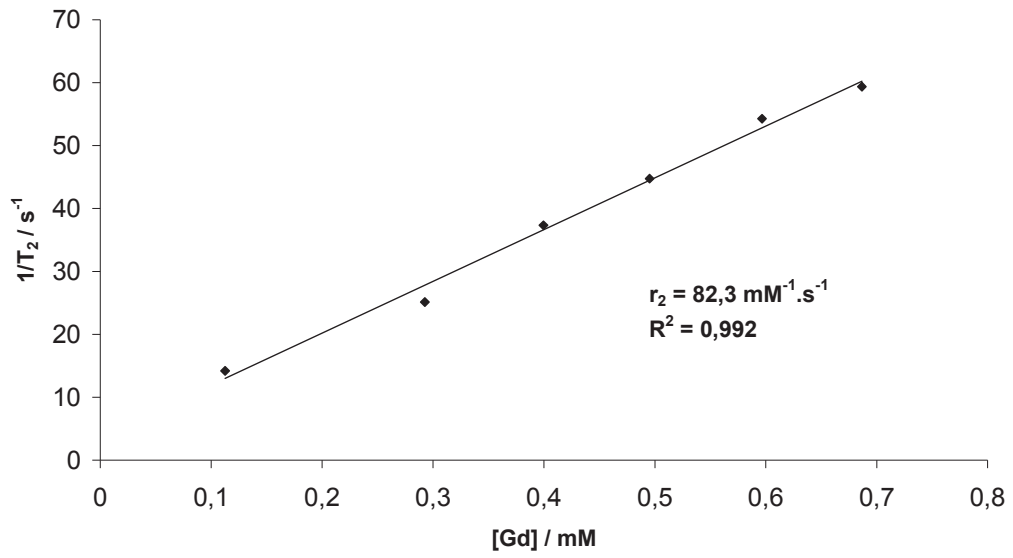


Figure 51 : Relaxation transversale  $r_2$  de l'échantillon dopé à 3,5% de  $\text{Gd}^{3+}$

## V - Références

- [1] Jacques, V.; Desreux, J. In *Contrast Agents I*, 2002; Vol. 221.
- [2] Lin, Y. S.; Hung, Y.; Su, J. K.; Lee, R.; Chang, C.; Lin, M. L.; Mou, C. Y. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15608.
- [3] Platas-Iglesias, C.; Vander Elst, L.; Zhou, W. Z.; Muller, R. N.; Geraldes, C.; Maschmeyer, T.; Peters, J. A. *Chemistry-a European Journal* **2002**, *8*, 5121.
- [4] Frindell, K. L.; Bartl, M. H.; Popitsch, A.; Stucky, G. D. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 959.
- [5] Zeng, Q. G.; Ding, Z. J.; Zhang, Z. M. *Journal of Luminescence* **2006**, *118*, 301.
- [6] Wang, Y. Q.; Cheng, H. M.; Zhang, L.; Hao, Y. Z.; Ma, J. M.; Xu, B.; Li, W. H. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2000**, *151*, 205.
- [7] Molchan, I. S.; Gaponenko, N. V.; Kudrawiec, R.; Misiewicz, J.; Thompson, G. E.; Skeldon, P. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, H16.
- [8] Bettinelli, M.; Speghini, A.; Falcomer, D.; Daldosso, M.; Dallacasa, V.; Romano, L. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, *18*, S2149.
- [9] Falcomer, D.; Daldosso, M.; Cannas, C.; Musinu, A.; Lasio, B.; Enzo, S.; Speghini, A.; Bettinelli, M. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 2452.
- [10] Stouwdam, J. W.; van Veggel, F. *Chemphyschem* **2004**, *5*, 743.
- [11] Frindell, K. L.; Bartl, M. H.; Robinson, M. R.; Bazan, G. C.; Popitsch, A.; Stucky, G. D. *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *172*, 81.
- [12] Ranjit, K. T.; Willner, I.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 1544.
- [13] Ranjit, K. T.; Willner, I.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M. *Journal of Catalysis* **2001**, *204*, 305.
- [14] Zhang, Y. H.; Zhang, H. X.; Xu, Y. X.; Wang, Y. G. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 3490.
- [15] Zalas, M.; Laniecki, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *89*, 287.
- [16] Xie, Y. B.; Yuan, C. W.; Li, X. Z. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2005**, *117*, 325.
- [17] Li, H.; Liu, P.; Wang, Y.; Zhang, L.; Yu, J.; Zhang, H.; Liu, B.; Schubert, U. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 3945.
- [18] Poncelet, O.; Sartain, W. J.; Hubert Pflanzgraf, L. G.; Folting, K.; Caulton, K. G. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 263.
- [19] Westin, G.; Moustiakimov, M.; Kritikos, M. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3249.
- [20] Daniele, S.; Hubert Pflanzgraf, L. G.; Daran, J. C.; Halut, S. *Polyhedron* **1994**, *13*, 927.
- [21] Sibin, C. P.; Kumar, S. R.; Mukundan, P.; Warriar, K. G. K. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2876.
- [22] Goutailler, G.; Guillard, C.; Daniele, S.; Hubert-Pflanzgraf, L. G. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 342.
- [23] Mashiko, T.; Uheda, K.; Yoshida, H.; Ogasawara, K.; Yamamoto, H. *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, J335.



## Chapitre 3 : Nanoparticules de TiO<sub>2</sub> fonctionnalisées par des citrates pour le dépôt d'or et d'argent

I - Introduction.....	88
II - Résultats et discussion.....	89
A - Synthèse et caractérisations des supports TiO <sub>2</sub> (Cit).....	89
1) Synthèse du précurseur hétéroleptique .....	89
2) Synthèse des matériaux TiO <sub>2</sub> (Cit).....	89
3) Caractérisations des matériaux (TiO <sub>2</sub> )Cit.....	90
B - Synthèse et caractérisations des matériaux M/TiO <sub>2</sub> (Cit) (M = Ag ou Au).....	96
1) Ag/TiO <sub>2</sub> .....	97
2) Au/TiO <sub>2</sub> .....	105
III - Conclusions .....	119
IV - Partie expérimentale .....	120
A - Synthèse des précurseurs.....	120
1) Ti <sub>3</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>8</sub> (OOC-CH <sub>2</sub> -C(OH)(COO)-CH <sub>2</sub> -COOH) .....	120
2) Au(NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .....	120
B - Synthèse des matériaux (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> .....	121
C - Dépôt de métaux : synthèse de M / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> (M = Ag ou Au).....	121
V - Références.....	128

## Résumé

Le précurseur hétéroleptique  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COO})-\text{CH}_2-\text{COOH})$  a été synthétisé et utilisé dans un procédé de co-hydrolyse pour élaborer des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  fonctionnalisées en surface par des groupements citrates. Cette synthèse permet d'obtenir des matériaux hybrides cristallisés et dont la teneur en citrate augmente quand la proportion de l'alcoxyde hétéroleptique par rapport à  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  augmente. Le caractère réducteur des citrates a été utilisé pour former des particules métalliques d'or et d'argent à la surface du  $\text{TiO}_2$  à partir des sels  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4$  et  $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$  en solution dans l'eau. Les caractérisations des matériaux  $\text{M}/\text{TiO}_2(\text{citra})$  ont montré que plus le support contient de fonctions citrates, plus la quantité de métal déposée augmente, et plus les particules métalliques formées sont petites.

## I - Introduction

Dans ce chapitre, nous allons chercher à élaborer de nouveaux supports hybrides organique-inorganique qui serviront à former des particules métalliques par réduction de sels grâce aux fonctions réductrices présentes à leur surface. Pour cela, nous envisageons tout d'abord de synthétiser le précurseur alcoxyde contenant le ligand citrate (connu comme réducteur sous la forme citrate de sodium) que nous retrouverons à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  formées. Pour cela, nous appliquerons le procédé de co-hydrolyse utilisé dans le chapitre précédent sur ce nouveau précurseur hétéroleptique à base de titane et contenant le ligand citrate. Nous mettrons ensuite ces supports en présence de solutions aqueuses de sels métalliques afin que les citrates présents à la surface des supports puissent réduire ces sels in situ et former des matériaux composites inorganique-organique-inorganique :  $\text{M}/\text{TiO}_2(\text{citra})$  (avec  $\text{M} = \text{Ag}$  ou  $\text{Au}$ ).

## II - Résultats et discussion

### A - Synthèse et caractérisations des supports $\text{TiO}_2(\text{Cit})$

#### 1) Synthèse du précurseur hétéroleptique

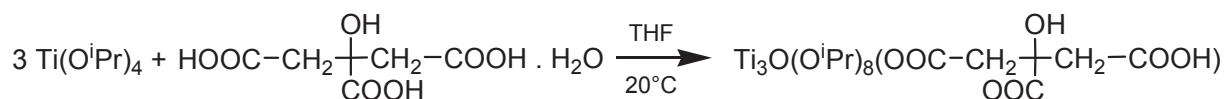


Figure 1 : Synthèse du précurseur  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Cit})$

Le précurseur hétéroleptique  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COO})-\text{CH}_2-\text{COOH})$  est obtenu par réaction entre l'acide citrique monohydraté ( $\text{CitH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et trois équivalents de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  dans le THF. Il s'agit du seul rapport  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 : (\text{CitH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  aboutissant à la formation d'un composé soluble. La formule proposée est en accord avec les caractérisations par RMN du proton, par FT-IR et par analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène.

#### 2) Synthèse des matériaux $\text{TiO}_2(\text{Cit})$

Le précurseur  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Cit})$  est néanmoins peu soluble et tend à précipiter au cours du temps, il doit donc être utilisé fraîchement préparé et in situ (sans séchage). Pour ces raisons, nous avons préparé systématiquement la quantité nécessaire de précurseur pour chaque synthèse de matériau.

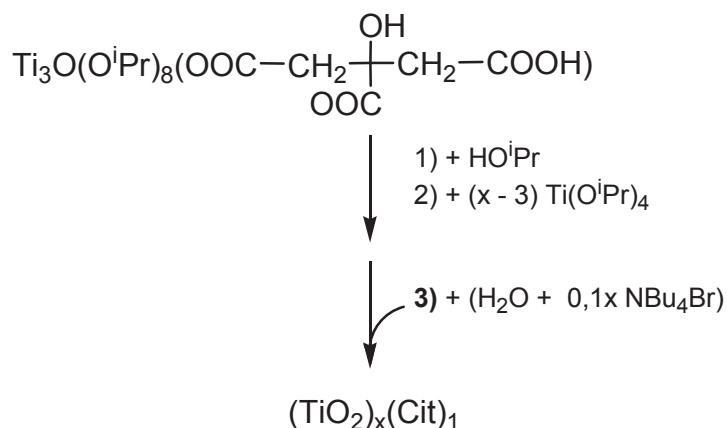


Figure 2 : Synthèse des matériaux  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$

Une dizaine de mL d'isopropanol est ajoutée à la solution de  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Cit})$  dans le THF fraîchement préparée. L'isopropanol permet d'améliorer la solubilisation de  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Cit})$  avant l'ajout des  $(x - 3)$  équivalents de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . La co-hydrolyse de cette solution d'alcoxydes par une solution aqueuse de  $\text{NBu}_4\text{Br}$  à  $100^\circ\text{C}$  provoque la formation immédiate d'un précipité blanc. Les suspensions sont maintenues à reflux pendant 3 h et sont ensuite lavées à l'eau et à l'éthanol puis séchées à  $70^\circ\text{C}$  pendant 20 h. Les matériaux  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$



sont synthétisés pour des valeurs de  $x$  égales à 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ou 100,  $x$  étant le rapport molaire initial Ti/Cit.

Dans la suite de ce manuscrit, nous développerons les caractéristiques et l'utilisation de seulement trois des matériaux synthétisés et considérés comme représentatifs de l'évolution des propriétés en fonction de la teneur en citrate :  $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$ ,  $(\text{TiO}_2)_{50}(\text{Cit})_1$  et  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ .

### 3) Caractérisations des matériaux $(\text{TiO}_2)\text{Cit}$

Les diffractogrammes de RX sur poudre de tous ces matériaux  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  présentent des raies de diffraction élargies correspondant à des cristallites d'environ 4 à 5 nm (équation Debye–Scherrer) de la phase anatase du dioxyde de titane (International Centre for Diffraction Data, PDF-4<sup>+</sup>, 00-21-1272). L'utilisation du précurseur contenant le groupement citrate n'empêche donc pas la cristallisation de l'oxyde de titane. Néanmoins, l'échantillon obtenu par l'hydrolyse du mélange contenant le plus de citrate,  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ , montre une cristallisation assez faible (Figure 3).

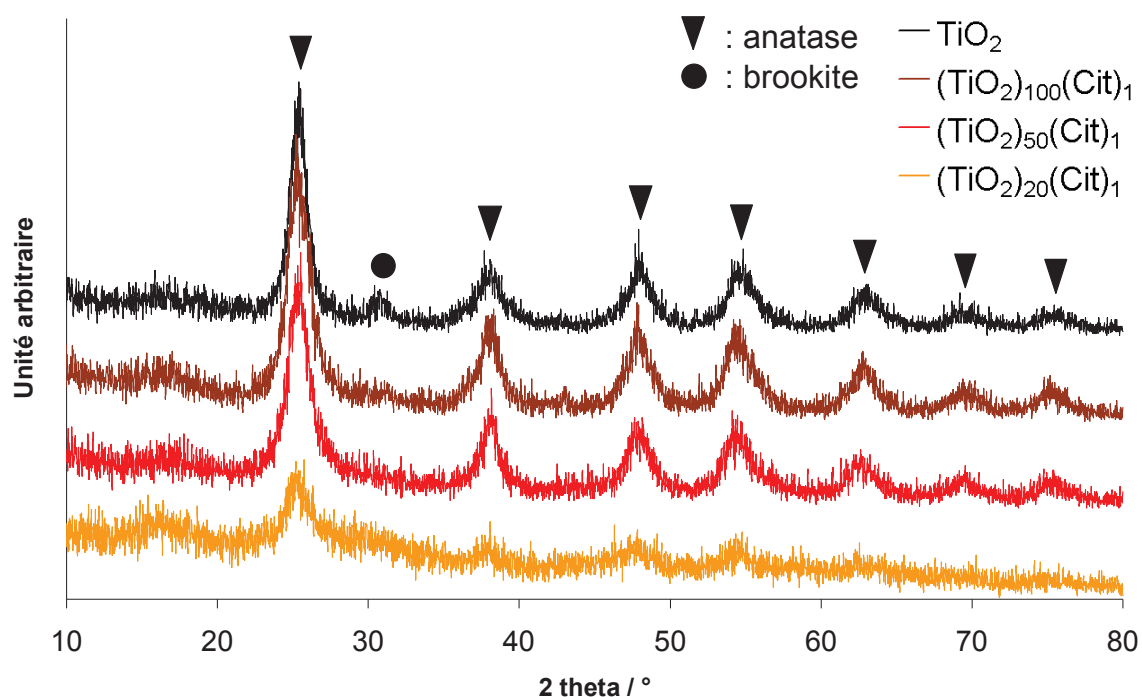


Figure 3 : Diffractogrammes de RX des échantillons  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  ( $x = 20, 50, 100$ ) et de  $\text{TiO}_2$

On peut noter que contrairement à  $\text{TiO}_2$  pur, aucune trace de la phase brookite n'est détectée sur les  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  contenant beaucoup de citrate. Cette observation étant également valable pour les matériaux  $\text{TiO}_2$  dopés par l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  obtenus à partir des précurseurs contenant un acétate ou un PABA décrits dans le chapitre précédent, c'est le

3<sup>ème</sup> exemple d'un précurseur alcoxyde modifié par une fonction carboxylate dont l'hydrolyse produit un TiO<sub>2</sub> cristallisé anatase sans trace de brookite détectée.

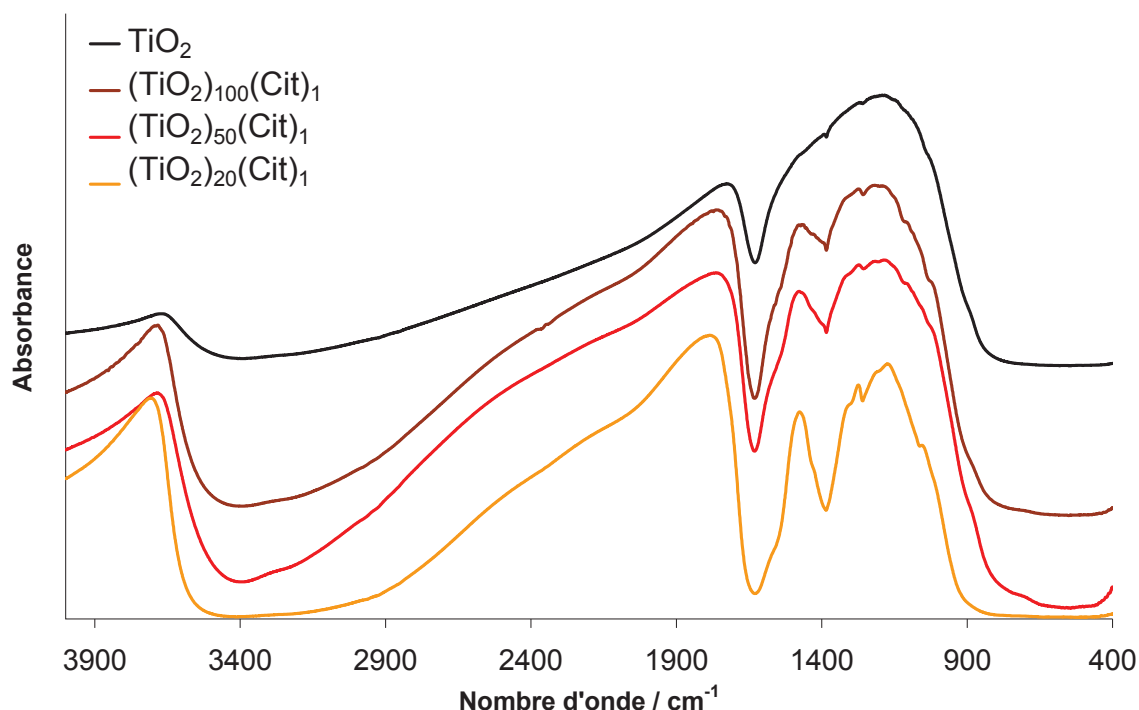
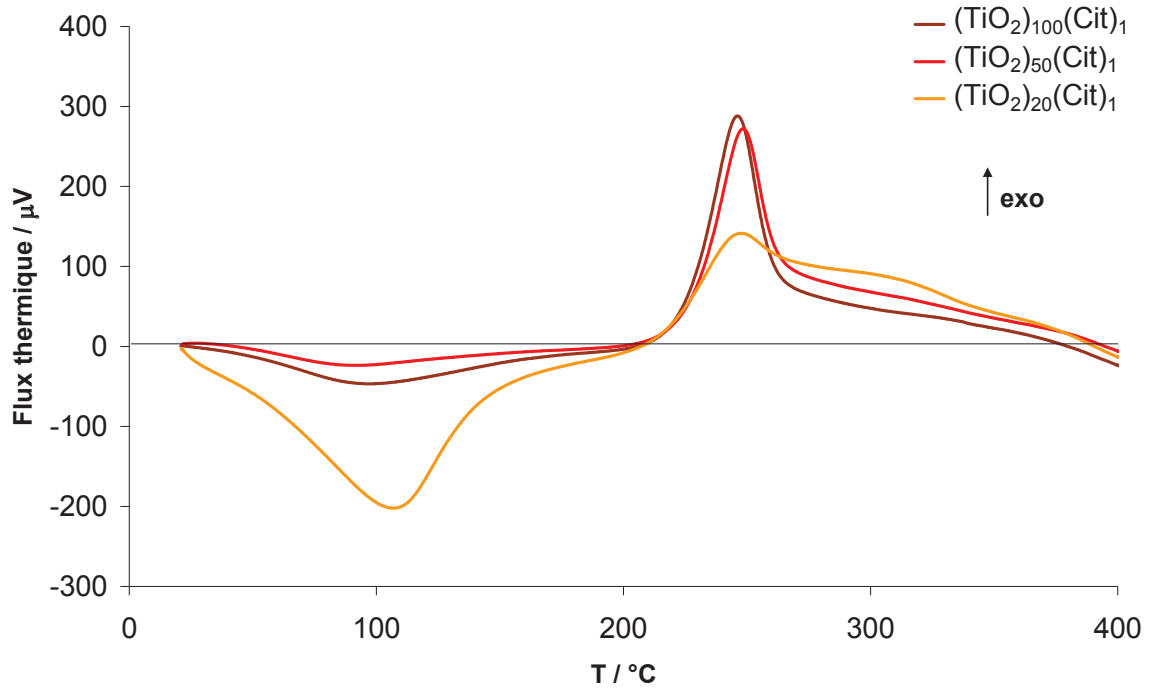


Figure 4 : Spectre FT-IR des échantillons (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> (x = 20, 50, 100) et de TiO<sub>2</sub>

La spectroscopie FT-IR (Figure 4) nous permet de mettre en évidence la présence des groupements citrates dans ces échantillons. En effet, les bandes de vibration à environ 1500 et 1400 cm<sup>-1</sup>, présentes sur tous les spectres, sont attribuées respectivement aux élongations asymétrique et symétrique des groupements COO des citrates. De plus, l'intensité de ces bandes augmente avec la concentration en citrate dans les solutions d'hydrolyse de départ, indiquant que la charge en citrate est bien plus importante dans le matériau final. Les bandes d'élongation et de déformation des O-H, à 3400 et 1620 cm<sup>-1</sup> respectivement, ont une intensité supérieure pour les matériaux (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> par rapport à TiO<sub>2</sub> et on note également un élargissement de la bande à 3400 cm<sup>-1</sup> jusqu'à 2900 cm<sup>-1</sup> pour les matériaux (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> pouvant indiquer qu'une plus grande quantité d'eau est adsorbée en surface des matériaux hybrides. La bande de vibration des liaisons M-O est très intense et reste inchangée pour tous les matériaux.

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur tous ces matériaux hybrides de 20 à 900°C. On distingue deux pertes de masses allant de 20 à 200°C et de 200 à 400°C, la première correspondant à l'eau et aux solvants adsorbés et la seconde aux groupements citrates et -OH de surface. La température de 200°C correspond au point d'inflexion entre les pics endo et exothermique observés en ATD. En effet, la désorption de l'eau et des solvants jusqu'à 200°C est un phénomène endothermique et l'élimination oxydante des

citrates greffés sur le TiO<sub>2</sub> ainsi que des –OH après 200°C est un phénomène exothermique (Figure 5).



**Figure 5 : ATD des échantillons (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> (x = 20, 50 et 100)**

La perte de masse entre 20 et 200°C étant indépendante de la quantité initiale en citrate, aucune corrélation entre la perte de masse totale et la teneur en citrate des matériaux n'a pu être dégagée. Cependant, la perte de masse entre 200°C et 400°C, que nous avons arbitrairement fait démarrer à zéro sur la Figure 6, augmente clairement avec la concentration en citrate dans les solutions d'hydrolyse de départ. De plus, les expériences ATG couplées spectrométrie de masse mettent en évidence un dégagement de CO<sub>2</sub> (fragment m/z = 44) entre 200°C et 400°C (en pointillés sur la Figure 6) confirmant la nature organique des espèces éliminées dans cette gamme de température.

Ainsi, les analyses spectroscopiques et thermiques montrent que la charge en citrate dans le matériau final augmente avec la quantité de citrate dans les solutions initiales d'hydrolyse et donc que le degré de fonctionnalisation de surface des cristallites de TiO<sub>2</sub> peut être contrôlé, dans une certaine mesure, par la concentration initiale du précurseur hétéroleptique contenant le groupement citrate.

Les poudres issues des ATG sont constituées de rutile (Figure 7) et les tailles de cristallites ont fortement augmenté (50 à 70 nm). L'échantillon le plus chargé en citrate conserve des traces de phase anatase.

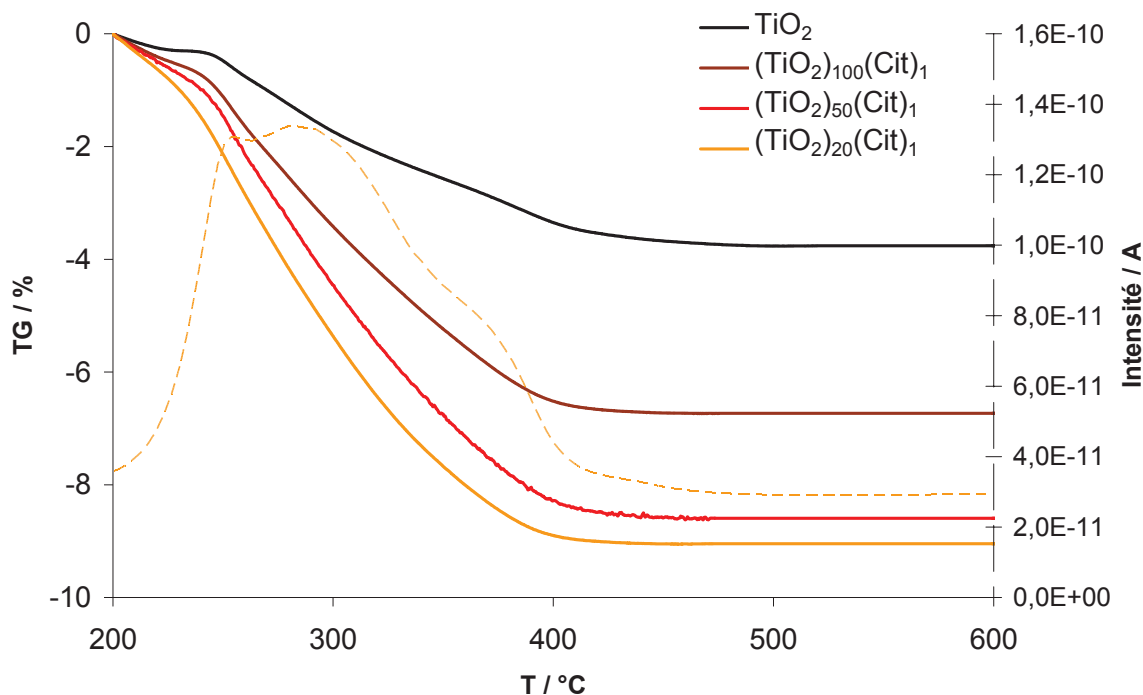


Figure 6 : Thermogrammes normalisés à 200°C des échantillons  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  ( $x = 20, 50, 100$ ) et de  $\text{TiO}_2$  : traits pleins ; fragment  $m/z = 44$  (ATG-SM) de  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  : pointillés

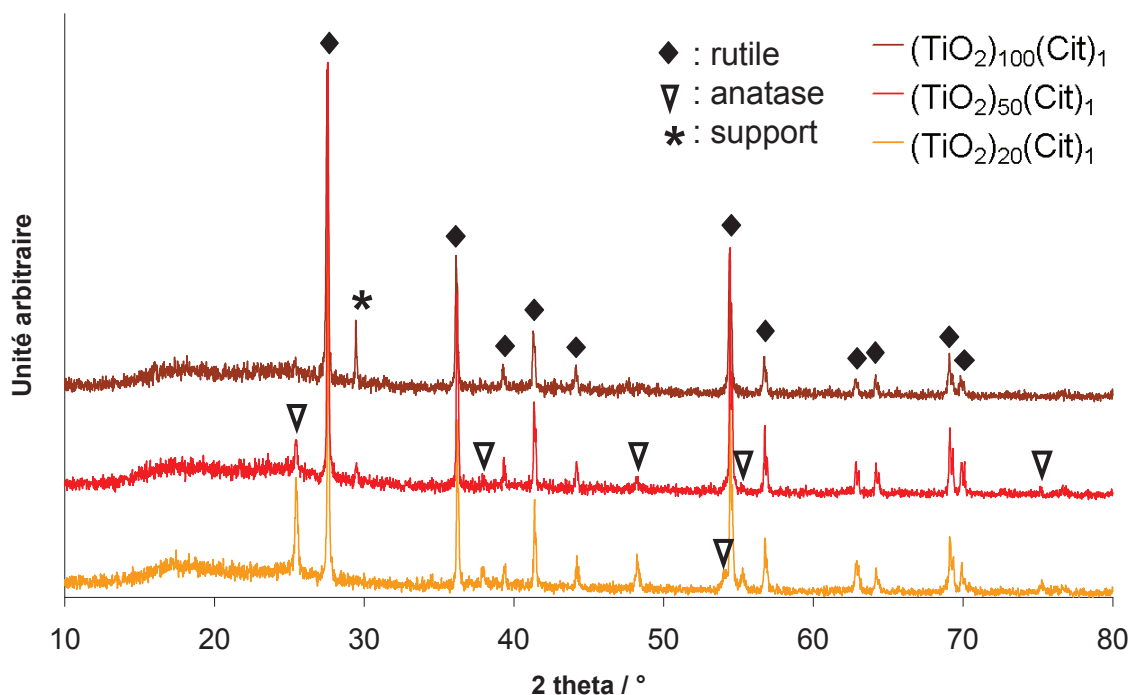


Figure 7 : Diffractogrammes de RX des échantillons  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  ( $x = 20, 50, 100$ ) issus ATG

Des mesures du potentiel zêta (PZ) ont également été effectuées sur les matériaux  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  pour  $x = 20$  et  $100$  ainsi que pour  $\text{TiO}_2$  (Figure 8). En traçant l'évolution du potentiel zêta (PZ) en fonction du pH des solutions (rendues acides par ajout de  $\text{HNO}_3$  ou basiques par ajout de  $\text{NaOH}$ ), nous pouvons déterminer le point isoélectrique (PIE) des

poudres, défini comme le pH auquel le solide est électriquement neutre, c'est-à-dire le pH auquel les charges négatives et positives de surface se compensent. Graphiquement, il s'agit de la valeur du pH à l'intersection entre la courbe du PZ et l'axe des abscisses. Le PIE est d'environ 5 pour  $\text{TiO}_2$ , d'environ 4 pour  $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$  et d'environ 3 pour  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ . Plus la charge en citrate dans le matériau augmente, plus la valeur du PIE est faible, ce qui signifie qu'il faut une concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  plus élevée pour compenser les charges négatives de surface. On peut également constater sur le graphe que les potentiels de surface aux valeurs de pH supérieures au PIE sont plus fortement négatifs pour les  $\text{TiO}_2$  fonctionnalisés que pour  $\text{TiO}_2$ , dont le PZ est plus proche de zéro. Sachant que les suspensions dont le pH est proche du PIE sont troubles alors que celles à pH supérieur sont limpides, la quantité de matériau en suspension diffère d'une gamme à l'autre. Mais sur une gamme de pH donnée, que ce soit entre 2 et 6 ou entre 6 et 9, ces quantités sont directement comparables. On peut donc dire que la densité de charges négatives à la surface des  $\text{TiO}_2(\text{Cit})$  est supérieure à celle de  $\text{TiO}_2$  et qu'elle augmente avec le degré de fonctionnalisation du dioxyde de titane, ce qui peut s'expliquer par la tendance des citrates à former des charges négatives par une coordination de type  $-\text{COO}^-$  (Figure 9). Le potentiel zêta étant une mesure des charges de surface, on peut donc conclure que les groupements citrates de nos matériaux hybrides sont localisés et greffés à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  cristallisées.

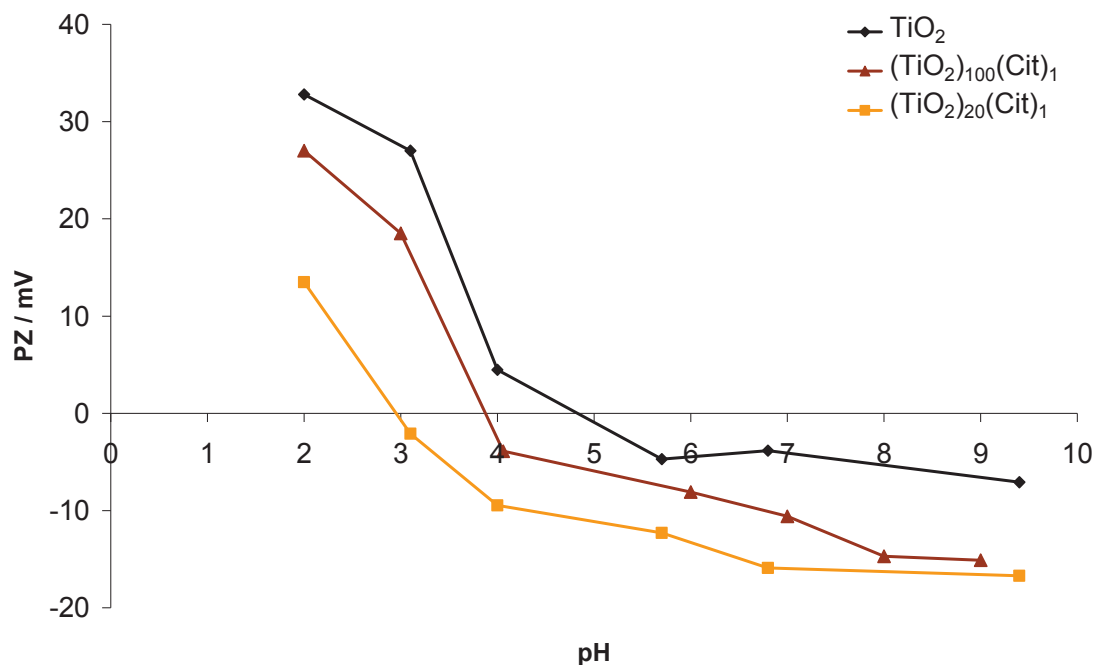
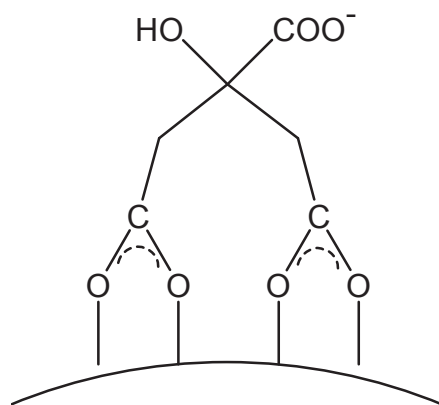


Figure 8 : Potentiel zêta en fonction du pH des échantillons  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  ( $x = 20, 100$ ) et de  $\text{TiO}_2$



**Figure 9 : Coordination du citrate à la surface de  $\text{TiO}_2$**

Les échantillons  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  pour  $x = 20, 50$  et  $100$  ainsi que  $\text{TiO}_2$  ont été analysés par adsorption – désorption d’azote après avoir été préalablement désorbés sous vide à  $100^\circ\text{C}$  pendant 8 h (Figure 10). Les surfaces spécifiques augmentent avec la teneur en citrate, allant de  $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour  $\text{TiO}_2$  jusqu’à  $480 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ , le matériau le plus chargé en citrate. Cette dernière valeur est particulièrement élevée, ce qui est cohérent avec la présence d’une quantité significative de fonctionnalisation organique de surface. La forme des hystérèses d’adsorption – désorption d’azote de ces matériaux hybrides met en évidence l’auto – assemblage induit par la présence des groupements organiques. En effet, l’organisation des matériaux hybrides provoque l’apparition de goulots d’étranglement matérialisés par la chute brutale du volume adsorbé à une pression relative  $P/P_0$  faible (0,4 – 0,5) lors de la désorption. Ce phénomène est absent de l’hystérèse d’adsorption – désorption d’azote de  $\text{TiO}_2$ , où la surface spécifique correspond exclusivement à la surface géométrique externe des cristallites (en supposant des sphères de densité de  $3,9 \text{ g.mL}^{-1}$ ). Les groupements citrates greffés à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  créent une mésoporosité surfacique supplémentaire. On rappellera que le matériau  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ , dont la surface spécifique est la plus élevée, montre également la moins bonne cristallisation, ce qui montre qu’une trop grande quantité d’organique greffé provoque une perturbation du réseau cristallin à longue distance.

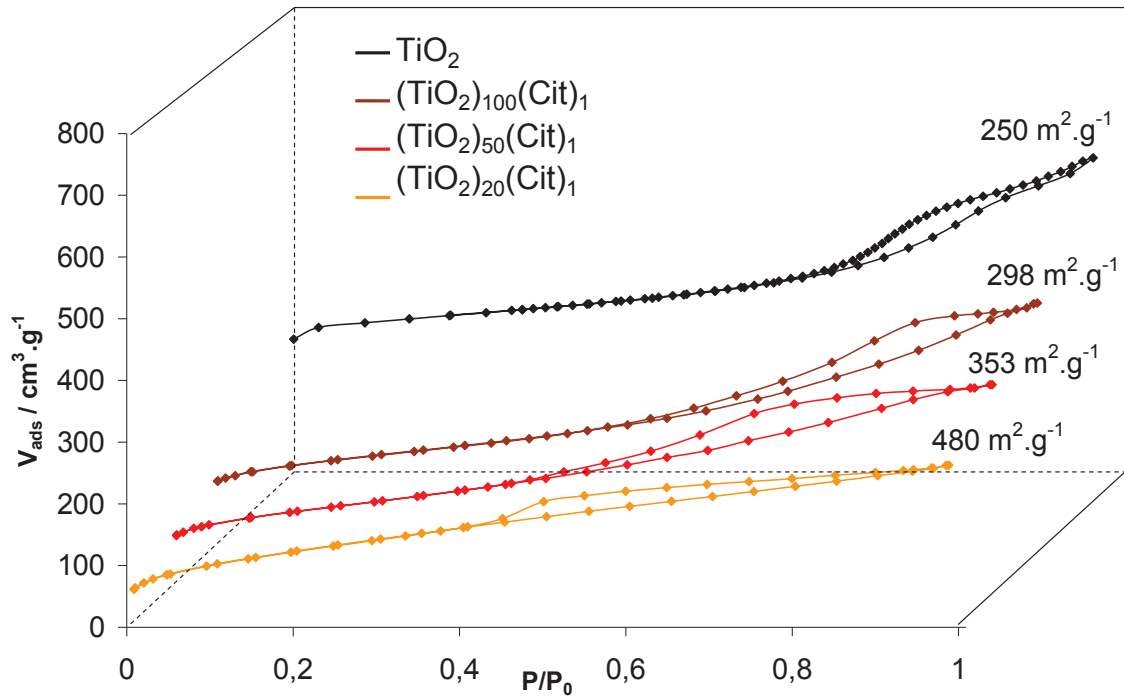


Figure 10 : Isothermes d'adsorption – desorption d'azote des échantillons  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  ( $x = 20, 50, 100$ ) et de  $\text{TiO}_2$

## B - Synthèse et caractérisations des matériaux $\text{M}/\text{TiO}_2(\text{Cit})$ ( $\text{M} = \text{Ag}$ ou $\text{Au}$ )

Ces nanomatériaux hybrides  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  ont ensuite servi de support réducteur pour l'élaboration de nanoparticules métalliques d'argent et d'or. Les citrates, connus pour réduire les sels métalliques en solution dans l'eau, sont en effet couramment utilisés dans la préparation de colloïdes d'or<sup>1</sup>. Dans cette partie, nous allons étudier le comportement réducteur de ces groupements citrates non pas libres en solution mais immobilisés à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

### 1) Ag/TiO<sub>2</sub>

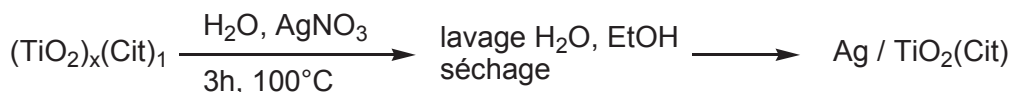


Figure 11 : Dépôt d'argent sur les supports (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Les supports (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> sont mis en suspension dans une solution aqueuse d'AgNO<sub>3</sub> pour effectuer le dépôt d'argent. Après 3 h à reflux, les poudres sont lavées à l'eau, à l'éthanol puis séchées à 70°C pendant 20 h. Les poudres obtenues sont de couleur gris beige. Leurs caractérisations par FT-IR montrent des empreintes similaires à celle des supports seuls (Figure 12), indiquant que des fonctions citrates sont toujours présentes après réaction avec le sel d'argent. Les analyses par DRX nous indiquent que ces matériaux Ag / (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> sont constitués de la phase anatase du dioxyde de titane, avec des tailles de cristallites allant de 5 à 6 nm (Figure 13). Aucune trace de phase cristalline d'argent n'est détectée. En comparant l'élargissement des pics de diffraction de l'anatase sur les diffractogrammes du matériau Ag / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> et de son support avant dépôt, on peut observer que la cristallinité du support hybride le plus fonctionnalisé s'est légèrement améliorée avec le dépôt d'argent qui est réalisé dans les mêmes conditions que le procédé hydrolytique (100°C, 3 h). Ceci suggère que la forte concentration en citrate retarde simplement la cristallisation du TiO<sub>2</sub> lors du procédé sol-gel, sans l'empêcher complètement.

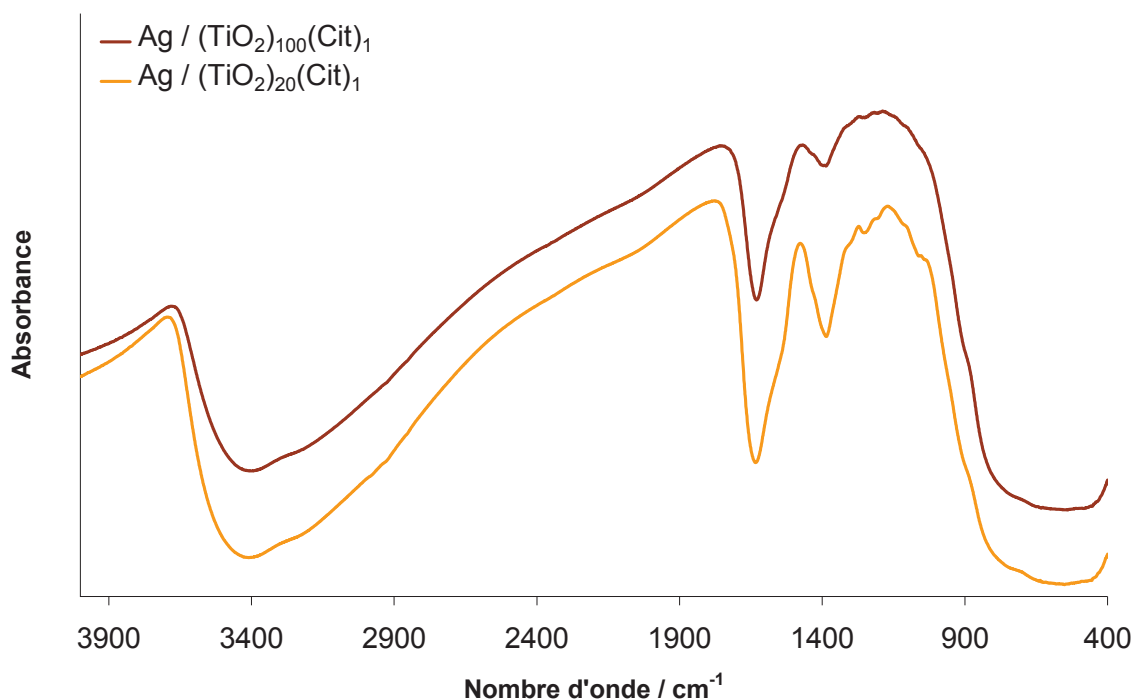


Figure 12 : Spectres FT-IR des échantillons Ag / (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> pour x = 20 et 100



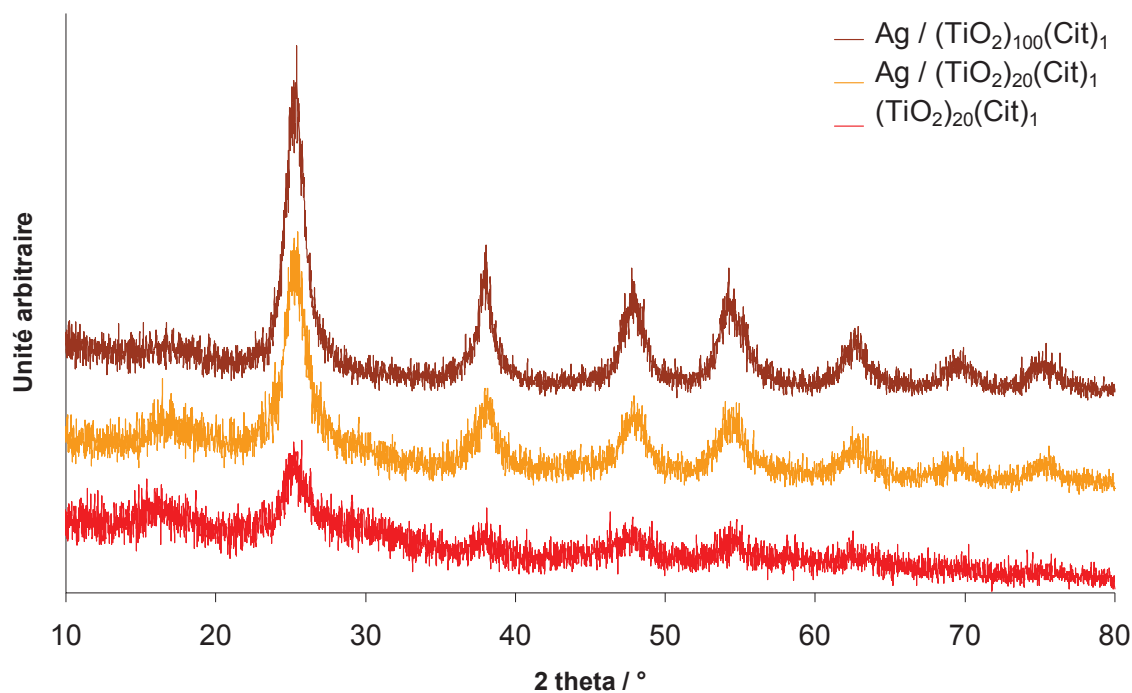


Figure 13 : Diffractogrammes de RX des échantillons  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  pour  $x = 20$  et  $100$  et de l'échantillon  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$

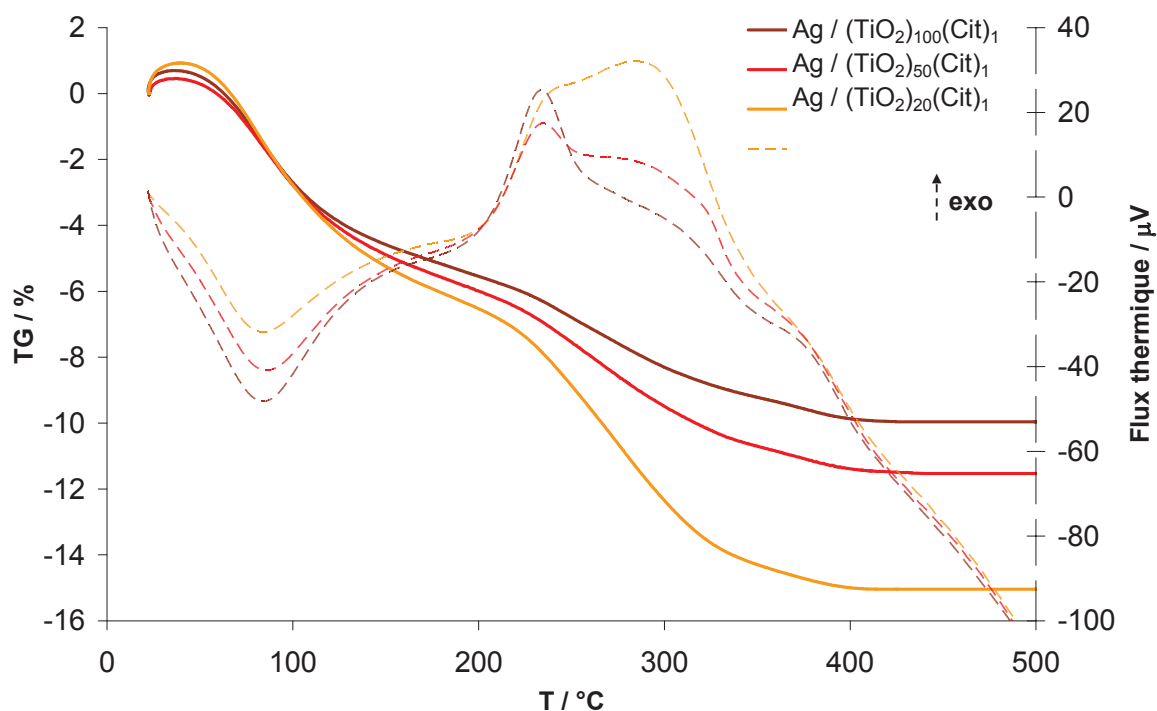
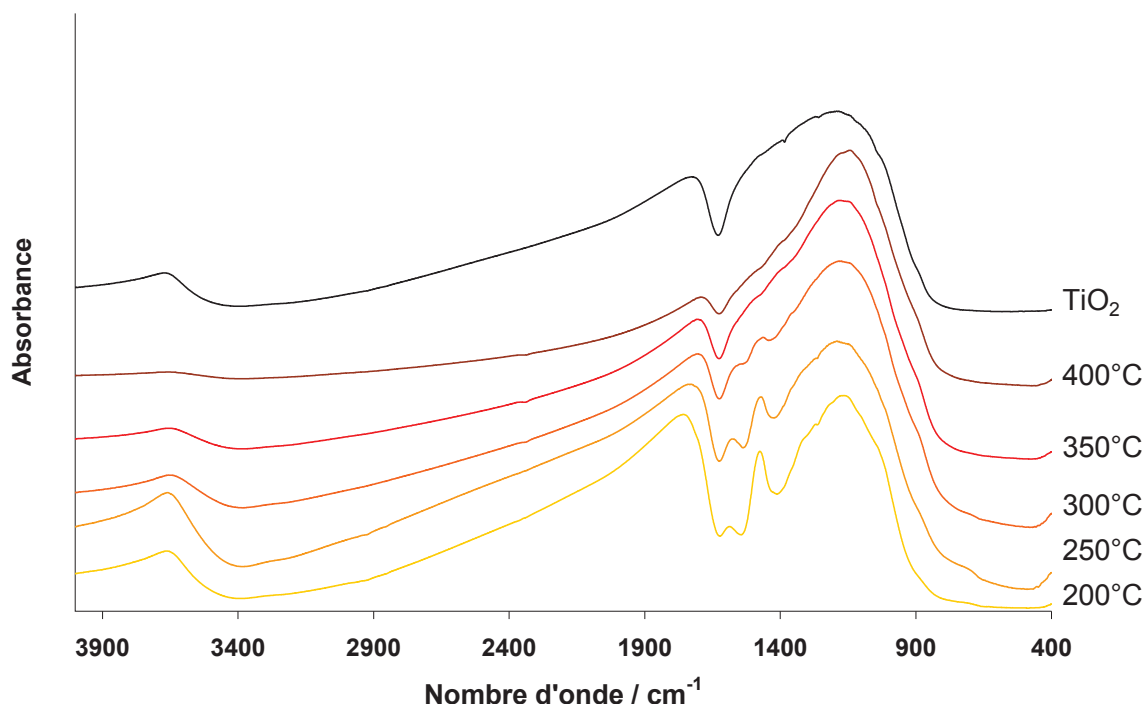


Figure 14 : Thermogrammes (traits pleins) et ATD (pointillés) des échantillons  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  pour  $x = 20, 50$  et  $100$

Les analyses thermogravimétriques des matériaux  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  donnent des résultats peu différents de ceux des supports seuls : pour  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  la perte en masse allant de  $200^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  correspondant aux citrates passe de 9% avant dépôt à 8,5% après. Les

signaux ATD montrent le même profil avant et après dépôt d'argent, avec une perte en intensité pour les matériaux contenant l'argent. Aucun pic supplémentaire dû à la présence de l'argent n'est détecté.

Sur la base de cette étude, un traitement sous air à 350°C a été appliqué aux matériaux  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  afin d'éliminer les fonctions citrates restantes. Une analyse infrarouge du support le plus chargé en citrate,  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  (Figure 15), montre par ailleurs l'absence de bandes caractéristiques des citrates après calcination à cette température (courbe en rouge).



**Figure 15 : Spectres FT-IR de  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  après calcination à différentes températures**

Les quantités initiales relatives de support et de sel d'argent ont été calculées en se basant sur les ATG des supports pour obtenir un matériau  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  contenant 1% d'argent après décomposition thermique des groupements organiques de surface.

Les pourcentages d'argent obtenus par ICP-OES sur trois des supports après calcination à 350°C sont :

- 0,58% sur le support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ ,
- 0,56% sur le support  $(\text{TiO}_2)_{50}(\text{Cit})_1$ ,
- 0,36% sur le support  $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$ .

On remarque que plus le support est chargé en citrate, plus le pourcentage d'argent déposé augmente, sans atteindre cependant la quantité théorique de 1%, les dépôts d'argent effectués par cette méthode ne sont donc pas quantitatifs.

Les analyses FT-IR effectuées sur les échantillons calcinés montrent bien la disparition des bandes relatives aux citrates. Dans le cas du support le plus chargé en citrate, on peut voir

que les bandes de vibration  $\nu(\text{COO})$  à  $1546$  et  $1380 \text{ cm}^{-1}$  diminuent fortement après dépôt d'argent et calcination à  $350^\circ\text{C}$  et celles à  $1430$ ,  $1294$  et  $1255 \text{ cm}^{-1}$  disparaissent (Figure 16).

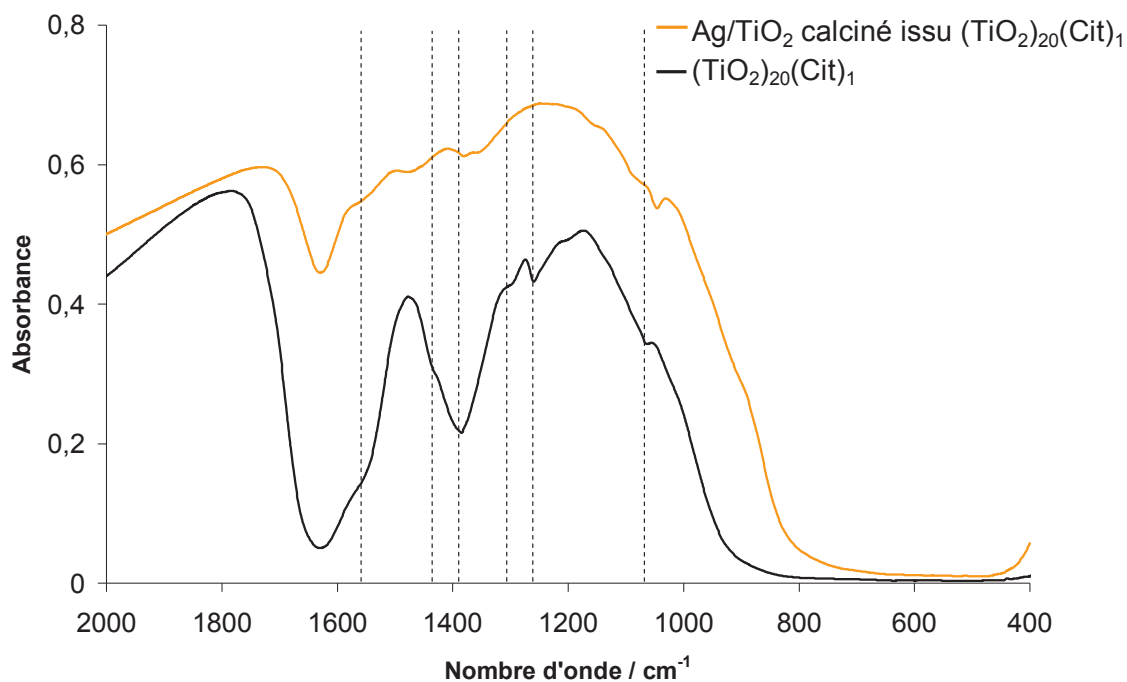


Figure 16 : Spectres FT-IR de l'échantillon  $\text{Ag/TiO}_2$  calciné à  $350^\circ\text{C}$  issu du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  et du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$

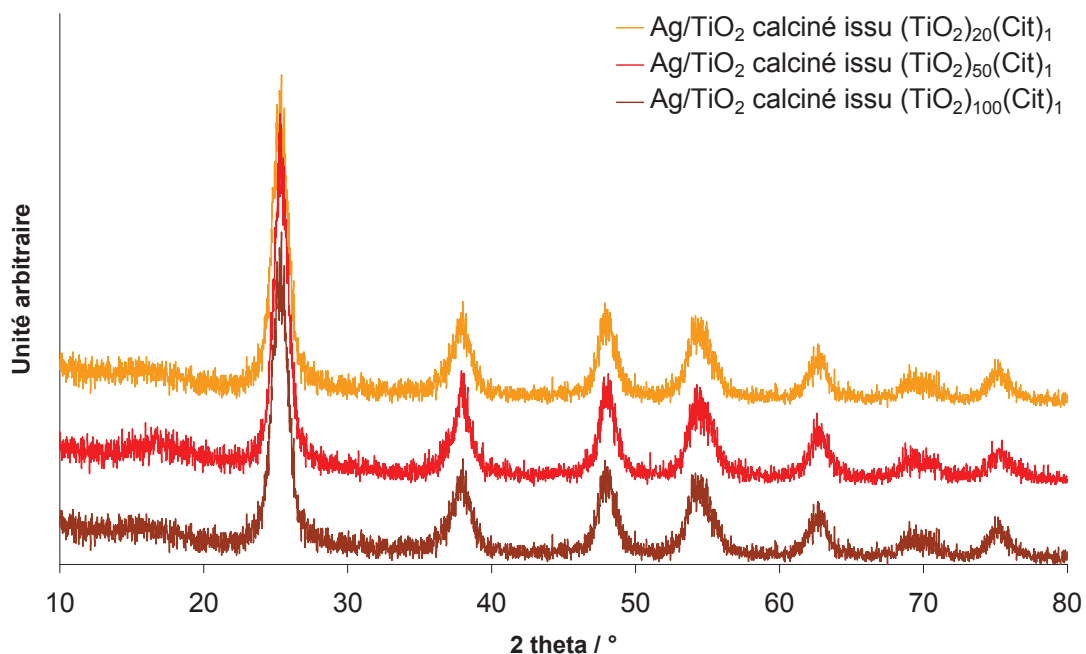
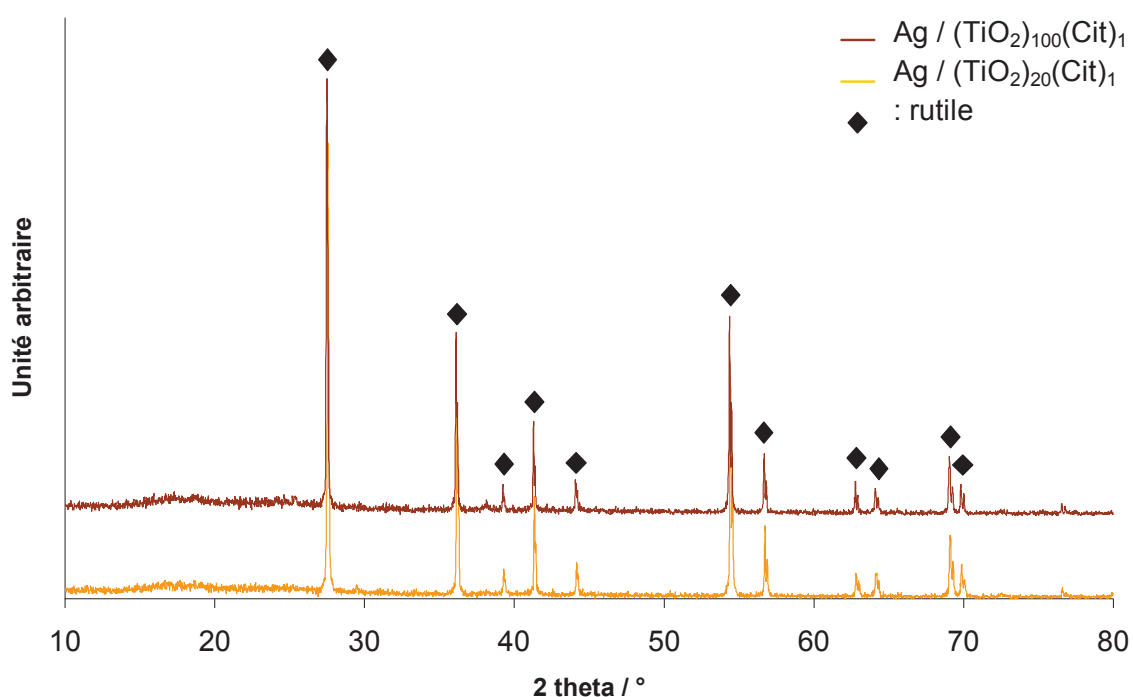


Figure 17 : Diffractogrammes de RX des échantillons  $\text{Ag/TiO}_2$  calcinés à  $350^\circ\text{C}$

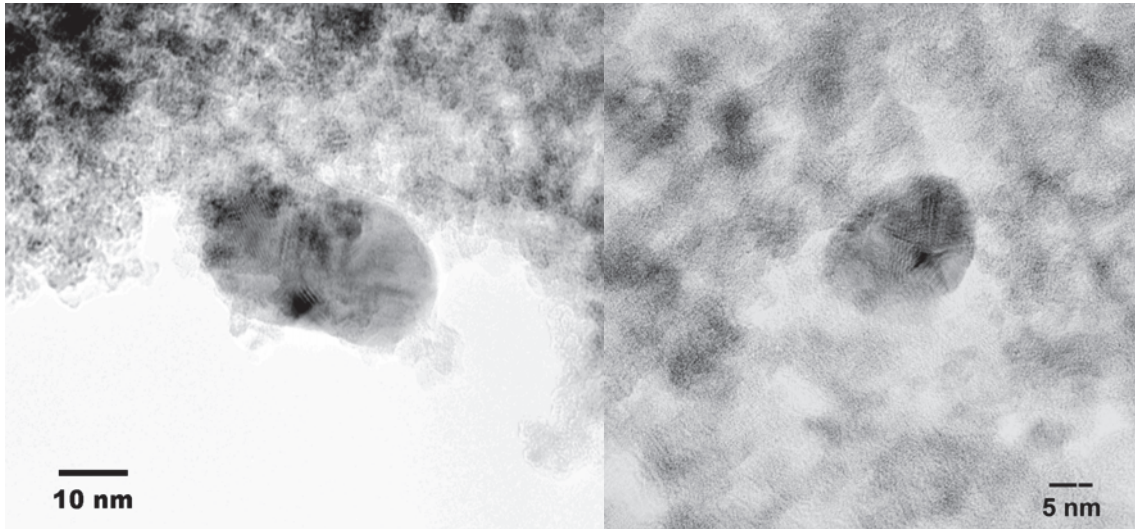
Les diffractogrammes de RX des échantillons Ag/TiO<sub>2</sub> calcinés à 350°C issus de chaque support (Figure 17) sont similaires à ceux avant traitement thermique, toutes les poudres sont cristallisées sous la phase anatase avec une taille de cristallite allant de 7 à 8 nm. Il n'y a aucune trace de phase cristalline d'argent détectée.

Les poudres issues des ATG ont également été analysées par DRX sur poudre (Figure 18) et montrent que les échantillons sont constitués uniquement de la phase rutile, avec des tailles de cristallites de 110 à 150 nm, supérieures à celles des supports seuls issus des ATG, ce qui peut être attribué à un effet catalytique des particules d'argent dans la croissance cristalline des particules de TiO<sub>2</sub>. Nous n'avons pas détecté de phase cristalline d'argent.



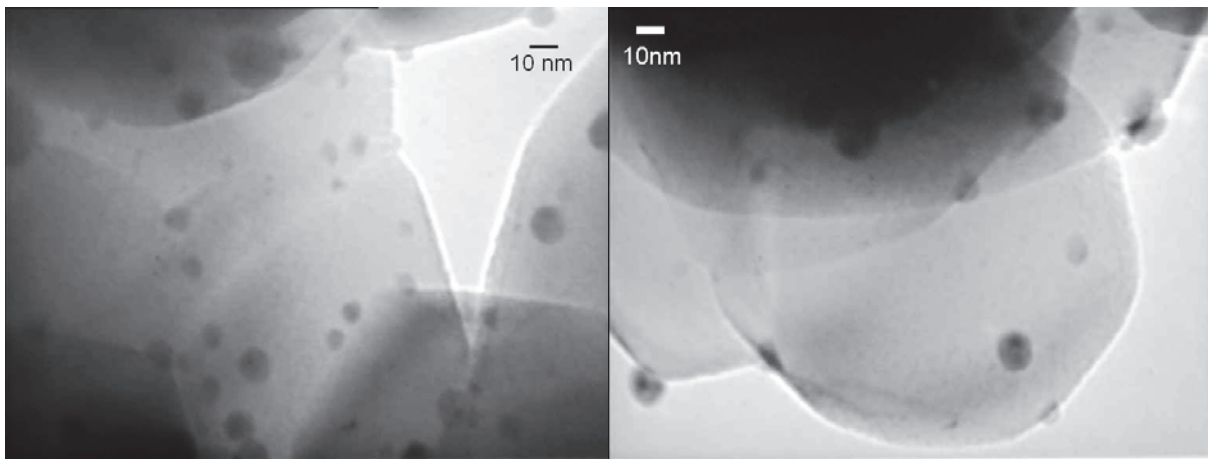
**Figure 18 : Diffractogrammes de RX des échantillons Ag/TiO<sub>2</sub> calcinés à 900°C**

Des clichés de MET ont été pris aux trois stades du traitement thermique : après synthèse des poudres à 100°C, après calcination sous air à 350°C et après ATG jusqu'à 900°C sous flux d'air. Sur l'échantillon Ag / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> après synthèse à 100°C et après calcination à 350°C, les particules d'argent sont difficilement observables. Ceci peut s'expliquer par le faible contraste entre les agrégats de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et les nanoparticules d'argent dont la taille est d'environ 10 nm (Figure 19).

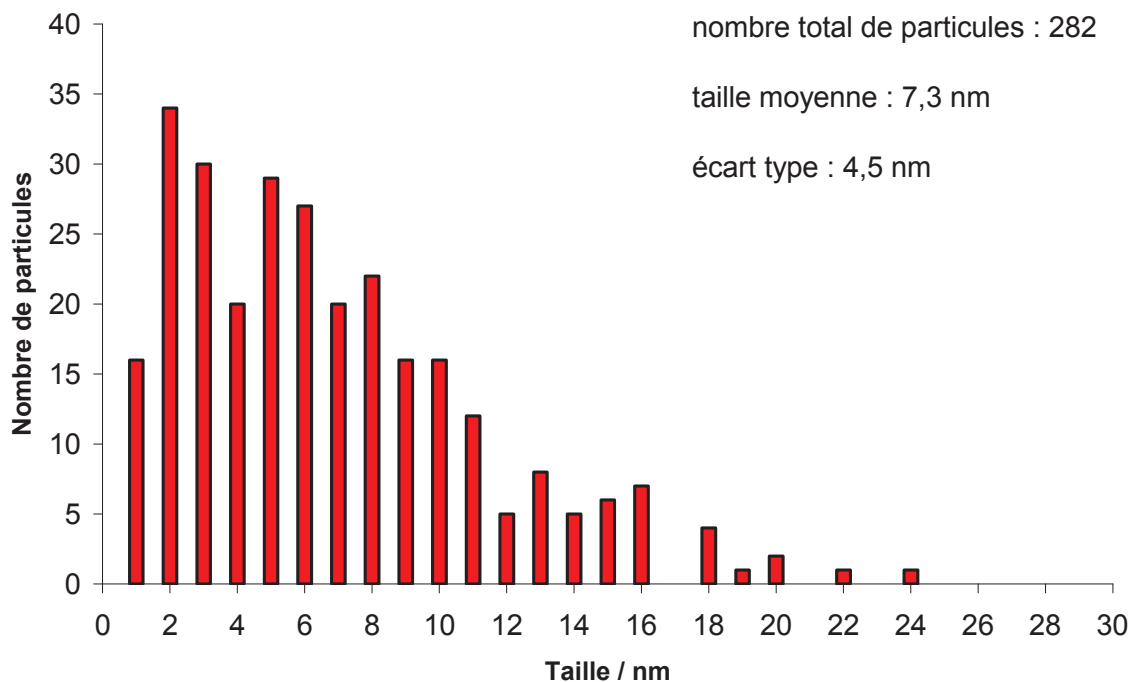


**Figure 19 : Clichés MET des l'échantillons  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  séché à 70°C (gauche) et calciné à 350°C (droite)**

La poudre issue de l'ATG de l'échantillon  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ , calcinée à 900°C, est constituée de grosses particules de  $\text{TiO}_2$  rutile sur lesquelles on voit de nombreuses particules d'argent (Figure 20). La répartition de taille des particules d'argent, effectuée sur 282 particules et présentée sous forme d'histogramme (Figure 21), donne une taille moyenne de particules de 7,3 nm avec un écart-type de 4,5 nm. Les tailles des particules d'argent observées vont de 1 à 24 nm.

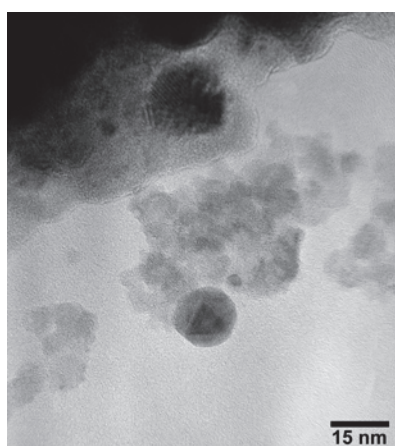


**Figure 20 : Clichés MET de l'échantillon  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  après calcination à 900°C**



**Figure 21 : Histogramme de répartition de taille des particules d'argent de l'échantillon  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  après calcination à  $900^\circ\text{C}$**

L'échantillon  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$  a été observé par MET aux trois mêmes stades de traitement thermique. Nous n'avons pas pu distinguer de particules d'argent sur l'échantillon après synthèse. Après calcination à  $350^\circ\text{C}$ , seules quelques particules d'argent ont été observées (Figure 22), comme c'était le cas pour le matériau issu du support fortement chargé en citrate.



**Figure 22 : Clichés MET de l'échantillon  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$  après calcination à  $350^\circ\text{C}$**

De même, comme pour l'échantillon  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ , la poudre issue de l'ATG de l'échantillon  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$  présente de nombreuses particules d'argent (Figure 23) dont la répartition en taille est présentée sur la Figure 24. La taille moyenne des particules est

supérieure à celle du matériau issu du support fortement chargé en citrate, et est de 11,4 nm avec un écart-type de 8,7 nm.

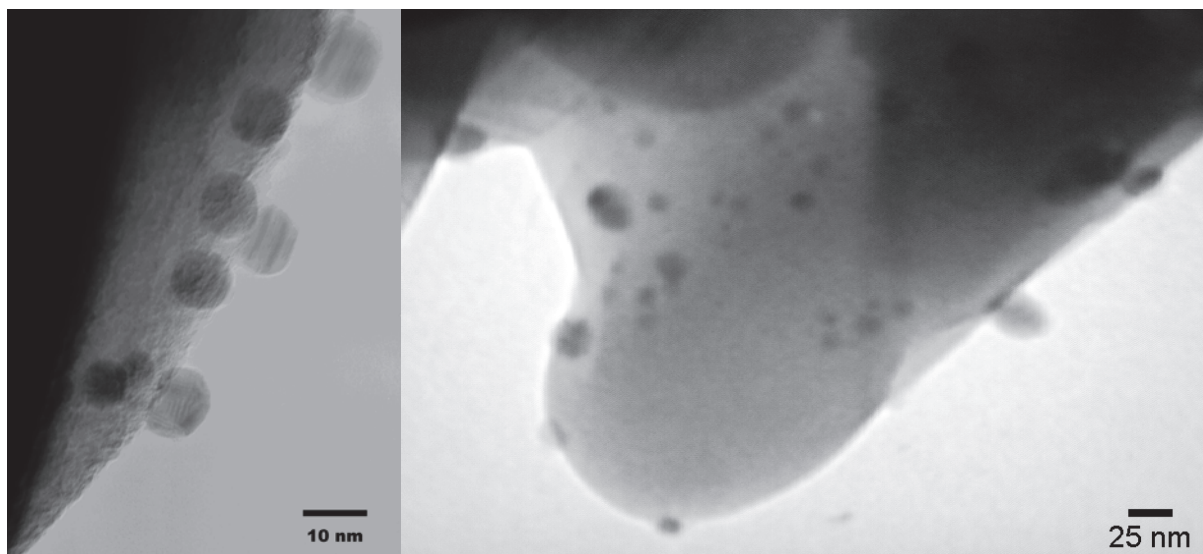


Figure 23 : Clichés MET de l'échantillon Ag / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> après calcination à 900°C

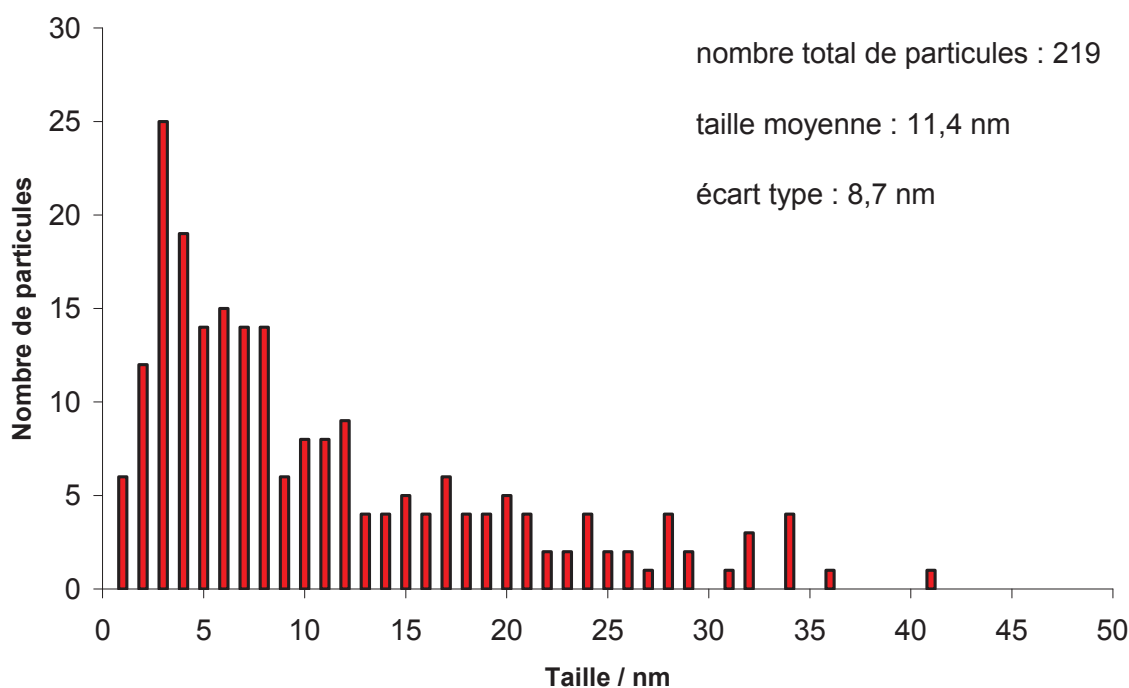
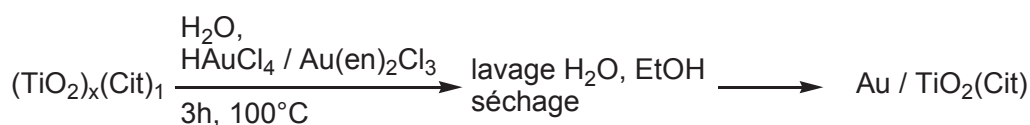


Figure 24 : Histogramme de répartition de taille des particules d'argent de l'échantillon Ag / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> après calcination à 900°C

L'analyse par MET de ces deux matériaux issus de l'ATG montre que la quantité de groupements citrates initialement présents sur le support influence directement la taille moyenne des particules d'argent obtenues après traitement thermique. Plus le support est chargé en citrate, plus la taille moyenne est faible. Cet effet va être exacerbé dans le cas d'un métal plus réductible tel que l'or.

## 2) Au/TiO<sub>2</sub>

Les supports (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> ont également été utilisés pour le dépôt d'or à partir de deux sels d'or : HAuCl<sub>4</sub>, commercial, et Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, que nous avons synthétisé selon une méthode publiée<sup>2</sup>.



**Figure 25 : Dépôt d'or sur les supports (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub>**

Nous avons procédé de la même manière que lors du dépôt d'argent, en mettant le support en suspension dans l'eau distillée puis en ajoutant la quantité correspondante de solution aqueuse du précurseur d'or. Après quelques minutes à reflux, la poudre en suspension, initialement blanche, prend une coloration rose violette, indiquant le début de la réduction de l'or du degré d'oxydation +3 en nanoparticules d'or métallique à la surface de l'oxyde de titane. Après 3 h à reflux, la poudre est lavée à l'eau puis à l'éthanol et enfin séchée à 70°C pendant 20 h.

Les caractérisations par UV-visible de ces matériaux montrent qu'ils possèdent tous une large bande d'absorption dont le maximum est compris entre 530 et 550 nm, caractéristique de la résonance plasmon de nanoparticules d'or. Les analyses par XPS de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> issu du précurseur HAuCl<sub>4</sub> montrent que l'énergie de liaison de Au 4f<sub>7/2</sub> est de 83,7 eV, valeur correspondant à Au<sup>0</sup>. Aucune trace d'or oxydé (Au<sup>I</sup> ou Au<sup>III</sup>) n'est détectée. Ces résultats montrent que l'or a bien été réduit lors de ce procédé grâce aux groupements citrates présents à la surface de nos supports.

	Rapports atomiques		E <sub>liaison</sub> Au 4f <sub>7/2</sub> (eV)
	Au/Ti (.10 <sup>-3</sup> )	Cl/Au	
Au/(TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> issu HAuCl <sub>4</sub>	4,72	0	83,7

**Tableau 1 : Rapports atomiques et énergie de liaison déterminés par analyse XPS du matériau Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub>**

L'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> issu du précurseur HAuCl<sub>4</sub> a également été observé par MET (Figure 26). Nous n'avons observé que peu de particules d'or, l'histogramme de distribution de taille que nous avons réalisé grâce aux clichés de MET ne compte que 44 particules (Figure 27), dont les tailles sont réparties de 2 à 67 nm, et dont la taille moyenne est de 11 nm avec un écart-type de 13 nm. L'écart-type supérieur à la taille moyenne est dû à la présence de quelques grosses particules. En ne considérant que les particules dont le diamètre est inférieur à 20 nm, la moyenne résultante, calculée sur 38 particules, est alors de 6,5 nm avec un écart-type de 3,4 nm.



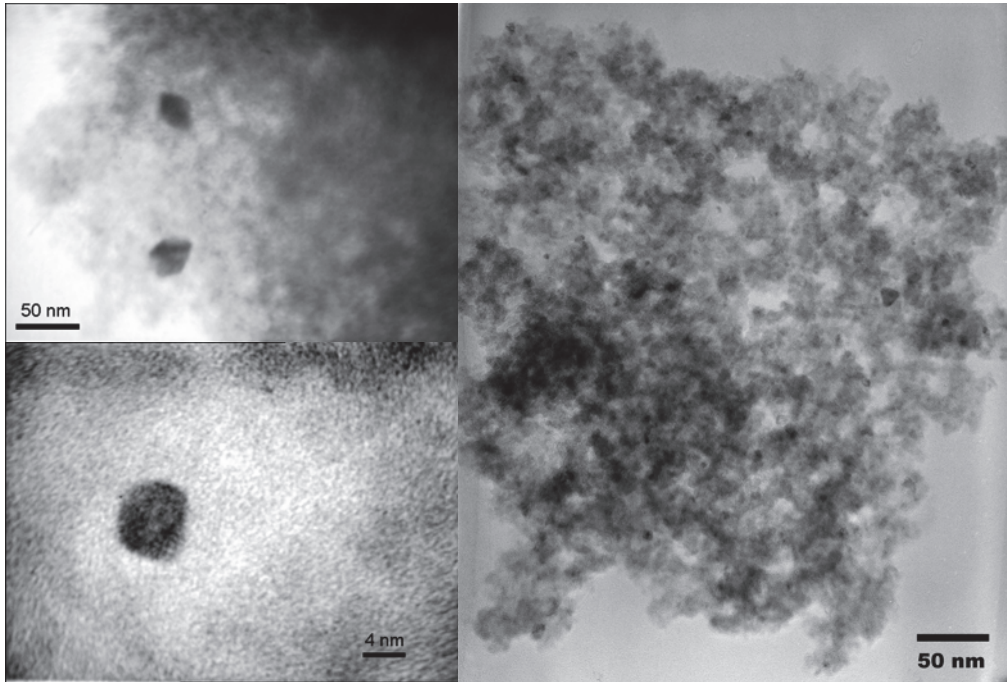


Figure 26 : Clichés MET de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> issu du précurseur HAuCl<sub>4</sub>

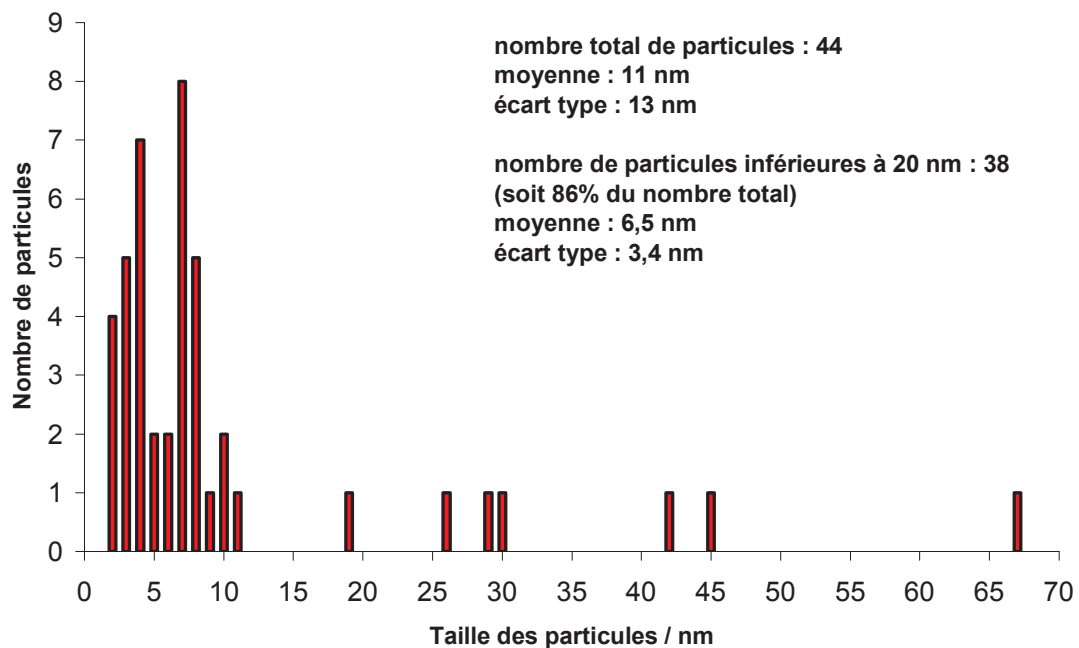
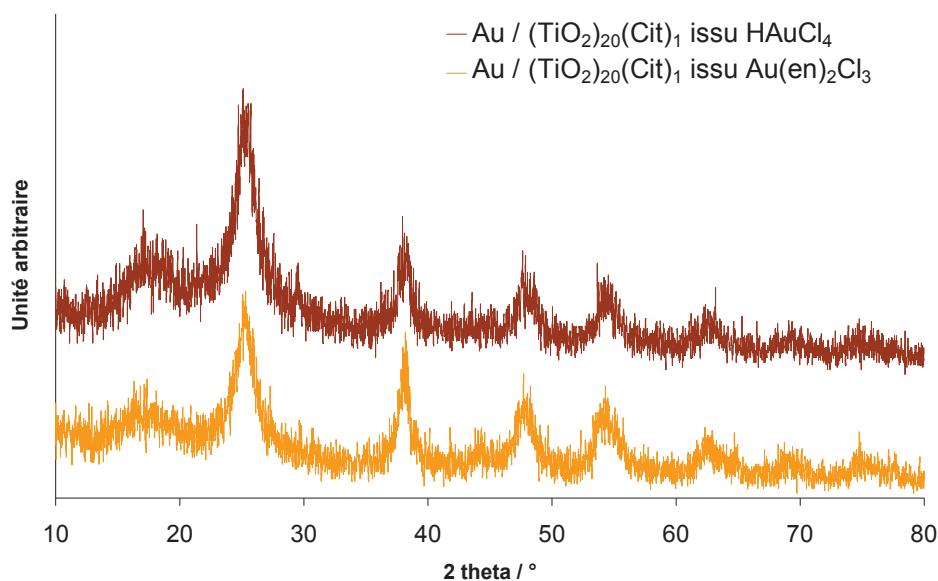


Figure 27 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Les bandes de vibration observées sur les spectres FT-IR des échantillons sont, comme dans le cas de l'argent, similaires à celles de supports seuls, que ce soit pour les matériaux obtenus à partir d'HAuCl<sub>4</sub> ou de Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, indiquant que des groupements citrates sont présents à la surface des matériaux après dépôt d'or. Les diffractogrammes de RX de tous ces échantillons (Figure 28) indiquent qu'ils sont toujours constitués de la phase anatase et que la taille des cristallites est comprise entre 5 et 8 nm environ (équation Debye-Scherrer).

Le dépôt d'or ne semble donc affecter ni la composition chimique de surface, ni la structure des supports hybrides.



**Figure 28 : Diffractogrammes de RX des deux échantillons Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>**

Dans le but de démontrer l'utilité des groupements citrates présents à la surface du support TiO<sub>2</sub>, nous avons effectué un dépôt d'or dans les mêmes conditions que sur nos supports hybrides mais sur un TiO<sub>2</sub> non fonctionnalisé, en plaçant à reflux pendant 3 h une solution d'H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> contenant la poudre de TiO<sub>2</sub> simple. Nous observons progressivement l'apparition d'une coloration grise de la suspension pendant les 3 h à reflux. La coloration violette n'apparaît qu'après séchage de la poudre à 70°C et non pendant les premières minutes où les suspensions aqueuses étaient à reflux comme c'était le cas pour les supports contenant les groupements citrates.

Les clichés pris par MET montrent que les particules d'or formées, liées à la réduction thermique et/ou photo-réduction du sel d'or par TiO<sub>2</sub>, sont de plus grande taille que sur le support contenant les groupements citrates (Figure 29). En effet, nous avons observé de nombreuses particules de taille supérieure à 50 nm allant jusqu'à 450 nm et l'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant est présenté Figure 30 (pour des raisons de clarté, on notera la différence dans les intervalles sur l'histogramme : de 0 à 50 nm, l'intervalle délimite les tailles de particules tous les 2 nm alors que de 50 à 500 nm, tous les 50 nm). La quantité d'or consommée par ces particules représente 95% de la masse d'or totale de ce matériau et les particules de taille inférieure à 50 nm ne constituent que 5% en poids de l'or.

Il apparaît donc que la présence des groupements citrates à la surface des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> permet de contrôler la croissance des nanoparticules d'or et de stabiliser des particules d'or plus petites.

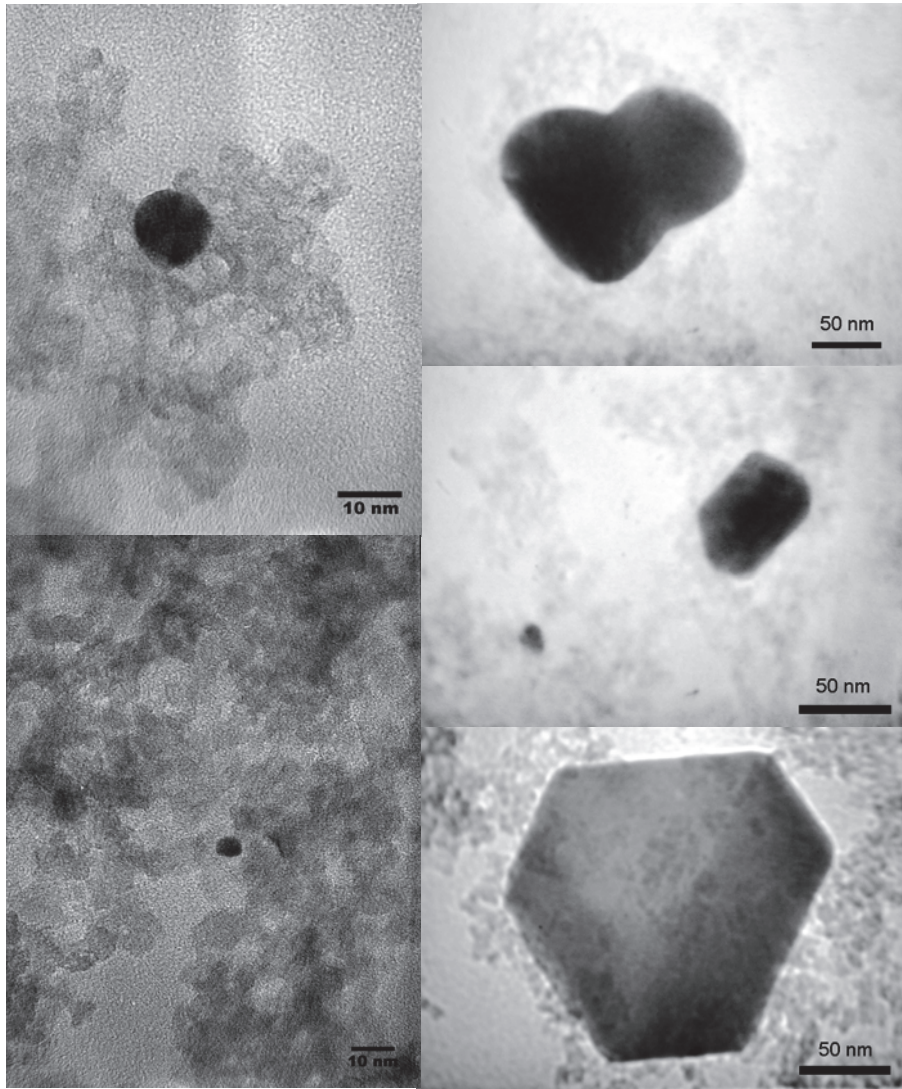


Figure 29 : Clichés MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub>

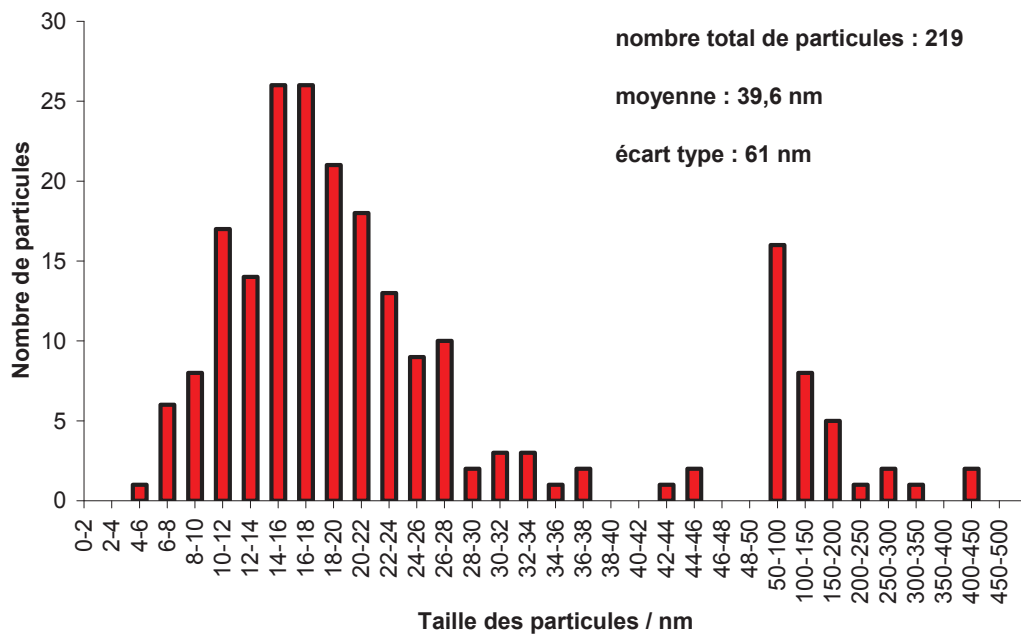


Figure 30 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub>

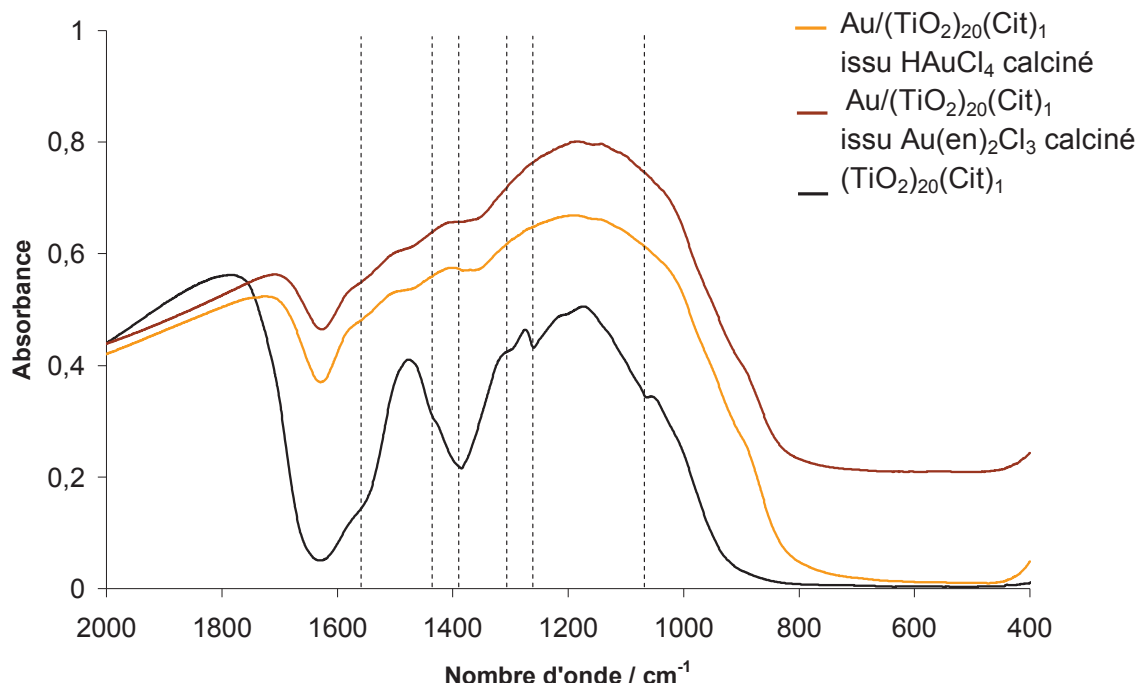
Comme dans le cas des matériaux  $\text{Ag} / (\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$ , les poudres  $\text{Au} / (\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  ont été calcinées à  $350^\circ\text{C}$  sous air pendant 3 h pour éliminer les groupements citrates de surface. Là encore, les quantités initiales relatives des supports et des précurseurs d'or ont été calculées pour correspondre à des matériaux finaux  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  contenant 1% d'or après élimination totale des groupements organiques de surface.

Voici les pourcentages d'or déposé sur trois des supports par les deux précurseurs après calcination des matériaux à  $350^\circ\text{C}$  :

Support	$\text{HAuCl}_4$	$\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$
$(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$	0,93%	1,24%
$(\text{TiO}_2)_{50}(\text{Cit})_1$	0,80%	0,98%
$(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$	0,74%	0,93%

**Tableau 2 : Pourcentages d'or déposé sur trois supports par les deux précurseurs**

On constate que les rendements des dépôts d'or sont quasi quantitatifs. On voit également que la quantité d'or déposée augmente avec la teneur en citrate du support, ce qui suggère que les citrates greffés sur nos supports ont une aptitude à fixer l'or au degré d'oxydation +3 que ce soit sous la forme de l'anion  $\text{AuCl}_4^-$  ou du cation  $\text{Au(en)}_2^{3+}$ . Néanmoins, le pourcentage d'or déposé est systématiquement supérieur pour les matériaux obtenus à partir d' $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$ , indiquant une meilleure affinité du support, négativement chargé dans les conditions des dépôts, pour l'espèce cationique  $\text{Au(en)}_2^{3+}$ .



**Figure 31 : Spectres FT-IR des échantillons  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  calcinés à  $350^\circ\text{C}$  issu du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  et celui du support**

Les caractérisations par FT-IR des échantillons calcinés (Figure 31) confirment l'élimination des groupements citrates matérialisée par l'absence des bandes caractéristiques de vibration  $\nu(\text{COO})$  à 1550 et 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons Au/TiO<sub>2</sub> calcinés (issu des supports  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  où  $x = 20, 50$  et 100 et préparés à l'aide des deux précurseurs d'or) ont été observés par MET. Pour chacun, plus de 200 particules ont été prises en photo et mesurées afin de calculer les tailles moyennes de particules ainsi que les écart-types correspondants.

Les clichés MET du matériau calciné à 350°C issu du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  et du précurseur HAuCl<sub>4</sub> sont présentés Figure 32. Il s'agit de l'échantillon constitué des plus petites particules d'or. L'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant est présenté Figure 33. Il compte 233 particules, dont les tailles vont de 5 à 45 nm, avec une taille moyenne de 18,8 nm et un écart-type de 7,4 nm.

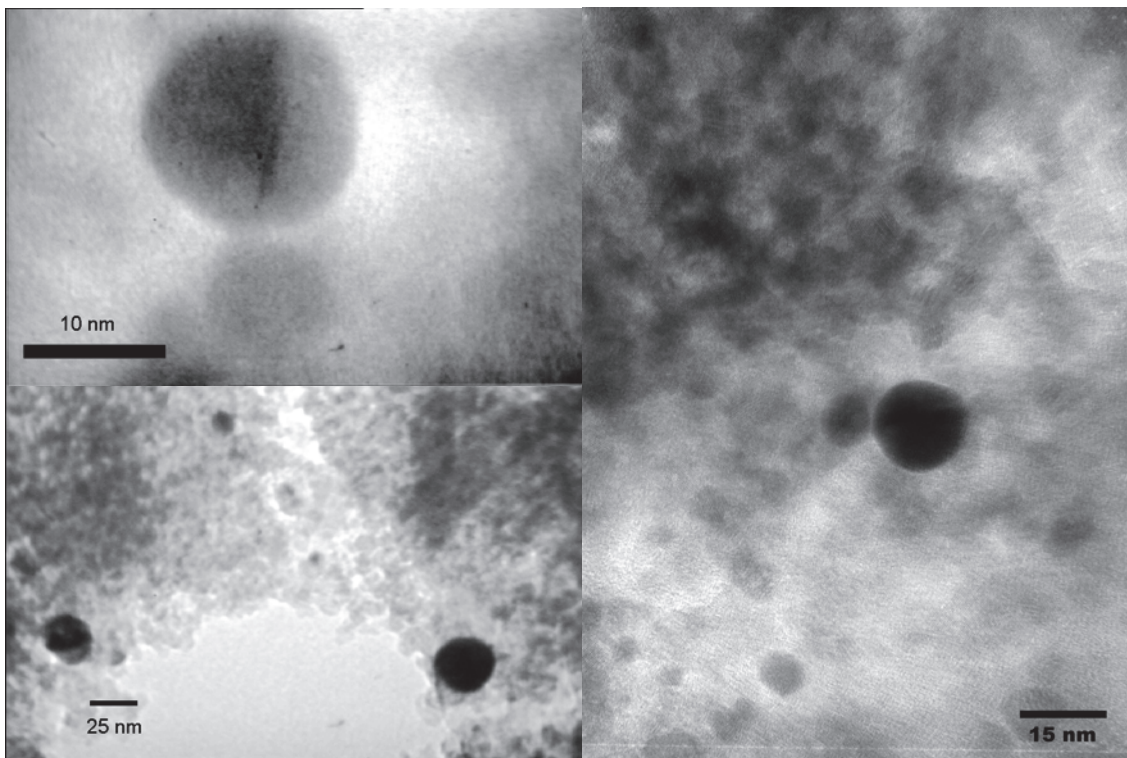
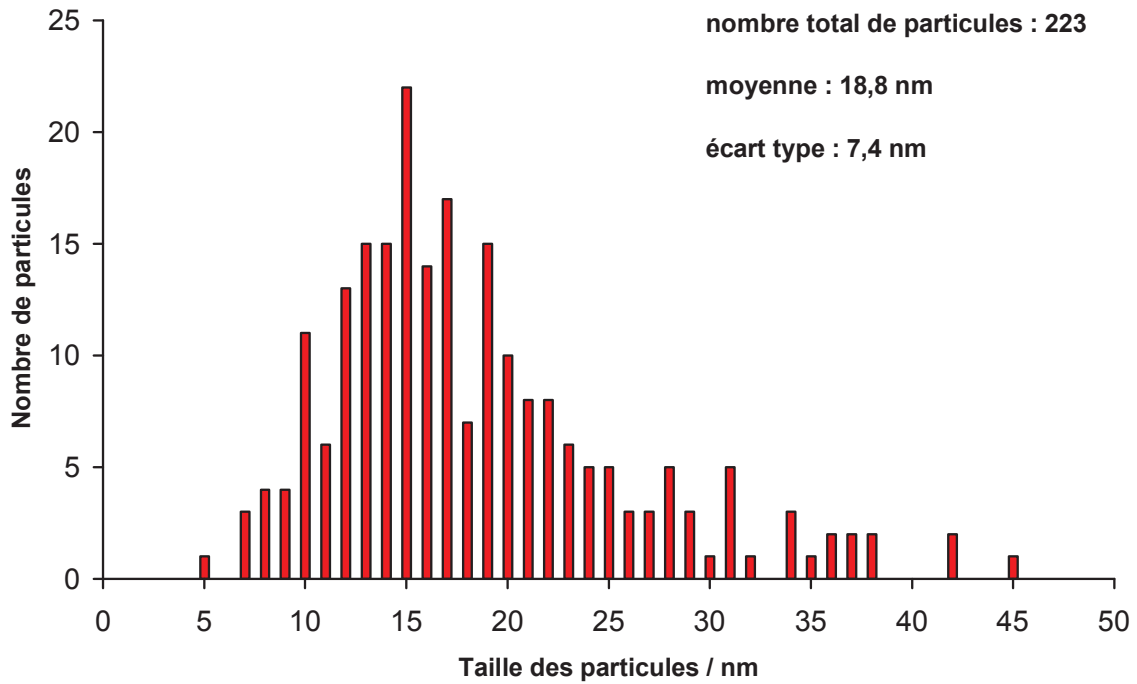


Figure 32 : Clichés MET de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'HAuCl<sub>4</sub> et du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$



**Figure 33 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'HAuCl<sub>4</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>**

Les clichés MET du matériau calciné à 350°C issu du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Cit)<sub>1</sub> et du précurseur HAuCl<sub>4</sub> sont présentés Figure 34. L'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant est présenté Figure 35. Il compte 216 particules, dont les tailles vont de 4 à 89 nm, avec une taille moyenne de 34,6 nm et un écart-type de 21 nm.

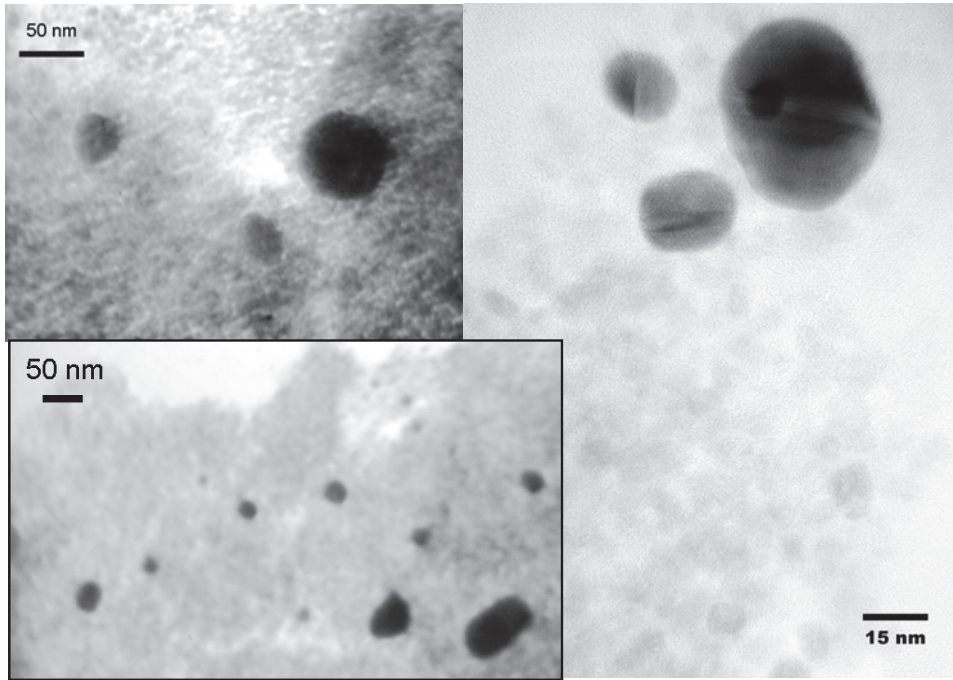


Figure 34 : Clichés MET de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'HAuCl<sub>4</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Cit)<sub>1</sub>

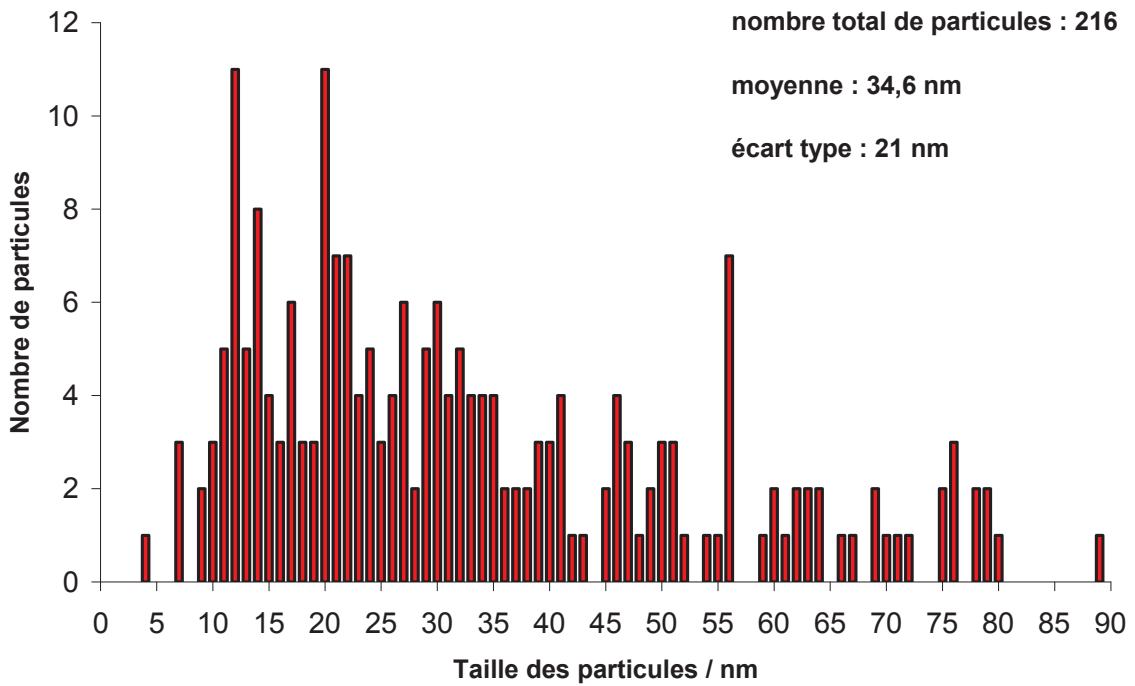


Figure 35 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'HAuCl<sub>4</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Les clichés MET du matériau calciné à 350°C issu du support  $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$  et du précurseur  $\text{HAuCl}_4$  sont présentés Figure 36. L'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant est présenté Figure 37. Il compte 214 particules, dont les tailles vont de 3 à 82 nm, avec une taille moyenne de 36 nm et un écart-type de 16 nm.

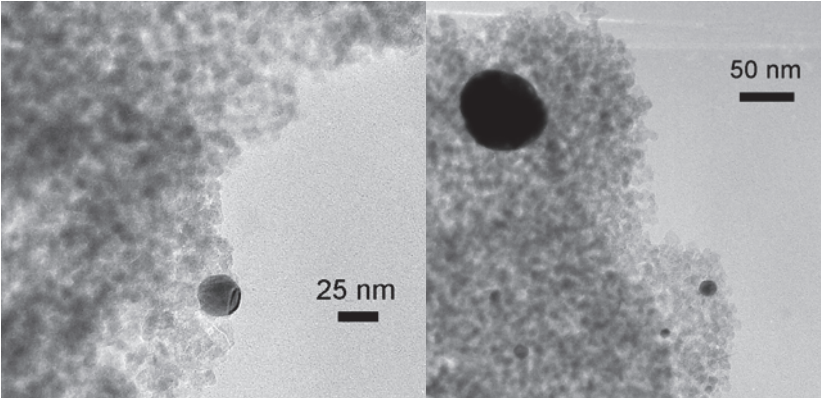


Figure 36 : Clichés MET de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'HAuCl<sub>4</sub> et du support  $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$

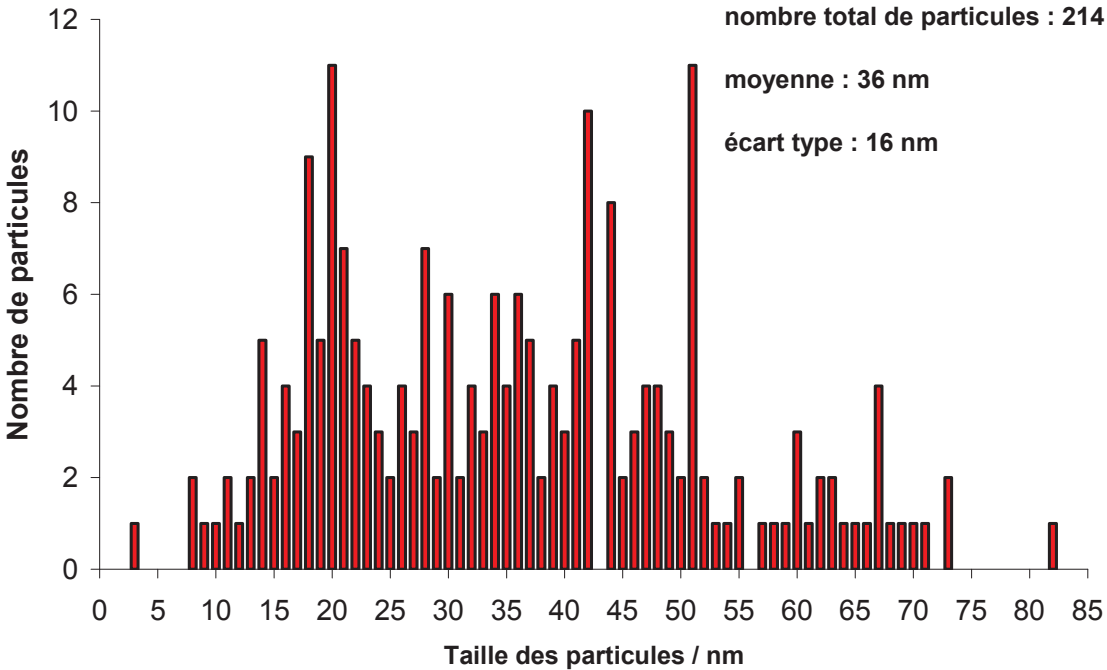


Figure 37 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'HAuCl<sub>4</sub> et du support  $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$



Les clichés MET du matériau Au/TiO<sub>2</sub> calciné à 350°C issu du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> et du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> sont présentés Figure 38. L'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant est présenté Figure 39. Il compte 234 particules, dont les tailles vont de 13 à 51 nm, avec une taille moyenne de 30,5 nm et un écart-type de 7,7 nm.

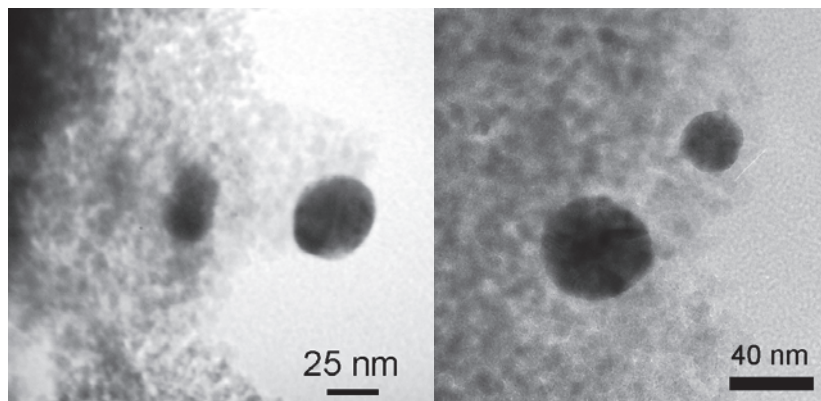


Figure 38 : Clichés MET de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>

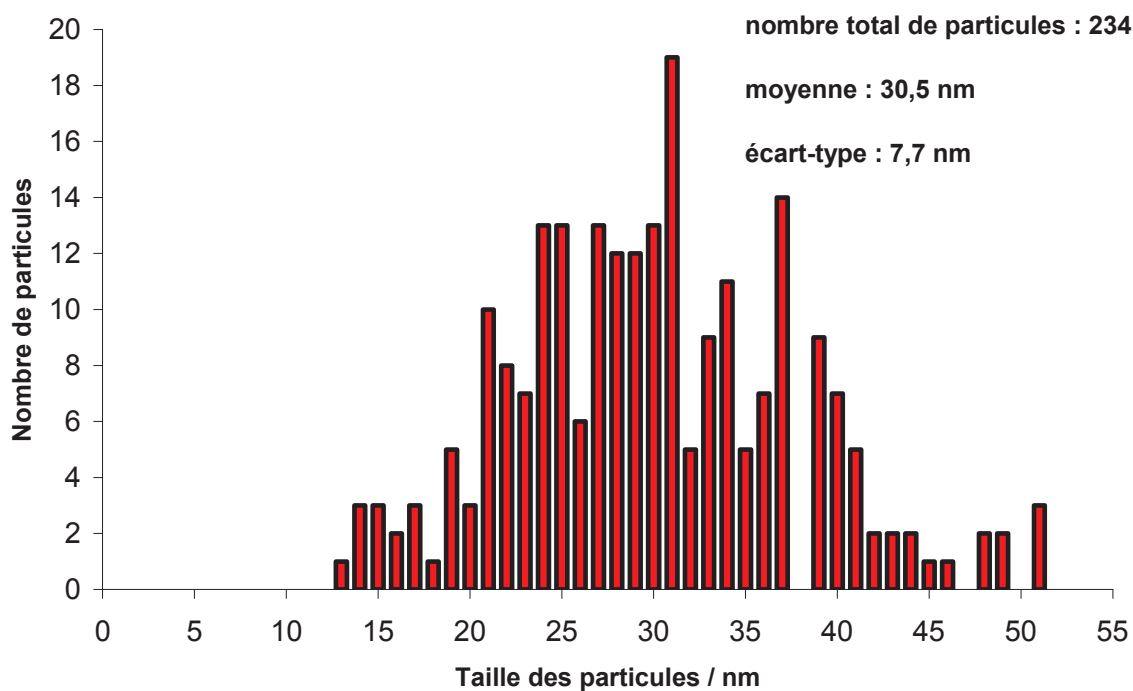


Figure 39 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Les clichés MET du matériau Au/TiO<sub>2</sub> calciné à 350°C issu du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Cit)<sub>1</sub> et du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> sont présentés Figure 40. L'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant est présenté Figure 41. Il compte 218 particules, dont les tailles vont de 8 à 82 nm, avec une taille moyenne de 35,1 nm et un écart-type de 12,4 nm.

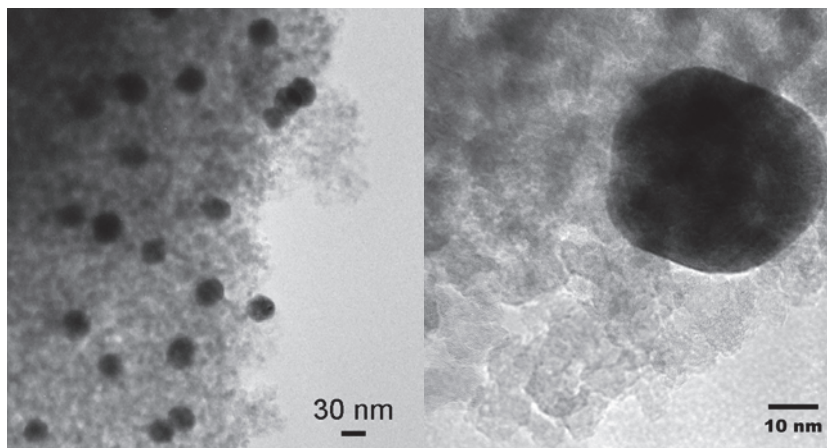


Figure 40 : Clichés MET de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Cit)<sub>1</sub>

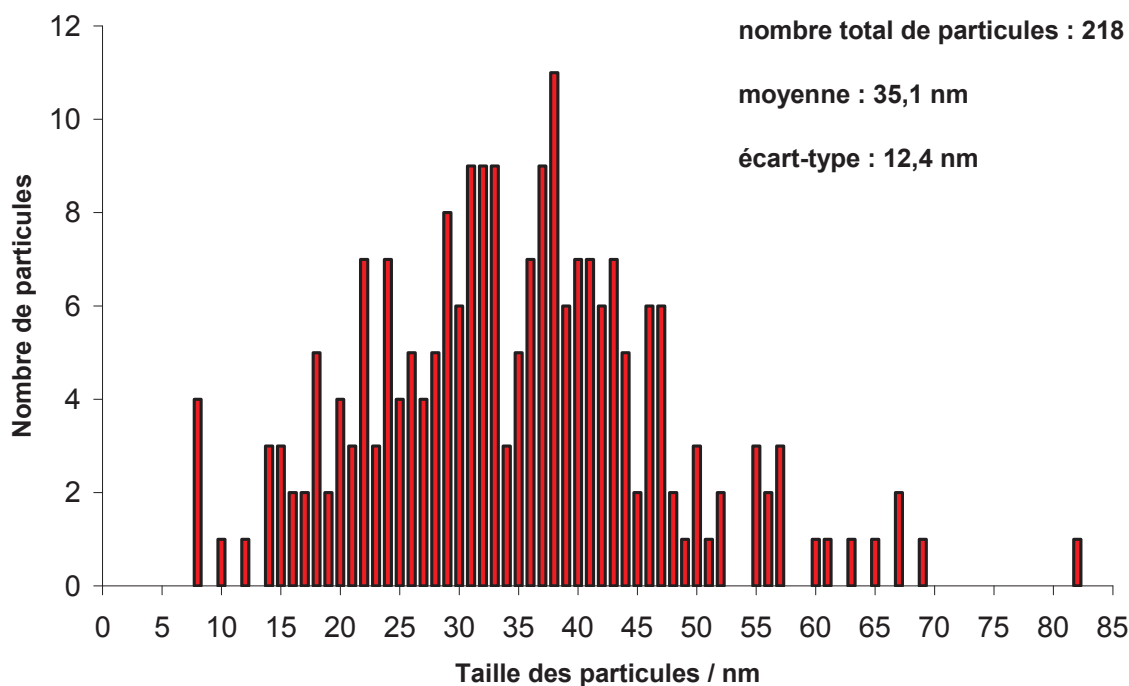


Figure 41 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Les clichés MET du matériau Au/TiO<sub>2</sub> calciné à 350°C issu du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> et du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> sont présentés Figure 42. L'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant est présenté Figure 43. Il compte 215 particules, dont les tailles vont de 8 à 82 nm, avec une taille moyenne de 49,2 nm et un écart-type de 12,3 nm.

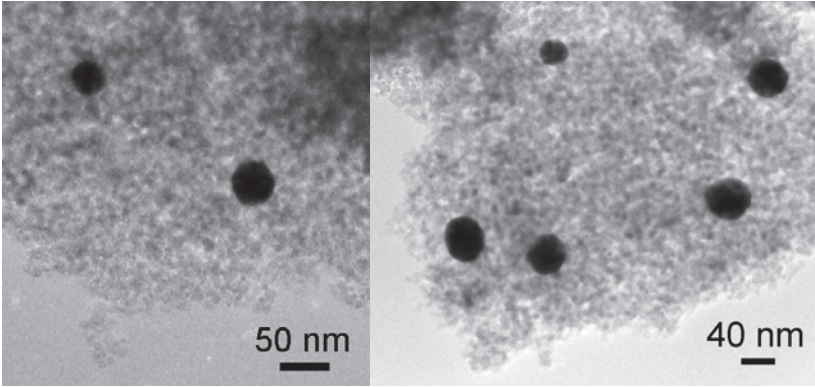


Figure 42 : Clichés MET de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub>

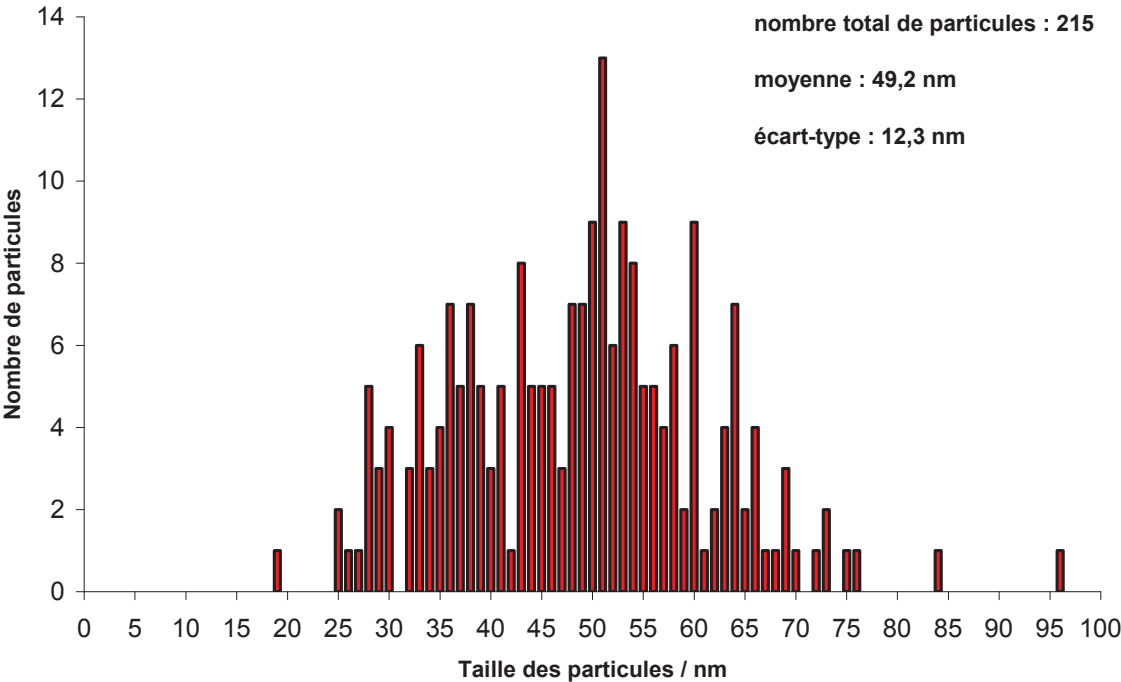


Figure 43 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon calciné à 350°C Au/TiO<sub>2</sub> issu d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Le tableau suivant récapitule les tailles moyennes de particules d'or et les écart-types correspondants pour les matériaux Au/TiO<sub>2</sub> calcinés en fonction du précurseur d'or et de la teneur en citrate du support :

Rapport Cit / Ti du support	Taille moyenne de particules (écart-type) / nm en fonction du précurseur d'or utilisé	
	Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	HAuCl <sub>4</sub>
1/20	30,5 (7,7)	18,8 (7,4)
1/50	35,1 (12,4)	34,6 (21)
1/100	49,2 (12,3)	36,1 (16,2)

**Tableau 3 : Diamètres moyens des particules d'or**

On observe que pour les deux précurseurs d'or utilisés, plus le support TiO<sub>2</sub>(Cit) est chargé en citrate, plus les particules d'or obtenues sur le support après calcination à 350°C sont petites. De même, en comparant les écart-types correspondants, on voit que le support le plus chargé en citrate conduit à la distribution de taille la plus étroite, et ce pour les deux précurseurs d'or, suggérant que les citrates sont impliqués dans l'inhibition de la croissance des particules d'or lors de la calcination. Cette limitation sur les supports hautement fonctionnalisés peut provenir d'un encombrement stérique lié à la présence des groupements réducteurs à proximité / en interaction directe avec les particules d'or. Elle peut également être attribuée au confinement des particules métalliques au sein du réseau poreux interparticulaire formé mis en évidence par l'isotherme d'adsorption-desorption d'azote (Figure 10). La calcination à 350°C cause en fait l'effondrement de l'extra-porosité des supports hybrides<sup>3</sup>, la surface spécifique du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> passant de 480 à 170 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui correspond à la surface spécifique d'un TiO<sub>2</sub> non fonctionnalisé, c'est-à-dire à la surface externe de particules d'anatase de 7-8 nm agrégées. Cet effondrement de la structure poreuse du support sur les particules d'or confinées lors de la calcination pourrait être un facteur de limitation de leur croissance.

Quand la teneur en citrate diminue, l'écart-type sur la taille moyenne des nanoparticules formées augmente, notamment pour les matériaux issus de HAuCl<sub>4</sub>, indiquant l'agrégation et la coalescence des particules initialement à 6,5 ± 3,4 nm dans Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> (Figure 27). Les écart-types sont moins importants dans le cas des matériaux faiblement fonctionnalisés issus de Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, suggérant une croissance de type Ostwald où les petites particules (complètement absentes des histogrammes) sont consommées pour former les grosses. Cette croissance serait favorisée par la présence de chlore à la surface de ces échantillons, comme observé par XPS (Tableau 4), qui est connu pour faciliter la mobilité des particules d'or à la surface de supports oxydes lors du traitement thermique<sup>4</sup>. Les matériaux Au/TiO<sub>2</sub> calcinés issus du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> présentent cependant des tailles moyennes de particules d'or plus élevées que les matériaux obtenus à partir d'HAuCl<sub>4</sub> (Tableau 3). Il est

possible que le cation  $\text{Au(en)}_2^{3+}$ , plus volumineux que l'anion  $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2$ , ne rejoigne pas aussi facilement les espaces confinés et que sa croissance soit de façon générale moins contrainte.

	Rapports atomiques		$E_{\text{liaison Au } 4f_{7/2}} \text{ (eV)}$
	Au/Ti ( $\cdot 10^{-3}$ )	Cl/Au	
Au/(TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> issu H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub>	4,22	0	83,3
Au/(TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> issu Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	4,18	2	84,0
Au/(TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> issu Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	4,08	2	84,0

**Tableau 4 : Rapports atomiques et énergie de liaison déterminés par analyse XPS des matériaux Au/TiO<sub>2</sub>(Cit) calcinés à 350°C**

L'analyse XPS (Tableau 4) montre également qu'après calcination, les particules d'or issues du précurseur  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$  sont à l'état d'oxydation zéro et purement métalliques (énergie de liaison du niveau de coeur  $4f_{7/2}$  à 84,0 eV). Issues de  $\text{H}_2\text{AuCl}_4$ , les particules d'or apparaissent légèrement négatives (énergie de liaison du niveau de coeur  $4f_{7/2}$  plus basse que dans  $\text{Au}^0$ ). Cet effet a déjà été observé sur des particules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2$  et est attribué à un transfert d'électrons du support oxyde vers la particule métallique. Ce déplacement du niveau de coeur vers les plus basses énergies de liaison après calcination (valeur avant calcination de 83,3 eV dans le Tableau 1 contre 83,7 eV après calcination dans le Tableau 4) est cohérent avec l'élimination des groupements citrates et la formation d'une interaction directe entre les particules d'or et le support.

En résumé, il semble que, après calcination à 350°C des matériaux  $\text{Au} / (\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$ , la morphologie des supports soit similaire quel que soit leur degré d'hybridation initial. Mais les tailles moyennes et les distributions de taille des particules d'or diffèrent en fonction de la teneur initiale en citrate du support (x) et du précurseur d'or utilisé. Plus le support est chargé en citrate, plus les particules d'or sont petites, et ce pour les deux précurseurs d'or. Par contre, mis à part  $\text{Au} / (\text{TiO}_2)_{50}(\text{Cit})_1$ , aucune particule d'or inférieure à 10 nm n'est détectée sur les matériaux issus du précurseur  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$ . La charge électronique des particules d'or est elle aussi fonction du précurseur d'or.

### III - Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis au point un procédé de synthèse par voie sol-gel de nanoparticules hybrides  $\text{TiO}_2(\text{Cit})$  dont la partie inorganique est cristallisée sous la phase anatase et dont la partie organique est fortement liée à la surface des nanoparticules. Ce procédé consiste en la co-hydrolyse d'un mélange de précurseurs dans lequel, en faisant varier les quantités relatives des deux précurseurs, nous avons pu obtenir plusieurs degrés de fonctionnalisation de surface. Ceci a pu être prouvé par différentes techniques de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge, les analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse, la mesure de potentiel Zeta et les analyses par adsorption-desorption d'azote. Tous les résultats obtenus prouvent qu'en augmentant la quantité relative du précurseur  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Cit})$ , la teneur en citrate du matériau hybride formé augmente.

Nous avons ensuite utilisé les propriétés réductrices des citrates présents à la surface des matériaux pour former des particules métalliques d'or et d'argent in situ. La formation des particules d'or a notamment été mise en évidence par la coloration violette très rapide des particules de  $\text{TiO}_2$  hybrides lors du contact avec des solutions jaunes de sels d'or, qui n'a pas lieu avec un  $\text{TiO}_2$  purement inorganique. Nous avons montré que plus le support contient de fonctions citrates en surface, plus la teneur en or ou en argent déposée augmente. Les études par infrarouge montrent que les citrates sont toujours présents après la réduction des sels métalliques et le dépôt de métal sur les supports hybrides et que ces groupements citrates peuvent être éliminés par calcination sous air à  $350^\circ\text{C}$ . Les plus petites particules d'or sont alors obtenues sur les supports hybrides initialement les plus fonctionnalisés, suggérant que les citrates et l'organisation spatiale des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  induite par leur présence en surface jouent un rôle stérique dans l'inhibition de la croissance des particules métalliques supportées. Enfin, le précurseur d'or utilisé a également une influence sur la taille et la distribution de tailles des particules d'or. Ainsi, les matériaux issus du précurseur  $\text{HAuCl}_4$  possèdent les distributions les plus larges, et donc la plus forte probabilité de contenir des espèces catalytiques<sup>5</sup>; les matériaux issus du précurseur  $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$  présentent les plus grandes tailles moyennes et une proportion quasiment nulle de particules d'or inférieures à 10 nm, condition habituellement considérée comme nécessaire pour observer une activité catalytique<sup>6</sup>.

Dans le prochain chapitre, ces matériaux composites  $\text{M}/\text{TiO}_2$  seront évalués en tant que catalyseurs de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène en phase liquide. En effet, des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont montré que les matériaux  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  sont des catalyseurs de choix dans cette réaction<sup>7-11</sup>.

## IV - Partie expérimentale

### A - Synthèse des précurseurs

#### 1) $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COO})-\text{CH}_2-\text{COOH})$

1 mL ( $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  est ajouté à 14 mL de THF, puis 0,239 mg ( $1,12 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide citrique monohydraté de formule  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(-\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont ajoutés. La suspension est laissée sous agitation à température ambiante pendant 20 h. On obtient une solution limpide incolore. Le solvant est évaporé sous vide, on obtient une huile de masse.

**$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm,  $20^\circ\text{C}$ ) :** 1,12 - 1,51 (48 H, chevauchement de doublets) ; 2,53 (1 H, d,  $^2\text{J} = 17,9$  Hz) ; 2,71 (1 H, d,  $^2\text{J} = 17,9$  Hz) ; 3,20 (1 H, d,  $^2\text{J} = 16,8$  Hz) ; 3,34 (1 H, d,  $^2\text{J} = 16,8$  Hz) ; 4,49 (2 H, sept,  $^3\text{J} = 5,9$  Hz) ; 4,58 – 5,19 (5 H, chevauchement de septuplets) ; 5,30 (1 H, sept,  $^3\text{J} = 5,9$  Hz).

**FT-IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3411 m (v O-H), 1705 F (v COOH), 1585 F ( $v_{\text{as}}$  COO), 1548 ép, 1527 F, 1455 F ( $v_{\text{s}}$  COO), 681 m, 616 F, 563 m, 530 f, 486 m, 459 ép (v M-O, M-OOC).

**Analyse Élémentaire :** % calculé (obtenu) pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_{16}\text{Ti}_3$  : %C : 43,72 (43,85); %H : 7,51 (7,55).

#### 2) $\text{Au}(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2\text{Cl}_3$

1,1 g ( $2,8 \cdot 10^{-3}$  mol) d' $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  est dissous dans 10 mL d'eau distillée. 0,5 mL ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol) d'éthylène diamine (en) est ajouté lentement. Lors de l'ajout, la solution devient turbide et orange jusqu'à l'ajout de la dernière goutte où elle devient limpide et marron. La solution est laissée sous agitation pendant 45 minutes puis 70 mL d'éthanol sont ajoutés pour faire précipiter le produit. La suspension obtenue est laissée sous agitation pendant 20 minutes puis elle est centrifugée. Le solide et le surnageant sont jaunes. On élimine le surnageant et le solide est de nouveau lavé à l'éthanol. Le surnageant est alors incolore. Le solide est ensuite placé à  $50^\circ\text{C}$  pendant 2 h puis sous vide à température ambiante. Le solide jaune ainsi séché est jaune et de masse 1,085 g.

**FT-IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3433 m, 2899 F, 1569 F, 1330 F, 1320 F, 1279 m, 1180 F, 1154 F, 1043 F, 1002 m, 904 m, 877 f, 610 f, 575 m, 501 F.

La totalité du solide est ensuite dissoute dans 1 L d'eau distillée.

**Analyse Élémentaire :** 0,44 g.L<sup>-1</sup> d'Au soit  $2,23 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> d' $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$

**Carbone organique total :** 115,5 mg.L<sup>-1</sup>  $\pm$  2% soit  $9,6 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> de C soit 4,3 atomes de carbone par atome d'or (Nombre théorique de carbone par atome d'or : 4).

## B - Synthèse des matériaux $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$

Mode opératoire type pour l'obtention de nanoparticules hybrides  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  :

Trois équivalents de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ( $n_1$ ) sont ajoutés à 10 mL de THF, puis un équivalent d'acide citrique monohydraté (AC) ( $n_2$ ) est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 16 h jusqu'à obtention d'une solution limpide. 10 mL d' $\text{HO}^i\text{Pr}$  puis  $(x - 3)$  équivalents de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ( $n_3$ ) sont ajoutés. 100 mL de solution aqueuse de  $\text{NBu}_4\text{Br}$  ( $n(\text{NBu}_4\text{Br}) = 0,1$  équivalent Ti) sont portés à reflux. La solution contenant le mélange de précurseurs alcoxyde y est transférée. Il y a apparition immédiate d'un précipité blanc. Le chauffage à reflux est maintenu pendant 3 h. Puis le mélange est refroidi à température ambiante, il est centrifugé, la solution surnageante est éliminée et le précipité est lavé à l'eau distillée, puis à l'éthanol. Il est ensuite placé à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  pendant 20 h.

Une poudre jaune pale est obtenue, pesée et analysée par FT-IR, DRX et ATG. Les résultats de ces analyses seront présentés dans la partie suivante.

Les quantités de chaque réactif sont présentées dans le tableau suivant pour chaque synthèse.

Matériaux	$n$ ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) $n_1$ / mol (V / mL)	$n$ (AC) $n_2$ / mol (m / g)	$n$ ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) $n_3$ en mol (V / mL)	$n_{\text{tot}}$ ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) $(n_1 + n_3)$ / mol	$m_{\text{finale}}$ / g
$(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$	$3,40 \cdot 10^{-3}$ (1,01)	$1,13 \cdot 10^{-3}$ (0,237)	$1,92 \cdot 10^{-2}$ (5,71)	$2,26 \cdot 10^{-2}$	2,821
$(\text{TiO}_2)_{30}(\text{Cit})_1$	$2,33 \cdot 10^{-3}$ (0,69)	$7,77 \cdot 10^{-4}$ (0,163)	$2,10 \cdot 10^{-2}$ (6,25)	$2,33 \cdot 10^{-2}$	2,567
$(\text{TiO}_2)_{40}(\text{Cit})_1$	$2,06 \cdot 10^{-3}$ (0,61)	$6,86 \cdot 10^{-4}$ (0,144)	$2,72 \cdot 10^{-2}$ (8,09)	$2,74 \cdot 10^{-2}$	2,789
$(\text{TiO}_2)_{50}(\text{Cit})_1$	$1,50 \cdot 10^{-3}$ (0,44)	$5,00 \cdot 10^{-4}$ (0,105)	$2,35 \cdot 10^{-2}$ (6,99)	$2,50 \cdot 10^{-2}$	2,645
$(\text{TiO}_2)_{60}(\text{Cit})_1$	$1,47 \cdot 10^{-3}$ (0,44)	$4,90 \cdot 10^{-4}$ (0,103)	$2,79 \cdot 10^{-2}$ (8,3)	$2,94 \cdot 10^{-2}$	3,107
$(\text{TiO}_2)_{70}(\text{Cit})_1$	$9,90 \cdot 10^{-4}$ (0,29)	$3,30 \cdot 10^{-4}$ (0,069)	$2,21 \cdot 10^{-2}$ (6,58)	$2,31 \cdot 10^{-2}$	2,493
$(\text{TiO}_2)_{80}(\text{Cit})_1$	$6,81 \cdot 10^{-4}$ (0,2)	$2,27 \cdot 10^{-4}$ (0,048)	$1,75 \cdot 10^{-2}$ (5,21)	$1,82 \cdot 10^{-2}$	1,818
$(\text{TiO}_2)_{90}(\text{Cit})_1$	$7,50 \cdot 10^{-4}$ (0,22)	$2,50 \cdot 10^{-4}$ (0,053)	$2,18 \cdot 10^{-2}$ (6,49)	$2,25 \cdot 10^{-2}$	2,012
$(\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$	$5,70 \cdot 10^{-4}$ (0,17)	$1,90 \cdot 10^{-4}$ (0,04)	$1,84 \cdot 10^{-2}$ (5,48)	$1,90 \cdot 10^{-2}$	1,911

## C - Dépôt de métaux : synthèse de M / $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$ (M = Ag ou Au)

Mode opératoire type pour le dépôt de métal (argent ou or) sur les supports hybrides  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  :

10 mL ( $1,85 \cdot 10^{-5}$  mol) de solution aqueuse d' $\text{AgNO}_3$  ( $1,85 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) ou 7,7 mL ( $1,02 \cdot 10^{-5}$  mol) de solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4$  ( $1,32 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) ou 4,5 mL ( $1,02 \cdot 10^{-5}$  mol) de solution



aqueuse d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (2,23.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) sont placés dans un ballon, on complète en ajoutant de l'eau distillée pour atteindre un volume total de 100 mL. La solution est placée sous agitation magnétique (le pH de la solution est alors de 3,65 pour H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> et de 5,42 pour Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>). La quantité correspondante de support (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> est ensuite ajoutée. La suspension est chauffée à reflux pendant 3 h puis le solide est lavé à l'eau distillée, à l'éthanol puis séché à 70°C pendant 20 h. La poudre obtenue est pesée, analysée par FT-IR, DRX, puis une fraction de cette poudre est calcinée à 350°C pendant 4 h. Cette fraction est également analysée par FT-IR et DRX.

Les quantités de supports et de matériaux synthétisés pour chaque dépôt sont présentées dans le tableau suivant :

Supports	Masse de support pour le dépôt d'Ag	Masse de produit obtenu Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub>	Masse de support pour le dépôt d'or (HAuCl <sub>4</sub> )	Masse de produit obtenu Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub>	Masse de support pour le dépôt d'or (Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	Masse de produit obtenu Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub>
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub>	324 mg	189 mg	323 mg	196 mg	323 mg	156 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub>	244 mg	214 mg	244 mg	212 mg	244 mg	213 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub>	241,3 mg	199 mg	241 mg	221 mg	242 mg	215 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub>	231 mg	212 mg	232 mg	201 mg	231 mg	203 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub>	230 mg	212 mg	229 mg	211 mg	230 mg	209 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub>	229 mg	204 mg	229 mg	204 mg	229 mg	207 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub>	231 mg	190 mg	231 mg	193 mg	231 mg	212 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub>	226 mg	191 mg	226 mg	157 mg	227 mg	209 mg
(TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub>	233 mg	214 mg	234 mg	212 mg	234 mg	208 mg

Les résultats des caractérisations des supports seuls, des matériaux M / (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> (M = Ag ou Au) avant et après calcination à 350°C sont présentés dans les tableaux suivants :

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3415 F, 1630 F, 1556 ép, 1385 F, 556 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-29,9</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-9</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3410 F, 1634 F, 1554 ép, 1386 F, 551 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3410 F, 1629 m, 1547 ép, 1373 f, 480 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3393 F, 1630 F, 1547 ép, 1384 m, 555 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	552 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3405 F, 1627 m, 1374 f, 526 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	566 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3401 F, 1633 F, 1547 ép, 1384 F, 542F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	544 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3398 F, 1629 m, 556 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	556 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>30</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3398 F, 1629 F, 1547 ép, 1384 m, 549 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-8,1</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-10,6</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3404 F, 1630 F, 1548 ép, 1385 m, 459 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3415 F, 1629 f, 1554 ép, 484 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3402 F, 1630 F, 1547 ép, 1384 m, 545 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	538 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3405 F, 1629 m, 533 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	547 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3401 F, 1631 F, 1547 ép, 1385 m, 535 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	546 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3402 F, 1629 m, 1380 f, 488 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	556 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>40</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3383 F, 1627 F, 1547 ép, 1384 m, 566 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-8,8</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-9,3</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3405 F, 1629 F, 1543 ép, 1385 f, 542 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3410 F, 1628 f, 467 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 9 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3393 F, 1630 F, 1547 ép, 1385 m, 548 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	550 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3389 F, 1629 m, 570 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 9 nm
	max plasmon UV	558 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3405 F, 1631 F, 1547 ép, 1385 m, 568 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
	max plasmon UV	550 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3395 F, 1629 f, 484 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	554 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3400 F, 1631 F, 1536 ép, 1384 m, 543 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-5,9</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-8,4</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3409 F, 1631 F, 1543 ép, 1387 m, 553 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3402 F, 1629 m, 1554 ép, 1380 f, 465 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3396 F, 1630 F, 1540 ép, 1385 m, 561 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	max plasmon UV	532 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3399 F, 1628 m, 548 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	544 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3403 F, 1630 F, 1554 ép, 1386 m, 559 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
	max plasmon UV	539 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3404 F, 1630 m, 446 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 9 nm
	max plasmon UV	551 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>60</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3400 F, 1630 F, 1540 ép, 1384 m, 554 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-5,4</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-8,4</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3396 F, 1628 m, 1536 ép, 1386 f, 543 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3396 F, 1628 f, 454 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3395 F, 1631 F, 1540 ép, 1410 m, 574 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	536 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3386 F, 1629 m, 489 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
	max plasmon UV	544 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3395 F, 1629 F, 1547 ép, 1385 m, 474 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	542 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3405 F, 1629 m, 477 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	552 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>70</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3390 F, 1631 F, 1547 ép, 1384 m, 549 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-5,1</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-8,5</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3391F, 1629 F, 1551 ép, 1387 f, 456 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3412 F, 1629 m, 547 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3402 F, 1633 m, 1540 ép, 1419 m, 542 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	max plasmon UV	538 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3396 F, 1628 m, 473 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	549 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3395 F, 1630 F, 1554 ép, 1386 f, 540 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	538 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>70</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3403 F, 1629 m, 479 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	547 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>80</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3404 F, 1630 F, 1547 ép, 1384 m, 559 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-5,4</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-8,9</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3398 F, 1630 m, 1543 ép, 1388 f, 563 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3403 F, 1628 m, 464 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 9 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3395 F, 1631 F, 1540 ép, 1412 m, 554 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	542 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3410 F, 1629 m, 479 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	551 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3393 F, 1629 F, 1554 ép, 1397 m, 556 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	540 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>80</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3408 F, 1629 m, 472 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	548 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>90</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3391 F, 1630 F, 1551 ép, 1384 m, 544 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-4,9</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-7,7</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3394 F, 1629 F, 1536 ép, 1388 m, 523 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3395 F, 1629 m, 475 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3392 F, 1630 F, 1547 ép, 1385 m, 562 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 5 nm
	max plasmon UV	540 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3410 F, 1630 m, 475 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	551 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3410 F, 1630 F, 1547 ép, 1388 m, 570 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
	max plasmon UV	537 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>90</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3401 F, 1629 m, 473 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	546 nm

**Pour le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> :**

(TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> (support seul)  <b>perte en masse ATG / %</b>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3397 F, 1631 F, 1544 ép, 1384 F, 503 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	<b>de 20 à 200°C</b>	<b>-8,6</b>
	<b>de 200 à 400°C</b>	<b>-6,6</b>
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub>	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3399 F, 1630 F, 1543 ép, 1387 m, 541 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3407 F, 1629 m, 1358 f, 585 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 7 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3402 F, 1629 m, 1540 ép, 1413 f, 558 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	548 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par HAuCl <sub>4</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3394 F, 1627 m, 1548 ép, 1357 f, 469 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 8 nm
	max plasmon UV	555 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3407 F, 1630 F, 1540 ép, 1387 m, 592 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 6 nm
	max plasmon UV	537 nm
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub> (par Au(en) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) calciné 350°C	FT-IR / cm <sup>-1</sup>	3407 F, 1629 m, 1365 f, 482 F.
	DRX : phase / taille	Anatase / 9 nm
	max plasmon UV	548 nm

## V - Références

- [1] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, No. 11, 55.
- [2] Block, B. P.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4722.
- [3] Mendez, V.; Caps, V.; Daniele, S. *Chemical Communications* **2009**, 3116.
- [4] Ivanova, S.; Pitchon, W.; Zimmermann, Y.; Petit, C. *Applied Catalysis A - General* **2006**, 298, 57.
- [5] Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J. *Science* **2008**, 321, 1331.
- [6] Haruta, M. *Gold Bulletin* **2004**, 37, 27.
- [7] Lignier, P. *Oxydation sélective du stilbène par l'oxygène moléculaire en présence de nanoparticules d'or supportées*, Thèse UCBL, **2008**.
- [8] Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Chemical Communications* **2007**, 186.
- [9] Lignier, P.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2007**, 122, 284.
- [10] Lignier, P.; Mangematin, S.; Morfin, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2008**, 138, 50.
- [11] Lignier, P.; Comotti, M.; Schueth, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2009**, 141, 355.

## Chapitre 4 : Catalyse d'oxydation : époxydation du *trans*-stilbène

I - Introduction.....	131
II - Résultats et discussion.....	132
A - M / TiO <sub>2</sub> (Cit).....	132
1) Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> .....	132
2) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (Cit) <sub>1</sub> .....	133
3) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> (acide tannique) .....	137
a) Préparation .....	137
b) Caractérisations.....	138
c) Résultats catalytiques .....	141
4) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> « one-pot ».....	142
a) Préparation .....	142
b) Caractérisations.....	142
c) Résultats catalytiques .....	147
5) Élimination des groupements citrates par d'autres traitements.....	148
a) Préparation et caractérisations .....	148
b) Résultats catalytiques.....	150
• Après lavage par HBr .....	150
• Après calcination sous gaz neutre.....	151
• Après traitement UV + O <sub>2</sub> .....	151
B - Au/TiO <sub>2</sub> par dépôt colloïdal.....	153
1) Sur TiO <sub>2</sub> .....	154
a) Caractérisations.....	154
b) Résultats catalytiques.....	157
2) Sur TiO <sub>2</sub> dopé 1% Gd <sup>3+</sup> .....	162
a) Caractérisations.....	162
b) Résultats catalytiques.....	164
3) Sur TiO <sub>2</sub> dopé 5% Gd <sup>3+</sup> .....	165
a) Caractérisations.....	165
b) Résultats catalytiques.....	166
III - Conclusions .....	173
IV - Partie expérimentale .....	174
A - Synthèse des catalyseurs.....	174
1) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> acide tannique.....	174



2) Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> « one-pot ».....	174
3) Élimination des groupements citrates par traitement H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV, par calcination sous gaz neutre ou par lavage HBr.....	174
4) Au/TiO <sub>2</sub> préparée par dépôt colloïdal.....	175
B - Tests catalytiques.....	176
V - Références.....	179

## Résumé

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène des matériaux M / (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> (M = Ag, Au) ont été évaluées dans les conditions optimisées de la réaction. Les matériaux à l'argent ne permettent pas de dépasser la barrière stoechiométrique de 5% de formation d'époxyde correspondant à la réaction directe entre le peroxyde et l'alcène. Par contre, les matériaux à base d'or sont capables d'activer l'oxygène moléculaire de l'air pour réaliser l'époxydation du stilbène. Les différents traitements appliqués aux catalyseurs ont permis d'établir que la présence de groupements citrate résiduels est néfaste à la réaction, seule l'élimination par traitement thermique sous air s'est avérée efficace. L'optimisation de la synthèse de catalyseur Au/TiO<sub>2</sub>(Cit) en présence d'acide tannique, bien qu'elle ait conduit à la diminution de la taille des particules d'or, n'a pas montré d'amélioration significative des performances catalytiques. Afin d'explorer plus en détail les mécanismes d'époxydation aérobie du stilbène sur l'or, une voie de synthèse plus classique, le dépôt colloïdal, a été appliquée à des supports TiO<sub>2</sub> dopés Gd<sup>3+</sup>. La présence de l'agent dopant a conduit à la stabilisation de particules d'or les plus petites jamais obtenues par cette voie de synthèse. L'activité catalytique de cette autre famille de matériaux est la meilleure à l'heure actuelle et a permis une meilleure compréhension des mécanismes de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène. L'étude de ces nouveaux catalyseurs ouvre également la possibilité d'oxyder la liaison C-H d'alcane tertiaire par l'activation de l'oxygène moléculaire de l'air, à pression atmosphérique.

## I - Introduction

Les réactions d'oxydation sélective des hydrocarbures permettent d'obtenir des produits oxygénés à haute valeur ajoutée. Parmi ces transformations clés en chimie fine, les époxydations d'alcènes lourds sont indispensables à la synthèse de nombreux produits de consommation courante tels que plastiques (polymères), colles, médicaments... La catalyse hétérogène apparaît être un des meilleurs moyens de rendre les procédés existants plus « verts », en augmentant les vitesses de réactions, en abaissant les barrières d'énergie, et en orientant la réaction vers le produit ciblé. En particulier, les nanoparticules d'or supportées ont permis l'oxydation de CO à basse température<sup>1</sup> et cette exceptionnelle aptitude des nanoparticules d'or pour la catalyse d'oxydation a également été démontrée en phase liquide, dans des conditions douces de température et de pression, pour les oxydations d'alcools par exemple<sup>2,3</sup>. Un nouveau système catalytique a récemment été mis au point au laboratoire et permet l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène en phase liquide en présence de nanoparticules d'or supportées. Ces travaux ont démontré que, dans des conditions optimisées, à 80°C et sous pression atmosphérique d'air, un catalyseur de référence Au/TiO<sub>2</sub> (World Gold Council) engendre un rendement en époxyde largement supérieur à la fraction d'oxydant (hydroperoxyde, 5% molaire par rapport à l'alcène) introduite au début de la réaction. Ceci démontre le caractère aérobie du système catalytique : l'atome d'oxygène de l'époxyde provient de l'oxygène moléculaire de l'air. Devant cette nouvelle démonstration des aptitudes extraordinaires des nanoparticules d'or, nous nous proposons dans ce chapitre d'évaluer les propriétés catalytiques des matériaux M/TiO<sub>2</sub> synthétisés dans le chapitre précédent dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène.

## II - Résultats et discussion

L'époxydation aérobie du *trans*-stilbène est réalisée en présence d'une quantité catalytique de peroxyde. Les conditions de cette réaction triphasique ont été optimisées précédemment au laboratoire<sup>4-8</sup>. Nous avons donc systématiquement travaillé en utilisant 20 mL de méthylcyclohexane (MCH), dans lesquels nous avons dissous 1 mmol de *trans*-stilbène (tS), en présence de  $2,10^{-6}$  mol de métal et de 0,05 mmol d'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP). La réaction est maintenue à 80°C sous agitation magnétique à 900 tours/minute et sous pression atmosphérique d'air.

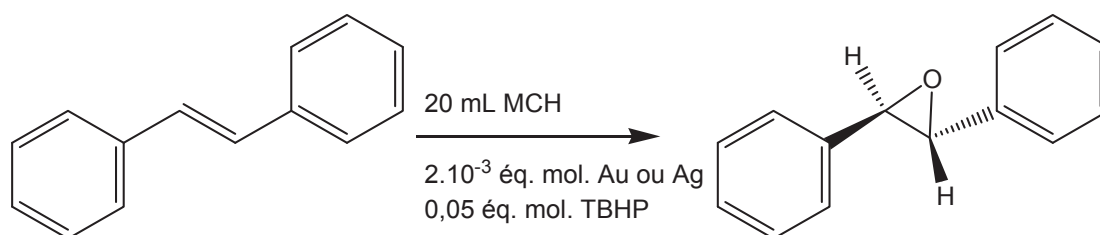


Figure 1 : Epoxydation aérobie du *trans*-stilbène

### A - M / TiO<sub>2</sub>(Cit)

#### 1) Ag / (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Les nanoparticules d'argent supportées étant connues pour catalyser l'époxydation de l'éthylène en phase gazeuse<sup>9</sup>, nous nous sommes intéressés à leur potentiel d'oxydation sélective en phase liquide. Les propriétés catalytiques dans l'époxydation du *trans*-stilbène des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub> calcinés à 350°C sont présentées dans le tableau suivant :

Catalyseurs	4 h			24 h		
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub>	13%	1,9%	14%	21%	2,6%	12%
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub>	8%	3,8%	48%	16%	3,1%	19%
Ag / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub>	10%	4,3%	44%	18%	2,9%	16%

Tableau 1 : Conversions, rendements en époxyde et sélectivités par rapport au *trans*-stilbène obtenus pour les catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub>

On peut voir tout d'abord que les rendements en époxyde ne dépassent jamais les 5% correspondant à la barrière stoechiométrique que nous définissons comme le rendement maximal en époxyde formé par réaction directe entre le peroxyde et l'alcène, dans le cas où l'oxygène incorporé dans la double liaison C=C provient exclusivement du TBHP. Malgré un faible rendement en époxyde, jusqu'à 20% du *trans*-stilbène est converti après 24 h de réaction. Les autres produits de cette réaction que nous avons quantifiés sont le

benzaldéhyde (<2%) et la déoxybenzoïne (<1%). A part quelques traces d'acides benzoïques, aucun autre produit de réaction n'est détecté par chromatographie en phase gazeuse ou liquide. Nous supposons que ces autres produits formés sont des produits de suroxydation, liés à la dégradation thermique du *trans*-stilbene. En effet, en absence de catalyseur, toutes autres conditions égales par ailleurs et après 24 h de réaction, 15% de l'alcène est transformé, et moins de 1% d'époxyde est formé.

## 2) Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub>

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation du *trans*-stilbene des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> calcinés à 350°C issus du précurseur H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> sont présentées dans le tableau suivant :

Catalyseurs	4 h			24 h		
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub>	12%	5,2%	44%	18%	9,3%	51%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub>	10%	4,0%	38%	26%	8,3%	32%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub>	9,1%	5,7%	63%	18%	14%	81%

**Tableau 2 : Conversions, rendements en époxyde et sélectivités par rapport au *trans*-stilbene obtenus pour les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>**

Dans le cas des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>, la barrière stoechiométrique de 5% de rendement en époxyde est atteinte dès 4 h de réaction et après 24 h, ce rendement atteint jusqu'à 14%. Conformément aux résultats obtenus sur les catalyseurs à l'or conventionnels, ces catalyseurs hybrides permettent de dépasser la barrière stoechiométrique, c'est-à-dire d'activer l'oxygène de l'air pour époxyder le stilbene. En revanche, les catalyseurs à l'argent n'ont jamais permis d'obtenir des rendements en époxydes supérieurs à la quantité d'hydroperoxyde présent dans le milieu (5%). Ces résultats illustrent la difficulté d'activer l'oxygène moléculaire pour transformer les hydrocarbures en phase liquide et la spécificité des nanoparticules d'or pour les oxydations aérobies en milieu triphasique. Ainsi, dans nos conditions de réaction, Au/TiO<sub>2</sub> apparaît comme un meilleur catalyseur d'époxydation du *trans*-stilbene que Ag/TiO<sub>2</sub>. A conversion égale (environ 20%), la sélectivité en époxyde est en effet largement supérieure sur les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> (32-81% contre 12-19% sur Ag/TiO<sub>2</sub>). En particulier, le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> obtenu avec le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub>, conduit à une conversion du stilbene à peine plus élevée (18% après 24 h) que celle obtenue par dégradation thermique mais également à un rendement en époxyde de 14%. Il permet donc d'orienter la transformation du stilbene de façon sélective (80%) vers l'époxyde. Ce catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> étant le plus productif et le plus sélectif, nous l'avons également testé avant l'étape de calcination, dans les mêmes conditions.

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation du *trans*-stilbène du catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> non calciné issu du précurseur H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> sont présentées dans le tableau suivant :

Catalyseur	4 h			24 h		
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub>	9,5%	7,6%	80%	30%	11%	37%

**Tableau 3 : Conversions, rendements en époxyde et sélectivités par rapport au *trans*-stilbène obtenus pour le catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub>**

On constate qu'après 4 h de réaction, le catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> non calciné engendre une légère amélioration du rendement en époxyde par rapport au même catalyseur calciné, puisqu'il passe de 5,7 à 7,6%, à iso-conversion, engendrant donc une augmentation de la sélectivité (elle passe de 63% à 80%). En revanche, après 24 h de réaction, le rendement en époxyde n'atteint que 11% (contre 14% sur le matériau calciné) alors que la conversion atteint 30%, faisant ainsi chuter la sélectivité en dessous de 40%. Même s'il apparaît meilleur en début de réaction, ce matériau reste globalement un moins bon catalyseur de l'époxydation du *trans*-stilbène avant calcination qu'après. Ceci est attribué à la présence des groupements citrates de surface à proximité des sites actifs (particules d'or) dans le matériau non calciné, causant des réactions parallèles non sélectives et de la suroxydation. Les matériaux Au/TiO<sub>2</sub> issus du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> n'ont été testés en tant que catalyseurs de l'époxydation du *trans*-stilbène qu'après calcination à 350°C. Leurs propriétés catalytiques sont présentées dans le tableau suivant :

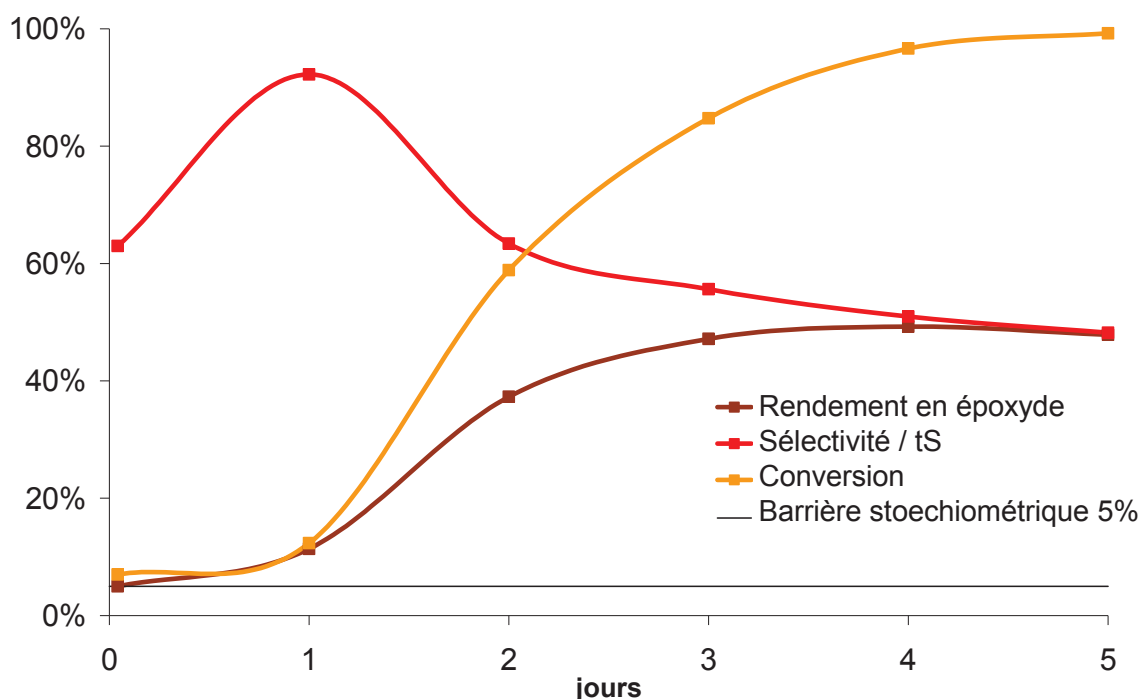
Catalyseurs	1 h			24 h		
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub>	7,2%	4,5%	63%	12%	11%	92%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> (Cit) <sub>1</sub>	6,9%	4,0%	58%	14%	12%	83%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub> (Cit) <sub>1</sub>	5,9%	5,8%	99%	7,9%	6,9%	87%

**Tableau 4 : Conversions, rendements en époxyde et sélectivités par rapport au *trans*-stilbène obtenus pour les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>**

Ces catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> issus du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> permettent d'atteindre des rendements en époxyde d'environ 5% après seulement 1 h de réaction alors que ceux issus du précurseur H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> ont nécessité 4 h de réaction. De plus, en comparant les sélectivités par rapport à l'alcène, on voit qu'elles sont similaires, voire supérieures dans les cas du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Si on compare les résultats de ces deux familles de catalyseurs après 24 h de réaction, on constate que globalement les rendements en époxyde sont proches (8 à 14% dans le cas d'H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> et 7 à 12% dans le cas d'Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>). Par contre, les sélectivités

par rapport au *trans*-stilbène sont très nettement supérieures dans le cas d' $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$  (83 à 92% contre 32 à 80% dans le cas d' $\text{HAuCl}_4$ ), ce qui peut être dû aux plus faibles taux de conversions observés sur les plus grosses particules des matériaux issus du précurseur d'or cationique mais également à l'absence de particules d'or inférieures à 10 nm dans ces matériaux. Notons que les valeurs de conversion sont également inférieures à celle obtenue dans la réaction non-catalysée, suggérant que les catalyseurs issus de  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$  permettent, en plus d'orienter sélectivement la réaction, de limiter la dégradation thermique du *trans*-stilbène. Aucune tendance nette de variation des propriétés catalytiques en fonction de la taille moyenne des particules d'or ne peut être dégagée, si ce n'est la plus faible productivité de  $\text{Au} / (\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$  issu de  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$  possédant la plus grande taille moyenne de particules d'or (49 nm, cf Tableau 3 p. 117) et la plus grande sélectivité des matériaux issus de  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$  présentant des distributions de taille plus étroites. Cette absence de relation structure-activité est attribuée aux larges distributions de taille des particules d'or sur les échantillons dont l'activité résultante est un mélange des activités propres à chaque population de particules<sup>10</sup>.

Le catalyseur  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  issu du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  et du précurseur  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$ , le plus sélectif de tous à 24 h, a été testé de nouveau dans les mêmes conditions, mais sur une plus longue période.



**Figure 2 : Suivi cinétique de l'époxydation du *trans*-stilbène par le catalyseur  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  calciné à 350°C et issu du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  et du précurseur  $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$**

On voit qu'après 5 jours de réaction, la conversion du *trans*-stilbène est totale, pour un rendement de 50% en époxyde (Figure 2).

En effectuant la même expérience en ajoutant 0,05 mmol de peroxyde juste après chaque prélèvement (en pointillés sur la Figure 3), on obtient le même comportement en terme d'activité et sélectivité que dans le cas classique où un seul ajout de peroxyde est effectué au début de la réaction catalytique (en traits pleins sur la Figure 3). Ce résultat est cohérent avec le rôle du peroxyde proposé précédemment<sup>5,6</sup>, qui est celui d'un initiateur radicalaire. Les profils des courbes suggèrent que l'étape limitante est la production des espèces actives par décomposition catalytique de l'hydroperoxyde lors de l'étape d'initiation (premières 24 h de réaction) et que suffisamment d'espèces actives sont générées par la dose initiale en peroxyde (0,05 mmol) pour engendrer la réaction radicalaire dont la vitesse apparente, supérieure à la vitesse d'initiation, n'est pas modifiée par l'introduction supplémentaire d'initiateur. Enfin, ces deux expériences confirment le rôle de l'oxygène moléculaire dans l'époxydation catalytique du *trans*-stilbène par l'or. Le rendement final de 50% en époxyde indique en effet clairement que le peroxyde n'est pas la source principale d'oxygène dans cette réaction, et que c'est bien l'oxygène moléculaire de l'air, seule autre source d'oxygène disponible, qui est activé et inséré dans la double liaison carbone-carbone.

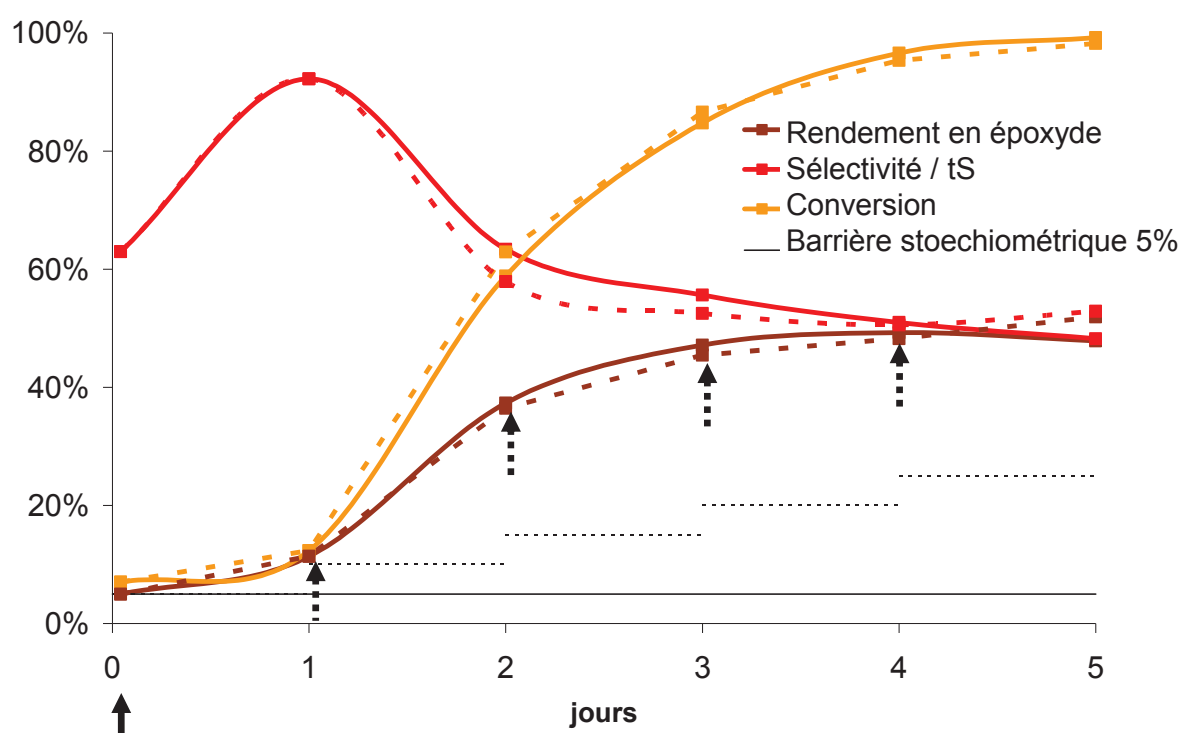


Figure 3 : Suivi cinétique de l'époxydation du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> calciné à 350°C et issu du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> et du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (traits pleins : conditions normales ; pointillés : ajouts supplémentaires de THBP toutes les 24 h)

Les matériaux Au/TiO<sub>2</sub> dont les synthèses sont détaillées dans le chapitre précédent sont donc actifs et sélectifs dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène, malgré la taille moyenne élevée des particules d'or. Les conversions observées à 24 h sont environ deux fois moins importantes que celles obtenues sur le catalyseur de référence Au/TiO<sub>2</sub>-WGC (World Gold Council). Néanmoins, les particules d'or dans le catalyseur de référence ont une taille moyenne de 3,5 nm ; l'or est donc globalement 10 fois moins dispersé dans nos matériaux, c'est-à-dire qu'à charge égale (2 μmol Au), 10 fois moins d'or est présent et accessible en surface. Nous avons donc modifié certains paramètres de synthèse et tenté d'obtenir de plus petites particules d'or sur nos supports hybrides.

### 3) Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique)

Une des voies considérées a été d'effectuer la formation des particules d'or en surface de nos TiO<sub>2</sub> hybrides en présence d'acide tannique (Figure 4).

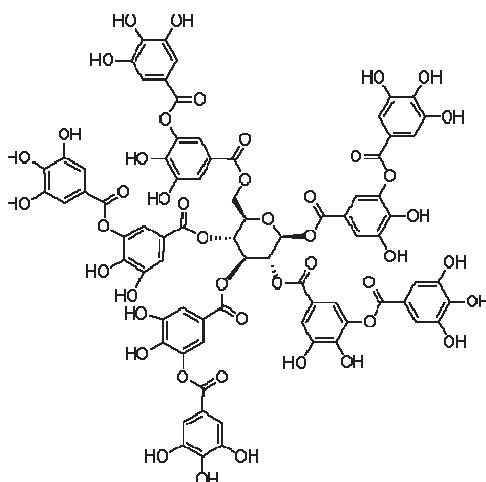


Figure 4 : Acide tannique

En effet, le procédé classique développé par Turkevitch<sup>11</sup> qui utilise les citrates en solution aqueuse pour réduire un sel d'or et stabiliser les particules d'or formées peut être modifié par ajout d'acide tannique pour stabiliser des particules d'or plus petites<sup>12</sup>. Dans notre cas, les citrates étant greffés à la surface du support TiO<sub>2</sub>, nous avons dû adapter ce procédé.

#### a) Préparation

Dans le brevet de Vocanson et coll.<sup>12</sup>, 10 mg d'HAuCl<sub>4</sub>, 40 mg de citrate de sodium (soit l'équivalent de 28 mg de citrate) et 10 mg d'acide tannique sont utilisés pour la synthèse de colloïdes d'or. Pour pouvoir garder le même rapport entre la quantité de citrate et celle d'acide tannique (2,8 fois plus de citrate que d'acide tannique), nous avons dû estimer la quantité de citrate contenue dans le support sur la base des études ATG : 100 mg de citrate pour 665 mg de (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> soit 36 mg d'acide tannique à ajouter. Donc pour obtenir 500



mg d'Au/TiO<sub>2</sub> à 1% d'or, nous sommes partis d'une suspension aqueuse contenant 665 mg de (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> à laquelle nous avons ajouté sous agitation 36 mg d'acide tannique ce qui provoque immédiatement un changement de couleur de la suspension qui passe du blanc à l'orange. Après 10 min sous agitation, HAuCl<sub>4</sub> est ajouté sous forme de solution aqueuse et la suspension est portée à reflux. Au bout de quelques minutes, la suspension passe de l'orange au marron. Après 3 h à reflux, la suspension est lavée à l'eau, puis à l'éthanol, puis séchée à 70°C pendant 20 h.

### ***b) Caractérisations***

Le matériau Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) ainsi obtenu a été observé par MET (Figure 5). Contrairement au matériau Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> non calciné observé par MET, cet échantillon présente de nombreuses particules d'or. L'histogramme de répartition de taille des particules d'or correspondant (Figure 6) a été effectué sur 96 particules et montre deux populations : l'une dont la taille moyenne est centrée à environ 8 nm, l'autre à environ 15 nm. Par comparaison avec Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> non calciné, l'ajout d'acide tannique sur le support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> a permis d'éviter la formation de particules supérieures à 20 nm. La distribution de taille obtenue est donc globalement plus étroite (écart-type de 4,7 nm contre 13 nm, cf Figure 27 p. 106) mais la taille moyenne reste identique (11,2 nm contre 11 nm, cf Figure 27 p. 106). La formation d'un plus grand nombre de particules d'or est attribuée à la présence d'une plus grande quantité de réducteur (citrate, acide tannique).

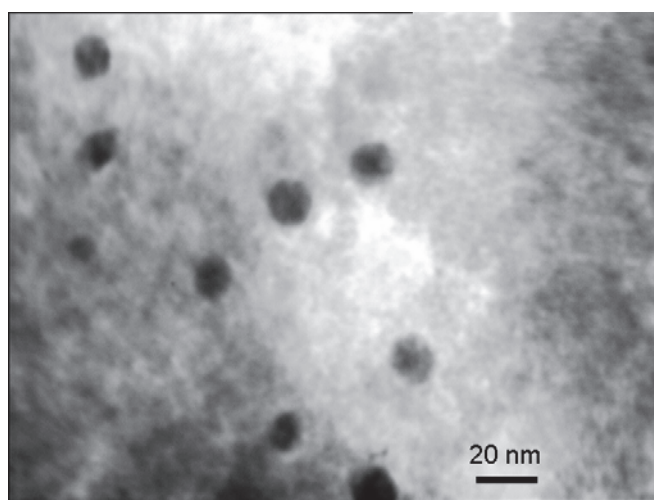
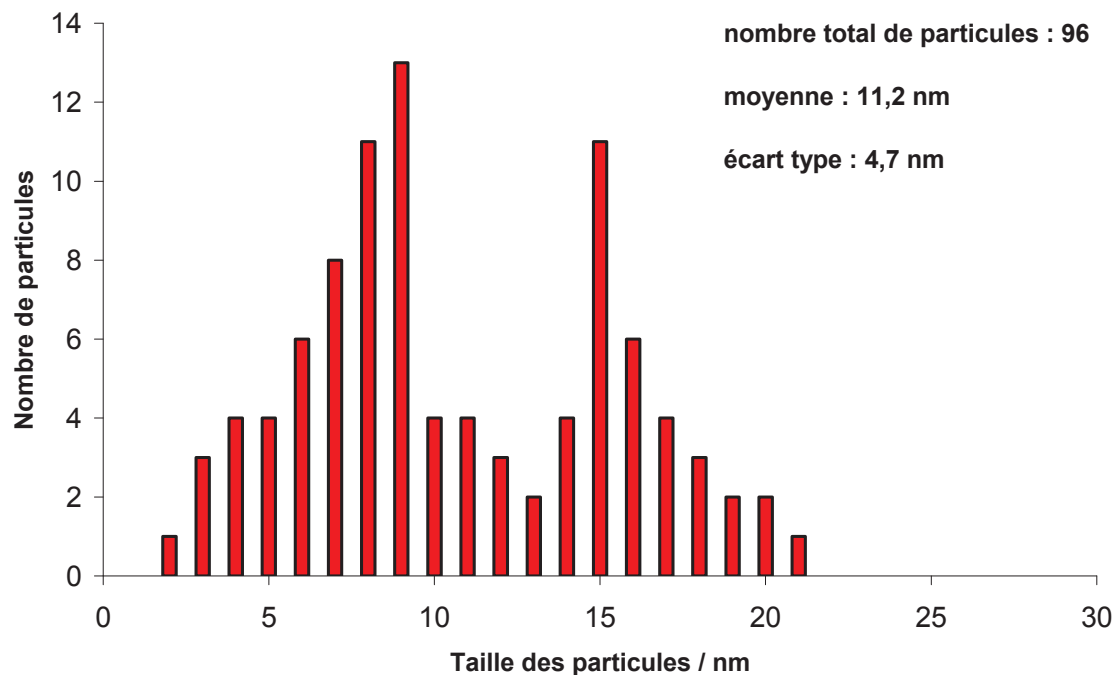
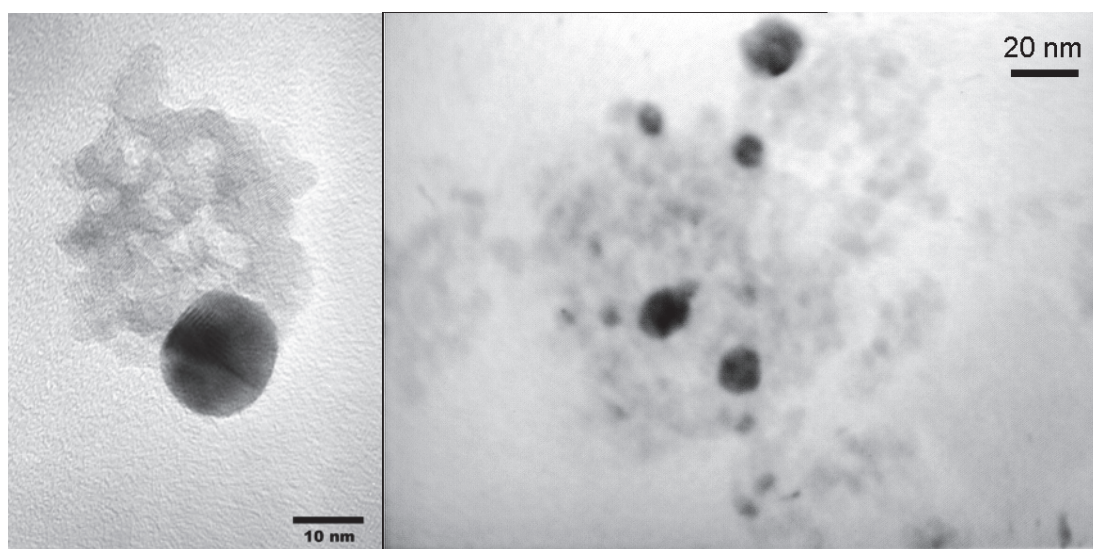


Figure 5 : Cliché MET de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique)

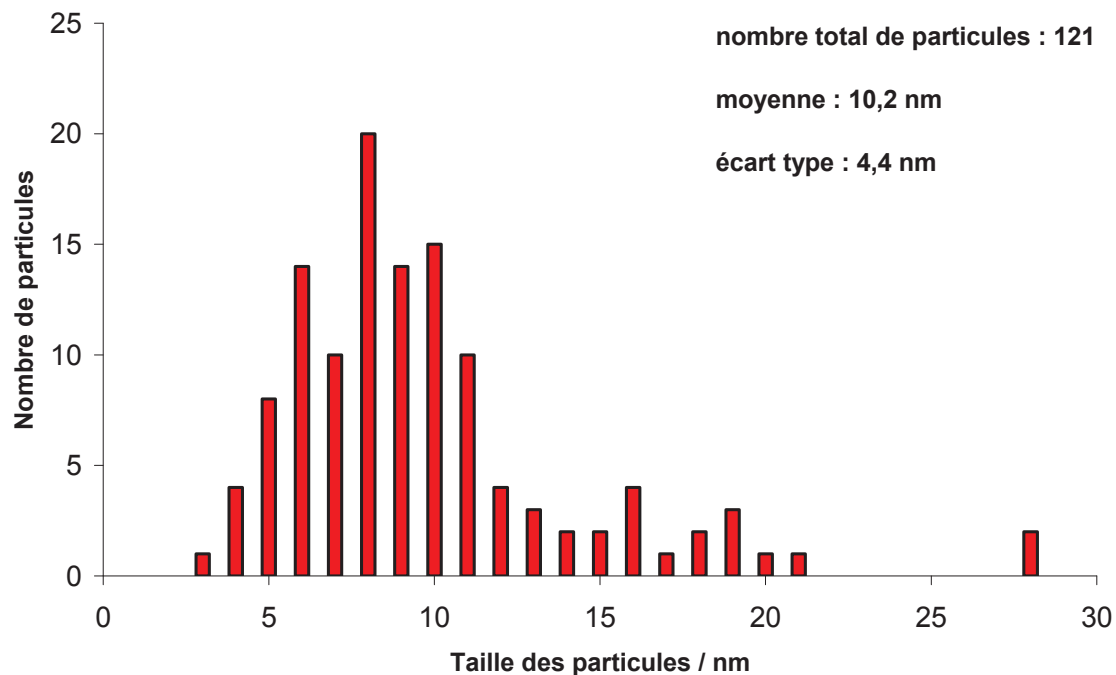


**Figure 6 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique)**

Afin d'éliminer les citrates et l'acide tannique résiduels, une calcination sous air à 350°C pendant 3 h a été appliquée au matériau Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique). L'élimination de la partie organique induit le changement de couleur de la poudre qui passe du marron au violet. L'observation par MET de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) calciné à 350°C (Figure 7) a permis d'établir l'histogramme de répartition de taille des particules d'or (Figure 8).



**Figure 7 : Clichés MET de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) calciné à 350°C**



**Figure 8 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) calciné à 350°C**

La présence de l'acide tannique a clairement permis de limiter le frittage des particules d'or lors de la calcination. En effet, pour Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub>, la taille moyenne de particules d'or passe de 11 à 36 nm après calcination sous air à 350°C alors que l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) présente la même taille moyenne de particules d'or avant et après calcination, à 1 nm près. La plus grande teneur en citrate de ce support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> avait déjà permis de limiter la croissance des particules d'or à 19 nm après calcination à 350°C (cf Tableau 3 p. 117) mais la présence additionnelle d'acide tannique permet de bloquer complètement leur croissance. Ceci suggère que l'acide tannique est localisé à la surface de l'or. Notons que la plus faible taille moyenne observée après calcination (10,2 nm au lieu de 11,2 nm) sur l'échantillon préparé en présence d'acide tannique semble liée à une plus faible population de particules d'or dont les diamètres moyens sont centrés à 15 nm, d'après la comparaison des deux histogrammes (Figure 5 et Figure 7). D'autre part, du fait de la localisation de l'acide tannique à la surface de l'or, il se peut que la couche organique de surface qu'il constitue ait augmenté artificiellement le diamètre mesuré des particules d'or sur les clichés MET basse résolution de l'échantillon avant calcination. Les teneurs en or du matériau Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) avant et après calcination sont respectivement de 0,31 et 0,73% massique. La forte augmentation de la teneur en or, due à l'élimination des groupements organiques (citrate, acide tannique) au cours la calcination, traduit l'importance de la quantité de ces groupements organiques dans le matériau initial.

### c) Résultats catalytiques

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation du *trans*-stilbene des catalyseurs Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) après séchage et après calcination à 350°C sont présentées dans le tableau suivant :

Catalyseur Au / TiO <sub>2</sub> (Cit)(acide tannique)	4 h			24 h		
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS
après séchage	5,7%	0,1%	1,3%	24%	0%	0%
après calcination	8%	5,9%	74%	17%	10%	63%

**Tableau 5 : Conversions, rendements en époxyde et sélectivités par rapport au *trans*-stilbène obtenus pour les catalyseurs Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) après séchage et après calcination à 350°C**

On voit tout d'abord que le catalyseur non-calciné ne permet pas la formation de l'époxyde, malgré la conversion de 24% du *trans*-stilbène (valeur légèrement supérieure à la conversion non catalysée qui est de 15%). Nous supposons que l'acide tannique, dont la présence a permis d'empêcher le frittage des particules d'or lors de la calcination, est adsorbé à la surface des nanoparticules d'or et limite ainsi fortement l'accessibilité des atomes d'or actifs. De plus, l'acide tannique est une molécule naturelle, constituée de phénols, qui sont connus pour être des piègeurs de radicaux. Il est donc possible que l'initiation radicalaire de l'époxydation du *trans*-stilbène ait été inhibée par la présence de l'acide tannique à la surface du catalyseur.

En revanche, le catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) calciné à 350°C permet d'atteindre 10% de rendement en époxyde pour 17% de conversion. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur le catalyseur calciné Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> préparé à partir d'HAuCl<sub>4</sub> (Tableau 2, 9,3% de rendement pour 18% de conversion) qui présente des tailles de particule de 19 nm de moyenne. Or la surface métallique exposée des particules de 10 nm est théoriquement environ 2 fois supérieure. Ceci suggère qu'une partie de la phase active dans l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique) n'est pas accessible, ce qui peut être dû à des résidus d'acide tannique sur les particules d'or. Il n'est pas exclu cependant que les résultats catalytiques soient l'expression d'une partie seulement de la population de particules, présente à la fois sur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> et sur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>(acide tannique). Quoi qu'il en soit, cette voie de synthèse du catalyseur hybride Au/TiO<sub>2</sub> en présence d'acide tannique, bien qu'elle permette d'augmenter la dispersion de l'or sur le support oxyde, ne permet pas d'améliorer les propriétés catalytiques du matériau dans l'époxydation du *trans*-stilbène.

Une autre possibilité envisagée pour améliorer la dispersion de l'or dans nos matériaux consiste en la synthèse du support oxyde  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  par hydrolyse des précurseurs alcoxydes directement en présence du précurseur d'or afin d'obtenir  $\text{Au} / (\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  en « one-pot ».

#### **4) Au / $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ « one-pot »**

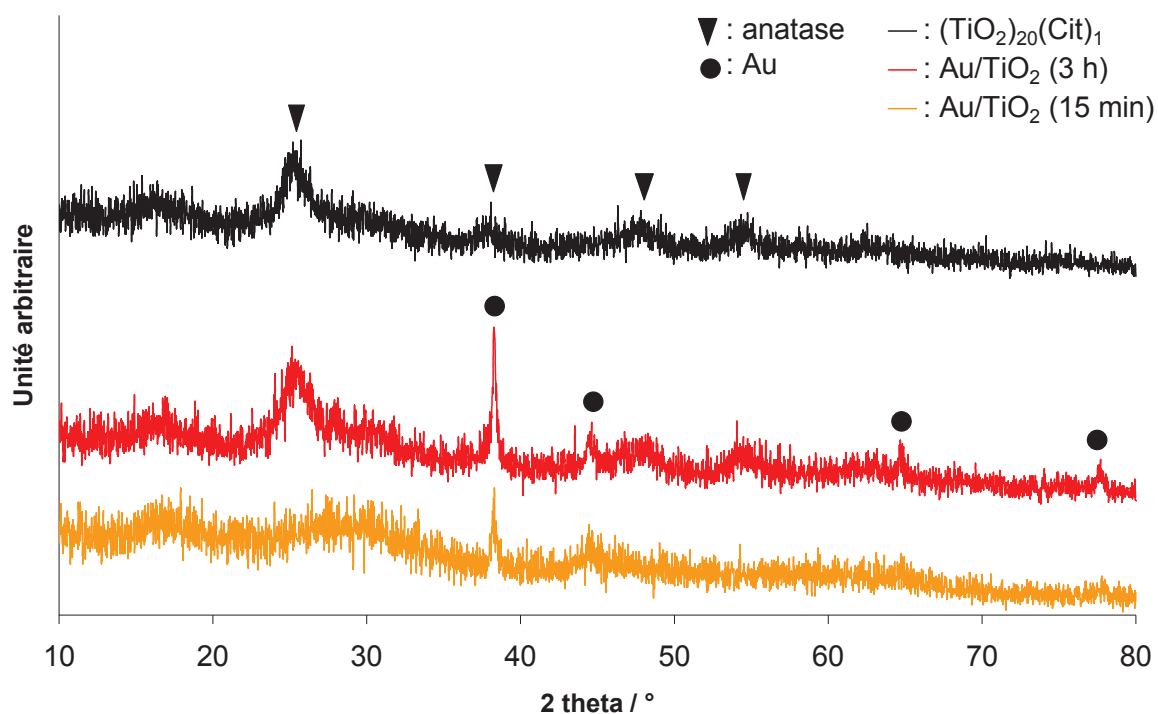
##### **a) Préparation**

Le procédé hydrolytique que nous avons utilisé dans les chapitres précédents consiste en l'obtention à basse température de nanoparticules d'oxyde de titane cristallisé sous la phase anatase. C'est en augmentant la force ionique de l'eau lors de l'hydrolyse des précurseurs alcoxydes que cette phase anatase peut être formée. Cette réaction est extrêmement rapide en comparaison à la formation des particules d'or à la surface des matériaux  $(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$ . Nous avons donc effectué ces deux réactions en « one-pot », en réalisant la co-hydrolyse du mélange d'alcoxydes  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Cit})$  et  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , pour former l'oxyde hybride  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  (comme dans le chapitre précédent), dans une solution aqueuse de sel d'or, remplaçant ainsi le bromure d'ammonium par  $\text{HAuCl}_4$  pour élever la force ionique de l'eau, et avec la possibilité de réduire le sel d'or à la surface du support, dès sa formation in situ.

Nous avons donc préparé le précurseur hétéroleptique  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Cit})$  dans le THF, puis ajouté l'isopropanol et l'isopropoxyde de titane. Les quantités relatives des deux alcoxydes ont été calculées pour correspondre à l'obtention de  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  et le nombre total de mole de Ti dans le mélange équivaut à la formation d'un gramme de  $\text{TiO}_2$ . Nous avons également préparé 100 mL de solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4$  contenant l'équivalent de 10 mg d'or, ceci afin d'obtenir théoriquement un matériau  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  à 1% d'or, dans l'hypothèse où la réaction de réduction et dépôt de l'or ait un rendement total. Nous avons ensuite ajouté la solution d'alcoxydes à la solution aqueuse de sel d'or préalablement portée à reflux, ce qui a provoqué l'apparition immédiate d'un précipité blanc. 15 min après l'hydrolyse, le solide blanc ayant déjà pris une coloration rose, nous avons prélevé 10 mL de la suspension que nous avons lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol. Puis, 3 h après l'hydrolyse, nous avons arrêté le chauffage à reflux de la suspension restante, sa coloration était alors violette. Ensuite, nous l'avons lavé à l'eau, puis à l'éthanol, et nous avons placé les deux précipités à  $70^\circ\text{C}$  pendant 20 h.

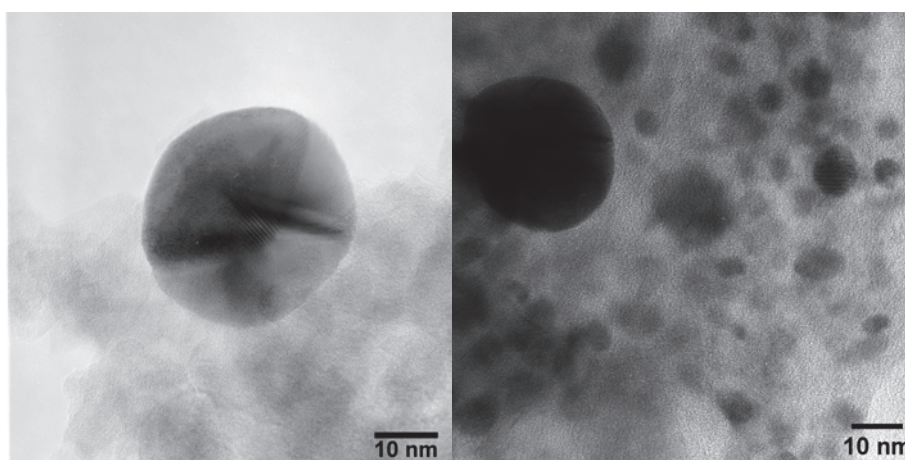
##### **b) Caractérisations**

Nous avons tout d'abord caractérisé ces deux matériaux par DRX afin de vérifier l'état de cristallisation de l'oxyde de titane. Les diffractogrammes de RX des échantillons  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  « one-pot » (temps de réaction de 15 min et 3 h) et du support  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  seul sont présentés Figure 9.

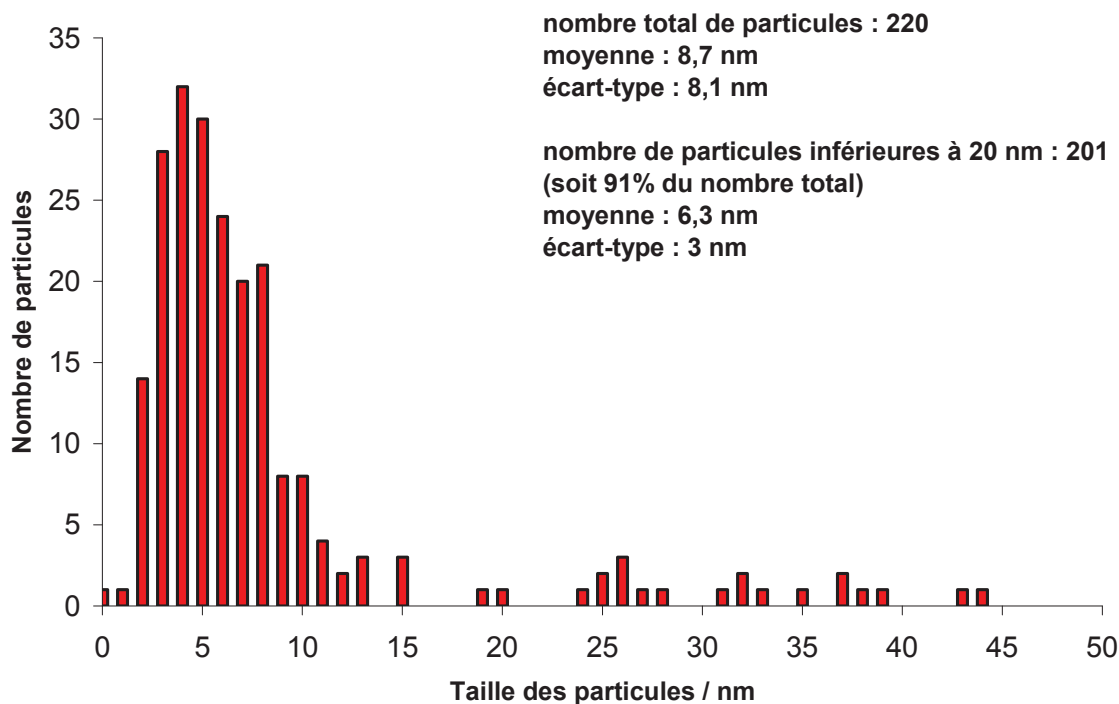


**Figure 9 : Diffractogrammes de RX des échantillons Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » (temps de réaction de 15 min et 3 h) et du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> seul**

Il est clair que le matériau dont le temps de réaction est de 15 min ne présente aucune phase cristalline de TiO<sub>2</sub>. En revanche, celui dont le temps de reflux est de 3 h montre un état de cristallisation de TiO<sub>2</sub> similaire à celui de (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> : légèrement cristallisé sous la phase anatase, indiquant l'efficacité de HAuCl<sub>4</sub> dans l'augmentation de la force ionique de l'eau. Ces diffractogrammes de RX nous montrent également que les deux échantillons Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » contiennent de l'or métallique cristallisé, nous avons donc ensuite observé ces matériaux par MET afin de comparer la taille des particules d'or formées.



**Figure 10 : Clichés MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » (temps de réaction de 15 min)**



**Figure 11 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » (temps de réaction de 15 min)**

Les clichés pris par MET de l'échantillon Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> « one-pot » dont le temps de réaction est de 15 min (Figure 10) nous ont permis d'établir l'histogramme de répartition de taille des particules d'or (Figure 11) qui montre que 91% des particules d'or observées ont un diamètre inférieur à 20 nm, une taille moyenne de 6,3 nm et un écart-type de 3 nm.

En comparant l'histogramme de répartition de taille des particules d'or de cet échantillon et celui de Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> présenté dans le chapitre précédent, on constate que leurs allures sont très similaires. En effet, 84% des particules observées sur cet autre échantillon non-calciné ont un diamètre inférieur à 12 nm ce qui résulte en une taille moyenne de 6,2 nm avec un écart-type de 2,6 nm. Les caractérisations par MET indiquent donc que la synthèse « one-pot » de Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> permet d'obtenir la même répartition de taille de particules d'or sur le matériau non-calciné que celle de Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> où le support avait été isolé auparavant. Notons néanmoins que dans ce cas, seules 44 particules avaient été observées alors que dans le cas du procédé « one-pot », plus de 200 particules d'or ont pu être photographiées. L'utilisation du procédé « one-pot » associée à une quantité supérieure de fonctions citrates réductrices semble permettre la formation de particules d'or aussi petites mais en plus grand nombre et en moins de temps. Il est également possible que le temps court de réaction, qui ne permet pas la cristallisation du TiO<sub>2</sub> et encore moins l'auto-assemblage des particules résultantes en un réseaux poreux dense autour des particules d'or formées, permette de mieux faire ressortir les particules d'or en MET. L'échantillon « one-pot » obtenu après le temps de réaction plus long (3 h), qui a permis de cristalliser

l'oxyde de titane, présente en effet comme  $\text{Au} / (\text{TiO}_2)_{100}(\text{Cit})_1$ , un faible contraste : seule une dizaine de particules est observée par analyse directe de l'échantillon en MET. Nous avons alors réalisé une réplique de l'échantillon, en dissolvant l'oxyde de titane par HF et en en gardant ainsi que l'or sur le film de carbone.

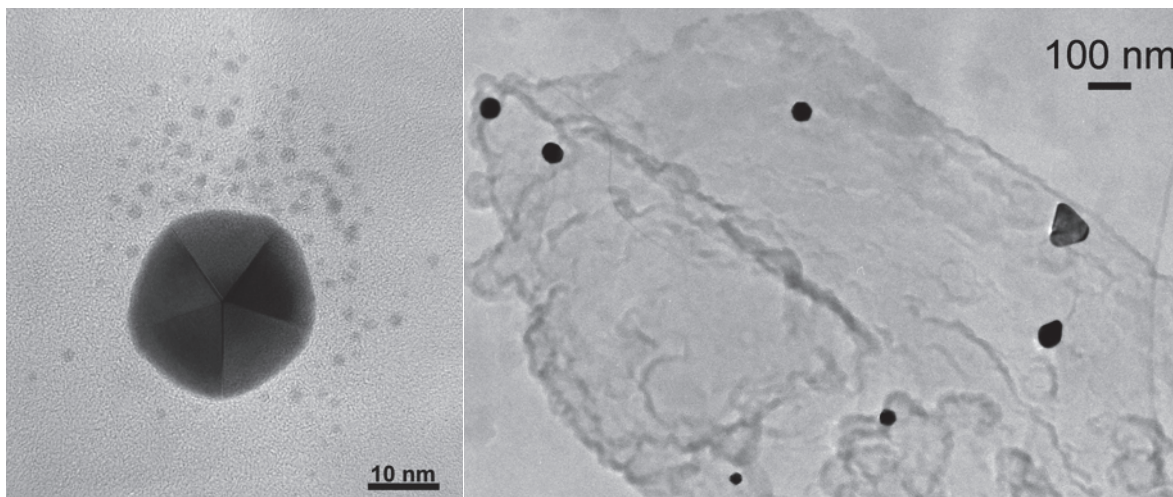


Figure 12 : Clichés MET de la réplique de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » (temps de réaction de 3 h)

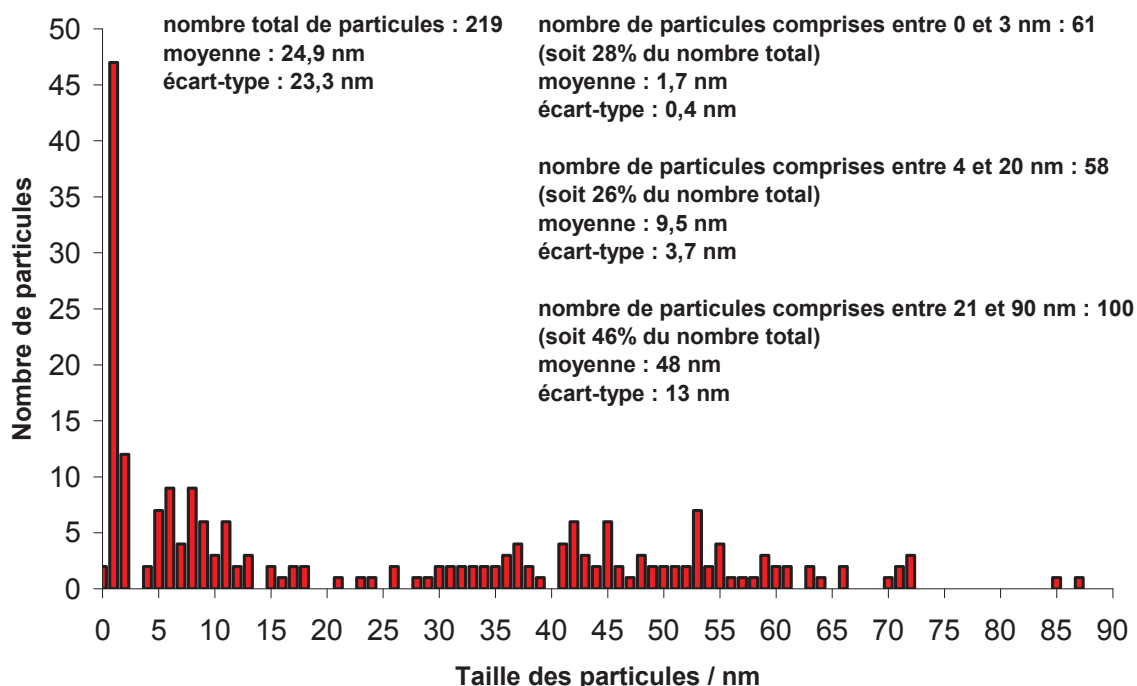
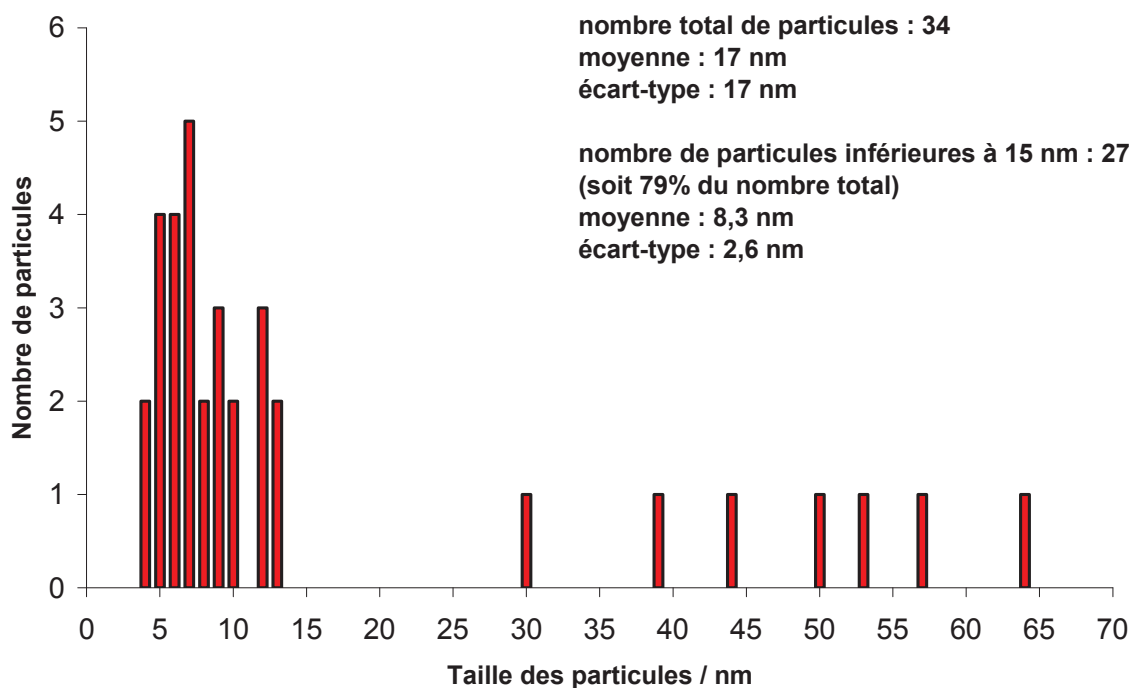


Figure 13 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » (temps de réaction de 3 h)

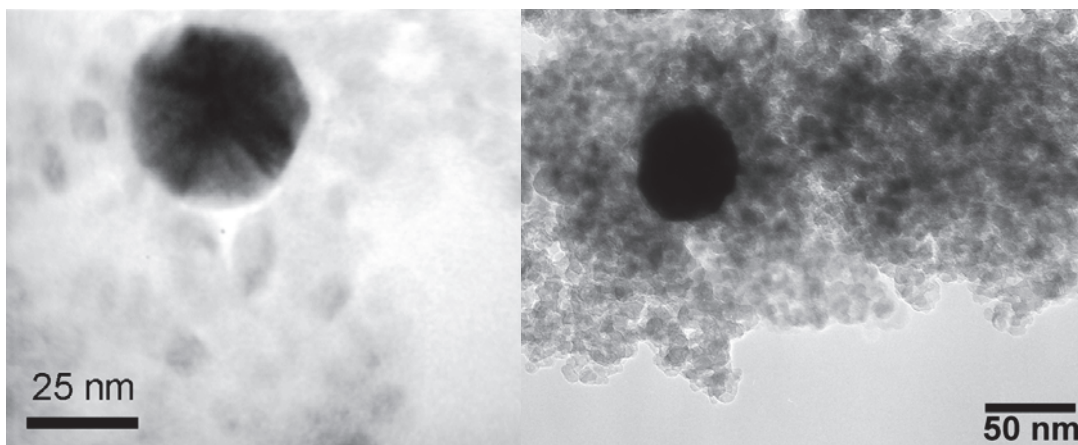
L'observation par MET de la réplique de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » après 3 h de réaction (Figure 12) nous a permis d'identifier trois populations de particules d'or (Figure 13) : la première, représentant 28% du nombre total des particules observées, dont la taille



moyenne est de 1,7 nm ; la deuxième, qui correspond à 26% du nombre total de particules d'or, dont la taille moyenne est de 9,5 nm ; et la dernière, représentant 46% des particules observées, dont la taille moyenne est de 48 nm. En considérant l'ensemble des 219 particules d'or mesurées, le diamètre moyen est de 24,9 nm avec un écart-type de 23,3 nm. L'observation d'une plus grande proportion de particules d'or de moins de 3 nm par rapport au matériau dont le temps de réaction est de 15 min résulte certainement du meilleur contraste entre Au et C dans la réplique qu'entre Au et Ti dans l'échantillon. Il apparaît en effet peu probable qu'en augmentant le temps de réaction, il y ait formation de plus petites particules d'or. Le cliché de gauche présenté Figure 12, qui montre une particule d'or facettée d'environ 20 nm entourée d'un grand nombre de particules d'or de moins de 3 nm, est d'ailleurs caractéristique d'une croissance d'Ostwald, où les plus petites particules, plus instables, migrent vers la surface des plus grosses pour les faire grossir d'avantage et rendre le système de plus en plus stable thermodynamiquement, en atteignant sa forme d'équilibre (icosaèdre). Ainsi, en prolongeant la réaction « one-pot », une population de particules centrée à 48 nm apparaît mais une population centrée vers 9 nm existe toujours. Après calcination sous air à 350°C, ce matériau Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » (temps de réaction de 3 h) ne présente toujours que peu de particules d'or (Figure 15), l'histogramme de répartition de taille des particules d'or (Figure 14) ne compte que 34 particules.



**Figure 14 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » calciné (temps de réaction de 3 h)**



**Figure 15 : Clichés MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » calciné (temps de réaction de 3 h)**

L'histogramme de répartition de taille des particules d'or ne présente aucune particule de taille inférieure à 3 nm, population qui était largement représentée sur l'échantillon non-calciné. Il est possible que cette population de particules d'or ait fritté lors de la calcination, par croissance d'Ostwald, comme suggéré par le cliché présenté Figure 12. Néanmoins, cet échantillon n'ayant pas été observé après réplification, il est également possible que ces particules de très petite taille ne soient pas observables par le microscope utilisé et dans ces conditions.

La population de particules centrée à 48 nm semble également diminuer. Reste la population, centrée vers 9 nm, de particules clairement plus petites que celles obtenues sur le matériau correspondant avec le support hybride préformé (Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> issu HAuCl<sub>4</sub> calciné, taille moyenne 19 nm, cf Tableau 3 p. 117), malgré des tailles moyennes globales proches (17 contre 19 nm). Ainsi, les analyses par MET du matériau préparé par « one-pot » tendent à montrer que ce procédé de synthèse est favorable à la formation de particules d'or plus stables en température, et donc plus petites après calcination du matériau à 350°C.

Les teneurs en or du matériau Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot » en fonction des traitements appliqués sont présentées dans le tableau suivant :

		Teneur en or
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> "one-pot" temps de dépôt : 15 min	séché	0,40%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> "one-pot" temps de dépôt : 3 h	séché	0,63%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> "one-pot" temps de dépôt : 3 h	calciné	0,64%

**Tableau 6 : Teneur en or des différents matériaux Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot »**

### **c) Résultats catalytiques**

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation du *trans*-stilbene du catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> préparé par ce procédé « one-pot » après séchage et après calcination à 350°C sont présentées dans le tableau suivant :

Catalyseur		24 h		
		Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> "one-pot" temps de dépôt : 15 min	séché	20%	0,2%	1%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> "one-pot" temps de dépôt : 3 h	séché	9,9%	0,1%	1%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> "one-pot" temps de dépôt : 3 h	calciné	8,8%	7,7%	88%

**Tableau 7 : Conversions, rendements en époxyde et sélectivités par rapport au *trans*-stilbène obtenus pour les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> « one-pot »**

Aucun des matériaux « one-pot » séchés ne présente une quelconque activité catalytique. La calcination s'avère, comme pour les matériaux fortement fonctionnalisés, nécessaire pour obtenir un rendement en époxyde significatif, en éliminant les groupements organiques qui bloquent l'accès aux sites actifs. Le rendement de 7,7% obtenu sur le catalyseur calciné reste inférieur à celui obtenu sur Au/(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> calciné (9,3%, Tableau 2) ainsi qu'à ceux observés sur les autres Au/TiO<sub>2</sub> issus du précurseur H<sub>3</sub>AuCl<sub>4</sub> calcinés (8,3 – 14%, Tableau 2), inclus le matériau préparé en présence d'acide tannique (10%, Tableau 5). Comme dans le cas du procédé à l'acide tannique, bien que les nanoparticules d'or soient mieux dispersées après calcination à 350°C (par rapport à celles obtenues sur les supports hybrides préformés), les performances catalytiques des matériaux « one-pot » dans l'époxydation aérobie du stilbène restent faibles. Ceci est attribué à un encombrement stérique autour des particules, limitant l'accès des réactifs aux sites actifs. Dans le cas du procédé « one-pot », il est possible que la cristallisation du TiO<sub>2</sub> et son organisation autour des particules d'or (puisque'elle a lieu post-formation) limite le nombre de particules expulsées du réseau poreux après calcination et ainsi le nombre de sites actifs accessibles.

Devant l'échec des tentatives de limiter la croissance des particules d'or lors de la calcination et la cependant nécessaire élimination des citrates, notamment des matériaux fortement fonctionnalisés, pour dégager (ou au moins exalter) les performances catalytiques de ces matériaux hybrides, nous avons considéré des voies d'élimination des citrates autres que le traitement thermique oxydant post-synthèse : l'oxydation des citrates par O<sub>2</sub> en milieu liquide sous rayonnement UV, la décarboxylation du TiO<sub>2</sub> par acide fort à température ambiante et le traitement thermique sous gaz inerte.

## **5) Élimination des groupements citrates par d'autres traitements**

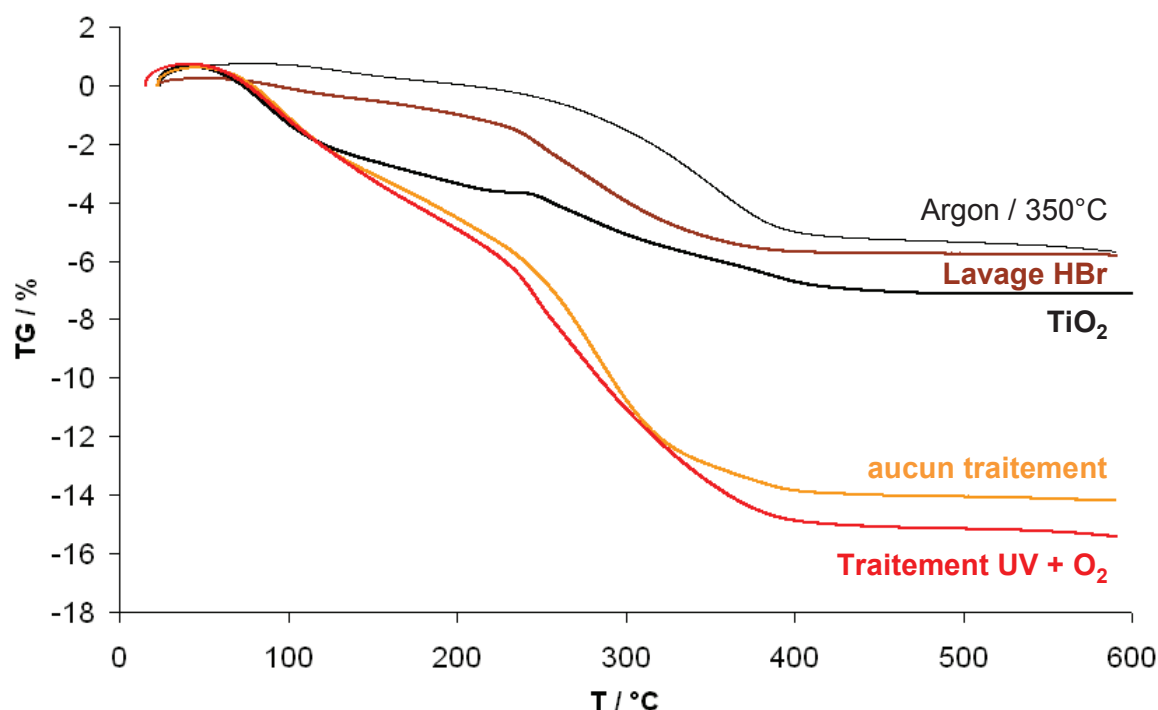
### **a) Préparation et caractérisations**

Les trois traitements choisis ont été appliqués sur le même matériau, Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub>, préparé selon le même protocole que celui décrit dans le chapitre précédent : le support hybride est mis en suspension dans une solution aqueuse d'H<sub>3</sub>AuCl<sub>4</sub> qui est ensuite chauffée

à reflux pendant 3 h. Après le premier lavage à l'eau, un quart du solide est séparé pour être lavé par une solution aqueuse d'HBr. Cette portion est ensuite lavée à l'eau distillée intensément, jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit proche de celui de l'eau distillée. Elle est ensuite lavée à l'éthanol puis séchée à 70°C pendant 20 h.

La portion de solide n'ayant pas été traitée par HBr est lavée à l'éthanol puis séchée à 70°C pendant 20 h. Un tiers de ce solide est traité sous argon à 350°C pendant 3 h. La poudre récupérée est de couleur noire. Un tiers est mis en suspension dans de l'eau distillée puis placé sous rayonnement UV puis un bullage d'O<sub>2</sub> est installé pendant 20 h. Cette portion est ensuite lavée à l'eau distillée, à l'éthanol puis séchée à 70°C pendant 20 h. Le dernier tiers n'a subi aucun traitement.

Ces quatre fractions ont été analysées par ATG (Figure 16).



**Figure 16 : Thermogrammes des échantillons Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> après les différents traitements**

Seuls le traitement thermique sous argon et le lavage par HBr ont permis d'éliminer la partie organique de surface du matériau. En effet, la perte de masse de ces deux échantillons est proche de celle de TiO<sub>2</sub>. L'échantillon traité par UV + O<sub>2</sub> et celui non-traité ont la même perte de masse, ce qui montre que ce traitement a été inefficace.

Les teneurs en or des matériaux Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> en fonction des traitements appliqués sont présentées dans le tableau suivant :

	Teneur en or
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> lavé par HBr	0,10%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> chauffé sous argon	0,35%
Au / (TiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (Cit) <sub>1</sub> traité sous UV + O <sub>2</sub>	0,26%

Tableau 8 : Teneur en or des matériaux Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> après les différents traitements

La teneur en or du matériau lavé par HBr est plus faible que celle du matériau calciné sous argon alors que leurs pertes en masse sont proches. On peut donc dire que le lavage par HBr, bien qu'il ait été efficace pour éliminer les fonctions organiques de surface, a également causé le passage en solution d'une partie de l'or qui avait été déposé.

### b) Résultats catalytiques

Les matériaux Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> ayant subi ces trois traitements ont été testés en tant que catalyseur dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbene.

#### • Après lavage par HBr

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation du *trans*-stilbène du catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> lavé par HBr ont été suivies au cours du temps et sont présentées Figure 17.

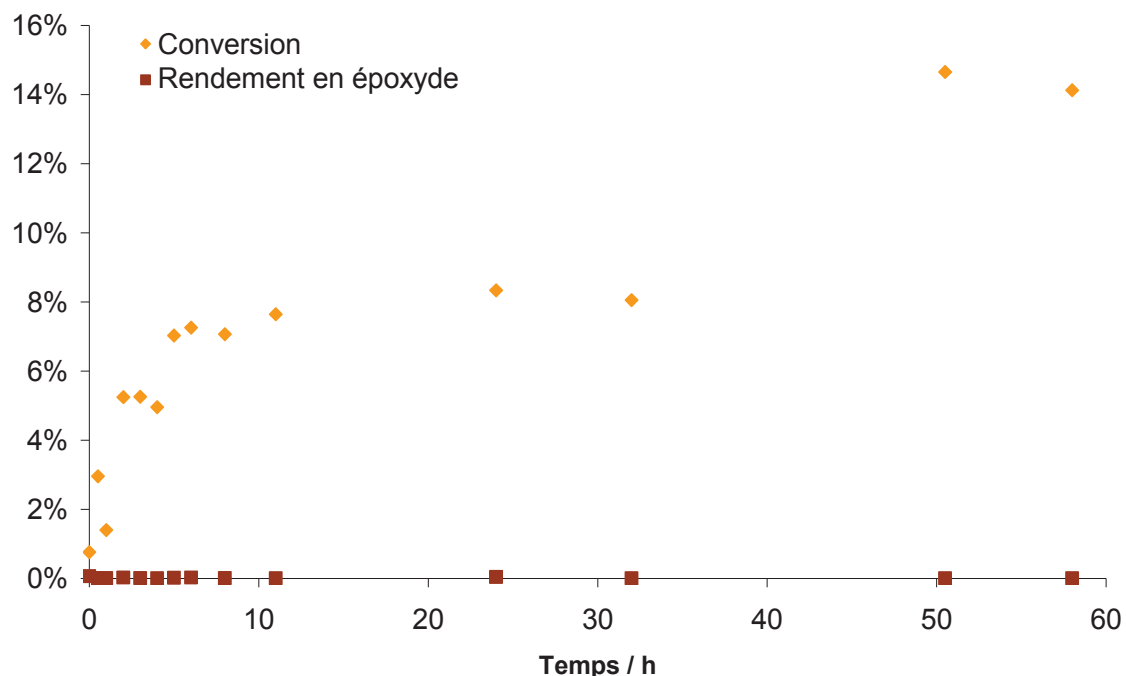


Figure 17 : Suivi cinétique de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène par le catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> lavé par HBr

Le suivi de l'évolution de la réaction au cours du temps nous montre que, sur ce catalyseur et dans ces conditions de réaction, il n'y a pas formation de l'époxyde, bien que le *trans*-stilbène soit converti à hauteur de 8% en 24 h.

#### • Après calcination sous gaz neutre

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène du catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> chauffé sous argon ont été suivies au cours du temps et sont présentées Figure 18.

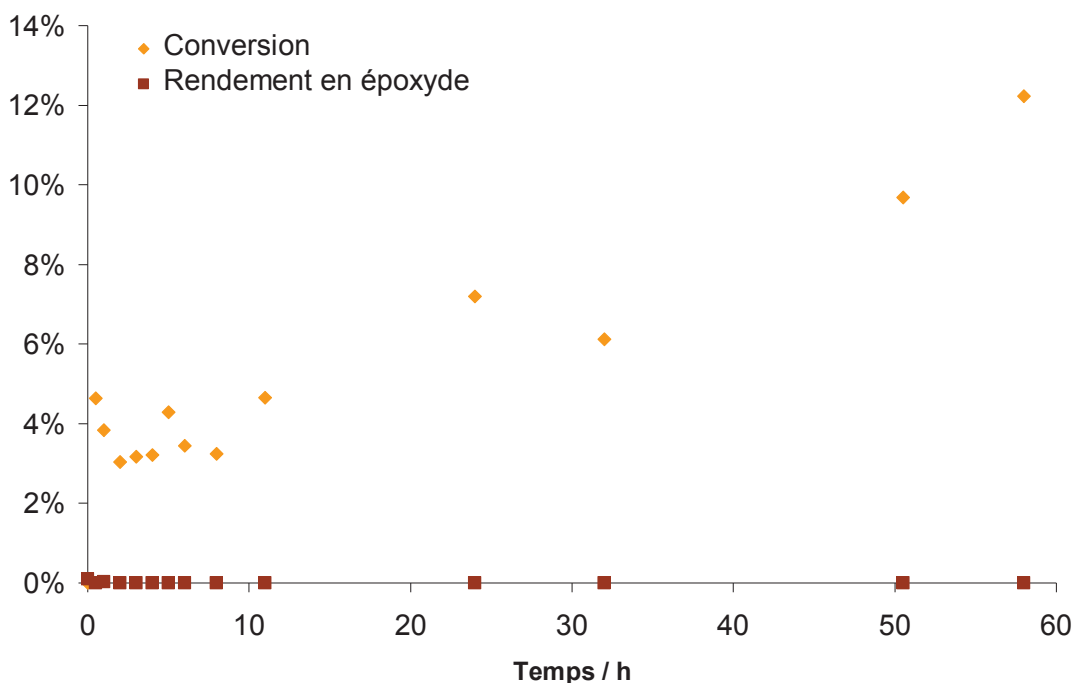
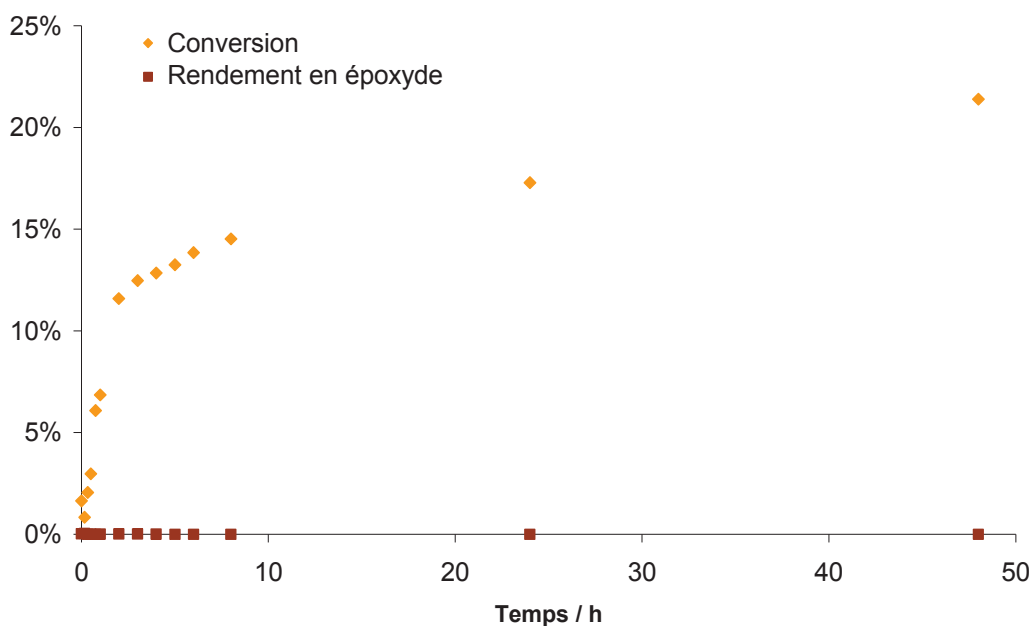


Figure 18 : Suivi cinétique de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène par le catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> chauffé sous gaz neutre

Le suivi de l'évolution de la réaction au cours du temps nous montre que ce catalyseur, calciné sous gaz neutre, ne permet pas non plus la formation de l'époxyde. La conversion du *trans*-stilbène est similaire (7% en 24 h).

#### • Après traitement UV + O<sub>2</sub>

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène du catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> traité par UV + O<sub>2</sub> ont été suivies au cours du temps et sont présentées Figure 19.



**Figure 19 : Suivi cinétique de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène par le catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> traité par UV + O<sub>2</sub>**

Le suivi de l'évolution de la réaction au cours du temps nous montre que sur ce catalyseur 18% du *trans*-stilbène sont convertis en 24 h sans qu'il y ait formation de l'époxyde.

Bien que le traitement appliqué à ce catalyseur n'ait pas permis l'élimination des groupements citrates de surface, c'est celui qui engendre la plus haute conversion de *trans*-stilbène. Il est donc possible que la conversion non-sélective de l'alcène soit favorisée par la présence de ces molécules organiques de surface, comme cela avait été suggéré pour expliquer la faible sélectivité du catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(Cit)<sub>1</sub> non-calciné. Celui-ci convertissait en effet 30% de l'alcène en 24 h pour un rendement en époxyde de 11% (Tableau 3) et seulement 18% du *trans*-stilbène pour un rendement en époxyde de 14% (Tableau 2) après calcination sous air à 350°C et élimination des groupements organiques de surface.

En conclusion, aucun des trois traitements alternatifs à la calcination sous air, même ceux qui conduisent à la dégradation des citrates, n'a permis d'élaborer un catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> actif dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène.

Ceci indique la difficulté d'activer ces matériaux hybrides de manière contrôlée. En fait, dès la fin de la préparation, la taille moyenne des particules d'or obtenues est déjà relativement élevée par rapport à la taille habituelle des particules d'or catalytiquement actives. Aussi, afin d'explorer plus en détail les mécanismes d'époxydation aérobie du stilbène sur l'or, nous avons, dans la partie suivante, utilisé une voie de synthèse plus classique, le dépôt colloïdal, associée à nos supports dopés.

## B - Au/TiO<sub>2</sub> par dépôt colloïdal

Dans cette deuxième partie, nous avons cherché à mettre en évidence l'efficacité des oxydes de titane nanocristallisés, dopés ou non, développés dans les chapitres précédents, comme support de catalyseurs. En effet, certains effets de supports ont récemment été découverts dans des réactions d'oxydation aérobie d'alcool en phase liquide<sup>13</sup>. Ces effets ne sont pas encore totalement expliqués mais il est clair que le meilleur moyen pour comparer plusieurs supports de catalyseurs à l'or dont la phase active serait dispersée de façon analogue est le dépôt colloïdal. Cette méthode repose sur l'adsorption de sols d'or préformés sur ces supports inorganiques de haute surface spécifique et elle a déjà été utilisée au laboratoire pour élaborer des matériaux Au/TiO<sub>2</sub> sur différents oxydes de titane commerciaux<sup>8</sup>. Ce procédé consiste en la synthèse d'un colloïde d'or dans l'eau par réduction d'HAuCl<sub>4</sub> par NaBH<sub>4</sub> en présence de PVA. Ce colloïde peut ensuite être déposé sur différents types de support (alumine, carbone, oxyde de titane). Les nanoparticules d'or formées par cette méthode sur les trois TiO<sub>2</sub> commerciaux ont un diamètre d'environ 3 nm. Trois traitements thermiques peuvent être appliqués :

- le séchage à 100°C, il a alors été prouvé que du PVA résiduel est présent à la surface du matériau
- la calcination sous air à 250°C
- la calcination sous air à 450°C, nécessaire pour l'élimination totale du PVA.

Pour compléter cette étude et éventuellement mettre en évidence un effet de support, nous avons appliqué ce procédé de dépôt colloïdal d'or sur trois matériaux dont la synthèse et la caractérisation ont été développées dans les chapitres précédents : du TiO<sub>2</sub>, du TiO<sub>2</sub> dopé à 1% de Gd<sup>3+</sup> et du TiO<sub>2</sub> dopé à 5% de Gd<sup>3+</sup>. On notera qu'il est nécessaire de calciner préalablement les supports avant d'effectuer le dépôt colloïdal. En effet, sur une surface fortement hydroxylée, et a fortiori fonctionnalisée, le dépôt de l'or est long et incomplet. En fait, l'adsorption du sol d'or repose apparemment sur la présence de lacunes en oxygène et/ou de sites de Lewis dans les oxydes<sup>4,8</sup>.

Voici donc premièrement les résultats obtenus pour le matériau préparé par dépôt colloïdal d'or sur le support TiO<sub>2</sub> préalablement calciné à 400°C.



## 1) Sur TiO<sub>2</sub>

### a) Caractérisations

L'observation par MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> séché à 100°C a montré que le dépôt d'or par cette méthode permet de fixer les nanoparticules de façon homogène à la surface du support TiO<sub>2</sub> et d'obtenir une dispersion métallique élevée (Figure 20).

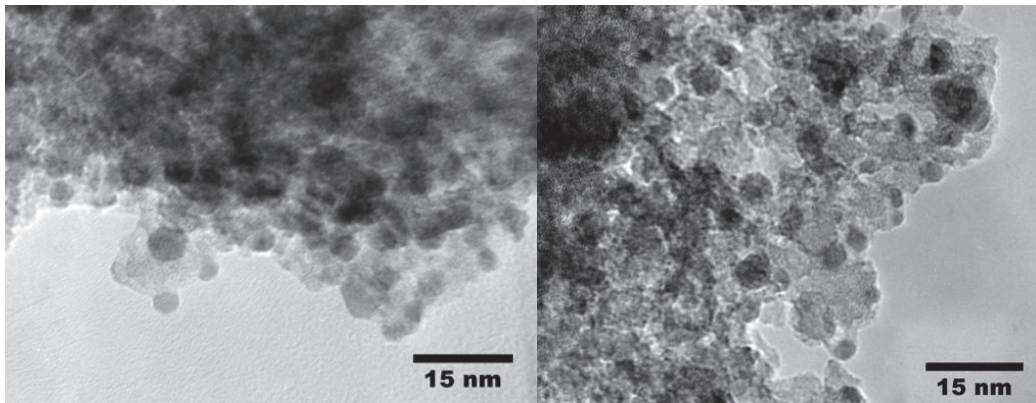


Figure 20 : Clichés MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> (traitement thermique : 100°C)

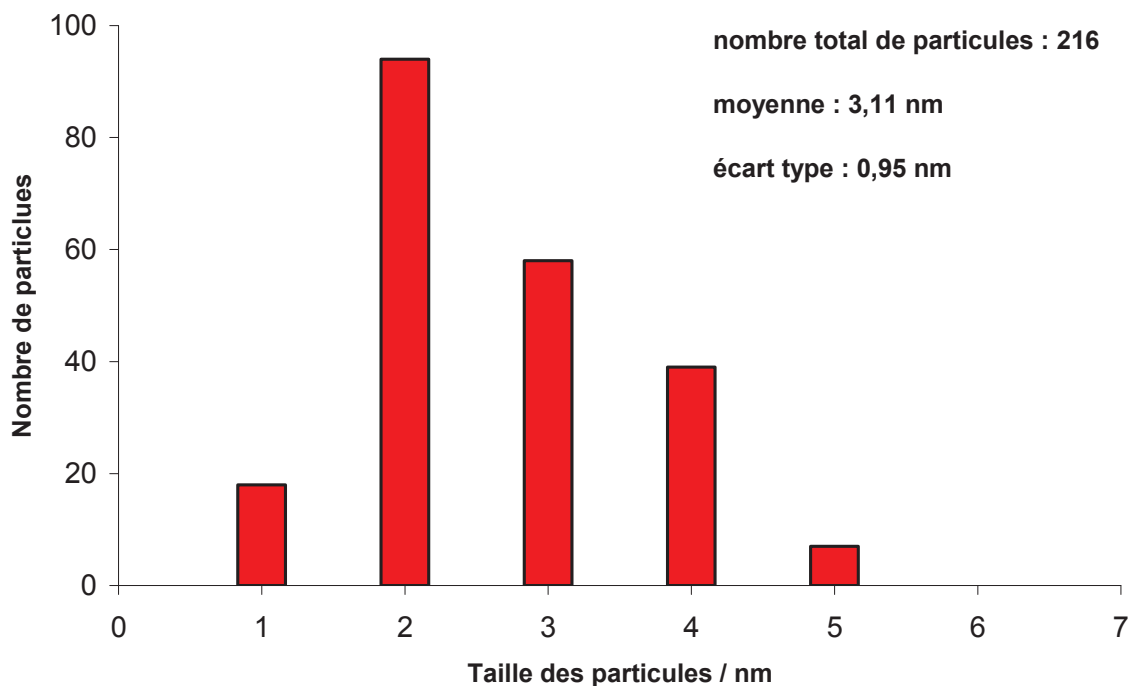


Figure 21 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> (traitement thermique : 100°C)

Conformément aux résultats antérieurs<sup>8</sup>, l'historgramme de répartition de taille des particules d'or, réalisé sur 216 particules, montre que le diamètre moyen est de 3,1 nm avec un écart-type de moins de 1 nm.

Ce matériau a également été observé par MET après calcination à 250°C et à 450°C sous air (Figure 22 et Figure 24).

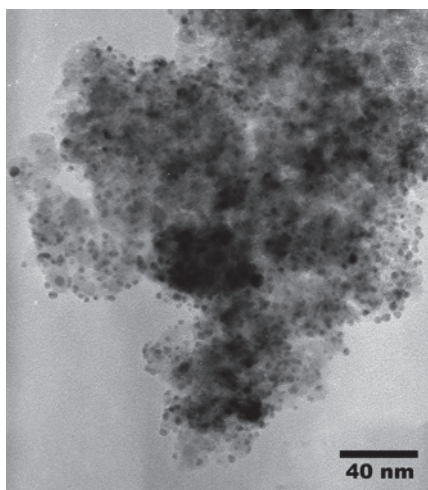


Figure 22 : Clichés MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> (traitement thermique : 250°C)

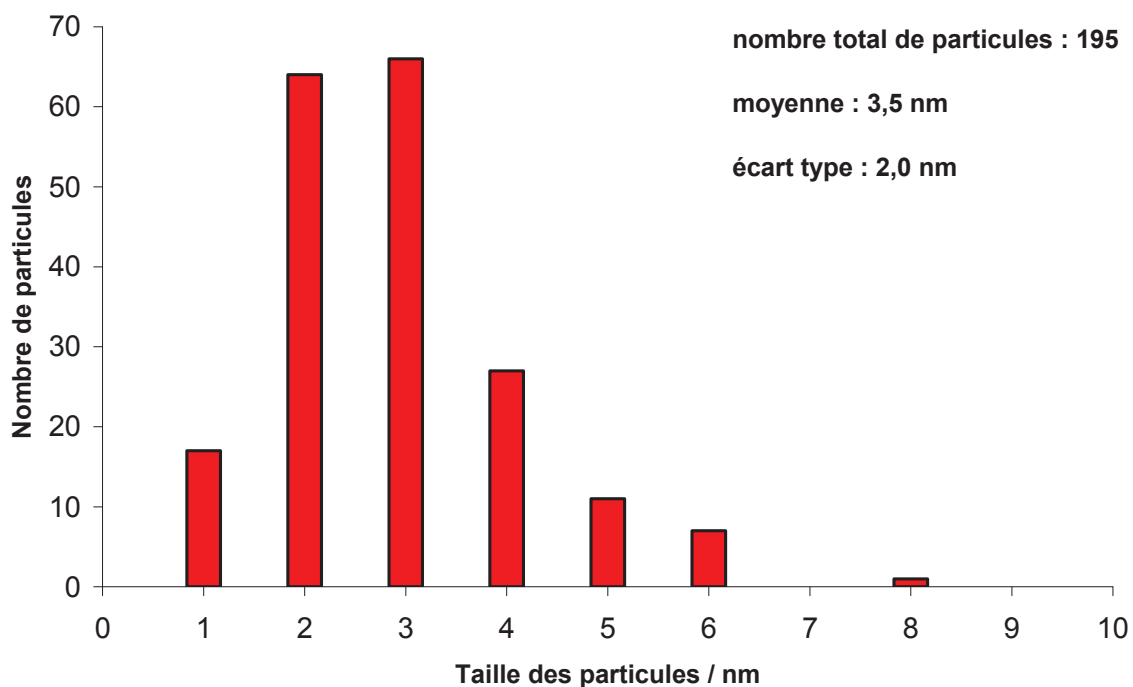


Figure 23 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> (traitement thermique : 250°C)

La taille moyenne des particules d'or après calcination à 250°C a légèrement augmenté pour passer de 3,1 à 3,5 nm. La calcination provoque également un élargissement sensible de la distribution de taille des particules qui se traduit par le doublement de l'écart-type (Figure 23), qui reste cependant significativement plus faible que ceux observés sur les supports hybrides.

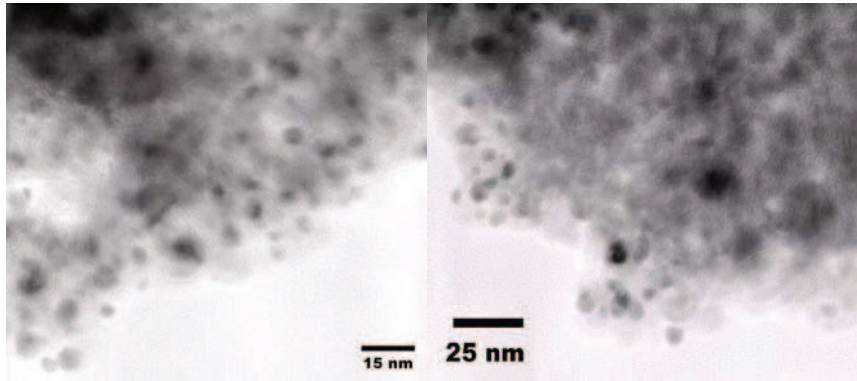


Figure 24 : Clichés MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> (traitement thermique : 450°C)

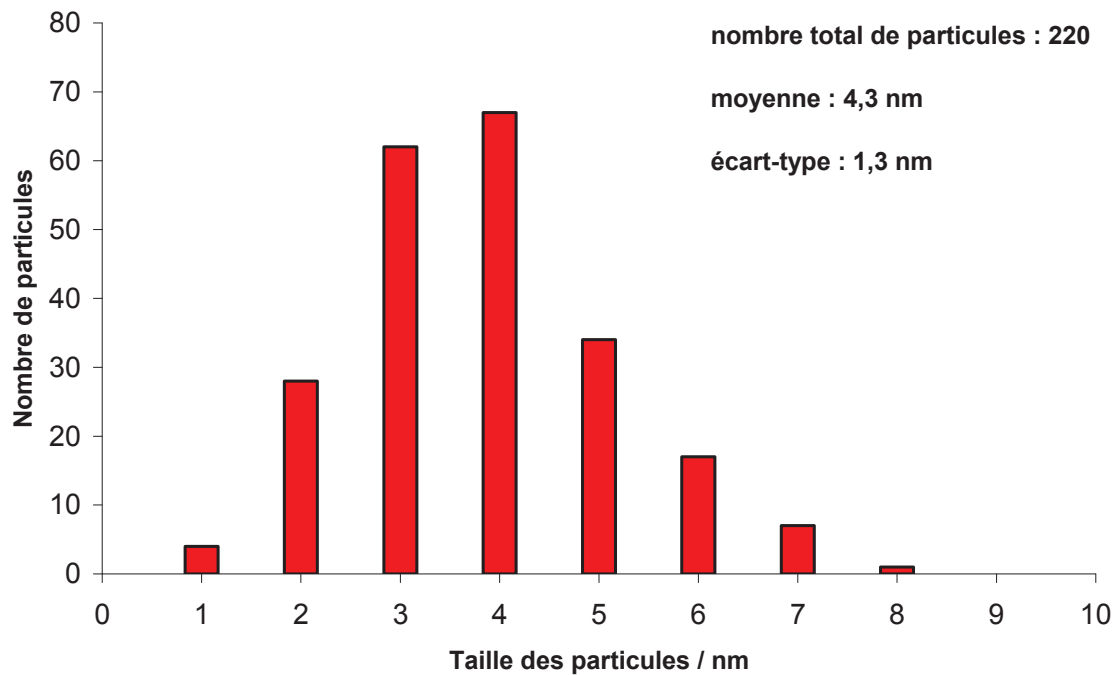


Figure 25 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> (traitement thermique : 450°C)

Le diamètre moyen des particules d'or après calcination à 450°C a encore augmenté. Il passe à 4,3 nm pour un écart-type de 1,3 nm (Figure 25).

La teneur en or de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> après chaque traitement thermique a été déterminée par ICP-OES. Les tailles moyennes et écart-types correspondants ainsi que les pourcentages d'or de ces trois matériaux sont présentés dans le tableau suivant :

traitement thermique	taille moyenne des particules d'or (écart-type) / nm	teneur en or
100°C	3,11 (0,95)	0,89%
250°C	3,5 (2,0)	0,90%
450°C	4,3 (1,3)	0,93%

Tableau 9 : Récapitulatif des caractéristiques des matériaux Au/TiO<sub>2</sub> préparés par dépôt colloïdal

## b) Résultats catalytiques

Les performances dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> préparé par dépôt colloïdal d'or après traitement thermique à 100°C, à 250°C et à 450°C sont présentées dans le tableau suivant :

traitement thermique	4 h			24 h			
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	TON mol <sub>tS</sub> /mol <sub>Au surf</sub>
100°C	19%	4,5%	24%	53%	34%	64%	625
250°C	13%	6,3%	48%	49%	31%	63%	659
450°C	10%	3,7%	37%	47%	25%	53%	754

**Tableau 10 : Conversions, rendements en époxyde, sélectivités par rapport au *trans*-stilbène et TON obtenus pour les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>**

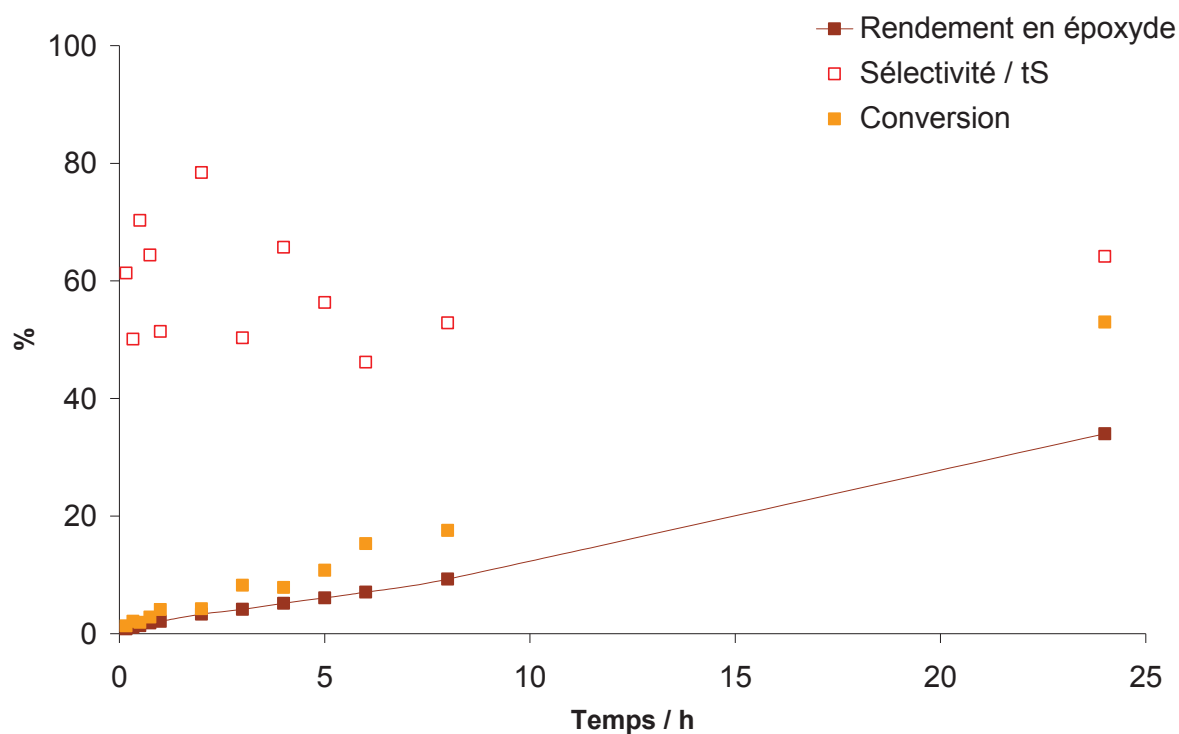
Après 4 h de réaction, les résultats catalytiques obtenus pour Au/TiO<sub>2</sub> préparé par dépôt colloïdal paraissent proches de ceux préparés sur les supports (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> avec HAuCl<sub>4</sub> (Tableau 2). En effet, pour ces deux familles de catalyseurs, les rendements en époxyde sont d'environ 5% pour des conversions d'environ 10%. Par contre, après 24 h de réaction, les catalyseurs préparés par dépôt colloïdal sont nettement meilleurs, et cela à tous les stades de traitement thermique, avec des rendements en époxyde de 25 à 34% (contre un maximum de 14%). Il est important de noter que contrairement aux catalyseurs Au / (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Cit)<sub>1</sub> fortement fonctionnalisés, l'absence de calcination n'empêche pas l'activité catalytique d'époxydation, ce qui suggère que les résidus de PVA n'empêchent pas l'accès aux particules d'or et qu'une sélectivité élevée est obtenue même sans calcination (64% contre 37%, Tableau 3).

En comparant maintenant ces catalyseurs préparés par dépôt colloïdal à ceux préparés sur les supports hybrides avec le précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> et calcinés, on voit qu'après 24 h de réaction, les très hautes sélectivités obtenues grâce à Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> ne sont pas atteintes. Cependant, en regardant à conversion équivalente, c'est-à-dire environ 50%, les catalyseurs préparés par dépôt colloïdal montrent une sélectivité d'environ 60%, ce qui est également le cas du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> calciné à 350°C et issu du support (TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(Cit)<sub>1</sub> et du précurseur Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (Figure 2). Néanmoins, ce dernier nécessite deux fois plus de temps (48 h) pour atteindre ces résultats. Nous avons donc réussi à diviser par deux le temps de réaction nécessaire pour atteindre 50% de conversion pour 60% de sélectivité sur des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> dont la taille moyenne des particules d'or, elle, est divisée par 10, puisqu'elle passe de 30 nm à 3 nm.

A présent, si on compare les résultats catalytiques obtenus pour Au/TiO<sub>2</sub> préparé par dépôt colloïdal aux différents traitements thermiques, on remarque qu'ils sont plus sélectifs après

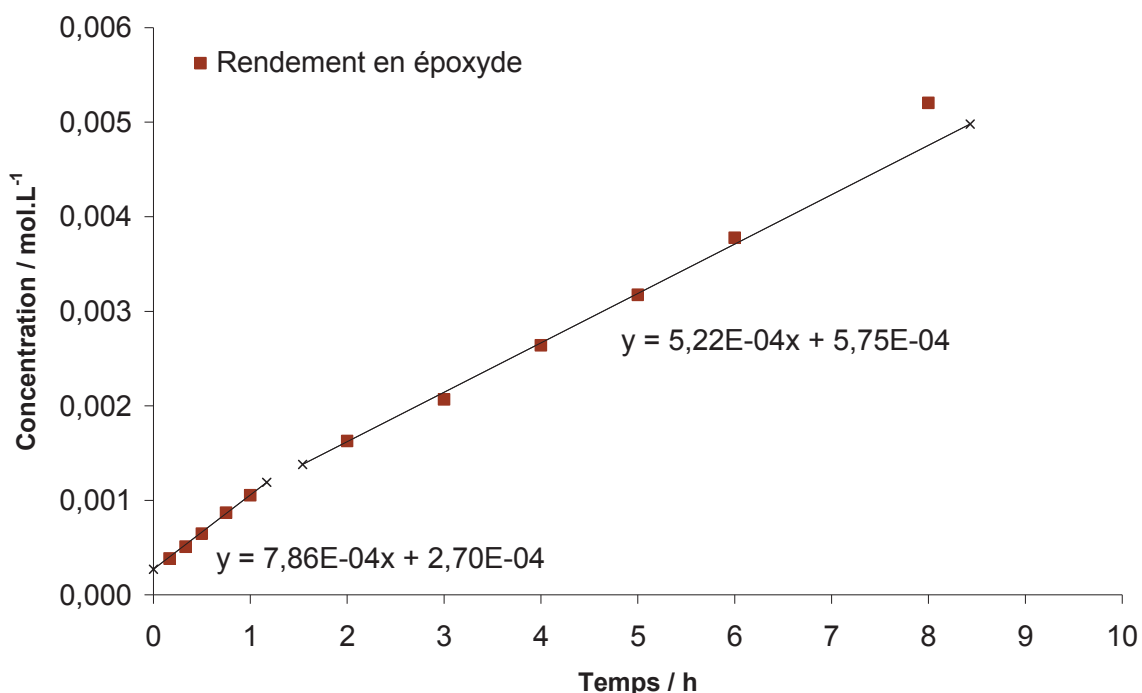
24 h de réaction qu'après 4 h. On notera que c'était également le cas pour la majorité des catalyseurs  $\text{Au}/(\text{TiO}_2)_x(\text{Cit})_1$  calcinés à  $350^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus après 24 h de réaction nous montrent aussi que c'est après séchage à  $100^\circ\text{C}$  qu'on obtient le plus fort rendement en époxyde ainsi que la meilleure sélectivité. Ceci peut être expliqué à la fois par les tailles moyennes des particules d'or correspondant à ces trois traitements thermiques (Tableau 9) mais aussi par la meilleure mouillabilité de la poudre dans le solvant apolaire dans le cas du catalyseur séché à  $100^\circ\text{C}$ .



**Figure 26 : Suivi cinétique de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène par le catalyseur  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  séché à  $100^\circ\text{C}$  préparé par dépôt colloïdal**

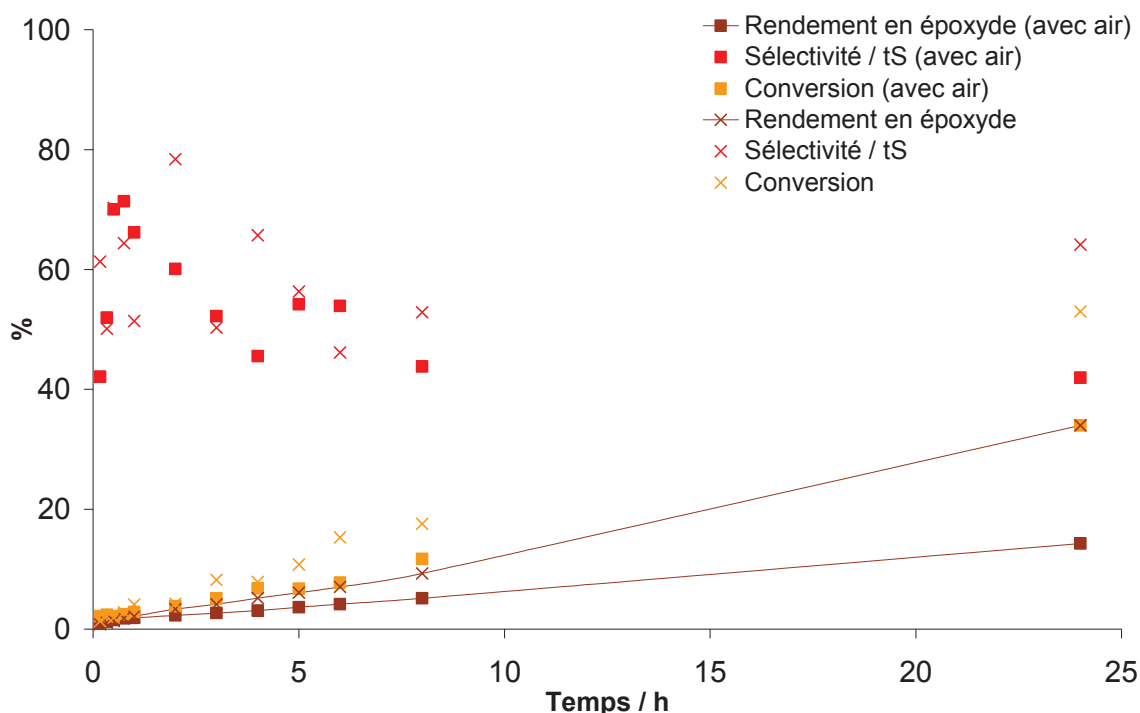
Par le suivi de l'évolution de la réaction au cours du temps (Figure 26), on peut deviner un début de courbes en forme de « S » sur les profils de formation de l'époxyde et de conversion de l'alcène, similaires à ceux obtenus sur le catalyseur  $\text{Au} / (\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  calciné (Figure 2). On retrouve également une conversion non négligeable dès la première heure de réaction.



**Figure 27 : Suivi cinétique de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> séché à 100°C préparé par dépôt colloïdal**

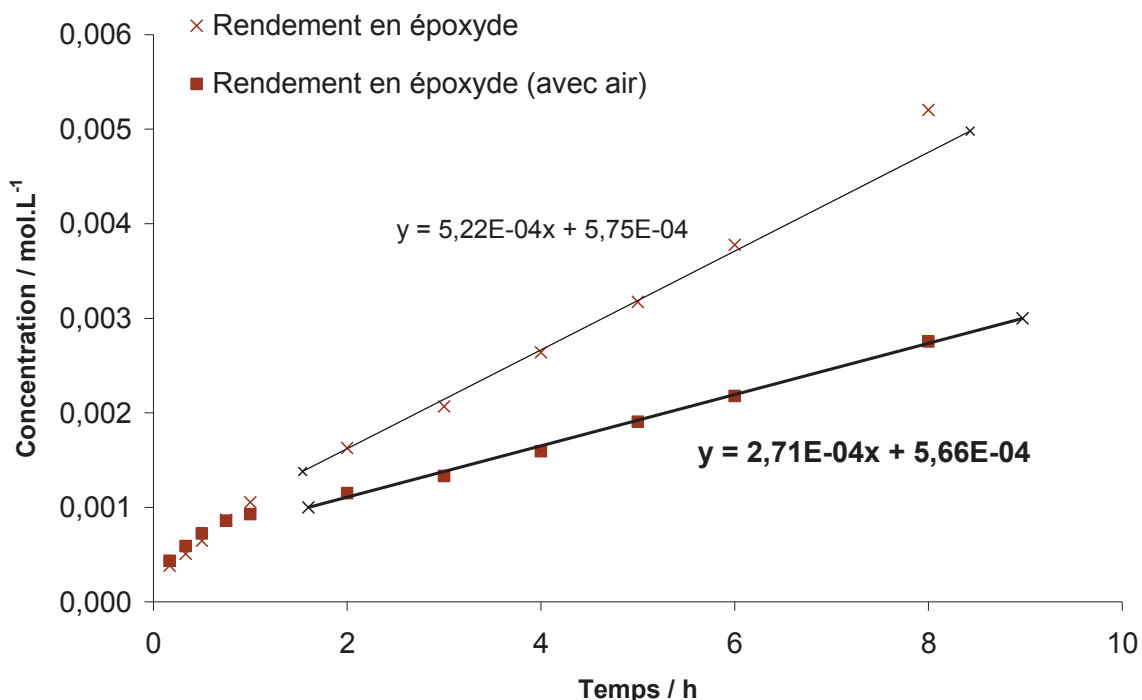
En regardant plus précisément la courbe du rendement en époxyde sur les premières heures de réaction (Figure 27), on voit que les 5 premiers points, correspondants aux prélèvements effectués pendant la première heure de réaction, sont alignés, puis les 5 points correspondants aux prélèvements effectués entre 2 et 6 h de réaction sont également alignés entre eux. La comparaison des pentes des deux droites résultantes montre que la vitesse de formation de l'époxyde baisse légèrement après 1 h de réaction : elle passe de  $7,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  à  $5,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Ce phénomène peut être expliqué par une étape d'oxydation directe du stilbène par le TBHP, correspondant à la consommation du peroxyde pendant la 1<sup>ère</sup> heure, puis par l'initiation du cycle catalytique aérobie par décomposition catalytique du peroxyde pendant laquelle la formation de l'époxyde est environ 1,5 fois plus lente. On constate néanmoins qu'à partir du point à 8 h de réaction, la vitesse de formation de l'époxyde augmente de nouveau (Figure 26).

Après avoir testé l'ajout de quantités catalytiques d'hydroperoxyde sur la cinétique de ces différentes étapes de réaction (Figure 3), nous avons voulu savoir ce qu'il en est de l'apport en oxygène dans le milieu. Nous avons donc mené la même expérience que précédemment (avec le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> séché à 100°C préparé par dépôt colloïdal) en faisant buller de l'air dans le milieu réactionnel avec un débit de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Figure 28 : Suivi cinétique de l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> séché à 100°C préparé par dépôt colloïdal (carrés : avec bullage d'air à 20 mL.min<sup>-1</sup> ; croix : sans bullage)**

L'expérience réalisée dans les conditions classiques (décrite précédemment) est représentée avec des croix et celle réalisée avec le bullage d'air par des carrés (Figure 28). On constate que les rendements en époxydes ainsi que la conversion du *trans*-stilbène sont globalement inférieurs dans le cas où le bullage d'air est installé et que la différence entre les courbes avec et sans bullage augmente avec l'avancement de la réaction. Si on regarde le point à 24 h de réaction, la conversion chute de 53 à 34%, et le rendement en époxyde de 34 à 14%. La sélectivité par rapport à l'alcène chute alors elle aussi de 64 à 41%. L'influence du bullage d'air est donc clairement néfaste dans ce cas.



**Figure 29 : Suivi cinétique de l'époxydation du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> séché à 100°C préparé par dépôt colloïdal (carrés : avec bullage d'air à 20 mL.min<sup>-1</sup> ; croix : sans bullage)**

Sur les 8 premières heures de réaction (Figure 29), on retrouve les deux régimes différents observés en Figure 27, plus accentué dans l'expérience effectuée en présence de bullage d'air : la première phase de la réaction correspond aux prélèvements effectués pendant la 1<sup>ère</sup> heure, et la deuxième phase concerne ceux effectués entre 2 et 8 h de réaction.

La 1<sup>ère</sup> heure de réaction semble avoir le même profil qu'il y ait bullage d'air ou pas. Cette première phase est donc bien liée à l'action de l'hydroperoxyde ou, plus exactement, à la non-implication de l'oxygène de l'air, dans la première heure de réaction. On notera tout de même une légère différence : les 5 points, qui étaient alignés pour l'expérience classique, se présentent sous la forme d'une courbe lorsque le bullage d'air est présent.

Ensuite, entre 2 et 8 h de réaction, la courbe du rendement en époxyde devient assez linéaire. En comparant les pentes des droites obtenues avec et sans bullage d'air (Figure 29), on montre que la vitesse de formation de l'époxyde est divisée quasiment par 2 : elle passe de  $5,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  à  $2,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Ceci démontre que, plutôt paradoxalement, l'apport supplémentaire en oxygène dans le milieu réactionnel amené par le bullage d'air est *néfaste* à l'époxydation aérobie du *trans*-stilbene, alors qu'en revanche, l'apport catalytique en TBHP n'influence ni la cinétique d'initiation, ni la cinétique de propagation (Figure 3). Ceci est cohérent avec l'époxydation aérobie du stilbene limitée par l'activation catalytique de l'hydroperoxyde inhibée par l'oxygène moléculaire.



## 2) Sur TiO<sub>2</sub> dopé 1% Gd<sup>3+</sup>

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus pour l'échantillon Au/(TiO<sub>2</sub> - 1% Gd<sup>3+</sup>). Deux traitements thermiques ont été appliqués : le séchage à 100°C et la calcination sous air à 250°C.

### a) Caractérisations

Que ce soit après séchage (Figure 30) ou après calcination (Figure 32), l'observation par MET du matériau Au/(TiO<sub>2</sub> - 1% Gd<sup>3+</sup>) montre que le dopage du support TiO<sub>2</sub> par les ions Gd<sup>3+</sup>, contrairement à la fonctionnalisation organique, n'empêche pas le dépôt des colloïdes d'or.

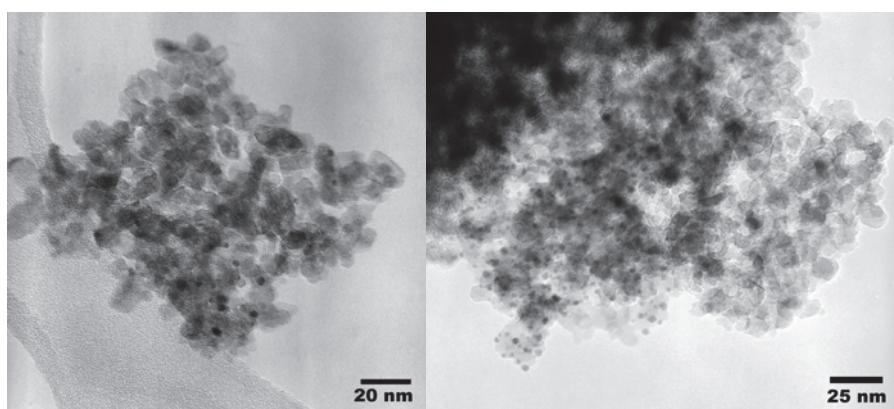


Figure 30 : Clichés MET de l'échantillon Au/(TiO<sub>2</sub> - 1% Gd<sup>3+</sup>) (traitement thermique : 100°C)

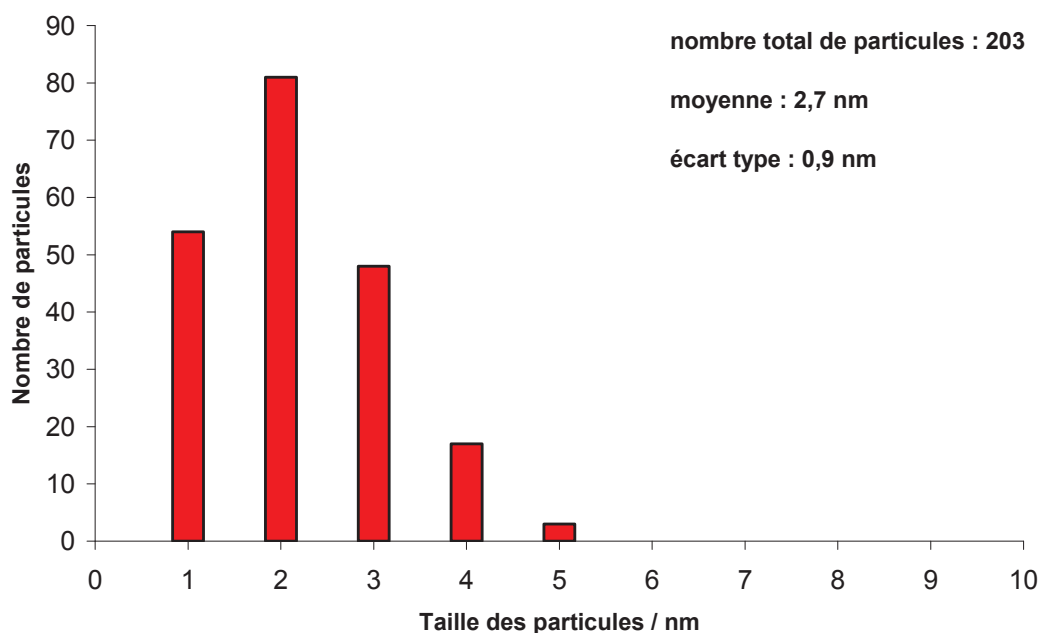


Figure 31 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/(TiO<sub>2</sub> - 1% Gd<sup>3+</sup>) (traitement thermique : 100°C)

Après séchage à 100°C, les particules d'or déposée sur le support dopé à 1% de  $Gd^{3+}$  ont une taille moyenne de 2,7 nm avec un écart-type de moins de 1 nm. Le diamètre moyen est donc inférieur de 0,4 nm à celui du matériau Au/TiO<sub>2</sub> séché, décrit dans la partie précédente.

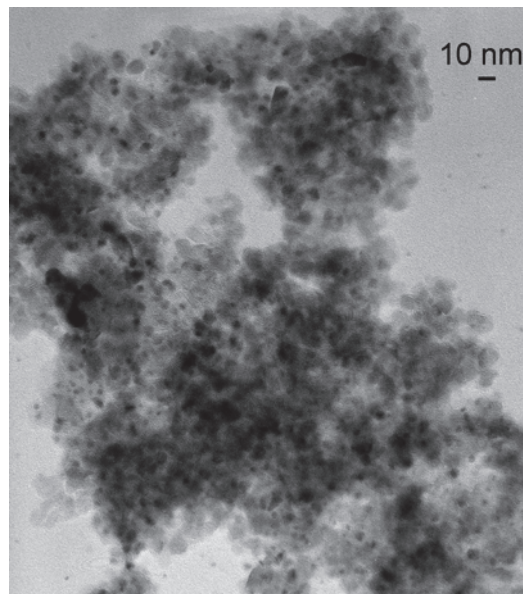


Figure 32 : Clichés MET de l'échantillon Au/(TiO<sub>2</sub> - 1% Gd<sup>3+</sup>) (traitement thermique : 250°C)

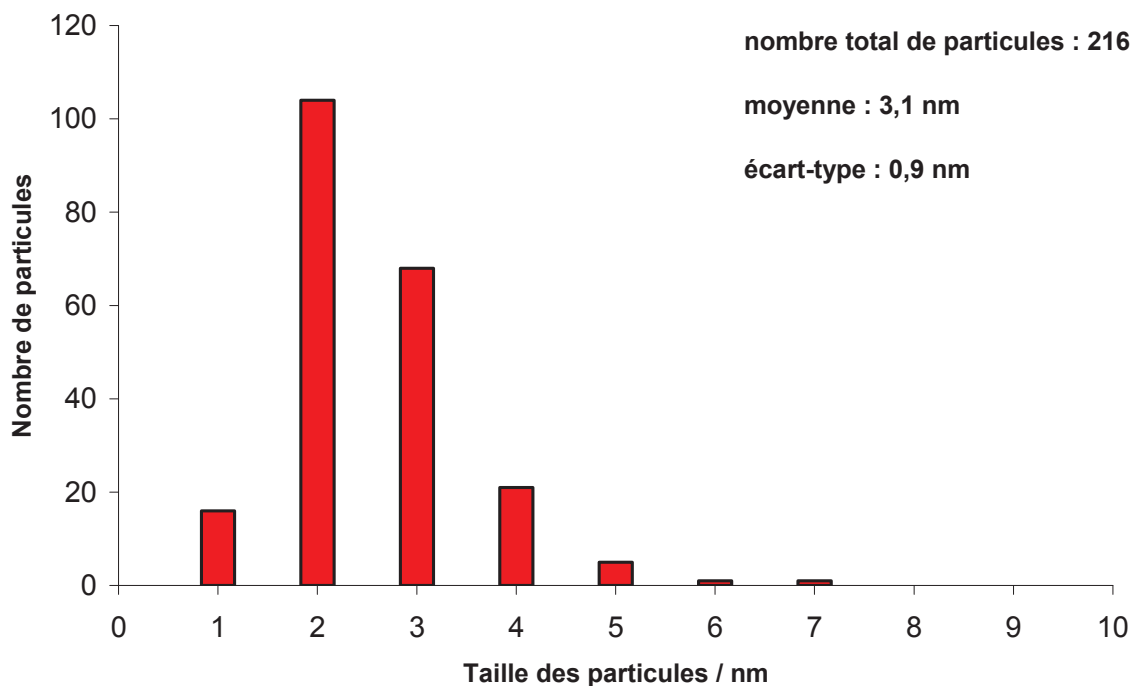


Figure 33 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/(TiO<sub>2</sub> - 1% Gd<sup>3+</sup>) (traitement thermique : 250°C)

Comme c'était le cas pour le matériau Au/TiO<sub>2</sub>, la calcination à 250°C a fait augmenter légèrement la taille moyenne des particules d'or, qui passe de 2,7 à 3,1 nm. Par contre, comme l'écart-type reste inchangé, ce qui n'était pas le cas pour Au/TiO<sub>2</sub>, on peut penser

que le dopage du support  $\text{TiO}_2$  par l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  a un effet bénéfique sur la stabilisation de petites particules d'or, qui se traduit également par une diminution de 0,4 nm de leur diamètre moyen, que ce soit après séchage ou après calcination.

traitement thermique	taille moyenne des particules d'or (écart-type) / nm	teneur en or
100°C	2,7 (0,9)	1,00%
250°C	3,1 (0,9)	1,05%

**Tableau 11 : Récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules d'or des matériaux  $\text{Au}/(\text{TiO}_2 - 1\% \text{Gd}^{3+})$**

On remarque donc que le dopage du support  $\text{TiO}_2$  par l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  permet de stabiliser des particules d'or légèrement plus petites lors du dépôt colloïdal par rapport à  $\text{TiO}_2$  pur.

### **b) Résultats catalytiques**

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène du catalyseur  $\text{Au}/(\text{TiO}_2 - 1\% \text{Gd}^{3+})$  préparé par dépôt colloïdal d'or après traitement thermique à 100°C et à 250°C sont présentées dans le tableau suivant :

traitement thermique	4 h			24 h			
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	TON $\text{mol}_{\text{tS}}/\text{mol}_{\text{Au surf}}$
100°C	19%	14%	70%	79%	57%	72%	855
250°C	9,1%	7,4%	81%	47%	30%	63%	487

**Tableau 12 : Conversions, rendements en époxyde, sélectivités par rapport au *trans*-stilbène et TON obtenus pour les catalyseurs  $\text{Au}/(\text{TiO}_2 - 1\% \text{Gd}^{3+})$**

Comme c'était le cas pour les catalyseurs préparés par dépôt colloïdal d'or sur du  $\text{TiO}_2$  non dopé, c'est après traitement thermique à 100°C que le catalyseur  $\text{Au}/(\text{TiO}_2 - 1\% \text{Gd}^{3+})$  est le plus actif et le plus sélectif, ce qui se traduit également par le meilleur TON jamais obtenu pour cette famille de catalyseur. Ceci peut être dû au fameux effet de taille des nanoparticules d'or décrit par Haruta dans les réactions d'oxydations en phase gaz<sup>14</sup>, mais également à un effet du support. En effet, de récents travaux sur des catalyseurs d'or supportés sur oxydes mixtes Ga-Al<sup>13</sup> ont montré une activité exacerbée pour l'oxydation aérobie d'alcool en phase liquide. La meilleure mouillabilité de la poudre dans le solvant apolaire de la réaction pourrait également contribuer à ces meilleurs résultats.

Par contre, dans le cas où le catalyseur est calciné à 250°C, on observe une nette baisse de la sélectivité avec l'avancement de la réaction. Mais les sélectivités obtenues après 24 h de réaction reste au moins aussi élevées que celles résultant de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (Tableau 10).

Devant la nette amélioration des propriétés catalytiques ainsi que la légère baisse de la taille moyenne des particules d'or des catalyseurs préparés par dépôt colloïdal sur un support  $\text{TiO}_2$  dopé à 1% de  $\text{Gd}^{3+}$ , et dans le but d'évaluer un éventuel effet de promotion par le

gadolinium, nous avons également appliqué ce dépôt colloïdal à un support  $\text{TiO}_2$  contenant un pourcentage de dopant  $\text{Gd}^{3+}$  plus élevé.

### 3) Sur $\text{TiO}_2$ dopé 5% $\text{Gd}^{3+}$

Voici les résultats concernant le matériau préparé par dépôt colloïdal d'or sur le support  $\text{TiO}_2$  dopé à 5% en  $\text{Gd}^{3+}$ .

#### a) *Caractérisations*

L'observation par MET de cet échantillon (Figure 34) a montré les plus petites particules d'or jamais obtenues par cette méthode de synthèse.

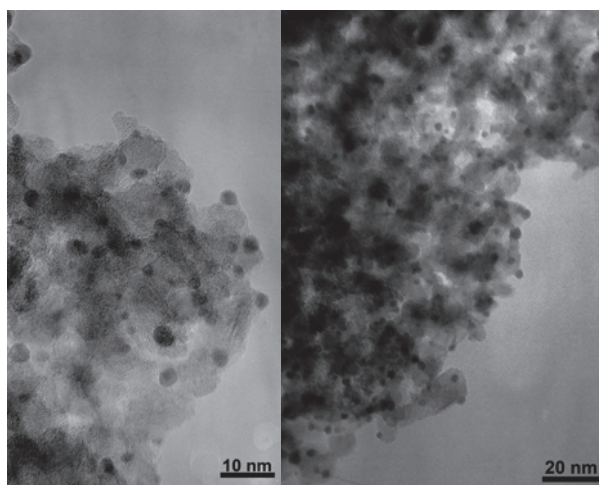


Figure 34 : Clichés MET de l'échantillon  $\text{Au}/(\text{TiO}_2 - 5\% \text{Gd}^{3+})$  (traitement thermique :  $100^\circ\text{C}$ )

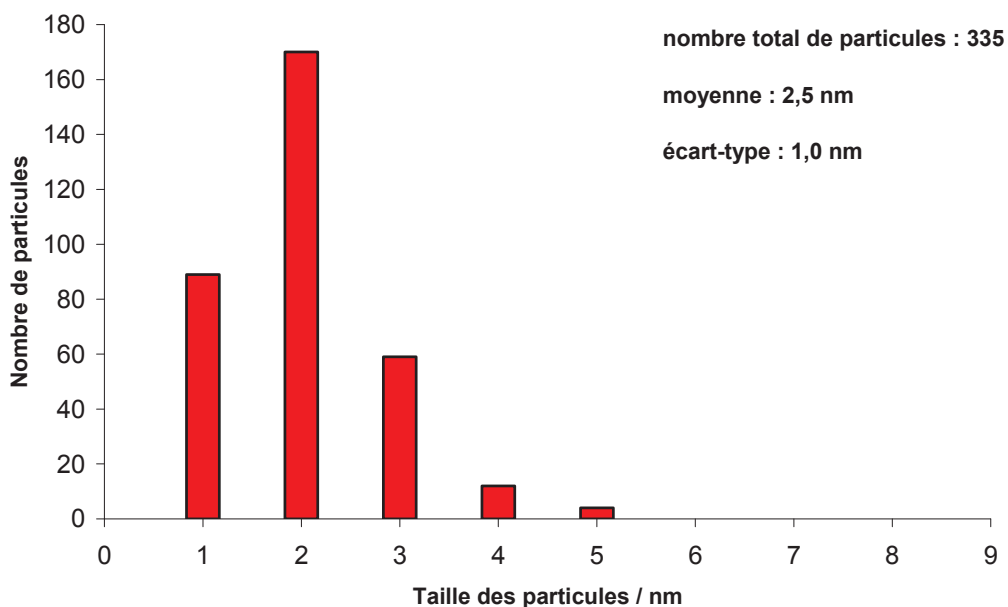


Figure 35 : Histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon  $\text{Au}/(\text{TiO}_2 - 5\% \text{Gd}^{3+})$  (traitement thermique :  $100^\circ\text{C}$ )

L'histogramme de répartition de taille des particules d'or de l'échantillon Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) (Figure 35) montre que le passage de 1 à 5% de Gd<sup>3+</sup> dans le support TiO<sub>2</sub> permet de diminuer encore la taille moyenne des particules d'or qui passe de 2,7 à 2,5 nm, toujours avec un écart-type de 1 nm. C'est la plus petite taille moyenne de particules d'or jamais obtenue par cette méthode de synthèse. Cela confirme que le dopage du support TiO<sub>2</sub> par Gd<sup>3+</sup> favorise la dispersion de l'or, probablement grâce à des interactions fortes entre le sol d'or et les sites acides de Lewis créés par le Gd<sup>3+</sup> qui empêcheraient l'agrégation des nanoparticules d'or à la surface du support.

La teneur en or de cet échantillon est de 0,68% (ICP-OES).

### **b) Résultats catalytiques**

Les propriétés catalytiques dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène du catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) préparé par dépôt colloïdal d'or après traitement thermique à 100°C sont présentées dans le tableau suivant :

traitement thermique	4 h			24 h			
	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	Conversion	Rendement en époxyde	Sélectivité / tS	TON mol <sub>tS</sub> /mol <sub>Au surf</sub>
100°C	7,3%	6,2%	84%	77%	61%	80%	790

**Tableau 13 : Conversions, rendements en époxyde, sélectivités par rapport au *trans*-stilbène et TON obtenus pour le catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) séché à 100°C**

Les résultats obtenus après 24 h de réaction par ce catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) montrent une haute sélectivité à haute conversion, ce qui se traduit par le plus haut rendement en époxyde jamais atteint après 24 h de réaction. Cependant, le TON étant similaire à celui obtenu sur le matériau moins dopé, le fort rendement en époxyde peut être lié à la plus grande dispersion de l'or sur le catalyseur et cette expérience ne suffit pas à conclure quant au rôle des sites Gd<sup>3+</sup> en catalyse d'oxydation. Cependant, il est important de noter que le support TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup> seul testé dans les mêmes conditions n'engendre aucune formation d'époxyde pour une conversion d'alcène proche de la conversion thermique (15% cf p. 132). Nous avons suivi l'évolution de la réaction catalytique au cours du temps (Figure 36).

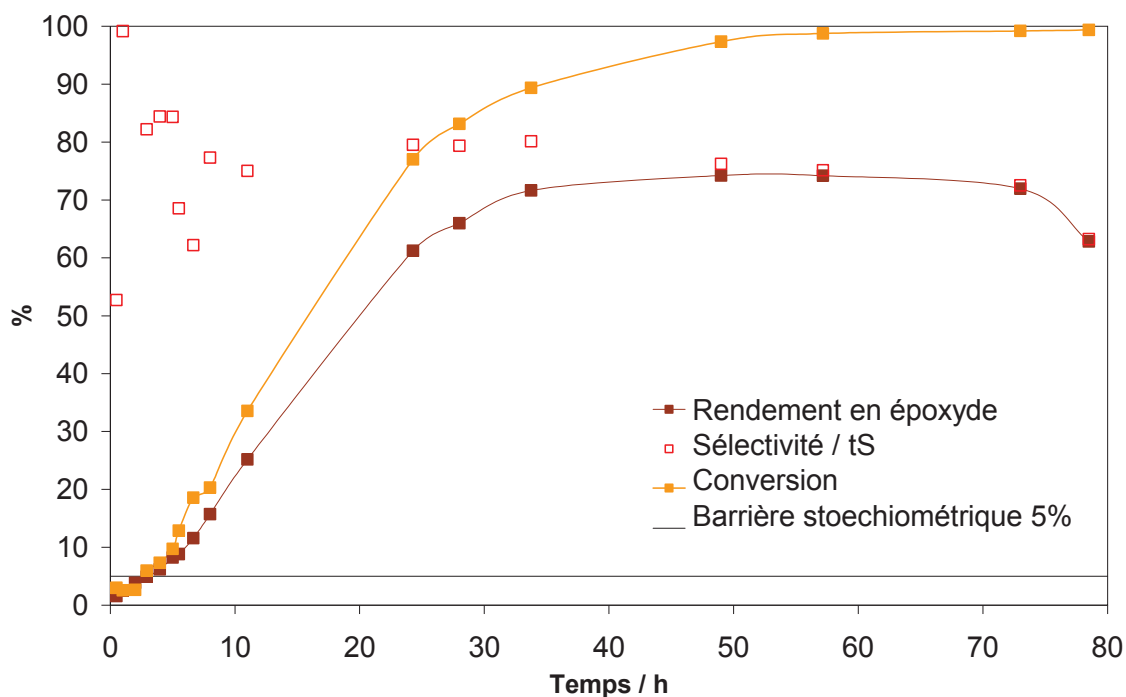


Figure 36 : Suivi cinétique de l'époxydation du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) séché à 100°C

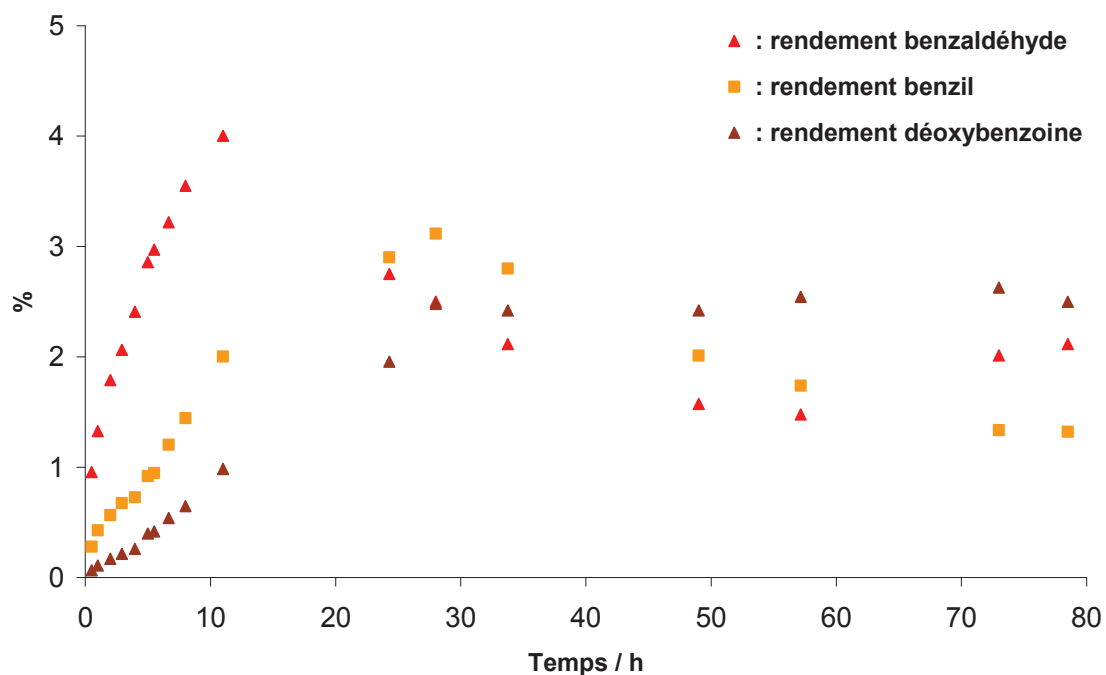


Figure 37 : Suivi cinétique des produits de suroxydation de l'époxydation du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) séché à 100°C

Le rendement en époxyde maximal est obtenu après 48 h de réaction (Figure 36). Il est de 74% pour une conversion d'alcène de 97%, ce qui correspond à une sélectivité par rapport à l'alcène de 77%. Les courbes du rendement en époxyde et de la conversion du *trans*-

stilbène en fonction du temps sur les 48 premières heures de la réaction montrent toutes les deux une forme en « S » cohérente avec la nature radicalaire de notre système catalytique. De 48 à 72 h de réaction, le pourcentage d'époxyde formé passe de 74 à 72% alors que le pourcentage de conversion du *trans*-stilbène passe de 97 à 99%, indiquant que l'époxyde est lui aussi converti en produits de suroxydation. Nous avons également suivi l'évolution de la formation de trois produits de suroxydation (Figure 37).

On constate que les trois sous-produits de la réaction que nous avons identifiés et quantifiés se forment les uns après les autres. Le benzaldéhyde est formé très rapidement et atteint un pic à 4% après 10 h de réaction. Ensuite, sa concentration baisse jusqu'au point à 57 h puis elle augmente de nouveau (de 0,5%). Le benzil et la déoxybenzoïne apparaissent moins vite, leurs pics sont atteints à 28 h de réaction pour des rendements d'environ 3%. Ensuite, la concentration en benzil baisse et celle en déoxybenzoïne stagne.

De 48 à 72 h de réaction, les 2% d'alcène et les 2% d'époxyde convertis ne peuvent pas être expliqués par la formation de ces trois sous-produits dont la somme des rendements est stable sur cette période. Il s'agit donc d'autres produits de sur-oxydation que nous n'avons pas encore identifiés.

Néanmoins, l'analyse des prélèvements du milieu réactionnel par GC nous a permis de mettre en évidence la formation de l'alcool correspondant à l'oxydation du solvant de la réaction, le méthylcyclohexane, sélectivement sur le carbone tertiaire : le méthylcyclohexan-1-ol (MCHol), dont la formation au cours de la réaction est présentée Figure 38.

Sur les 24 premières heures de réaction, la production de MCHol suit celle de l'époxyde, et est environ 2 fois supérieure : après 11 h de réaction, le rendement en époxyde est de 25% et celui en MCHol de 48% et après 24 h de réaction, on a 61% d'époxyde pour 130% de MCHol (le pourcentage est ramené à la quantité initiale de *trans*-stilbène).

Cela signifie que pour chaque molécule d'époxyde formée, au moins une molécule de solvant est oxydée.

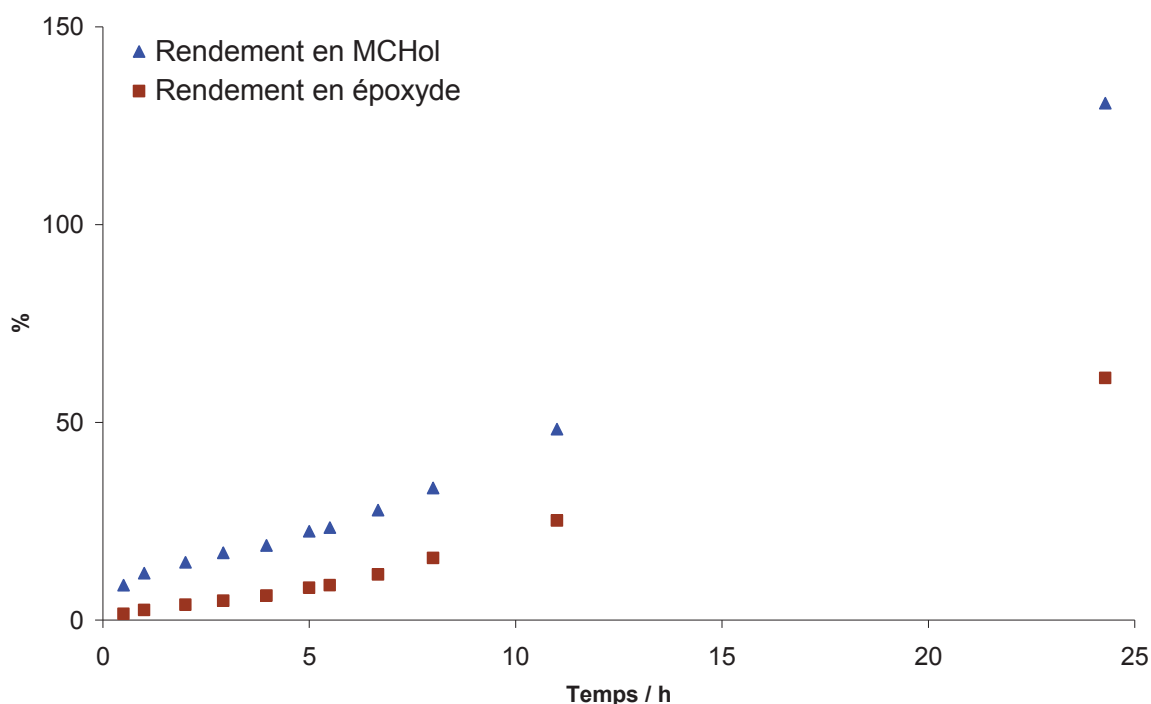


Figure 38 : Suivi cinétique de la formation de méthylcyclohexanol (MCHol) avec l'époxydation du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) séché à 100°C

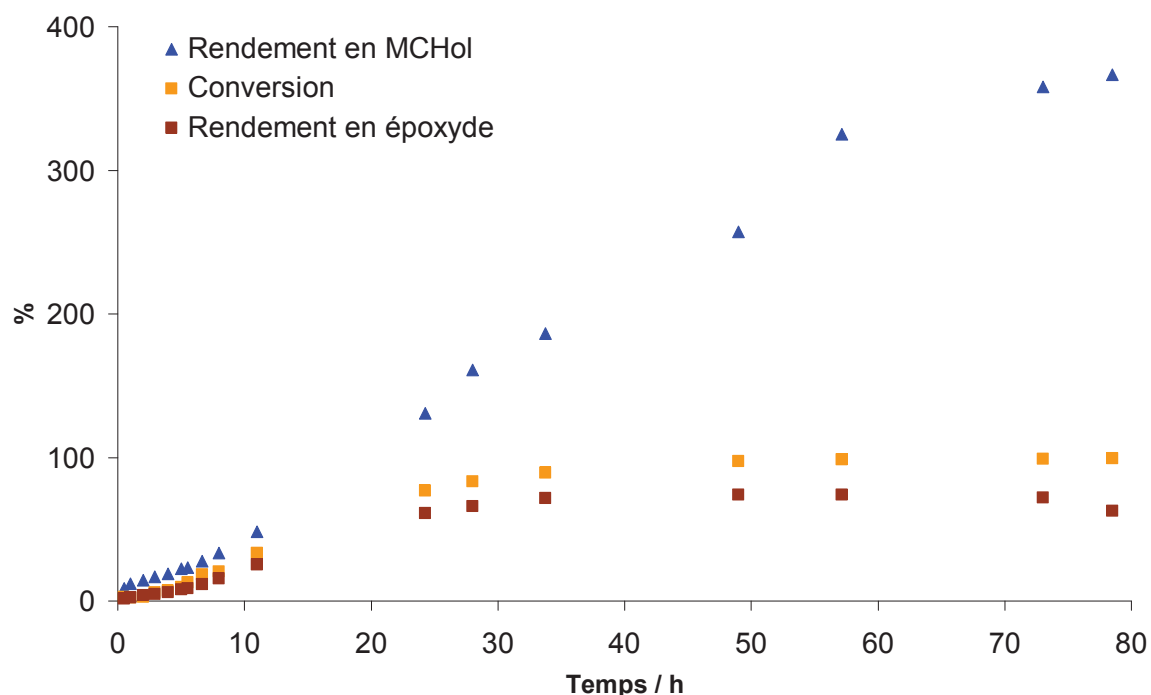


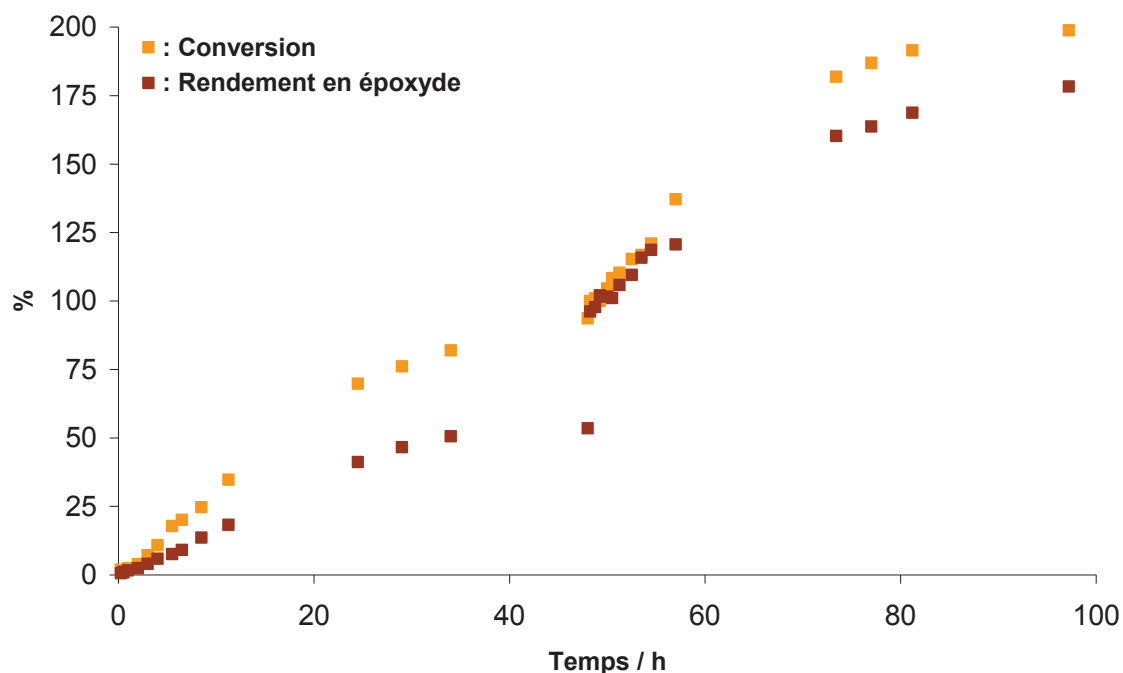
Figure 39 : Suivi cinétique de la formation de méthylcyclohexanol (MCHol) avec l'époxydation du *trans*-stilbène par le catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) séché à 100°C

Ensuite, après 24 h de réaction, alors que la production d'époxyde ralentit (en s'approchant de la conversion totale de l'alcène), la formation de MCHol continue, ce qui veut dire que même après conversion totale de l'alcène, et donc arrêt de formation de l'époxyde, le



méthylcyclohexane continue d'être oxydé. Les espèces actives formées pendant la période d'initiation de l'époxydation du stilbène sont donc toujours présentes et actives dans l'hydroxylation du méthylcyclohexane.

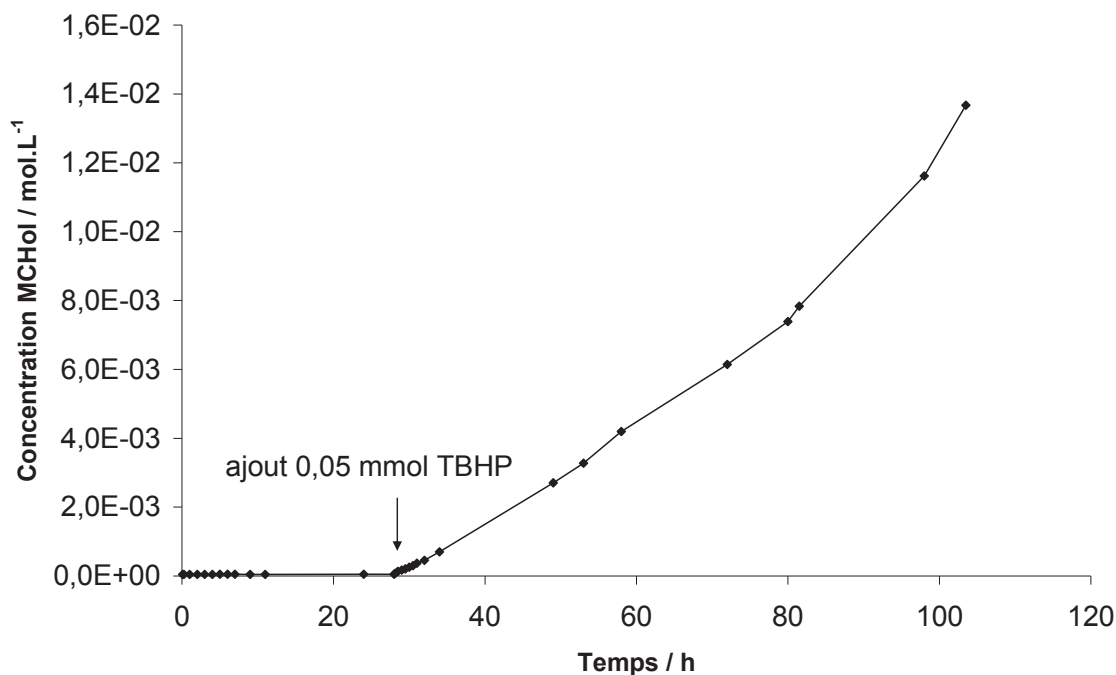
Nous avons alors répété cette expérience en ajoutant une 2<sup>ème</sup> charge d'alcène après conversion totale de la première (Figure 40).



**Figure 40 : Suivi cinétique de l'époxydation de deux charges de *trans*-stilbène par le catalyseur Au/(TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) séché à 100°C**

Lors de la conversion de la 1<sup>ère</sup> charge de *trans*-stilbène, on retrouve la forme en « S » sur les courbes de conversion et de rendement en époxyde, forme due à la période d'initiation du système. Par contre, la conversion de la 2<sup>ème</sup> charge de *trans*-stilbène montre une courbe plus classique, signifiant qu'aucune initiation n'a lieu dans ce cas. Cela se traduit sur les vitesses initiales de formation de l'époxyde qui passe de  $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  lors de la conversion de la 1<sup>ère</sup> charge à  $1,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  pour la 2<sup>ème</sup>.

Nous avons voulu savoir s'il était possible d'oxyder sélectivement la liaison C-H du carbone tertiaire du méthylcyclohexane en l'absence de l'alcène, nous avons donc réalisé une expérience dans les mêmes conditions que précédemment, mais sans ajouter de *trans*-stilbène : 20 mL de MCH, 2  $\mu\text{mol}$  d'or (catalyseur Au / (TiO<sub>2</sub> - 5% Gd<sup>3+</sup>) séché à 100°C) et 0,05 mmol de THBP. Le suivi l'évolution de la formation de MCHol est présenté Figure 41.



**Figure 41 : Suivi cinétique de la formation de MCHol**

La quantité initiale de TBHP n'est pas suffisante pour initier la réaction d'oxydation sélective du solvant. En effet, la barrière stoechiométrique de 5% de formation de MCHol n'est pas dépassée même après 24 h de réaction. Nous avons rajouté une dose supplémentaire de TBHP au bout de 24 h et c'est ce 2<sup>ème</sup> ajout qui a permis d'initier la réaction d'hydroxylation du MCH.

Bien que dans ce cas deux ajouts de peroxyde soient nécessaires, l'oxydation sélective de la liaison C-H d'un alcane tertiaire en alcool est possible dans nos conditions de réactions.

L'identification et la quantification du méthylcyclohexan-1-ol (MCHol) formé en présence et en absence de *trans*-stilbène, les ajouts répétés de peroxyde qui n'influencent pas l'évolution de la réaction d'époxydation aérobie du stilbène (Figure 3) ainsi que la conversion d'une 2<sup>ème</sup> charge d'alcène après conversion de la 1<sup>ère</sup> sans étape d'initiation (Figure 40), tous ces résultats nous ont conduit à proposer un mécanisme pour cette réaction (Figure 42).

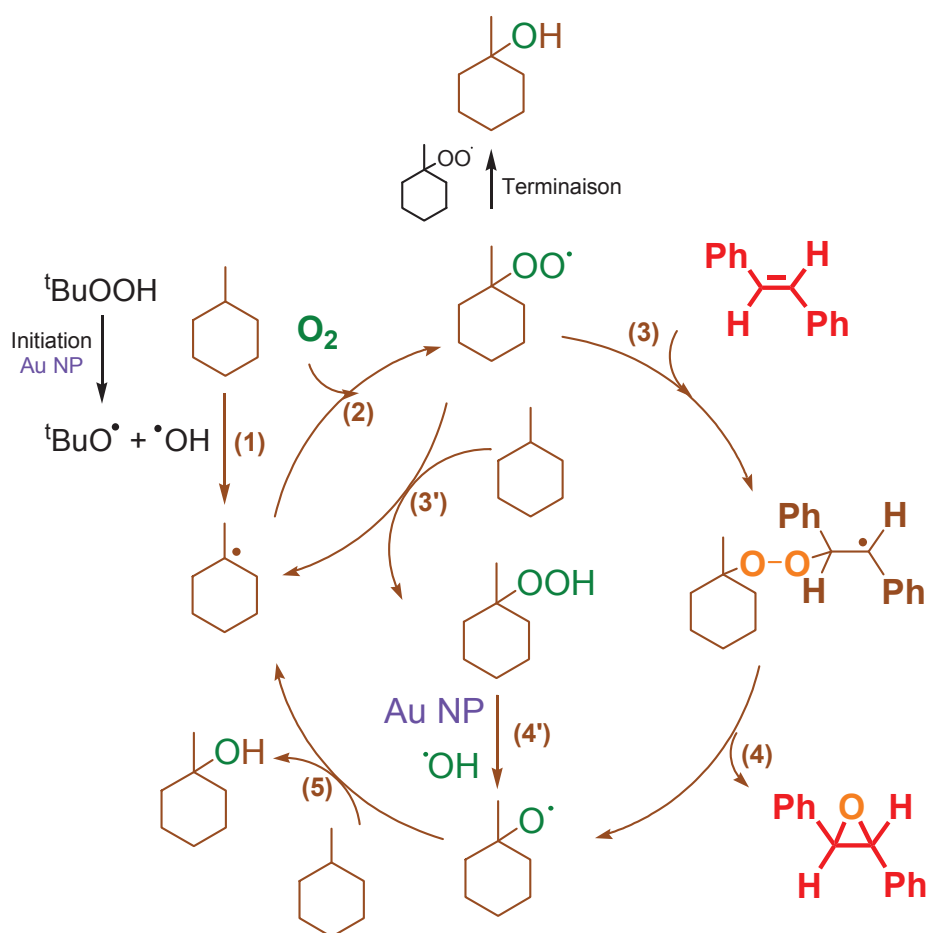


Figure 42 : Mécanisme proposé pour l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène

D'abord, la décomposition du peroxyde (Initiation) doit être catalysée par l'or puisque la température de réaction (80°C) est trop basse pour que cette réaction ne puisse avoir lieu. Les radicaux  $^t\text{BuO}^\bullet$  et  $^\bullet\text{OH}$  formés vont provoquer la coupure homolytique de la liaison C-H du carbone tertiaire de la molécule de solvant, le MCH, et former le radical alkyle  $\text{R}^\bullet$ . L'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$  va ensuite pouvoir s'additionner sur ce dernier radical pour former le radical alkyle peroxy  $\text{ROO}^\bullet$  qui va ensuite s'additionner sur le *trans*-stilbène. L'existence de cet intermédiaire est cohérente avec les travaux antérieurs qui montrent que l'isomère *cis* du stilbène est converti en *trans*-époxyde<sup>4</sup>. Après réarrangement, l'époxyde est donc libéré et le radical hydroxy  $\text{RO}^\bullet$  est formé. Il va ensuite arracher l'atome d'hydrogène tertiaire d'une autre molécule de solvant pour régénérer le radical alkyl  $\text{R}^\bullet$  et former une molécule de MCHol.

La possibilité d'hydroxyler le solvant en absence d'alcène suggère qu'il existe une autre voie possible dans ce mécanisme : le radical alkyle peroxy  $\text{ROO}^\bullet$  peut également arracher l'atome d'hydrogène tertiaire d'une molécule de solvant pour régénérer le radical alkyl  $\text{R}^\bullet$  et former l'hydroperoxyde  $\text{ROOH}$ , identifié par GC-MS. Ce dernier est ensuite décomposé catalytiquement par les nanoparticules d'or pour former le radical hydroxy  $\text{RO}^\bullet$  et rejoindre ainsi la suite du mécanisme de l'époxydation du *trans*-stilbène.

### III - Conclusions

L'évaluation des propriétés catalytiques des matériaux Au/TiO<sub>2</sub>(Cit) dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène en phase liquide nous a permis de mettre en évidence l'efficacité du traitement thermique sous air moins sur l'activation du catalyseur à l'or que sur sa sélectivité. Bien que la calcination à 350°C, destinée à éliminer les groupements citrates de surface et ainsi maximiser l'accès aux sites actifs, s'accompagne de la coalescence des particules d'or (et donc de la diminution du nombre de sites actifs potentiels), aucune des tentatives considérées pour limiter leur croissance lors de la dégradation des citrates (acide tannique, préparation « one-pot », traitements chimiques) n'a conduit à des catalyseurs plus actifs et/ou sélectifs. Ceci est lié de façon générale à un manque d'accessibilité des particules d'or ainsi obtenues, soit par une trop grande protection stérique, soit par rétention du réseau poreux. De plus, ces catalyseurs d'origine hybride à cinétique lente ont permis de mettre en évidence l'étape d'initiation et de déterminer qu'il s'agissait de l'étape limitante de la réaction radicalaire.

Une deuxième génération de catalyseurs a été obtenue par dépôt colloïdal de particules d'or stabilisées par l'alcool polyvinylique sur les oxydes de titane dopés Gd<sup>3+</sup>. La taille des nanoparticules d'or supportées diminue quand le degré de dopage du TiO<sub>2</sub> augmente, le support dopé à 5% en Gd<sup>3+</sup> permettant d'obtenir les plus petites particules d'or jamais obtenues par cette méthode. Ces supports dopés génèrent des particules d'or relativement stables à la calcination, permettant ainsi de maximiser la dispersion de l'or et donc le nombre théorique de sites actifs et d'obtenir les catalyseurs à l'or les plus actifs à l'heure actuelle dans l'époxydation aérobie du stilbène. Ces catalyseurs à cinétique rapide ont permis de préciser le rôle du solvant dans le mécanisme d'époxydation de l'alcène et de laisser entrevoir un potentiel d'oxydation d'une liaison C-H dans des conditions douces de température et de pression.

## IV - Partie expérimentale

### A - Synthèse des catalyseurs

La synthèse des supports  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  est décrite dans le chapitre 3 et celle des supports  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopé à 1% et 5% en  $\text{Gd}^{3+}$  sont décrites dans le chapitre 2.

#### 1) Au / $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ acide tannique

665 mg de  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  sont mis en suspension dans 80 mL d'eau distillée, 36 mg d'acide tannique sont ajoutés ce qui fait passer la coloration de la suspension du blanc à l'orange. Après 10 min sous agitation, 20 mL d'une solution d' $\text{HAuCl}_4$  à  $1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sont ajoutés et la suspension est portée à reflux. Au bout de quelques minutes, la suspension passe de l'orange au marron. Après 3 h à reflux, la suspension est refroidie à température ambiante puis centrifugée. La solution surnageante est éliminée et le précipité est lavé à l'eau distillée, puis à l'éthanol. Il est ensuite placé à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  pendant 20 h.

#### 2) Au / $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$ « one-pot »

$1,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  sont ajoutés à 10 mL de THF.  $6,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'acide citrique sont ensuite ajoutés sous agitation. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 16 h jusqu'à obtention d'une solution limpide. 10 mL d' $\text{HO}^i\text{Pr}$  puis  $0,0113 \text{ mol}$  de  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  sont rajoutés. 100 mL de solution aqueuse de  $\text{HAuCl}_4$  à  $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sont portés à reflux. La solution contenant le mélange de précurseurs alcoxydes y est transférée. Il y a apparition immédiate d'un précipité blanc. Au bout de 15 min à  $100^\circ\text{C}$ , 10 mL de suspension sont prélevés à l'aide d'une aiguille et d'une seringue et cette partie est refroidie à température ambiante, centrifugée, la solution surnageante est éliminée et le précipité est lavé à l'eau distillée, puis à l'éthanol. Il est ensuite placé à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  pendant 20 h. La poudre rose obtenue est pesée :  $m = 91 \text{ mg}$ .

Pour le reste de la suspension, le chauffage à reflux est maintenu pendant 3 h. Puis le mélange est refroidi à température ambiante, il est centrifugé, la solution surnageante est éliminée et le précipité est lavé à l'eau distillée, puis à l'éthanol. Il est ensuite placé à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  pendant 20 h. la poudre violette obtenue est pesée :  $m = 1,38 \text{ g}$ . La moitié de cette fraction est ensuite calcinée à  $350^\circ\text{C}$  pendant 4 h.

#### 3) Élimination des groupements citrates par traitement $\text{H}_2\text{O}_2$ + UV, par calcination sous gaz neutre ou par lavage HBr

77 mL ( $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) d'une solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4$  ( $1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) sont placés dans un ballon, 33 mL d'eau distillée sont ajoutés. La solution est placée sous agitation

magnétique puis 2,974 g de  $(\text{TiO}_2)_{20}(\text{Cit})_1$  sont ajoutés. La suspension est chauffée à reflux pendant 3 h. La suspension est ensuite centrifugée, lavée à l'eau distillée, puis un quart du solide est mis à part pour être lavé par une solution aqueuse d'HBr concentré. Cette fraction est ensuite lavée intensivement à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit proche de celui de l'eau distillée. Elle est ensuite lavée à l'éthanol puis séchée à 70°C pendant 20 h.

La portion de solide n'ayant pas été traitée par HBr est lavée à l'éthanol puis séchée à 70°C pendant 20 h. Un tiers de ce solide est calciné sous argon pendant 3 h. La poudre récupérée est de couleur noire. Un tiers est mis en suspension dans de l'eau distillée puis placé sous rayonnement UV puis un bullage d'O<sub>2</sub> est installé pendant 20 h. Cette portion est ensuite lavée à l'eau distillée, à l'éthanol puis séchée à 70°C pendant 20 h. Le dernier tiers n'a subi aucun traitement.

#### **4) Au/TiO<sub>2</sub> préparée par dépôt colloïdal**

Ces catalyseurs ont été préparés selon une méthode optimisée par Massimiliano Comotti. Trois supports ont été utilisés : TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopé à 1% et 5% en Gd<sup>3+</sup>. Cette voie de synthèse permet d'y déposer 1,0 ± 0,2 % d'or (teneur massique déterminée par analyse chimique) sous la forme de nanoparticules de 3,0 ± 0,5 nm (diamètres moyens déterminés par microscopie électronique en transmission).

100 mL d'une solution aqueuse jaune clair de HAuCl<sub>4</sub> (Alfa-Aesar, 99,99 %) à 100 mg.L<sup>-1</sup> sont placés sous agitation vigoureuse dans un ballon à température ambiante. 1,33 mL d'une solution aqueuse de l'agent protecteur, l'alcool polyvinylique (PVA, Aldrich, 80% hydrolysé, MP = 10000), à 5,015 g.L<sup>-1</sup> sont ajoutés (Au/PVA = 1,5 : 1). Après 10 minutes d'agitation, 2,54 mL d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium NaBH<sub>4</sub> (Aldrich, 97%) fraîchement préparée à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (Au/NaBH<sub>4</sub> = 1 : 5) sont ajoutés rapidement. Ceci entraîne l'apparition d'une couleur rouge sombre caractéristique de la formation des colloïdes d'or. 1 g de support est ensuite introduit dans ce sol d'or. Dès lors, le dépôt par adsorption des particules d'or sur le support se traduit par la décoloration de la solution et par la coloration du support qui devient violet. Toutes ces étapes sont réalisées à l'abri de la lumière.

Les suspensions obtenues sont centrifugées puis lavées à l'eau distillée (1L) puis les solides sont séchés à l'air à 100°C et éventuellement calcinés sous air à 250°C ou à 450°C (palier de 4h à la température de calcination suite à une montée de 2°C.min<sup>-1</sup>).

## B - Tests catalytiques

Les tests catalytiques ont typiquement été réalisés sous pression atmosphérique d'air, à 80°C, sous agitation magnétique (900 tpm) dans des ballons bi-cols en verre surmontés d'un réfrigérant en présence du substrat, le *trans*-stilbène (tS, 186 mg, 1 mmol), dissout dans le solvant, le méthylcyclohexane (MCH, 20 mL), en présence d'un initiateur radicalaire, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP, 70% dans l'eau, 7 µL ; TBHP/tS = 0,05) et du catalyseur M/TiO<sub>2</sub> (M = Ag ou Au, M/tS = 0,002). Toutes les expériences catalytiques sont réalisées sous hotte. Les prélèvements du milieu réactionnel de 0,3 mL, effectués pour le suivi cinétique de l'évolution de la réaction, sont réalisés au moyen d'une seringue et d'une aiguille en inox. Aucune activité liée à la présence ponctuelle de l'aiguille n'a été observée. Une expérience a été réalisée en présence d'un débit continu d'air, sous la forme d'un bullage au sein du solvant dans le but de maximiser la quantité d'oxygène dissout dans le solvant. Le débit est contrôlé par un débitmètre à bille relié d'un côté au réseau d'air comprimé (après purification par un filtre zéolite A5) et de l'autre côté à une pipette pasteur introduite dans un des cols du ballon.

Références commerciales des produits :

Réactif : *trans*-stilbène (tS, 96 %, Sigma Aldrich),

Initiateur radicalaire : hydroperoxyde de tertiobutyle (70 % TBHP dans l'eau, Alfa Aesar)

Solvant : méthylcyclohexane (MCH, 99 %, Sigma Aldrich)

Produits d'oxydation sélective du tS : oxyde de *trans*-stilbène (époxyde, 99%, Acros), benzaldéhyde (>98%, Acros), déoxybenzoïne (>97%, Alfa Aesar), benzil (>99%, Acros).

Identification et quantification des produits de la réaction par chromatographie :

Les produits de la réaction ont été identifiés et quantifiés par chromatographie en phase liquide (HPLC, Perkin-Elmer Series 200 Ic). Après injection, les produits sont séparés en fonction de leurs affinités respectives avec d'une part la colonne (Brownlee phase C18, ValueLineSpheri-5 C18, 220 mm x 4,6 mm) et d'autre part l'éluant (acétonitrile/eau 1 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Une lampe UV génère un rayonnement à  $\lambda = 250$  nm qui, une fois absorbé par les produits, permet non seulement leur identification mais également leur quantification. Un étalonnage est préalablement effectué afin de déterminer les temps de rétention et les coefficients de réponse de chacun des produits et réactifs et pour pouvoir relier les aires des pics observés aux concentrations correspondantes. Cette technique a pu être utilisée pour identifier les produits d'oxydation sélective du *trans*-stilbène puisque leurs bandes d'absorption à la longueur d'onde choisie sont de forte intensité, en raison de la présence d'au moins un cycle aromatique.

Certains milieux réactionnels ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS, Hewlett Packard, GC : 6890/ MS : 5973). Les produits sont vaporisés dans l'injecteur avant d'être entraînés, par le gaz vecteur (hélium), dans la colonne (VF5-MS, capillaire 100% diméthylpolysiloxane, 30 m x 0,25 mm) où ils sont séparés. La détection s'effectue ensuite au niveau du spectromètre de masse par impact électronique d'ionisation à 70 eV où les composés sont fragmentés. Les masses et intensités de ces fragments permettent l'identification des produits par comparaison avec celles des produits de référence injectés ou contenus dans la base de données NIST02. Cette technique a été utilisée pour identifier les produits non détectables en UV tels que les produits d'oxydation sélective du solvant.

Expression des performances catalytiques :

$$\text{Conversion du tS (\%)} = \frac{[\text{tS}]_0 - [\text{tS}]_t}{[\text{tS}]_0} \times 100$$

$$\text{Rendement en époxyde (\%)} = \frac{[\text{époxyde}]_t}{[\text{tS}]_0} \times 100$$

$$\text{Sélectivité par rapport au tS (\%)} = \frac{\text{Rendement en époxyde}}{\text{Conversion du tS}} \times 100$$

Où  $[\text{X}]_0$  = Concentration initiale du produit X  
 $[\text{X}]_t$  = Concentration du produit X à l'instant t  
tS= *trans*-stilbène



Nombre d'atome d'or de surface

Définition de la dispersion de l'or = \_\_\_\_\_

Nombre d'atome d'or total

Calculée en supposant une géométrie icosaédrique des particules d'or, sur la base des tailles moyennes déterminées grâce à la mesure d'au moins 200 particules (sauf exceptions signalées) sur clichés MET.

Nombre de mole de tS converties

Définition du TON (turn over number) = \_\_\_\_\_

Nombre de mole d'or de surface

## V - Références

- [1] Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chemistry Letters* **1987**, 405.
- [2] Hutchings, G. J. *Chemical Communications* **2008**, 1148.
- [3] Corma, A.; Garcia, H. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 2096.
- [4] Lignier, P. *Oxydation sélective du stilbène par l'oxygène moléculaire en présence de nanoparticules d'or supportées*, Thèse UCBL, **2008**.
- [5] Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Chemical Communications* **2007**, 186.
- [6] Lignier, P.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2007**, 122, 284.
- [7] Lignier, P.; Mangematin, S.; Morfin, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2008**, 138, 50.
- [8] Lignier, P.; Comotti, M.; Schueth, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. *Catalysis Today* **2009**, 141, 355.
- [9] Lu, J.; Bravo-Suárez, J. J.; Takahashi, A.; Haruta, M.; Oyama, S. T. *Journal of Catalysis* **2005**, 232, 85.
- [10] Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J. *Science* **2008**, 321, 1331.
- [11] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, No. 11, 55.
- [12] Vocanson, F.; Lamartine, R.; Debouttiere, P. J.; Marquette, C.; Blum, L.; Roux, S.; Tillement, O.; Perriat, P. *Luminescent hybrid probes based on gold nanoparticles and method for preparation* Patent WO 2005/054858 A1, **2005**.
- [13] Su, F. Z.; Liu, Y. M.; Wang, L. C.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 334.
- [14] Haruta, M. *Gold Bulletin* **2004**, 37, 27.



## Conclusions générales et perspectives

Cette thèse s'appuie sur des travaux antérieurs effectués au laboratoire portant sur l'élaboration éco-conceptuelle de nanoparticules cristallisées hybrides organique-inorganique de  $\text{TiO}_2$  et généralisés à d'autres systèmes alcoxydes.

Premièrement, à partir d'alcoxydes hétérométalliques à base de titane et de lanthanide, nous avons obtenu des nanoparticules cristallisées de  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Ln}^{3+}$ , à différents pourcentages de dopage. En effectuant la co-hydrolyse d'alcoxydes hétérométalliques,  $\text{Ln}_4\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  ou  $\text{Eu}$ ) ou  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ , et de l'alcoxyde  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , et en jouant sur les quantités relatives de ces deux types de précurseurs, nous avons pu obtenir des pourcentages de dopage allant de 1 à 10%. Les matériaux  $\text{TiO}_2$  dopés  $\text{Ln}^{3+}$  résultants ont été caractérisés par plusieurs techniques, et leurs propriétés magnétiques et luminescentes ont également été évaluées. L'incorporation des ions  $\text{Ln}^{3+}$  dans la matrice inorganique de  $\text{TiO}_2$  pourrait être un plus par rapport aux agents de contraste actuellement utilisés en IRM, puisque dans ces derniers, l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  n'est que simplement coordonné à un ligand de type DTPA. Ces complexes sont certes solubles et de plus petite taille que nos nanoparticules dopées, mais des études comparatives de toxicité sur ces deux systèmes, qui restent à être effectuées, pourraient confirmer le fait que, dans les conditions d'utilisation des agents de contraste pour l'imagerie médicale, les ions  $\text{Ln}^{3+}$  sont effectivement plus fortement retenus par notre matrice  $\text{TiO}_2$  que par une molécule organique complexante.

Une autre partie de ce travail a consisté en l'élaboration de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées gadolinium et fonctionnalisées en surface par le PABA, grâce à un choix judicieux des précurseurs de départ. En effet, en présence du précurseur hétérométallique hétéroleptique  $\text{GdTi}_7\text{O}_9(\text{OAc})(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ , le précurseur  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{PABA})$  a pu être ajouté sans causer la précipitation de  $\text{Gd}(\text{PABA})_3$ . Nous pensons que la présence du ligand OAc permet la rétention du motif structural. Ces conditions nous ont permis de synthétiser par hydrolyse du mélange de précurseurs solubles et en une seule étape des nano-objets hybrides et dopés. La présence de fonctions amines à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  :  $\text{Gd}^{3+}$  fonctionnalisées en surface pourra permettre, par la suite, le greffage de molécules organiques, et permettre ainsi la vectorisation de nos agents de contraste.

La deuxième partie de cette étude fut la mise au point de catalyseurs métalliques à partir de nanoparticules hybrides. Notre intérêt s'est porté sur la synthèse de nano-composites inorganique-organique-inorganique, c'est-à-dire des nanoparticules hybrides de  $\text{TiO}_2$  dont la partie organique de surface servirait de site d'ancrage à la formation de particules métalliques. Nous avons donc dans un premier temps élaboré des supports  $\text{TiO}_2(\text{citrate})$ , en nous inspirant de la synthèse de  $\text{TiO}_2/\text{PABA}$ , c'est-à-dire en réalisant la co-hydrolyse d'un

mélange d'un précurseur original :  $Ti_3O(O^iPr)_8(Cit)$  et  $Ti(O^iPr)_4$ . Grâce aux groupements citrates présents à la surface de l'oxyde de titane, nous avons pu former des particules d'or et d'argent directement par réduction in situ des sels métalliques correspondants. Là encore, en faisant varier les quantités relatives des deux précurseurs utilisés pour la synthèse des supports, nous avons pu obtenir des matériaux dont le degré de fonctionnalisation de surface est plus ou moins important. Les caractérisations des supports  $TiO_2(citrate)$  et des matériaux composites  $M/TiO_2$  ( $M = Au$  ou  $Ag$ ) ont montré que la plus forte teneur en citrate du support engendre la formation des plus petites particules métalliques, confirmant ainsi la forte interaction entre la molécule réductrice et l'ion métallique.

Ces nanomatériaux composites  $M/TiO_2$  ont ensuite été évalués dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène en phase liquide. Ce système catalytique, précédemment mis au point au laboratoire, a démontré le potentiel des nanoparticules d'or pour l'utilisation de l'oxygène moléculaire de l'air dans cette réaction. L'étude du comportement catalytique de nos nouveaux matériaux  $Au/TiO_2$  nous a permis de montrer que la présence des groupements citrates, qui restent à la surface du support après le dépôt d'or, était néfaste non seulement à l'activité, mais surtout à la sélectivité du catalyseur.

Nous avons donc cherché à les éliminer par différentes techniques physiques et chimiques. La méthode la plus efficace s'est avérée être la calcination sous air à  $350^\circ C$ . La dégradation oxydante de la partie organique de surface s'accompagne alors de l'accroissement de la taille des particules d'or. L'utilisation conjointe de supports hybrides  $TiO_2(citrate)$  et d'acide tannique lors du dépôt d'or a permis de produire des particules d'or de 10 nm, stables à la calcination à  $350^\circ C$ , mais inactives en catalyse, dû à un effet inhibiteur des polyphénols résiduels de surface. Ces résultats mettent en évidence la difficulté d'obtenir directement des catalyseurs par ce type de méthode et la nécessité d'études approfondies d'optimisation avant d'aboutir à un matériau catalytique efficace. Cependant, ces matériaux à cinétique lente, mieux dispersés dans le milieu réactionnel que le catalyseur de référence, ont permis de mettre en évidence une période d'initiation sur les courbes en « S » de conversion de l'alcène et de formation de l'époxyde et de confirmer le rôle du TBHP (présent en quantité catalytique) comme initiateur radicalaire.

Des progrès dans l'époxydation aérobie du *trans*-stilbène catalysée par l'or ont été réalisés en utilisant les matériaux dopés  $TiO_2 : Gd^{3+}$  comme supports de nanoparticules d'or déposées par adsorption d'un colloïde. Le degré de dopage a un double effet : sur la taille des particules d'or supportées et sur leurs performances catalytiques, la plus haute teneur en  $Gd^{3+}$  générant les particules d'or les plus petites jamais obtenues par la méthode dépôt colloïdal sur un support inorganique (2,5 nm) et les plus actives. Ces matériaux  $Au/(TiO_2 \text{ dopé})$  à cinétique rapide nous ont permis d'étudier plus en détail les mécanismes mis en jeu lors de l'époxydation du *trans*-stilbène. Nous avons notamment montré qu'un

apport supplémentaire en O<sub>2</sub> était néfaste à la réaction (avancement, sélectivité) et qu'une deuxième charge de stilbène était convertie à la même vitesse que la première et de manière plus sélective, sans introduction d'initiateur ou séparation/régénération du catalyseur. Enfin, la quantification du méthylcyclohexan-1-ol produit dans les conditions d'époxydation du stilbène à partir du solvant méthylcyclohexane a permis de confirmer le mécanisme d'oxydation du stilbène assisté par le solvant et de préciser les mécanismes d'intervention du solvant. Ces résultats laissent entrevoir une possibilité d'activation C-H à basse température.

Les perspectives que ce travail a ouvert, concernant la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse de nanomatériaux dopés pour l'imagerie médicale, seraient d'optimiser leur mise en suspension dans l'eau. C'est en effet sous cette forme que ces agents de contraste seraient potentiellement utilisables. Ensuite, il serait très intéressant de pouvoir procéder à des tests in vitro, et pourquoi pas aussi in vivo sur le petit animal.

Concernant la synthèse des matériaux Au/TiO<sub>2</sub>(citrate), il est possible qu'en modifiant d'autres paramètres de synthèse, comme la température, le temps de réaction (qui a déjà été rapidement envisagé) ou le précurseur d'or utilisé (sans chlore), nous puissions diminuer encore la taille des particules d'or formées sur ces supports réducteurs.

Les matériaux Ag / TiO<sub>2</sub>(citrate), quant à eux, devraient prochainement faire l'objet d'une étude pour l'élimination photocatalysée de bactéries grâce à une collaboration avec d'autres membres de l'IRCELYON. L'objectif étant de greffer les supports hybrides sur des filtres en papier et de déposer ensuite les particules d'argent dont l'activité antibactérienne est bien connue.



## Partie expérimentale générale

I - Synthèse et caractérisations des précurseurs.....	186
A - Conditions générales de synthèse .....	186
B - Méthodes de caractérisation .....	187
1) Spectroscopie infrarouge (FT-IR) : .....	187
2) Résonance magnétique nucléaire (RMN) : .....	187
3) Analyse élémentaire : .....	187
II - Techniques de caractérisation des matériaux oxydes.....	187
1) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) : .....	187
2) L'analyse thermogravimétrique (ATG) : .....	188
3) L'analyse thermique différentielle (ATD) : .....	188
4) L'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote à 77 K .....	189
5) Spectroscopie par photoémission d'électrons X (XPS) : .....	189
6) Microscopie électronique à transmission (MET) .....	190



## I - Synthèse et caractérisations des précurseurs

### A - Conditions générales de synthèse

La manipulation des produits sensibles à l'air a été effectuée sur double rampe à vide/argon en utilisant de la verrerie spéciale: tubes de Schlenk, canules et frittés hermétiques pour filtration, ampoules scellées pour le stockage des produits (figure 1). Durant la première moitié des travaux, l'argon utilisé était désoxygéné sur catalyseur BTS (C) chauffé à 100°C, puis séché sur tamis moléculaires (3Å) et P4O10. Ensuite, un système de purification de l'argon (cartouches de purification de l'oxygène et de l'humidité « Agilent ») a été utilisé.



Figure 1 : Rampe à vide et verrerie pour le travail sous atmosphère inerte

Toute la verrerie utilisée a été séchée et conservée dans une étuve à environ 120°C. Elle est dégazée sous vide préalablement à toute utilisation de façon à ce que l'eau adsorbée à la surface du verre ne soit pas à l'origine d'hydrolyse.

Durant la première moitié des travaux, les solvants ont été préséchés puis distillés sur des desséchants appropriés et stockés sous argon à l'abri de la lumière sur tamis moléculaires ou

sur miroir de sodium dans les ampoules avec robinets en téflon. Ensuite un système de distillation de solvant MBRAUN a été installé.

## **B - Méthodes de caractérisation**

### **1) Spectroscopie infrarouge (FT-IR) :**

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER, Paragon 500 à transformée de Fourier. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les produits sensibles à l'air, une suspension de fines particules dans une huile minérale : le Nujol ou le Fluorolub (séché sur fil de sodium) est déposée entre deux pastilles de KBr sous flux d'argon. Les spectres obtenus permettent d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans les composés.

### **2) Résonance magnétique nucléaire (RMN) :**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du solide à transformée de Fourier (RMN) ( $^1\text{H}$ ) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RMN Brüker Avance 250 MHz. Les tubes RMN, conservés sous argon, doivent être préparés sous flux d'argon sortant du fait de la sensibilité des produits. Les solvants (deutérés) utilisés sont tous distillés, désoxygénés et stockés sur tamis moléculaire. Les échantillons destinés au tracé des spectres ont été solubilisés dans le solvant deutéré approprié. La sonde est une sonde quadrinoyaux (QNP) et les techniques utilisées sont des acquisitions simples  $^1\text{D}$  en  $^1\text{H}$  et calibrés par le pic du solvant.

### **3) Analyse élémentaire :**

La détermination du pourcentage massique en éléments des complexes a été effectuée au service central d'analyse du CNRS de Solaize.

## **II - Techniques de caractérisation des matériaux oxydes**

### **1) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :**

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux contenant un volume suffisamment important de matière cristallisée sans orientation préférentielle. Les phases cristallisées sont ensuite identifiées par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement

les données de 70000 composés (fichier J.C.P.D.S.). La diffraction des rayons X ne peut, par contre, être utilisée pour analyser les matières amorphes, ou dont l'arrangement des atomes est désordonné. Elle présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et applicable sur des petites quantités de matière.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker (Siemens) D5005. Les rayons X sont générés par la source de radiation Cu  $K_{\alpha 1+\alpha 2}$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) sur une gamme  $2\theta$  comprise entre  $3$  et  $80^\circ$  à une vitesse de  $0,02^\circ \cdot s^{-1}$ . La largeur des pics obtenus sur les diffractogrammes est liée à la taille des cristallites qui peut être estimée par l'équation de Debye-Scherrer :  $L_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(2\theta/2)$

Où  $L_{hkl}$  est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl),  
K est la constante de Scherrer,

$\lambda$  est la longueur d'onde monochromatique des rayons X,

$\beta$  est la largeur de la raie,

et  $2\theta$  est l'angle de Bragg.

## **2) L'analyse thermogravimétrique (ATG) :**

Elle mesure la masse d'un échantillon à l'aide d'une microbalance de haute sensibilité lorsque cet échantillon est chauffé, sous vide, sous atmosphère oxydante, réductrice ou inerte. Les courbes enregistrées, appelées thermogrammes, ont été obtenues sous air à pression atmosphérique.

## **3) L'analyse thermique différentielle (ATD) :**

Elle mesure la différence de température entre un échantillon et une référence lorsque les deux sont chauffés sous la même atmosphère. La différence de température  $\Delta T$  entre la référence  $T_r$  et l'échantillon  $T_e$  ( $\Delta T = T_r - T_e$ ) est suivie et tracée en fonction de  $T_e$  sous forme de thermogramme différentiel. Les pics présents dans un thermogramme différentiel résultent des changements physiques et des réactions chimiques induites par chauffage de l'échantillon. Les réactions chimiques peuvent être exothermiques ou endothermiques.

Dans le cadre de ce travail, l'ATG et l'ATD ont été réalisées simultanément sur une thermobalance SETARAM équipée de l'option ATD. Les conditions expérimentales et d'enregistrement sont :

- Atmosphère : air ;
- Creuset en céramique réfractaire ;
- Domaine de température :  $20$  à  $900^\circ\text{C}$  ;
- Vitesse de chauffe :  $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  ;

- Masse de l'échantillon : 40 mg.

#### 4) L'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote à 77 K

L'échantillon est préalablement désorbé sous vide. Ensuite, la quantité d' $N_2$  adsorbé puis désorbé par la surface de l'échantillon est mesurée en fonction de la pression relative ( $0 < P/P_0 < 1$  avec  $P_0$  = pression de vapeur saturante de  $N_2$ ). La courbe résultante peut présenter une hystérèse qui caractérise la porosité du matériau. La méthode BJH permet d'obtenir la distribution de taille des pores ainsi que le volume de ces pores. L'équation BET permet de calculer la surface spécifique du matériau. L'appareil utilisé est un ASAP 2010 (Micromeritics).

#### 5) Spectroscopie par photoémission d'électrons X (XPS) :

La spectroscopie XPS est basée sur l'émission des électrons par des atomes de la surface de l'échantillon (quelques dizaines d'Å) sous l'effet des rayons X doux (200-2000 eV) (Figure 2). L'énergie cinétique des électrons émis (KE) est reliée à l'énergie de liaison (Binding Energy, BE) selon la formule:  $KE = h\nu - BE$ . L'énergie BE est la caractéristique d'un élément et de l'orbitale; elle est fonction du degré d'oxydation de l'élément et de l'environnement chimique local. La position du pic informe donc sur des éléments présents dans l'échantillon et sur leur état chimique alors que l'intensité des pics est associée à leur concentration, ce qui permet de déterminer la composition de la couche superficielle de l'échantillon. Différents effets doivent être pris en compte, par exemple l'effet de charge (les surfaces non-conductrices deviennent chargées positivement au cours de l'émission des électrons).

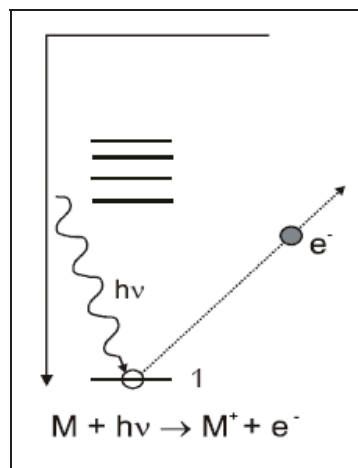


Figure 2 : La photoémission

L'instrument utilisé dans ce travail est un spectromètre KRATOS AXIS Ultra DLD utilisant un analyseur en énergie des électrons hémisphérique et travaillant dans un vide supérieur à  $10^{-9}$  mbar. Il est équipé d'une source X monochromatique Al  $K_{\alpha}$  (1486,6 eV, 150 W). La calibration est effectuée à partir du niveau  $3d^{5/2}$  de l'argent situé à 368,3 eV et le référencement des pics à partir du niveau 2p du titane à 458,8 eV. Les spectres ont subi une soustraction du fond spectral selon Shirley ainsi qu'une décomposition en Gaussienne-Lorentzienne. Un degré d'asymétrie est rajouté pour les pics Au 4f.

## **6) Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission permet l'étude de la structure morphologique interne et de la structure cristalline des échantillons. L'étude de la composition des éléments lourds et légers fait appel à l'analyse de l'émission des rayons X par spectrométrie à sélection en énergie (EDS) et à la perte d'énergie des électrons transmis (PEELS). L'image est traduite par des contrastes d'absorption ou de diffraction. Apparaissent en sombre les zones qui diffractent. Le microscope utilisé est un JEOL 2010 F.

Les clichés pris par MET nous ont permis d'établir l'histogramme de répartition de taille des particules d'or de plusieurs échantillons, grâce à l'utilisation du logiciel SigmaScan qui calibre et mesure les particules présentes sur les clichés.

## **7) Potentiel Zêta**

L'appareil utilisé est le Malvern Nano ZS. Les poudres analysées sont mises en suspension dans des solutions aqueuses de pH compris entre 2 et 9 par ajout de NaOH ou HNO<sub>3</sub> dans l'eau distillée, puis passées au bain à ultrasons pendant 1 h.

# Design of hybrid titania nanocrystallites as supports for gold catalysts†

Violaine Mendez, Valérie Caps\* and Stéphane Daniele\*

Received (in Cambridge, UK) 9th February 2009, Accepted 20th March 2009

First published as an Advance Article on the web 17th April 2009

DOI: 10.1039/b902606a

**Citrate-functionalized titania nanocrystallites are successfully synthesized from a heteroleptic titanium alkoxide precursor in a low temperature, hydrolytic process and used as gold catalyst supports for CO oxidation and aerobic stilbene epoxidation.**

Nanostructured titania is a versatile material with unique optical, sorptive and photocatalytic properties and various biomedical and cosmetic applications.<sup>1</sup> It also enables the exceptional activity of gold nanoparticles for low temperature CO oxidation, when used as a catalytic support, by triggering oxygen activation.<sup>2</sup> It is currently the best support for gold in this reaction;<sup>3</sup> the crystallographic composition,<sup>4</sup> as well as its morphology (nanoparticles, thin layers, . . .),<sup>5</sup> have only second order effects on the reactivity of the supported gold nanoparticles for oxidation reactions, both in the gas and liquid phase.<sup>6,7</sup>

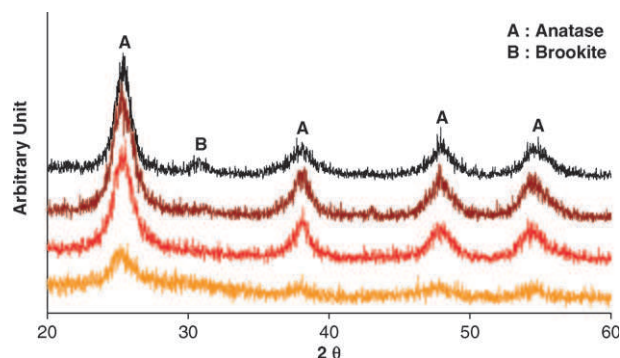
Here we present the molecular design of a high surface area titania support carrying tunable citrate functionalization in order to reduce gold precursors *in situ*, directly at the solid surface. Such an approach has already allowed us to prepare *para*-aminobenzoic acid-modified titania nanocrystallites from a tailor-made heteroleptic titanium alkoxide compound.<sup>8</sup> In this work, we synthesize a heteroleptic titanium alkoxide containing citrate moieties, that is subsequently used in a mild sol-gel process to produce a range of hybrid materials, which yield, in one pot, catalytically active gold nanoparticles from simple contact with gold salts, in a “supported-Turkevitch”-type synthesis.<sup>9</sup> The anchored citrate functionality is used as the sole reducing/stabilizing agent; no additional solubilized chemical reagents, such as those involved in the colloidal deposition method (sodium borohydride, polyvinylalcohol),<sup>3,6</sup> are required.

A soluble derivative of formula  $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{COO})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ † is obtained by reacting monohydrated citric acid  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CitH}_3$ ) with 3 molar equivalents of distilled  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  in anhydrous tetrahydrofuran (THF) at 20 °C. Other  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 : (\text{CitH}_3)$  ratios lead to unextractable/insoluble materials. A clear THF-isopropanol solution, containing this freshly prepared heteroleptic titanium compound and various amounts of titanium isopropoxide, is then added to an aqueous solution of tetrabutylammonium bromide. The resulting suspension is

heated at 100 °C for 3 h. A white powder is obtained after centrifugation, washing with deionised water and ethanol and drying in air at 70 °C for 12 h. It is referred to as  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_x$ , where  $x$  is the initial titanium to citrate molar ratio used in the synthesis.†

X-Ray diffraction patterns of these white powders all exhibit the reflections corresponding to the anatase phase (Fig. 1), highlighting that titania has crystallized in this low temperature aqueous process, even in the presence of the citrate-containing precursor. The average crystallite size as derived from the half-width maxima of the peaks using the Debye-Scherrer equation is about 6 nm, which is consistent with that obtained in previous works.<sup>8,10</sup>

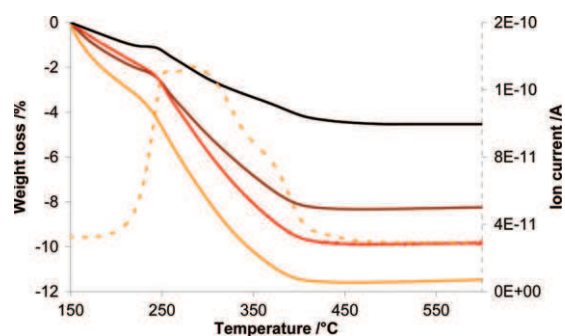
The presence of citrate groups in the final materials is evidenced by Fourier transformed infra-red (FT-IR) spectroscopy. The FT-IR spectra of all the dried powders exhibit the vibration bands characteristic of citrate.† Furthermore, their intensities increase as the initial citrate concentration increases, indicating that more citrate is loaded in the final material. Thermogravimetric analyses (TGA) of the hybrid titanias (Fig. 2) show that weight losses in the range 150–450 °C increase as the initial citrate concentration increases. MS-coupled TGA gives more proof of the presence of the citrate in the highly citrate-loaded material, showing associated  $\text{CO}_2$  release (from 200 to 400 °C), which is absent from the MS profile of the non-functionalized titania (prepared *via* low temperature hydrolysis of simple titanium isopropoxide<sup>10</sup>). Both FT-IR and MS-coupled TGA results thus show that the greater the amount of citrate precursor in the initial mixture, the greater the number of citrate groups attached to the titania. Since the isoelectric points (IEP) of these hybrids decrease from about 5 to 3 as the citrate functionalization increases, it is assumed that these groups are located on the titania particle surfaces.†



**Fig. 1** Diffractograms of the  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_x$  materials;  $x = \infty, 100, 50$  and 20 from top to bottom.

Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (CNRS/University of Lyon), 2 Avenue Albert Einstein, F-69626, Villeurbanne, France. E-mail: stephane.daniele@ircelyon.univ-lyon1.fr; Fax: +33 472 445 399; Tel: +33 472 445 360

† Electronic supplementary information (ESI) available: experimental protocols for preparations, characterizations and catalytic evaluations, FTIR, zeta potential measurements, TEM, XPS and UV data. See DOI: 10.1039/b902606a/









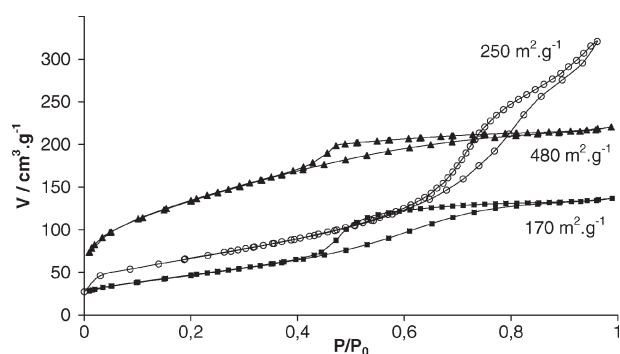
**Fig. 2** Weight losses (full lines, *y* axis on the left) as obtained from MS-coupled TG analysis of the  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_x$  materials;  $x = \infty, 100, 50$  and  $20$  from top to bottom. The  $m/z$  44 fragment release profile is also shown for  $x = 20$  (dotted line, *y* axis on the right).

BET surface areas of the outgassed titanias increase with increasing citrate content (Table 1) and the value is particularly high for the highly functionalized material. While pure  $\text{TiO}_2$  exhibits a specific surface area of  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , which corresponds to the theoretical external surface of  $6 \text{ nm}$   $\text{TiO}_2$  crystallites (assuming spheres with a density of  $3.9 \text{ g ml}^{-1}$ ),  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_{20}$  exhibits a surface area of  $480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . This is consistent with the presence of a significant amount of surface organic functionalization, which can induce self-assembly of the nano-crystallites and create extra mesoporosity, as evidenced by the  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherm (Fig. 3). It is noted that the material containing the largest amount of citrate also displays the poorest crystallinity (Fig. 1), showing that too large an amount of surface organic material results in disruption of the long-range network.

These new hybrid  $\text{TiO}_2$  materials allowed us to deposit metallic particles simply by contacting them with aqueous solutions ( $10^{-3} \text{ M}$ ) of the gold precursors ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  99% purchased from Sigma-Aldrich or  $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$  made in house according to a published method<sup>11</sup>). The relative amounts of  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_x$  and gold precursors used are calculated, on the basis of the TGA studies, in order to aim at  $1 \text{ wt}\%$   $\text{Au}/\text{TiO}_2$ . After a few minutes of reaction under reflux, the white supports start to turn greyish and then pinkish to purplish, depending on the citrate surface concentration (pictures in Table 1). This shows that gold has indeed been reduced at the surface of the hybrid supports. After 3 h of reaction, the colours appear deeper and the powders are separated by centrifugation, washed with water and ethanol, and dried at  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  for 12 h.

**Table 1** Specific surface areas of un-calcined hybrid titania nano-crystallites and gold loadings after calcination at  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (pictures of as-prepared samples)

$x = \text{Ti}/\text{Cit}$	BET surface area/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Gold loading (wt%)/particle size/nm			
		$\text{HAuCl}_4$		$\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$	
100	298		0.74/38		0.93/49
50	353		0.80/34		0.98/35
20	480		0.93/19		1.24/30

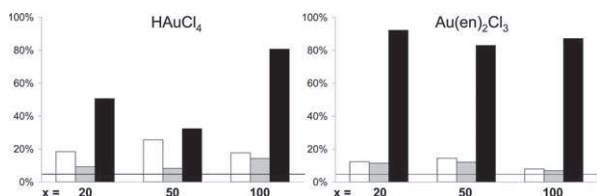


**Fig. 3** Nitrogen adsorption–desorption isotherms of the  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_{20}$  support, as-prepared (full triangle) and after calcination (full square) and of  $\text{TiO}_2$  (empty circle).

Diffuse reflectance UV-visible characterization<sup>†</sup> shows that all these as-prepared materials exhibit a major absorption band with maxima in the range  $520\text{--}540 \text{ nm}$ , which is characteristic of the plasmon resonance of reduced gold nanoparticles.<sup>12</sup> XPS analysis<sup>†</sup> of the as-prepared powder obtained from  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_{100} + \text{HAuCl}_4$  also shows a  $\text{Au } 4f_{7/2}$  binding energy of  $83.7 \text{ eV}$ , corresponding to  $\text{Au}^0$ . No traces of oxidized gold species ( $\text{Au}^{\text{I}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ) are detected. Hence, both UV-visible and XPS results give evidence of the reduced state of gold reached thanks to citrate groups on the nano-titania.

After calcination (air,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h) was applied to remove the remaining citrate groups, the gold loadings were determined by inductively coupled plasma atom emission spectroscopy (Table 1). The results show firstly, excellent gold deposition yields; secondly, an increase in gold content with increasing citrate surface functionalization (hence surface area); and thirdly, that the gold contents are always higher when starting from the gold ethylene diamine precursor, indicating a higher affinity of the  $\text{Au}(\text{en})_2^{3+}$  cation for the hybrid surface, which is negatively charged in the deposition reaction conditions. The average gold particle sizes, as derived from the size distributions obtained by TEM analysis, are quite large ( $19\text{--}49 \text{ nm}$ ) and increase with decreasing citrate loading and when using the cationic gold precursor instead of the anionic  $\text{HAuCl}_4$ .<sup>†</sup>

However, despite the large average gold particle size, these materials are active for the aerobic epoxidation of *trans*-stilbene in methylocyclohexane, using a catalytic amount (5% molar equivalent) of *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) (Fig. 4).<sup>13†</sup> The epoxide yields obtained after 24 h ( $8\text{--}15\%$ ) are lower than those observed over titania-supported catalysts prepared by the colloidal deposition method ( $20\text{--}44\%$ ).<sup>6</sup> This is attributed to both the larger average gold particle size ( $30 \text{ vs. } 3 \text{ nm}$ ) and the lower surface area of the hybrid catalyst ( $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ vs. } 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Indeed, after calcination, the combustion of the citrate groups results in a significant decrease of the mesoporous volume, which can induce a lower accessibility of the gold particles. Fig. 5 shows that full stilbene conversion is achieved over five days, suggesting the absence of catalyst poisoning in the organic reaction medium. The yield of epoxide reached (50%) suggests that TBHP is not the only source of oxygen used in the selective oxidation process and



**Fig. 4** Catalytic properties of  $\text{Au}/(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_x$  in the aerobic epoxidation of *trans*-stilbene: conversion (black), epoxide yield (grey) and selectivity (white). Conditions: Au (0.002 eq.), Methylcyclohexane, TBHP (0.05 eq.), air (1 atm.), 80 °C, 24 h.†

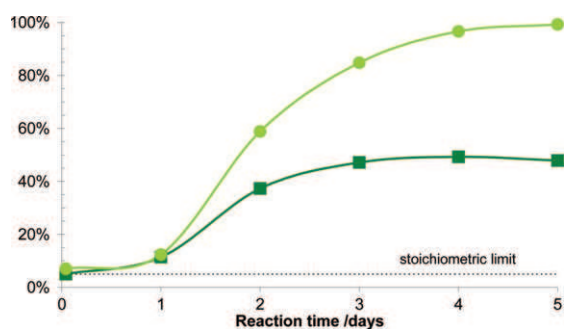
the overall patterns are consistent with the autoxidation mechanism proposed, where molecular oxygen from the air is activated by free-radicals produced from the solvent molecule,<sup>14</sup> after an initiation step.

The hybrid catalytic powder remains highly dispersed within the apolar medium throughout the reaction, whereas the reference catalyst from the World Gold Council (WGC Au/TiO<sub>2</sub>) gets stuck to the reactor walls after a few minutes of reaction.† This might be related to the presence of residual carbonaceous species on the catalyst surface after degradation of the citrate groups upon calcination at 350 °C. Our hybrid materials thus provide enhanced mass-transfers in liquid phase reactions and significant activity is obtained in gas phase oxidations upon further optimization.

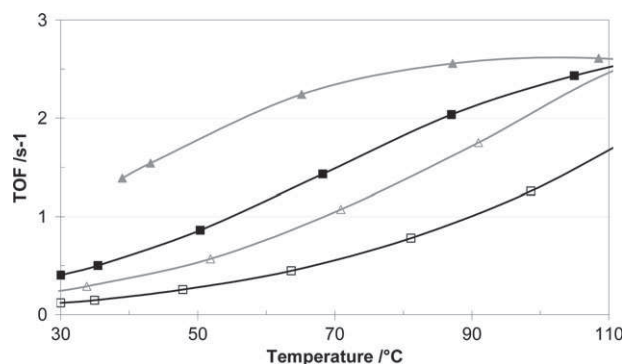
More active catalysts are indeed obtained when the contact time between the gold salt and the  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_{20}$  hybrid support is decreased (30 min vs. 3 h).† The turnover frequencies achieved in CO oxidation over these 9 nm gold nanoparticles are only slightly lower than those observed over the reference catalyst (Fig. 6) and can be accounted for by the well-known particle size effect.<sup>2</sup> Furthermore, the H<sub>2</sub>-promoting effect<sup>15</sup> is identical on both catalysts, showing that our hybrid material may be a promising CO oxidation and PROX catalyst.

These hybrid supports have also been contacted with palladium and silver salts, yielding, in one pot, accessible and catalytically active supported palladium and silver nanoparticles, which indicates that this generic methodology can give access to a wide range of catalytic materials.

In conclusion, we have demonstrated a new general guiding concept for the engineering of nanomaterials with well-tailored surface chemistry for applications in catalysis. We were



**Fig. 5** *trans*-Stilbene conversion (circles) and *trans*-stilbene oxide yield (squares) obtained over 1.2 wt%  $\text{Au}/(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_{20}$ . Conditions: Au (0.002 eq.), methylcyclohexane, TBHP (0.05 eq.), air (1 atm.), 80 °C.†



**Fig. 6** Turnover frequencies for CO oxidation over 0.2 wt%  $\text{Au}/(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_{20}$  (squares)† and WGC Au/TiO<sub>2</sub> (triangles) in the absence (empty symbols) and in the presence (full symbols) of hydrogen.

able to establish and adjust relationships between the molecular citrate-modified titanium precursor and the final hybrid nanostructured materials, which were then used as reducing supports to prepare, in one pot, supported metal nanocrystals and, in particular, promising gold catalysts. Besides the well-documented control of the nanoparticle size and shape, our methodology for the control over the surface chemistry will most certainly provide room for new directions in the catalysis field.

The authors are grateful to the CNRS Interdisciplinary Program “Chimie pour un Développement Durable” – Research Network RDR2: “Aller vers une chimie éco-compatible” for funding and thank B. Jouguet for MS-coupled TG analyses, G. Bergeret for XRD measurements, M. Daniel for TEM data and N. Cristin and P. Mascunan for elemental analyses.

## Notes and references

- C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3559.
- M. Haruta, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 27, and references therein.
- M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff and F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 917.
- W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, V. Schwartz, D. R. Mullins, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10676.
- V. Caps, Y. Wang, J. Gajecki, B. Jouguet, F. Morfin, A. Tuel and J.-L. Rousset, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2006, **162**, 127.
- P. Lignier, M. Comotti, F. Schüth, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2009, **141**, 355.
- V. Caps, S. Arrii, F. Morfin, G. Bergeret and J.-L. Rousset, *Faraday Discuss.*, 2008, **138**, 241.
- R. Rahal, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, V. Guyot-Ferreol and J. F. Tranchant, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 980.
- (a) J. Turkevich, J. Hillier and P. C. Stevenson, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55; (b) J. Turkevich, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 86; (c) J. Turkevich, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 125, and references therein.
- G. Goutailler, C. Guillard, S. Daniele and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 342.
- B. P. Block and J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4722.
- D. Buso, J. Pacifico, A. Martucci and P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 347.
- P. Lignier, F. Morfin, S. Mangematin, L. Massin, J.-L. Rousset and V. Caps, *Chem. Commun.*, 2007, 186.
- P. Lignier, F. Morfin, L. Piccolo, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2007, **122**, 284.
- C. Rossignol, S. Arrii, F. Morfin, L. Piccolo, V. Caps and J.-L. Rousset, *J. Catal.*, 2005, **230**, 476.



## Electronic Supplementary Information (ESI)

### MATERIALS

#### *Characterization of the heteroleptic titanium precursor $Ti_3O(O^iPr)_8(OOC-CH_2-C(OH)(COO)-CH_2-COOH)$ :*

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm,  $20^\circ C$ ): 1.12-1.51 (48 H, overlap of doublets); 2.53 (1 H, d,  $^2J = 17.9 Hz$ ); 2.71 (1 H, d,  $^2J = 17.9 Hz$ ); 3.20 (1 H, d,  $^2J = 16.8 Hz$ ); 3.34 (1 H, d,  $^2J = 16.8 Hz$ ); 4.49 (2H, sept,  $^3J = 5.9 Hz$ ); 4.58-5.19 (5H, overlap of septuplets); 5.30 (1H, sept,  $^3J = 5.9 Hz$ ).

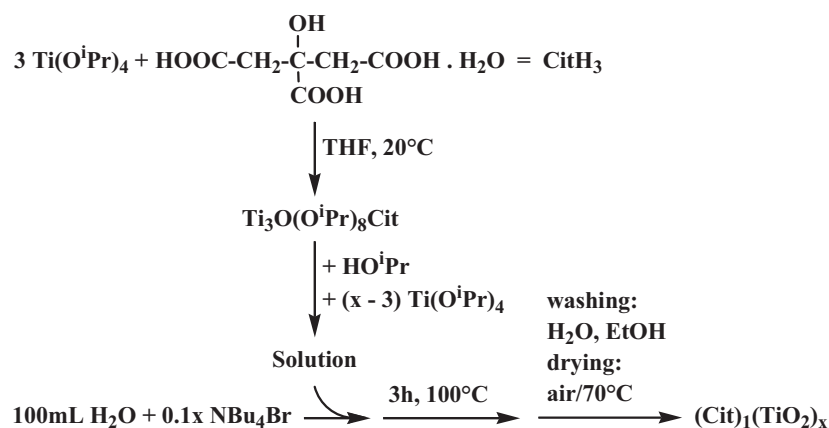
FT-IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 3411 m ( $\nu_{O-H}$ ); 1705 s ( $\nu_{COOH}$ ); 1585 s ( $\nu_{as COO}$ ); 1548 sh, 1527 s, 1455 s ( $\nu_s COO$ ), 681 m; 616 s, 563 m, 530 w, 486 m, 459 sh ( $\nu_{M-O}$ ).

Elemental Analysis calculated for  $C_{30}H_{62}O_{16}Ti_3$  (found): %C : 43.72 (43.85); %H : 7.51 (7.55).

**Reference WGC Au/TiO<sub>2</sub> catalyst:** The Au/TiO<sub>2</sub> catalyst (type A, lot. no. Au-TiO<sub>2</sub> #02-05, sample no. 53) was purchased from the World Gold Council (WGC) [Gold reference catalysts, Gold Bull. 36 (2003) 24]. It is manufactured by Süd-Chemie Catalysts (Japan) under the supervision of M. Haruta, and characterized by S. Tsubota and coworkers. Its preparation followed a deposition–precipitation protocol developed by M. Haruta and coworkers [M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, J. Catal. 144 (1993) 175.2]. The powder catalyst contains  $1.4 \pm 0.1$  wt% of gold, as checked by inductively coupled plasma (ICP) chemical analysis. The average particle diameter of the fresh catalyst is  $3.7 \pm 1.5$  nm, as analyzed by transmission electron microscopy. The Degussa P25 titania support ( $50 \pm 15$  m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) is a mixture of anatase ( $75 \pm 5$  wt%) and rutile ( $25 \pm 5$  wt%) crystallites with mean particle diameter 25 nm and 40 nm respectively.

#### *Optimised synthesis of 0.2wt.% Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>*

An aqueous solution of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> is added to an aqueous suspension of (Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> and the resulting suspension is heated to reflux during 30min. Then, the pinkish solid is centrifuged, washed with water and ethanol and finally dried at  $70^\circ C$  overnight. After 3h at  $350^\circ C$  under air, the resulting Au/TiO<sub>2</sub> has a gold loading of 0.2w %.

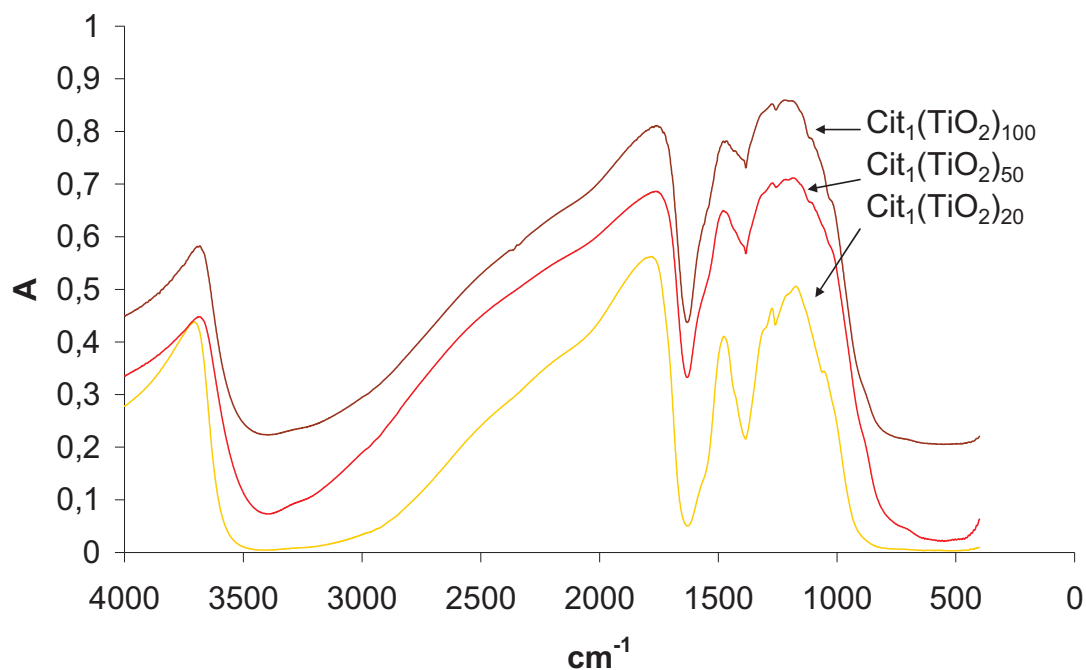


**Scheme 1S** Synthesis of the (Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> hybrid nanoparticles via low temperature hydrolysis of the heteroleptic Ti alkoxide-citrate precursor; the Ti/Cit molar ratio (x) has been varied from 20 to 125

## CHARACTERIZATION TECHNIQUES AND PROTOCOLS USED

**X-ray diffraction (XRD):** The XRD patterns are collected using Cu  $K_{\alpha 1+\alpha 2}$  radiations ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) over a  $2\theta$  range of  $3\text{--}80^\circ$  at a rate of  $0.028 \text{ s}^{-1}$  on a Bruker (Siemens) D5005 diffractometer. The average size of the titania crystallites is calculated according to the Scherrer equation.

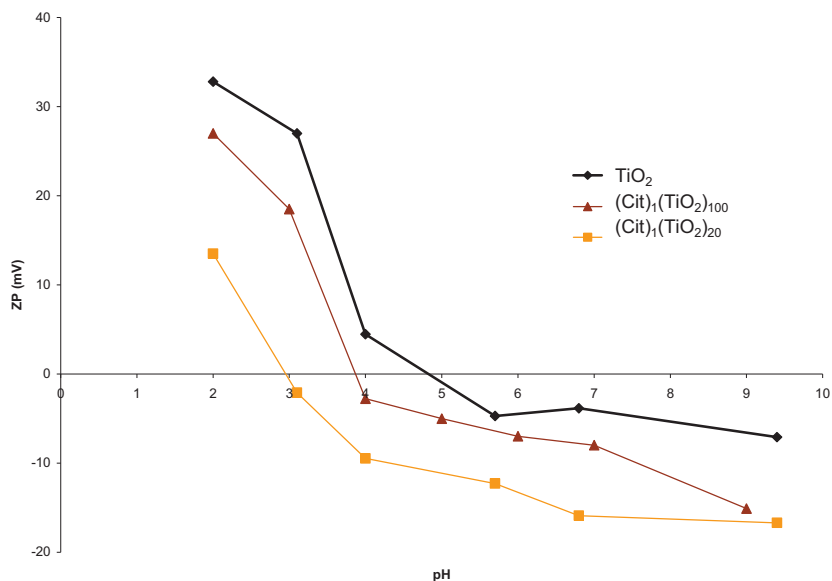
**Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FT-IR):** FT-IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Paragon 500 spectrometer. The precursor was emulsified in nujol between two KBr pellets and the powders from the hydrolysis were pelletized with KBr.



**Fig.1S :** FTIR spectra of the as-prepared  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_x$  support with  $x = 20, 50$  or  $100$

**MS-coupled thermogravimetric/differential thermal analyses (MS-TG-DTA)** are carried out on a Setaram Instrumentation SETSYS Evolution-1200 apparatus fitted with a Pfeiffer Omnistar 2006 mass spectrometer ( $1\text{--}200 \text{ uma}$ ). Samples are heated in flowing air ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) from  $20$  to  $600^\circ\text{C}$  at  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ .

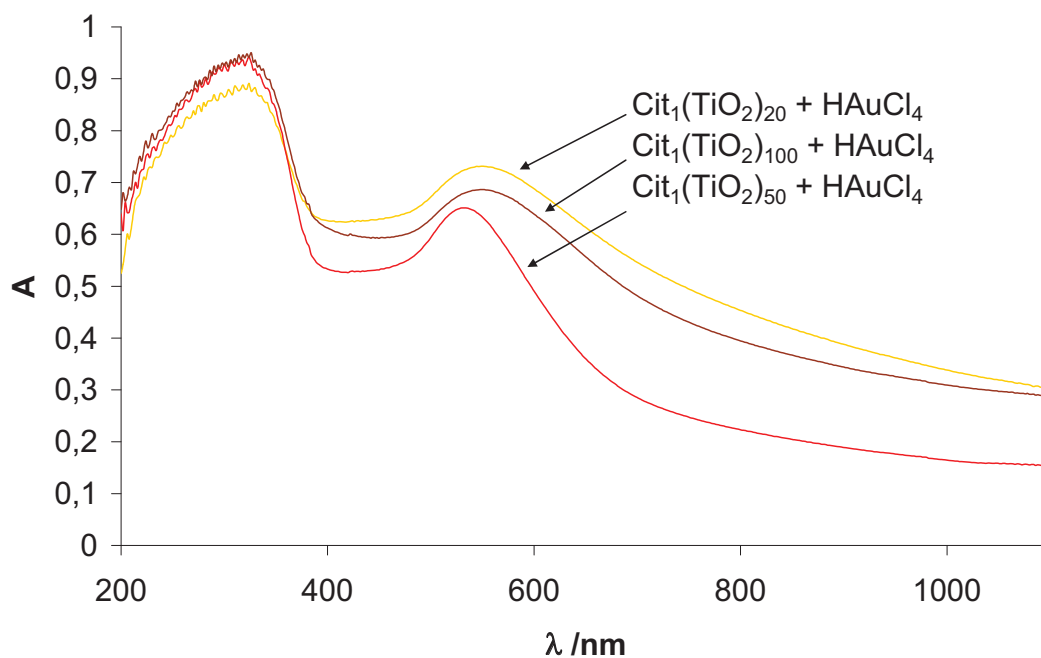
**Iso-electric points (IEP)** of the hybrid titanias are determined by zeta potential measurements, using a Malvern Nano ZS. Suspensions were prepared under sonication with each powder using aqueous solutions set at pH from 2 to 9.



**Fig. 2S:** ZP (zeta potential in mV) as a function of pH spectra of the as-prepared  $(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_{20}$  support and simple  $\text{TiO}_2$

**BET surface areas** are determined on  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms collected at liquid nitrogen temperature using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus. Before the measurement, ~80 mg of the hybrid titania powder is dehydrated under vacuum at  $100^\circ\text{C}$  overnight.

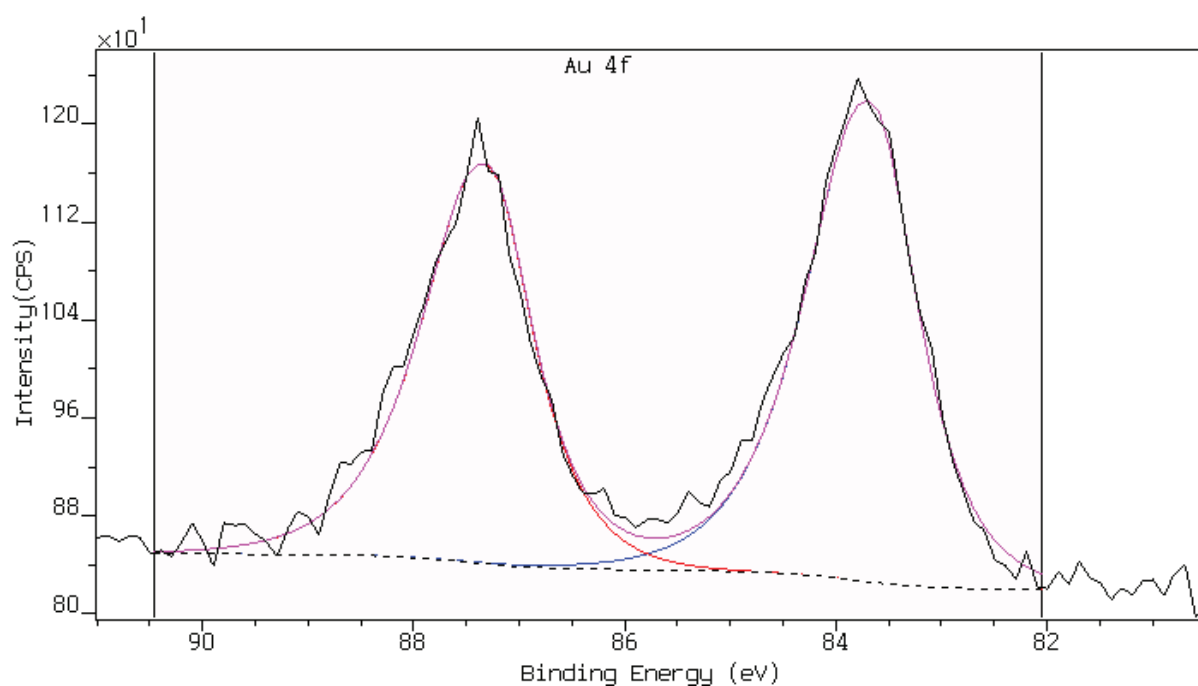
**UV-vis diffuse reflectance spectroscopy:** UV-vis analyses of the powder samples are performed on a PerkinElmer Lambda 35 UV-vis spectrometer equipped with a Labsphere RSA-PE-20 diffuse reflectance accessory. UV spectra are recorded in the range 190–1100 nm with a scan speed of  $240 \text{ nm min}^{-1}$  and a slit width of 2 nm. The incident beam is  $8^\circ$  off axis from the sample holder in order to eliminate specular reflection.



**Fig. 3S:** UV-vis spectra of the as-prepared  $\text{Au}/(\text{Cit})_1(\text{TiO}_2)_x$  using  $\text{HAuCl}_4$  with  $x = 20, 50$  or  $100$

**X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)** experiments are carried out on a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer using monochromated Al Ka X-rays (1486.6 eV, 150 W), a pass energy of 40 eV, a hybrid lens mode and an indium sample holder in ultra-high vacuum ( $P < 10^{-9}$  mbar). The analyzed surface area is 700 mm  $\times$  300 mm. Charge neutralization is required for all samples. The peaks (O 1s, Au 4f, Ti 2p) are referenced to the Ti 2p band at 458.8 eV in TiO<sub>2</sub>. Shirley background subtraction and peak decomposition using Gaussian–Lorentzian products are performed with the Vision 2.2.6 Kratos processing program. A degree of asymmetry is added to fit the Au 4f peaks.

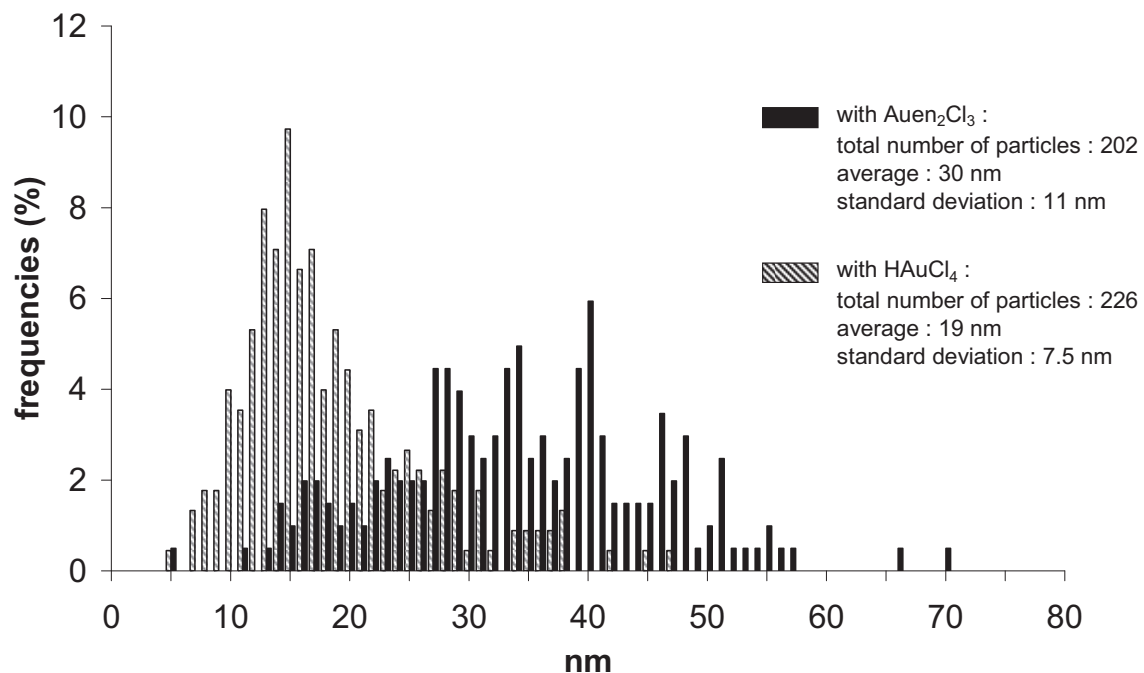
	Atomic ratio		E <sub>binding</sub> Au 4f <sub>7/2</sub> (eV)
	Au/Ti	C/Ti	
as-prepared HAuCl <sub>4</sub> + Cit <sub>1</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub>	4.7 $10^{-3}$	1.02	83.7
350°C-calcinated HAuCl <sub>4</sub> + Cit <sub>1</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>100</sub>	4.2 $10^{-3}$	0.76	83.3



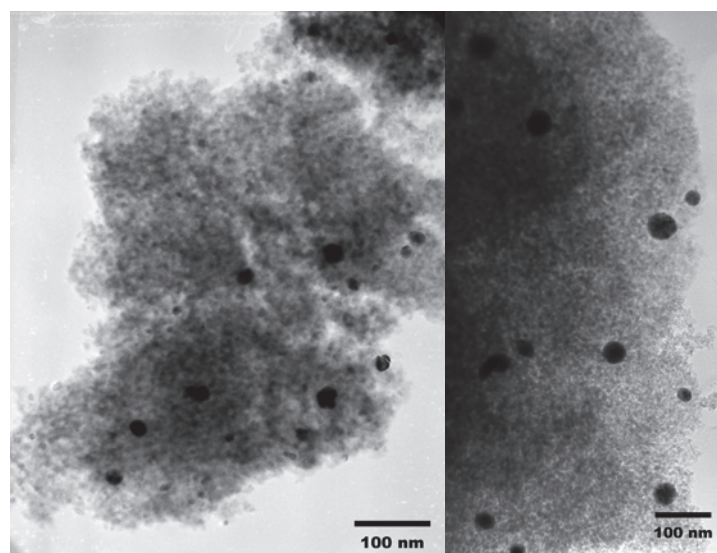
**Fig.4S** : XPS spectrum of Au 4f<sub>7/2</sub> of the as-prepared HAuCl<sub>4</sub> + Cit<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>

**Chemical analyses** of the samples are carried out in-house by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES Activa from HORIBAJobin Yvon) to determine the gold loadings.

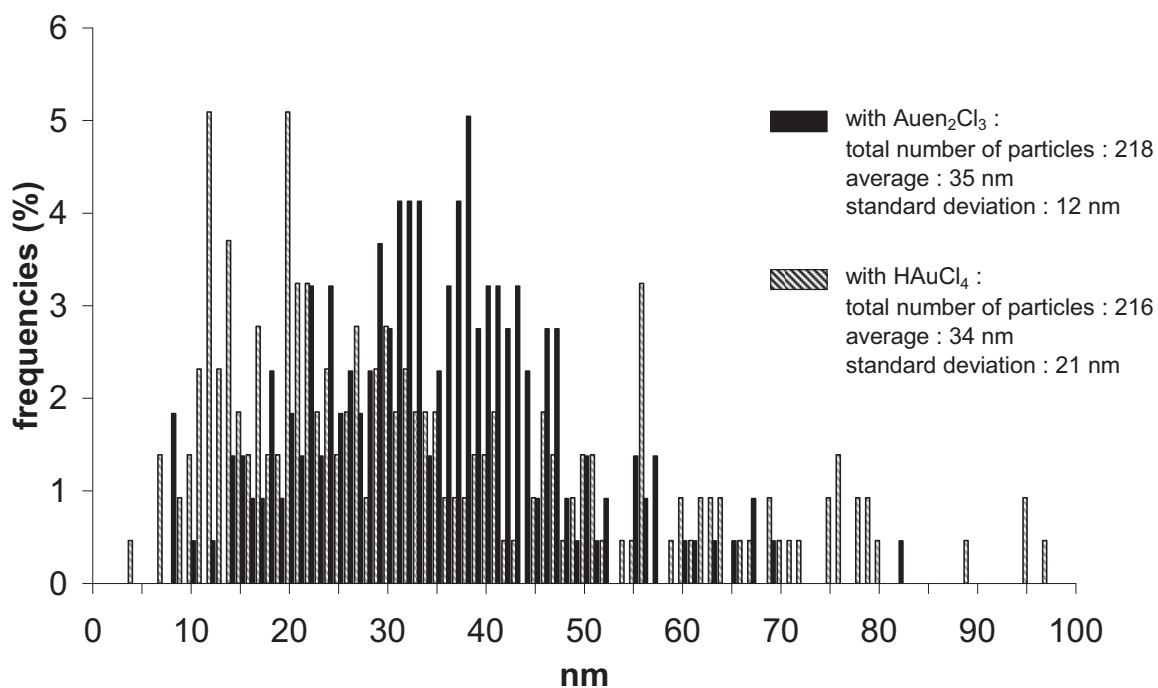
**Transmission electron microscopy (TEM)** is performed on a JEOL 2010 LaB6 microscope operating at 200 kV. Size distributions are obtained on bright field images.



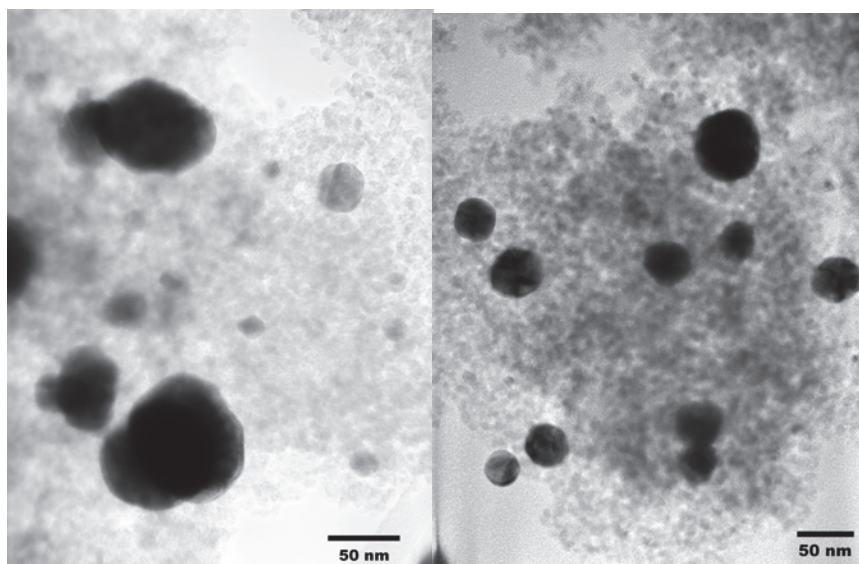
**Fig.5S** : Particle size distribution histogram of the 350°C-calcinated Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> with each gold precursor



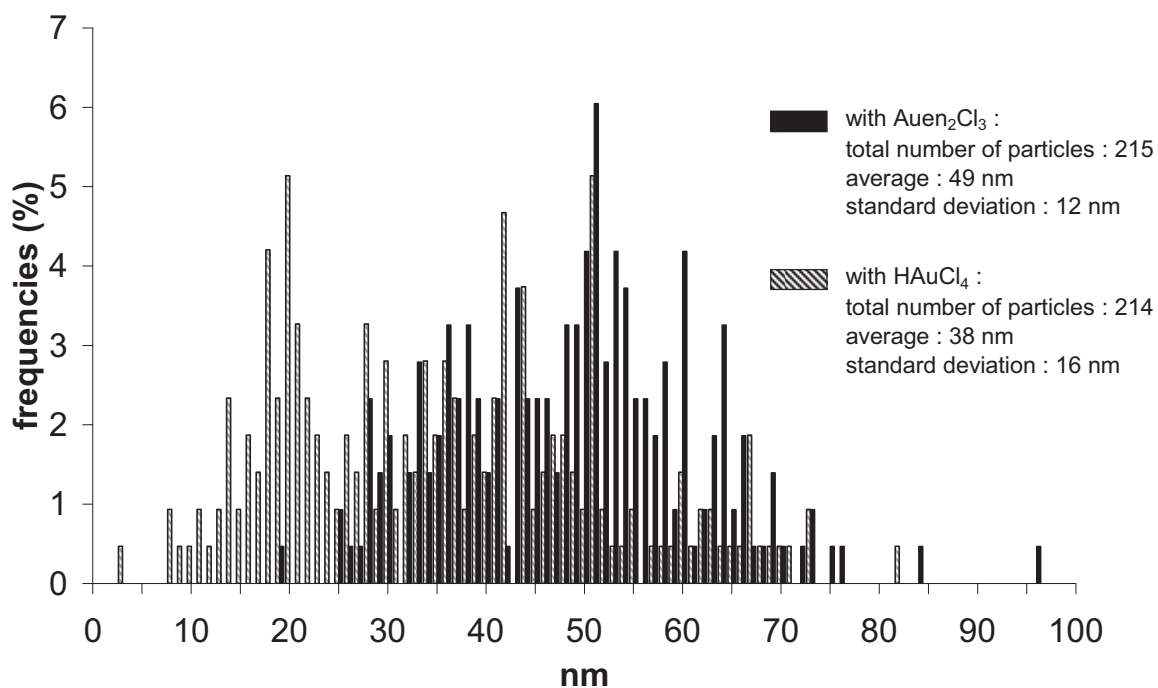
**Fig.6S** : TEM image of 350°C-calcinated Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> with HAuCl<sub>4</sub> (left) and Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (right)



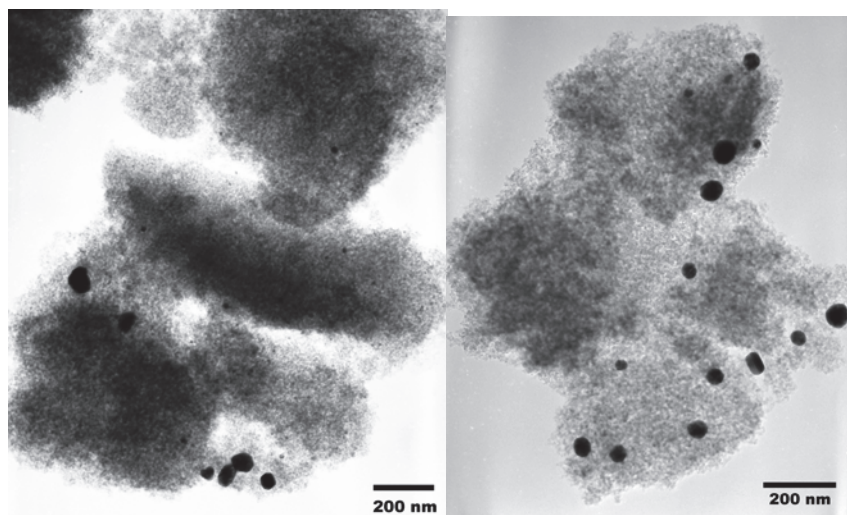
**Fig.7S** : Particle size distribution histogram of the 350°C-calcinated Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub> with each gold precursor



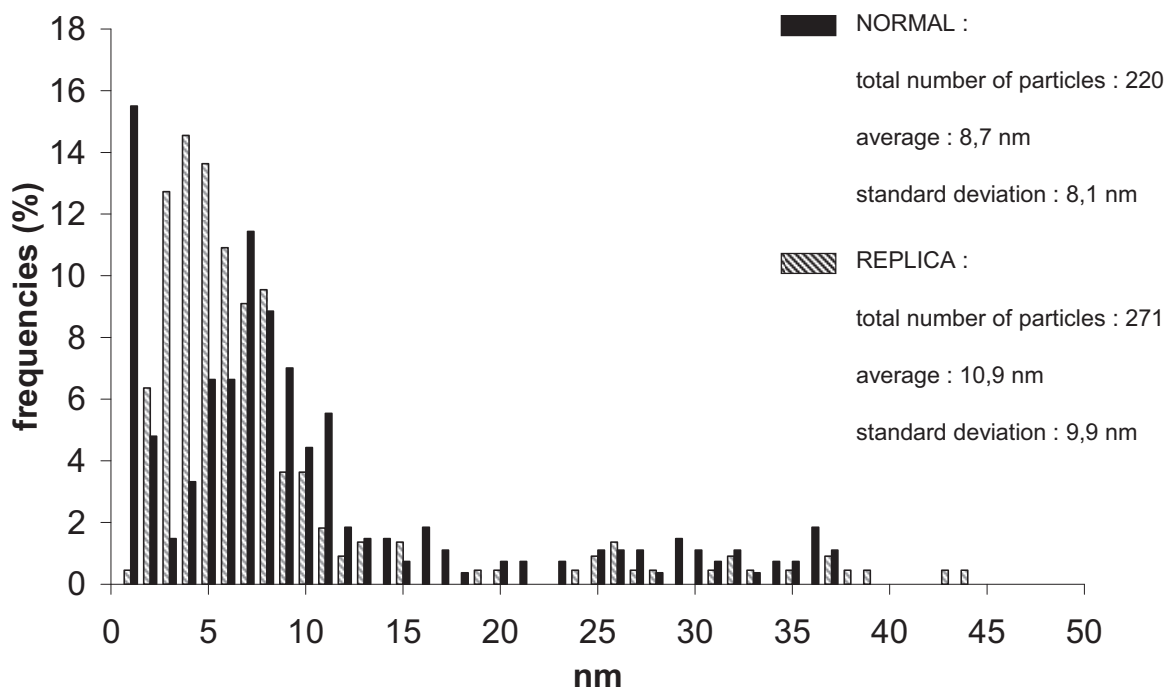
**Fig.8S** : TEM image of 350°C-calcinated Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub> with HAuCl<sub>4</sub> (left) and Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (right)



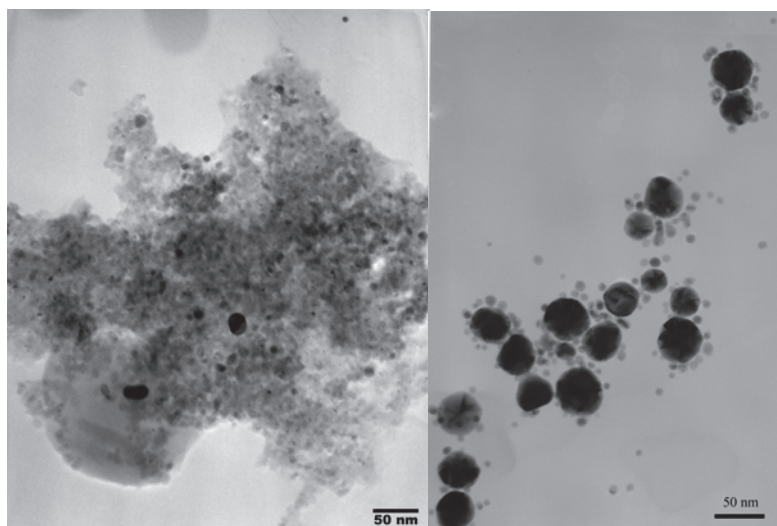
**Fig.8S** : Particle size distribution histogram of the 350°C-calcinated Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub> with each gold precursor



**Fig.9S** : TEM image of 350°C-calcinated Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>100</sub> with HAuCl<sub>4</sub> (left) and Au(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (right)



**Fig.10S** : Particle size distribution histogram of 350°C-calcinated 0.2wt.%Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> and its replica which was prepared as follow: the sample is pre deposited on an amorphous carbon film and the support (TiO<sub>2</sub>) is dissolved by H<sub>2</sub>O + acetone + HF, the resulting carbon film contains only the gold particles.



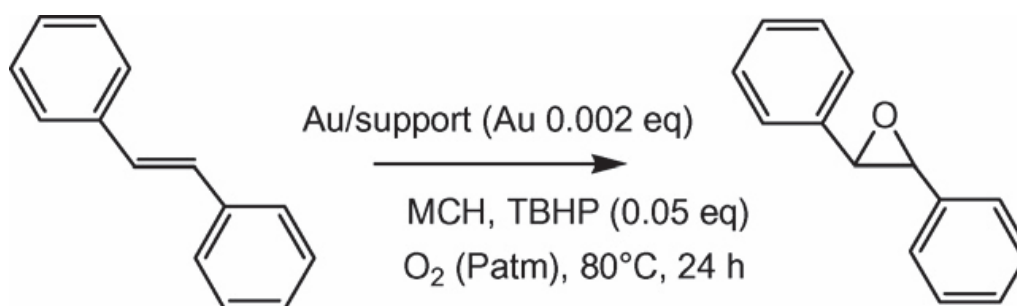
**Fig.11S** : TEM image of 350°C-calcinated 0.2wt.%Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> (left) and its replica (right)



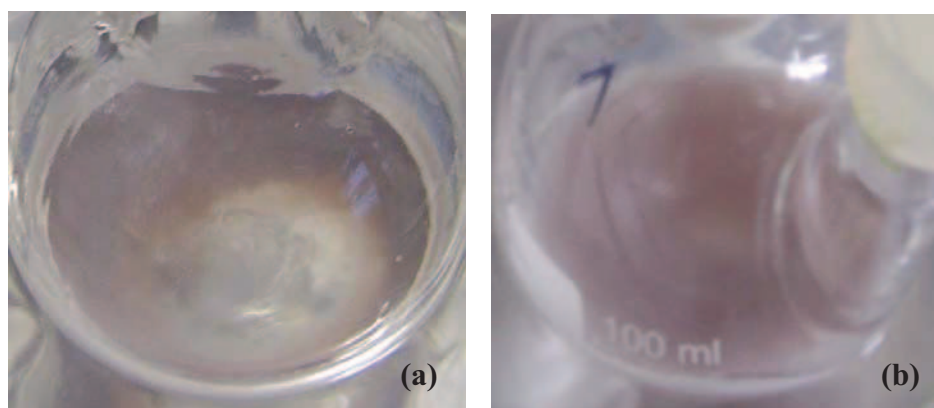
## CATALYTIC EVALUATIONS

### *Aerobic stilbene epoxidation*

The liquid phase catalytic tests are carried out in magnetically stirred (900 rpm) glass batch reactors held at 80°C for 24 h in air at atmospheric pressure. The reaction mixtures consist of substrate (*trans*-stilbene, 96%, 186 mg / 1 mmol), solvent (methylcyclohexane, MCH, 99%, 20 mL / 155 mmol), catalyst ( $2.1 \pm 0.1$  mmol Au) and *tert*-butylhydroperoxide (70% TBHP in H<sub>2</sub>O, 7  $\mu$ l / 0.05 mmol). The reaction products are identified and quantified by HPLC (Perkin-Elmer Series 200 lc pump, autosampler and UV-vis detector set at 250 nm, reverse phase C-18 column Brownlee, ValueLineSpheri-5 C18, 220 mm  $\times$  4.6 mm, acetonitrile/water as eluent at 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). HPLC calibration is carried out using *trans*-stilbene oxide (epoxide, 99%, Acros Organics). Conversion (%) is defined as  $[(\text{initial concentration of tS}) \times (\text{final concentration of tS})] / (\text{initial concentration of tS}) \times 100$ ; yield of epoxide (%) is defined as  $[(\text{final concentration of epoxide}) / (\text{initial concentration of tS}) \times 100]$ ; selectivity to epoxide (%) is defined as  $[(\text{final concentration of epoxide}) / ((\text{initial concentration of tS}) \times (\text{final concentration of tS}))] \times 100$ . It is noted that *trans*-stilbene oxide (the epoxide) is the main product of the reaction. Only traces of benzil and benzaldehyde are detected. The remaining *trans*-stilbene conversion is accounted for by the formation of HPLC-undetectable total oxidation products, such as carbon dioxide [see ref 13 in the text: P. Lignier, F. Morfin, L. Piccolo, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2007, 122, 284.] (Scheme 1).



**Scheme 2S.** Reaction conditions for the epoxidation of *trans*-stilbene over gold catalysts (from ref 6 in the text: P. Lignier, M. Comotti, F. Schüth, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2008, doi:10.1016/j.cattod.2008.04.032)



**Pictures 1S:** Aerobic stilbene epoxidation: Dispersion in the epoxidation reaction of (a) the reference WGC Au/TiO<sub>2</sub> catalyst and (b) the 350°C heated Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>

***CO oxidation (in the presence or in the absence of hydrogen)***

Reactions are carried out in a continuous flow fixed bed reactor at atmospheric pressure and variable temperature. The catalysts are placed in a quartz tube reactor located in a ceramic furnace. They are diluted in  $\gamma$ -alumina (Condea Puralox SCFa215, 215 m<sup>2</sup>/g, which is inert under all reaction conditions used) in order to ensure similar gold content (0.16 mg) in the catalytic beds and similar bed lengths (13 mm). The reactant gases are mixed with mass flow controllers (Brooks Instrument) and sent through the reactor at a total flow rate of 50 mLmin<sup>-1</sup> corresponding to a gas hourly space velocity (GHSV) of  $\sim 3000$  h<sup>-1</sup>. The in-let gas mixtures consist in 2% CO / 2% O<sub>2</sub> for CO oxidation, 2% CO / 2% O<sub>2</sub> / 48% H<sub>2</sub> for the PROX reaction (preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>), balanced in helium. The outlet gases are analyzed with online VARIAN-Micro GC (CP2003) equipped with a TCD detector. Two columns are used in parallel: a Molsieve 5Å column (Ar as carrier gas) to quantify H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO and a poraPLOT Q column (He as carrier gas) to quantify CO<sub>2</sub>. The catalysts are heated from ambient to 280°C with a heating rate of 1°min<sup>-1</sup> and cooled down at the same rate. The reaction temperature is controlled by a thermocouple located inside the catalytic bed. Two reaction cycles (heating up to 280°C and down) are performed. Results obtained in the second heating step, corresponding to stabilized activity, are used for discussion.

Turnover frequencies (s<sup>-1</sup>) are defined as the number of mole of CO converted per number of mole of surface gold atom per second; they are determined as follows:

$$\text{TOF} = (y_{\text{CO,in}} * X_{\text{CO}} * V_{\text{gas}} * 196.95) / (m_{\text{Au}} * d)$$

Where

$m_{\text{Au}}$  is the mass of Au in the catalytic bed in g

$V_{\text{gas}}$  is the total molar flow rate in mol s<sup>-1</sup> ( $= 50 / (60 * 22400) = 3.72 * 10^{-5}$  mol s<sup>-1</sup>)

$X_{\text{CO}}$  the conversion of CO

$y_{\text{CO,in}}$  is the mole fraction of CO in the in-let gas mixture (2%)

196.95 is the molecular weight of gold

$d$  is the dispersion of the gold particles (0.16 for the hybrid 0.2%Au/(Cit)<sub>1</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> catalyst and 0.35 for the WGC Au/TiO<sub>2</sub> reference catalyst)

## Résumé

Un procédé sol-gel développé au laboratoire a été appliqué à des précurseurs hétéroleptiques et/ou hétérométalliques pour l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides et/ou dopés.

Des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées par le gadolinium et l'euporium ont été obtenues sous forme de nanocristallites d'anatase par ce procédé basse température. Leurs performances magnétiques et luminescentes ont été évaluées afin de pouvoir les utiliser comme agents de contraste pour l'imagerie médicale. L'utilisation d'un précurseur hétérométallique et hétéroleptique contenant à la fois du titane, du gadolinium et du PABA a pu conduire à la formation de matériaux dopés et hybrides en une seule étape. L'utilisation future de ces matériaux dans le domaine biomédical est envisagée.

La deuxième partie de ce travail a consisté en l'élaboration de supports hybrides  $\text{TiO}_2$ (citrate) en appliquant le même procédé de co-hydrolyse à un nouvel alcoxyde de titane comportant le ligand citrate. Plusieurs degrés de fonctionnalisation organique de surface ont été obtenus par la modification des quantités relatives des précurseurs de départ. En mettant simplement en présence ces supports avec des solutions aqueuses de sels d'or ou d'argent, les fonctions citrates ont permis la formation de particules métalliques directement à la surface des supports.

Ces matériaux  $\text{M/TiO}_2$  ont été utilisés en tant que catalyseurs dans l'époxydation du trans-stilbène en phase liquide et ont permis d'améliorer la connaissance des mécanismes de cette réaction aérobie.

**Mots clés :** nanoparticules ; hybrides ; procédé sol-gel ;  $\text{TiO}_2$  ; or ; argent ; catalyse ; oxydation en phase liquide ; dopage lanthanide.

A new and relevant sol-gel process has allowed us to prepare new hybrid materials.

Titania nanoparticles with lanthanides doping agent (gadolinium and europium) were obtained as anatase nanocrystallites via our low-temperature process. Their magnetic and luminescent properties have been tested in order to use them as contrast agent in medical imaging. A doped and hybrid material has also been obtained and its  $\text{NH}_2$  groups at the surface will be used in the bio-medical field.

The second part of this work has consisted in the preparation of  $\text{TiO}_2$ (citrate) hybrid supports via a new titanium alkoxide that contains a citrate ligand. Several surface citrate density had been obtained by changing the precursor's initial relative amounts. Then the simple contact between these hybrid supports and aqueous solutions of silver or gold ions led to the formation of metallic particles directly on the surface support thanks to the presence of the citrate groups, which are known to be reducing agent.

These  $\text{M/TiO}_2$  materials were then tested as catalysts in the aerobic epoxidation of trans-stilbene in the liquid phase. Through this study, we were able to improve our knowledge in this reaction mechanism.

**Keywords:** nanoparticles; hybrid; sol-gel process; titania; gold; silver; catalysis; liquid phase oxidation; lanthanide doping agent.