Intercalation de dicarboxylates et d'acides aminés dans des hydroxydes doubles lamellaires : relation composition-structure

Jean Fahel

▶ **To cite this version:**

Jean Fahel. Intercalation de dicarboxylates et d'acides aminés dans des hydroxydes doubles lamellaires : relation composition-structure. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0139 . tel-01492970

HAL Id: tel-01492970
https://theses.hal.science/tel-01492970

Submitted on 20 Mar 2017

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine-Faculté des Sciences et Technologies
Ecole doctorale SESAMES

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine
en Chimie

par
Jean FAHEL

Intercalation de dicarboxylates et d'acides aminés dans des hydroxydes doubles lamellaires : relation composition-structure

Soutenue publiquement le 26 octobre 2016 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	Mme. Sabine BONNET	Professeur, CRM^2, Vandœuvre-lès-Nancy
Rapporteurs :	M. Pierre RABU	Directeur de Recherche, IPCMS, Strasbourg
	M. Jean-Paul CORNARD	Professeur, LASIR, Lille
Examinateurs :	M. Stéphane SIFFERT	Professeur, UCEIV, Dunkerque
Directeur de thèse	M. Cédric CARTERET	Professeur, LCPME, Villers-lès-Nancy
Co-directeur de thèse	M. Erwan ANDRE	Maître de conférences, LCPME, Villers -lès- Nancy

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME)
UMR 7564-CNRS-Université de Lorraine
405, rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-Lès-Nancy

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, LCPME (UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine).

Je voudrais avant tout remercier Monsieur C. Carteret et Monsieur E. André, directeur et co-directeur de thèse, respectivement, d'avoir dirigé ce travail de thèse le long de ces trois années. Leur disponibilité, leurs compétences, leur aide constante, leurs précieux conseils de tout ordre, leur exigence et leur investissement personnel dans la correction de ce manuscrit de thèse, m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury,

Monsieur P. Rabu, directeur de recherche à l'IPCMS, Université de Strasbourg, et Monsieur J.P. Cornard, professeur à l'Université de Lille, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Madame S. Bonnet, professeur à l'Université de Lorraine, et Monsieur S. Siffert, professeur à l'Université de Dunkerque, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Il est tout naturel également de remercier le directeur du LCPME, Monsieur A. Walcarius, pour m'avoir laissé franchir les portes du laboratoire et qui a toujours manifesté une réelle sympathie à mon égard.

Je tiens également à remercier tous les membres de mon équipe qui m'ont toujours soutenu et aidé pendant toutes ces années et en particulier : l'animateur de l'équipe Monsieur C. Ruby pour sa bienveillance, son aide précieuse et ses encouragements ainsi que le sauveur J. Grausem pour son aide précieuse et renouvelée en spectroscopie et pour tous les problèmes techniques, en le remerciant surtout pour le montage d'hydratation et pour son investissement personnel dans ce projet. Je tiens à remercier également le super cool (futur) professeur M. Dossot et le mössbaueriste M. Abdelmoula pour leurs conseils et leur aide précieuse.

Je souhaite également remercier la nouvelle technicienne Claire Genois pour les analyses ICP, sa gentillesse (sauf quand elle est énervée), les pauses café et pour tous les bons moments qu'on a partagé ensemble mais je lui rappelle que le Liban n'est pas en Afrique. Un grand merci aussi à Romain, Aurélien, Grégory, Christelle Despas, et Marc Hebrant pour leur aide et leur gentillesse. Je n'oublie pas non plus J. Bacharouche, à qui je souhaite de trouver un poste très prochainement et S. El Kirat à qui je souhaite une pleine réussite dans son projet professionnel. Je remercie également notre gardien et chef de cuisine J.P. Moulin pour sa gentillesse, ses tartes super délicieuses et pour tous ses efforts pour mes expériences sous hydrogène malgré ses inquiétudes.

Je tiens également à remercier tous les doctorants et ex-doctorants que j'ai rencontré et qui ont tenu une grande place pendant mes trois années de thèse. Je garde une pensée particulière pour Arnaud mon compagnon de galère et de chicha, à qui je souhaite le meilleur pour l'avenir et surtout pour la rédaction de sa thèse qui avance à grands pas. Une grand merci à ma super mamie Héla pour sa gentillesse et son aide pour manger mes chocolats et éviter que je ne grossisse. Je lui souhaite aussi une très bonne continuation et bon courage pour la fin de sa thèse.
Enfin, je remercie l'ensemble du personnel du Laboratoire, personne par personne, pour leur bonne humeur. Je ne pense pas avoir besoin ici de les nommer, ils savent à quel point je leur en suis reconnaissant.

Remerciements

Je remercie également Pierrick (IB) et Pascal (IJL) pour m'avoir initié à la diffraction des rayons X, Gwendal pour la partie RMN et Asfaw (IJL) pour la partie FT-Raman. Ce fut un réel plaisir de travailler à leurs cotés.

J'exprime également ma reconnaissance à ma famille qui m'a beaucoup manqué et surtout une pensée particulière à ma mère pour qui je ne trouverai jamais les mots pour la remercier, car c'est grâce à elle que je suis là où j'en suis aujourd'hui…

Encore quelques lignes pour remercier mes amis, qui m'ont fait profiter de bon moments de détente et des soirées de folie.

Sommaire général

Sommaire Général

Introduction générale 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique 7

1. Introduction 9
2. Les hydroxydes doubles lamellaires 11
   - 2.1. Historique de la découverte des HDLs 11
   - 2.2. Aspects structuraux des hydroxydes doubles lamellaires 12
3. Méthodes de synthèse des HDLs 16
4. La chimie d'intercalation 17
   - 4.1. Intercalation d'anions dans les HDLs 17
   - 4.2. Facteurs affectant l'intercalation dans l'argile anionique 18
     - 4.2.1. Affinité de l'anion à intercaler et type d'anion primaire 18
     - 4.2.2. Concentration d'anion 20
     - 4.2.3. Milieu d'échange 20
     - 4.2.4. pH du milieu réactionnel 21
     - 4.2.5. Composition chimique du feuillet 21
     - 4.2.6. Température 22
     - 4.2.7. Temps de réaction 22
5. Propriétés et domaines d'applications des HDLs 22
   - 5.1. Propriétés d'adsorption et d'échange anionique 23
   - 5.2. Délamination / exfoliation 23
   - 5.3. Propriétés des HDLs calcinés 24
   - 5.4. Biocompatibilité des HDLs 25
6. Méthodes de caractérisation des HDLs 27
   - 6.1. Diffraction des rayons X 27
   - 6.2. Spectroscopie Vibrationnelle 30
7. Simulations DFT 36
   - 7.1. Bibliographie 36
   - 7.2. Précédents travaux de l'équipe 37
8. Références bibliographiques 40

Chapitre II : Du minéral aux hybrides organo-minéraux..... 55

1. Introduction 57

2. Synthèse, caractérisation et modélisation du précurseur 60

2.1. Propriétés vibrationnelles des phases HDLs 60
2.2. Propriétés structurales et composition des phases HDLs 65
2.3. Isothermes d'adsorption d'eau 67
2.4. Modélisation quantique des phases HDLs 69

3. Hybrides organo-minéraux 77

3.1. Structure, composition et caractérisation des hybrides 77
3.1.1. Propriétés vibrationnelles des carboxylates en solution 79
3.1.2. Propriétés structurales et vibrationnelles des phases hybrides 80
3.2. Effet de la charge du feuillet (ratio) 86
3.3. Effet de l'hydratation 88
3.3.1. Dc@Mg_2Al 88
3.3.2. Influence de la charge du feuillet (ratio) 102

4. Conclusion 109

5. Références Bibliographiques 110

Chapitre III : Biomolécules@HDL 115

1. Introduction 117
2. Conditions d'intercalation des biomolécules au sein des HDLs 119
   - 2.1. Milieu et pH d'échange 119
   - 2.2. Composition chimique du feuillet et type d'anion primaire 120
   - 2.3. Température du milieu réactionnel 120
   - 2.4. Effet synergique du temps et de la concentration d'anion 121
3. Caractérisation des hybrides AA@Mg_2Al 125
   - 3.1. Propriétés vibrationnelles des AA@Mg_2Al 125
   - 3.2. Propriétés structurales des hybrides AA@Mg_2Al 130
   - 3.3. Charge des acides aminés intercalés dans l'HDL 135
   - 3.4. Taux d'intercalation et composition du feuillet 136
4. Effet du ratio Mg^{II}/Al^{III} 138
   - 4.1. Propriétés vibrationnelles des hybrides AA@Mg_3Al 139
   - 4.2. Propriétés structurales des hybrides AA@Mg_3Al 141
   - 4.3. Taux d'intercalation des hybrides AA@Mg_3Al 142
5. Intercalation des oligopeptides 144
   - 5.1. Structure des hybrides 144
   - 5.2. Taux d'intercalation des oligopeptides 148
6. Effet de l'hydratation 150
   - 6.1. AA@Mg_2Al 150
   - 6.2. AA@Mg_3Al 160
7. Conclusion 164
8. Références bibliographiques 165

Chapitre IV : Réactivité des hybrides organo-minéraux 169

1. Introduction 171
2. Matériel et méthode 172
   2.1. Conditions expérimentales 172
3. Décomposition thermique des AA@HDL 174
   3.1. Stabilité thermique des hybrides 174
   3.2. Effet de la température 175
   3.3. Produit de décomposition thermique 178
   3.4. Effet du milieu réactionnel 183
   3.5. Effet de confinement 184
   3.6. Effet de déshydratation 185
   3.7. Effet du ratio 187
   3.8. Analyse thermique (DSC) 188
4. Adsorption de CO_2 189
   4.1. Isothermes de sorption 189
   4.2. Carbonatation des matériaux 191
5. Conclusion 193
6. Référence bibliographiques 194

Conclusion Générale et Perspectives 197

Annexes ..... **i**

Annexe I ..... **iii**

Produits utilisés et techniques de caractérisation iii

Annexe II ..... **vii**

Synthèse des phases HDLs carbonatées et perchloratées vii

Annexe III ..... **xi**

Structure et propriétés physicochimiques des molécules organiques xi

Annexe IV ..... **xv**

Simulation quantique xv

Annexe V ..... **xxv**

Résultats RMN xxv

Annexe VI ..... **xxvii**

Spectroscopie en solution aqueuse xxvii

Annexe VII ..... **xxxi**

Dc@MgAl xxxi

Introduction générale

Les matériaux lamellaires hybrides, organiques-inorganiques, constituent une classe de matériaux dont découlent des propriétés physicochimiques originales grâce à la modulation de leur composition et de leur structure associées à une interface très étendue (optique, magnétisme, catalyse, séparation, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc…,). Ces matériaux peuvent également apporter des solutions pertinentes à certains problèmes sociétaux associés aux domaines de l'énergie, de l'environnement, du biomédical et de la santé. Ainsi ils ont connu, depuis maintenant plus de vingt ans un fort d'intérêt. Les différents matériaux hybrides sont classés en deux grandes familles selon la nature de l'interface qui associe les deux composants organiques et inorganiques. La classe I correspond aux matériaux hybrides dans lesquels les deux composants interagissent par des liaisons faibles (liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals, interactions électrostatiques, …), alors que les matériaux hybrides dans lesquels les composants sont associés par des liaisons fortes (covalentes et iono-covalents) appartiennent à la classe II.

Parmi la diversité des matrices inorganiques, notre étude se focalise sur les hybrides à base d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), classe I, intercalés par des anions organiques types dicarboxylates, acides aminés (AA) et oligopeptides. Les HDLs sont des minéraux dont le plus connu, l'hydrotalcite, a été découvert au XIXe siècle. Ce n'est que depuis 1960 que la structure des HDLs est connue, grâce aux travaux pionniers de Almann et Taylor[1]–[3]. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électroneutralité du matériau est assurée par l'insertion d'anions dans l'espace interlamellaire, solvatés par des molécules d'eau. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'intercalation des anions organiques et bio-organiques ouvrant sur de vastes domaines d'application tels que l'adsorption[4], [5], la photochimie[6] et le médical[7], [8]. Malgré une littérature abondante sur les phases HDLs hybrides, la méthode de synthèse et les propriétés de ces hybrides nécessitent d'être approfondies. À partir des méthodes de synthèse usuelles telles que la coprécipitation[9], la reconstruction[10], l'échange anionique[11] ou la redissolution[12], de faibles taux d'intercalation avec des pollutions en anions inorganiques sont souvent reportés, limitant l'étude et le contrôle des nouvelles propriétés de ces hybrides.

La diffraction des rayons X (DRX) est habituellement utilisée pour la caractérisation des phases HDLs hybrides ; évaluation de la cristallinité, détermination des paramètres de maille et de la séquence d'empilement. Afin d'étudier plus finement l'intercalation des anions organiques et les interactions anion-feuillet, l'utilisation de techniques d'analyses plus locales est indispensable. Dans

ce cadre, les spectroscopies vibrationnelles (spectroscopie infrarouge (IR) et Raman) procurent de multiples informations complémentaires.

L'objectif du travail reporté dans ce mémoire porte sur le développement d'une méthode de préparation des hybrides assurant un taux d'intercalation élevé voire total puis sur l'analyse des propriétés physicochimiques, structurales et vibrationnelles des matériaux synthétisés. Nous nous sommes également intéressés aux effets sur ces propriétés, de la charge du feuillet, de la nature de l'anion (géométrie, groupements fonctionnels, longueur de la chaîne carbonée,…) et de l'hydratation de l'espace interfoliaire.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Dans un premier chapitre, une revue bibliographique sur la structure, la synthèse, la chimie d'intercalation ainsi que sur les propriétés générales des HDLs est effectuée. Compte tenu de la littérature considérable sur ces sujets, seuls les points essentiels, nécessaires à la compréhension de nos travaux y sont détaillés. Par ailleurs, les contributions des méthodes de caractérisation usuelles (à savoir la diffraction des rayons X, les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman et la microscopie électroniques) à la compréhension structurale de ces matériaux sont revues. Enfin, l'apport à la description des phases HDLs des méthodes de calcul quantique utilisées dans le cadre DFT est mis en avant.

Le deuxième chapitre est consacré à la préparation de matériaux hybrides avec des anions dicarboxylates de différentes longueurs de chaîne, par échange anionique et à l'optimisation des conditions d'échange, pour obtenir une haute pureté et un taux d'intercalation très élevé. Dans la première partie, la synthèse, la caractérisation et la modélisation des précurseurs sont effectués. Dans la deuxième partie, la synthèse, l'optimisation des conditions d'échange et la caractérisation des matériaux hybrides y sont détaillées. Ensuite, l'effet du ratio métallique du feuillet M^{II}/M^{III} sur l'intercalation des anions organiques et l'effet d'hydratation de l'espace interfoliaire sur les propriétés structurales et vibrationnelles sont examinés en appuyant l'interprétation des résultats expérimentaux sur des simulations DFT.

Le troisième chapitre se focalise sur l'intercalation de biomolécules (acides aminés et oligopeptides) dans les HDLs pour des ratios métalliques Mg/Al différents (R = 2 et 3) et sur l'optimisation des conditions d'échange, ainsi que sur la caractérisation de ces phases hybrides.

L'effet de l'hydratation et de la nature de l'anion sur les propriétés structurales et vibrationnelles est également étudié en couplant approches expérimentales et théorique.

Enfin, le dernier chapitre est une ouverture vers la réactivité des phases HDLs hybrides. Deux exemples y sont abordés : la thermolyse d'un acide aminé en milieu confiné et l'interaction des matériaux avec le CO_2 atmosphérique.

Références bibliographiques

[1] R. M. Taylor, "The Rapid Formation of Crystalline Double Hydroxy Salts and Other Compounds by Controlled Hydrolysis," *Clay Miner.*, vol. 19, no. 4, pp. 591–603, 1984.

[2] H. F. W. Taylor, "Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals," *Mineral. Mag.*, vol. 39, no. 304, pp. 377–389, 1973.

[3] H. F. W. Taylor, "Segregation and Cation-Ordering in Sjögrenite and Pyroaurite," *Mineral. Mag.*, vol. 37, no. 287, pp. 338–342, 1969.

[4] M. A. González, I. Pavlovic, R. Rojas-Delgado, and C. Barriga, "Removal of Cu2+, Pb2+ and Cd2+ by layered double hydroxide–humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 605–611, Oct. 2014.

[5] R. Rojas, M. R. Perez, E. M. Erro, P. I. Ortiz, M. A. Ulibarri, and C. E. Giacomelli, "EDTA modified LDHs as Cu2+ scavengers: removal kinetics and sorbent stability," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, no. 2, pp. 425–431, Mar. 2009.

[6] K. Takagi, T. Shichi, H. Usami, and Y. Sawaki, "Controlled photocycloaddition of unsaturated carboxylates intercalated in hydrotalcite clay interlayers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 10, pp. 4339–4344, May 1993.

[7] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, and J.-S. Park, "Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, no. 22, pp. 4041–4045, Nov. 2000.

[8] P. Nalawade, B. Aware, V. J. Kadam, and R. S. Hirlekar, "Layered double hydroxides: A review," *ResearchGate*, vol. 68, no. 4, pp. 267–272, May 2009.

[9] M. Wei, Q. Yuan, D. G. Evans, Z. Wang, and X. Duan, "Layered solids as a 'molecular container' for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 11, pp. 1197–1203, Mar. 2005.

[10] H. Nakayama, N. Wada, and M. Tsuhako, "Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method," *Int. J. Pharm.*, vol. 269, no. 2, pp. 469–478, Jan. 2004.

[11] Y. Wang, P. Wu, Y. Hou, N. Zhu, and Z. Dang, "Intercalation of l-Alanyl-Glutamine Dipeptide into Layered Double Hydroxides: Configuration Stabilization in Confined Interlayer Region," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 34, pp. 11128–11136, Aug. 2012.

[12] F. P. Jiao, X. Q. Chen, Z. D. Fu, Y. H. Hu, and Y. H. Wang, "Synthesis and structural characterization of L-(-)-malic acid pillared layered double hydroxides," *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 127–130, Jun. 2009.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Sommaire

1. Introduction 9

2. Les hydroxydes doubles lamellaires 11

2.1. Historique de la découverte des HDLs 11
2.2. Aspects structuraux des hydroxydes doubles lamellaires 12

3. Méthodes de synthèse des HDLs 16

4. La chimie d'intercalation 17

4.1. Intercalation d'anions dans les HDLs 17
4.2. Facteurs affectant l'intercalation dans l'argile anionique 18
4.2.1. Affinité de l'anion à intercaler et type d'anion primaire 18
4.2.2. Concentration d'anion 20
4.2.3. Milieu d'échange 20
4.2.4. pH du milieu réactionnel 21
4.2.5. Composition chimique du feuillet 21
4.2.6. Température 22
4.2.7. Temps de réaction 22

5. Propriétés et domaines d'applications des HDLs 22

5.1. Propriétés d'adsorption et d'échange anionique 23
5.2. Délamination / exfoliation 23
5.3. Propriétés des HDLs calcinés 24
5.4. Biocompatibilité des HDLs 25

6. Méthodes de caractérisation des HDLs 27

6.1. Diffraction des rayons X 27
6.2. Spectroscopie Vibrationnelle 30

7. Simulation DFT 36

7.1. Bibliographie 36
7.2. Précédents travaux de l'équipe 37

8. Références bibliographiques 40

1. Introduction

Les classes de matériaux dans lesquels les liaisons entre les atomes du même plan sont beaucoup plus fortes que les liaisons entre les feuillets adjacents, sont connus comme des matériaux lamellaires. Dans la plupart des matériaux lamellaires des liaisons covalentes sont établies entre les atomes d'un même plan et des interactions faibles (Van der Waals et liaison d'hydrogène) entre les couches adjacentes, ainsi qu'éventuellement des interactions coulombiennes si les feuillets sont chargés. L'intérêt des matériaux lamellaires réside dans l'anisotropie de ces interactions qui se traduit par différentes propriétés comme l'échange anionique, l'intercalation ou encore la capacité à gonfler dans des solvants appropriés pour former des solutions colloïdales non-lamellaires. La structure d'un matériau lamellaire est représentée dans la **figure I-1**.

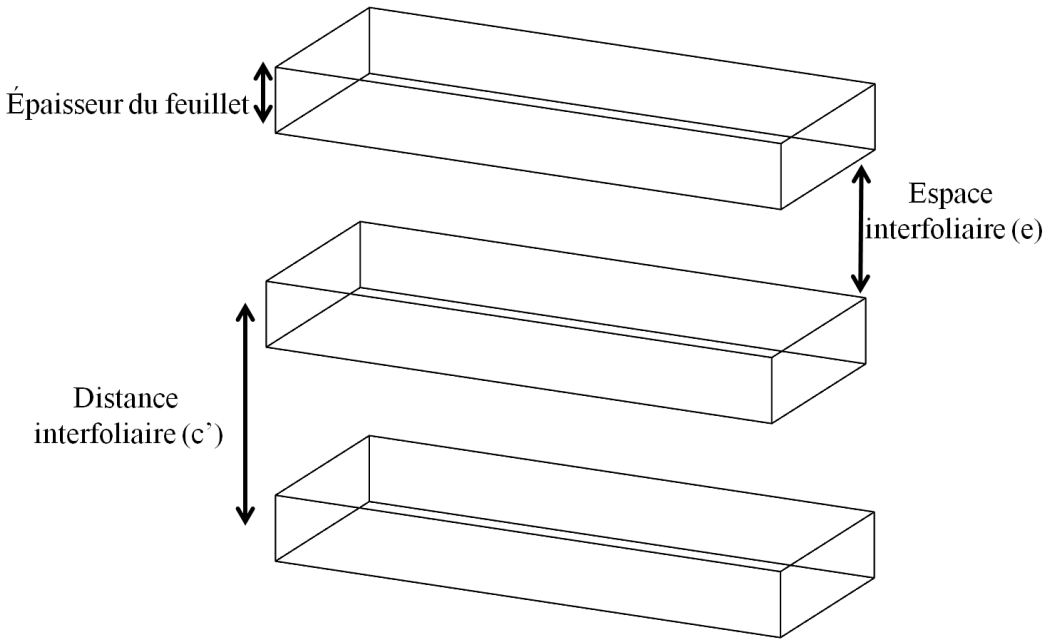


Figure I-1 : Structure d'un matériau lamellaire.

La distance entre les barycentres des feuillets est appelée distance interfoliaire, et notée « c'». L'espace libre entre les feuillets, appelé espace interfoliaire libre et noté « e », représente la distance interfoliaire soustraite de l'épaisseur du feuillet. Deux grandes classes de matériaux lamellaires (**Figure I-2**) sont définies en se basant sur la charge du feuillet (neutre ou chargé) comme critère de classification. La cohésion des composés à feuillets chargés (positivement ou négativement) est assurée par des interactions électrostatiques entre le feuillet et les ions interfoliaires. Dans le cas d'un feuillet neutre, l'espace interfoliaire est dénommé espace de Van der Waals, et peut également

présenter des propriétés d'insertion, à condition que le feuillet possède une certaine conductivité électrique.

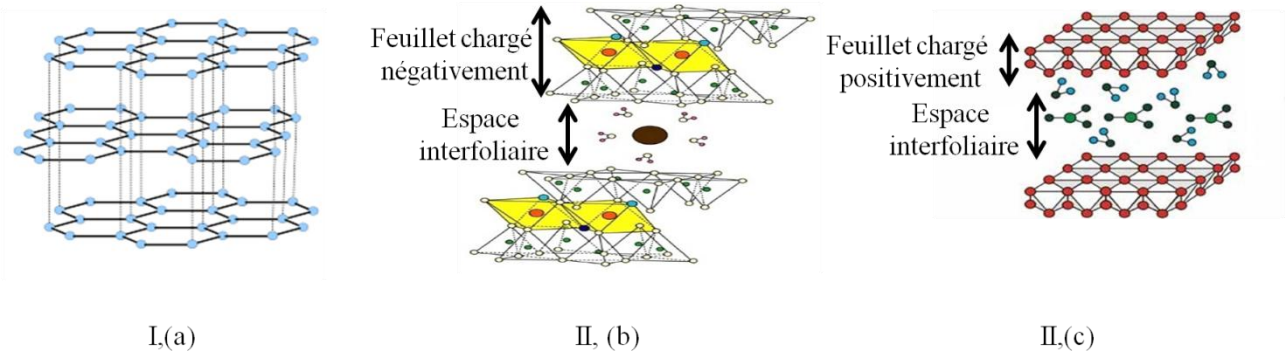


Figure I-2 : les deux grandes classes des matériaux lamellaires, (I, a) feuillet neutre et (II) feuillet chargé négativement (b) et positivement (c) [1], [2]

Le graphite est un exemple de matériau lamellaire neutre formé par une matrice bidimensionnelle d'empilement hexagonale d'atomes de carbone ; l'empilement des feuillets selon l'axe z forme la structure tridimensionnelle.

Les argiles sont probablement la famille de matériaux lamellaires la plus étudiée et la plus utilisée compte tenue de l'abondance de ces minéraux. Des exemples représentatifs des argiles sont la smectite et la montmorillonite, qui sont assez abondants dans la nature. Les feuillets sont chargés négativement et l'électroneutralité est assurée par l'insertion de cations dans l'espace interfoliaire hydraté.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont parfois appelés « argiles anioniques » par analogie aux argiles. Peu abondants dans la nature, ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Leur structure dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ par la substitution des cations divalents par des cations trivalents générant une charge positive dans le feuillet. La compensation de charge est assurée par l'insertion d'anions dans l'espace interfoliaire hydraté. La grande flexibilité au niveau de la composition du feuillet (nature et ratio du couple cationique) et la nature de l'anion compensateur, donne un accès à une grande classe de matériaux isostructuraux. Le matériau de base de cette famille est l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.).

2. Les hydroxydes doubles lamellaires

2.1. Historique de la découverte des HDLs

L'histoire des HDLs a débuté avec la découverte du minéral hydrotalcite en Suède vers 1842. Il est connu sous le nom d'hydrotalcite du fait de sa ressemblance avec le talc, un minéral blanc assez facilement broyé[3] (**Figure I-3**).

Figure I-3 : Hydrotalcite naturel[4]**.**

Si l'hydrotalcite est connu comme un hydroxyde mixte, la stœchiométrie de ce minéral, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3.4H_2O$, n'est donnée par le professeur de minéralogie E.Manasse à l'université de Florence (Italie) qu'en 1915. Ce dernier est aussi le premier à reconnaitre que les anions carbonates sont essentiels pour ce type de structure[5]. Un aperçu de la distribution mondiale des minéraux d'hydrotalcites est représenté dans la **figure I-4**.

Figure I-4 : Distribution mondiale des minéraux d'hydrotalcite[6]**.**

Depuis plusieurs décennies, de nombreux travaux ont été publiés sur la synthèse de ce minéral. En 1940, les premières synthèses d'hydrotalcite sont développées par les travaux de Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III)[7], [8]. Ainsi, la structure a été décrite à cette époque comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Il fallut attendre les travaux de diffraction des rayons-X sur des monocristaux d'Allmann et Taylor dans les années 1960 pour avoir une description structurale correcte[9], [10].

2.2. Aspects structuraux des hydroxydes doubles lamellaires

Pour comprendre la structure des hydroxydes doubles lamellaires, il faut s'intéresser à la structure de la brucite $Mg(OH)_2$, dont celle des HDLs dérive. La brucite possède une structure hexagonale type CdI_2 (**Figure I-5a**). Le feuillet brucitique est constitué des ions de magnésium entourés de 6 OH^- formant des octaèdres. Ces unités octaédriques forment un feuillet infini dans le plan (x,y) en partageant leurs arêtes. Les ions hydroxydes sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. L'empilement de ces couches dans la direction z forme une structure tridimensionnelle (**Figure I-5b**). A noter que la structure des octaèdres est distordue dans l'arrangement réel. En effet, les hydroxyles sont aplatis le long de la direction d'empilement (z) de telle sorte que la symétrie

locale autour des cations s'apparente à D_{3d} plutôt que O_h. Cette légère distorsion n'affecte pas la symétrie hexagonale ($a_0 = b_0 = 0{,}3142$ nm, $c_0 = 0{,}4766$ nm, $\gamma = 120°$), ni le groupe d'espace $P\bar{3}m1$.

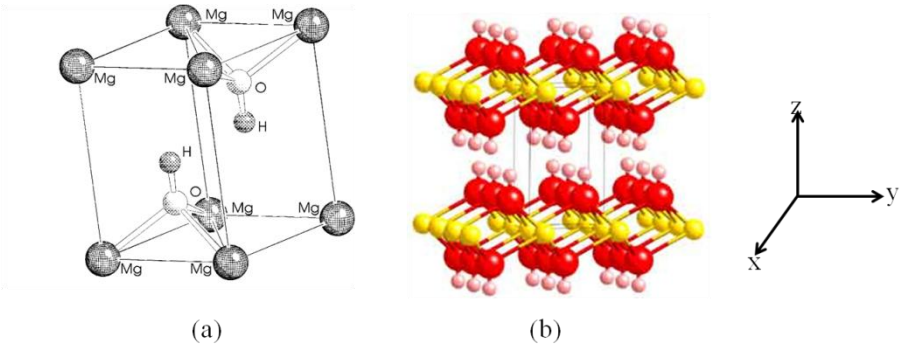


Figure I-5 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$.

La substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents génère une charge positive dans le feuillet qui est contrebalancée par l'intercalation d'anions dans l'espace interfoliaire. Des molécules d'eau occupent également le milieu interfoliaire ; elles forment des liaisons hydrogène entre elles et avec les hydroxydes des feuillets et les anions intercalés. Les liaisons électrostatiques et les liaisons hydrogène entre le feuillet et les espèces du milieu interfoliaire assurent la cohésion des feuillets adjacents, et donc la structure tridimensionnelle (**Figure I-6**). Les hydroxydes doubles lamellaires sont décrits par la formule générale suivante : $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n}.mH_2O$, M^{II} est le cation divalent (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}…), M^{III} est le cation trivalent (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+},Cr^{3+}…), A^{n-} est l'anion interfoliaire de valence n, x est la charge du feuillet, définie comme la fraction molaire de cations trivalents $[M^{III}]/([M^{III}]+[M^{II}])$. La valeur varie généralement entre 0,2 et 0,33.

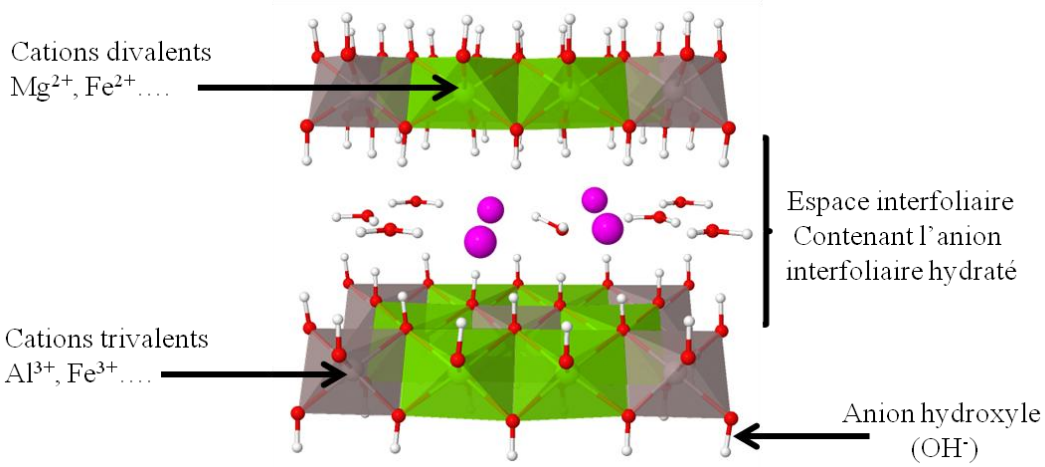


Figure I-6 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire.

Les HDLs présentent différents polytypes, en conséquence des différents types d'empilement des feuillets[11]. Les trois séquences d'empilement les plus répandues sont les suivantes : rhomboédrique 3R (AC-CB-BA-AC), hexagonale 2H (AC-CA-AC), hexagonale 1H (AC-AC), ou A, B, et C représente le plan des groupements hydroxyles (**Figure I-7**).

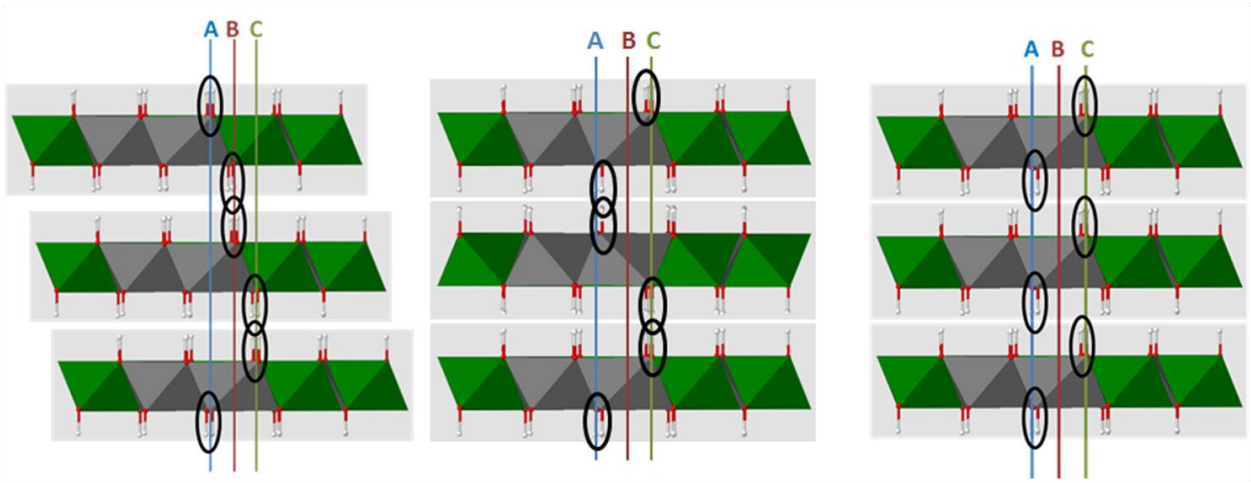


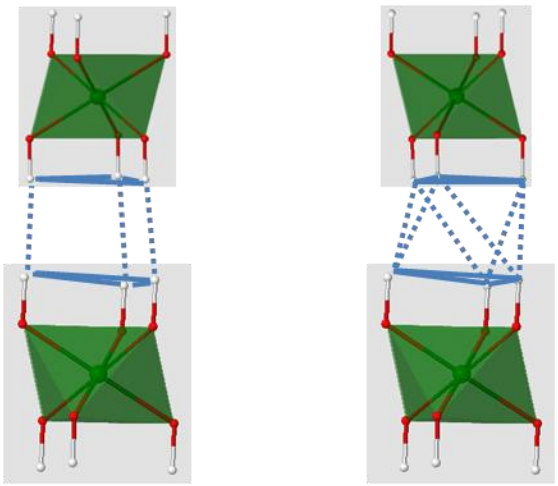
Figure I-7 : séquence d'empilement des HDLs : (a) symétrie rhomboédrique, et (b) et (c) une symétrie hexagonale.

L'hydrotalcite cristallise dans un système hexagonal avec un empilement rhomboédrique 3R, les paramètres de maille sont a et c=3c' (« c' »est la distance interfoliaire) et le groupe d'espace P-3m1 de la brucite devient $R\bar{3}m1$. Par contre, le minéral manasseite possède la même composition chimique que l'hydrotalcite mais cristallise avec une séquence d'empilement hexagonale 2H, dans ce cas les paramètres de maille sont a et c=2c' et le groupe d'espace devient P-6_3/mmc. Drits *et al.* ont également reporté un troisième polytype naturel dans des phases MgAl contenant des anions sulfates et des cations de sodium, cristallisant dans une maille hexagonale de type 1H (AB-AB), comme celui de la brucite[12]. Les différents polytypes peuvent être distingués par diffraction des rayons X. Le polytype 3R est celui obtenu généralement par synthèse des HDLs et les polytypes 3H, $3R_2$ et 1H sont obtenus souvent à haute température [12]. Certains minéraux représentatifs d'HDL avec leurs compositions et leurs polytypes sont reportés dans le **tableau I-1**.

Tableau I-1 : Différents types de minéraux d'hydroxydes doubles lamellaires.

Nom	Formule chimique	Polytype
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3R
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	2H
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2.4H_2O$	3R
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3R
Sjogrenite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	2H
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3.2H_2O$	3R
Iowaite	$Mg_4Fe(OH)_{10}Cl.3H_2O$	3R
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	2H
Takovite	$Ni_6Cr_2(OH)_{16}CO_3,OH.4H_2O$	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3R
Honessite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4.4H_2O$	-
Desautelsite	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$	3R
Woodwardite	$Cu_4Al_2(OH)_{12}SO_4.4H_2O$	-

Deux types de symétries interfoliaires sont définies : une symétrie prismatique dans le cas où les groupements hydroxyles de deux feuillets successifs sont sur le même site, comme rencontré pour le polytype $2H_1$ (AC-CA-AC) et $3R_1$ (AC-CB-BA-AC) et une symétrie octaédrique lorsque deux sites sont impliqués, comme rencontré pour le polytype $1H_2$ (AC-AC) et le polytype $3R_2$ (AC-BA-CB-AC). Les indices 1 et 2 sont utilisés pour différencier entre les deux types sites (**Figure I-8**). En effet, la nature de l'anion interfoliaire influence la symétrie de l'espace interfoliaire et par conséquent, les polytypes possibles. Ainsi, l'anion carbonate favorise une symétrie interfoliaire prismatique (polytypes $3R_1$ et $2H_1$ selon la classification de Brookin *et al.*) alors que le sulfate peut exister dans une symétrie prismatique et octaédrique, impliquant également des polytypes $3R_1$ et $3R_2$ [11], [13]. Il est possible de moduler le polytype d'un cristal ($3R_1$ → $3R_2$) par des traitements appropriés[14], [15].



(a) (b)

Figure I-8 : différentes symétries interfoliaires en fonction de la séquence d'empilement :

(a) symétrie prismatique, (b) symétrie octaédrique.

3. Méthodes de synthèse des HDLs

Plusieurs méthodes de synthèse des HDLs ont été développées. La coprécipitation directe[16], la méthode à l'urée[17], la méthode sol-gel[18], [19], la méthode d'irradiation par micro-ondes[20], [21], l'échange anionique[22], [23] et la méthode de reconstruction[24]–[26]. Chaque méthode a ses propres avantages et inconvénients en les comparant l'une par rapport aux autres. La méthode de coprécipitation à pH constant est la méthode la plus simple à mettre en œuvre avec une bonne cristallinité du matériau et une maîtrise du ratio pour différents couples M^{II}/M^{III} [27]. Elle ne demande pas l'utilisation de produits volatils, dangereux et coûteux. C'est pourquoi elle est la plus utilisée pour la synthèse des HDLs, en conséquence, elle est la seule méthode qui sera décrite ici. De manière générale, cette méthode consiste en un ajout lent d'une solution cationique, comprenant les sels de métaux divalents et trivalents avec les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse contenant l'anion désiré. Le pH de la solution est fixé à la valeur souhaitée, plus haut que le pH nécessaire à la formation des HDLs et plus faible que celui nécessaire à la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes métalliques, par l'ajout d'une deuxième solution basique dans le réacteur à l'aide d'un titrateur automatique. A la sortie de la synthèse, le précipité peut subir un traitement hydrothermal afin d'améliorer la cristallinité du matériau.

4. La chimie d'intercalation

Historiquement, la chimie d'intercalation a commencé avec Schauffant en 1841, qui a décrit l'intercalation des acides sulfuriques dans le graphite[28]. Durant ces quatre dernières décennies la chimie d'intercalation a connu un développement assez large avec la découverte de plus en plus de matrices hôtes. Ainsi, la flexibilité au niveau de la nature des espèces chimiques intercalées (atomes, molécules ou ions) confère aux matériaux de nouvelles propriétés physicochimiques, qui leurs permettent de trouver des domaines d'applications assez étendues[29], [30].

L'intercalation est définie comme une insertion réversible de groupements chimiques dans l'espace interfoliaire des matériaux lamellaires[31]. Le pouvoir d'intercalation de ces derniers dépend de la force d'interaction entre les espèces intercalées et les sites d'intercalation. Ces sites peuvent être des sites cristallographiques ou bien des groupements chargés positivement ou négativement ou bien des groupements ayant des propriétés basique ou acide ou polaire.

4.1. Intercalation d'anions dans les HDLs

La chimie d'intercalation des HDLs est vaste et il n'y a pas de limite sur la nature des espèces anioniques que l'on peut intercaler. Cependant, d'un point de vue plus expérimental, il est décisif que les anions soient stables dans les conditions opératoires. La nature de l'espèce anionique peut varier : des anions inorganiques simples (CO_3^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, F^-, Cl^-, Br^-…..) des complexes de coordination, des anions organiques (carboxylate, dicarboxylate, EDTA, humate, phosphonates et sulfonates) et des biomolécules (acides aminés, ADN, vitamines, enzymes)[32]–[39]. Il existe différentes méthodes d'intercalation des anions, le choix de la méthode dépend essentiellement de la nature des anions à intercaler. S.Carlino *et al.* ont présenté cinq différentes techniques pour l'intercalation des acides carboxyliques aliphatiques, aromatiques et dicarboxyliques dans les HDLs ou dans leurs oxydes calcinés[34]

1- Echange anionique directe : l'HDL est mélangé avec une solution aqueuse concentrée de l'acide carboxylique désiré ou avec son sel.

2- Coprécipitation directe : la solution des deux métaux est ajoutée à une solution basique contenant l'anion désiré à intercaler.

3- Calcination-reconstruction : cette méthode consiste à reconstruire la structure HDL d'un matériau calciné avec l'anion désiré grâce à l'effet mémoire caractéristique de l'HDL, en

mélangeant le produit de calcination de l'HDL avec une solution aqueuse contenant l'anion désiré.

4- Méthode thermique : cette méthode consiste à mélanger intimement l'HDL ou l'oxyde métallique mixte avec une solution contenant l'anion à intercaler et chauffer avec une rampe de 10 °C min^{-1} jusqu'à une température supérieure de 10°C de la température de fusion de l'acide mono ou dicarboxylique. Le mélange est maintenu à cette température pendant 8h pour atteindre l'équilibre, ensuite il est refroidi à la température ambiante avec une rampe de 10 °C min^{-1}.

5- Méthode du Glycérol : le glycérol dans cette méthode joue le rôle de médiateur d'échange. Il existe deux façons différentes pour appliquer cette méthode : la première consiste à mélanger l'HDL ou son oxyde métallique mixte avec l'acide carboxylique ou son sel dans une solution de glycérol, ou bien l'HDL est chauffé au préalable en présence de vapeur de glycérol pour pré-intercaler le glycérol et gonfler l'espace interfoliaire, ensuite l'HDL est mélangé avec une solution d'acide carboxylique pour échanger le glycérol avec l'anion désiré.

4.2. Facteurs affectant l'intercalation dans l'argile anionique

4.2.1. Affinité de l'anion à intercaler et type d'anion primaire

Généralement, l'affinité d'intercalation d'anions dans l'espace interfoliaire augmente avec l'augmentation de la densité de charge des anions (augmenter la charge et diminuer le rayon anionique). Par exemple, la constante d'équilibre d'échange anionique des anions inorganiques monovalents augmente dans cet ordre, $OH^->F^->Cl^->Br^->NO_3^->I^-$ et pareillement pour les anions divalentes, $CO_3^{2-}>C_{10}H_4N_2O_8S^{2-}(NYS^{2-})>SO_4^{2-}$ [40]. Pour atteindre un échange facile et total, il est primordial que l'anion primaire possède une faible affinité au milieu interfoliaire pour qu'il soit facilement échangeable. Le carbonate est connu pour sa grande affinité au milieu interfoliaire due à sa densité de charge élevée, son faible volume et sa géométrie parfaitement adaptée au site prismatique qui favorise les liaisons d'hydrogènes entre le feuillet et le carbonate. Il sera donc difficilement échangeable, par d'autres anions. Nakayama *et al.,* ont étudié l'intercalation des acides aminés dans HDL-Cl par échange anionique et ils ont montré qu'il est impossible d'échanger le chlorure par les acides aminés [41]par contre Wei *et al.,* ont montré la possibilité d'intercaler la cystéine dans une matrice d'HDL nitratée par échange anionique [42]. En conséquence, dans le but

d'obtenir un échange total, le précurseur de départ doit être judicieusement choisi. Afin de remplacer les anions carbonates par des anions de plus faible affinité, nombreuses méthodes de décarbonatation des phases HDL sont proposées. Toutes ces méthodes se fondent sur l'équilibre suivant :

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$$

L'équilibre doit être déplacé vers la droite. Par conséquent, l'utilisation de solution acide, et sous bullage de gaz inerte (généralement argon ou azote) est indispensable. Iyi *et al.* ont proposé trois méthodes de décarbonatation :

- **Méthode 1 : Mélange Acide/Sel** : Cette méthode repose sur l'utilisation d'un acide fort en présence d'une forte concentration de sels contenant l'anion désiré à intercaler. Par exemple, dans le cas d'un échange $CO_3^{2-} \rightarrow Cl^-$, une solution acide contenant HCl (10^{-3} M) / NaCl (2 M) est utilisée. Il est indispensable de parfaitement contrôler la quantité de HCl ajoutée en solution afin d'éviter la dissolution de la phase HDL[43].

- **Méthode 2 : Mélange Tampon/Sel** : L'acide fort de la méthode précédente est remplacé par une solution tampon, généralement un mélange acide acétique/acétate. L'avantage de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de contrôler le pH de la solution[44].

- **Méthode 3 : Acide/Alcool** : Bien que l'échange soit extrêmement rapide dans ces deux méthodes précédents, l'utilisation d'une grande quantité de sel nécessite de nombreux lavages post-échanges. Cette troisième méthode s'opère en très faible excès de l'anion que l'on souhaite intercaler. L'échange est effectué en milieu alcoolique, et nécessite l'utilisation d'un acide fort. L'acide assure à la fois de déplacer l'équilibre vers la formation de CO_2, mais apporte également suffisamment de contre-ions pour effectuer l'échange. L'utilisation d'un solvant moins dissociant que l'eau est indispensable pour éviter la dissolution du matériau[22].

Les méthodes 1 et 2 sont efficaces lorsque les anions ont une relative bonne affinité pour la phase HDL, tels que Cl^-, SO_4^{2-}. Cependant, les anions de plus faibles affinités tels que ClO_4^- ou NO_3^- requièrent généralement d'effectuer un double échange : un premier échange pour convertir les

HDL-CO_3 en HDL-Cl et un second échange permettant de convertir les HDL-Cl en HDL-NO_3/ClO_4. Ces méthodes sont ainsi lourdes à mettre en place (impliquant des rendements faibles du fait du double échange). La méthode 3 est remarquable puisque, même les anions de très faibles affinités remplacent aisément les carbonates interfoliaires. Nous avons adopté cette méthode, décrite en détail dans l'**Annexe II**.

4.2.2. Concentration d'anion

La réaction d'échange s'améliore avec l'augmentation de la concentration initiale de l'anion. Aisawa *et al.,* ont montré que le pourcentage d'intercalation de la phénylalanine augmente avec la concentration initiale de l'anion[45]. Suzuki *et al.,* ont étudié l'influence de la concentration sur le pourcentage d'intercalation de $Co(CN)_6^{3-}$ dans MgAl-Cl. Pour un mélange équimolaire de $Co(CN)_6^{3-}$ et Cl^-, un échange de 74% est obtenu. En augmentant la concentration de $Co(CN)_6^{3-}$ à 6 fois la concentration de Cl^-, le pourcentage d'intercalation atteint 83%[46]. Hussein *et al.,* ont montré qu'il est impossible d'intercaler l'acide fuchsine, un colorant organique dans un HDL de type MgAl, si la concentration du colorant est inférieur à une concentration limite[47].

4.2.3. Milieu d'échange

Le gonflement de l'espace interfoliaire joue un rôle important dans la chimie d'intercalation, d'où l'importance de choisir un solvant adéquat pour aider au gonflement de l'espace interfoliaire et par la suite faciliter l'intercalation de l'anion désiré. A titre d'exemple, l'utilisation du glycérol comme milieu réactionnel va servir de médiateur d'échange en favorisant le gonflement de l'espace interfoliaire pour facilité l'échange anionique[23]. Ainsi, la sélectivité d'intercalation du 4-nitrophenolate (4-NP) et du 2,4-dinitrophenolate (2,4-DNP) dans $[LiAl_2(OH)_6]Cl.H_2O$ a été étudiée dans des solutions mixtes (50:50, V/V) d'eau et de solutions polaires miscibles telles que le THF, l'acétone, l'éthanol, l'acétonitrile et le DMSO. Il a été constaté que la sélectivité d'échange dépend de la constante diélectrique du milieu. Ainsi, la solvatation de 4-NP, qui possède un moment dipolaire plus grand, augmente avec la constante diélectrique du milieu, ce qui favorise l'intercalation du 2,4-DNP par rapport au 4-NP[48]. Fogg *et al.* ont étudiés la sélectivité d'intercalation du 1,5-naphtalènesulfonique (1,5-NS) et 2,6-naphtalènesulfonique (2,6-NS) dans $[LiAl_2(OH)_6]Cl.H_2O$. Une sélectivité préférentielle d'intercalation est obtenue pour le 1,5-NS dans l'eau, par contre la sélectivité est inversée pour le 2,6-NS dans le cas où la réaction est effectuée dans une solution mixte à 50% d'eau et d'acétonitrile[49].

4.2.4. pH du milieu réactionnel

Le pH joue un rôle fondamental dans la chimie d'intercalation des HDLs. Le pH devrait être choisi en tenant compte de plusieurs compromis. L'anion à intercaler doit exister sous la forme appropriée au pH choisi pour favoriser son intercalation, mais le pH ne doit pas être non plus trop élevé pour éviter la pollution en carbonate provenant de la dissolution du CO_2 de l'air dans le milieu réactionnel. Aisawa *et al.* décrivent l'intercalation de la phénylalanine (Phe) dans l'HDL par coprécipitation à pH=7 et 10. Le pH 10 est trouvé comme le pH optimal pour l'intercalation de la phénylalanine, où cet acide aminé se trouve sous sa forme déprotonée (forme anionique)[45]. Celle-ci va favoriser l'intercalation de la Phe dans l'HDL grâce aux interactions électrostatiques entre la fonction carboxylate et le feuillet d'une part, et d'autre part grâce aux interactions π entre les cycles aromatiques qui vont augmenter la stabilité de l'acide aminé dans l'espace interfoliaire. Rojas *et al.* ont étudié l'intercalation de VO_3^- à différents pH (4,5, 8,5 et 9,5) dans l'hydroxyacétate double lamellaire de Ni^{2+} et Zn^{2+}. A pH faible (4,5), α-VO_3^- a été intercalé, à pH plus basique (9,5) $V_2O_7^{4-}$ a été intercalé, par contre à pH 8,5 les deux espèces ont été intercalées conjointement[50].

4.2.5. Composition chimique du feuillet

La densité de charge du feuillet et l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire dépendent de la composition chimique du feuillet et du ratio métallique au sein de celui-ci. Rives *et al.*, ont étudié l'intercalation de l'anion nitrate dans l'espace interfoliaire pour différents ratios, et ils ont constaté que l'orientation de l'anion nitrate change avec le ratio du feuillet. Il prend l'orientation tiltée pour les faibles ratios et couchée pour les ratios élevés. Ils ont observé aussi que l'orientation de l'anion nitrate va favoriser ou inhiber l'intercalation des grands anions comme le borate et le silicate, la forme inclinée est échangée avec les grands anions, par contre la forme couchée inhibe l'intercalation des grands anions. Cette différence de réactivité peut s'expliquer par la faible distance interfoliaire associée à l'orientation couchée du nitrate qui va favoriser les interactions entre l'anion et le feuillet et les interactions de type Van der Waals entre les feuillets adjacents ce qui rend plus difficile l'échange du nitrate par un autre anion[51]. Aisawa *et al.,* ont étudié l'intercalation des acides aminés par coprécipitation pour différentes matrices d'HDL, (MgAl, MnAl, NiAl, ZnAl, ZnCr). Le rendement d'intercalation dépend du type de la structure hôte, ZnAl serait la structure la plus favorable pour l'intercalation des acides aminés[52].

4.2.6. Température

En chimie d'intercalation des HDLs, la température joue un double rôle, elle favorise dans un premier temps l'intercalation des anions dans l'espace interfoliaire et dans un deuxième temps elle évite la pollution en carbonate, vu que la constante de dissolution du dioxyde de carbone diminue avec la température[53]. Fogg *et al*., ont étudié l'effet de la température sur la sélectivité d'intercalation de 1.5-naphtalènedisulfonique (1,5-NS) et 2,6-naphtalènedisulfonique (2,6-NS) dans $LiAl_2(OH)_6Cl.H2O$ par échange anionique. 1,5-NS est intercalé préférentiellement à haute température alors que la sélectivité d'échange diminue avec la température en faveur du 2,6-NS[49]. Nakayama *et al.*, ont montré que le pourcentage d'intercalation de la Phe augmente avec la température, mais pas d'amélioration après 40°C[41]. Ainsi, Wang *et al*., ont montré que le taux d'intercalation du dipeptide, L-Alanyl-glutamine, augmente avec la température. Un taux d'intercalation de 83% est obtenue à 70 ºC au lieu de 66% à 60 ºC[54].

4.2.7. Temps de réaction

Le temps de la réaction dépend de plusieurs facteurs, de l'affinité de l'anion à intercaler dans l'espace interfoliaire, de la température de la réaction et de la concentration de l'anion. Plus l'affinité, la température et la concentration augmentent, plus le temps de la réaction nécessaire pour l'échange est faible. Yamanaka *et al.,* ont observé que l'échange du nitrate par l'acétate prend 50 min par contre l'échange inverse prend seulement 10 min dû à l'affinité plus importante du nitrate pour l'espace interfoliaire grâce à sa densité de charge plus élevée par comparaison à l'acétate[55]. Nakayama *et al.,* ont prouvé que le pourcentage d'intercalation de phénylalanine augmente avec le temps de la réaction, une durée de 10h est demandé pour atteindre un rendement maximal d'intercalation[41].

5. Propriétés et domaines d'applications des HDLs

Les propriétés des HDLs, avant ou après leur décomposition, sont versatiles et liées à leur structure lamellaire, la composition chimique des feuillets, leur potentiel d'échange anionique ou encore à leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique. Les HDLs suscitent un intérêt dans un vaste domaine d'applications aussi bien d'un point de vue académique qu'industriel. Ils font l'objet d'ailleurs de nombreux brevets.

5.1. Propriétés d'adsorption et d'échange anionique

L'intérêt certain pour les HDLs réside dans la possibilité de modifier la nature du feuillet. De nombreux métaux divalents et trivalents avec différents ratios peuvent être combinés pour former les HDLs. En règle générale, les cations avec un rayon ionique proche du magnésium ($R_{Mg\ 2+}$ = 72 pm) peuvent former des hydroxydes double lamellaire. Par conséquence, des propriétés physicochimiques particulières au matériau peuvent être conférées en changeant la nature des cations divalents ou trivalents et/ou en modulant le taux de substitution des cations trivalents. Par exemple, les propriétés d'adsorption des HDLs peuvent être modulées selon la composition chimique du feuillet. Les HDLs de type MgAl intercalés par des citrates présentent une adsorption totale des cations Cu^{2+}, par contre une adsorption incomplète est obtenue pour les HDLs de type NiAl intercalés par le citrate et pour le même ratio citrate/Cu^{2+} = 2, la même concentration en Cu^{2+} (10^{-3} M) et au même pH[56], [57]. Ainsi, la capacité d'intercalation des acides aminés présente une tendance variable selon la composition chimique du feuillet. Aisawa *et al.* ont montré que ZnAl HDL est le système le plus approprié pour l'intercalation des acides aminés par coprécipitation[52].

La capacité d'échange anionique (AEC) des HDLs est modulée selon le taux de substitution des cations divalents par des cations trivalents ($R=M^{II}/M^{III}$), par conséquent, la capacité d'échange maximale est retenue pour le ratio 2. Cette dernière n'est pas seulement affectée par le ratio mais aussi par la nature de l'anion interfoliaire initialement présente et la nature anionique du feuillet. La réaction d'échange anionique peut décrite de la façon suivante:

$$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}(OH)_2]An^{q-}_{x/q}.mH_2O + xNaY^{p-}_{1/p} \leftrightarrow [M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}(OH)_2]Y^{p-}_{x/p}.mH_2O + xNaAn^{q-}_{1/q}$$

Grace à cette propriété les HDLs ont trouvé un domaine d'application dans le piégeage des polluants organiques et inorganiques par échange anionique. Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$, etc…) ou encore d'anion monovalent (F^-, Cl^-, Br^-, I^-)[58]–[60].

5.2. Délamination / exfoliation

La construction des matériaux nanocomposites suscite un intérêt particulier dû à leurs propriétés physicochimiques intéressantes. La délamination est un processus unique des composés lamellaires et l'une des méthodes utilisées pour la construction de nanocomposites. Elle consiste à gonfler l'espace interfoliaire à l'infini jusque la formation de feuillets isolés, conduisant à la formation

d'une solution colloïdale stable. La délamination des HDLs a été récemment mise en évidence en utilisant des HDLs modifiés par des tensioactifs (dodécylsulfate) dans du butanol ou des acides aminés dans du solvant approprié. Différents solvants comme le formamide induisent également la délamination. La reconstruction de la structure HDL à partir de solutions de feuillets d'HDL délaminés est aussi possible dans l'eau tout en gardant les propriétés des feuillets intactes[61]–[66]. Les matériaux composites à base de matériaux lamellaires sont synthétisés par deux voies : mécanique et chimique. La voie mécanique consiste à disperser mécaniquement les matériaux lamellaires en faible proportion (1-10%) dans la matrice polymère, la charge est dispersée de façon non uniforme qui amène à des propriétés anisotrope. La voie chimique consiste à disperser l'argile dans la matrice polymère par délamination. Durant ce processus, l'HDL est intercalé par des anions organiques pour le rendre organophile, ensuite le matériau est dispersé dans un solvant adéquat contenant le polymère à modifier, enfin le solvant est retiré pour obtenir le matériau désiré dans lequel des feuillets singuliers sont dispersés uniformément dans la matrice polymère. Le matériau obtenu favorise la propriété retardatrice du polymère sans changer leurs propriétés mécaniques. Une revue sur les matériaux nanocomposites argiles-polymères et leur applications est publiée par Paul *et al.*[67]. Par exemple, la stabilité thermique et l'ininflammabilité des polymères ont été amélioré par l'introduction de charges dans la matrice polymère comme l'HDL. La capacité des polymères à supporter des températures élevées est un facteur important pour les mesures de sécurité. Pendant la combustion ou l'exposition à une flamme, les HDLs présents dans la matrice polymère vont se décomposer en libérant de l'eau qui va jouer un rôle dans le ralentissement de la flamme. Ainsi, le polymère ne brule que partiellement et l'oxyde métallique, produit final de la dégradation de l'HDL, va jouer le rôle d'un isolant thermique[68].

5.3. Propriétés des HDLs calcinés

La calcination des phases HDLs à plus ou moins haute température confère des propriétés particulièrement intéressantes au matériau pour des applications en catalyse hétérogène, la purification de l'eau, le piégeage de chlorure ou encore la dégradation des polluants organiques et inorganiques[69].

Les propriétés sont les suivantes:

- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogène (solution solide d'oxyde de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée (100-300 m^2/g). Ils sont également stables au traitement thermique.

- Sites basiques dans la phase décomposée dépendant de la nature cationique du feuillet et dispersion homogène des métaux.

- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la phase HDLs en mettant en contact avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler ou à pieger.

Par exemple, les HDLs calcinés de type MgAl présentent une forte adsorption des anions nitrate, sulfate et fluorure, tandis que les HDLs calciné de type ZnAl présente une forte adsorption vis-à-vis des ions iodures jusque 99.5%[70]. Généralement, les méthodes par reconstruction d'HDL calciné sont plus efficaces que les méthodes par échange. Goswamee *et al.,* ont étudié le piégeage de $Cr_2O_7^{2-}$ par des matériaux calcinés et non calcinés de composition cationique et stœchiométriques différentes ($Ni^{II}Al^{III}$, $Mg^{II}Al^{III}$, $Zn^{II}Cr^{III}$). Cette étude a alors montré que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstruction ($Mg^{II}Al^{III}$ présente de meilleurs capacités de sorption que $Ni^{II}Al^{III}$ ou $Mg^{II}Cr^{III}$) et que la capacité de sorption augmente lorsque la densité de charge augmente[59].

Ainsi, ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH_3[71]. La déshydrogénation de n-butane ou encore la synthèse d'isobutyraldehyde à partir de méthanol et de n-propanol[72], [73]. L'immobilisation d'enzyme conduit à la conception de biocapteurs puisque l'activité enzymatique n'est pas altérée et la résistance de l'enzyme est accrue. L'activité enzymatique peut alors être modulée en modifiant la densité de charge du feuillet[74], [75]. Une revue sur les propriétés catalytiques des HDLs est publiée par Fan *et al*.[76].

5.4. Biocompatibilité des HDLs

La biocompatibilité des HDLs confère au matériau des applications dans le domaine médical. La propriété antiacide des HDLs a mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs

propriétés d'échange anionique permettent également de capter des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques[77].

L'espace interfoliaire est utilisé comme réservoir de molécules instables, molécules chirale, ou de molécules d'intérêts pharmaceutiques pour augmenter leur stabilité, éviter leur racémisation ou encore pour contrôler la délivrance de la molécule tout en maintenant son efficacité. A titre d'exemple, la tyrosine est connue pour sa sensibilité envers la lumière UV et l'intercalation de la tyrosine dans l'espace interfoliaire empêche sa racémisation sous la lumière UV [78]. Ainsi Choy *et al.,* ont montré que l'hybridation entre le feuillet et l'anion biologique favorise le transfert de l'anion dans des cellules mamellaires en réduisant la répulsion électrostatique entre l'anion et la membrane cellulaire chargée négativement due à la neutralisation entre le feuillet et l'anion (**Figure I-9**)[79]. La difficulté réside tout de même dans le mode d'administration par voie orale du fait de leur caractère basique. Pour surmonter ce problème, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger les matériaux sans en altérer la fonction[80], [81].

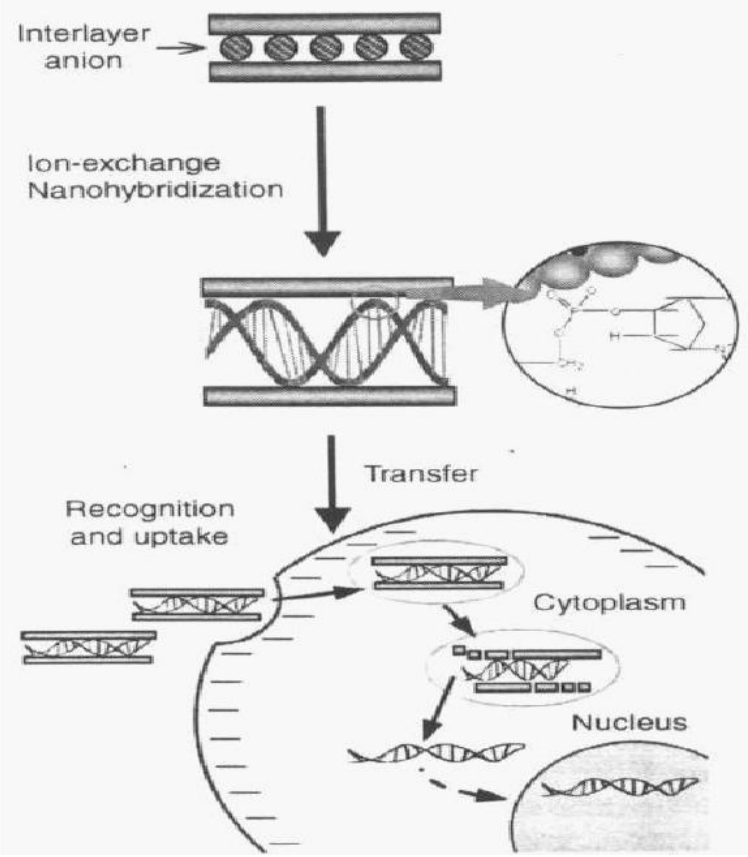


Figure I-9: illustration schématique de l'hybridation et le mécanisme de transfert excepté de l'hybride bio-HDL dans une cellule[79]**.**

6. Méthodes de caractérisation des HDLs

6.1. Diffraction des rayons X

C'est la technique de caractérisation de choix pour identifier la structure des HDLs. Elle permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et l'espace interfoliaire. Néanmoins, les matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés et présentant des défauts d'empilements, les pics de diffraction sont larges et asymétriques et ne permettent pas une indexation précise du diffractogramme. Par convention, l'indexation des diffractogrammes pour des structures rhomboédriques (le groupe d'espace des phases HDLs étant $R\bar{3}m$) s'effectue en considérant une maille hexagonale triple. Ainsi, la formule liant les $d_{(hkl)}$, hkl et les paramètres de maille hexagonale s'écrit:

$$\frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{4(h^2 + hk + l^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Le diffractogramme est divisé en trois régions[82], [83] (**Figure I-10**)

1- Aux faibles angles, une série de fortes réflexions peuvent être observée, permettant la détermination de la dimension basale c'. Les réflexions aux bas angles sont indexées (00l). La position des réflexions basales et leurs largeurs dépendent de l'arrangement des anions interfoliaires, de leurs orientations et de leurs dimensions ainsi que de l'état d'hydratation du milieu interfoliaire. Dans la plupart des cas, seules les réflexions (003) et (006) sont observables, à l'exception des anions organiques volumineux où des réflexions supplémentaires sont observables dues à l'expansion de l'espace interfoliaire. Le paramètre de maille **c** peut être calculé selon la formule déduite de l'**équation I-1** :

$$c = 3c' = \frac{3}{n}[d_{(003)} + 2d_{(006)} + \ldots + \frac{l}{3}d_{(00l)}], \text{ où n est le nombre de réflexions.}$$

Equation I-1: Formule de calcul du paramètre de maille c.

2- La position de la réflexion (110) vers 2θ = 60° (Radiation Cu Kα), permet de déterminer le paramètre de maille **a** selon la formule (**Equation I-2**) :

$$a = 2d_{(110)}$$

Equation I-2: Formule de calcul du paramètre de maille a.

Cette distance correspond à la distance entre deux cations au sein d'un même feuillet influencé par le ratio cation divalent sur trivalent.

3- Dans la région angulaire moyenne, une série de réflexions (01l) et/ou (10l) permet la détermination du type d'empilement des feuillets (polytype). Pour les empilements de type rhomboédrique, les réflexions sont systématiquement absentes à moins que –h+k+l = 3n, où n est un entier et h,k,l sont les indices de Miller (dans une maille hexagonale). La présence de fortes réflexions pour lesquelles –h+k+l = 3n, indique une symétrie d'empilement hexagonale. Le nombre de réflexions dans cette région est limité par la présence de défauts d'empilement (défauts turbostratiques et d'interstratification).

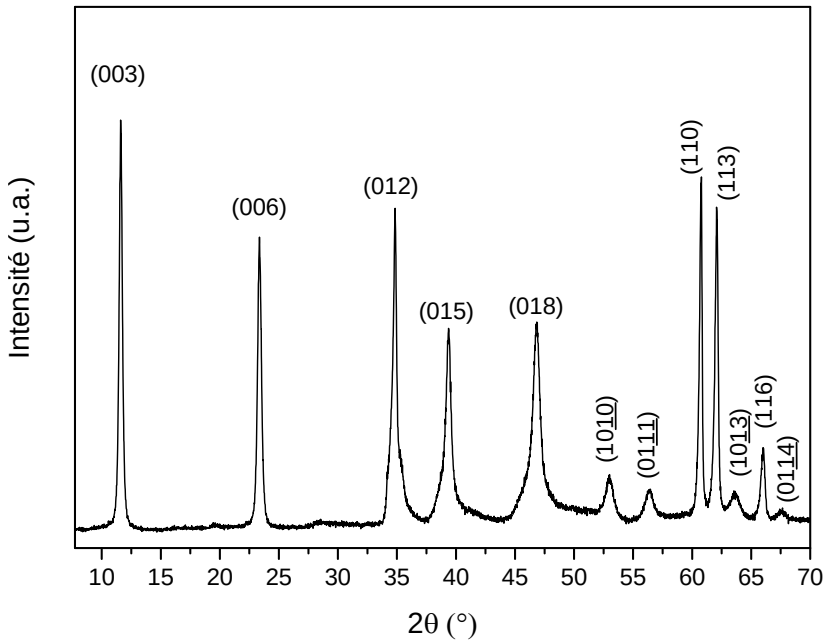


Figure I-10 : Diffractogramme d'une phase HDL Mg_2Al contenant des anions CO_3^{2-} présentant un polytype $3R_1$.

Les analyses d'intensités des réflexions hkl permettent de déterminer l'arrangement atomique dans la maille. La méthode de résolution structurale la plus efficace et la plus précise est basée sur l'étude de monocristaux. Toutefois, les méthodes de synthèse des HDLs généralement utilisées amènent à des tailles de cristallites trop petites pour effectuer une telle étude.

La méthode de Rietveld, méthode d'analyse en diffractométrie de rayons-X et de neutrons sur poudre développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld[84], [85], qui permet de déterminer la structure (maille et position atomique). Cependant, les défauts d'empilement souvent rencontrés pour les structures lamellaires sont les raisons des principaux échecs de cette

méthode d'affinement[82]. Dans ce cas, un recours à une méthode fondée sur une approche essai-erreur est utilisé : le principe est de comparer un spectre simulé au spectre expérimental. Un spectre est accepté ou rejeté en se basant sur l'intensité et la position des réflexions. Par exemple le logiciel DIFFaX permet de simuler des diffractogrammes en prenant en considération des défauts d'empilement[86]. Ce code est développé en FORTRAN par Treacy *et al*[87]. Il consiste à considérer un système cristallin comme un empilement de plans atomiques, connectés par un vecteur d'empilement. L'axe cristallographique c est défini selon la direction d'empilement. Le diffractogramme est alors simulé en intégrant les intensités de diffraction, couche après couche.

Dans le cas des phases HDLs, elles sont décrites par une couche d'hydroxyde de type brucite et une espace interfoliaire comprenant des molécules d'eau et des anions. Les coordonnées atomiques proviennent de l'International Crystal Structure Database [ISCD No.6296], qui correspond au minéral hydrotalcite mais peut être appliqué à toutes les phases HDLs, puisque l'organisation du feuillet est considérée identique. Les coordonnées de tous les atomes de maille non équivalents sont explicitées. En conséquence, le groupe ponctuel est défini inconnu et le logiciel DIFFaX calcule les symétries de Laue. Les paramètres de maille sont extraits expérimentalement. Généralement, une fonction lorentzienne ou pseudovoigt est utilisée pour simuler les pics et correspond davantage aux profils expérimentaux[83].

La description de l'espace interfoliaire (position des anions et de l'eau interfoliaire etc…), qui est corrélée à la distribution de charges dans le feuillet (ordre cationique) est la plus importante source de différence entre les données simulées et celles mesurées ce qui amène, dans certains cas, à une description insuffisante du diffractogramme expérimental, est la difficulté majeure dans ce type de structure. Dans certains cas, la distribution homogène des cations dans le feuillet (et par conséquence des anions interfoliaires) fait apparaitre une série de réflexions supplémentaire[88]. L'intensité des ces réflexions dépend du pouvoir diffusant des cations impliqués[82]. Dans le cas des phases MgAl, des réflexions supplémentaires sont parfois observables mais ne proviennent pas de la distribution des cations, mais plutôt de l'ordre anionique dans le milieu interfoliaire[27], [89], [90]. Cependant une telle méthode est généralement lourdes à réaliser et consomment beaucoup du temps.

6.2. Spectroscopie Vibrationnelle

Les spectroscopies infrarouge et Raman constituent un outil important pour les analyses structurales et/ou fonctionnelle des phases HDL. Par exemple, elles peuvent aisément mettre en évidence la nature des espèces présentes dans le domaine interfoliaire, ou encore, de molécules sorbées à la surface d'HDL. Les investigations structurales sont souvent plus compliquées. En général, pour analyser les modes de vibration du feuillet, on fait l'hypothèse d'une distribution ordonnée des charges au sein du feuillet, conduisant à une déformation homogène des octaèdres dont les modes sont indexés dans le groupe de symétrie D_{3d}[91], [92]. Les modes de réseau sont décrits indépendamment des modes de vibration des anions, du fait que les mouvements de réseau ne sont pas affectés par la nature de l'anion interfoliaire[92]. En se basant sur des clusters de type $[Mg_2Al(OH)_6]^+$ et $[Mg_3Al(OH)_8]^+$, Hernandez-Moreno *et al*., ont proposé les 3N-3 représentations irréductibles suivantes: $\Gamma_v = 2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u$ et $\Gamma_v = 3A_{1g} + 1A_{2g} + 4E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 7E_u$, respectivement[91]. Les modes impliquant les mouvements de translation des cations seuls sont distingués de ceux impliquant les mouvements des groupements hydroxyles du feuillet (modes externes). Les mouvements translationnels des cations sont situés à basses fréquences et d'intensités très faibles, dépendant de la nature des cations impliqués dans le réseau et des contraintes imposées par le réseau. Tandis que les mouvements de groupement hydroxyles du feuillet constituent la majorité des signaux observés[91]. Ces mouvements sont décrits sur la base des modes de la brucite (**Figure I-11**)[93], [94]. Le groupe d'espace $R\bar{3}m$ des phases HDL étant un groupe centrosymétrique, les modes de symétrie « u » sont actifs en infrarouge et ceux de symétrie « g » sont actifs en Raman. Les lettres (T) et (R) réfèrent aux mouvements de translation et libration respectivement.

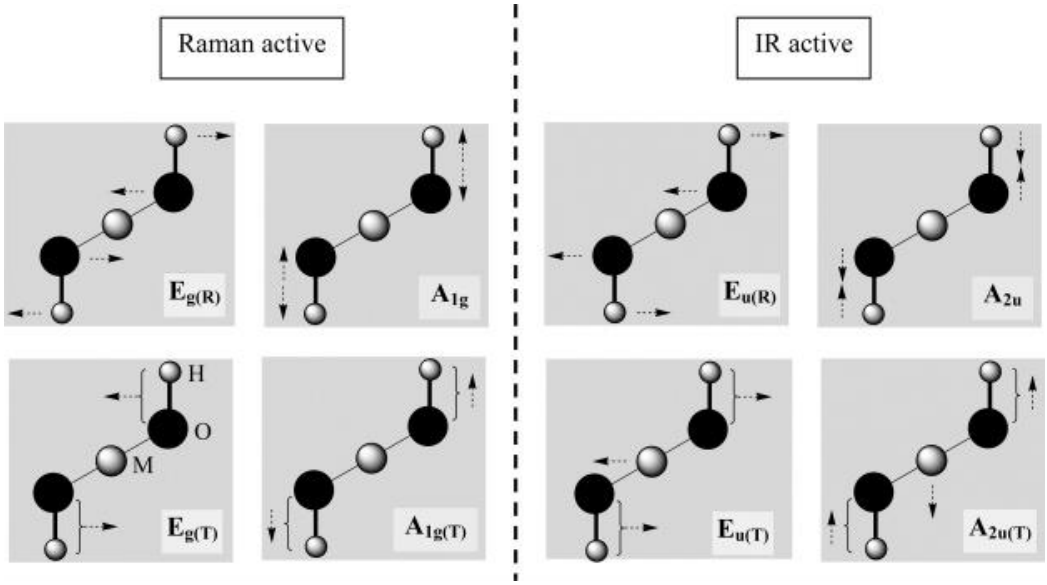


Figure I-11: illustration des modes de vibration externes[92].

Le spectre infrarouge et Raman d'une phase HDL chloruré dans la région 30-1100 cm^{-1} est représenté dans la **figure I-12**. Trois régions peuvent être distinguées. En dessous de 350 cm^{-1}, des mouvements de translation des feuillets et de l'anion interfoliaire[94]. Dans la région 350-650 cm^{-1}, les modes de translation des groupements hydroxyles du feuillet sont observables (T)[92], [95]–[99]. Les fréquences de vibration du feuillet dans la phase HDL sont situées à des fréquences plus élevées comparées aux modes de vibration correspondant de la brucite (**Tableau I-2**), due à une liaison M-OH plus courte, induite par l'augmentation des interactions électrostatiques provenant de la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents. La troisième région compris entre 650-1100 cm^{-1} est dédiée aux mouvements de libration des groupements hydroxyles du feuillet (R), couplés aux modes de libration des molécules d'eau interfoliaires.

Complémentairement à la diffraction des rayons-X, la spectroscopie vibrationnelle permet d'identifier en plus de la structure HDL, la nature des anions présents au sein de l' HDL, leur symétrie et la présence éventuelle d'impureté. A titre d'exemple, les phases faiblement cristallisées telles que des oxyhydroxydes de fer peuvent être identifiées[100].

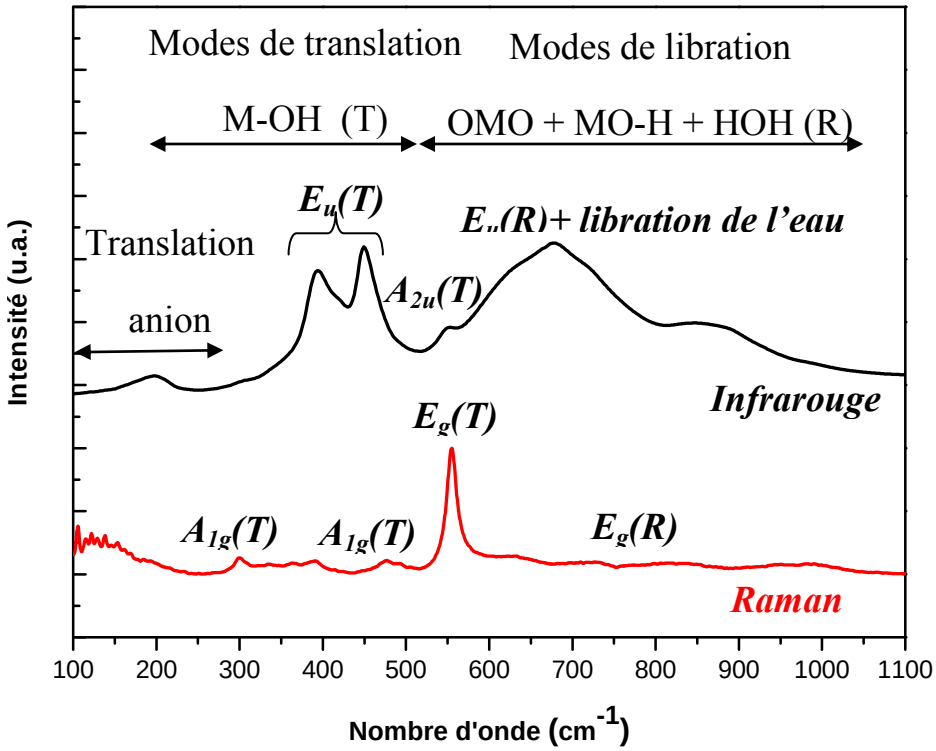


Figure I-12 : Spectres Raman et infrarouge d'une phase $Mg^{II}Al^{III}$ contenant des anions Cl^- et attribution des bandes vibrationnelles[27].

Tableau I-2 : Comparaison des fréquences des modes de vibration externes de la brucite et d'une phase $Mg^{II}Al^{III}$.

Modes translationnels	Brucite - $Mg(OH)_2$ (cm^{-1})	HDL Mg^{II}/Al^{III} (cm^{-1})
$E_g(T)$	280	555
$E_u(T)$	365	393/448
$A_{1g}(T)$	444	485
$A_{2u}(T)$	455	550

Ainsi connaissant la symétrie de l'anion interfoliaire, qui diffère de leur symétrie lorsqu'ils sont libres, et de la distance interfoliaire, une description fine de la structure du milieu interfoliaire peut être effectuée. Par exemple, il a été mis en évidence à l'aide de la spectroscopie infrarouge, que l'anion carbonate se greffe d'une manière covalente au feuillet lors du traitement thermique des phases HDLs[102], [103]. La réduction des ions hexacyanoferrate lors des de l'intercalation dans les phases HDLs a été étudiée par plusieurs équipes. En effet, le degré d'oxydation du fer affecte fortement la constante de force de la liaison CN, ce qui induit un déplacement des bandes d'élongation CN de 2120 cm^{-1} à 2040 cm^{-1} par la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}[104]–[106].

La région 3000-4000 cm^{-1}, dédiée aux mouvements d'élongation des groupements hydroxyles relatifs au feuillet ainsi qu'à l'eau, est probablement la région la plus délicate à analyser (**Figure I-13**). Les groupements hydroxyles du feuillet sont fortement perturbés par la proximité des anions interfoliaires. Les mouvements d'élongation sont beaucoup plus affectés par ces perturbations que les mouvements de libration. La présence de l'eau interfoliaire, interagissant à la fois avec les anions interfoliaires et avec le feuillet, présente une difficulté supplémentaire. En effet, cette forte interaction entre l'anion interfoliaire et l'eau induit un épaulement vers les basses fréquences (3000-3100 cm^{-1}), reporté par plusieurs études. Ainsi, la bande d'absorption dans cette gamme spectrale est exaltée, due à un fort réseau de liaison d'hydrogène puisque cela conduit à une importante augmentation du coefficient d'adsorption[107], [108]. Ceci permet d'expliquer les bandes larges avec des multiples épaulements dans la région 2500-3000 cm^{-1}, dont les intensités ne reflètent pas les quantités d'espèces.

La spectroscopie Raman est relativement insensible à l'eau interfoliaire, au contraire de l'infrarouge où les liaisons d'hydrogène exaltent les signaux, ces dernières ont tendance à diminuer l'intensité des bandes Raman[109]–[111]. En conséquence, les contributions des groupements OH du feuillet sont mieux distinguées de ceux de l'eau par spectroscopie Raman, due à une meilleure résolution des spectres Raman. La région de vibration des groupements OH entre 3500-3800 cm^{-1} correspond aux mouvements en phase de symétrie A_{1g} et en antiphase de symétrie A_{2g} des groupements hydroxyles du feuillet. Chaque groupement hydroxyle est lié aux trois cations dans une structure HDL, alors les bandes vibrationnelles expliquant les contributions des différents types de liaisons M-O. Ainsi, des combinaisons telles que $M^{II}_2M^{III}OH$, $M^{II}M^{III}_2OH$, M^{III}_3OH *etc* peuvent être considérées[112]. (**Figure I-13**).

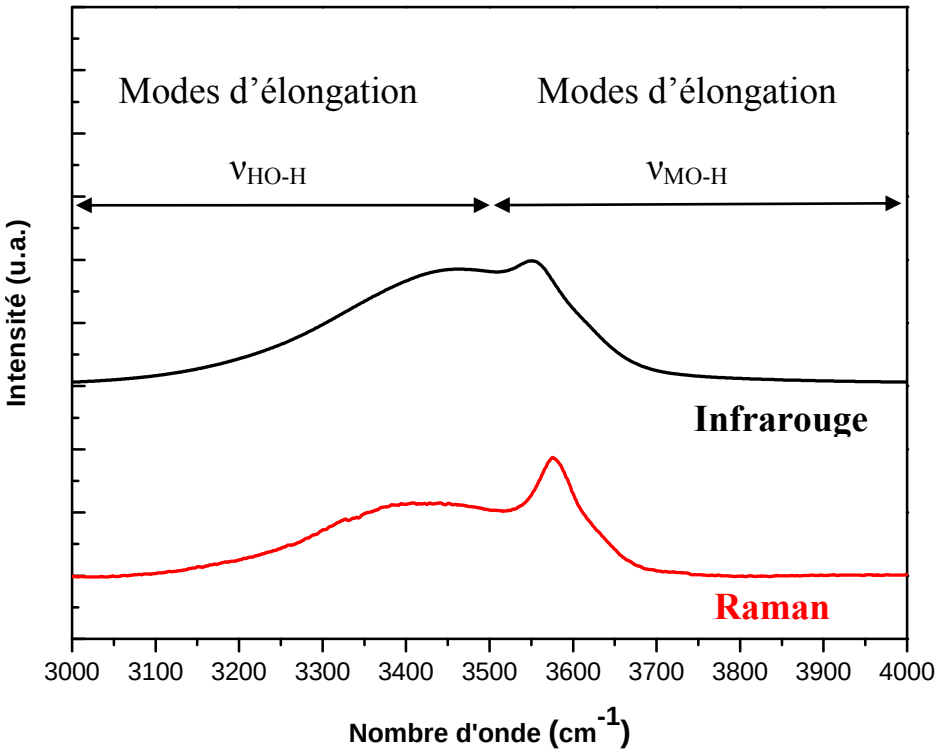


Figure I-13 : Spectres Raman et Infrarouge d'une phase HDL $Mg^{II}Al^{III}$ chlorurée dans la gamme 3000-4000 cm^{-1}[27].

La spectroscopie proche infrarouge (PIR) permet d'effectuer une analyse quantitative des différents groupes fonctionnels[113], et offre la possibilité de séparer spectralement différents types d'hydroxyles, notamment ceux de l'eau et ceux de groupements structuraux[114], [115]. L'intensité des bandes harmoniques des OH libres est environ 100 fois moins élevée que celles des bandes fondamentales[107], [113], [116]. En conséquence, les matériaux peuvent être analysés sans avoir à recourir à l'utilisation d'une matrice de dilution souvent hygroscopique (généralement des sels de type KBr, KCl,….), proposée comme une solution alternative pour analyser les groupements OH en moyen infrarouge (MIR) afin d'éviter des phénomènes de saturation. Ces derniers peuvent, en effet, déformer l'allure des bandes vibrationnelles, causant des phénomènes d'interférences physicochimiques avec les groupements hydroxyles. Trois régions spectrales peuvent être identifiées en PIR (**Figure I-14**). La région 4000-4500 cm^{-1} correspond à des modes de combinaison propre du feuillet ($\nu_{MOH} + \delta_{O-M-O}$), la région 4500-6000 cm^{-1} correspond aux modes de combinaison de l'eau ($\nu_{OH} + \delta_{OHO}$), et la région 6000-8000 cm^{-1} correspond aux modes harmoniques de l'eau (6000-7000 cm^{-1}) et des groupements hydroxyles du feuillet (7000-8000 cm^{-1}) ($2\nu_{OH}$).

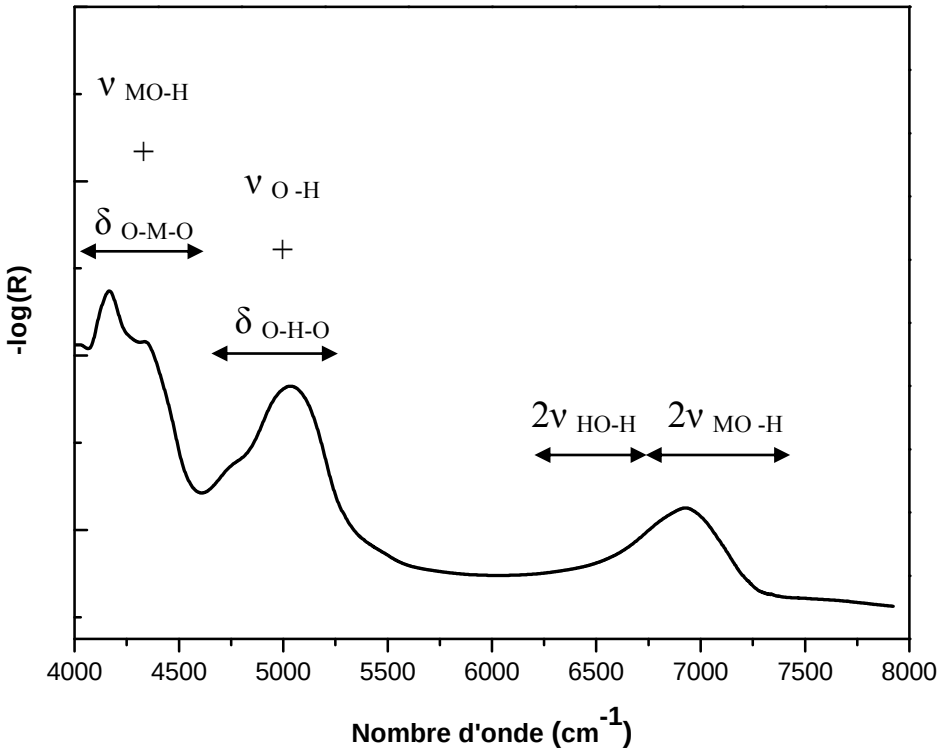


Figure I-14 : Spectres Proche Infrarouge (PIR) d'une phase HDL $Mg^{II}Al^{III}$ chlorurée dans la gamme 4000-8000 cm^{-1}[27].

6.3. Microscopie électronique à transmission.

La microscopie électronique est principalement utilisée pour étudier les propriétés morphologiques des HDLs. Une morphologie hexagonale est la plus observée pour les cristallites d'HDL (**Figure I-15a**), bien que des particules fibreuses, sphériques, en bâtons et en fleurs ont été aussi observées[52], [117]. Les conditions de synthèse et le traitement hydrothermal influencent fortement la morphologie et la taille des particules. Les informations structurales peuvent être étudiées par microscopie électronique à haute résolution. La présence de défauts d'empilement ou de dislocation a été reportée sur les micrographies haute résolution sur une phase HDL $Mg^{II}Ga^{III}$; la dimension de l'espace interfoliaire est alors plus faible au centre de la particule qu'au bord de celle-ci, signifiant que les feuillets sont plus faiblement maintenus au bord des cristallites. Ceci est expliqué par une distribution non homogène des charges au sein du feuillet, soit d'une variation de la quantité d'eau, ou encore d'une réorganisation de l'anion interfoliaire[118]. Une analyse élémentaire de l'échantillon peut être effectuée en couplant le microscope à un détecteur de photon X (système EDX pour « Energy dispersive X-ray »). Un spectre type de photon X est représenté dans la **figure I-15**. Des informations locales sur les différentes phases observables et des moyennes

sur un grand nombre de particules peuvent être obtenues par ce couplage avec le microscope. C'est de ce fait une méthode intéressante pour obtenir une analyse élémentaire quantitative des cations du feuillet[119]

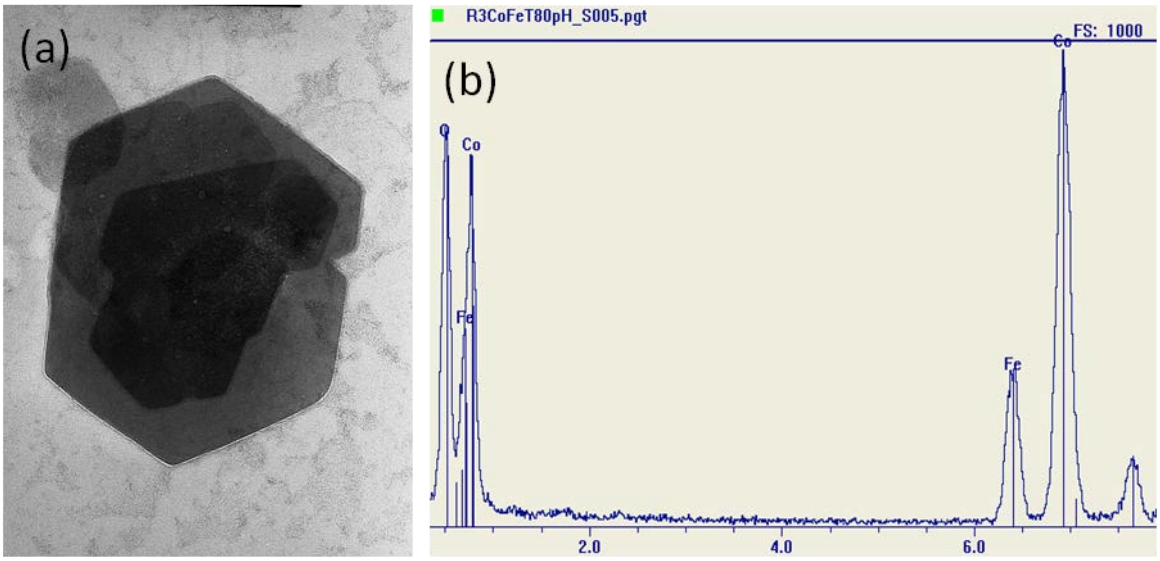


Figure I-15 : a) Micrographie MET et cliché de diffraction électronique d'une phase HDL Co^{II}/Fe^{III} et b) analyse EDX[119].

7. Simulation DFT

7.1. Bibliographie

Ces dernières années ont vu une évolution significative de l'utilisation de méthodes de calcul de la structure des matériaux lamellaires en particulier pour décrire la structure complexe des argiles et des phases d'hydroxydes doubles lamellaires[120]. Récemment l'évolution des moyens de calculs a rendue possible l'utilisation de méthodes quantiques[121]–[124]. Ces méthodes quantiques examinent la distribution des électrons dans l'espace par la résolution (approximative) d'équations permettant de calculer l'énergie du système étudié. La méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'approche quantique la plus utilisée pour calculer les propriétés de systèmes de taille moyenne (quelques dizaines d'atomes). Elle permet de calculer l'énergie minimale de la structure étudiée, et d'évaluer des données liées à la densité électronique ou au potentiel électrostatique, des données thermodynamiques, spectroscopiques, ou encore d'étudier des mécanismes réactionnels ainsi que d'autres propriétés…[125], [126] La force de la DFT est qu'elle repose sur la densité électronique et qu'elle intègre dans son formalisme la corrélation entre électrons (au travers de la fonctionnelle d'échange corrélation), qui doit être pris

en compte *a posteriori* dans les autres méthodes. Toutefois, la forme exacte de la fonctionnelle d'échange corrélation n'est pas connue et il existe un grand nombre de formes approchées. Le choix d'une fonctionnelle adapté au système ainsi qu'aux propriétés étudiées est déterminant sur la qualité des résultats.

La modélisation possède ses propres avantages et inconvénients par rapport à l'approche expérimentale. Elle permet de travailler avec des systèmes purs ou encore de varier facilement différents paramètres (nature des atomes impliqués, charge du système, hydratation, position des groupements chimiques…). Toutefois, elle possède également un certain nombre de limitations, la principale étant la taille des systèmes modélisables. L'idée est alors de combiner ces deux approches pour profiter de leurs forces respectives et aller plus loin dans l'étude des systèmes cristallins. Quelques études de modélisation ont utilisé la méthode DFT pour étudier la structure des hydroxydes doubles lamellaires [121], [123], [124], l'ordre cationique et anionique [127], [128] ainsi que pour des systèmes hybrides[121].

Il existe deux familles de codes de calcul périodique selon la manière de décrire la densité électronique : l'une est basée sur le modèle des ondes planes (VASP, CASTEP, CP2K..)[121], [127], [128] et l'autre basé un jeu de fonction de base localisées (gaussienne) (Crystal14)[129]. La particularité du code Crystal est de décrire la fonction d'onde d'un système périodique dans une base de fonctions gaussiennes centrées sur les atomes (au lieu d'un couplage entre onde planes et pseudopotentiels). Cette approche, similaire à celle employée pour traiter les systèmes moléculaires, nous a paru adaptée à la description des interfaces solide-liquide et plus particulièrement à la description des interactions entre les feuillets et les espèces présentes dans l'espace interfoliaire. Ces fonctions gaussiennes sont ensuite contractées pour décrire les différentes couches électroniques de chaque atome constituant l'HDL.

7.2. Précédents travaux de l'équipe

La méthodologie à été développée avant pour des systèmes simple type $Cl@Mg_2Al$[130]. Les travaux de modélisation réalisés pour cette thèse s'appuient sur ces travaux. Donc, on va rappeler les principaux résultats permettant d'expliquer la méthodologie de modéliser les HDLs.

Dans un premier temps, la construction d'un modèle structural valable est nécessaire. La maille élémentaire des HDLs est dérivée de celle de la brucite qui appartient au groupe hexagonale de symétrie $P\bar{3}m1$. Dans le cas des phases HDLs, les positions métalliques peuvent être occupées soit

par Mg, soit par Al, avec un ratio global de 2. Tandis que, dans le cadre de calculs quantiques, il n'est pas possible d'avoir recours à une occupation partielle des sites de symétrie. Alors, afin de surmonter ce problème, une supermaille a été construite pour rendre compte de l'abondance relative des cations divalents et trivalents au sein du feuillet. Dans le cadre d'un ratio 2, une seule répartition des cations au sein des feuillets est possible, afin d'éviter l'enchainement de deux octaèdres successifs $Al(OH)_6$, dans le but de minimiser les répulsions électrostatiques. Cette distribution est décrite par une supermaille hexagonale de longueur $a\sqrt{3}$ représentée dans la **Figure I-16.**

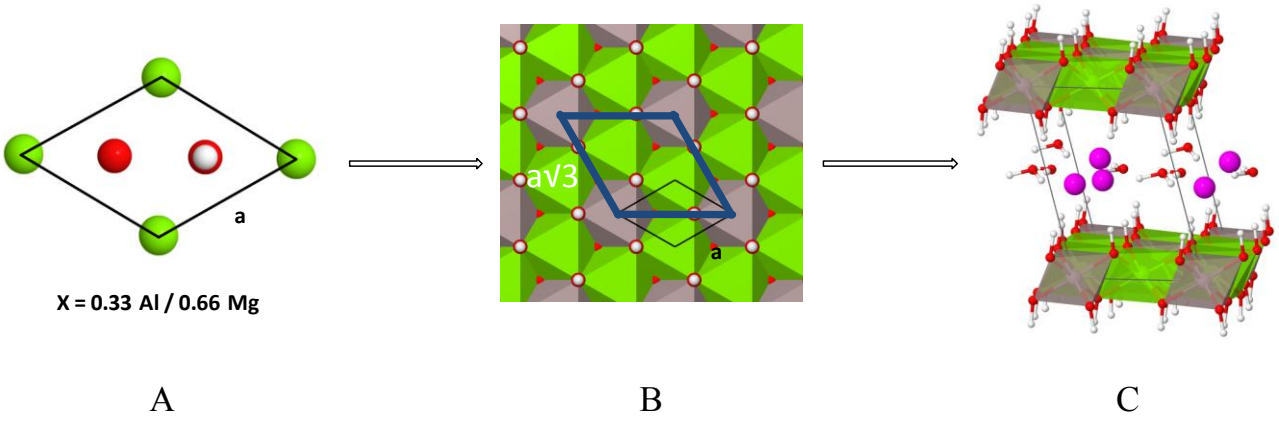


Figure I-16 : Maille primitive du feuillet brucitique avec occupation partielle (A), supermaille utilisée durant le calcul (B) en 2D et maille monoclinique en 3D (C). Octaèdre de Mg en vert et octaèdre d'Al en gris.

Parmi les nombreuses fonctionnelles testées hybrides et pures, la fonctionnelle hybride B3LYP avec une correction grimme pour tenir compte de la dispersion a été choisie due à ses bonnes performances pour la simulation des propriétés vibrationnelles de matériaux ioniques et semi-ioniques. Les fonctions de bases utilisées sont les même que celles déjà utilisées pour modéliser d'autres argiles (**Annexe IV**).

Différents types d'empilement ont été testés. La différence d'énergie entre les différents types d'empilement est de quelques kJ/mol, ce qui n'a pas permis de tirer des conclusions fermes quant à la forme préférentielle. Pour aller plus loin, les résultats théoriques ont été comparés aux résultats expérimentaux. La diffraction de rayons X est la méthode de choix pour l'étude structurale des HDLs, c'est pourquoi elle a été employée afin de discriminer les différentes modèles. Les diffractogrammes ont été construits en utilisant les facteurs de structure théoriques obtenus à partir

des géométries optimisées. La **figure I-17** représente les diffractogrammes des deux modèles Cl@HDLs les plus stables.

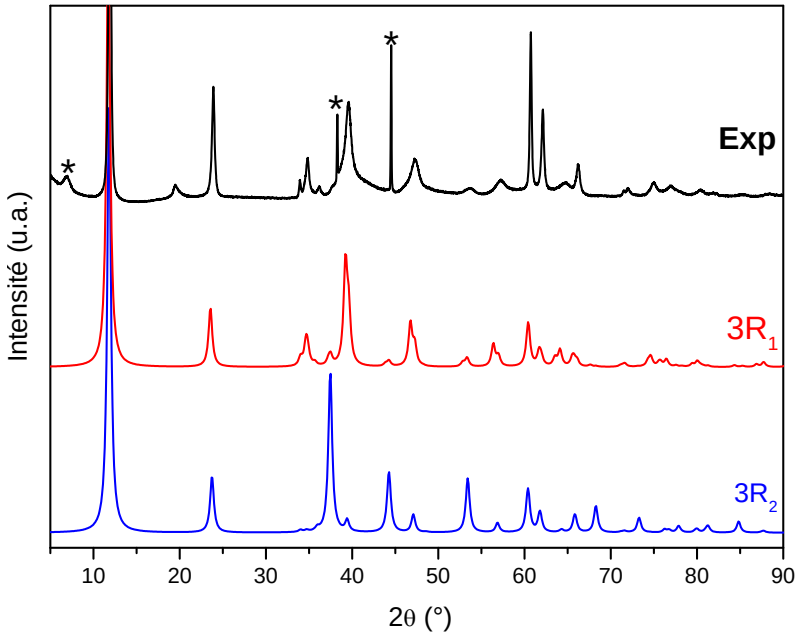


Figure I-17 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental de la phase Cl@HDL déshydraté et les diffractogrammes théoriques de polytype $3R_1$ et $3R_2$. (*artéfacts)

Le diffractogramme correspondant au polytype $3R_1$ coïncide mieux aux données expérimentales que celui du polytype $3R_2$, en se basant sur la région 30-55º (caractéristique de l'empilement des feuillets). Ainsi, le polytype $3R_1$ (maille orthorhombique de symétrie R-3m, nº 166) est considéré comme le vrai polytype des phases Cl@HDLs. Le **tableau I-3** compare les informations cristallographiques expérimentales et théoriques, les résultats sont représentés dans la maille orthorhombique. Il faut bien noter que, pour gagner du temps de calcul, la maille a été réduite à une maille monoclinique de symétrie Cm, ne contenant qu'un seul feuillet (dans cette maille, le décalage régulier entre les feuillets est décrit par l'angle $\beta < 90°$).

L'accord entre le calcul théorique et l'expérimental, dans le modèle hydraté, est assez bon. La distance interfoliaire est légèrement surestimée, due à la diminution de la symétrie. Les angles sont distordus dans le système monoclinique, mais ils restent assez proches des valeurs idéales. Ce qui confirme la validité du modèle. En conséquence, les spectres de vibration de ces composés ont été décrits.

Tableau I-3 : Paramètres de maille calculés et expérimentaux (longueur en [Å] et angle en [°]) et volume de maille [Å^3]. c' est la distance interfoliaire (c = 3c').

HTC	Exp	Théo
a	3,048	3,048
c	22,314	22,410
α	90	89,2
γ	120	119,9
V	179,5	180,4
c'	7,438	7,469

8. Références bibliographiques

[1] M. Gautier, "Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes.," phdthesis, Université d'Orléans, 2008.

[2] Z. Yang, H. Fischer, and R. Polder, "Modified Hydrotalcites as a New Emerging Class of Smart Additive of Reinforced Concrete for Anticorrosion Applications: A Literature Review," *ResearchGate*, vol. 64, no. 12, Dec. 2013.

[3] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, Dec. 1991.

[4] "Hydrotalcite," *mindat.org*. [Online]. Available: http://www.mindat.org//getphoto-400-312-0387959001153790036.jpg. [Accessed: 17-Aug-2016].

[5] E. Manasse, *Atti Soc Toscana Sc Nat Proc Verb*, vol. 24, p. 92, 1915.

[6] "Hydrotalcite: Hydrotalcite mineral information and data." [Online]. Available: http://www.mindat.org/min-1987.html. [Accessed: 17-Aug-2016].

[7] W. Feitknecht, "Über die α-Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle," *Helv. Chim. Acta*, vol. 21, no. 1, pp. 766–784, Jan. 1938.

[8] W. Feitknecht and M. Gerber, "Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd," *Helv. Chim. Acta*, vol. 25, no. 1, pp. 131–137, Feb. 1942.

[9] R. Allmann, “The crystal structure of pyroaurite,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 24, no. 7, pp. 972–977, Jul. 1968.

[10] H. F. W. Taylor, “Segregation and Cation-Ordering in Sjögrenite and Pyroaurite,” *Mineral. Mag.*, vol. 37, no. 287, pp. 338–342, 1969.

[11] A. S. Bookin, “Polytype Diversity of the Hydrotalcite-Like Minerals II. Determination of the Polytypes of Experimentally Studied Varieties,” *Clays Clay Miner.*, vol. 41, no. 5, pp. 558–564, 1993.

[12] V. A. Drits, “New Members of the Hydrotalcite-Manasseite Group,” *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 6, pp. 401–417, 1987.

[13] R. S. and K. PV, “Polytypism in sulfate-intercalated layered double hydroxides of Zn and M(III) (M = Al, Cr): observation of cation ordering in the metal hydroxide l... - PubMed - NCBI.” [Online]. Available: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23566230. [Accessed: 17-Aug-2016].

[14] S. P. Newman, W. Jones, P. O’Connor, and D. N. Stamires, “Synthesis of the 3R2 polytype of a hydrotalcite-like mineral,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 2, pp. 153–155, Jan. 2002.

[15] W. N. Budhysutanto, D. van Agterveld, E. Schomaker, A. G. Talma, and H. J. M. Kramer, “Stability and transformation kinetics of 3R1 and 3R2 polytypes of Mg–Al layered double hydroxides,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 208–213, Mar. 2010.

[16] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, and J. B. Valim, “Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 11, no. 1, pp. 64–70, Feb. 2000.

[17] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, “New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds − Characterisation and Properties of the Obtained Materials,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1998, no. 10, pp. 1439–1446, Oct. 1998.

[18] M. A. Aramend a, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, and F. J. Urbano, “Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the Sol–Gel Method,” *J. Solid State Chem.*, vol. 168, no. 1, pp. 156–161, Oct. 2002.

[19] M. Jitianu, M. Bãlãsoiu, M. Zaharescu, A. Jitianu, and A. Ivanov, "Comparative Study of Sol-Gel and Coprecipitated Ni-Al Hydrotalcites," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19, no. 1–3, pp. 453–457.

[20] D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto, G. Fetter, M. de J. Martinez-Ortiz, M. A. Valenzuela, and P. Bosch, "Comparison of the structural and acid–base properties of Ga- and Al-containing layered double hydroxides obtained by microwave irradiation and conventional ageing of synthesis gels," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 3832–3838, Nov. 2002.

[21] G. Fetter, A. Botello, V. H. Lara, and P. Bosch, "Detrital Mg(OH)2 and Al(OH)3 in Microwaved Hydrotalcites," *J. Porous Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 227–232.

[22] N. Iyi, H. Yamada, and T. Sasaki, "Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid–alcohol mixed solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 132–137, Nov. 2011.

[23] H. C. B. Hansen, "The Use of Glycerol Intercalates in the Exchange of CO32− with SO42−, NO3− OR Cl− in Pyroaurite-Type Compounds," *Clay Miner.*, vol. 26, no. 3, pp. 311–327, 1991.

[24] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, and M. A. Ulibarri, "Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and 27Al MAS NMR study," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 10, pp. 2499–2503, Jan. 1999.

[25] T. Stanimirova and V. Balek, "Characterization of layered double hydroxide Mg-Al-CO3 prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 94, no. 2, pp. 477–481, Nov. 2008.

[26] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, and N. M. van der Pers, "Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 3, pp. 870–878, Jan. 2007.

[27] B. Grégoire, *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Université de Lorraine, 2012.

[28] C. Schafhaeutl, "Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden," *J. Für Prakt. Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 129–157, Jan. 1840.

[29] A. de Roy, C. Forano, K. E. Malki, and J.-P. Besse, "Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry," in *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, M. L. Occelli and H. E. Robson, Eds. Springer US, 1992, pp. 108–169.

[30] X. Duan and D. G. Evans, Eds., *Layered Double Hydroxides*, vol. 119. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.

[31] D. W. Bruce and D. O'Hare, *Inorganic Materials*. John Wiley & Sons, 1997.

[32] S. Marappa and P. V. Kamath, "Structure of the Carbonate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Reappraisal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 44, pp. 11075–11079, Nov. 2015.

[33] S. Nagendran and P. V. Kamath, "Structure of the Chloride- and Bromide-Intercalated Layered Double Hydroxides of Li and Al – Interplay of Coulombic and Hydrogen-Bonding Interactions in the Interlayer Gallery," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, no. 26, pp. 4686–4693, Sep. 2013.

[34] S. Carlino, "The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods," *Solid State Ion.*, vol. 98, no. 1–2, pp. 73–84, Jun. 1997.

[35] R. Rojas, M. R. Perez, E. M. Erro, P. I. Ortiz, M. A. Ulibarri, and C. E. Giacomelli, "EDTA modified LDHs as Cu2+ scavengers: removal kinetics and sorbent stability," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, no. 2, pp. 425–431, Mar. 2009.

[36] G. Huang, D. Wang, S. Ma, J. Chen, L. Jiang, and P. Wang, "A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II)," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 445, pp. 294–302, May 2015.

[37] M. A. González, I. Pavlovic, R. Rojas-Delgado, and C. Barriga, "Removal of Cu2+, Pb2+ and Cd2+ by layered double hydroxide–humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 605–611, Oct. 2014.

[38] H. Nakayama, A. Hatakeyama, and M. Tsuhako, "Encapsulation of nucleotides and DNA into Mg–Al layered double hydroxide," *Int. J. Pharm.*, vol. 393, no. 1–2, pp. 105–112, Jun. 2010.

[39] M. X. Reinholdt and R. J. Kirkpatrick, "Experimental Investigations of Amino Acid-Layered Double Hydroxide Complexes: Glutamate−Hydrotalcite," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 10, pp. 2567–2576, May 2006.

[40] S. Miyata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds," *Clays Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 305–311, 1983.

[41] H. Nakayama, N. Wada, and M. Tsuhako, "Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method," *Int. J. Pharm.*, vol. 269, no. 2, pp. 469–478, Jan. 2004.

[42] M. Wei, J. Guo, Z. Shi, Q. Yuan, M. Pu, G. Rao, and X. Duan, "Preparation and characterization of l-cystine and l-cysteine intercalated layered double hydroxides," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 8, pp. 2684–2689, Jan. 2007.

[43] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, and K. Kitamura, "Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid−Salt Mixed Solution," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 15, pp. 2926–2932, Jul. 2004.

[44] N. Iyi and T. Sasaki, "Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 322, no. 1, pp. 237–245, Jun. 2008.

[45] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, and E. Narita, "Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al-layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 11, pp. 3987–3994, 2004.

[46] E. Suzuki, S. Idemura, and Y. Ono, "Properties of hexacyanocobaltate(III)-exchanged hydrotalcite-like minerals," *Clays Clay Miner.*, vol. 37, no. 2, pp. 173–178, Apr. 1989.

[47] M. Z. bin Hussein, A. H. Yahaya, M. Shamsul, H. M. Salleh, T. Yap, and J. Kiu, "Acid fuchsin-interleaved Mg–Al-layered double hydroxide for the formation of an organic–inorganic hybrid nanocomposite," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 329–332, Jan. 2004.

[48] A. Ragavan, A. I. Khan, and D. O'Hare, "Isomer selective ion-exchange intercalation of nitrophenolates into the layered double hydroxide [LiAl2(OH)6]Cl·xH2O," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 602–608, Jan. 2006.

[49] A. M. Fogg, V. M. Green, H. G. Harvey, and D. O'Hare, "New Separation Science Using Shape-Selective Ion Exchange Intercalation Chemistry," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 17, pp. 1466–1469, Dec. 1999.

[50] R. Rojas, C. Barriga, M. Á. Ulibarri, and V. Rives, "Intercalation of vanadate in Ni, Zn layered hydroxyacetates," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 10, pp. 3392–3401, Oct. 2004.

[51] M. del Arco, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, and J. Rocha, "Effect of the Mg:Al Ratio on Borate (or Silicate)/Nitrate Exchange in Hydrotalcite," *J. Solid State Chem.*, vol. 151, no. 2, pp. 272–280, May 2000.

[52] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, and E. Narita, "Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation," *J. Solid State Chem.*, vol. 162, no. 1, pp. 52–62, Nov. 2001.

[53] R. Wiebe and V. L. Gaddy, "The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena*," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 4, pp. 815–817, Apr. 1940.

[54] Y. Wang, P. Wu, Y. Hou, N. Zhu, and Z. Dang, "Intercalation of l-Alanyl-Glutamine Dipeptide into Layered Double Hydroxides: Configuration Stabilization in Confined Interlayer Region," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 34, pp. 11128–11136, Aug. 2012.

[55] S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki, and M. Hattori, "Anion exchange reactions in layered basic copper salts," *Solid State Ion.*, vol. 53, pp. 527–533, Jul. 1992.

[56] T. Kameda, H. Takeuchi, and T. Yoshioka, "Ni–Al layered double hydroxides modified with citrate, malate, and tartrate: Preparation by coprecipitation and uptake of Cu2+ from aqueous solution," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 6, pp. 846–851, Jun. 2011.

[57] T. Kameda, H. Takeuchi, and T. Yoshioka, "Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 62, no. 2, pp. 330–336, Sep. 2008.

[58] L. Châtelet, J. Y. Bottero, J. Yvon, and A. Bouchelaghem, "Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 111, no. 3, pp. 167–175, Jun. 1996.

[59] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, and D. K. Dutta, "Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 21–34, Jun. 1998.

[60] D. P. Das, J. Das, and K. Parida, "Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 261, no. 2, pp. 213–220, May 2003.

[61] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, and J.-P. Besse, "Delamination and restacking of layered doublehydroxides," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 105–112, Jan. 2001.

[62] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, "Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 14, pp. 4872–4880, Apr. 2006.

[63] T. Hibino, "Delamination of Layered Double Hydroxides Containing Amino Acids," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 25, pp. 5482–5488, Dec. 2004.

[64] N. N and P. Menezes, "Mg/Al layered double hydroxide-Pt nanoparticle composite by delamination-restacking route," *Appl. Nanosci.*, vol. 3, no. 4, pp. 321–327, Jun. 2012.

[65] B. R. Venugopal, C. Shivakumara, and M. Rajamathi, "Effect of various factors influencing the delamination behavior of surfactant intercalated layered double hydroxides," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 294, no. 1, pp. 234–239, Feb. 2006.

[66] Q. Wu, A. Olafsen, Ø. B. Vistad, J. Roots, and P. Norby, "Delamination and restacking of a layered double hydroxide with nitrate as counter anion," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 44, pp. 4695–4700, Nov. 2005.

[67] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, Jul. 2008.

[68] F. Reny Costa, M. Saphiannikova, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "Layered Double Hydroxide Based Polymer Nanocomposites," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 210, pp. 101–168, 2007.

[69] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, and G. Busca, “Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, no. 16, pp. 3920–3935, Apr. 2009.

[70] F. L. Theiss, “Synthesis and characterisation of layered double hydroxides and their application for water purification,” 2012.

[71] J. Pasel, P. Käßner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, R. Dziembaj, and H. Papp, “Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH3,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 18, no. 3–4, pp. 199–213, Oct. 1998.

[72] J. M. López Nieto, A. Dejoz, and M. I. Vazquez, “Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 132, no. 1, pp. 41–59, Nov. 1995.

[73] P. Dinka, K. Prandová, and M. Hronec, “Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 13, no. 5–6, pp. 467–477, Nov. 1998.

[74] L. Ren, J. He, D. G. Evans, X. Duan, and R. Ma, “Some factors affecting the immobilization of penicillin G acylase on calcined layered double hydroxides,” *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 16, no. 2, pp. 65–71, Dec. 2001.

[75] L. Ren, J. He, S. Zhang, D. G. Evans, and X. Duan, “Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions,” *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 18, no. 1–3, pp. 3–11, Sep. 2002.

[76] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, “Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 20, pp. 7040–7066, Sep. 2014.

[77] A. Ookubo, K. Ooi, and H. Hayashi, “Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 81, no. 11, pp. 1139–1140, Nov. 1992.

[78] M. Wei, Q. Yuan, D. G. Evans, Z. Wang, and X. Duan, "Layered solids as a 'molecular container' for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 11, pp. 1197–1203, Mar. 2005.

[79] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, and J.-S. Park, "Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, no. 22, pp. 4041–4045, Nov. 2000.

[80] A. U. Kura, M. Z. Hussein, S. Fakurazi, and P. Arulselvan, "Layered double hydroxide nanocomposite for drug delivery systems; bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement," *Chem. Cent. J.*, vol. 8, no. 1, Dec. 2014.

[81] A. U. Kura, S. H. Hussein-Al-Ali, M. Z. Hussein, and S. Fakurazi, "Preparation of Tween 80-Zn/Al-Levodopa-Layered Double Hydroxides Nanocomposite for Drug Delivery System," *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014.

[82] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, and E. Elkaïm, "A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 20, pp. 8527–8534, Jan. 1996.

[83] A. V. Radha, C. Shivakumara, and P. V. Kamath, "DIFFaX SIMULATIONS OF STACKING FAULTS IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHs)," *Clays Clay Miner.*, vol. 53, no. 5, pp. 520–527, Oct. 2005.

[84] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallogr.*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, Jan. 1967.

[85] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969.

[86] G. S. Thomas, M. Rajamathi, and P. Vishnu Kamath, "DIFFaX Simulations of Polytypism and Disorder in Hydrotalcite," *Clays Clay Miner.*, vol. 52, no. 6, pp. 693–699, Dec. 2004.

[87] M. M. J. Treacy, "DIFFaX_software." [Online]. Available: http://www.public.asu.edu/~mtreacy/DIFFaX.html. [Accessed: 28-Aug-2016].

[88] W. Hofmeister and H. V. Platen, "Crystal Chemistry and Atomic Order in Brucite-related Double-layer Structures," *Crystallogr. Rev.*, vol. 3, no. 1, pp. 3–26, Aug. 1992.

[89] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler, and M. M. J. Treacy, "Proceeding of the 8th International Symposium on Intercalation CompoundsNovel structural properties of Ni1 − x Alx layer double hydroxides," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 6, pp. 1043–1048, Jun. 1996.

[90] D. R. Hines, S. A. Solin, U. Costantino, and M. Nocchetti, "Physical properties of fixed-charge layer double hydroxides," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 17, pp. 11348–11358, May 2000.

[91] M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, and C. J. Serna, "IR characteristics of hydrotalcite-like compounds," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 12, no. 1, pp. 34–38.

[92] W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean, F. Kooli, and W. Jones, "Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives," *Chem. Phys.*, vol. 236, no. 1–3, pp. 225–234, Sep. 1998.

[93] J. L. Bantignies, S. Deabate, A. Righi, S. Rols, P. Hermet, J. L. Sauvajol, and F. Henn, "New Insight into the Vibrational Behavior of Nickel Hydroxide and Oxyhydroxide Using Inelastic Neutron Scattering, Far/Mid-Infrared and Raman Spectroscopies," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 6, pp. 2193–2201, Feb. 2008.

[94] J. Wang, A. G. Kalinichev, J. E. Amonette, and R. J. Kirkpatrick, "Interlayer structure and dynamics of Cl-bearing hydrotalcite: far infrared spectroscopy and molecular dynamics modeling," *Am. Mineral.*, vol. 88, no. 2–3, pp. 398–409, Feb. 2003.

[95] R. L. Frost, K. H. Bakon, and S. J. Palmer, "Raman spectroscopic study of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite (Ni,Co)6Fe2(OH)16(CO3)·4H2O," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 1, pp. 78–83, Jan. 2010.

[96] S. J. Palmer, R. L. Frost, and H. J. Spratt, "Synthesis and Raman spectroscopic study of Mg/Al,Fe hydrotalcites with variable cationic ratios," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1138–1143, Sep. 2009.

[97] S. J. Palmer, R. L. Frost, G. Ayoko, and T. Nguyen, "Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO32− and (MoO4)2− anions in the interlayer," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, no. 3, pp. 395–401, Mar. 2008.

[98] Q. Tao, B. J. Reddy, H. He, R. L. Frost, P. Yuan, and J. Zhu, "Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 3, pp. 869–875, Dec. 2008.

[99] J. T. Kloprogge and R. L. Frost, "Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites," *J. Solid State Chem.*, vol. 146, no. 2, pp. 506–515, Sep. 1999.

[100] S. Das and M. J. Hendry, "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes," *Chem. Geol.*, vol. 290, no. 3–4, pp. 101–108, Nov. 2011.

[101] H. D. Lutz, H. Möller, and M. Schmidt, "Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides M(OH)2 (M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd) — IR and Raman spectra, neutron diffraction of Fe(OH)2," *J. Mol. Struct.*, vol. 328, pp. 121–132, Dec. 1994.

[102] C. Vaysse, L. Guerlou-Demourgues, and C. Delmas, "Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions?," *ResearchGate*, vol. 41, no. 25, pp. 6905–13, Jan. 2003.

[103] T. Hibino, Y. Yamshita, K. Kosuge, and A. Tsunashima, "Decarbonation Behavior of Mg-Al-Co-3 Hydrotalcite-Like Compounds During Heat-Treatment," *Clays Clay Miner.*, vol. 43, no. 4, pp. 427–432, Aug. 1995.

[104] B. E. Prasad, M. Dinamani, P. Vishnu Kamath, and S. H. Mehta, "Hexacyanoferrate (III) as an electroactive probe for the investigation of the interlayer basicity of the layered double hydroxide (LDH) of Mg with Al," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 1, pp. 216–218, Aug. 2010.

[105] J. W. Boclair, P. S. Braterman, B. D. Brister, Z. Wang, and F. Yarberry, "Physical and Chemical Interactions between Mg:Al Layered Double Hydroxide and Hexacyanoferrate," *J. Solid State Chem.*, vol. 161, no. 2, pp. 249–258, Nov. 2001.

[106] I. Carpani, M. Berrettoni, M. Giorgetti, and D. Tonelli, "Intercalation of iron(III) hexacyano complex in a Ni,Al hydrotalcite-like compound," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7265–7269, Apr. 2006.

[107] C. Carteret, "Mid- and Near-Infrared Study of Hydroxyl Groups at a Silica Surface: H-Bond Effect," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 30, pp. 13300–13308, Jul. 2009.

[108] A. Burneau and C. Carteret, "Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 14, pp. 3217–3226, Jan. 2000.

[109] H. D. Lutz, "Structure and strength of hydrogen bonds in inorganic solids," *J. Mol. Struct.*, vol. 646, no. 1–3, pp. 227–236, Feb. 2003.

[110] T. Steiner, "The Hydrogen Bond in the Solid State," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 1, pp. 48–76, Jan. 2002.

[111] B. A. Kolesov, "Raman spectra of single H2O molecules isolated in cavities of crystals," *J. Struct. Chem.*, vol. 47, no. 1, pp. 21–34.

[112] L. Hickey, J. T. Kloprogge, and R. L. Frost, "The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 17, pp. 4347–4355.

[113] C. Carteret and A. Burneau, "Etude, par spectroscopie proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silice amorphe = Study, by near infrared spectroscopy, and modelisation of surface structures and of hydratation of amorphous silica," 1999. [Online]. Available: http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=199753. [Accessed: 18-Aug-2016].

[114] R. L. Frost, H. J. Spratt, and S. J. Palmer, "Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 72, no. 5, pp. 984–988, Jun. 2009.

[115] A. Burneau, O. Barres, J. P. Gallas, and J. C. Lavalley, "Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water," *Langmuir*, vol. 6, no. 8, pp. 1364–1372, Aug. 1990.

[116] T. D. Paolo, C. Bourdéron, and C. Sandorfy, "Model Calculations on the Influence of Mechanical and Electrical Anharmonicity on Infrared Intensities: Relation to Hydrogen Bonding," *Can. J. Chem.*, vol. 50, no. 19, pp. 3161–3166, Oct. 1972.

[117] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, and D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 229–247, Sep. 2000.

[118] E. López-Salinas, M. García-Sánchez, J. A. Montoya, D. R. Acosta, J. A. Abasolo, and I. Schifter, "Structural Characterization of Synthetic Hydrotalcite-like [Mg1-xGax(OH)2](CO3)x/2·mH2O," *Langmuir*, vol. 13, no. 17, pp. 4748–4753, Aug. 1997.

[119] F. Thevenot, "Preparation and Characterization of Al-Rich Zn-Al Hydrotalcite-Like Compounds," *Clays Clay Miner.*, vol. 37, no. 5, pp. 396–402, 1989.

[120] R. T. Cygan, J. A. Greathouse, H. Heinz, and A. G. Kalinichev, "Molecular models and simulations of layered materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 17, pp. 2470–2481, Apr. 2009.

[121] S. Sene, S. Bégu, C. Gervais, G. Renaudin, A. Mesbah, M. E. Smith, P. H. Mutin, A. van der Lee, J.-M. Nedelec, C. Bonhomme, and D. Laurencin, "Intercalation of Benzoxaborolate Anions in Layered Double Hydroxides: Toward Hybrid Formulations for Benzoxaborole Drugs," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 1242–1254, Feb. 2015.

[122] V. R. R. Cunha, P. A. D. Petersen, M. B. Gonçalves, H. M. Petrilli, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, M. L. A. Temperini, and V. R. L. Constantino, "Structural, Spectroscopic (NMR, IR, and Raman), and DFT Investigation of the Self-Assembled Nanostructure of Pravastatin-LDH (Layered Double Hydroxides) Systems," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 1415–1425, Apr. 2012.

[123] D. G. Costa, A. B. Rocha, R. Diniz, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, and A. A. Leitão, "Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 33, pp. 14133–14140, Aug. 2010.

[124] H. Yan, M. Wei, J. Ma, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, "Theoretical study on the structural properties and relative stability of M(II)-Al layered double hydroxides based on a cluster model," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 21, pp. 6133–6141, May 2009.

[125] W. J. Hehre, "Ab initio molecular orbital theory," *Acc. Chem. Res.*, vol. 9, no. 11, pp. 399–406, Nov. 1976.

[126] R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 689–746, Jul. 1989.

[127] S. Cadars, G. Layrac, C. Gérardin, M. Deschamps, J. R. Yates, D. Tichit, and D. Massiot, "Identification and Quantification of Defects in the Cation Ordering in Mg/Al Layered Double Hydroxides," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 2821–2831, Jun. 2011.

[128] L. Aimoz, C. Taviot-Guého, S. V. Churakov, M. Chukalina, R. Dähn, E. Curti, P. Bordet, and M. Vespa, "Anion and Cation Order in Iodide-Bearing Mg/Zn–Al Layered Double Hydroxides," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5460–5475, Mar. 2012.

[129] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, and B. Kirtman, "CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 114, no. 19, pp. 1287–1317, Oct. 2014.

[130] E. Andre, J. Fahel, and C. Carteret, "Modelling the Structure and Vibrational Properties of Layered Double Hydroxides," in *Energy Technology 2015*, A. Jha, C. Wang, N. R. Neelameggham, D. P. Guillen, L. Li, C. K. Belt, R. Kirchain, J. S. Spangenberger, F. Johnson, A. J. Gomes, A. Pandey, and P. Hosemann, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 317–323.

Chapitre II : Du minéral aux hybrides organo-minéraux

Sommaire

1. Introduction 57

2. Synthèse, caractérisation et modélisation du précurseur 60

2.1. Propriétés vibrationnelles des phases HDLs 60
2.2. Propriétés structurales et composition des phases HDLs 65
2.3. Isothermes d'adsorption d'eau 67
2.4. Modélisation quantique des phases HDLs 69

3. Hybrides organo-minéraux 77

3.1. Structure, composition et caractérisation des hybrides 77
3.1.1. Propriétés vibrationnelles des carboxylates en solution 79
3.1.2. Propriétés structurales et vibrationnelles des phases hybrides 80
3.2. Effet de la charge du feuillet (ratio) 86
3.3. Effet de l'hydratation 88
3.3.1. Dc@Mg_2Al 88
3.3.2. Influence de la charge du feuillet (ratio) 102

4. Conclusion 109

5. Références Bibliographiques 110

1. Introduction

Les hybrides organo-minéraux lamellaires se retrouvent dans des domaines d'applications variés, citons les domaines de l'adsorption[1], de l'électrochimie[2], de la photochimie[3], et de la catalyse[4]….ainsi que dans les domaines pharmaceutique et médical[5].

En conséquence, de nombreuses études ont été consacrées à la synthèse d'hybrides organo-lamellaires bien cristallisés et purs[6]. Dans la littérature, différentes méthodes de préparation de ces hybrides ont été décrites, telles que la coprécipitation directe[7], la calcination-réhydratation[8], la redissolution[9], [10] et l'échange anionique[11]. Chacune de ces méthodes présente ses avantages et ses inconvénients. Dans le cas de la coprécipitation directe, une pollution par le carbonate et/ou les contreanions des sels métalliques utilisés pour la synthèse est toujours identifiée, du fait de la grande affinité du carbonate pour l'espace interfoliaire et de la compétition entre le contreanion inorganique, qui se présente en concentration importante en solution, et la molécule organique à intercaler. On peut citer par exemple, l'intercalation de la L-cystéine et du L-aspartique par coprécipitation directe à pH 10,5 et 10 respectivement. Elles conduisent à un taux d'intercalation de 72% pour la cystéine avec une pollution en carbonate et en nitrate, le contreanion des sels métalliques utilisés, et à un taux d'intercalation de 47% pour l'acide aspartique avec également une pollution en nitrate[12], [13]. On peut également citer l'intercalation de la phénylalanine dans différentes matrices d'HDL par la méthode de reconstruction, qui a été étudiée par Aisawa *et al*. La cointercalation des anions inorganiques, *i.e.* NO_3^-, OH^-, est trouvée majoritaire par rapport à la Phe, ainsi que la formation de phases annexes (sels d'hydroxydes doubles) qui ont été également observées pour le couple Ni^{II}/Al^{III}[14]. Par ailleurs, l'intercalation de diacides a été elle aussi étudiée. Comme, par exemple, l'intercalation de l'acide ascorbique par coprécipitation directe et par reconstruction, étudiée par Aisawa *et al*. Une cointercalation des anions nitrate et hydroxyde est observée pour l'acide ascorbique par la méthode de coprécipitation, de plus la phase HDL de type Zn^{II}/Al^{III} n'a pas été reconstruite, mais au contraire, c'est une phase HDL carbonatée qui a été obtenue[8]. Suite à l'échec des méthodes de coprécipitation directe et de calcination-réhydratation pour obtenir à la fois une intercalation totale des molécules organiques et une bonne cristallinité des matériaux, une nouvelle voie doit être envisagée. On peut envisager une troisième méthode, l'échange anionique, qui a rarement été étudiée dans ce but, mais qui constitue une piste intéressante pour atteindre ces objectifs. Précédemment, Nakayama *et al*. ont montré l'inefficacité de l'intercalation des acides aminés par échange anionique avec des HDLs chlorurés[15], par contre

l'utilisation des HDLs nitratés autorise l'intercalation des acides aminés par échange anionique[12], mais une intercalation incomplète est toujours signalée. Par ailleurs, l'intercalation de l'humate par échange anionique avec des HDLs chlorurés n'a pas conduit à l'intercalation de cette molécule organique[11]. La densité de charge élevée du chlorure par rapport au nitrate[16] explique l'inefficacité de l'échange pour de nombreuses molécules organiques utilisant des HDL chlorurés comme précurseurs. En revanche, Prévot *et al*. ont réussi à intercaler l'oxalate par échange anionique avec des phases Zn^{II}/Al^{III} chlorurées à température ambiante et sous traitement hydrothermal, mais un large excès d'oxalate est nécessaire (40 fois la stœchiométrie d'oxalate pendant 1 jour à température ambiante, alors qu'un facteur de 20 pendant 4 jours est demandé sous traitement hydrothermal). Il convient de noter que la phase HDL hybride obtenue sous traitement hydrothermal est impure et la formation de l'oxyde de zinc est observée[17]. Miyata *et al* ont proposé une classification de l'affinité des anions inorganiques pour l'espace interfoliaire[16]. Le perchlorate est un anion avec une affinité très faible pour l'espace interfoliaire, en lien avec sa charge unique et sa géométrie tétraédrique, ce qui assure une densité de charge faible par rapport aux autres anions inorganiques tels que le nitrate et le chlorure. En conséquence, un échange anionique plus efficace est attendu pour le perchlorate. En revanche, à notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur l'utilisation d'HDL perchloraté comme intermédiaire pour la préparation d'hybrides organi-minéraux. Yan *et al.* ont décrit une méthode efficace qui permet l'échange totale du carbonate par un anion inorganique en dispersant le précurseur carbonate dans l'éthanol puis en ajoutant une solution d'acide fort possédant l'anion que l'on désire intercaler[18]. Cette méthode permet d'obtenir des matériaux avec une meilleure cristallinité et une plus haute pureté que ceux obtenus par coprécipitation directe. Aussi, dans ce travail de thèse, nous avons développé notre stratégie pour la synthèse des hybrides organo-minéraux en nous basant sur une approche par échange anionique en utilisant l'HDL perchloraté comme précurseur (**figure II-1**). La chimie d'intercalation des anions dépend de plusieurs facteurs détaillés dans le chapitre I. Ces facteurs sont étudiés dans le but d'obtenir les conditions optimales afin d'assurer une intercalation totale avec une haute pureté et une meilleure cristallinité des matériaux. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation du matériau de départ, Mg_2Al carbonaté (CO_3@MgAl) et du précurseur ClO_4@MgAl pour différents ratios (Mg^{II}/Al^{III}). Dans la deuxième partie, nous décrirons les conditions optimales pour la synthèse des hybrides par échange anionique avec des molécules organiques simples, les acides dicarboxyliques, pour mettre en application la stratégie adoptée. Enfin, nous aborderons l'effet du ratio et de l'hydratation sur les propriétés

structurales des matériaux hybrides synthétisés. Les propriétés structurales et vibrationnelles des matériaux de départ et des hybrides seront étudiées par DRX et spectroscopie vibrationnelles, avec une approche alliant la théorie et l'expérience.

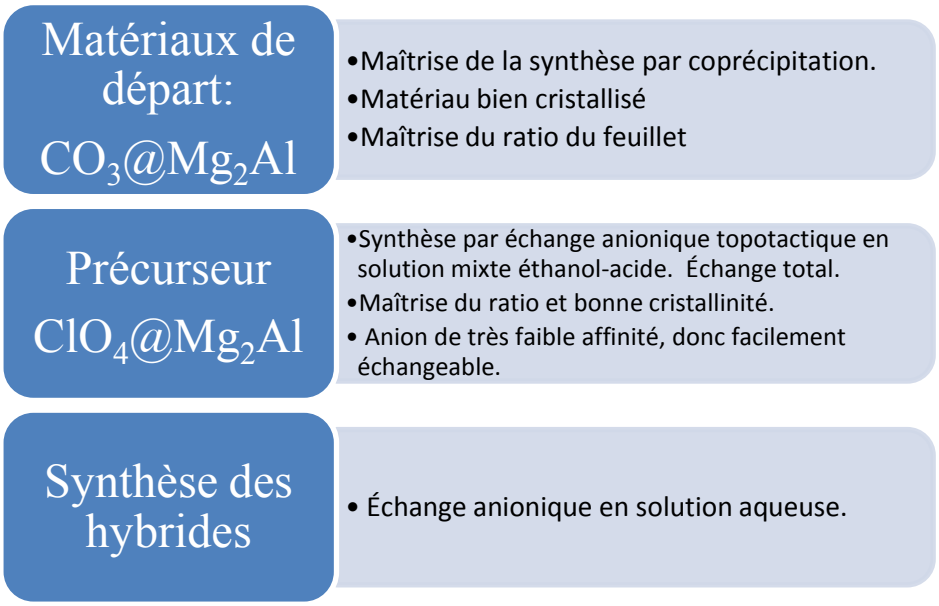


Figure II-1: Méthode de synthèse des hybrides organo-lamellaires.

2. Synthèse, caractérisation et modélisation du précurseur

La synthèse du précurseur HDL perchloraté se déroule en deux étapes :

(1) la synthèse du matériau de départ, (CO_3@MgAl).

La synthèse de ce dernier est bien maîtrisée par la méthode de coprécipitation directe à pH constant[19]. Cette dernière permet d'obtenir un matériau pur, bien cristallisé et possédant le ratio M^{II}/M^{III} souhaité. En effet, le carbonate est l'anion qui présente l'affinité la plus forte pour l'espace interfoliaire et il n'autorise pas la co-intercalation des autres contreanions. L'interaction électrostatique forte et les liaisons hydrogène entre l'anion carbonate et le feuillet minimisent les défauts d'empilement souvent rencontrés pour ce type de matériaux[20], [21]. Le protocole de synthèse est présenté dans l'**annexe II**.

(2) Synthèse du précurseur (ClO_4@MgAl).

Le précurseur est synthétisé par échange anionique en dispersant l'HDL carbonaté dans une solution mixte d'éthanol et d'acide[22]. Dans notre cas l'acide utilisé est l'acide perchlorique. Les conditions d'échange sont développées dans **l'annexe II**.

2.1. Propriétés vibrationnelles des phases HDLs

Le ratio des cations divalents sur trivalents (M^{II}/M^{III}) du feuillet, autrement dit, la charge du feuillet, influence directement la capacité d'échange anionique du matériau, leur structure et leur cristallinité[19], [23]. Aussi, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation des phases HDLs de ratios les plus stables 2, 3 et 4 [24]–[26]. Les spectres Raman des HDLs carbonatés pour les ratios 2, 3 et 4 sont représentés dans la **figure II-2**. Les spectres Raman peuvent être analysés en deux parties. La première partie entre 100 et 1200 cm^{-1} concernant le feuillet HDL et l'anion interfoliaire. La phase HDL est caractérisée par les modes de translation des groupements hydroxyles du feuillet $E_g(T)$ et $A_{1g}(T)$ entre 350-650 cm^{-1}[27]–[29]. Ils se déplacent vers les basses fréquences en augmentant le ratio M^{II}/M^{III} du feuillet (**Tableau II-1**). Le rapport d'intensité des bandes $A_{1g}(T)/ E_g(T)$, vers 480 et 550 cm^{-1} respectivement, augmente avec le ratio M^{II}/M^{III} du feuillet, du fait que la bande A_{1g} correspond à des modes impliquant majoritairement les cations divalents et que leur quantité relative dans le feuillet augmente avec le ratio. La bande E_g, quant à elle, dépend plutôt du cation trivalent[19]. En dessous de 350 cm^{-1}, on observe les bandes de translation du réseau anionique du domaine interfoliaire[28], [29]. La bande intense vers 160 cm^{-1}

est due au mode de translation du carbonate en interaction forte avec l'eau interfoliaire et le feuillet. Le carbonate est sondé par ses deux bandes vibrationnelles actives en Raman, l'élongation symétrique vers 1062 cm^{-1} (A'_1) et la déformation antisymétrique dans le plan, doublement dégénérée, vers 698 cm^{-1}(E')[30].

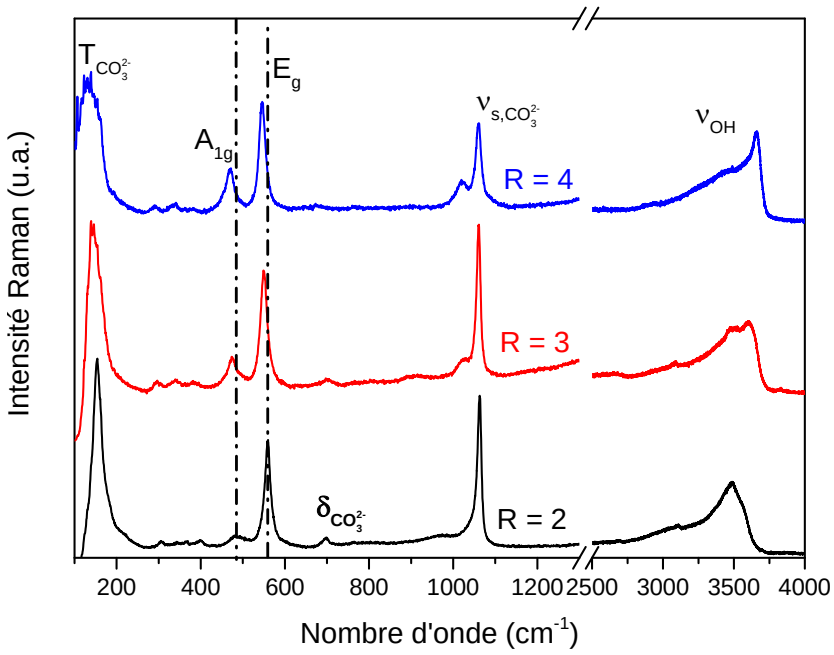


Figure II-2: Spectres Raman des phases HDLs CO_3@MgAl pour différents ratios.

La deuxième partie du spectre entre 2500 et 3800 cm^{-1} est constituée d'une large bande vibrationnelle associée au mode d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet et de l'eau interfoliaire, sa largeur est due au fort réseau de liaisons hydrogène établi dans l'espace interfoliaire entre l'eau, l'anion interfoliaire et les groupements hydroxyles du feuillet [27]. Une bosse est observée vers 3045 cm^{-1} pour le ratio 2, elle correspond au déplacement de la bande vibrationnelle des groupements hydroxyles vers les basses fréquences dû à la forte interaction entre le carbonate, l'eau interfoliaire et le feuillet[31], [32]. Cette bande se déplace vers les hautes fréquences en augmentant le ratio car la densité de charge du feuillet et le nombre de mole d'anion par mole d'HDL diminuent ce qui entraîne une diminution des interactions entre l'anion, l'eau et le feuillet. De fait, pour le ratio 4, la bande de vibration des groupements hydroxyle est observée vers 3660 cm^{-1} proche de la fréquence d'un hydroxyle libre [33], [34].

Tableau II-1: Fréquences de vibration des bandes du feuillet en fonction du ratio de cations.

$Mg_RAl.CO_3$	$A_{1g}(T)$ cm^{-1}	$E_g(T)$ cm^{-1}
R=2	481	559
R=3	474	550
R=4	469	545

Après échange anionique, les spectres Raman (**figure II-3**) mettent en évidence la conservation de la structure HDL étant donné que les bandes vibrationnelles caractéristiques de l'HDL entre 350-650 cm^{-1} sont toujours présentes. L'échange est total puisque la bande d'élongation symétrique du carbonate, la plus intense en Raman, disparaît totalement après échange et que l'on retrouve les quatre bandes vibrationnelles caractéristiques du perchlorate de symétrie T_d à 462 (δ_s, E) , 627 (ν_{as}, T_2), 935 (ν_s, A_1) et 1111(δ_{as}, T_2) cm^{-1}[35]. La région entre 3000 et 3800 cm^{-1}, caractéristique des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet et de l'eau interfoliaire, est caractérisée par deux bandes vibrationnelles pour le ratio 2 vers 3550 et 3629 cm^{-1}, dues aux modes d'élongation des deux types de groupements hydroxyles (de l'eau et du feuillet).

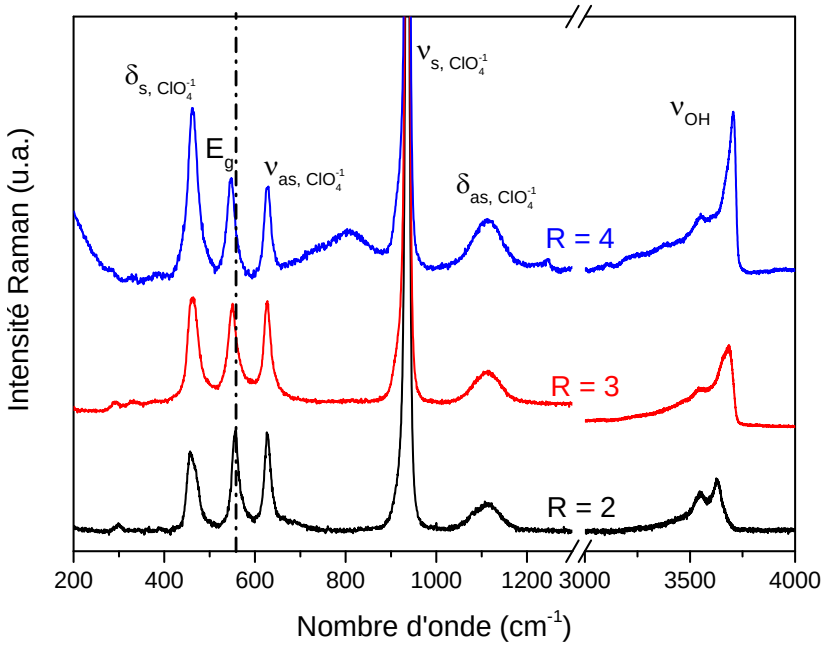


Figure II-3: Spectres Raman des phases HDLs ClO_4@MgAl pour différents ratios.

Les fréquences de vibration des groupements hydroxyles sont enregistrées à plus hautes fréquences, pour tous les ratios, comparées avec celles obtenues pour les phases carbonatés. Ceci est expliqué

par un réseau de liaison d'hydrogène plus fort entre le carbonate, l'eau et le feuillet dû à sa géométrie parfaitement adapté au site prismatique du milieu interfoliaire et à une interaction électrostatique plus important entre le carbonate et le feuillet.

Les spectres MIR (**figure II-4**) des phases HDLs sont divisés en trois régions. En dessous de 1000 cm^{-1}, les bandes de vibrations du feuillet sont observées[27], [36]. La résolution des bandes de déformation des groupements hydroxyles du feuillet, couplés aux bandes de vibration de l'eau entre 500-1000 cm^{-1}, est attribuée à la force des interactions des molécules d'eau avec le feuillet et avec l'anion interfoliaire, qui conduit à la structuration de l'eau. La résolution de ces bandes diminue en augmentant le ratio. Ceci peut être expliqué par la diminution de la quantité d'anion dans l'espace interfoliaire d'une part, et par l'augmentation de la quantité d'eau lorsque le ratio augmente d'autre part. En effet les ratios 3 et 4 contiennent 2 et 3 fois plus de molécules d'eau par mole d'HDL par rapport au ratio 2 (Section 2.3.). Par ailleurs, la bande de vibration qui correspond à l'élongation M-O du feuillet vers 440 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences en augmentant le ratio, comme observé en Raman.

La seconde partie est comprise entre 1000-1800 cm^{-1}. Le carbonate est identifié par sa bande d'élongation antisymétrique vers 1350 cm^{-1}. Le profile de la bande change avec le ratio car les interactions entre le carbonate, le feuillet et l'eau évolue et diminue en intensité conséquence de la diminution de la capacité d'échange anionique (Ratio 4 contient ~2 fois moins de carbonate que le ratio 2). On observe également dans cette région la bande de déformation de l'eau vers 1640 cm^{-1}. La troisième partie, située entre 2500-3800 cm^{-1}, concerne les bandes d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet et de l'eau. Elle présente le même comportement que ce qui est observé en Raman. Par contre, l'infrarouge est beaucoup plus sensible à l'eau et aux liaisons hydrogène, ce qui rend la bande plus large et plus compliquée à analyser.

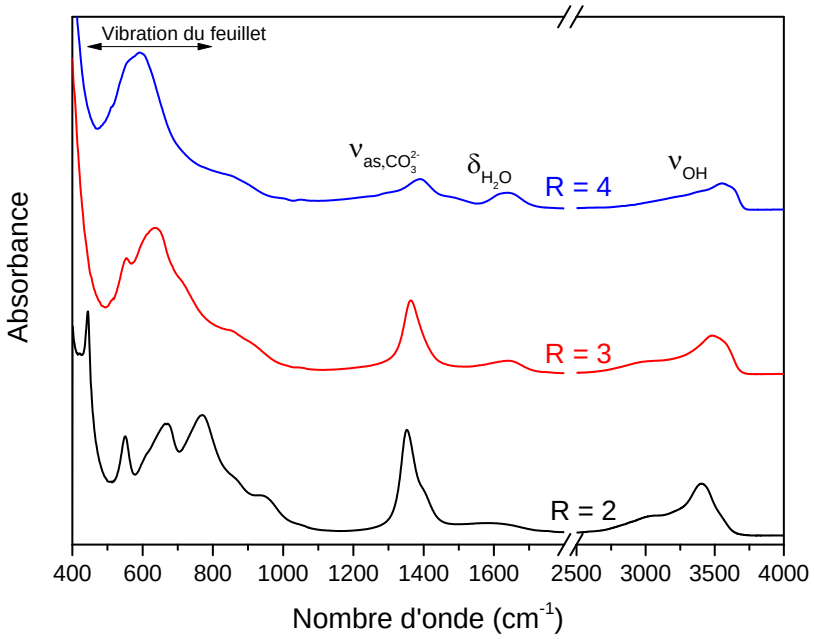


Figure II-4 : Spectre MIR des phases HDLs CO_3@Mg_2Al pour différents ratios

Les spectres MIR des HDLs perchloratés (**figure II-5**) après échange anionique confirment les résultats obtenus en Raman : une désintercalation totale du carbonate et son remplacement par le perchlorate sont constatées par la disparition complète de la bande de vibration du carbonate vers 1352 cm^{-1} et par l'apparition des bandes de vibrations du perchlorate vers 1073 et 650 cm^{-1}, vérifiant l'intercalation du perchlorate dans l'espace interfoliaire. De même, la région des nombres d'ondes inférieurs à 1000 cm^{-1}, reliée aux modes de vibrations du feuillet, confirme la conservation de la structure d'HDL après échange. Les bandes de vibration du feuillet se déplacent vers les basses fréquences en augmentant le ratio, comme pour la phase carbonatée. La résolution des bandes de vibration du feuillet couplé aux bandes de déformation de l'eau 500-900 cm^{-1} est beaucoup plus faible par rapport au carbonate, conséquence directe de la faible structuration de l'eau due à la géométrie plus compliqué de l'interfoliaire dans le cas du perchlorate. Ainsi, la résolution diminue en augmentant le ratio pour la même raison que discuté pour la phase carbonatée. Ces faibles interactions sont vérifiées également dans la région 2800-3000 cm^{-1}, où la bande de vibration d'élongation des hydroxyles se déplace vers les hautes fréquences en augmentant le ratio et se trouve également à plus haute fréquence que celle observée pour le carbonate au même ratio. Ainsi, la bande observée vers 3045 cm^{-1} pour la phase carbonatée au ratio 2 n'est pas observée pour le perchlorate, ce qui confirme la faible interaction entre l'eau, le feuillet et le perchlorate.

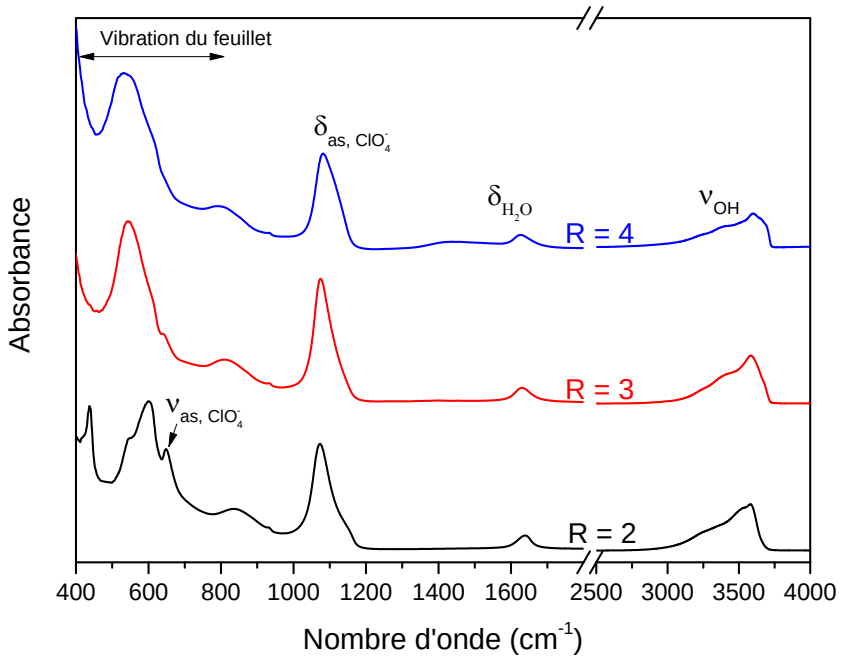


Figure II-5:Spectres MIR des phases HDLs ($Mg^{II}Al^{III}$) perchloratés pour différents ratio. (a) R=2, (b) R=3 et (c) R=4.

2.2. Propriétés structurales et composition des phases HDLs

Les diffractogrammes des phases HDLs carbonatées et perchloratées pour différents ratios ont été collectées et sont reportées sur la **figure II-6**. Les diffractogrammes sont indexés dans un système rhomboédrique en considérant une maille hexagonale triple $R\bar{3}m$, avec une séquence d'empilement 3R1 (polytype)[37]. Les réflexions basales (003) et (006) se déplacent vers les bas angles lorsque le ratio augmente, *i.e.* la charge du feuillet diminue, pour le même anion interfoliaire (**Tableau II-2**). Les interactions électrostatiques diminuent avec la charge du feuillet, ce qui se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire avec le ratio. L'absence de pics de diffraction attribués à la phase carbonatée dans les diffractogrammes des phases HDLs perchloratées met en évidence la désintercalation totale du carbonate et l'intercalation du perchlorate, ce qui est en accord avec les résultats spectroscopiques. La présence des réflexions bien ordonnées (00l) et de la réflexion (110) attribuée à la distance M-M du feuillet reflètent la conservation de la structure du matériau après échange carbonate/perchlorate. L'intercalation du perchlorate s'accompagne d'une forte expansion de la distance interfoliaire (15-20%) associée à la géométrie tétraédrique de cet anion.

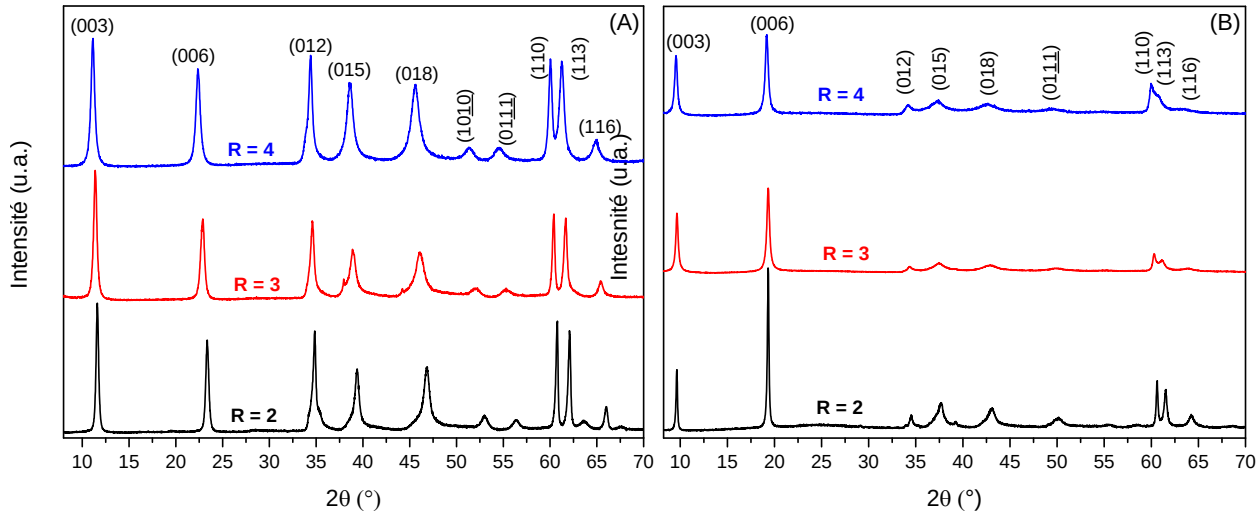


Figure II-6: Diffractogrammes des phases HDLs ($Mg^{II}Al^{III}$) carbonatées (A) et perchloratées (B) pour différents ratios.

La réflexion (110) se déplace vers les bas angles en augmentant le ratio pour le même anion interfoliaire, en accord avec l'augmentation de la fraction molaire des Mg^{2+} qui possède un rayon ionique de 72 pm, plus grand que celui d'Al^{3+} (54pm)[38]. L'invariance de la position de cette réflexion (110) après échange anionique pour le même ratio indique que la distance M-M (paramètre a) ne change pas après intercalation (**tableau II-2**) ; le ratio M^{II}/M^{III} est maintenu durant l'échange. Les valeurs de ratio déterminées par ICP-AES sont en accord avec les observations obtenues dans les diffractogrammes (**Tableau II-2**). Un milieu interfoliaire ordonné est constaté du fait de la faible largeur à mi-hauteur des réflexions basales pour les deux phases d'HDLs et pour les différents ratios. Toutefois, la largeur augmente avec le ratio pour le même anion interfoliaire. Ceci est expliqué par un domaine de cohérence plus faible. La région 2θ entre 35° et 58 ° dépend fortement du polytype de l'HDL et des défauts d'empilements. Après échange anionique le polytype 3R1 est conservé. Une faible quantité de défaut d'empilement est constatée pour le ratio 2, comme déduit de la bonne résolution des pics de diffraction dans cette région, tandis que, pour les ratios 3 et 4, une faible cristallinité est déduite des réflexions plus larges de la zone polytype et des deux raies (110) et (113) moins bien résolues (par rapport à R=2).

Tableau II-2: Paramètres de maille des HDL perchloraté et carbonaté pour différents ratios.

HDL	c (nm)	a (nm)	R
CO_3^{2-}@Mg_2Al	0,760	0,305	2,03
CO_3^{2-}@Mg_3Al	0,779	0,306	2,96
CO_3^{2-}@Mg_4Al	0,794	0,308	4,01
ClO_4^-@Mg_2Al	0,917	0,305	1,95
ClO_4^-@Mg_3Al	0,920	0,307	2,73
ClO_4^-@Mg_4Al	0,928	0,308	3,78

2.3. Isothermes d'adsorption d'eau

L'influence structurante de l'eau interfoliaire observée par infrarouge et Raman nous a amené à entreprendre une analyse quantitative de cette eau interfoliaire dans les différents matériaux (différentes charges et anions) en fonction de l'humidité relative.

Les isothermes d'adsorption d'eau pour les phases HDLs carbonatées, pour différents ratios, sont présentées dans la **figure II-7**. Nous avons reporté en ordonnée le nombre de molécules d'eau par mole de carbonate. Ces isothermes sont divisées en trois zones. La première zone, $0<P/P_0<0,1$, se caractérise par une prise rapide en eau, celle-ci comblant les sites microporeux les plus énergétiques et accessibles. Ce saut brutal correspond au passage de 0 à 2,2 molécules d'eau par anion carbonate pour R=2, de 0 à 4,4 molécules d'eau/anion pour R=3 et de 0 à 7 molécules d'eau pour R=4. La seconde zone, $0<P/P_0<0,8$, se caractérise par une prise en eau régulière et linéaire, de 2,2 à 3 molécules d'eau par anion pour R=2, de 4,4 à 6 molécules d'eau/anion pour R=3, et de 7 à 9 molécules d'eau/anion pour R=4. Enfin, pour $P/P_0>0,8$, la saturation de l'espace interfoliaire est atteinte, la prise en eau est alors due à la condensation intergranulaire ou capillaire (mésopores). La courbe de désorption possède la même allure que celle d'adsorption, avec une très légère hystérèse, qui se poursuit jusqu'aux très basses pressions. Ainsi, le changement le plus brutal intervient dans la première zone de la courbe d'adsorption. Précisons qu'avant de réaliser la mesure, les échantillons des phases carbonatées et échangées au perchlorate sont placés pendant une nuit à 100 °C sous un vide de 10^{-4} Pa afin de suivre la courbe d'adsorption (et non celle de désorption) lors de l'équilibre avec l'humidité ambiante.

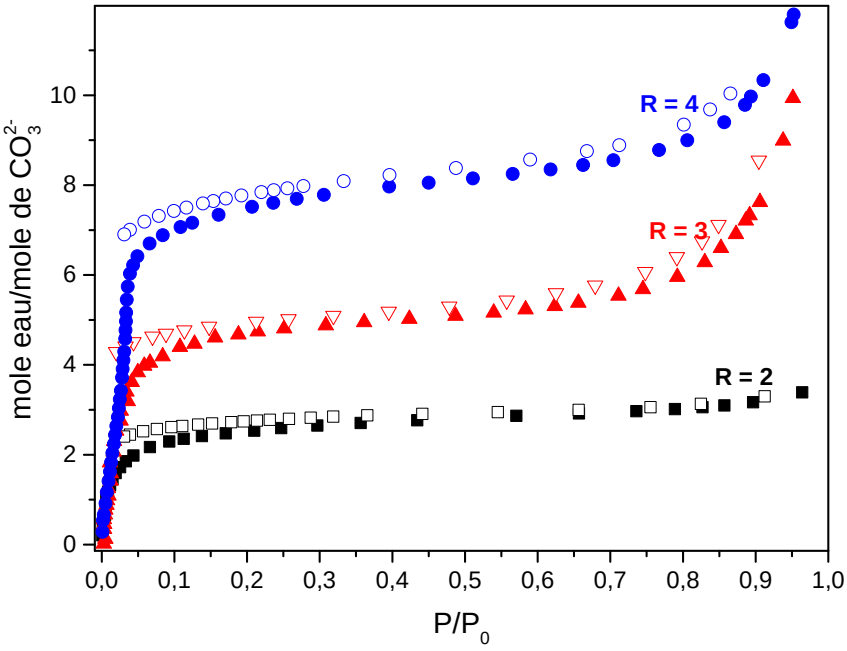


Figure II-7: Isothermes d'adsorption d'eau des phases HDLs ($Mg^{II}Al^{III}$) carbonatées pour différents ratio.
(Symbole plein « adsorption », symbole vide « désorption »)

L'allure de l'isothermes d'adsorption de la phase HDL perchloratée de ratio R=2 (**figure II-8**) est différente de celle de la carbonatée. Par contre pour R = 3 et 4, une allure similaire est observée avec un nombre de molécules d'eau adsorbées beaucoup plus faible. A HR_{amb} = ~30%, 2 molécules d'eau par anion de perchlorate sont adsorbées pour R=3 et 2,8 molécules d'eau par anion pour R=4. Pour R=2, une prise rapide d'eau est observée vers les basses pressions ($0<P/P_0<0,06$), et correspond à une molécule d'eau par anion de perchlorate. La quantité d'eau est constante jusque P/P_0=0,55. Puis, l'augmentation de la pression induit une importante prise d'eau, passant d'une molécule d'eau par anion à 4,5 molécules d'eau par anion. Iyi *et al.* ont noté que cette prise d'eau s'accompagne d'une augmentation de la distance interfoliaire de 2,7 Å ce qui concorde avec l'existence d'une couche d'eau entre l'anion et le feuillet (le diamètre d'une molécule d'eau étant de 2.8 Å)[39]. La courbe de désorption se caractérise par une importante hystérèse. Ainsi, dans le cas de R=2, nous obtenons à $HR_{ambiante}$ = ~30%, 1,3 molécule d'eau par anion de perchlorate, ce qui est plus de 2 fois moins que celle du carbonate dans les mêmes conditions. En se basant sur tous les résultats ci-dessus, les formules expérimentales sous HR de ~30% pour ces deux phases sont déduites et reportées dans le **tableau II-3**.

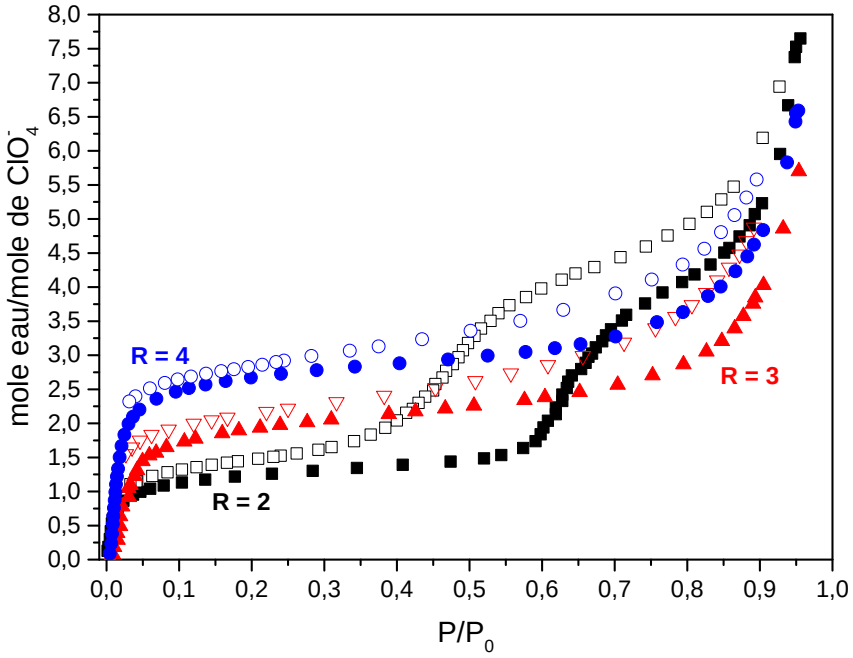


Figure II-8: Isothermes d'adsorption d'eau des phases HDLs ($Mg^{II}Al^{III}$) perchloratées pour différents ratios.

Tableau II-3: Nombre de molécules d'eau par anion de carbonate à HR = ~30%

An@Mg_RAl	CO_3^{2-}@MgAl	ClO_4^-@MgAl
R=2	$Mg_{2,03}Al_{0,97}(OH)_6(CO_3^{2-})_{0,485}.1,35H_2O$	$Mg_{1,95}Al_{1,05}(OH)_6(ClO_4^-)_{1,05}.\ 1,3H_2O$
R=3	$Mg_{2,96}Al_{1,04}(OH)_8(CO_3^{2-})_{0.52}.2,5H_2O$	$Mg_{2,73}Al_{1,25}(OH)_8(ClO_4^-)_{1,25}.\ 2H_2O$
R=4	$Mg_{4,01}Al_{0,99}(OH)_{10}(CO_3^{2-})_{0,495}.4H_2O$	$Mg_{3,78}Al_{1,22}(OH)_{10}(ClO_4^-)_{1,22}.\ 2,7H_2O$

2.4. Modélisation quantique des phases HDLs

La structuration du domaine interfoliaire, ainsi que l'effet de l'hydratation sur ce dernier a suscité l'intérêt de nombreuses études théoriques et expérimentales, afin de comprendre la structure et les propriétés physicochimiques des HDLs[39]–[43]. La modélisation des phases HDLs permet d'accéder à la structure et aux propriétés de ces matériaux et notamment à l'organisation du domaine interfoliaire ainsi qu'à l'effet de l'hydratation sur ce dernier. L'étude de l'hydratation et du polytype des phases HDLs carbonatées et perchloratées a été effectuée en DFT pour le ratio 2 en utilisant le code du calcul Crystal14.

Le polytype $3R_1$ est connu comme le polytype le plus stable thermodynamiquement et le plus répandu naturellement pour les HDLs carbonatés[37] ce qui est en accord avec les calculs effectués

pour lesquels l'optimisation des structures avec différentes taux d'hydratation converge toujours vers le polytype $3R_1$. De plus, la comparaison des diffractogrammes DRX simulés avec les données expérimentales, en se basant sur la position des réflexions dans la zone polytype, confirme également que le polytype 3R1 est le bon polytype de la phase HDL carbonatée. La **figure II-9** représente le diffractogramme simulé à partir d'une structure optimisée déshydratée comparé à l'expérimental déshydraté.

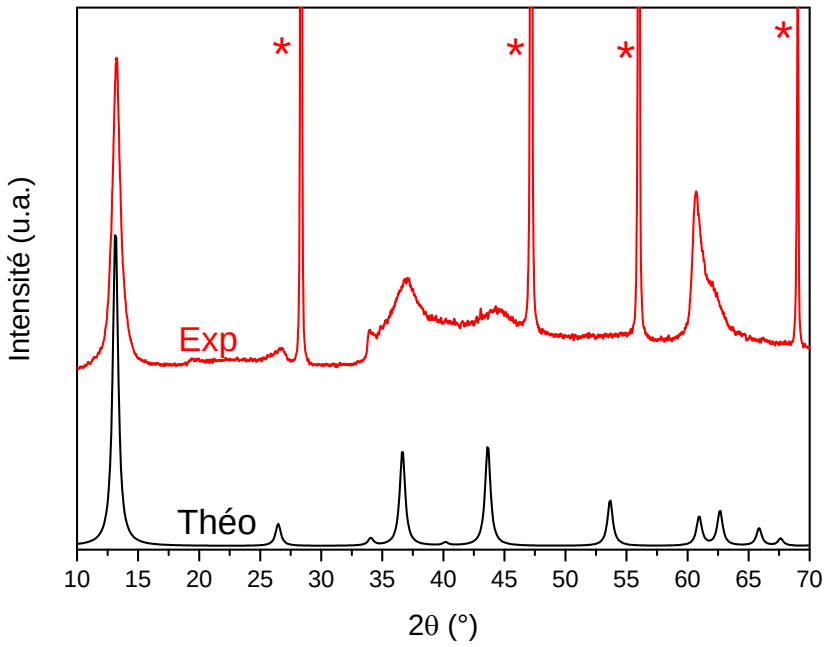


Figure II-9 : Comparaisons des diffractogrammes simulés et expérimentale déshydraté des phases HDLs Mg_2Al.
(*référence Si)

Nous constatons, que la distance interfoliaire simulée (0,672 nm) est en bon accord avec la distance mesurée expérimentalement (0,667 nm). Iyi *et al*. ont montré que les propriétés gonflantes des phases HDLs carbonatées avec l'hydratation semblent limitées (0,757 nm à HR = 0%, 0,758 nm à HR = 60%), ce qui est en désaccord avec nos résultats[39]. Ceci s'explique, dans leur cas, par une déshydratation incomplète du matériau, qui est uniquement placé sous flux d'azote, sans le chauffer. Tandis que dans notre cas le matériau est chauffé sous vide 1 Pa à 180°C pour atteindre la déshydratation complète.

Différents taux d'hydratation de la phase carbonatée ont été modélisés pour étudier l'influence de l'hydratation sur l'expansion du domaine interfoliaire. Mais auparavant, il convient de se poser la question de l'influence de l'organisation des molécules d'eau et de l'anion carbonate au sein de l'interfoliaire. En effet, différentes distributions de ces espèces peuvent être envisagées. Une

situation dans laquelle un grand nombre de structures seraient proches en énergie traduirait le désordre (et éventuellement la dynamique) du domaine interfoliaire. Pour se faire une idée de la structuration de l'interfoliaire nous nous sommes intéressés au cas d'un HDL possédant deux molécules d'eau par anion. Ces molécules ont été insérées de deux façons différentes conduisant, après optimisation, à deux structures distinctes (**figure II-10**). Dans le premier cas, les deux molécules d'eau se trouvent du même côté du carbonate, par contre dans le deuxième cas, les deux molécules d'eau set placent de part et d'autre de l'anion, adoptant une distribution uniforme dans l'espace interfoliaire. À noter que dans les deux cas le carbonate est orienté parallèlement au feuillet, son axe C_3 étant dirigé perpendiculairement au plan du feuillet. La structure optimisée montre une grande stabilité énergétique pour la distribution uniforme des molécules d'eau de l'ordre 45,42 kJ/mol/unité formulaire par rapport à la structure non uniforme. Ceci peut être expliqué par la formation d'un réseau de liaisons d'hydrogène plus fortes entre les anions, l'eau et le feuillet.

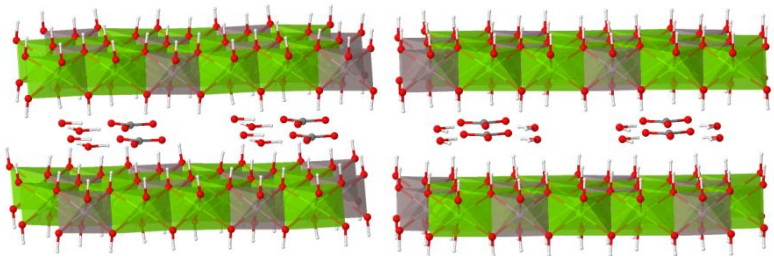


Figure II-10 : Distribution des molécules d'eau dans le domaine interfoliaire.

Dans un deuxième temps, deux orientations différentes du carbonate ont été évaluées : la première est celle où le carbonate se loge parallèlement aux feuillets dans l'espace interfoliaire, et la seconde est celle où le carbonate est tilté, comme le montre la **figure II-11**. L'optimisation des deux structures montre une stabilité de l'ordre 8 kJ/mol/unité formulaire ($Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5}.mH_2O$) pour l'orientation parallèle du carbonate, trop faible pour tirer une conclusion ferme sur l'orientation préférentielle du carbonate interfoliaire sur des considérations énergétiques. La forme tiltée prévoit une distance interfoliaire de 0,770 nm supérieure à la distance interfoliaire de la forme planaire de 0,747 nm. La distance interfoliaire expérimentale est de 0,760 nm à ~30% d'HR qui correspond à 3 molécules d'eau par anion. Ainsi, la forme planaire est en accord avec l'expérience, vu que la distance interfoliaire est plus petite. Alors que la forme tilté est en désaccord comme elle prévoit une distance plus grande, même avec un nombre de molécules d'eau plus faible.

Dorénavant, les structures optimisées pour les autres molécules d'eau sont simulées en tenant compte de la distribution des molécules d'eau et de l'orientation parallèle du carbonate.

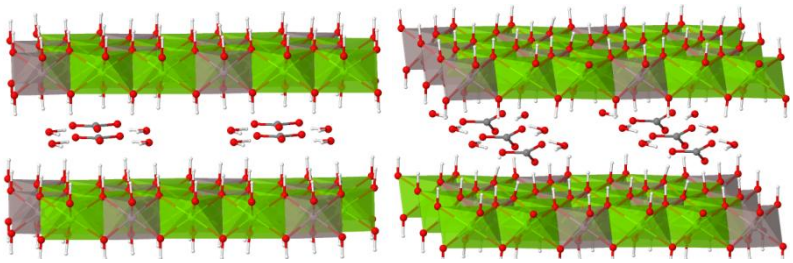


Figure II-11 : Schématisation du domaine interfoliaire.

Les diffractogrammes simulés à partir d'une structure optimisée hydratée avec différentes nombres de molécules d'eau sont représentés dans la **figure II-12** et comparés au diffractogramme expérimental pour RH~30%.

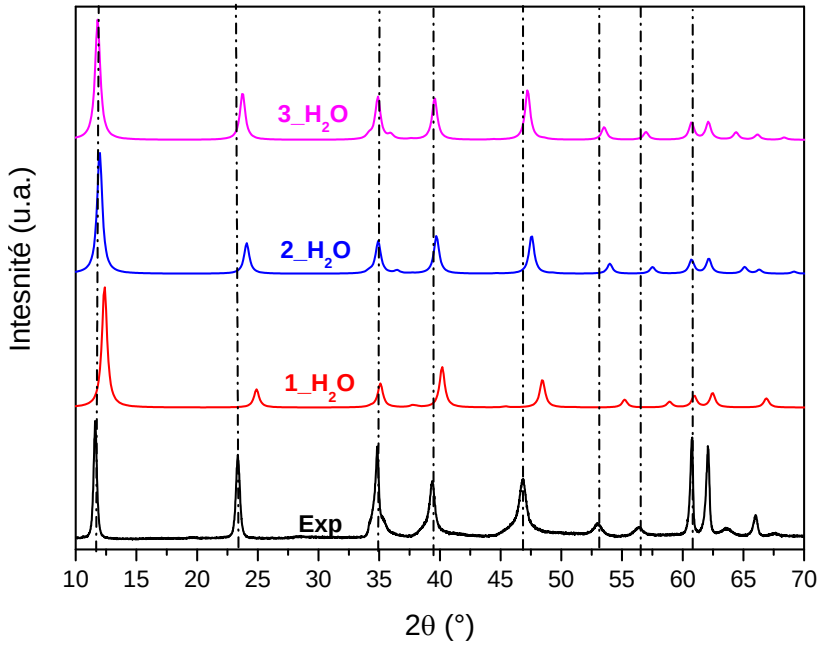


Figure II-12 : Comparaison des diffractogrammes simulés pour différentes quantités d'eau et expérimental à HR = ~30% des phases HDLs (Mg_2Al) carbonatées.

Nous constatons que les réflexions basales (00l) se déplacent vers les bas angles avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau, dû à l'expansion de la distance interfoliaire. En comparant le diffractogramme expérimental collecté à humidité relative ambiante (~30%) et ceux calculés nous pouvons conclure que le nombre de molécules d'eau par anion de carbonate sous humidité relative ambiante est de 3 molécules d'eau, ce qui est en accord avec les résultats obtenus

par adsorption d'eau (~2,7 H_2O/anion). Le site d'intercalation du carbonate change avec l'hydratation. Sous vide, le carbonate se trouve logé dans un site octaédrique au dessus d'un atome de magnésium avec les atomes d'oxygène dirigés vers les 3 octaèdres de Mg pour le feuillet en bas et vers les 3 octaèdres d'Al pour le feuillet en haut (**Figure II-13**). Alors que sous humidité, le carbonate se trouve donc logé dans un site prismatique au-dessus d'un atome de Mg pour le premier feuillet et au-dessous d'un site formé par 3 octaèdres de deux atomes de Mg et un atome d'Al. Le **tableau II-4** compare les informations cristallographiques expérimentales et théoriques, les résultats sont représentés dans la maille orthorhombique. Un bon accord est trouvé entre les résultats, ce qui confirme la validité de nos modèles hydraté et déshydraté.

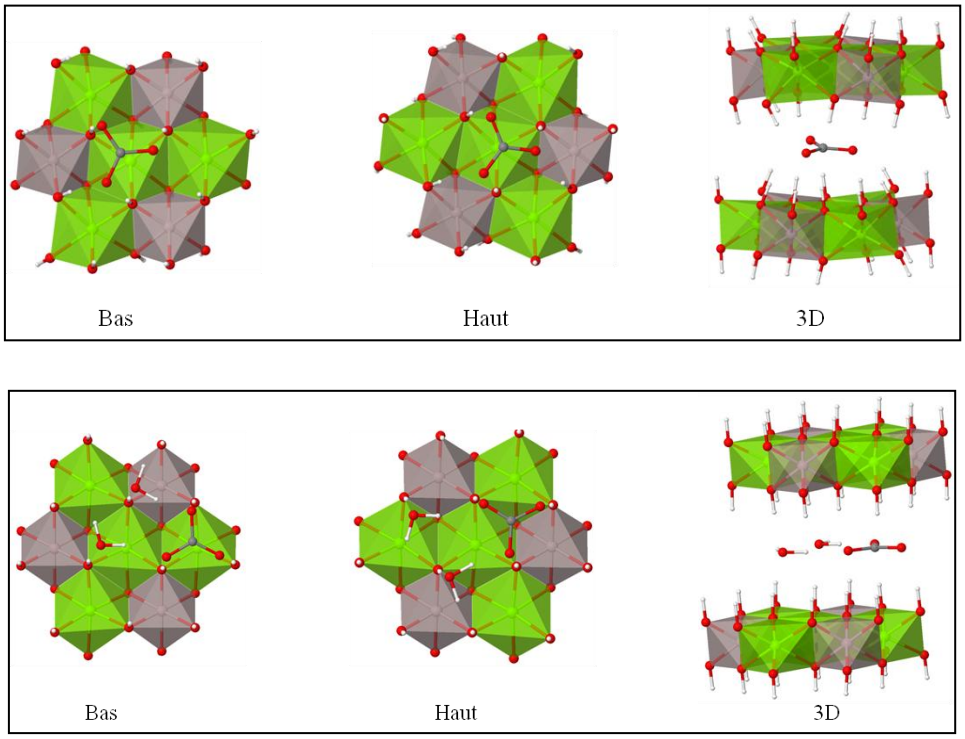


Figure II-13 : site d'intercalation du carbonate en fonction de l'humidité.

Tableau II-4 : Paramètres de maille calculés et expérimentaux de la phase HDL (Mg_2Al) carbonatée (longueur en [Å] et angle en [°]) et volume de maille [$Å^3$]. c' est la distance interfoliaire.

HTC	Exp-vide	Théo-0H2O	Exp-HR ~30%	Théo-$3H_2O$
a	3,048	3,034	3,047	3,044
c	20,028	20,207	22,800	22,482
α	90	88	90	89,65
β	90	86	90	89.93
γ	120	119,74	120	119,78
V	177,08	160,40	183,32	180,90
c'	6,676	6,735	7,600	7,494

Comme le précurseur perchloraté est obtenu par échange anionique en conservant la matrice du matériau carbonaté, nous pouvons envisager une invariance du polytype durant l'échange anionique. Afin de vérifier cette hypothèse, les trois polytypes les plus connus $3R_1$, $3R_2$ et $2H_1$ ont été simulés pour des structures déshydratées (**figure II-14**). Le polytype $3R_1$ est le plus stable énergétiquement, mais la différence d'énergie n'est significative pour pouvoir tirer une conclusion ferme : les trois polytypes sont possibles (**Tableau II-5**). Or le diffractogramme expérimental sous vide montre des raies très large, qui sont dues à un grand nombre de défaut d'empilement, la notion de polytype n'est alors plus valable dans ce cas, ce qui est en accord avec la faible différence d'énergie observée entre les différents polytypes. Pour connaitre le type d'empilement dans le cas d'un matériau hydraté, on compare la zone polytype (peu influencée par la quantité d'eau dans l'interfoliaire) de la phase hydraté aux diffractogrammes simulés. En se basant sur la position des réflexions de la zone polytype (32-58°), nous constatons, sans aucun doute, que le polytype du précurseur n'a pas changé ($3R_1$). Les pics de diffraction expérimentaaux sont un peu larges, ceci dû aux défauts d'empilements (turbostatiques et d'interstratification) souvent rencontrés pour les phases HDL [20], [21].

Tableau II-5 : Différences énergétiques entre les trois polytypes des phases HDLs (Mg_2Al) perchloratée.

Polytype	E (Hartree)	$\Delta E = E_x - E_{3R1}$ (Hartree)	ΔE (kJ/mol/unité formulaire)
$3R_1$	-1,85875268E+03	0	
$3R_2$	-1,85874952E+03	3,15E-03	~8,2
$2H_1$	-1,85875117E+03	1,51E-03	~4

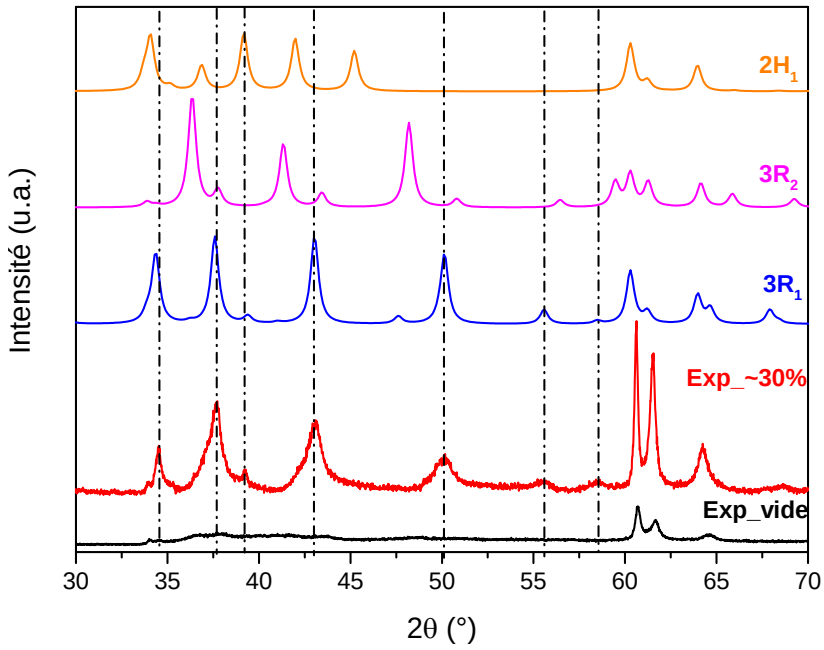


Figure II-14 : Diffractogrammes simulés pour la phase HDL perchloratée déshydratée pour différents polytypes et comparé aux diffractogrammes expérimentaux.

Le suivi de l'état d'hydratation et de l'orientation de l'anion dans l'espace interfoliaire était moins évident pour le perchlorate : des problèmes de convergence vers des structures fiables avec un polytype bien défini sont souvent rencontrés. Pour une maille simple, la seule structure obtenue avec un bon polytype $3R_1$ possédait deux molécules d'eau (**Figure II-15**) et présentait une distance interfoliaire beaucoup plus large que celle obtenue expérimentalement. Cependant l'inversion des intensités des deux pics de diffraction (003) et (006) par rapport à une phase HDL carbonatée est une preuve que l'organisation des anions perchlorates dans l'espace interfoliaire (**Figure II-16**) est proche de celle de l'expérimental et il faut juste diminuer la quantité d'eau. Pour la zone polytype,

nous constatons que les pics de diffraction sont décalés vers les bas angles et ceci est dû probablement à la surestimation de l'espace interfoliaire. Dans le but de diminuer le nombre de molécules d'eau en gardant une bonne structure de l'interfoliaire, un doublement de la maille est effectué (modélisant ainsi 2 unités formulaires) ce qui permet de prendre en compte des taux d'hydratation demi-entier (1,5 H_2O, 0,5 H_2O, *etc*). Cela permet également de donner plus de flexibilité au perchlorate pour s'organiser dans l'espace interfoliaire. Des problèmes de convergence sont aussi rencontrés par cette méthode et finalement, la seule structure fiable obtenue est celle où les deux perchlorates sont inversés l'un par rapport à l'autre (tête bêche) avec une molécule d'eau par anion. En comparant le diffractogramme de cette dernière structure (**Figure II-15**) avec le diffractogramme expérimental à humidité ambiante (~30%), on retrouve la bonne distance interfoliaire ainsi qu'une bonne reproduction de la zone de polytype et du paramètre de maille « a », alors le nombre de molécules d'eau à humidité ambiante est proche de 1, ce qui est en accord avec les mesures d'adsorption d'eau (à HR = 30 %, 1,2 H_2O/anion). Toutefois, l'inversion d'intensité des deux pics diffraction (003) et (006) n'est pas observée, ce qui signifie que la structure simulée n'est pas optimale (orientation du perchlorate, nombre de molécules par anion et orientation des molécules d'eau, etc.)(**Figure II-16)**. L'importante modification de l'orientation des perchlorates lors du doublement de la maille laisse supposer une organisation encore plus complexe de ces anions. Toutefois cela nécessiterait de travailler sur des supermailles encore plus grandes (ou encore de prendre en compte la dynamique de ces systèmes) et cela dépasse le cadre de cette thèse. En comparant les informations cristallographiques expérimentales et théoriques (**Tableau II-6**), un bon accord est trouvé entre les résultats, ce qui confirme la validité de nos modèles.

Tableau II-6 : Paramètres de maille calculés et expérimentaux de la phase HDL (Mg_2Al) perchloratée (longueur en [Å] et angle en [°]) et volume de maille [$Å^3$]. c' est la distance interfoliaire.

HTC	Exp-Vide	Théo-0H_2O	Exp-~30% HR	Théo-1H_2O
a	3,049	3,046	3,053	3,068
c	26,356	27,234	27,521	28,314
α	90	89	90	89,94
β	90	90	90	89.79
γ	120	120,00	120	120,00
V	212,19	218,86	222,15	230,98
c'	8,788	9,078	9,173	9,438

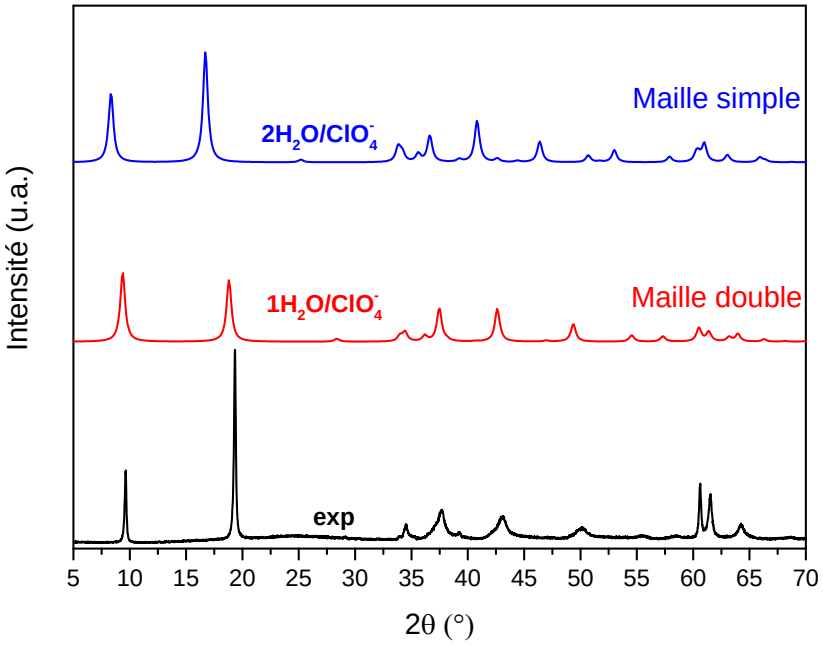


Figure II-15: Comparaison des diffractogrammes simulés avec différentes quantités d'eau et expérimental de la phase HDL perchloratée.

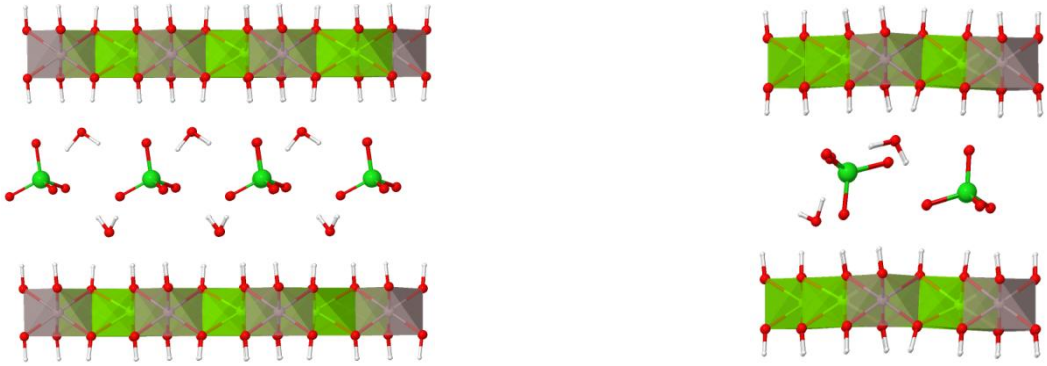


Figure II-16: Schématisation du milieu interfoliaire de la phase HDL avec une maille double (à droite) et une maille simple (à gauche) pour les structures optimisées.

3. Hybrides organo-minéraux

3.1. Structure, composition et caractérisation des hybrides

Après avoir bien défini la synthèse et la structure du précurseur, nous nous intéressons à l'intercalation de molécules organiques simples dans le domaine interfoliaire par la méthode d'échange anionique. Les acides dicarboxyliques appartiennent à la famille des molécules organiques les plus simples constituées seulement de fonctions carboxylates et de groupements –

CH_2. Plusieurs études se sont concentrées sur la synthèse de ces hybrides par différentes méthodes (coprécipitation, échange anionique, reconstruction, etc…) et ont confirmé l'intercalation de ces molécules dans l'espace interfoliaire. En revanche, les questions des conditions et des taux optimaux d'intercalation, de la faible pureté (pollution en carbonate et co-intercalation des anions) et de la faible cristallinité de ces hybrides fait débat dans la littérature. L'intercalation des molécules organiques par échange anionique en partant d'une phase HDL perchloratée n'a jamais été reportée. Pourtant, le perchlorate avec sa géométrie tétraédrique et sa charge unique (densité de charge faible) est un candidat potentiel pour aboutir à un échange total et à un matériau bien maîtrisé. En conséquence, nous avons étudié l'intercalation de 6 acides dicarboxyliques, $^{-}OOC\text{-}(CH)_n\text{-}COO^{-}$, dont la longueur de la chaîne varie entre 2 et 7 atomes de carbone ($0 \leq n \leq 5$), afin d'évaluer l'effet de cette longueur de chaîne sur le taux d'intercalation et sur la structure des hybrides. La formule et les propriétés des acides dicarboxyliques utilisés sont détaillées dans l'**annexe III**.

L'intercalation des dicarboxylates (Dc) est effectuée par échange anionique en milieu aqueux, comme précisé ci-dessous. Le protocole d'échange est détaillé dans l'**annexe II**. Toutefois, le pH d'échange est fixé à 7, ce qui est suffisant pour obtenir les acides dicarboxyliques uniquement sous leur forme anionique afin de favoriser l'échange. La température est fixée à 60 °C, température souvent utilisée pour l'intercalation des molécules organiques dans les HDL [44], [45] afin d'accélérer la cinétique d'échange. Cette température permet également de limiter la pollution en carbonate car la constante de solubilité du CO_2 dans l'eau diminue avec la température[46]. La réaction d'échange est effectuée sous bullage d'N_2 pour éviter aussi la pollution en carbonate. En nous basant sur des études antérieures effectuées dans le groupe et portant sur l'intercalation d'autres molécules organiques dans des phases HDLs, les premiers essais d'intercalations des dicarboxylates sont effectués pour un temps de 30 min et un nombre de mole d'anion équivalent à 2 fois le nombre de mole de perchlorate dans la phase HDL ($[Dc]/[ClO_4] = 2$[19]). Dans ces conditions, nous avons obtenu des degrés de pureté et de cristallinité, qui à notre connaissance, n'ont jamais été reportés dans la littérature.

Avant de rentrer dans la discussion des propriétés structurales et vibrationnelles des hybrides, la discussion des propriétés vibrationnelles en solution des dicarboxylates est nécessaire. Les spectres Raman et infrarouge en solution des dicarboxylates sont enregistrés en milieu basique (pH = 10), pour que les molécules soient sous forme anionique, comme lorsqu'ils sont intercalés dans le domaine interfoliaire. Une concentration identique pour tous les dicarboxylates de 0,5 M est

imposée, de manière à garantir un rapport de signal/bruit élevé en Raman. Les spectres expérimentaux sont analysés en s'appuyant sur les spectres vibrationnels obtenus par simulation DFT des molécules en tenant compte l'effet de la solvatation.

3.1.1. Propriétés vibrationnelles des carboxylates en solution

Les spectres Raman des acides dicarboxyliques pour la zone 300-1700 cm^{-1} sont représentés dans la **figure II-17**. En augmentant la longueur de la chaîne carbonée, le spectre Raman devient de plus en plus complexe du fait de l'augmentation du nombre de modes de déformation des groupements $–CH_2$ et des élongations C-C. Les fonctions acides sont caractérisés par trois bandes vibrationnelles caractéristiques majeures : les élongations antisymétrique et symétriques, en phase et en antiphase, des deux fonctions carboxylates, et le mode d'élongation de la liaison C-COO. L'élongation antisymétrique des deux fonctions carboxylates observée vers 1570 cm^{-1} pour l'oxalate est de très faible intensité Raman. Elle se déplace vers les basses fréquences avec l'augmentation de la longueur de la chaîne et est observée vers 1549 cm^{-1} pour le pimélate. L'écart de fréquence entre les modes d'élongations symétriques en phase et en antiphase des deux fonctions carboxylates caractérise le couplage entre les deux groupements. Cet écart diminue avec l'allongement de la chaîne, et devient nul à partir du Succinate. Par ailleurs, le fait que l'élongation symétrique en antiphase soit active en Raman est la signature d'une conformation décalée. L'oxalate et le malonate adoptent donc une conformation décalée. La troisième bande caractéristique des fonctions carboxylates, élongation de la liaison C-COO, varie entre 900 et 950 cm^{-1}. Sa position dépend de la longueur de la chaîne et du couplage avec les autres modes de vibration.

Les spectres MIR des acides dicarboxyliques en solution (**figure II-18)** sont caractérisés essentiellement par deux bandes vibrationnelles intenses, l'élongation symétrique en antiphase et les élongations antisymétriques en phase et antiphase des deux fonctions carboxylates. Les autres bandes vibrationnelles correspondant aux modes de déformation des groupements $–CH_2$ et d'élongation des liaisons C-C sont d'intensités faibles, même très faibles. L'écart entre les modes d'élongation antisymétriques et symétriques des fonctions carboxylates diminue avec l'allongement de la chaîne. L'attribution complète des différentes modes de vibrations est effectuée et présentée dans **l'annexe IV**.

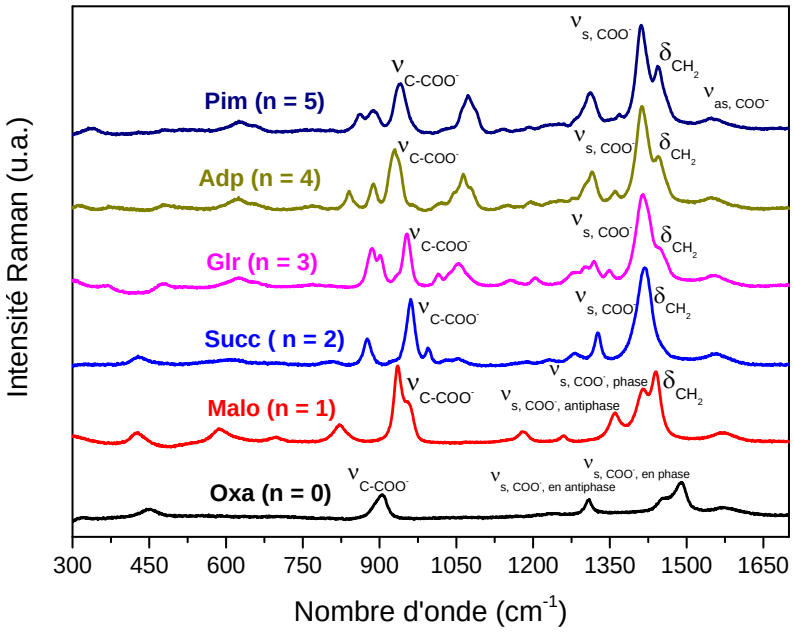


Figure II-17 : Spectres Raman des acides dicarboxyliques en solution aqueuse.

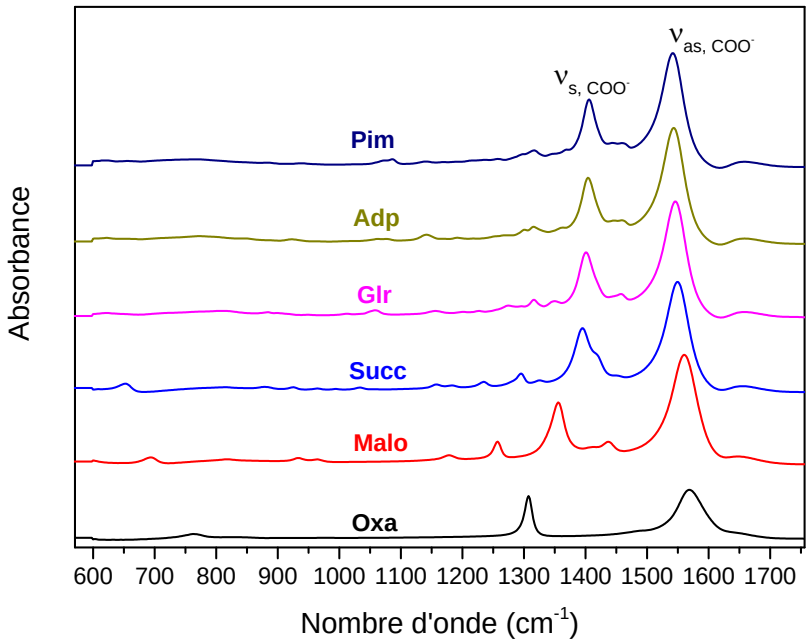


Figure II-18 : Spectres MIR des acides dicarboxyliques en solution aqueuse.

3.1.2. Propriétés structurales et vibrationnelles des phases hybrides

Les informations structurales des hybrides Dc@Mg_2Al, obtenues par DRX sont regroupées dans les **figures II-19 et II-20**, tandis que les informations vibrationnelles MIR et Raman sont reportées dans les **figures II-21**.

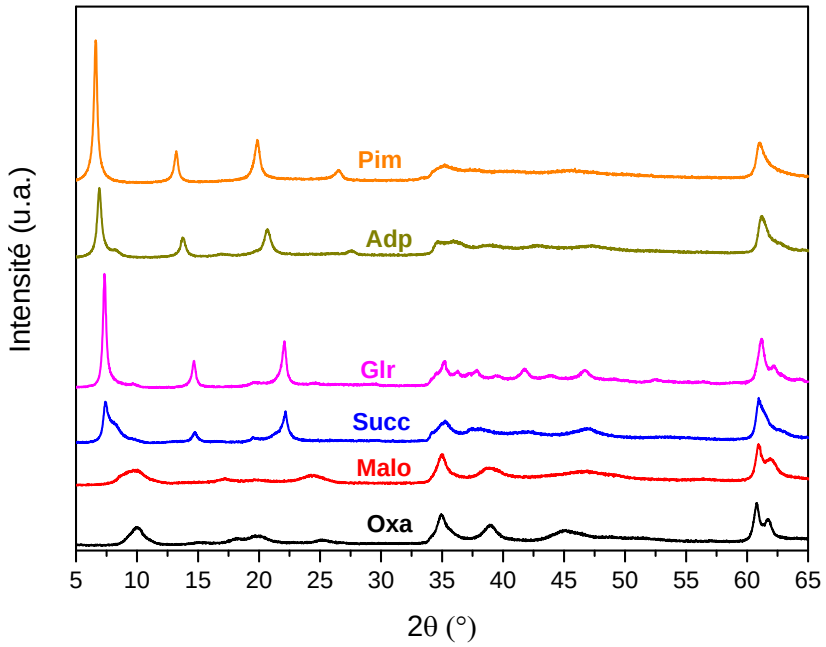


Figure II-19 : Diffractogramme des hybrides Dc@Mg_2Al.

Tout d'abord, il s'agit de vérifier que la procédure d'échange anionique s'est bien déroulée et que l'on a bien réussi à intercaler les dicarboxylates à la place du perchlorate dans l'espace interfoliaire. On constate dans les diffractogrammes des différents composés (**figure II-19**), que les réflexions basales (00l) se déplacent vers les bas angles, ce qui correspond à un gonflement de l'espace interfoliaire. Par ailleurs, on observe une disparition des principales bandes caractéristiques correspondant aux modes de vibration du perchlorate vers 1073 cm^{-1} en MIR (**figure II-21A**) et vers 935 cm^{-1} en Raman (**figure II-21B**). Alors que dans le même temps, on note l'apparition de signaux correspondant aux modes de vibration des dicarboxylates entre 800 et 1800 cm^{-1} avec les deux techniques de caractérisation. Les molécules organiques ont donc bien remplacées le perchlorate au sein de l'espace interfoliaire. Enfin, la possibilité d'une éventuelle pollution au carbonate est écartée car sa signature vibrationnelle n'est observée ni en MIR (vers 1360 cm^{-1}), ni en Raman (vers 1060 cm^{-1}). La structure de la matrice HDL est conservée. Cela se voit à la fois en DRX par la présence des pics caractéristiques des HDLs (réflexions basales (00l) et distance M-M (110)), et par la présence des bandes vibrationnelles caractéristiques du feuillet dans la zone <1000 cm^{-1} pour les spectroscopies vibrationnelles (notamment la bande des modes E_g vers 555 cm^{-1} en Raman). De plus, l'invariance de la position de la réflexion (110) dans les diffractogrammes des hybrides après échange montre que le ratio métallique n'a pas changé durant l'échange. L'échange anionique a donc permis d'intercaler les dicarboxylates et de synthétiser des hybrides purs. On peut

à présent les comparer et s'intéresser notamment à l'évolution de leurs propriétés en fonction de la longueur de la chaine carbonée des molécules intercalées.

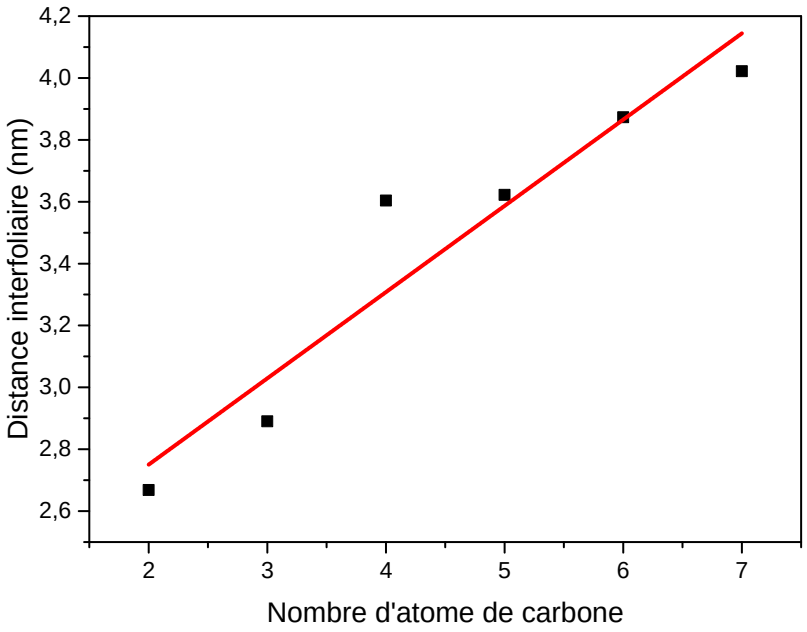


Figure II-20 : Evolution de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne.

Au niveau de la maille, on constate que la taille de l'espace interfoliaire semble augmenter linéairement avec la longueur de la chaine carbonée des molécules insérées, comme le montre la **figure II-20**. Ceci met en avant une orientation similaire des dicarboxylates dans l'espace interfoliaire. On peut toutefois noter que la distance interfoliaire de l'hybride intercalé par le succinate (n = 4) s'écarte notablement de la droite. On peut donc supposer qu'il adopte une orientation légèrement différente dans l'espace interfoliaire.

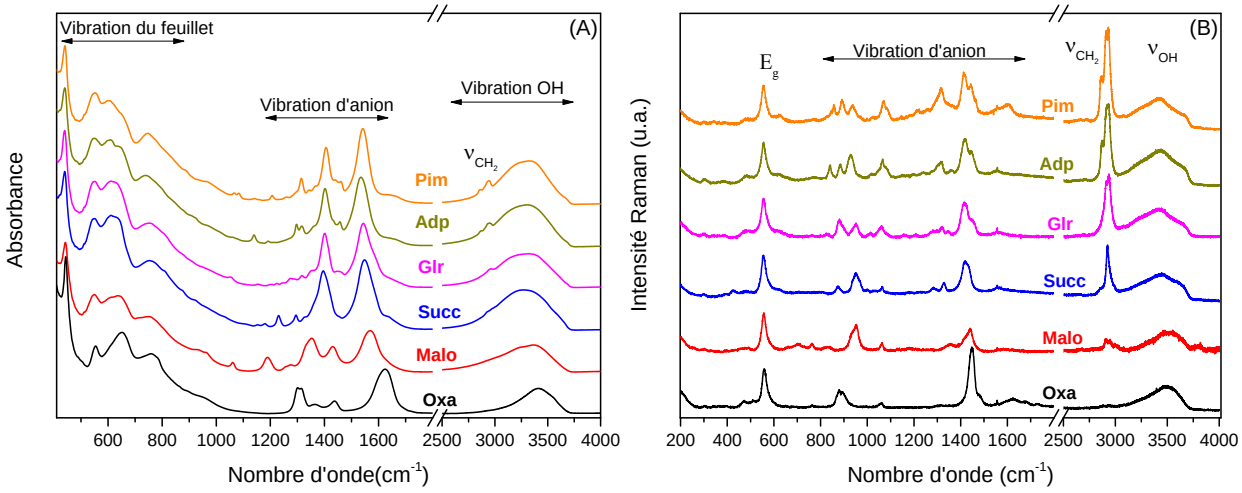


Figure II-21 : Spectres MIR (A) et Raman (B) des hybrides Dc@Mg_2Al.

De plus on constate que le succinate, l'oxalate et le malonate présentent des pics de réflexions basales (00l) larges, pouvant s'expliquer par la présence de différents espaces interfoliaires avec plusieurs orientations des dicarboxylates. La largeur des pics pour le glutarate, l'adipate et le pimélate, permet d'affirmer au contraire qu'il n'y a qu'une seule orientation des dicarboxylates dans ces hybrides. Cependant, comme les espaces interfoliaires sont grands et que les chaînes carbonées sont souples, on constate un élargissement des pics de réflexion dans la zone polytype (de 33° à 57°) dû aux défauts d'empilement souvent rencontrés pour ce type de matériaux lamellaires. Le glutarate représente un cas particulier pour lequel la zone polytype possède plusieurs séries de réflexions définies, probablement liées à la présence de plusieurs polytypes définis. Enfin quand la longueur de la chaîne diminue (oxalate et malonate), le nombre de défauts d'empilement diminue également et ceci se traduit par une zone polytype mieux définie et des pics de réflexion moins larges. Une autre preuve du faible nombre de défaut d'empilement pour l'oxalate, le malonate et le glutarate, est la résolution des pics (110) et (113) à 61° et 62°.

Si l'on résume, pour les molécules à longues chaînes carbonées il y a peu de contraintes d'empilement (donc beaucoup de défauts) ce qui conduit à une seule orientation des molécules alors que pour les chaînes courtes, les contraintes créées par le bon empilement des feuillets imposent plusieurs orientations des molécules. Enfin, le succinate et le glutarate sont des cas intermédiaires.

Les spectroscopies vibrationnelles vont nous permettre à présent d'étudier les interactions anion-feuillet. On constate ainsi en IR (**figure II-21A**), que la résolution des modes de déformation des hydroxyles du feuillet (900-500 cm^{-1}) s'améliore avec la diminution de la longueur de la chaîne carbonée. La résolution observée pour l'oxalate@Mg_2Al est proche de celle observée pour le carbonate et montre donc une forte interaction anion-feuillet. On peut évaluer la force de cette interaction grâce à la position de la bande fine de vibration du feuillet M-O à 440 cm^{-1}. Le **tableau II-7** compare les fréquences de vibration pour différents anions.

Tableau II-7 : Comparaison des fréquences ν_{M-O} (cm^{-1}) pour des phases HDLs (Mg_2Al) pour différents anions.

Anions	CO_3^{2-}	Oxa	Malo	Succ/Glr/Adp/Pim	ClO_4^-
ν_{M_O}	444	444	443	440	438

Nous constatons que la phase carbonatée possède la fréquence (ν_{M_O}) la plus haute, conséquence d'une interaction forte entre l'anion carbonate et le feuillet. L'oxalate et le malonate ont des fréquences proches de celle du carbonate, liées à des interactions similaires. Les autres dicarboxylates ont une fréquence beaucoup plus basse, reflet d'interactions plus faibles. Le perchlorate possède la fréquence la plus basse, la plus faible interaction avec le feuillet ($\Delta\nu=\nu_{CO3}-\nu_{ClO4}$=444-438= 6 cm^{-1}), ce qui explique sa faible affinité à l'espace interfoliaire. Le même phénomène est observé en Raman (**figure II-21B**) avec la bande intense située vers 560 cm^{-1} ($\nu=\nu_{oxalate}-\nu_{pimelate}$=558-555= 3 cm^{-1}). Les interactions anion-feuillet s'observent également au niveau des anions, et en particulier en suivant l'évolution de l'écart entre les bandes de vibration des élongations symétriques (1300-1410 cm^{-1}) et antisymétriques (1540-1650 cm^{-1}) des fonctions carboxylates en IR. Cet écart diminue avec l'allongement de la chaîne et donc avec la diminution de l'interaction anion-feuillet.

La zone 2700-3750 cm^{-1} en IR et 2800-3000 cm^{-1} en Raman correspond aux modes d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet et de l'eau mais aussi les modes de vibration des groupements $-CH_2$. Elle peut donc permettre d'étudier les interactions entre l'eau, le feuillet et l'anion. Commençons par écarter les modes d'élongation CH_2 dont l'intensité augmente avec la longueur de la chaîne (très visible en Raman, peu visible en IR) mais dont la position reste inchangée. La bande correspondant aux élongations O-H apporte plus d'information. Cette bande est déplacée vers les basses fréquences par comparaison avec la fréquence de vibration de l'hydroxyde libre (3600 cm^{-1})[33], [34], dû au réseau de liaison d'hydrogène établi entre l'anion, le feuillet et l'eau. La largeur de la bande de vibration des hydroxyles de l'Oxa@Mg_2Al est beaucoup plus faible que celle des autres dicarboxylates, conséquence d'une distribution plus étroite des liaisons d'hydrogènes. En augmentant la longueur de la chaine, la bande devient plus intense et se déplace vers les basses fréquences. Ceci est lié à un nombre de molécules d'eau interfoliaire plus important (section 3.3.) et à la formation de clusters comme dans l'eau liquide (3300-3400 cm^{-1}), dû à des faibles interactions anion-eau.

Au final, on peut en déduire que la diminution du nombre de défaut d'empilement avec la distance interfoliaire, se fait grâce à des interactions anions-feuillet et entre feuillets adjacents plus fortes, ainsi qu'à l'effet structurant de l'eau lié à la diminution du nombre de configuration qu'elle peut prendre.

La forte perturbation du feuillet par l'oxalate est comparable à celle du carbonate. Pour affiner la comparaison entre ces deux molécules, une étude de compétitivité dicarboxylate/carbonate est effectuée. Pour cela, une suspension d'hybride est mise sous agitation pendant 20h en présence de carbonate ; la quantité de carbonate dans la solution est identique à la quantité de dicarboxylate dans l'interfoliaire. Afin de connaitre la concentration de carbonate présent dans la solution à l'équilibre, nous avons établi un étalonnage pour doser le carbonate en solution.

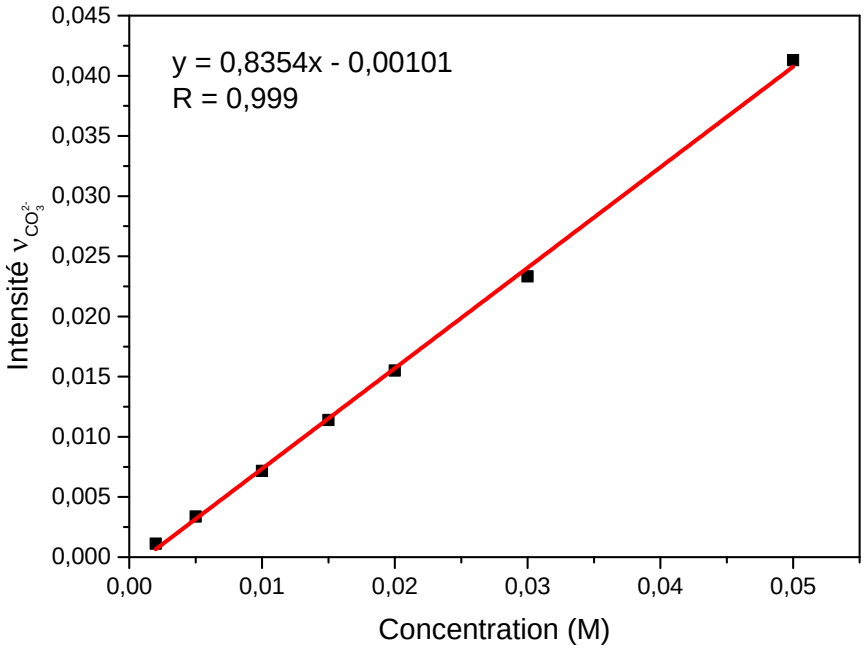


Figure II-22: Droite d'étalonnage de l'intensité du pic du carbonate en fonction de la concentration.

Aussi l'intensité de la bande de vibration du carbonate vers 1360 cm^{-1} a été mesurée (en ATR-IR) pour des solutions étalons de carbonate de sodium entre 5.10^{-2} et 5.10^{-3} M (5.10^{-2} M est la concentration initiale en carbonate et 5.10^{-3} M est la concentration équivalente à 90% d'échange (**Figure II-22**).Le **tableau II-8** présente le pourcentage d'anion dicarboxylate désintercalés. L'oxalate montre une compétitivité forte, ~63% de la quantité initiale reste intercalée après 20 h d'échange avec le carbonate, ce qui confirme les résultats précédents sur la grande affinité de cet anion pour le milieu interfoliaire et son interaction forte avec les feuillets.

Tableau II-8 : Pourcentage des anions dicarboxylates désintercalés après échange.

Anion	Oxa	Malo	Succ	Glr	Adp	Pim
% désintercalé	~37	~87	~95	~91	~87	~89

3.2. Effet de la charge du feuillet (ratio)

L'effet du ratio (R = 3 et 4) des cations métalliques sur l'intercalation des anions organiques et sur leur orientation dans le domaine interfoliaire est évalué ci-dessous. L'intercalation des acides dicarboxyliques est effectuée par échange anionique dans les mêmes conditions optimales que celles utilisées pour le ratio 2 ci-dessus (voir paragraphe 3.1.).

Les matériaux après échange ont été étudiés par DRX, MIR et Raman, comme effectué pour les Dc@Mg_2Al. Les informations obtenues sont rassemblées dans l'**annexe VII**. De même, l'étude de ces résultats permet de confirmer d'une part la totalité de l'échange (gonflement de l'espace interfoliaire, disparition de la signature vibrationnelle du perchlorate), mais également l'absence de pollution au carbonate. Les paramètres de maille « a » et « c » pour les différents hybrides sont représentés dans le **tableau II-9**.

Tableau II-9 : Paramètres de maille des hybrides pour différents ratios.

	Oxa@MgAl		**Malo@MgAl**		**Succ@MgAl**		**Glr@MgAl**		**Adp@MgAl**		**Pim@MgAl**	
R	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)
2	0,304	2,667	0,304	2,986	0,304	3,604	0,304	3,622	0,304	3,873	0,304	4,025
3	0,306	2,364	0,306	2,529	0,306	2,559	0,306	2,690	0,306	2,738	0,306	3,253
4	0,308	2,390	0,308	2,439	0,308	2,444	0,307	2,560	0,307	2,585	0,307	2,689

Comme pour le ratio 2, on observe que l'espace interfoliaire augmente linéairement avec le nombre de carbone de la chaîne des dicarboxylates. Cependant, l'amplitude du gonflement est de plus en plus faible lorsque le ratio augmente (1.358 nm pour le ratio 2 et seulement de 0.399 nm pour le ratio 4). Pour une même molécule, nous pouvons noter que cette fois la distance interfoliaire diminue avec l'augmentation du ratio, ce qui traduit une modification de l'orientation de l'anion dans l'interfoliaire et donc un changement de l'interaction anion-feuillet.

Pour étudier ce changement d'interaction à l'échelle moléculaire, on peut se servir de la fonction carboxylate comme d'une sonde locale. En effet, la fréquence de vibration des fonctions carboxylates dépend de la symétrie des molécules organiques. Nakamoto *et al.* ont proposé trois types de coordination (ou de symétrie) de la fonction carboxylate en fonction de $\Delta\nu$ des bandes d'élongation antisymétriques et symétriques[35]. Le carboxylate libre présente un $\Delta\nu = 144\ cm^{-1}$.

Un $\Delta\nu > 144$ cm^{-1} est observée pour une symétrie unidentate (I), $\Delta\nu < 144$ cm^{-1} est associée à une symétrie bidentate (II), et $\Delta\nu \pm 144$ cm^{-1} caractérise une symétrie de pontante (III) (**Figure II-23**).

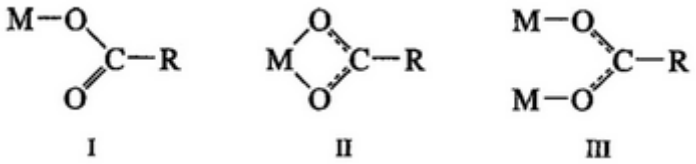


Figure II-23 : Trois types de symétrie des fonctions carboxylate : (I) unidentate, (II) bidentate, (III) pontante.

La diminution de la distance interfoliaire avec l'augmentation du ratio pour un même anion se traduit par une augmentation de l'écart entre les bandes de vibrations des modes d'élongation symétrique et antisymétrique. A titre d'exemple, l'évolution des fréquences d'absorption IR des fonctions carboxylates pour le pim@MgAl confirme le changement de symétrie en fonction du ratio ($\Delta\nu$ = 136, 143, 153 cm^{-1} pour R = 2, 3 et 4 respectivement) (**figure II-24)**. Par comparaison avec le pimélate en solution ($\Delta\nu$ = 136 cm^{-1}), nous constatons que pour R = 2, une symétrie pontante est observée, celle-ci est associée à une orientation plutôt verticale favorisant cette symétrie, ce qui est en accord avec les résultats DRX discutés dans le paragraphe précédent. En augmentant le ratio, $\Delta\nu$ augmente, ce qui correspond à un changement de symétrie qui s'explique par la réorientation de la molécule.

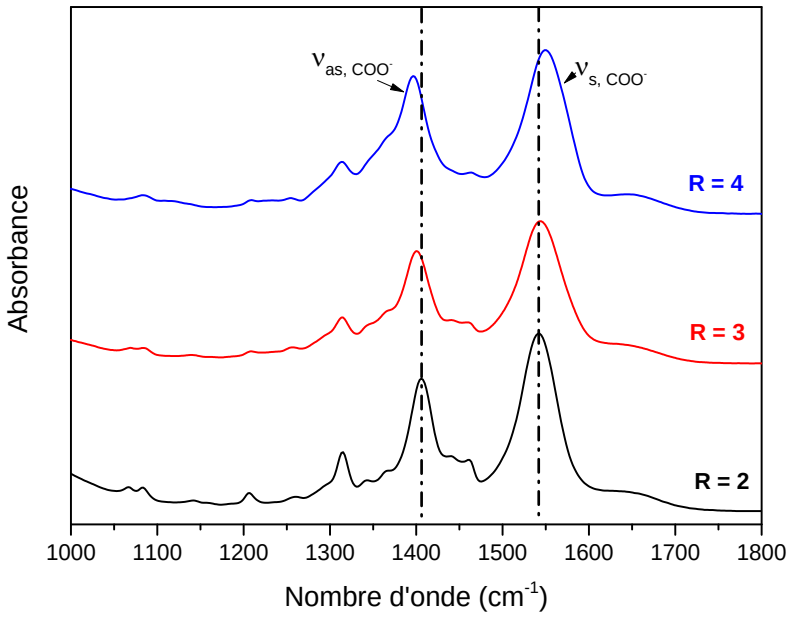


Figure II-24 : Spectre MIR de vibration du Pim@MgAl pour différents ratios.

3.3. Effet de l'hydratation

L'expansion du domaine interfoliaire dépend de la longueur de la chaîne de l'anion intercalé et de son orientation. L'orientation de l'anion de son côté est influencée par le ratio de cation *i.e.* par la charge du feuillet, dans la mesure où un changement de coordination du carboxylate est observé lorsque ce ratio varie. Par ailleurs, il est établi que l'eau interfoliaire joue un rôle fondamental dans la structuration du matériau[40], [47]. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés au suivi de l'hydratation des matériaux dans le cas des ratios 2 et 3 *i.e.* charge du feuillet 0,33 et 0,25 pour mieux comprendre l'influence de l'eau sur l'orientation de l'anion interfoliaire et sur l'organisation du domaine interfoliaire.

3.3.1. Dc@Mg_2Al

Les isothermes d'adsorption d'eau des hybrides Dc@Mg_2Al sont représentées dans la **figure II-25**. Nous avons reporté en ordonnée le nombre de molécules d'eau par mole d'anion.

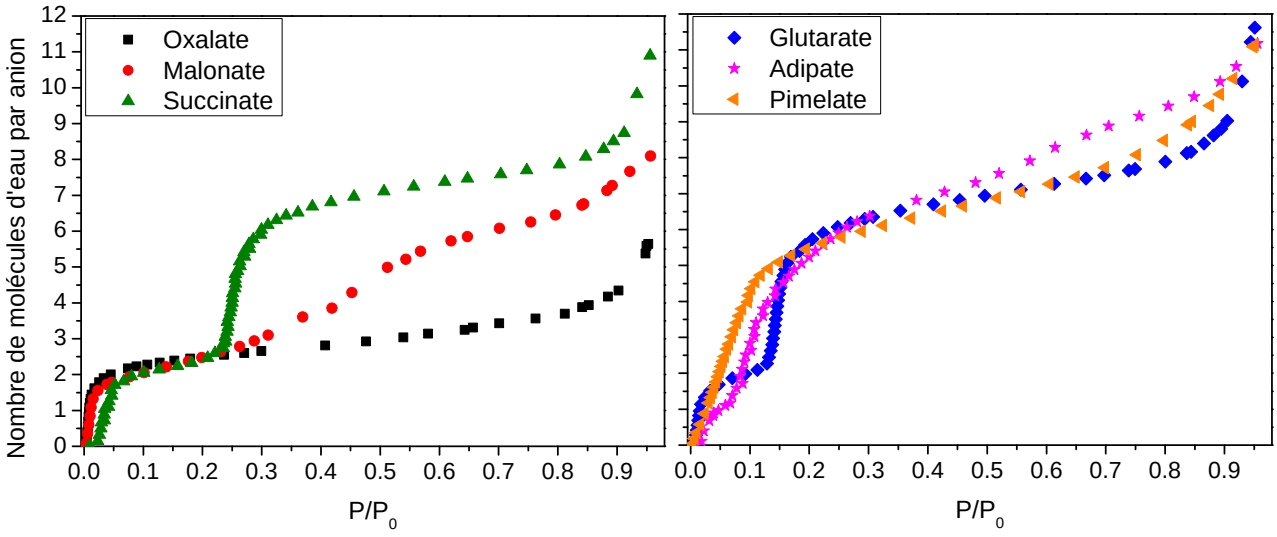


Figure II-25 : Isothermes d'adsorption d'eau des hybrides, Dc@Mg_2Al.

Les hybrides affichent un comportement différent lors de leur hydratation selon la longueur de la chaîne carbonée du dicarboxylate intercalé. On observe pour l'oxalate@Mg_2Al une prise d'eau rapide ($P/P_0 < 0.03$) de 2 molécules d'eau. Lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente cette prise d'eau se fait de manière moins brusque mais un palier entre 2 et 2,5 molécules d'eau est observé pour tous les hybrides jusqu'au glutarate@Mg_2Al. Puis, alors que l'oxalate@Mg_2Al montre une prise d'eau lente jusqu'au début de la condensation capillaire (ou intergranulaire) vers 0.85 P/P_0, un second palier entre 6 et 7 molécules d'eau est observé pour les autres hybrides. Cette

seconde prise d'eau est d'autant plus rapide (c'est-à-dire s'effectue à des pressions partielles d'autant plus faibles) que la chaîne carbonée de la molécule intercalée est longue. L'adipate@Mg_2Al et le pimelate@Mg_2Al arrivent directement à ce second palier sans passer par le premier. Mais pour ces deux hybrides les paliers sont peu marqués et la prise d'eau se fait de manière plutôt continue. Si on se place aux fortes humidités mais avant la condensation capillaire ($P/P_0 = 0,8$), on constate que la quantité d'eau présente dans l'interfoliaire augmente fortement avec la longueur de la chaîne jusqu'à environ 8 molécules d'eau pour le succinate@Mg_2Al et le glutarate@Mg_2Al, qui possèdent la même quantité d'eau, puis elle augmente à nouveau pour l'adipate@Mg_2Al et le pimelate@Mg_2Al.

L'examen des isothermes d'adsorption d'eau permet donc de regrouper les hybrides selon leur comportement vis-à-vis de l'hydratation. D'un côté il y a l'oxalate@Mg_2Al qui ne connaît qu'une prise d'eau faible, de l'autre il y a l'adipate@Mg_2Al et le pimelate@Mg_2Al qui ne connaissent qu'une prise d'eau importante. Enfin entre ces deux cas, il y a le malonate@Mg_2Al, le succinate@Mg_2Al et le glutarate@Mg_2Al qui montrent deux phases d'hydratation distinctes. Pour pouvoir relier ces informations à des modifications structurales au niveau de la maille ou du domaine interfoliaire, les diffractogrames DRX ainsi que les spectres de vibration (RD-MIR et Raman) des hybrides ont été enregistrés *in situ* à différentes humidité relative (HR). De plus, ces informations expérimentales sont complétées par une étude théorique dans les cas de l'oxalate@Mg_2Al, du succinate@Mg_2Al et du glutarate@Mg_2Al afin mieux comprendre les deux phases d'hydratation.

Penchons-nous dans un premier temps sur le cas de l'oxalate@Mg_2Al. La **figure II-26** représente sa signature DRX enregistrée pour différentes HR. Les diffractogrammes sont enregistrés sous humidité ambiante après avoir stocké les échantillons sous humidité désiré pendant une semaine.

L'examen du profil des réflexions basales et en particulier celui de la (003) vers 10° nous avait permis dans la **section 3.1.2** de supposer la coexistence de plusieurs orientations de l'oxalate. On constate en effet qu'il y a deux composantes dont les intensités relatives sont influencées par l'humidité. L'espace interfoliaire le plus petit (0,872 nm vers 2θ de 10°) étant majoritaire à humidité nulle et l'espace le plus grand (0,992 nm vers 2θ de 9°) est le majoritaire à humidité élevée. Toutefois, les deux types d'espaces interfoliaires coexistent à toutes les humidités.

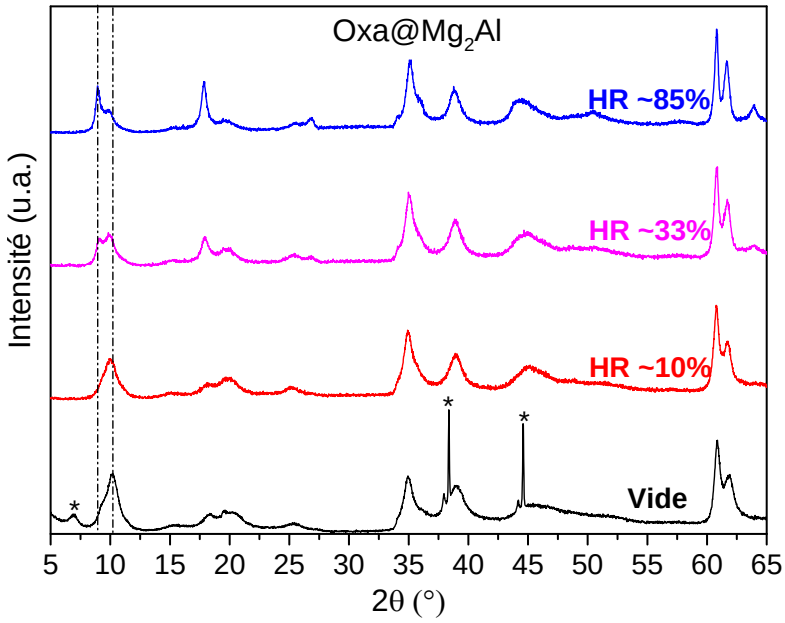


Figure II-26 : Diffractogrammes de Oxa@Mg_2Al pour différentes HR%.(*Artéfacts)

L'effet de l'humidité sur l'orientation de l'oxalate intercalé est sondé au travers de la signature des fonctions carboxylates en spectroscopies infrarouge et Raman. Les spectres enregistrés en fonction de l'humidité relative sont reportés dans la **figure II-27**. Les spectres MIR de l'hybride montrent peu de changement en fonction de l'humidité. La bande correspondant aux élongations antisymétriques des fonctions carboxylates à 1635 cm^{-1} n'est pas influencée par l'humidité. Ce n'est, par contre, pas le cas des modes d'élongations symétriques. Ils forment un massif complexe. Leurs rapports d'intensités ainsi que leurs positions varient avec l'humidité. Si l'attribution de ces différents signaux à un nombre défini d'orientation ou d'environnement de l'oxalate dans l'interfoliaire semble compliquée uniquement à partir de ces résultats, on peut tout de même signaler que 3 bandes principales deviennent majoritaires aux fortes humidités. Elles se situent à 1318, 1366 et 1438 cm^{-1}.

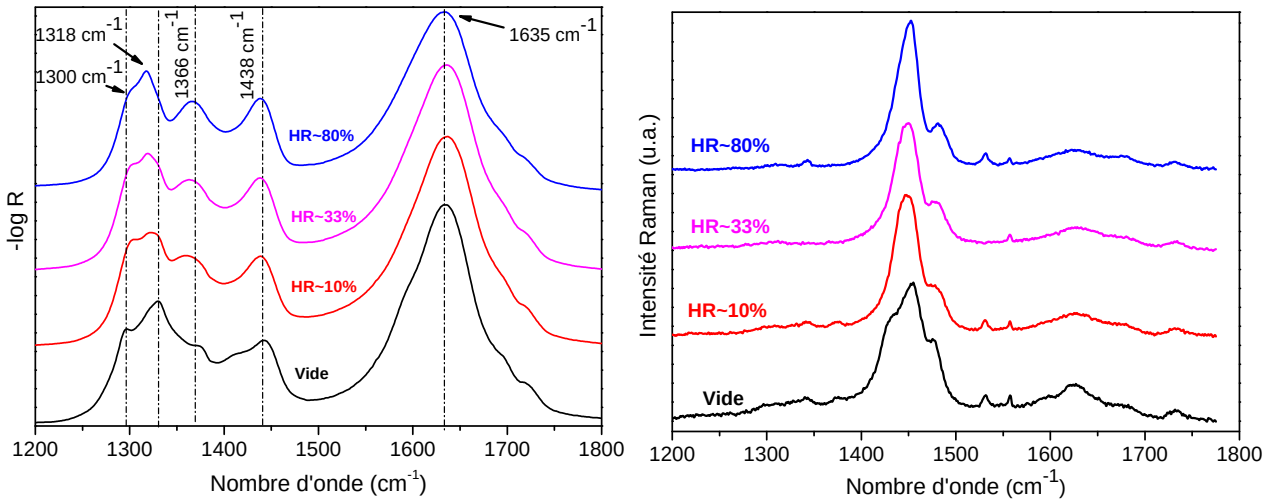


Figure II-27 : Spectres RD-MIR (à gauche) et Raman (à droite) de Oxa@Mg_2Al pour différentes HR%.

En spectroscopie Raman, l'oxalate@Mg_2Al est caractérisé principalement par sa bande de vibration correspondant à l'élongation symétrique en phase des carboxylate qui donne un signal intense vers 1450-1430 cm^{-1}. Comme seul le mode de vibration totalement symétrique est actif en Raman, il devrait être plus facile de suivre les différentes orientations. En effet, sous vide, bien que cette bande soit assez large, l'enveloppe laisse deviner 3 contributions, ce qui confirme la présence de plusieurs orientations spatiales. De plus, en hydratant le matériau le signal se simplifie et deux bandes deviennent majoritaires.

Ainsi, en recoupant les informations apportées par les différentes techniques d'analyse on peut confirmer la présence de (au moins) deux orientations différentes, présentes à toutes les humidités, et dont les proportions varient. On note également que l'essentiel de ces modifications a lieu dès 10% d'humidité, en accord avec ce qui est observé dans l'isotherme d'adsorption d'eau (**Figure II-28**).

Afin d'affiner notre compréhension de l'orientation de l'oxalate dans le domaine interfoliaire, la structure de l'hybride a été optimisée en DFT pour différentes orientations du dicarboxylate. Les différentes orientations envisagées sont représentées dans la **figure II-28**.

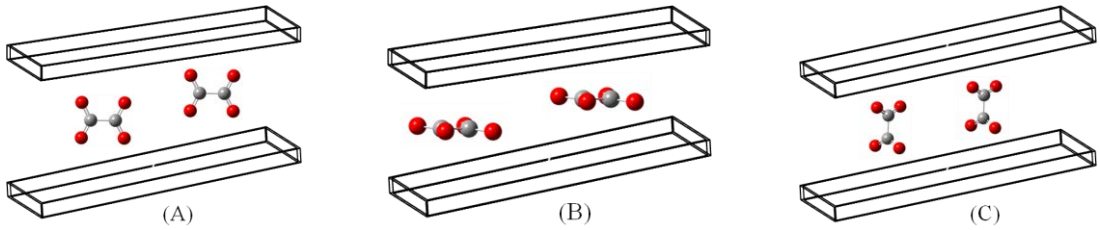


Figure II-28: Différentes orientations possibles de l'oxalate dans le domaine interfoliaire (A) couchée perpendiculaire (⊥) à l'axe z, (B) couchée parallèle (//) à l'axe z, (C) verticale.

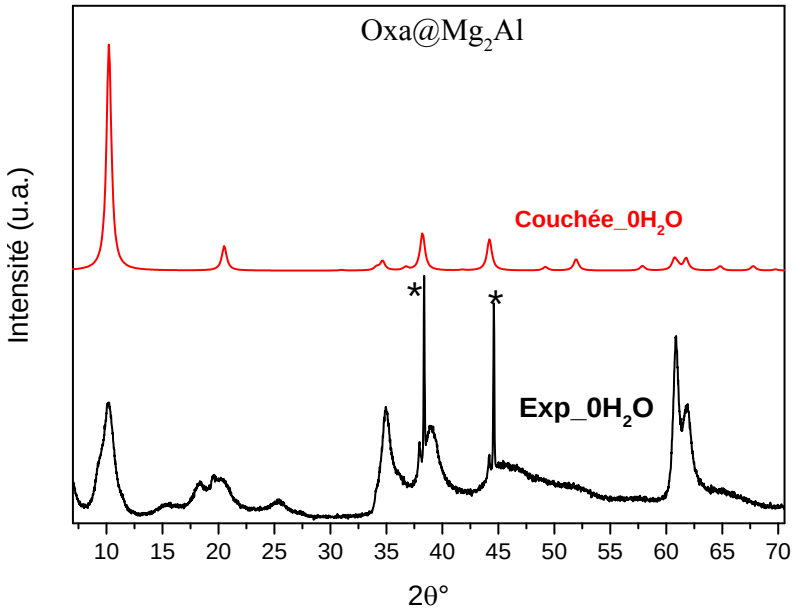
Les conditions de calculs sont détaillées dans l'**annexe IV**. Deux états d'hydratation sont envisagés : 0 et 2 molécules d'eau par anion, ce dernier cas permettant de se placer proche d'un taux d'humidité ambiante. Les différences d'énergie entre les différentes structures optimisées sont données dans le **tableau II-10.**

Nous constatons une différence d'énergie entre les orientations testées, ceci nous a permis de tirer des conclusions sur l'orientation préférentielle de l'oxalate dans le domaine interfoliaire. Quel que soit le degré d'humidité, l'orientation favorisée énergétiquement est l'orientation couchée perpendiculaire aux feuillets. Toutefois, alors que cette orientation est franchement favorisée dans le système déshydraté, notamment par rapport à l'orientation verticale (26,25 kJ/mol/unité formulaire), cette différence d'énergie diminue fortement pour le système hydraté. Ce dernier modélise un taux d'hydratation proche de 30% d'humidité, on peut donc imaginer que l'orientation verticale est de plus en plus favorisée à mesure que l'hydratation augmente.

La DRX est la méthode de choix pour discriminer les différentes structures. Les DRX des systèmes les plus stables ont été construites en utilisant les facteurs de structure théoriques obtenus à partir de la géométrie optimisée et comparés à l'expérimentale. Les résultats sont représentés dans la maille orthorhombique.

Tableau II-10 : Différences énergétiques entre les structures modèles Oxa@Mg_2Al optimisées

	Orientation	ΔE (kJ/mol/unité formulaire)
Déshydraté	Couchée ⊥	0
	Couchée //	12,5
	Verticale	26,5
Hydraté	Couchée ⊥	0
	Verticale	6,6



	Exp	Théo
a	3,042	3,048
c	26,175	25,975
α	90	88,74
β	90	89,65
γ	120	119,91
V	209,76	209,20
c'	8,725	8,658

Figure II-29 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales, diffractogramme (à gauche) et paramètres cristallins (à droite) du modèle le plus stable. Longueur en [Å], angle en [°]. V est le volume de maille [Å^3] et « c' » la distance interfoliaire (c = 3c'). (*raies d'Al, porte échantillon)

L'orientation des anions affecte la distance interfoliaire des phases HDLs. En comparant les réflexions des diffractogrammes pour les bas angles (**Figure II-29)**, nous constatons que le modèle couché perpendiculaire rend bien compte de la réflexion (003) à 10,2° de l'orientation majoritaire pour le système déshydraté. C'est cette même réflexion qui est utilisée pour calculer les paramètres cristallins dans le tableau de droite. L'accord entre les distances interfoliaires théorique et expérimentale est bon (~0,76% d'erreur). Cependant, il ne faut pas perdre de vu que ces calculs ne rendent compte que d'une seule orientation des oxalates qui ne permet donc pas d'attribuer tous les pics du diffractogramme expérimental et notamment l'épaulement de la réflexion (003) vers 9,3° ainsi que les réflexions de la zone 15 – 25°.

Lorsque l'humidité augmente, l'épaulement aux bas angles de la réflexion (003) augmente également et devient mieux défini. Les diffractogrammes simulés pour des orientations verticale et couchée des oxalates et avec deux molécules d'eau sont représentés dans la **figure II-30** et comparés à l'expérience. Les informations cristallographiques théoriques et expérimentales sont quant à elles représentées dans le **tableau II-11**. Nous constatons que les modèles optimisés décrivent bien les données expérimentales et permettent de confirmer la coexistence de ces deux orientations de l'oxalate dans l'espace interfoliaire.

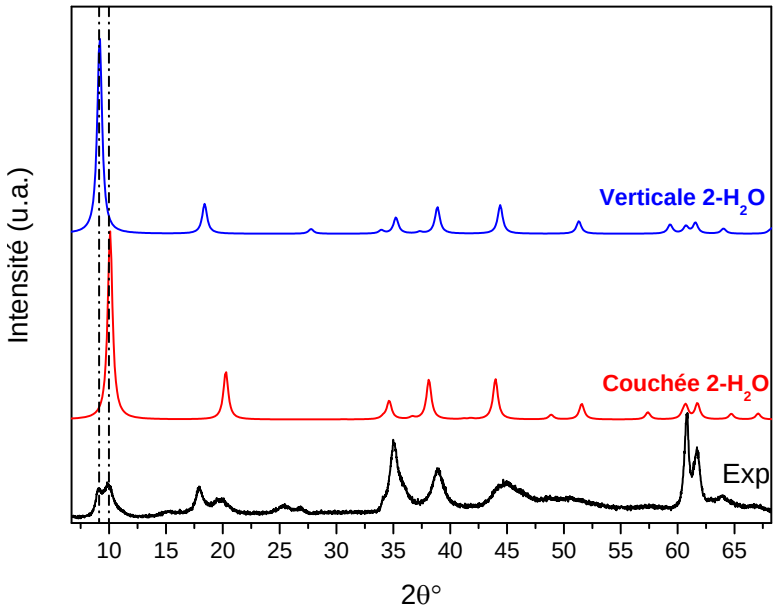


Figure II-30 : Comparaison des diffractogrammes des structures modèles hydratés (2-H_2O) aux données expérimentales.

Tableau II-11 : Paramètres de maille calculés et expérimentaux du ratio 2 (longueur en [Å] et angle en [°]) et volume de maille [$Å^3$]. « c » est la distance interfoliaire (c' = 3c).

	Exp		Couchée-2H_2O	Debout-2H_2O
a	3,044	3,044	3,050	3,049
c'	26,784	29,571	26 ,291	28,929
α	90	90	90,18	90,15
β	90	90	89,39	94,23
γ	120	120	119,29	119,99
V	214,92	237,29	212,02	232,21
c	8,928	9,857	8,763	9,643

Passons à présent au second groupe de dicarboxylate défini par l'examen des isothermes d'adsorption d'eau, celui des molécules à chaînes carbonnées de taille intermédiaire qui se compose du malonate@Mg_2Al, du succinate@Mg_2Al et du glutarate@Mg_2Al. L'hydratation de ces hybrides est suivie *in situ* par DRX, IR et Raman. Les résultats obtenus en DRX et en IR sont reportés dans la **figure II-31**. Les spectres Raman n'apportent pas d'informations supplémentaires par rapport à l'IR, c'est pourquoi ils sont placés en **annexe VII**.

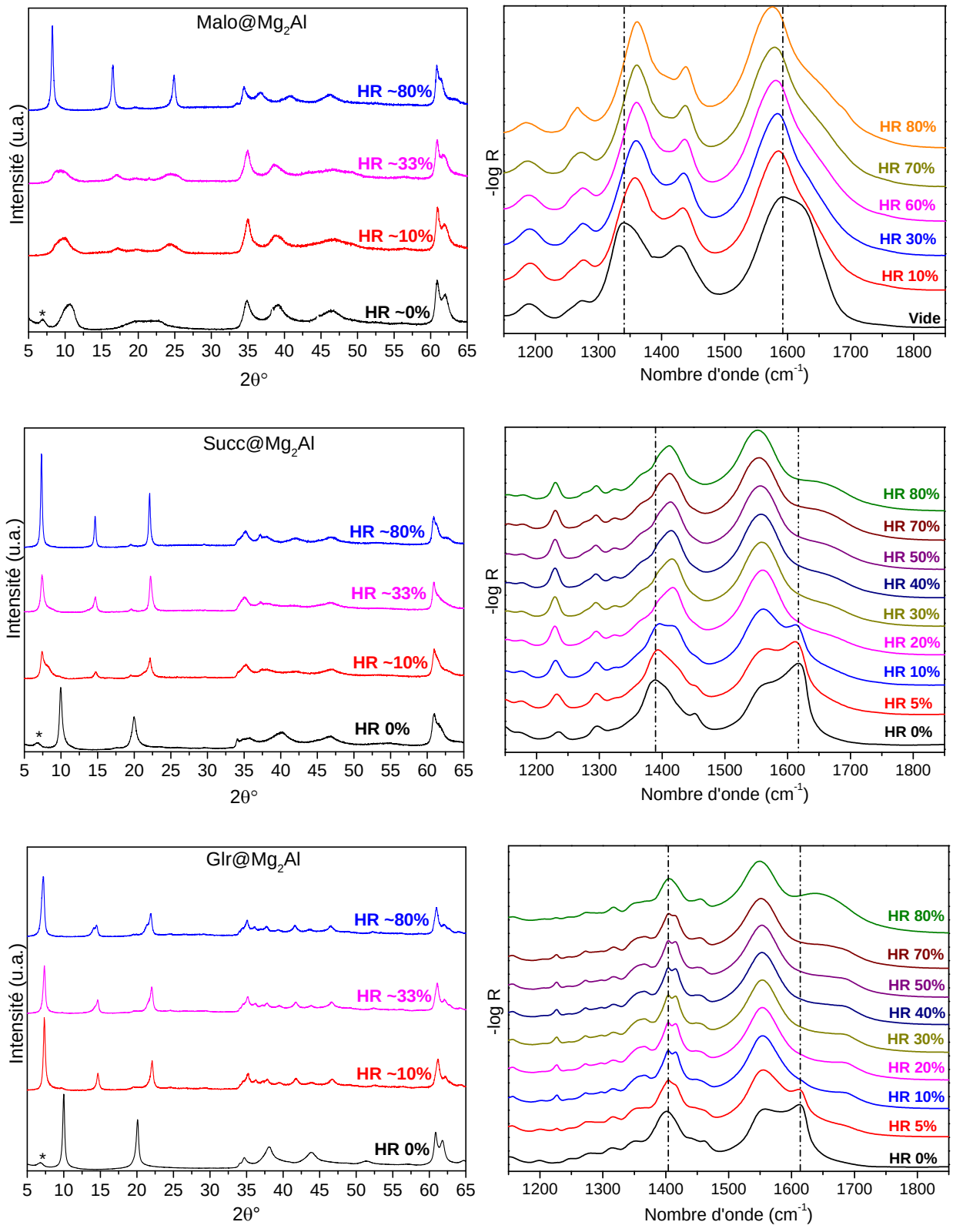


Figure II-31 : Diffractogrammes (à gauche) et spectres RD-MIR (à droite) pour différentes HR%.

(* artéfact)

Comme pour l'oxalate@Mg_2Al, le malonate@Mg_2Al sous vide présente plusieurs orientations, comme le montre la largeur du pic de réflexion (003) dans le diffractogramme et le dédoublement de la bande des modes d'élongation symétriques des carboxylates vers 1600 cm^{-1}. Le **tableau II-12** relie l'écart Δν calculé entre les modes d'élongation symmétrique et antisymmétrique des fonctions carboxylates à leur type de coordination.

Tableau II-12 : Différence de fréquences Δν des élongations symétriques et antisymétriques des fonctions carboxylates du malonate et types de coordination.

	ν_{as} (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	Δ ν (cm^{-1})	Δ ν_{-libre} (cm^{-1})	Coordination
Sous-vide	1622	1339	283		Unidentate
	1592	1357	235		Pontante
10% HR	1585	1359	226	205	Pontante
30% HR	1584	1360	224		Pontante
80% HR	1574	1361	213		Pontante

Sous vide, il est mis en évidence la présence de deux types de coordination, unidentate et pontante. Dès HR = 10% il ne subsiste plus qu'un seul type de coordination : pontante. Ce changement de coordination est caractéristique du passage d'une orientation couchée vers une orientation verticale ou inclinée qui est à mettre en relation avec la première prise d'eau observée dans l'isotherme (**figure II-25**). Pourtant la largeur du pic de diffraction (003) dans les diffractogrammes à 10 et 33% d'HR montre encore la présence de plusieurs orientations dans l'interfoliaire. On peut alors supposer que les premières molécules d'eau à entrer dans l'interfoliaire viennent solvater les fonctions carboxylate conduisant à une situation désordonnée dans laquelle les molécules de malonate sont faiblement inclinées par rapport au feuillet. Ce n'est que vers 80% d'humidité que les diffractogrammes montrent un espace interfoliaire bien défini correspondant à une situation où tous les malonates sont orientés verticalement, ce qui est en accord avec la seconde prise d'eau observée dans l'isotherme vers 55% d'humidité. Cette situation marque une différence avec l'oxalate@Mg_2Al qui n'arrive jamais à un état où toutes les molécules sont orientées verticalement.

L'allongement de la chaîne carbonée poursuit la tendance observée entre l'oxalate@Mg_2Al et le malonate@Mg_2Al. Cette fois-ci, un seul type d'espace interfoliaire est obervé sous vide, associé à une faible distance qui correspondrait à une orientation couchée ou très légèrement inclinée des

molécules. Cependant, on note toujours dans les spectres IR de ces hybrides, la présence de deux contributions, à la fois dans le massif correspondant aux modes d'élongation symétrique mais également dans celui correspondant aux élongations antisymmétriques. Il y a donc clairement deux types d'environnement distinct des groupements carboxylates, qui renvoient à des coordinations unidentates et pontantes. La coordination unidentate est la majoritaire à RH = 0% que ce soit pour le succinate@Mg_2Al ou pour le glutarate@Mg_2Al. Lorsque l'humidité augmente on observe la disparition de la coordination unidentate (on peut suivre par exemple la disparition du mode d'élongation symétrique vers 1610-1620 cm^{-1}). Dans le même temps, on observe en DRX un déplacement du pic de diffraction (003) vers les bas angles. La différence entre le succinate@Mg_2Al et le glutarate@Mg_2Al est que, pour ce dernier, la transition arrive à des humidités plus faibles. Ainsi, le succinate se relève entre 10 et 20% d'humidité tandis que le glutarate se relève entre 5 et 10%. Ces modifications d'orientation arrivent légèrement avant les prises d'eau correspondantes observées dans les isothermes d'adsorption (**figure II-25**). Il y a donc d'abord changement d'orientation, augmentation de l'espace interfoliaire, puis seulement ensuite l'eau vient occuper l'espace libéré.

Comme pour l'oxalate@Mg_2Al, une étude théorique a été effectuée pour étudier l'orientation du succinate@Mg_2Al du glutarate@Mg_2Al en fonction de l'humidité. Les résultats étant similaires pour ces deux molécules seul le cas du succinate@Mg_2Al sera abordé ici. Les résultats concernant le glutarate@Mg_2Al sont reportés dans l'**annexe IV**. Le choix s'est porté sur le succinate@Mg_2Al c'est l'hybride montrant le comportement le plus tranché via à vis de l'hydratation. De plus, les résultats présentés ici permettront de faire le lien avec ceux de l'aspartate (son homologue acide aminé) qui seront discutés dans le chapitre III. Cela nous permettra dévaluer l'effet de l'ajout d'un groupement amine (accepteur de liaison d'hydrogène) sur l'organisation spatiale des molécules dans l'espace interfoliaire.

Les trois orientations suivantes ont été supposées expérimentalement en fonction de l'humidité : couchée, inclinée et verticale (**figure II-32**).

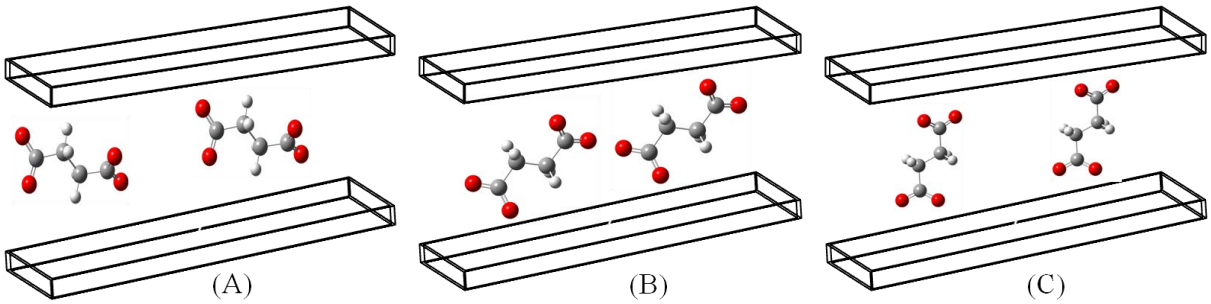


Figure II-32 : Différentes orientations possibles dans le domaine interfoliaire des phases HDLs. (A) couchée, (B) inclinée, (C) verticale.

L'hydratation des matériaux hybrides montre un gonflement du domaine interfoliaire, ceci a été attribué à un changement d'orientation (couchée → verticale) des anions intercalés. Afin, de vérifier ce changement d'orientation avec l'humidité, les modèles structuraux ont été construits et optimisés pour les deux orientations couchée et verticale. Les conditions de calcul sont détaillées dans l'**annexe IV**. Pour le matériau déshydraté, la différence d'énergie entre les deux modèles est de 18 kJ/mol/unité formulaire en faveur de l'orientation couchée. Cette différence d'énergie est du même ordre de grandeur que celle calculée pour l'oxalate, ce pourrait laisser croire qu'il ne faut pas apporter plus d'énergie pour relever le succinate@Mg_2Al que l'oxalate@Mg_2Al. Il ne faut pas perdre de vue que les énergies calculées sont celles des minima correpondants aux cas couché ou vertical, on ne dispose d'aucune information concernant la barrière d'énergie à franchir pour passer de l'un à l'autre de ces minima. Cette barrière inclue notamment les forces d'interaction longue distance entre les feuillets. On peut toutefois supposer qu'étant donné les dimensions de l'oxalate la barrière est moins haute que dans le cas du succinate.

Lorsque les modèles couchés et verticals ont été optimisés avec 6 molécules d'eau (ce qui correspond au second palier d'hydratation et donc au données enregistrées à humidité ambiante), ils ont tous deux convergés vers la même structure dans laquelle le succinate est orienté de manière verticale. Ainsi, à la différence du cas de l'oxalate, les contraintes stériques interdisent l'orientation couchée dans le cas du succinate pour cette quantité d'eau.

Pour compléter ces arguments énergétiques par un argument structural, les diffractogrammes des deux orientations ont été simulés et comparés aux résultats expérimentaux pour les RH 0% et 33% (**figure II-33**).

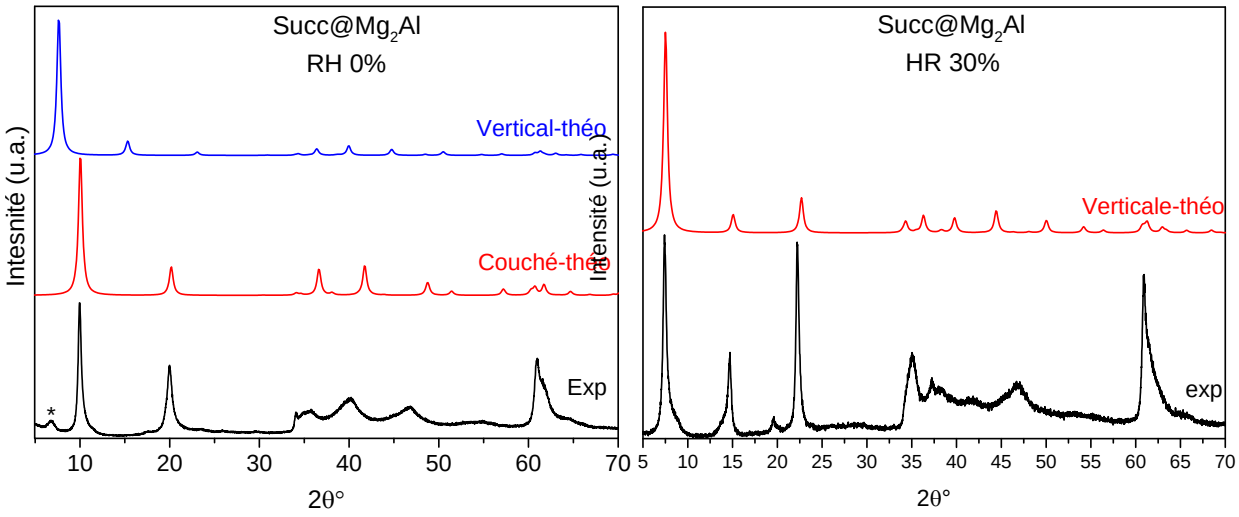


Figure II-33 : Comparaison des diffractogrammes théoriques et expérimentaux pour les HR 0% et 33%. (*artéfact)

L'orientation de la molécule dans le domaine interfoliaire affecte l'expansion de ce dernier. En comparant les réflexions aux bas angles, dont les positions dépendent de la distance interfoliaire, nous constatons que l'orientation verticale montre une espace interfoliaire trop grand par rapport à celui mesuré expérimentalement, tandis que l'orientation couchée montre une distance similaire, ce qui confirme les résultats ci-dessus. Les informations cristallographiques théoriques et expérimentales extraites de ces diffractogrammes sont représentées dans le **tableau II-13**.

Tableau II-13 : Comparaison théorie-expérience des paramètres cristallins du succinate@Mg_2Al à RH 0% et 30% (longueur en [Å], angle en [°], volume de maille [$Å^3$]). « c' » est la distance interfoliaire (c = 3c').

	RH 0 %		RH 30 %	
	Exp	Théo-0H_2O	Exp	Théo-6H_2O
a	3,040	3,053	3,044	3,049
c	26,638	26,408	35,966	35,276
α	90	92,42	90	93,47
β	90	92,89	90	89,06
γ	120	119,98	120	120,10
V	212,91	212,32	287,85	283,28
c'	8,879	8,802	11,988	11,758

Pour finir, commentons brièvement les résultats concernant le dernier groupe de dicarboxylates qui contient le l'adipate@Mg_2Al et le pimélate@Mg_2Al. Les diffractogrammes DRX ainsi que les spectres MIR de ces deux hybrides à différentes humidités relatives sont réunis dans la **figure II-34**.

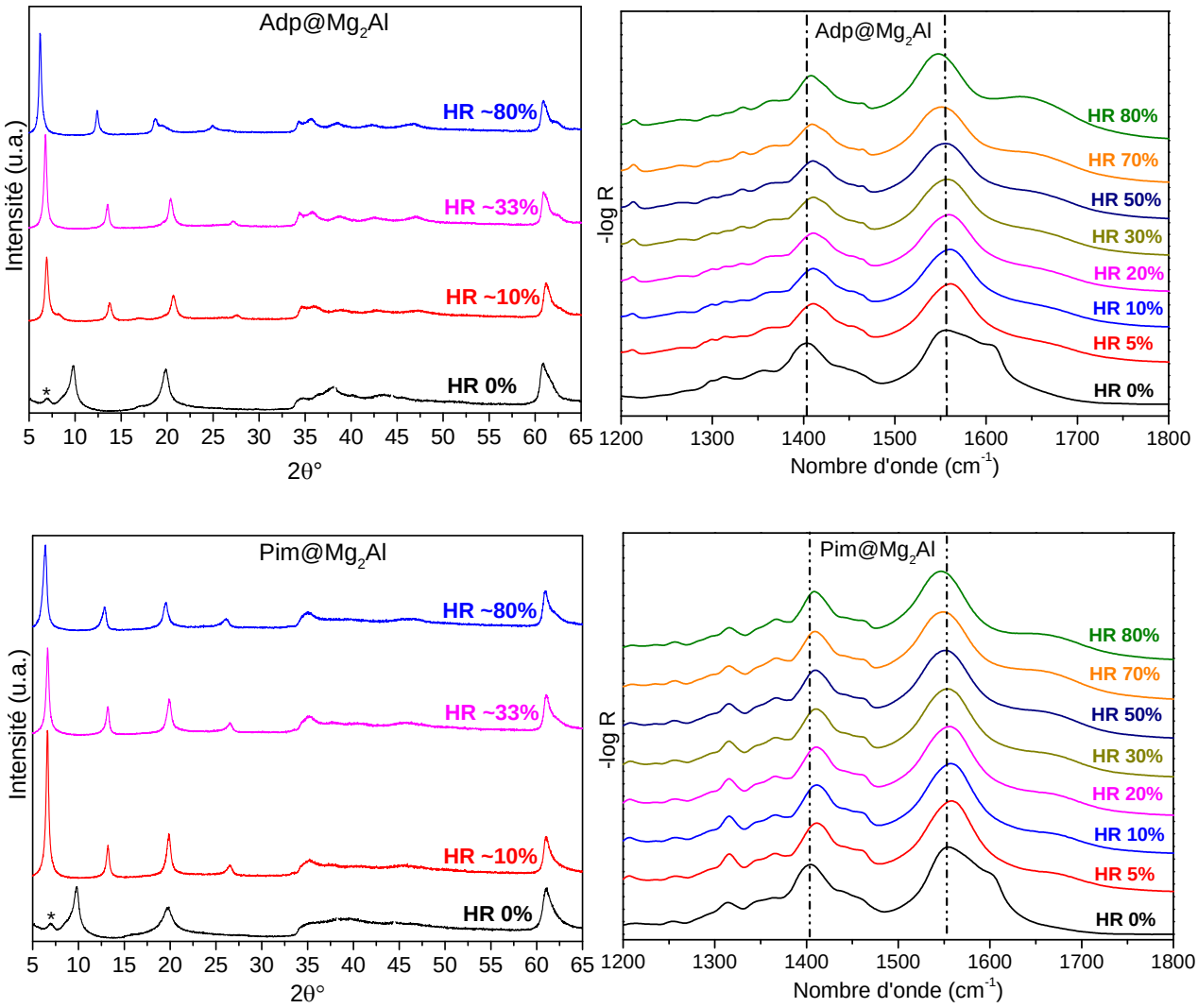


Figure II-34 : Diffractogrammes (à gauche) et spectres RD-MIR (à droite) pour différentes HR%.

Nous retrouvons ici un comportement très similaire à ce qui a été observé pour le glutarate@Mg_2Al. C'est-à-dire le passage, dès 5% d'humidité relative, d'une situation déshydratée à une situation hydratée qui n'évolue presque plus par la suite. Ainsi ils présentent pour une HR de 0% un espace interfoliaire ordonné, dont la taille est très proche de celle observée pour le glutarate@Mg_2Al, qui est associé à deux types de coordination des fonctions carboxylates, unidentate et pontante. À 5% d'humidité on observe en IR la disparition des modes de vibration caractéristiques de la coordination unidentate (vers 1600 cm^{-1}), associée en DRX à une nouvelle

série de pics de diffraction assez fins aux plus bas angles qui traduisent d'une part le gonflement de l'espace interfoliaire, et d'autre part une orientation uniforme des molécules au sein de ce dernier. Le décalage des pics de diffractions aux bas angles se poursuit très légèrement pour les deux hybrides lorsque le taux d'hydratation du matériau augmente, et ce phénomène est associé en IR à une légère diminution de l'écart entre les fréquences des modes d'élongation symétrique et antisymétrique. Ces légères modifications attestent que l'hydratation se poursuit tandis que les molécules continuent à se relever de plus en plus.

Pour résumer l'effet de l'hydratation sur les Dc@Mg_2Al, nous avons vu que ces derniers peuvent être différentiés en trois groupes selon leur profil d'hydratation. L'oxalate@Mg_2Al du fait de son affinité importante pour le feuillet, ainsi que par ses faibles dimensions, adopte deux orientations (couchée perpendiculaire et verticale) quelle que soit l'humidité. Cette dernière n'affectant que la proportion entre ces deux orientations. Les dicarboxylates de longueur de chaîne intermédiaires subissent deux étapes d'hydratation distinctes. La première correspond à une modification de la coordination des fonctions carboxylates, qu'on peut décrire comme une solvatation des anions, et la seconde correspond à un changement d'orientation couché → vertical de la molécule intercalée. La séparation entre ces deux étapes dépend de la longueur de la chaîne, et le succinate possède les dimensions permettant la séparation. Enfin, les dicarboxylates à longues chaînes commencent à se relever dès les faibles taux d'hydratation (couché → incliné), ce qui correspond à une prise d'eau rapide, puis continuent à se relever mais cette fois de manière bien plus progressive pour tendre vers une orientation verticale. On tire également de ces observations, l'ordre entre les différents phénomènes observés : l'eau modifie les interactions anion-feuillet, ce qui fait se relever l'anion, puis l'espace créé par ce changement d'orientation permet à plus d'eau de pénétrer dans le domaine interfoliaire.

Le **tableau II-14** résume l'évolution des paramètres cristallins en fonction de l'humidité. Un modèle décrivant l'orientation des molécules dans l'interfoliaire y est également proposé. L'orientation des carboxylates peut être approchée en comparant la longueur des molécules intercalées à la distance interfoliaire libre « e » obtenue après soustraction de l'épaisseur du feuillet (0,48 nm) à la distance interfoliaire mesurée expérimentalement. Le modèle d'orientation est obtenu en comparant « e » à la longueur maximale de la molécule L, qui est obtenue par le calcul (en DFT moléculaire, **Annexe IV**). Une orientation couchée est définie pour des valeurs de « e » équivalentes à la distance entre les atomes d'oxygène d'une fonction carboxylate ($d_{O\text{-}O}$ nm). Une

orientation inclinée est adoptée pour des valeurs $d_{O-O} < e < L$, alors qu'une orientation verticale est adoptée pour des valeurs $e \geq$ à L. A noter que les fonctions carboxylates possèdent une conformation décalée quel que soit l'orientation de la molécule dans le domaine interfoliaire et ceci est confirmé par le calcul pour les molécules isolées et intercalées, à l'exception de l'oxalate intercalé pour lequel le calcul prévoit une conformation éclipsée.

Tableau II-14 : Paramètres de maille des hybrides (Dc@Mg_2Al) et les modèles d'orientation des anions interfoliaires.

		Oxa	Malo	Succ	Glr	Adp	Pim
HR 0%	a (nm)	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304
	c (nm)	0,872/0,959	0,798/0,905	0,887	0,883	0,898	0,903
	e (nm)	0,392/0,479	0,318/0,425	0,408	0,403	0,418	0,422
	Orientation	Inc/Vert	Couché/Inc	Inc	Inc/Couché	Inc/Couché	Inc/Couché
HR 10%	a (nm)	0,304	0,304	0,304	0 ,303	0,303	0,304
	c (nm)	0,892/0,972	0,898/0,985	1,077/1,199	1,206	1,286	1,339
	e (nm)	0,412/,0492	0,418/0,505	0,597/0,719	0,726	0,806	0,859
	Orientation	Inc/Vert	Inc	Inc/Vert	Inc	Inc	Inc
HR 33%	a (nm)	0,304	0,304	0,304	0,303	0,304	0,303
	c (nm)	0,892/0,985	0,898/0,985	1,198	1,208/1,238	1,306	1,338
	e (nm)	0,412/0,505	0,418/0,505	0,718	0,728/0,758	0,826	0,858
	Orientation	Inc/Vert	Inc	Vert	Inc	Inc	Inc
HR 80%	a (nm)	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304	0,304
	c (nm)	0,892/0,992	1,071	1,206	1,222/1,251	1,424	1,372
	e (nm)	0,412/0,512	0,591	0,726	0,742/0,771	0,944	0,892
	Orientation	Inc/Vert	Vert	Vert	Inc	Inc	Inc
	L (nm)	0,435	0,577	0,721	0,834	0,970	1,107
	$d_{O-O\ (-COO)}$ (nm)	0,345	0,345	0,345	0,345	0,345	0,345

3.3.2. Influence de la charge du feuillet (ratio)

Les isothermes d'adsorption d'eau enregistrées pour les différents hybrides Dc@Mg_3Al sont comparées à celles des Dc@Mg_2Al dans la figure **figure II-35.** On constate que l'oxalate@Mg_3Al et le malonate@Mg_3Al se comportent de manière similaire aux matériaux Mg_2Al. Au contraire, le

profile d'adsorption du succinate@Mg_3Al et du glutarate@Mg_3Al est fortement impacté par la diminution de la charge du feuillet. En effet, les 2 étapes d'hydratation qui étaient bien marquées pour les Dc@Mg_2Al sont à présent presque confondues et les deux hybrides s'hydratent de manière continue. La même tendance est observée pour les hybrides pimélate@Mg_3Al et adipate@Mg_3Al, pour lesquels la prise en eau varie presque linéairement avec l'humidité relative. De manière générale on remarque qu'à part pour l'oxalate@Mg_3Al, les profils d'hydratation des différents dicarboxylates sont assez similaires. L'influence de la taille de la molécule se faisant beaucoup moins sentir.

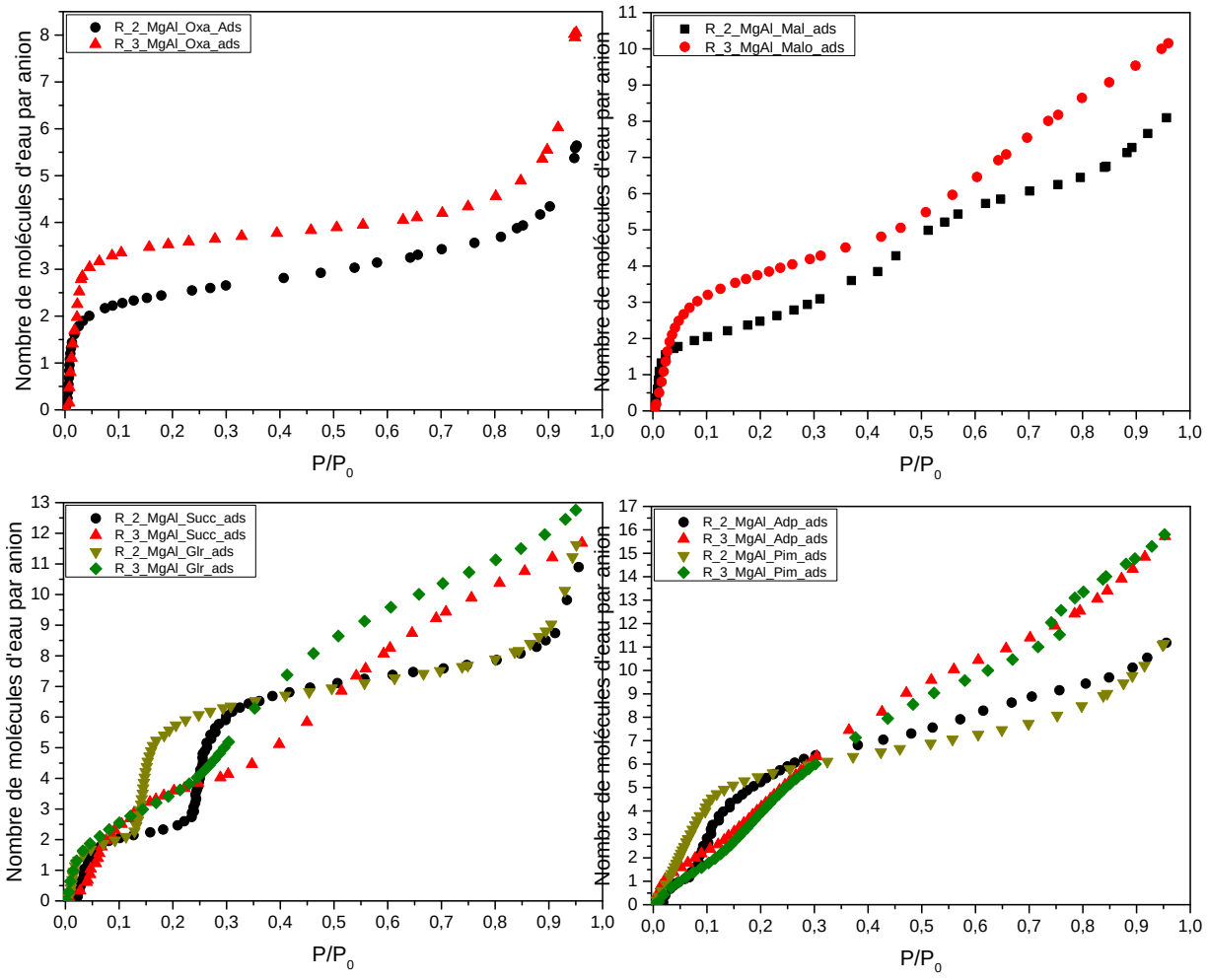


Figure II-35: Comparaison des Isothermes d'adsorption d'eau des hybrides Dc@Mg_3Al et Dc@Mg_2Al.

On peut également noter qu'en général les quantités d'eau adsorbées sont plus importantes que pour les Dc@Mg_2Al, ce qui semblerait logique étant donné que la quantité d'anion présents dans le domaine interfoliaire diminue avec la densité de charge, l'espace disponible pour accueillir l'eau

serait donc plus important. Mais il faut rester vigilant avec ce type de raisonnement car, comme on l'a vu plus tôt, plusieurs mécanismes interviennent sur la quantité d'eau intercalée. Ainsi, si on se place à une humidité donnée (HR de 33% proche de l'ambiante) et que l'on compare les quantités d'eau adsorbées pour Mg_3Al et pour Mg_2Al (**tableau II-15**), on constate des différences entre les anions. Les anions à chaînes courtes adsorbent des quantités d'eau plus importantes pour R = 3 que pour R = 2, alors que le succinate@Mg_3Al et le glutarate@Mg_3Al adsorbent des quantités plus faibles, et que la quantité d'eau adsorbée ne semble pas influencée par la charge du feuillet pour les anions à chaînes longues. Si on se plaçait à une autre humidité les conclusions seraient différentes. On voit donc que pour pouvoir relier une propriété structurale à la quantité d'eau présente dans le matériau il faut absolument maîtriser l'humidité à laquelle l'analyse est effectuée.

Tableau II-15 : Nombre de molécules d'eau par anion à HR= ~30% pour les ratios Mg/Al = 2 et 3 *i.e.* pour des charges du feuillet de 0,33 et de 0,25.

Dc@Mg_RAl	R=2	R=3
Oxa	2,6	3,5
Malo	3	4,3
Succ	6,4	4,3
Glr	6,4	5,8
Adp	6,5	6,8
Pim	6,1	6,5

Les diffractogrammes des hybrides Dc@Mg_3Al sous différentes HR sont représentés dans **la figure II-36**. Dans cette figure, on peut noter que le pic de réflexion (110) vers 60° se déplace vers les bas angles. C'est une conséquence directe de l'augmentation du ratio du feuillet ($R=[M^{II}]/[M^{III}]$) qui traduit par l'augmentation de la distance M-M, étant donné que $r_{Mg}^{2+} = 72$ pm > $r_{Al}^{3+} = 54$ pm. Ainsi, la densité de charge du feuillet diminue avec l'augmentation du ratio, ce qui se traduit par une capacité maximale d'échange anionique plus faible pour le ratio 3 que pour le ratio 2.

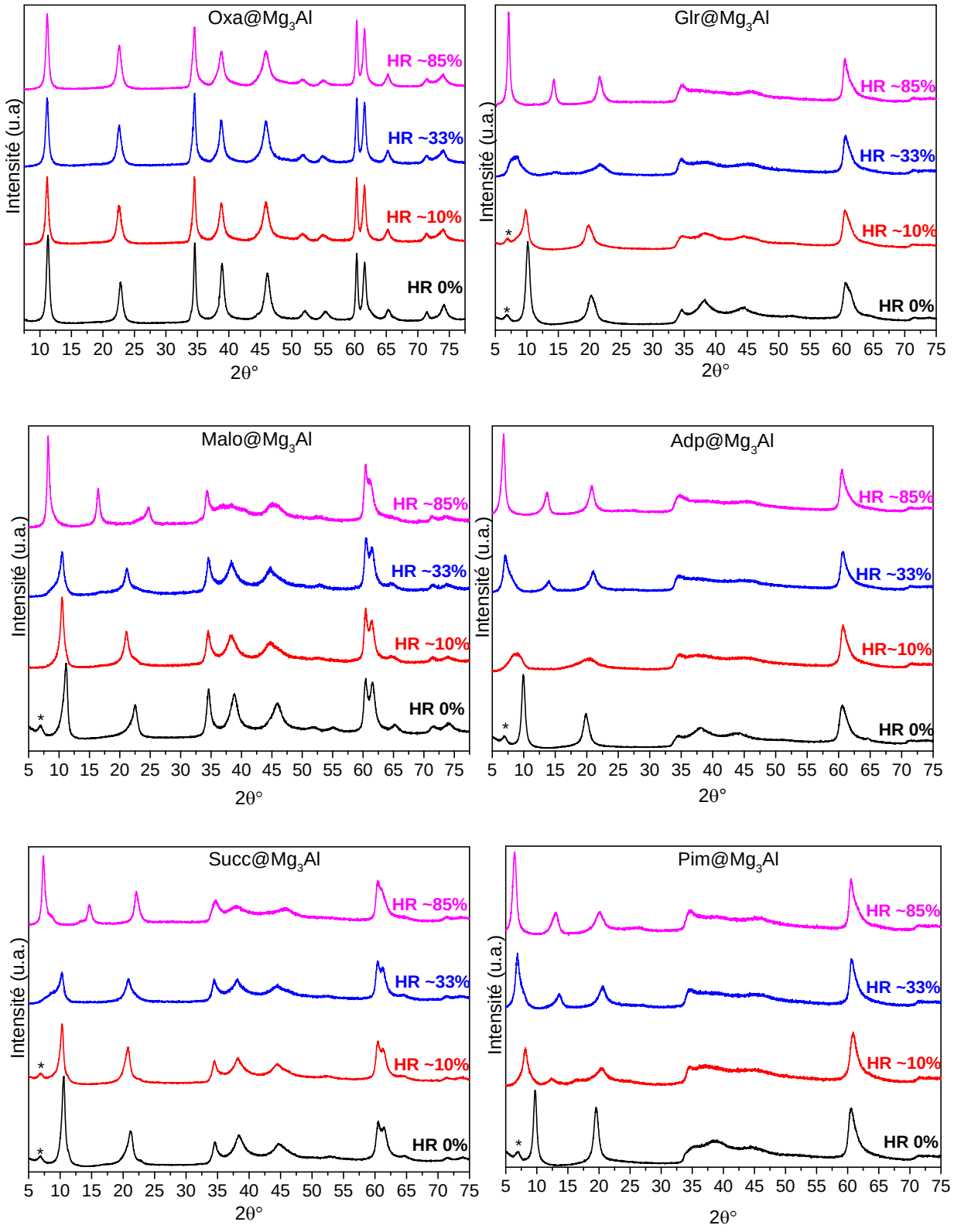


Figure II-36 : Diffractogrammes des hybrides Dc@Mg$_3$Al sous différentes HR%. (* artéfact)

Les molécules organiques se retrouvent dans des sites d'intercalation plus espacés, ce qui se traduit par des distances interfoliaire plus faibles. A titre d'exemple, la distance interfoliaire de l'oxa@Mg_3Al est égale à 0,781 nm, tandis que celle mesurée pour l'oxa@Mg_2Al est égale à 0,872/0,959 nm. Une faible distance interfoliaire favorise les interactions entre les feuillets adjacents et donc la structuration de l'eau, qui est liée à la diminution du nombre de configuration qu'elle peut prendre. En conséquence, on observe une diminution du nombre de défauts d'empilement et une augmentation de la cristallinité du matériau. Ceci se traduit par une zone polytype mieux définie et par la bonne résolution des raies de diffractions (110) et (113), en particulier pour l'oxalate et le malonate. L'oxalate, le malonate et le succinate montrent un faible nombre de défaut d'empilement et une meilleur cristallinité en ratio 3. Les autres acides dicarboxyliques montrent une faible cristallinité similaire à celle du ratio 2, ceci due à une grande distance interfoliaire même en ratio de 3.

Penchons-nous à présent sur le gonflement des Dc@Mg_3Al en fonction de l'hydratation et croisons ces informations avec les données de vibration. Celles-ci sont réunies dans la **figure II-37** pour l'oxalate, le succinate et le pimélate qui représentent les différents groupes de dicarboxylates définis pour le ratio 2.

Tout d'abord on constate que l'oxalate@Mg_3Al ne présente plus qu'un seul type espace interfoliaire observé en DRX et celui-ci n'est pas affecté par l'hydratation. Ces résultats sont en accord avec l'IR, où on constate que la signature vibrationnelle des groupements carboxylates de l'oxalate@Mg_3Al, et donc leur coordination, n'évolue presque pas avec l'humidité.

Pour les autre dicarboxylates, on observe, comme c'était le cas pour le ratio 2, un décalage des pics de diffraction (00l) vers les bas angles, s'expliquant par l'augmentation de la distance entre les feuillets. Cependant, ce gonflement s'effectue pour des humidités relatives plus importantes que pour le ratio 2. Par exemple, le gonflement du succinate@Mg_3Al s'effectue entre une HR de 33 et 85% avec coexistence des deux états à une HR de 33%, alors que pour le ratio 2 le gonflement avait lieu pour une HR entre 10 et 33%. Cet augmentation de l'espace interfoliaire est précédée par un changement de la coordination des groupements carboxylates de unidentate à pontant, que l'on peut constater, par exemple, par la disparition de la bande d'absorption correspondant aux modes d'élongation symétrique vers 1600cm^{-1}. Ce changement de coordination a lieu entre 10 et 20% d'HR soit exactement comme ce qui était observé pour le ratio 2. Ainsi, on constate que la solvatation des anions ne dépend pas de la densité de charge du feuillet.

Les spectres du pimelate@Mg_3Al montrent deux types de coordination sous vide, qui disparaissent directement en augmentant l'humidité. L'écart entre les fréquences des élongations antisymétriques et symétriques diminue progressivement en augmentant l'humidité ce qui correspond à un faible changement d'orientation pour le même type de coordination. Ceci est en total accord avec la DRX qui prévoit un changement d'orientation, plutôt couchée → inclinée entre 0 et 10% d'HR et une augmentation du degré d'inclinaison de l'orientation inclinée entre 10 et 85% d'HR. Parallèlement, l'isotherme d'adsorption d'eau montre une prise d'eau en continue ce qui en accord un changement progressif d'orientation. Pour le Pimélate, l'insertion des premières molécules d'eau induit donc directement un changement d'orientation, ceci est expliqué par la grandeur de la chaîne par rapport à l'oxalate et au succinate.

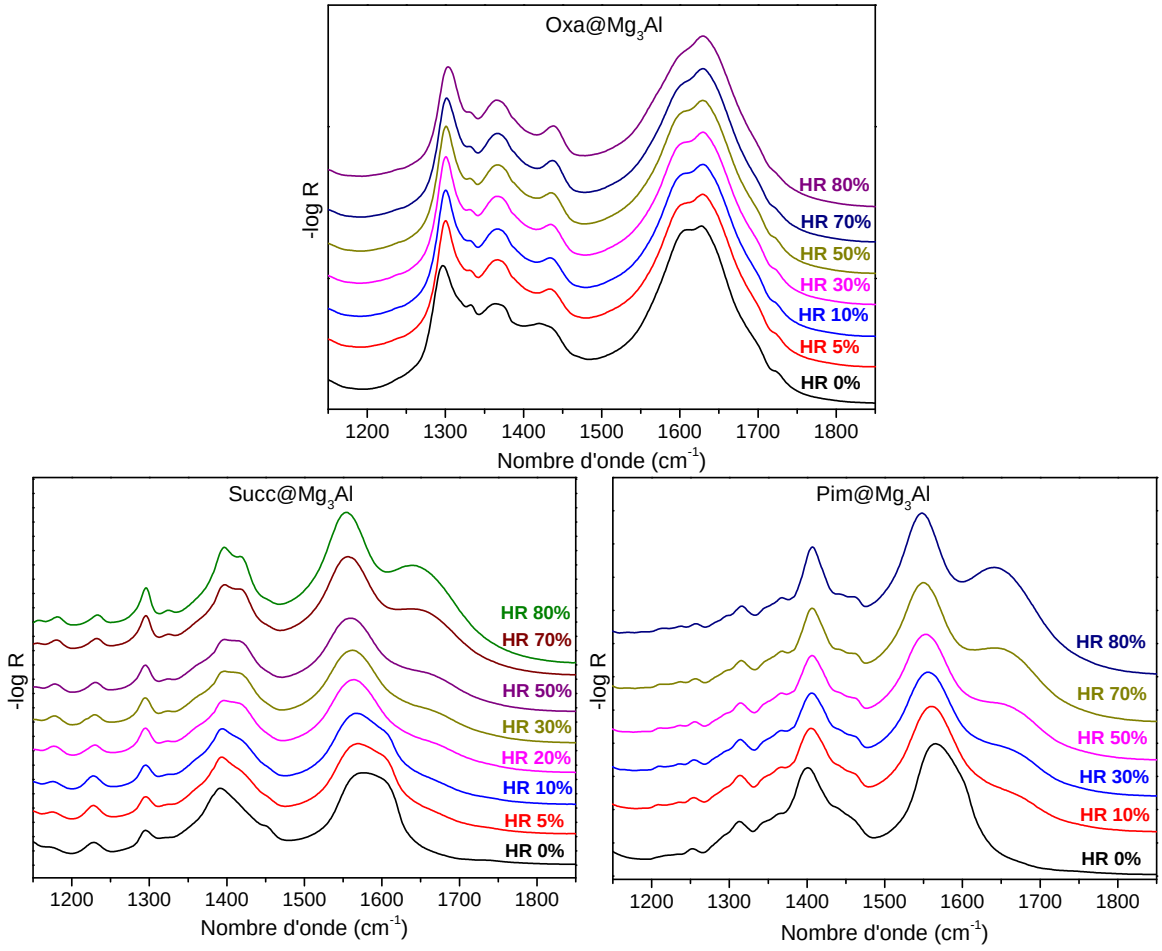


Figure II-37 : Spectres RD-MIR des hybrides Dc@Mg_3Al sous différentes HR%.

Comme pour le ratio 2, les paramètres de maille « a » et « c » ainsi que l'orientation des molécules organiques dans le domaine interfoliaire sont réunies dans un tableau récapitulatif : le **tableau II-**

16. L'examen de ce dernier nous montre que le malonate, le succinate, le glutarate et le pimélate possèdent des distances interfoliaires similaires à 85% d'HR en ratio 2 et 3, ceci est expliqué par des orientations similaires à hautes humidités pour les deux ratios. De plus, sous vide l'oxalate, le malonate, le succinate et le glutarate, pour les hybrides de ratio 3, possèdent des distances interfoliaires libres proches de la distance qui existe entre les deux atomes d'oxygène de la fonction carboxylate, dans ce cas une orientation couchée est supposée dans laquelle le plan de l'une des deux fonctions carboxylates est perpendiculaire au feuillet.

Tableau II-16 : Paramètres de maille des hybrides de ratio 3 et les modèles d'orientation des anions interfoliaires.

		Oxa	Malo	Succ	Glr	Adp	Pim
HR 0%	a (nm)	0,306	0,304	0,306	0,306	0,306	0,306
	c (nm)	0,781	0,791	0,837	0,871	0,890	0,907
	e (nm)	0,301	0,311	0,357	0,391	0,410	0,427
	Orientation	Couchée	Couchée	Couchée	Couchée	Inc/couchée	Inc/couchée
HR 10%	a (nm)	0,306	0,304	0,306	0 ,306	0,305	0,304
	c (nm)	0,790	0,841	0,856	0,897	0,964/1,053	1,082
	e (nm)	0,310	0,361	0,376	0,417	0,484/0,573	0,602
	Orientation	Couchée	Couchée	Couchée	Inc	Inc	Inc
HR 33%	a (nm)	0,306	0,304	0,306	0,306	0,305	0,305
	c (nm)	0,790	0,841	0,856	1,162/1,045	1,098/1,261	1,293
	e (nm)	0,310	0,361	0,376	0,682/0,565	0,618/0,787	0,813
	Orientation	Couchée	Couchée	Couchée	Inc	Inc	Inc
HR 85%	a (nm)	0,306	0,304	0,306	0,306	0,306	0,306
	c (nm)	0,790	1,078	1,206	1,239	1,290	1,352
	e (nm)	0,310	0,598	0,726	0,759	0,810	0,872
	Orientation	Couchée	Vert	Vert	Inc	Inc	Inc
	L (nm)	0,435	0,577	0,721	0,834	0,970	1,107
	$d_{O\text{-}O\ (\text{-}COO)}$ (nm)	0,345	0,345	0,345	0,345	0,345	0,345

4. Conclusion

La stratégie de synthèse des hybrides en trois étapes, adoptée durant ce travail, assure une intercalation totale des anions dicarboxylates avec une bonne cristallinité.

L'échange anionique dans une solution mixte éthanol-acide fort assure une intercalation totale du perchlorate en conservant une bonne cristallinité, ainsi que le polytype du matériau. L'évolution des paramètres structuraux avec la déshydratation des matériaux de départ et du précurseur montre une déshydration totale pour le perchlorate sous vide secondaire, tandis que le carbonate nécessite de monter en température pour atteindre une déshydratation totale. Ceci est expliqué par de fortes interactions entre l'anion, l'eau et le feuillet dans le cas du carbonate, ce qui n'est pas le cas pour le perchlorate. La nature topotactique de l'échange anionique, *i.e.* la conservation de la nature du polytype, et l'évolution des paramètres structuraux des matériaux avec la déshydratation sont confirmées expérimentalement ainsi que par le calcul en DFT périodique.

Les propriétés structurales des hybrides dépendent à la fois du ratio du feuillet (M^{II}/M^{III}), *i.e.* de la densité de charge du feuillet, de l'état d'hydratation et la longueur de la molécule. L'oxalate montre une forte interaction avec le feuillet par rapport aux autres hybrides avec une affinité comparable à celle du carbonate. Les hybrides avec les ratios 3 et 4, *i.e.* les densités de charge = 0,25 et 0,20, sont caractérisés par une distance interfoliaire plus faible que celle du ratio 2. Ceci est expliqué par l'augmentation de la distance entre deux charges dans le feuillet. En conséquence, l'anion se retrouve avec une surface d'intercalation plus large, ce qui lui permet de prendre des orientations moins encombrées. Les interactions anion-feuillet sont ainsi renforcées, ce qui se traduit par une meilleure cristallinité pour les ratios élevés. Les Dc@Mg_2Al peuvent être différenciés en trois groupes selon leurs profils d'hydratation : l'oxalate qui présente deux orientations quelle que soit l'humidité, les dicarboxylates à chaîne intermédiaire qui subissent deux étapes d'hydratation distinctes (la solvatation des fonctions carboxylates suivie d'une réorientation des anions), et enfin les dicarboxylates à longues chaînes qui commencent à se relever dès les faibles taux d'hydratation (couché → incliné), puis qui continuent à se relever mais cette fois de manière bien plus progressive pour tendre vers une orientation verticale. En général, l'eau modifie les interactions anion-feuillet, ce qui fait se relever l'anion, et l'espace créé par ce changement d'orientation permet la pénétration de molécules d'eau supplémentaires. Enfin, la réorientation des dicarboxylates intercalés dans des phases HDLs de ratio 3 nécessite une exposition à une humidité plus élevée par rapport au ratio 2, conséquence d'une plus forte interaction anion-feuillet.

5. Références Bibliographiques

[1] X. Liang, Y. Zang, Y. Xu, X. Tan, W. Hou, L. Wang, and Y. Sun, "Sorption of metal cations on layered double hydroxides," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 433, pp. 122–131, Sep. 2013.

[2] C.-S. Liao and W.-B. Ye, "Structure and conductive properties of poly(ethylene oxide)/layered double hydroxide nanocomposite polymer electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 27, pp. 4993–4998, Oct. 2004.

[3] K. Takagi, T. Shichi, H. Usami, and Y. Sawaki, "Controlled photocycloaddition of unsaturated carboxylates intercalated in hydrotalcite clay interlayers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 10, pp. 4339–4344, May 1993.

[4] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, "Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 20, pp. 7040–7066, Sep. 2014.

[5] P. Nalawade, B. Aware, V. J. Kadam, and R. S. Hirlekar, "Layered double hydroxides: A review," *ResearchGate*, vol. 68, no. 4, pp. 267–272, May 2009.

[6] S. P. Newman and W. Jones, "Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests," *New J. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 105–115, Jan. 1998.

[7] G. S, "Zn-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDE PILLARED BY DIFFERENT DICARBOXYLATE ANIONS," *ResearchGate*, vol. 48, no. 4, Dec. 2004.

[8] S. Aisawa, N. Higashiyama, S. Takahashi, H. Hirahara, D. Ikematsu, H. Kondo, H. Nakayama, and E. Narita, "Intercalation behavior of l-ascorbic acid into layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 146–154, Feb. 2007.

[9] F. P. Jiao, X. Q. Chen, Z. D. Fu, Y. H. Hu, and Y. H. Wang, "Synthesis and structural characterization of L-(-)-malic acid pillared layered double hydroxides," *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 127–130, Jun. 2009.

[10] J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. G. Evans, and X. Duan, "Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 207–214, May 2004.

[11] M. A. González, I. Pavlovic, R. Rojas-Delgado, and C. Barriga, "Removal of Cu2+, Pb2+ and Cd2+ by layered double hydroxide–humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 605–611, Oct. 2014.

[12] M. Wei, J. Guo, Z. Shi, Q. Yuan, M. Pu, G. Rao, and X. Duan, "Preparation and characterization of l-cystine and l-cysteine intercalated layered double hydroxides," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 8, pp. 2684–2689, Jan. 2007.

[13] Q. Yuan, M. Wei, Z. Wang, G. Wang, and X. Duan, "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF L-ASPARTIC ACID-INTERCALATED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE," *Clays Clay Miner.*, vol. 52, no. 1, pp. 40–46, Feb. 2004.

[14] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, and E. Narita, "Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation," *J. Solid State Chem.*, vol. 162, no. 1, pp. 52–62, Nov. 2001.

[15] H. Nakayama, N. Wada, and M. Tsuhako, "Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method," *Int. J. Pharm.*, vol. 269, no. 2, pp. 469–478, Jan. 2004.

[16] S. Miyata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds," *Clays Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 305–311, 1983.

[17] V. Prevot, C. Forano, and J. P. Besse, "Reactivity of oxalate with ZnAl layered double hydroxides through new materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 155–160, Jan. 1999.

[18] N. Iyi, H. Yamada, and T. Sasaki, "Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid–alcohol mixed solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 132–137, Nov. 2011.

[19] B. Grégoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Université de Lorraine, 2012.

[20] A. V. Radha, C. Shivakumara, and P. V. Kamath, "DIFFaX SIMULATIONS OF STACKING FAULTS IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHs)," *Clays Clay Miner.*, vol. 53, no. 5, pp. 520–527, Oct. 2005.

[21] R. Shivaramaiah and A. Navrotsky, "Energetics of Order–Disorder in Layered Magnesium Aluminum Double Hydroxides with Interlayer Carbonate," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 7, pp. 3253–3259, Apr. 2015.

[22] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, and K. Kitamura, "Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid−Salt Mixed Solution," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 15, pp. 2926–2932, Jul. 2004.

[23] "Layered Double Hydroxide and its Anion Exchange Capacity," *AZoM.com*, 20-Sep-2005. [Online]. Available: http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2997. [Accessed: 18-Aug-2016].

[24] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, Dec. 1991.

[25] A. I. Khan and D. O'Hare, "Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 11, pp. 3191–3198, Oct. 2002.

[26] X. Duan and D. G. Evans, Eds., *Layered Double Hydroxides*, vol. 119. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.

[27] W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean, F. Kooli, and W. Jones, "Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives," *Chem. Phys.*, vol. 236, no. 1–3, pp. 225–234, Sep. 1998.

[28] M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, and J. Rafael Ruiz, "Raman spectroscopy study of layered-double hydroxides containing magnesium and trivalent metals," *Mater. Lett.*, vol. 120, pp. 193–195, Apr. 2014.

[29] D. Cosano, C. Jiménez-Sanchidrián, and J. R. Ruiz, "Vibrational spectroscopic study of sol–gel layered double hydroxides containing different tri- and tetravalent cations," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 76, no. 3, pp. 614–620, Jul. 2015.

[30] R. L. Frost, R. Scholz, A. López, and F. L. Theiss, "Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H – Mg6Al2(OH)16[CO3]·4H2O," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 118, pp. 187–191, Jan. 2014.

[31] S. Miyata, "The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems Mg2+-Al3+-NO3−, Mg2+-Al3+-Cl−, Mg2+-Al3+-ClO4−, Ni2+-Al3+-Cl− and Zn2+-Al3+-Cl−," *Clays Clay Miner.*, vol. 23, no. 5, pp. 369–375, 1975.

[32] A. M. Aicken, I. S. Bell, P. V. Coveney, and W. Jones, "Simulation of layered double hydroxide intercalates," *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 6, pp. 496–500, Jun. 1997.

[33] C. Carteret and A. Burneau, "Etude, par spectroscopie proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silice amorphe = Study, by near infrared spectroscopy, and modelisation of surface structures and of hydratation of amorphous silica," 1999. [Online]. Available: http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=199753. [Accessed: 18-Aug-2016].

[34] E. Rinnert, "Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge : Applications aux systèmes saponite et bentonite.," phdthesis, Université Henri Poincaré - Nancy I, 2004.

[35] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

[36] S. Paikaray and M. J. Hendry, "The role of trivalent cations and interlayer anions on the formation of layered double hydroxides in an oxic-CO2 medium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 633–639, Dec. 2012.

[37] H. F. W. Taylor, "Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals," *Mineral. Mag.*, vol. 39, no. 304, pp. 377–389, 1973.

[38] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.

[39] N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, and T. Sasaki, "Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase," *Appl. Clay Sci.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 218–227, Feb. 2007.

[40] X. Hou, D. L. Bish, S.-L. Wang, C. T. Johnston, and R. J. Kirkpatrick, "Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides," *Am. Mineral.*, vol. 88, no. 1, pp. 167–179, Jan. 2003.

[41] S. P. Newman, S. J. Williams, P. V. Coveney, and W. Jones, "Interlayer Arrangement of Hydrated MgAl Layered Double Hydroxides Containing Guest Terephthalate Anions: Comparison of Simulation and Measurement," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 35, pp. 6710–6719, Aug. 1998.

[42] P. I. R. Moraes, S. R. Tavares, V. S. Vaiss, and A. A. Leitão, "Ab Initio Study of Layered Double Hydroxides Containing Iron and Its Potential Use as Fertilizer," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 18, pp. 9965–9974, May 2016.

[43] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, and X. Hou, "Molecular Modeling of the Structure and Energetics of Hydrotalcite Hydration," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 145–150, Jan. 2001.

[44] Y. Wang, P. Wu, Y. Hou, N. Zhu, and Z. Dang, "Intercalation of l-Alanyl-Glutamine Dipeptide into Layered Double Hydroxides: Configuration Stabilization in Confined Interlayer Region," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 34, pp. 11128–11136, Aug. 2012.

[45] Y. Wang, P. Wu, B. Li, N. Zhu, and Z. Dang, "In-depth study on intercalating threonine into layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 615–620, Oct. 2011.

[46] R. Wiebe and V. L. Gaddy, "The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena*," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 4, pp. 815–817, Apr. 1940.

[47] P. Padma Kumar, A. G. Kalinichev, and R. J. Kirkpatrick, "Hydration, swelling, interlayer structure, and hydrogen bonding in organolayered double hydroxides: insights from molecular dynamics simulation of citrate-intercalated hydrotalcite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 9, pp. 3841–3844, Mar. 2006

.

Chapitre III : Biomolécules@HDL

Sommaire

1. Introduction 117

2. Conditions d'intercalation des biomolécules au sein des HDLs 119

2.1. Milieu et pH d'échange 119
2.2. Composition chimique du feuillet et type d'anion primaire 120
2.3. Température du milieu réactionnel 120
2.4. Effet synergique du temps et de la concentration d'anion 121

3. Caractérisation des hybrides AA@Mg_2Al 125

3.1. Propriétés vibrationnelles des AA@Mg_2Al 125
3.2. Propriétés structurales des hybrides AA@Mg_2Al 130
3.3. Charge des acides aminés intercalés dans l'HDL 135
3.4. Taux d'intercalation et composition du feuillet 136

4. Effet du ratio Mg^{II}/Al^{III} 138

4.1. Propriétés vibrationnelles des hybrides AA@Mg_3Al 139
4.2. Propriétés structurales des hybrides AA@Mg_3Al 141
4.3. Taux d'intercalation des hybrides AA@Mg_3Al 142

5. Intercalation des oligopeptides 144

5.1. Structure des hybrides 144
5.2. Taux d'intercalation des oligopeptides 148

6. Effet de l'hydratation 150

6.1. AA@Mg_2Al 150
6.2. AA@Mg_3Al 160

7. Conclusion 164

8. Références bibliographiques 165

1. Introduction

La plupart des molécules d'intérêt pharmaceutique sont faiblement solubles dans l'eau ce qui constitue une limitation pour la délivrance de doses efficaces et pour limiter les effets secondaires indésirables. De plus, la plupart de ces molécules sont également instables sous l'effet de la lumière et de la chaleur ce qui provoque leur racémisation. En conséquence, une des voies pour surmonter ces problèmes consiste à insérer ces molécules dans des matériaux hybrides [1]–[3].

Les hydroxydes doubles lamellaires se présentent comme de bons candidats possédant plusieurs avantages : leur biocompatibilité, leur stabilité, leur préparation aisée ainsi que la protection qu'ils fournissent pour les molécules intercalées[4]–[7]. En conséquence la stabilité des espèces intercalées et leur activité biologique peuvent être améliorées significativement[8]. Il a été reporté qu'un hybride biomolécule@HDL montre une grande stabilité chimique et peut conserver ses propriétés jusqu'à 4 ans[9]. C'est pourquoi, la synthèse de biomolécules@HDL a suscité un intérêt croissant ces dernières années.

Kong *et al*. ont étudié l'intercalation de la Glycyl-L-Tyrosine par coprécipitation directe. Un taux faible d'intercalation (56,2%) est obtenu par cette méthode avec une « pollution » en carbonate. Le test de libération de la biomolécule *in vitro* montre une libération de 91% de la Glycyl-L-Tyrosine intercalée[10]. Par ailleurs, l'intercalation du dipeptide L-(Ala-Gln) par échange anionique avec un précurseur nitraté conduit à un échange incomplet avec un taux d'intercalation de 66% à 60 ºC et de 83% à 70 ºC[11]. Les tests d'activité optique et de stabilité de la configuration de la biomolécule en milieu confiné montrent que l'HDL joue le rôle d'un réservoir protecteur des molécules chirales contre la racémisation[12], [13]. Ainsi, suite aux résultats intéressant obtenus pour l'intercalation des dicarboxylates par échange anionique (cf. Chapitre II), nous nous sommes intéressés à l'intercalation de biomolécules dans la phase HDL en utilisant la même méthode d'échange en visant des matériaux hybrides (biomolécules@HDL) avec un haut degré de pureté. Toutefois, les biomolécules sont des espèces chimiques plus complexes que les dicarboxylates avec de nombreux groupements fonctionnels, aromatiques et cycliques. C'est pourquoi, les premières études d'intercalation effectuées se sont concentrées sur des biomolécules simples : les acides aminés (AA), afin d'évaluer l'effet de la chaîne latérale (longueur, structure et propriétés physicochimiques) sur le taux d'intercalation dans l'espace interfoliaire et sur la structure des hybrides. Ensuite, l'étude est étendue vers des molécules plus complexes : les oligopeptides.

Dans la première partie nous présenterons les conditions optimales d'intercalation des acides aminés et la caractérisation des matériaux hybrides par différentes techniques (DRX, spectroscopie IR et Raman, analyses élémentaires CHN et ICP-AES). L'état de protonation des acides aminés intercalés dans les hybrides est suivi par spectroscopie ^{13}C-RMN. Puis l'effet du ratio des cations du feuillet M^{II}/M^{III} i.e. la charge du feuillet sur les propriétés structurales et vibrationnelles ainsi que sur le taux d'intercalation des matériaux hybrides sera évaluée. Nous étudierons enfin l'intercalation des oligopeptides, ainsi que l'effet de l'hydratation sur les propriétés structurales et vibrationnelles de ces matériaux avec une approche alliant théorie et expérience.

2. Conditions d'intercalation des biomolécules au sein des HDLs

Les acides aminés sont des molécules organiques plus complexes que les acides dicarboxyliques et sont connus par leur formule générale représentée dans la **figure III-1** :

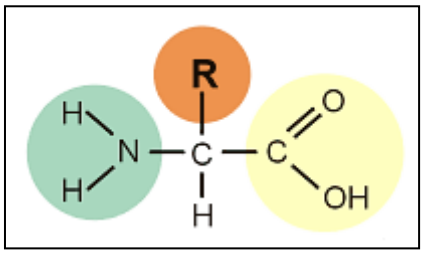


Figure III-1 : Formule générale d'un acide aminé

Un acide aminé (AA) possède deux groupements ionisables : l'un acide ($COOH \leftrightarrow COO^-$), l'autre basique ($NH_2 + H^+ \leftrightarrow NH_3^+$). Aussi, il peut se trouver sous trois états d'ionisation différents : (1) la forme acide où les deux fonctions sont protonées, il est alors chargé positivement, (2) la forme zwitterion que l'on trouve souvent à pH physiologique (point isoélectrique) et où la fonction carboxylate est déprotonée alors que la fonction amine est protonée, la charge totale est alors neutre, (3) enfin la forme basique, pour laquelle les deux fonctions sont déprotonées et l'acide aminé est porteur d'une charge négative. Cette dernière forme est la forme la plus favorable pour l'intercalation des acides aminés. Selon la nature du groupement R (chaîne latérale), cinq classes d'AA sont distinguées : (1) les groupes R chargés négativement, (2) les groupes R aromatiques, (3) les groupes R non polaires, (4) les groupes R polaires mais non chargés, et enfin (5) les groupes R chargés positivement. Les différents groupes d'acides aminés et leurs propriétés sont développés en **annexe III**. Nous avons travaillé sur dix-neuf acides aminés appelés « acides aminés protéinogènes ». De plus, 6 oligopeptides ont été testés : les diglycine (Gly-2), triglycine (Gly-3), tétraglycine (Gly-4), et pentaglycine (Gly-5), la diphénylalanine (Phe-Phe) et le diglutamate (Glu-Glu) qui sont constitués par des entités monomères d'acides aminés avec des fonctions amides. Les structures et quelques propriétés physico-chimiques des oligopeptides sont détaillées en **annexe III**.

2.1. Milieu et pH d'échange

Le pouvoir d'intercalation des acides aminés dans l'espace interfoliaire des HDLs dépend fortement de l'interaction électrostatique entre les fonctions carboxylates chargées négativement et le feuillet chargé positivement. Dans ce contexte, les échanges anioniques sont effectués en solution aqueuse

comme pour le cas des dicarboxylates, afin de contrôler le pH d'échange et donc l'état de protonation des acides aminés. Le pK_a de dissociation des fonctions amines des acides aminés varie entre 9 et 9,8, sauf pour deux exceptions : la cystéine et la proline dont les pKa se situent vers 10,3 et 10,64 respectivement (**annexe III**). Un pH de 10 est choisi comme pH d'échange pour plusieurs raisons. Tout d'abord, c'est un pH pour lequel la plupart des acides aminés se trouve majoritairement sous leur forme anionique (déprotonée) en solution. D'autre part, à des pH plus hauts, les problèmes de pollution avec le carbonate deviennent inévitables. Pour une température et une pression constante, la concentration du carbonate CO_3^{2-} (forme basique du carbonate) en solution dépend uniquement du pH.

2.2. Composition chimique du feuillet et type d'anion primaire

L'HDL type Mg^{II}/Al^{III} est connu pour sa biocompatibilité avec les organismes vivants[7], [14], [15], de plus nous maitrisons la synthèse des phases HDLs Mg^{II}/Al^{III} pour les différents ratios (2, 3 et 4). Pour ces deux raisons, l'étude de l'intercalation des acides aminés est effectuée pour le couple Mg^{II}/Al^{III}. Dans un premier temps, l'influence des conditions expérimentales sur l'intercalation des acides aminés est évaluée pour les matériaux de ratio 2 qui présente la plus grande capacité d'échange anionique (AEC). Sur la base des résultats obtenus avec les acides dicarboxyliques (chapitre I), l'anion primaire choisi (précurseur) est le perchlorate

2.3. Température du milieu réactionnel

Pour évaluer le rôle de la température sur la cinétique de la réaction d'échange deux températures d'échange sont testées sur le pouvoir d'intercalation des acides aminés dans la phase HDL : (1) 25 ºC et (2) 60 ºC, choisie comme température maximale pour éviter la dégradation des acides aminés et une évaporation trop importante de la solution. A titre d'exemple, nous représentons les deux spectres Raman pour deux échanges anioniques effectués dans les mêmes conditions mais à deux températures différentes pour la cystéine (**Figure III-2)**.

Nous constatons qu'à 60 ºC la bande de vibration la plus intense du perchlorate vers 935 cm^{-1} disparaît totalement, indiquant la totalité de l'échange, au contraire de celui effectué à 25 ºC où la présence de la bande vibration du perchlorate après échange prouve que l'échange n'est pas total. De plus, étant donné que la solubilité du CO_2 diminue avec la température, ceci nous permet d'éviter la contamination en carbonate[16]. C'est pourquoi dorénavant tous les tests d'intercalation seront effectués à 60 ºC.

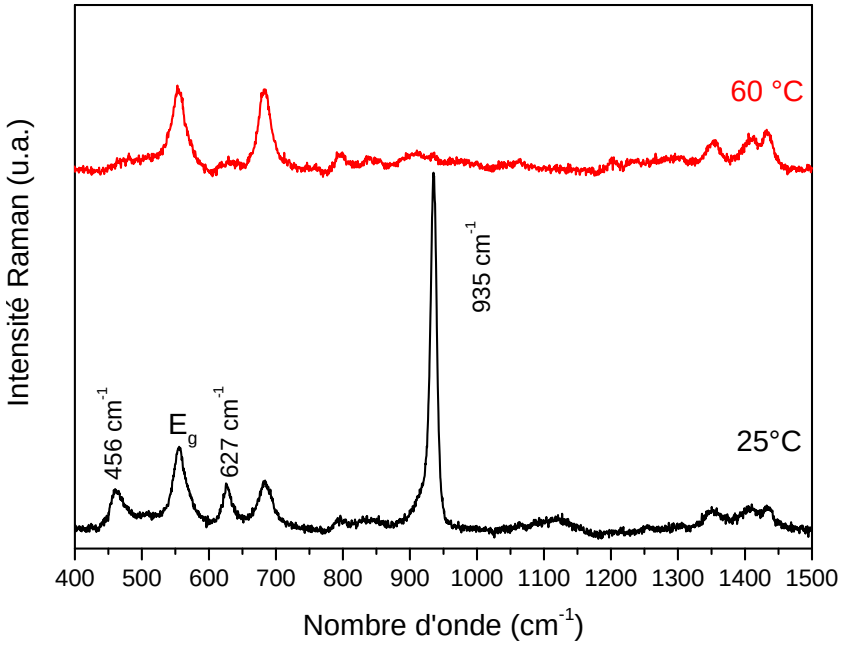


Figure III-2 : Spectres Raman d'une phase hybride cys@Mg_2Al à deux températures différentes ([Cys]/[HDL] = 2, t = 30 min).

2.4. Effet synergique du temps et de la concentration d'anion

Afin d'évaluer l'effet de la durée d'échange sur la quantité d'anion échangée, plusieurs temps réactionnel sont testés (1, 2, 4 et 6 heures) dans le cas de l'intercalation de la glycine, le plus petit des acides aminés et le plus difficile à intercaler selon les premiers tests d'intercalation (**figure III-3**). Un excès de 20 mmole de glycine par rapport au nombre de mole d'HDL est utilisé pour favoriser l'intercalation de ce dernier.

Les spectres Raman (**Figure III-3A)** confirment que la structure HDL reste intacte après échange, la bande de vibration du feuillet vers 555 cm^{-1} étant toujours présente. Le taux d'échange (taux de désintercalation du perchlorate) est évalué en mesurant l'aire de la bande de vibration du perchlorate vers 935 cm^{-1} par rapport à l'aire de la bande de vibration du feuillet vers 555 cm^{-1}. La **figure III-3B** montre que le taux de désintercalation du perchlorate (intercalation de la glycine) augmente avec le temps d'échange et un maximum d'échange est obtenu à 4 h. Dorénavant 4 h est utilisé comme temps d'échange optimal.

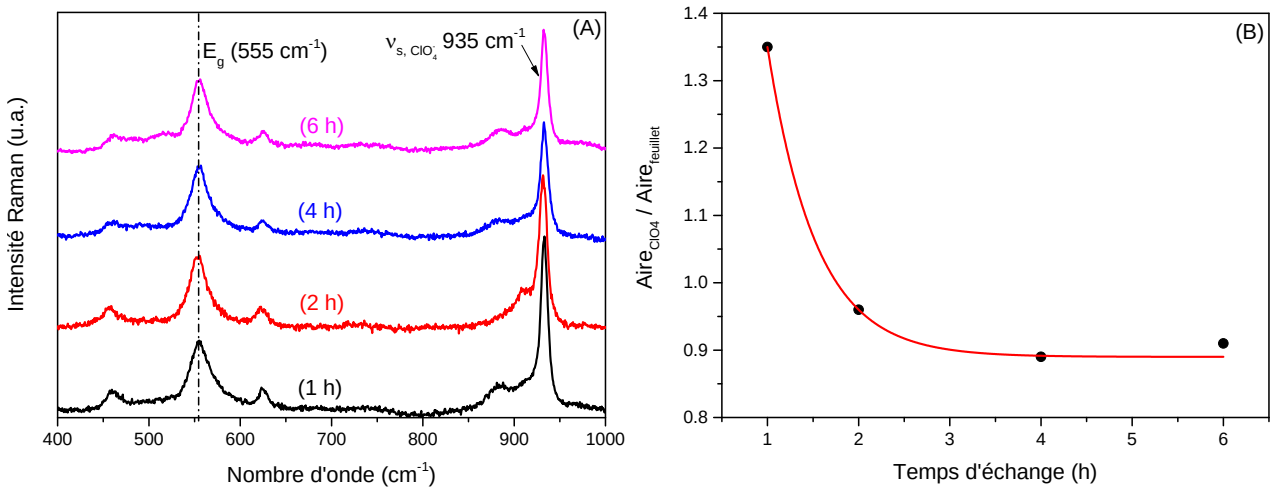


Figure III-3 : Spectres Raman des phases hybrides gly@Mg_2Al pour différents temps réactionnels (A) et évaluation de la quantité de ClO_4^- en fonction du temps (B).

L'effet de la quantité d'acide aminé sur le taux d'intercalation est évalué pour tous les acides aminés en étudiant systématiquement par ordre croissant ces différentes valeurs: 2, 5, 10 et 20 mmoles par rapport à 1 mmole d'HDL (correspondant à 1 mmole d'anion perchlorate) ; 2 mmol est choisie comme quantité minimale pour garantir un faible excès par rapport au nombre de mole de perchlorate et 20 mmol comme nombre de mole maximale pour des raisons de solubilité des acides aminés. Les acides aminés intercalés totalement à 2 mmol ne sont pas testés avec les concentrations (excès) supérieures et ainsi de suite. A noter que les acides aminés s'échangeant totalement à 2 mmol sont, par contre, testés pour un temps d'échange plus court. Pour ces acides, une durée de 30 minutes est suffisante pour assurer l'échange total, comme on peut le constater, par exemple, dans le cas de la Phénylalanine (**figure III-4**). Un exemple pertinent pour suivre l'effet du nombre de mole d'excès d'acide aminé sur le taux d'intercalation est la sérine. Pour cette dernière, l'échange est suivi par spectroscopie Raman (**Figure III-5A**) et DRX (**Figure III-6**). Le taux d'intercalation de la sérine ou de désintercalation du perchlorate est reporté sur la **figure III-5B**. Nous constatons que le taux d'échange augmente en continu avec le nombre de mole d'acide aminé. Si le gain semble faible entre 10 et 20 mmoles nous allons constater qu'il influence considérablement la structure de l'hybride.

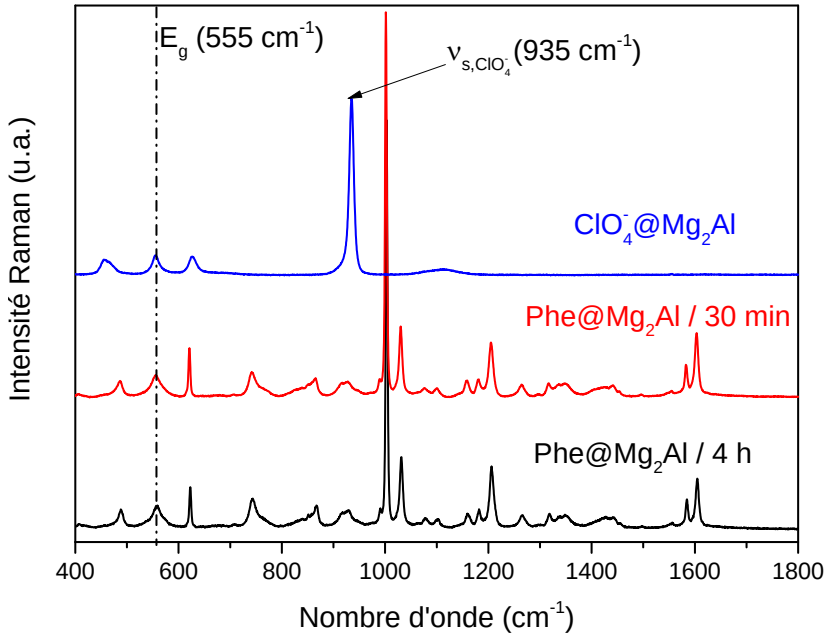


Figure III-4 : Spectres Raman de l'intercalation du Phe dans l'HDL pour 4 h et 30 min ([Phe]/[AA] = 2, T = 60 °C, pH = 10).

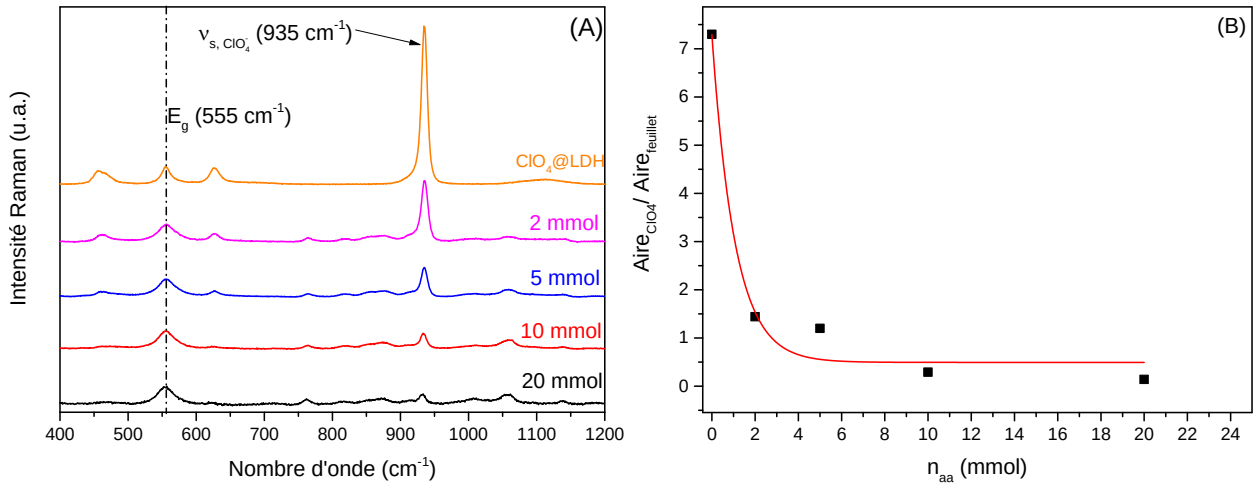


Figure III-5 : Spectres Raman de l'intercalation de la sérine dans l'HDL pour différents nombres de mole (A) et évaluation du taux d'échange en fonction du nombre de mole initial en sérine « n_{aa} » (B).

Les diffractogrammes (**figure III.6**) représentent les réflexions basales (00l) pour le précurseur perchlorate et les hybrides. Les réflexions basales se déplacent vers les bas angles ; l'expansion de l'espace interfoliaire confirme l'intercalation de la sérine dans le domaine interlamellaire. En augmentant le nombre de mole de sérine, l'intensité et la finesse des pics de réflexions basales augmentent, montrant une meilleure cristallinité et un meilleur ordre anionique dans l'espace interfoliaire. Le passage de 10 à 20 mmol améliore sensiblement la cristallinité de l'hybride. Aussi

nous concluons que 20 mmoles est le nombre de mole adéquat pour obtenir un échange maximal et une structure optimale de l'hybride avec la sérine.

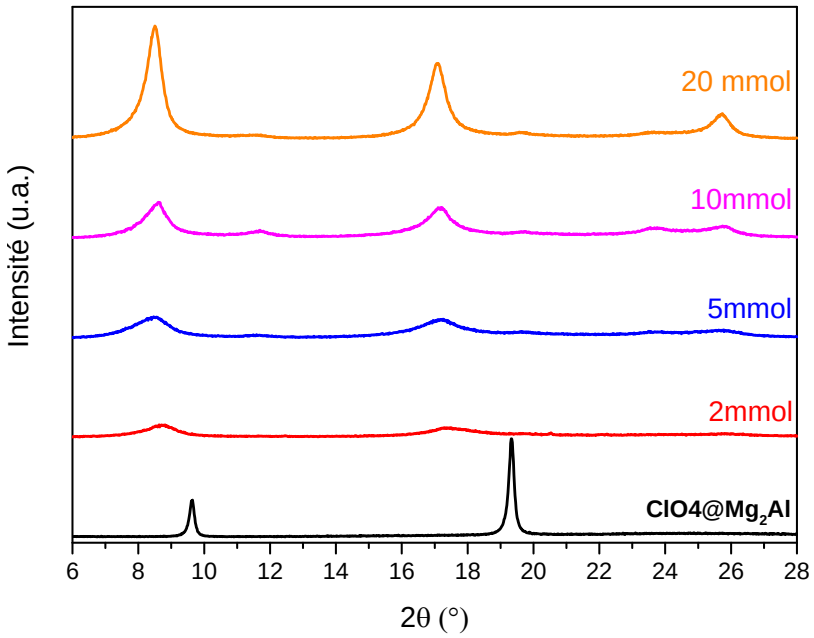


Figure III-6 : Comparaison des diffractogrammes du précurseur et de l'hybride ser@Mg_2Al pour différentes concentrations initiales en sérine

Le **tableau III-1** montre les conditions optimales retenues pour tous les acides aminés. Les acides aminés peuvent se classer en deux groupes : (1) les acides aminés échangés facilement pour une concentration initiale de 2 mmol d'acide aminé et (2) ceux échangés difficilement pour une concentration initiale de 20 mmol pendant 4 heures.

Tableau III-1 : Conditions optimales d'intercalation des acides aminés.

AA@HDL	n_{AA} (mmol)	n_{HDL} (mmol)	pH	t (min)	T (°C)
1^{er}&$2^{ème}$ groupes*	2	1	10	30	60
$3^{ème}$,$4^{ème}$&$5^{ème}$ groupes**	20	1	10	240	60

* Groupe 1 et 2 est attribué aux groupes R chargés négativement et aux aromatiques respectivement.

** Groupe 3, 4 et 5 est attribué aux groupes R aliphatiques non polaires, polaires non chargés, et chargés positivement, respectivement. A l'exception, de la valine, la leucine et l'Isoleucine dont le nombre de mol optimal d'acide aminé est 10 mmol et pour la lysine pour laquelle il est 2 mmol.

3. Caractérisation des hybrides AA@Mg_2Al

3.1. Propriétés vibrationnelles des AA@Mg_2Al

Les spectres MIR des hybrides sont représentés dans la **figure III-7**. La bande large d'absorption dans la région 2700-3750 cm^{-1} est associée aux élongations OH (groupes hydroxyles du feuillet et des molécules d'eau intercalées dans le domaine interfoliaire) et NH (groupe amine de l'AA). Cette bande est très large et déplacée vers les basses fréquences par comparaison à l'absorption d'un hydroxyle libre (~3600 cm^{-1}) ; ceci est dû au réseau de liaisons hydrogène établit entre l'eau, l'anion interfoliaire et le feuillet. La bande de déformation de l'eau entre 1630-1640 cm^{-1} se chevauche avec la bande d'élongation antisymétrique de la fonction carboxylate et apparaît comme un épaulement au pied de cette bande. Dans le cas d'Asn et Gln, la bande de vibration de l'eau est recouverte par la bande de vibration d'élongation de la fonction carbonyle vers 1661 cm^{-1}. Généralement, les bandes de vibration caractéristiques des acides aminés, élongation antisymétrique (1540-1570 cm^{-1}) et symétrique (1390-1420 cm^{-1}) de la fonction carboxylate, vibrations d'élongation des groupements $–CH_x$ (2700-2950 cm^{-1}), et les vibrations de déformation des groupements $–CH_x$ (1100-1350 cm^{-1} et 1430-1500 cm^{-1}) sont bien identifiées après échange, ce qui vérifie l'intercalation des acides aminés dans l'HDL. Les bandes de vibration <1000 cm^{-1} relatives aux bandes de vibration du feuillet persistent après échange ce qui permet de vérifier que la structure HDL est maintenue durant l'échange. La pollution en carbonate est identifiable en infrarouge par sa bande de vibration vers 1350 cm^{-1}. Le chevauchement de cette dernière avec les bandes de vibrations des acides aminés nous empêche de garantir l'absence de la pollution en carbonate, dans ce contexte le recours à d'autres techniques comme l'analyse élémentaire (CHN) et le Raman est nécessaire pour vérifier la pureté des hybrides.

Pour les acides aminés avec un groupe R aromatique ou chargé négativement (**figure III-7A**), la bande de vibration du perchlorate vers 1073 cm^{-1} disparait totalement après échange, montrant une intercalation totale pour ces deux groupes. Pour les acides aminés avec une chaîne latérale non polaire (**figure III-7B**), l'intensité de la bande de vibration du perchlorate diminue avec la longueur de la chaîne. Dans le cas de la glycine on constate un échange incomplet au contraire de ce qui est observé pour la leucine et l'isoleucine. Les acides aminés avec une chaîne latérale polaire (**figure III-7C**) s'échangent quasi-totalement : une faible bande de vibration du perchlorate est enregistrée, à l'exception du cas de la proline où une bande intense du perchlorate est observée, ceci est expliqué par le pK_a = 10,67 du groupe amine élevé. Pour les acides aminés avec une chaîne latérale

positive (**figure III-7D**) l'échange est quasi-total pour l'histidine et incomplet pour la lysine et l'arginine. L'absence de bandes de vibration caractéristiques de l'arginine montre l'impossibilité d'intercaler ce dernier. Il en est de même pour la lysine pour laquelle on constate la présence de bandes d'intensités très faibles, correspondant à une intercalation avec un faible rendement. Ceci est expliqué par la présence d'un groupe amine dans la chaîne latérale dont le pK_a est de 10,54 pour la lysine et 12,48 pour l'arginine trop élevé pour obtenir une forme déprotonée de la fonction amine dans les conditions d'échange.

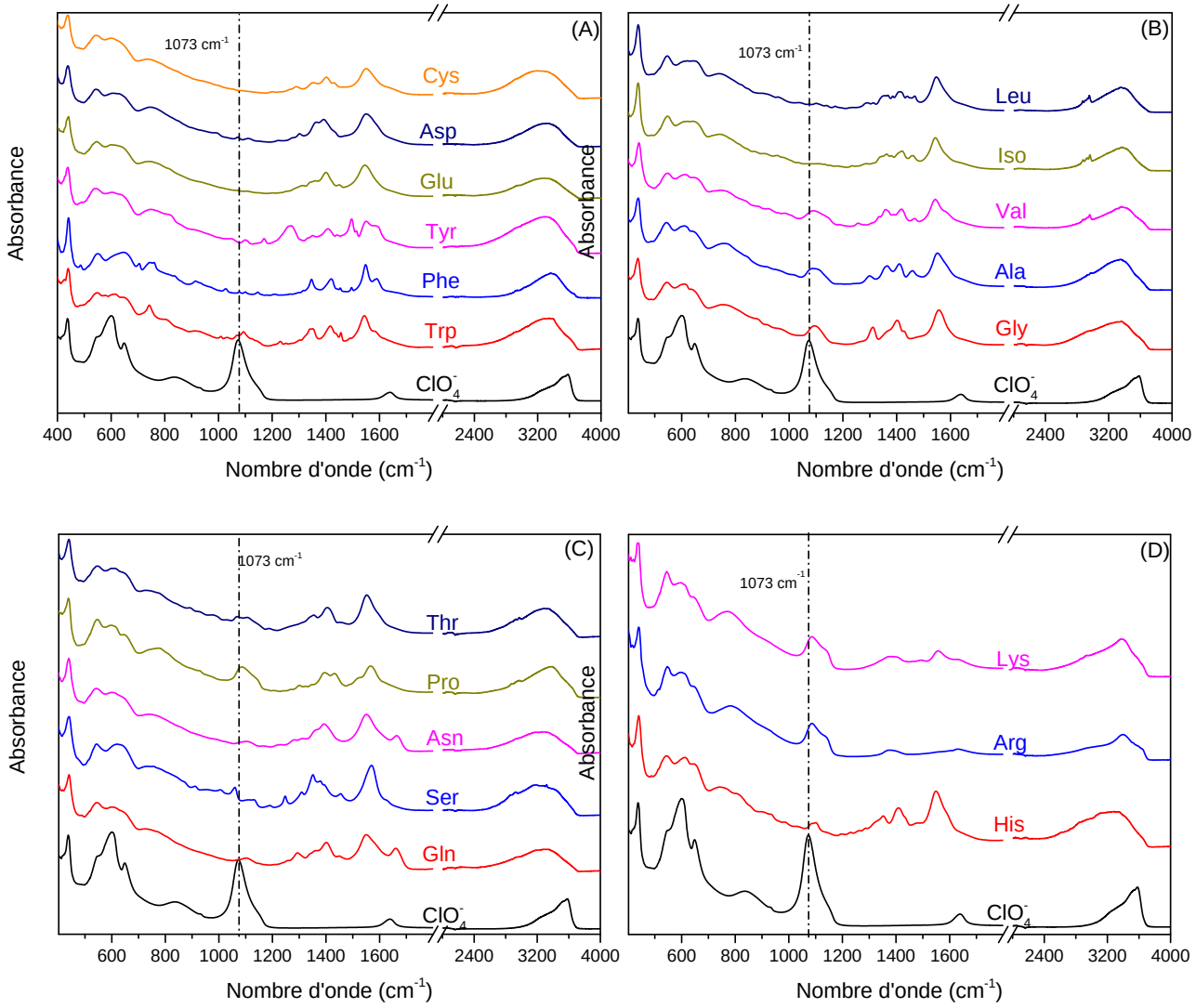


Figure III-7 : Spectres ATR-MIR des hybrides AA@Mg_2Al : Groupement R (a) aromatique et chargé négativement, (b) aliphatique non polaire, (c) polaire et non chargé, et (d) chargé positivement.

La comparaison des Δν des élongations antisymétrique et symétrique des acides aminés intercalés aux acides aminés en solution donne une idée sur la symétrie d'interaction entre l'acide aminé et le

feuillet (**Tableau III-2**). Un éclatement inférieur ou supérieur à l'éclatement observé en solution prévoit une coordination du carboxylate bidentate ou unidentate, respectivement. Une différence de fréquence équivalente à celle de la structure libre mène à un carboxylate pontant[17] (**Chapitre II, section 3.2.2**). Pour tous les acides aminés, la différence de fréquence est proche de celle du carboxylate libre en solution, ce qui nous amène à conclure que les fonctions carboxylate sont dans une symétrie pontante avec le feuillet.

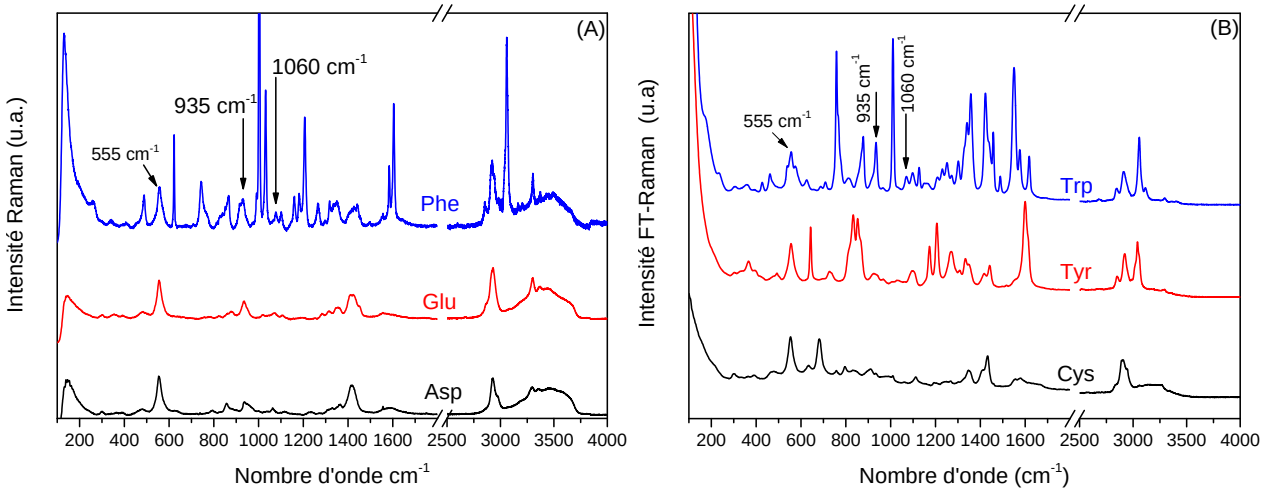
Tableau III-2 : Fréquences de vibration des fonctions carboxylates.

AA@LDH		ν_{as} (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{solution}$
Tryptophane	(Trp)	1543	1416	127	147
Phénylalanine	(Phe)	1547	1419	128	152
Tyrosine	(Tyr)	1551	1407	144	149
Glutamate	(Glu)	1545	1400	145	152
Aspartate	(Asp)	1549	1391	158	163
Cysteine	(Cys)	1550	1402	148	135
Leucine	(Leu)	1547	1412	135	146
Isoleucine	(Iso)	1543	1419	124	142
Valine	(Val)	1543	1419	124	143
Alanine	(Ala)	1550	1410	140	144
Glycine	(Gly)	1557	1400	157	158
Proline	(Pro)	1566	1394	172	174
Threonine	(Thr)	1552	1405	147	143
Glutamine	(Gln)	1550	1400	150	151
Asparagine	(Asn)	1550	1393	157	163
Serine	(Ser)	1570	1393	177	147
Histidine	(His)	1549	1409	140	150
Lysine	(Lys)	1556	1403	153	145

La spectroscopie Raman confirme que la structure de la matrice est maintenue durant l'échange, étant donné que la bande de vibration du feuillet E_g vers 555 cm^{-1} persiste après échange. Les

bandes caractéristiques des acides aminés sont observées après échange ce qui confirme leur intercalation. Les bandes d'élongations symétrique et antisymétrique de la fonction amine vers 3250-3400 cm^{-1} prouvent que la structure des acides aminés est maintenue : aucune décomposition ou de déamination n'a eu lieu durant l'échange.

Les spectres Raman des groupes chargés négativement et des groupes aromatiques (**figure III-8A et B**) montrent un échange total en accord avec les résultats MIR pour la tyrosine et la cystéine. Par contre, le chevauchement des bandes de vibrations de certains acides aminés (Phe, Asp, Glu et Trp) avec la bande de vibration du perchlorate vers 935 cm^{-1}, ne nous permet pas de confirmer la totalité d'échange par spectroscopie Raman. Le carbonate est caractérisé par une bande de vibration intense en Raman vers 1060 cm^{-1}. Ainsi, aucune pollution en carbonate n'est observée pour la tyrosine et la cystéine. Pour les autres acides aminés un doute est porté sur la pureté des échantillons, étant donné que ces derniers ont des bandes de vibrations qui se chevauchent avec celle du carbonate ce qui rend l'analyse délicate. Pour les groupes R aliphatiques non polaires (**figure III-8C**), les résultats Raman confirment les résultats MIR, le taux d'échange augmente avec la longueur de la chaîne latérale, l'intensité de la bande de vibration du perchlorate diminue en passant de la glycine à l'isoleucine. Pour la valine, la leucine et l'isoleucine, le chevauchement entre les bandes de vibrations de ces derniers et la bande de vibration du perchlorate vers 935 cm^{-1} empêche de vérifier la totalité de l'échange. Au niveau de la pollution en carbonate, un épaulement de très faible intensité est observé vers 1060 cm^{-1} ce qui est dû à une très faible (voire même négligeable) pollution en carbonate.



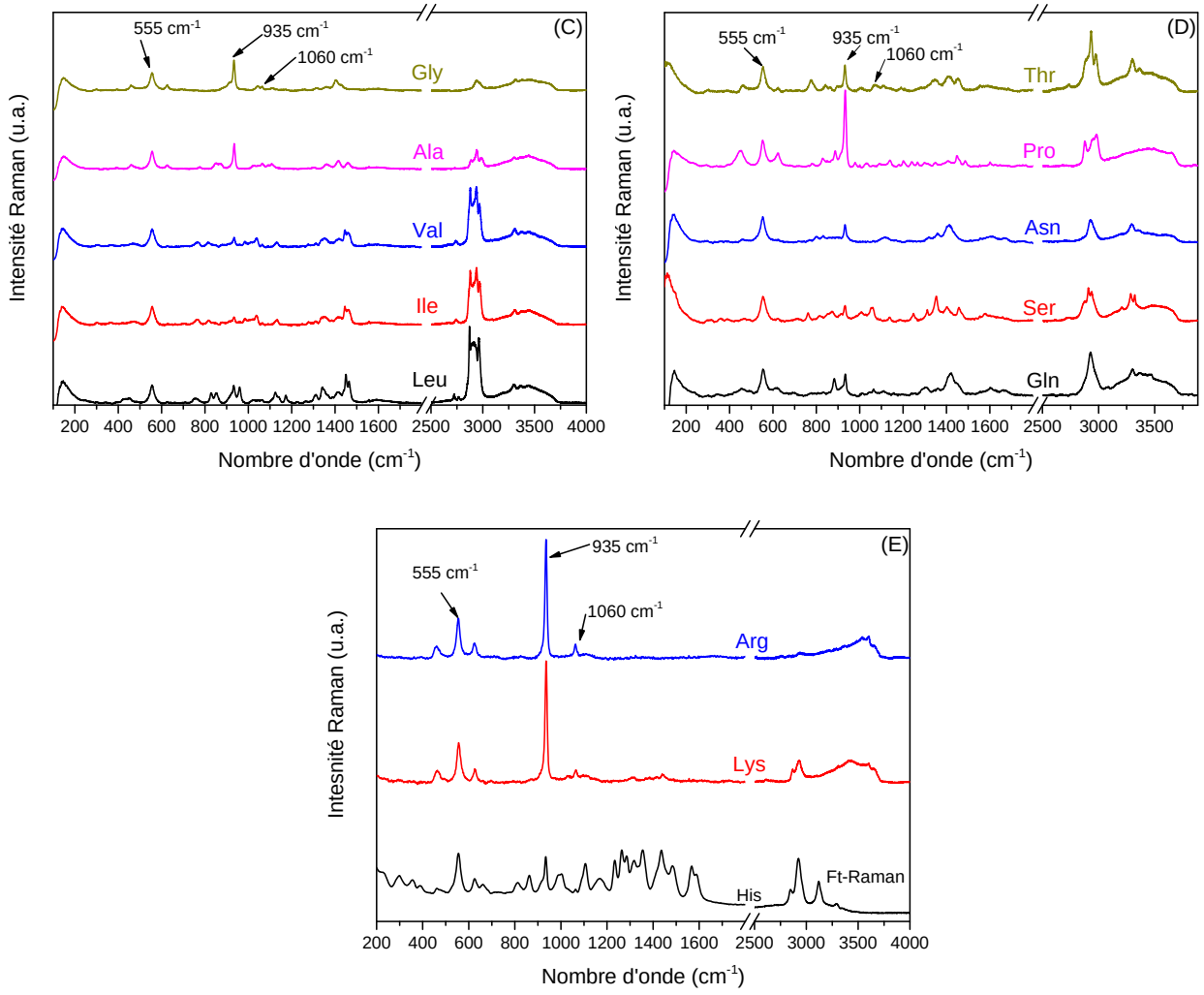


Figure III-8 : Spectres Raman et FT-Raman des hybrides AA@Mg_2Al : groupement R (A) aromatique (B) chargé négativement, (C) aliphatique non polaire, (D) polaire et non chargé, et (E) chargé positivement.

Concernant les groupes R polaires (**figure III-8D)**, un échange incomplet est constaté, la bande de vibration du perchlorate est présente mais avec une faible intensité après échange, à l'exception de la proline pour laquelle la bande de vibration du perchlorate est intense par rapport aux autres, dénotant d'un échange incomplet avec un faible rendement d'intercalation par rapport aux autres acides aminés de la famille. Pour la dernière famille d'acides aminés, les groupes R chargés positivement (**figure III-8E)**, l'histidine est intercalée mais la présence de la bande de vibration du perchlorate (de faible intensité) montre que l'échange est incomplet. La lysine s'intercale avec un taux très faible, car les bandes caractéristiques de la lysine sont peu intenses. Aucune intercalation n'est observée pour l'arginine vu qu'aucune des bandes de vibration de cette molécule n'est détectée. Une très faible pollution en carbonate est observée pour l'arginine et la lysine (presque

négligeable dans ce dernier cas). A noter que l'intensité de la bande vibrationnelle du perchlorate vers 935 cm^{-1} est diminuée d'un facteur de 3 après échange ce qui correspondrait à un échange proche de 70%. Toutefois, les spectres Raman et MIR montrent des bandes faibles de la lysine et l'arginine, indicateur d'une faible quantité d'acide aminé intercalée. La diminution de la bande du perchlorate est alors expliquée par l'intercalation d'anions hydroxydes, dont la densité de charge est beaucoup plus importante que celle de la lysine, de l'arginine et du perchlorate. Les données de diffraction RX confortent notre explication (**Figure III-9D**), étant donné que des pics de réflexions vers 11,6° (003) et 23,5° (006) sont observés et sont attribués à une nouvelle phase qui serait donc OH@Mg_2Al. Aisawa *et al*. ont reporté la reconstruction d'une phase HDL intercalée par des anions hydroxydes dont les raies coïncident avec nos résultats[18]

3.2. Propriétés structurales des hybrides AA@Mg_2Al

Les diffractogrammes des hybrides sont représentés dans la **figure III-9**. Ils sont indexés dans un système rhomboédrique avec une séquence d'empilement 3R en considérant une maille hexagonale triple $R\bar{3}m$. Les réflexions basales (00l) sont bien ordonnées ce qui vérifie que la structure lamellaire se conserve durant l'échange, confirmant les résultats MIR et Raman. La distance interfoliaire « c' » est calculée en moyennant les positions des réflexions basales $c' = \frac{1}{n[\Sigma(l*d(00l))]}$, avec n le nombre de réflexions. Ces dernières se déplacent vers les bas angles après échange, indiquant une expansion de l'espace interfoliaire, attribuée à l'intercalation des acides aminés dans le domaine interfoliaire. D'autre part, l'invariance de la position du pic de diffraction (110) vers 60,8°, qui dépend de la distance M-M du feuillet, montre que le paramètre « a » ne change pas et par conséquence que le ratio de cations divalents sur trivalents ne change pas. Les calculs ICP-AES confirment les résultats de diffraction sur la conservation du ratio après échange (**tableau III-6**). Les pics de diffraction de la zone polytype entre 33 et 55 ° présentent un élargissement des bandes dû aux défauts d'empilement souvent rencontrés pour ce type de matériau[19], [20].

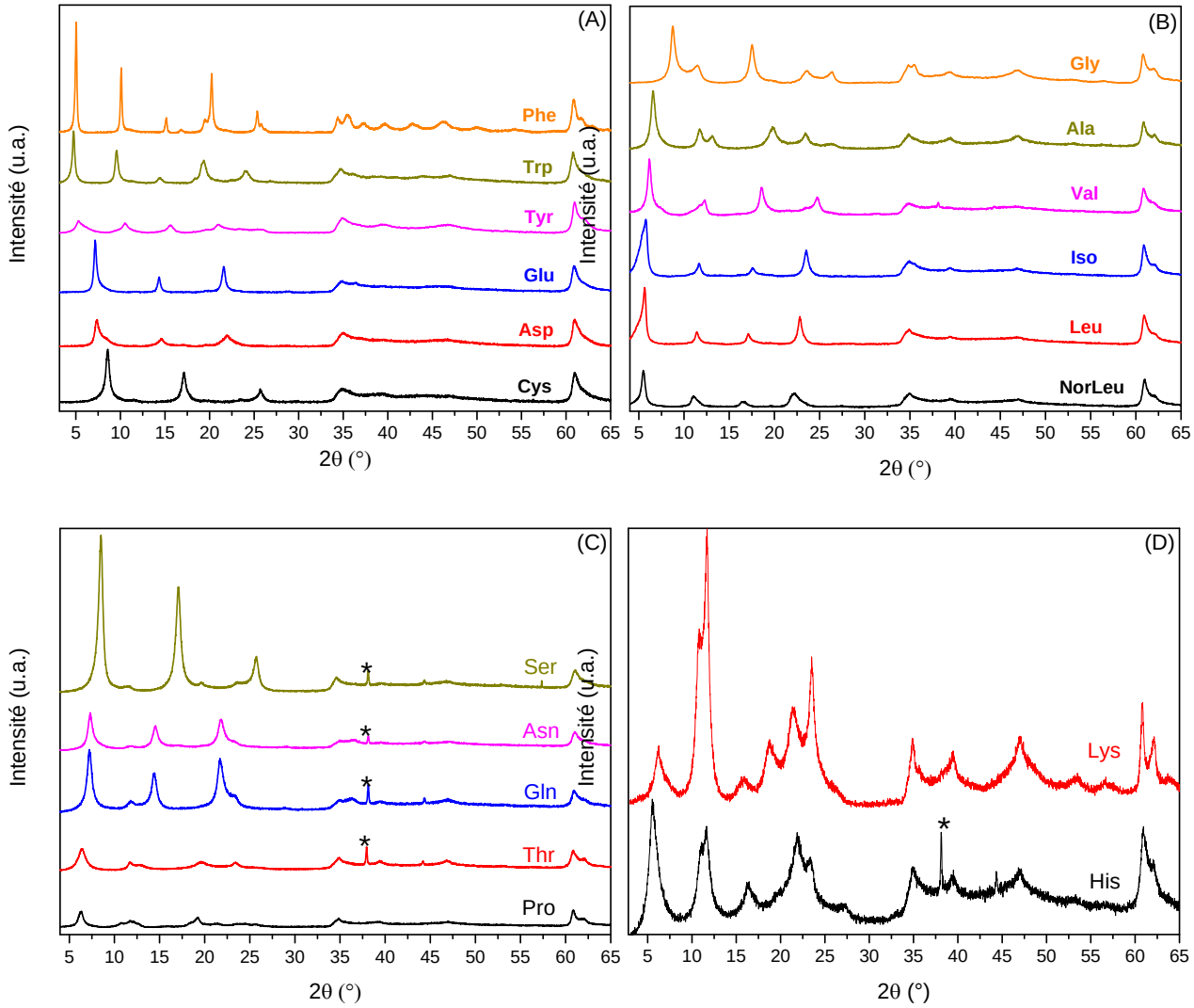


Figure III-9 : Diffractogrammes des hybrides AA@Mg_2Al : groupement R (A) aromatique et chargé négativement, (B) aliphatique non polaire, (C) polaire et non chargé, et (D) chargé positivement. (*raie d'Al, porte échantillon)

Les diffractogrammes des hybrides de groupes R chargés négativement et des groupes aromatiques (**Figure III-9A**) confirment les résultats obtenus en infrarouge et en Raman : pas de raie liée à la présence d'une phase perchloratée ou carbonatée. Pour les groupes non polaires (**figure III-9B**), pas de pic de diffraction attribué à la phase perchloratée, la glycine et l'alanine montrent une phase carbonatée vers 2θ 11.6 °, pour la valine, l'isoleucine et la leucine, la phase carbonatée si elle existe, est recouverte par le pic de réflexions (006) de la phase hybride. Pour les groupes polaires (**Figure III-9C**), aucun de pic de réflexions attribué à la phase perchloratée n'est observé, un pic de réflexion lié à une phase carbonatée vers 2θ 11.6 ° est identifié. Pour la glutamine, l'asparagine et la

Sérine, le pic de la phase carbonatée est un épaulement montrant une pollution très faible en carbonate. Pour le dernier groupe (**Figure III-9D**), le diffractogramme de l'arginine n'a pas été enregistré comme l'échange n'a pas eu lieu. Les diffractogrammes de la lysine et de l'histidine montrent la présence de plusieurs phases. Le ratio molaire atomique C:N dans le cas de l'histidine est égale à la valeur théorique, nous ne constatons pas de pollution en carbonate et le pic de diffraction vers 11,6 ° est attribué à la phase OH@HDL, ce qui confirme les résultats de Raman discutés ci-dessus. Le paramètre de maille « c' » des hybrides et l'espace libre (e) sont représentés dans le **tableau III-3**. Les calculs d'optimisation de structure moléculaire, réalisés en DFT pour les acides aminés libres donne une idée de la dimension de ces molécules. Les longueurs calculées sont affichées dans le **tableau III-3** où elles sont comparées à l'espace libre du matériau dans lequel un acide aminé peut se loger.

Cette comparaison entre l'espace interfoliaire libre et la longueur de chaîne permet de proposer un modèle d'orientation pour chaque acide aminé. Par exemple, un modèle en bicouche est proposé pour l'orientation de la phénylalanine (L_{AA}<e), selon lequel les groupements phényl interagissent par interaction π-π et les fonctions carboxylates sont dirigées vers le feuillet pour établir des interactions électrostatiques. Une étude portant sur la modélisation théorique de l'orientation de la phénylalanine par dynamique moléculaire[21] montre également un arrangement en bicouche avec l'axe moléculaire le plus long orienté dans une direction perpendiculaire par rapport au feuillet. Enfin, Aisawa *et al.* ont observé le même modèle pour les hybrides synthétisés par coprécipitation et calcination-réhydratation dans les mêmes conditions[18].

L'influence de la longueur de la chaîne latérale et de sa constitution (isomérie) sur l'expansion de la distance interfoliaire a été évaluée pour les quatre acides aminés suivants : Valine, Leucine, Isoleucine et NorLeucine sous humidité contrôlée (HR = ~30%) pour éviter toute contribution de l'hydratation des matériaux sur l'expansion de l'espace interfoliaire. Les diffractogrammes des hybrides sont reportés dans la **figure III-10**. Les réflexions basales (00l) se déplacent vers les bas angles avec l'allongement de la chaîne latérale (Val<Ile<Leu<NorLeu). Les distances interfoliaires et les longueurs de chaîne latérale sont décrites dans le **tableau III-4.** Le même comportement a été observé par Nakayama *et al*[22].

Tableau III-3 : Paramètre de maille « c' » des hybrides AA@Mg_2Al et modèle d'orientation.

AA@LDH		c' (nm)	e* (nm)	L_{AA} (nm)	Modèle
Tryptophane	(Trp)	1,847	1,367	1,060	Bicouche-incliné
Phénylalanine	(Phe)	1,753	1,273	0,891	Bicouche-incliné
Tyrosine	(Tyr)	1,685	1,205	0,995	Bicouche-incliné
Glutamate	(Glu)	1,234	0,754	0,757	Vertical
Aspartate	(Asp)	1,208	0,728	0,686	Vertical
Cysteine	(Cys)	1,033	0,553	0,658	Incliné
Leucine	(Leu)	1,551	1,071	0,741	Bicouche-incliné
Isoleucine	(Iso)	1,519	1,039	0,721	Bicouche-incliné
Norleucine	(NorLeu)	1,604	1,124	0,867	Bicouche-incliné
Valine	(Val)	1,441	0,961	0,601	Bicouche-incliné
Alanine	(Ala)	1,345	0,865	0,520	Bicouche-incliné
Glycine	(Gly)	1,020	0,540	0,537	Vertical
Proline	(Pro)	1,393	0,913	0,602	Bicouche-incliné
Threonine	(Thr)	1,368	0,888	0,675	Bicouche-incliné
Glutamine	(Gln)	1,232	0,752	0,777	Vertical
Asparagine	(Asn)	1,216	0,736	0,704	Vertical
Serine	(Ser)	1,038	0,568	0,611	Incliné
Histidine	(His)	1,629	1,149	0,836	Bicouche-incliné
Lysine	(Lys)	1,424	0,944	0,908	vertical

*e = c' - 0,48 Å (0,48 Å est l'épaisseur du feuillet)

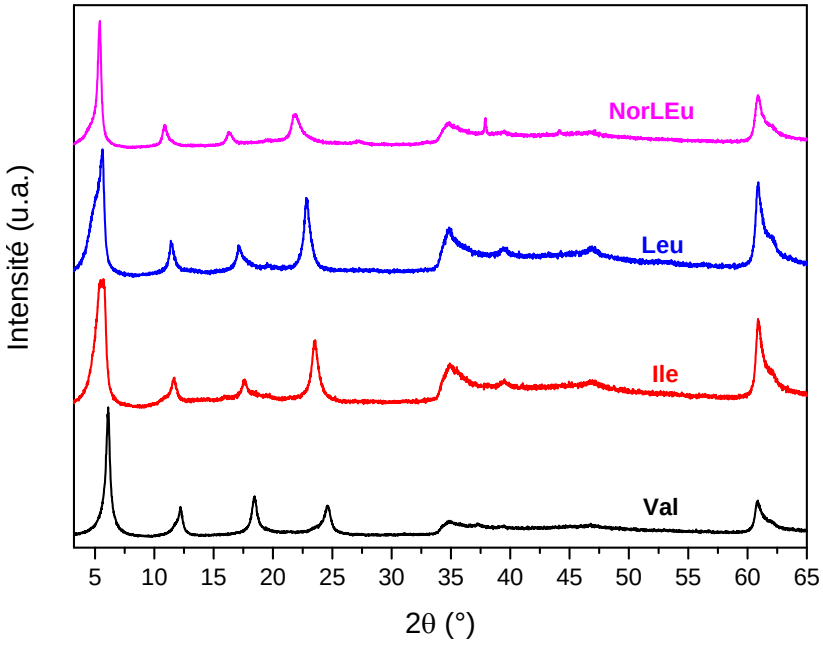
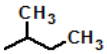
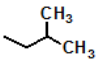


Figure III-10 : Effet de la taille et de l'isomérie de constitution de la chaîne latérale sur le diffractogramme RX pour Valine, Leucine, Isoleucine et NorLeucine.

Tableau III-4 : Paramètre de maille « c' » et longueur de la chaîne latérale pour les AA avec groupement aliphatique non polaire

Acides aminés	R	Longueur de R (nm)*	c' (nm)
Val		0,253	1,441
Ile		0,380	1,519
Leu		0,385	1,551
NorLeu		0,474	1,604

*La dimension de la chaîne latérale est calculée par DFT moléculaire.

3.3. Charge des acides aminés intercalés dans l'HDL

En général, les acides aminés sont constitués d'une fonction carboxylate avec un $pK_a < 5$ et d'une fonction amine avec un $pK_a > 9$. La fonction carboxylate est connue pour être dans l'interfoliaire sous sa forme déprotonée dû au pH élevé de synthèse des hybrides, par contre l'état de protonation de la fonction amine reste un sujet controversé dans la littérature. *Reinholdt et al.* ont noté un ratio GA^{-1}/GA^{-2} de 2 pour une synthèse par coprécipitation à pH=10. Cette valeur élevée du ratio par rapport à celle du glutamate en solution (le pH de synthèse est supérieur au pKa) est rapporté au fait que la fonction ammonium $–NH_3^+$ est stabilisée par un réseau de liaisons d'hydrogène plus fort, ce qui conduit à un déplacement de pK_a à l'interface des HDL[23]. Dans le même contexte, un ratio de 1 est estimé pour GA^{-1}/ GA^{-2} pour un hybride synthétisé par coprécipitation à pH=10 décrit toujours par *Reinholdt et al.* dans un autre article[24]. Ce désaccord sur la charge d'intercalation des acides aminés nous a amené à étudier la charge des acides aminés pour les espèces totalement intercalées, par ^{13}C-RMN. Les spectres RMN des acides aminés totalement intercalés sont représentés dans la **figure III-11**. L'état de protonation est déduit en comparant les déplacements chimiques des atomes de carbone des acides aminés intercalés avec ceux obtenus pour les molécules en solution à différents pH (**annexe V**).

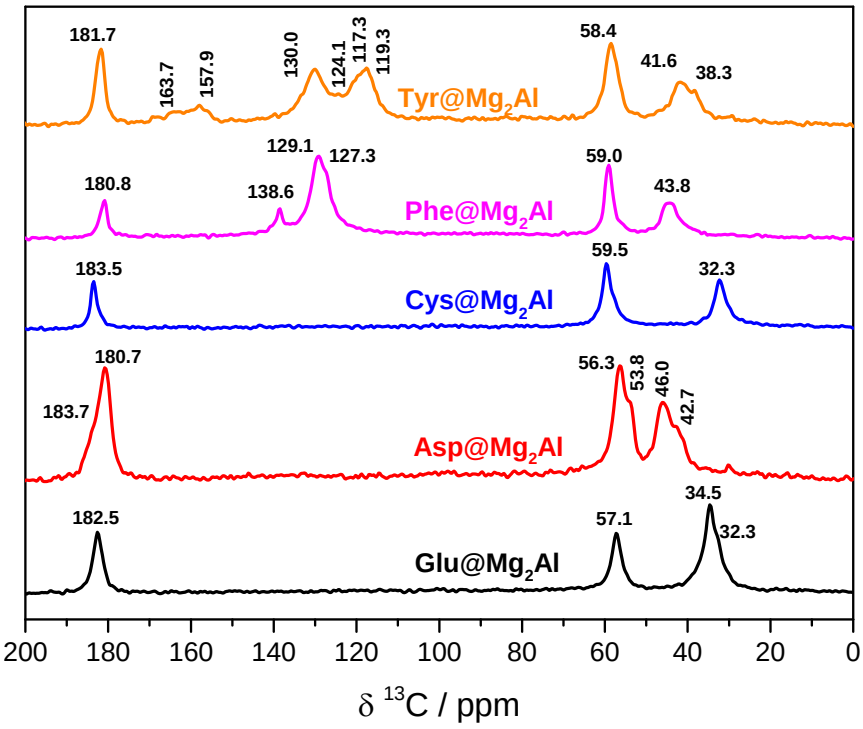


Figure III-11 : ^{13}C-RMN des hybrides AA@Mg_2Al totalement intercalés.

Le glutamate, l'aspartate, la phénylalanine et la cystéine sont intercalés sous forme totalement déprotonée contrairement à ce qui avait été précédemment observé. L'intercalation de la cystéine caractérisée par un pK_a de 10,25 sous forme déprotonée (charge -2) montre une préférence de l'espace interfoliaire pour les espèces de densité de charge élevée, ceci est expliqué par un déplacement de pKa à l'interface des HDLs. La Tyrosine se distingue de la phénylalanine par son groupe phénol. Le pKa de ce groupement phénol est égal à 10,1. Le spectre RMN montre la coexistence de deux espèces de Tyrosine dans l'espace interfoliaire correspondant à la Tyr^{-1} pour laquelle le groupe phénol est protoné et à la Tyr^{-2} où le groupe phénol est déprotoné. Le pourcentage des deux espèces dans le domaine interfoliaire est calculé en effectuant la décomposition de bande β-CH_2 (**figure III-12**). Un pourcentage de 20 % est trouvé pour Tyr^{-1} et 80% pour Tyr^{-2}, ce qui donne un ratio Tyr^{-2}/Tyr^{-1} de 4 qui est beaucoup plus grand que le ratio de Tyr^{-2}/Tyr^{-1} existant en solution et qui vaut 0,8, ce qui confirme la préférence de l'espace interfoliaire pour les espèces de densité de charge élevée. La différence observée pour la tyrosine et la cystéine peut être liée à la nature du groupe en jeu, le phénol pour la tyrosine et la fonction amine pour la cystéine et son interaction avec l'HDL.

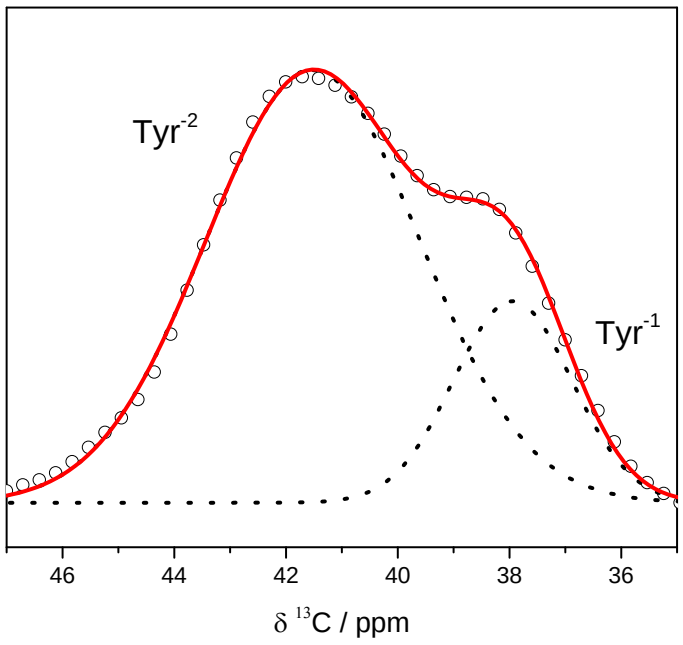


Figure III-12 : Décomposition de la bande β-CH_2 de l'hybride Tyr@Mg_2Al.

3.4. Taux d'intercalation et composition du feuillet

Afin de confirmer les résultats de vibration et de diffraction sur la totalité des échanges et sur l'invariance du ratio des cations du feuillet, une analyse élémentaire des hybrides est effectuée

(**Tableau III-5**). Le taux d'intercalation, obtenu par analyse élémentaire CHN, est le ratio du pourcentage d'azote expérimental sur le pourcentage d'azote calculé en considérant une intercalation totale ($T = \%N_{exp}/\%N_{cal}$). Nous constatons trois classes d'acides aminés en se basant sur leur taux d'intercalation : (1) intercalation totale ($T \geq 90\%$), (2) rendement d'intercalation élevé ($50\% \leq T \leq 90\%$), et (3) faible d'intercalation ($T \leq 50\%$). Les résultats CHN confirment les résultats MIR, Raman et DRX. La pollution en carbonate est l'un des problèmes souvent rencontré dans la synthèse des hybrides par coprécipitation et calcination-réhydratation. Le calcul du ratio molaire atomique C:N permet de vérifier la pureté des hybrides synthétisés. En comparant les ratios théoriques et expérimentaux, on constate une grande pureté obtenue par la méthode d'échange anionique, en accord avec les résultats Raman. Les taux d'intercalation obtenus par cette méthode n'ont, à notre connaissance, jamais été obtenus par d'autres méthodes. Même pour la matrice ZnAl, définie comme la matrice la plus favorable pour la formation des hybrides[25], les taux d'intercalation obtenus par coprécipitation directe sur ZnAl pour les différents acides aminés sont beaucoup plus faibles, dans la majorité des cas, que ceux obtenues par échange anionique (**tableau III-5**). Le ratio de cations divalents sur trivalents mesurée par analyse élémentaire ICP-AES confirme l'invariance de la composition du feuillet, comme nous l'avions observé par DRX.

Tableau III-5 : Taux d'intercalation optimal des acides aminés.

AA@LDH		R	Charge AA	T [AA/Al] (mol/mol)	C:N (Theo)	C:N (Exp)	MgAl	ZnAl
Tryptophane	(Trp)	2,08	-1	0,80	5,5	5,7	--	0,88[25]
Phénylalanine	(Phe)	2,03	-1	0,92	9,0	9,2	0,42[25]	0,80[25]/0,69[26]
Tyrosine	(Tyr)	2,03	-2/-1	0,91	9,0	9,1	0,58[13]	0,72[25]
Glutamate	(Glu)	2,04	-2	0,47	5,0	5,1	0,35[27]	0,41[25]
Aspartate	(Asp)	1,99	-2	0,49	4,0	4,1	0,37[27]	0,48[25]
Cysteine	(Cys)	2,03	-2	0,48	3,0	3,0	0,42[28] --	--
Leucine	(Leu)	2,02	-1	0,82	6,0	6,5	--	0,65[25]
Isoleucine	(Iso)	2,03	-1	0,83	6,0	6,5	--	0,11[25]
Norleucine	(NorLeu)	2,02	-1	0,75	6,0	6,5	--	0,89[25]
Valine	(Val)	2,00	-1	0,70	5,0	5,4	--	0,04[25]
Alanine	(Ala)	1,99	-1	0,54	3,0	3,5	--	0,03[25]
Glycine	(Gly)	1,98	-1	0,56	2,0	2,5	-- --	0,11[25]/0,27[26]

Proline	(Pro)	1,99	-1	0,35	5,0	5,5	--	--
Threonine	(Thr)	2,05	-1	0,83	4,0	4,2	--	--
Glutamine	(Gln)	2,04	-1	0,57	2,5	3,3	--	--
Asparagine	(Asn)	2,03	-1	0,65	2,0	2,3	--	--
Serine	(Ser)	2,05	-1	0,84	3,0	3,3	--	--
							--	
Histidine	(His)	2,01	-1	0,81	2,0	2,0	--	0,42[25]
Lysine	(Lys)	2,00	-1	0,09	3,0	5,7	--	--
Arginine	(Arg)	2,00	--	0,00	1,5	--	--	0,09[25]

En conclusion, le taux d'intercalation des acides aminés dans une phase HDL est strictement influencé par la chaîne latérale de ces molécules, *i.e.*, la longueur de la chaîne, sa structure et ses propriétés physicochimiques. Pour les groupements non polaires, l'augmentation de la longueur de la chaîne favorise l'intercalation grâce à l'interaction hydrophobe entre les chaînes jouant un rôle stabilisant des molécules dans l'espace interfoliaire. La présence de groupements aromatiques et/ou chargés négativement assure un rendement d'intercalation totale, grâce à l'interaction π-π entre les cycles aromatiques et à l'augmentation de la densité de charge de la molécule par la présence d'un deuxième groupe charge négativement, facteurs primordiaux pour assurer un échange total. Enfin, la présence d'un groupe polaire assure un taux d'intercalation élevé, favorisé par la formation de liaisons d'hydrogène entre le feuillet et l'anion, facteur stabilisant de la molécule dans l'espace interfoliaire. Alors que, la présence d'un groupement chargé positivement défavorise l'intercalation des acides aminés dans l'espace interfoliaire.

Pour compléter notre étude sur les hybrides AA@HDL, nous avons sondé l'effet du ratio métallique du feuillet Mg^{II}/Al^{III} sur les propriétés vibrationnelles et structurales des hybrides. Aussi, nos investigations sur le ratio Mg/Al = 2 *i.e.* 0,33 ont été étendus au ratio 3 *i.e.* la charge 0,25 pour le groupe des acides aminés échangé totalement ainsi qu'à la glycine, le plus simple des acides aminés et le plus connu, choisi comme exemple des acides aminés difficilement échangeable.

4. Effet du ratio Mg^{II}/Al^{III}

Les acides aminés sont échangés avec une phase HDL perchloratée de ratio 3 en reprenant les conditions optimales d'échange déterminées précédemment et toujours sous bullage d'azote (60°C, quantité d'AA, temps d'échange, pH=10).

4.1. Propriétés vibrationnelles des hybrides AA@Mg_3Al

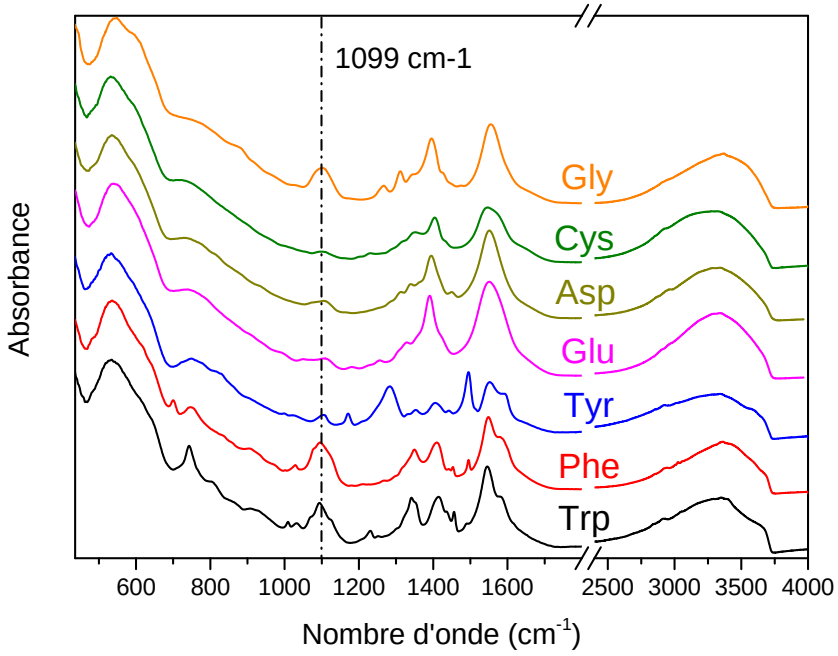


Figure III-13 : Spectres MIR des hybrides AA@Mg_3Al.

Les spectres MIR (**figure III-13**) sont divisés en trois zones comme pour le ratio 2. Les bandes vibrationnelles des acides aminés sont observées sur tous les spectres MIR, ce qui confirme leur intercalation dans l'espace interfoliaire. La totalité de l'échange est validée par la disparition de la bande de vibration du perchlorate après échange, à l'exception de la glycine, où une bande de faible intensité est encore distinguée. Dans le cas de Trp et la Phe la bande de vibration observée vers 1099 cm^{-1} est dédiée à l'acide aminé et non au perchlorate[29]. La zone ≤ 1000 cm^{-1} décrit les modes de vibrations du feuillet, la persistance de cette bande vérifie que la structure HDL est maintenue pendant l'échange. Comme pour le ratio 2, les acides aminés sont dans une symétrie de pontage avec le feuillet de l'HDL, l'éclatement en fréquence entre les modes d'élongation antisymétrique et symétrique est du même ordre que celui pour l'anion en solution (**Tableau III-6**). Enfin, aucune pollution en carbonate n'est détectée.

Les spectres Raman et FT-Raman (pour les hybrides présentant un fond de fluorescence trop important à 532 nm en Raman) (**Figure III-14)** confirment également la conservation de la structure HDL lors de l'échange, la bande de vibration du feuillet E_g vers 549 cm^{-1} est maintenue après échange. De plus, cette bande se déplace vers les basses fréquences, conséquence directe de la diminution de la densité de charge du feuillet. Les modes caractéristiques des vibrations des acides

aminés sont identifiés après échange, vérifiant donc l'intercalation des acides aminés dans l'HDL. La bande caractéristique du perchlorate vers 935 cm^{-1} disparait après échange mais son chevauchement avec les bandes des acides aminés empêche d'évaluer le caractère total de l'échange. Aucune bande de vibration n'est attribuée au carbonate vers 1060 cm^{-1} confirmant les résultats obtenus en infrarouge.

Tableau III-6 : Comparaison des Δν des modes de vibration des fonctions carboxylates des acides aminés intercalés (AA@Mg_3Al) et en solution.

AA@LDH		ν_{as} (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{solution}$
Tryptophane	(Trp)	1545	1414	131	147
Phénylalanine	(Phe)	1548	1409	139	152
Tyrosine	(Tyr)	1552	1405	147	149
Glutamate	(Glu)	1551	1391	160	152
Aspartate	(Asp)	1551	1394	157	163
Cysteine	(Cys)	1548	1404	144	135
Glycine	(Gly)	1556	1396	160	158

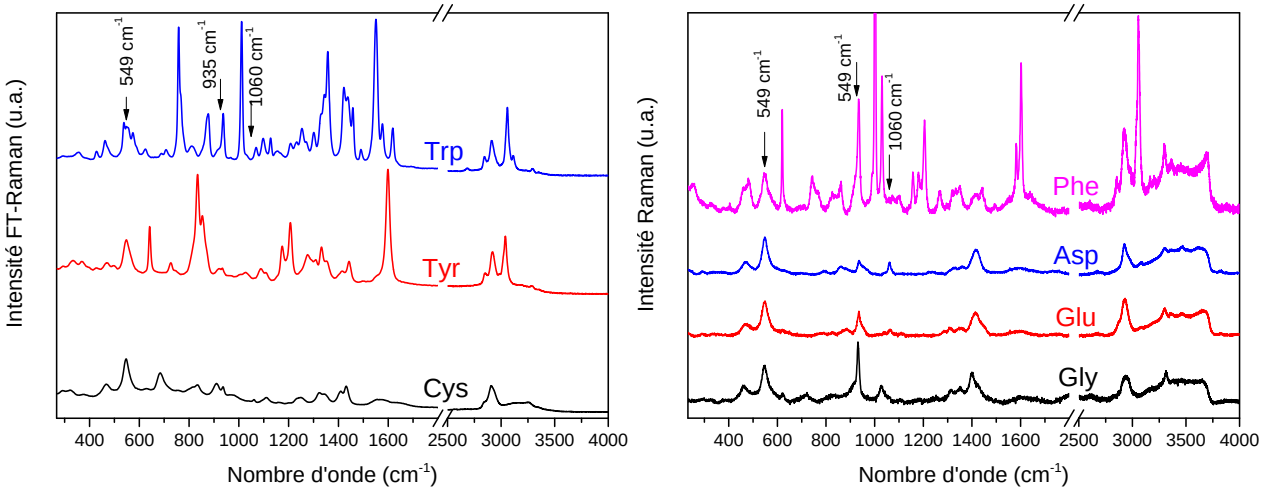


Figure III-14 : Spectres FT-Raman et Raman des hybrides AA@Mg_3Al.

4.2. Propriétés structurales des hybrides AA@Mg_3Al

Les analyses de diffraction de rayons-X (**Figure III-15)** confirment également l'intercalation des acides aminés dans le domaine interfoliaire de l'HDL. Les réflexions sont bien ordonnées ce qui vérifie que la structure lamellaire est conservée durant l'échange en accord avec les résultats IR et Raman. L'invariance du pic de réflexion (110) confirme le maintien du ratio du feuillet. Les réflexions basales (00l) se déplacent vers les bas angles résultant de l'expansion de l'espace interfoliaire, conséquence de l'intercalation des acides aminés dans le domaine interfoliaire.

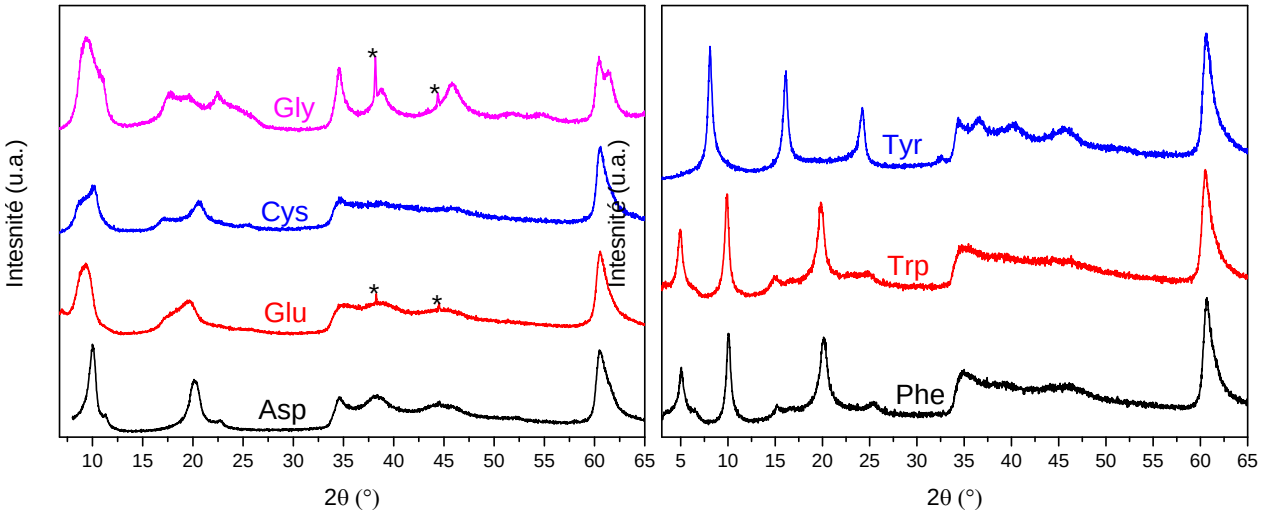


Figure III-15 : Diffractogrammes des hybrides AA@Mg_3Al.
(*raie de diffraction d'Al, porte échantillon)

Le domaine interfoliaire diminue par comparaison avec celui de R=2 (**Tableau III-7)**, ceci est dû au changement d'orientation des acides aminés dans le domaine interfoliaire pour la même raison que celle discutée pour les hybrides intercalés par des dicarboxylates (cf. chapitre II, section 3.2.). Le Phe et le Trp sont les deux acides aminés qui ne subissent pas de grand changement au niveau de la distance interfoliaire et de l'orientation. Les valeurs de c' sont très proches l'une de l'autre. Par contre, l'orientation de la Tyr change complètement, elle passe d'une orientation inclinée en bicouche vers une orientation inclinée, il faut noter que les largeurs à mi-hauteur des pics de réflexion en R=3 sont beaucoup plus étroites que celles de R=2, caractéristiques d'un espace interfoliaire beaucoup plus ordonné. L'aspartate, le glutamate et la cystéine passe d'une orientation verticale à une orientation inclinée.

Tableau III-7 : Distance interfoliaire des hybrides AA@Mg_3Al et modèles d'orientations.

AA@LDH		c' R=2 (nm)	c' R=3 (nm)	e* R=3 (nm)	Longueur d'AA (nm)	Modèle (R=3)
Tryptophane	(Trp)	1,847	1,779	1,299	1,060	Bicouche-incliné
Phénylalanine	(Phe)	1,753	1,744	1,264	0,891	Bicouche-incliné
Tyrosine	(Tyr)	1,685	1,092	0,612	0,995	Incliné
Glutamate	(Glu)	1,234	0,900/0,988	0,420/0,508	0,757	Incliné
Aspartate	(Asp)	1,208	0,876	0,396	0,686	Incliné
Cysteine	(Cys)	1,033	1,027/0,856	0,547/0,376	0,658	Incliné
Glycine	(Gly)	1,020	0,791-0,992	0,311/0,512	0,537	Incliné/ Vertical

*e = c' - 0,48 Å (0,48 Å est l'épaisseur du feuillet).

4.3. Taux d'intercalation des hybrides AA@Mg_3Al

Les résultats de RMN pour les hybrides de ratio 2 (Section 4.3.) ont montré une préférence de l'espace interfoliaire pour les espèces avec une densité de charge élevée. Le cas de la tyrosine était particulier du fait de la co-intercalation des deux espèces Tyr^{-1} et Tyr^{-2}. Ainsi, pour pouvoir calculer son taux d'intercalation pour les hybrides de ratio 3, il est nécessaire de connaître son état de protonation une fois intercalé. La spectroscopie infrarouge nous permet de répondre à cette question. En effet, la bande de vibration correspondant aux modes d'élongation C-C du cycle couplé au mode d'élongation C-OH vers 1515 cm^{-1} [29] se déplace vers les hautes fréquences avec la déprotonation du groupement phénol. Ce comportement est vérifié par la simulation DFT des spectres vibrationnels des deux espèces Tyr^{-1} et Tyr^{-2} en solution (**Annexe IV**). La **figure III-16** représente les spectres de la tyrosine libre en solution à pH = 10,5 et pH = 12. A pH = 10,5, une coexistence des deux espèces Tyr^{-1} et Tyr^{-2} est attendue, compte tenu de la valeur du pH de la solution proche du au pKa du phénol (pKa = 10,46). Ceci est confirmé par la présence de deux bandes de vibrations 1515 cm^{-1} et 1498 cm^{-2} liée aux deux espèces Tyr^{-1} et Tyr^{-2}, respectivement. En augmentant le pH, une seule bande est observée vers 1498 cm^{-1} liée à la présence d'une seule espèce Tyr^{-2}.

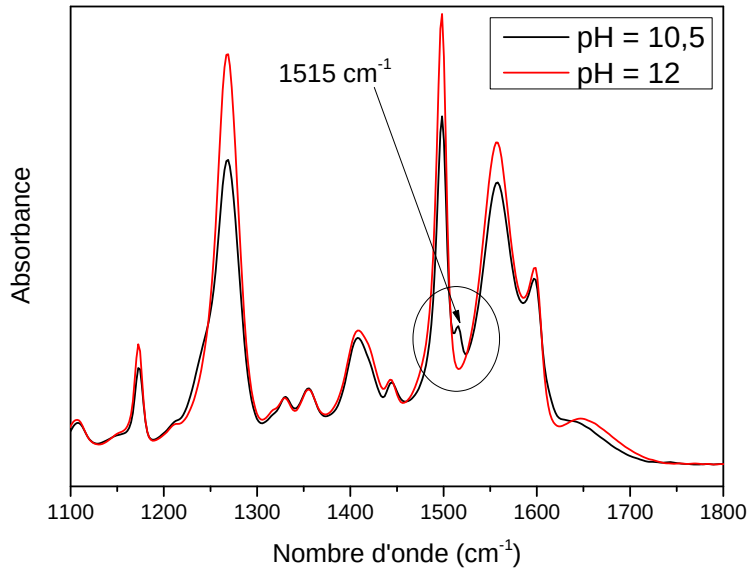


Figure III-16 : Spectre ATR-MIR de la tyrosine en solution à deux pH différents

En comparant les spectres MIR des hybrides de ratio 2 et 3 intercalés par la tyrosine (**Figure III-17**), nous constatons que le ratio 2 est caractérisé par deux bandes de vibration vers 1514 et 1496 cm^{-1} montrant la coexistence des deux espèces dans l'espace interfoliaire, ce qui est en accord avec les résultats RMN. Or, l'hybride de ratio 3 montre une seule bande vers 1498 cm^{-1}, ce qui nous permet de constater que la tyrosine est intercalée exclusivement sous sa forme totalement déprotonée. Vu la totalité d'intercalation de la tyrosine sous forme totalement déprotonée (100%), la spectroscopie RMN n'est pas effectuée comme la quantification n'est pas nécessaire.

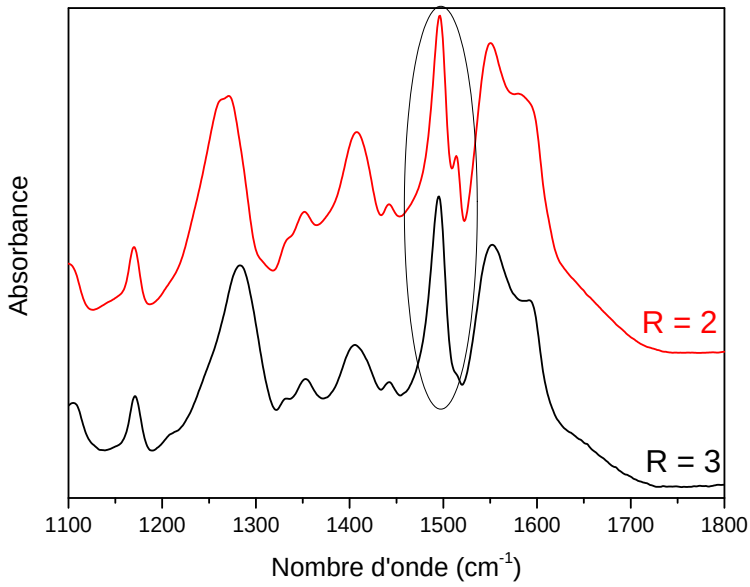


Figure III-17 : Comparaisons des spectres MIR des hybrides Tyr@MgAl pour différents ratios

L'analyse élémentaire (CHN) confirme la totalité de l'échange pour l'ensemble des acides aminés étudiés, confirmant les résultats MIR, Raman et DRX, à l'exception de la glycine. Mais cette dernière est toutefois intercalée avec un taux plus élevé que celui obtenu avec R = 2 (**Tableau III-8**). Le ratio métallique (M^{II}/M^{III}) reste invariable après échange, ce qui confirme le maintien du ratio des cations du feuillet en accord avec les résultats de DRX.

Tableau III-8 : taux d'intercalation des acides aminés et ratio métallique M^{II}/M^{III} des hybrides.

AA@HDL		Charge AA	R	T [AA/Al] (mol/mol)	C:N (Theo)	C:N (Exp)	MgAl (littérature)	ZnAl (littérature)
Tryptophane	(Trp)	-1	2,86	0,92	5,5	5,69	--	0,88[25]
Phénylalanine	(Phe)	-1	2,88	0,83	9,0	9,18	0,42[25]	0,80[25]/0,69[26]
Tyrosine	(Tyr)	-2	2,85	0,41	9,0	9,07	0,58[13]	0,72[25]
Glutamate	(Glu)	-2	2,85	0,45	5,0	5,20	0,35[27]	0,41[25]
Aspartate	(Asp)	-2	2,80	0,48	4,0	4,11	0,37[27]	0,48[25]
Cysteine	(Cys)	-2	2,75	0,48	3,0	3,04	0,42[28]	--
Glycine	(Gly)	-1	2,78	0,74	2,0	2,11	--	0,11[25]/0,27[26]

5. Intercalation des oligopeptides

L'intercalation des oligopeptides (**Annexe III, tableau IV**) est effectuée dans les mêmes conditions optimales que celles obtenues pour leurs homologues acides aminés. L'effet de la longueur de la chaîne est évalué pour les oligoglycines (Gly-2, Gly-3, Gly-4 et Gly-5), mais l'expansion du système interfoliaire est également étudiée en introduisant des oligopeptides plus complexes tels que le diglutamate et la diphénylalanine.

5.1. Structure des hybrides

La spectroscopie infrarouge (**Figure III-18**) confirme l'intercalation des dipeptides et la désintercalation du perchlorate. La région <1000 cm^{-1} caractéristique des vibrations du feuillet, confirme la conservation de la structure d'HDL après échange. La région 1000-1800 cm^{-1}, confirme l'intercalation des oligopeptides dans l'espace interfoliaire, la bande de vibration de l'amide vers 1650 cm^{-1} est identifiable et devient de plus en plus intense avec l'augmentation de la longueur de la chaîne des oligoglycines, étant donné que le nombre de fonctions amide augmente. Une faible bande de vibration du perchlorate vers 1093 cm^{-1} est toujours présente, montrant la présence d'une

faible quantité résiduelle de perchlorate dans le milieu interfoliaire pour les oligoglycines. Cependant, aucune bande n'est observée pour la diphénylalanine et le diglutamate confirmant ainsi une intercalation totale pour ces deux derniers.

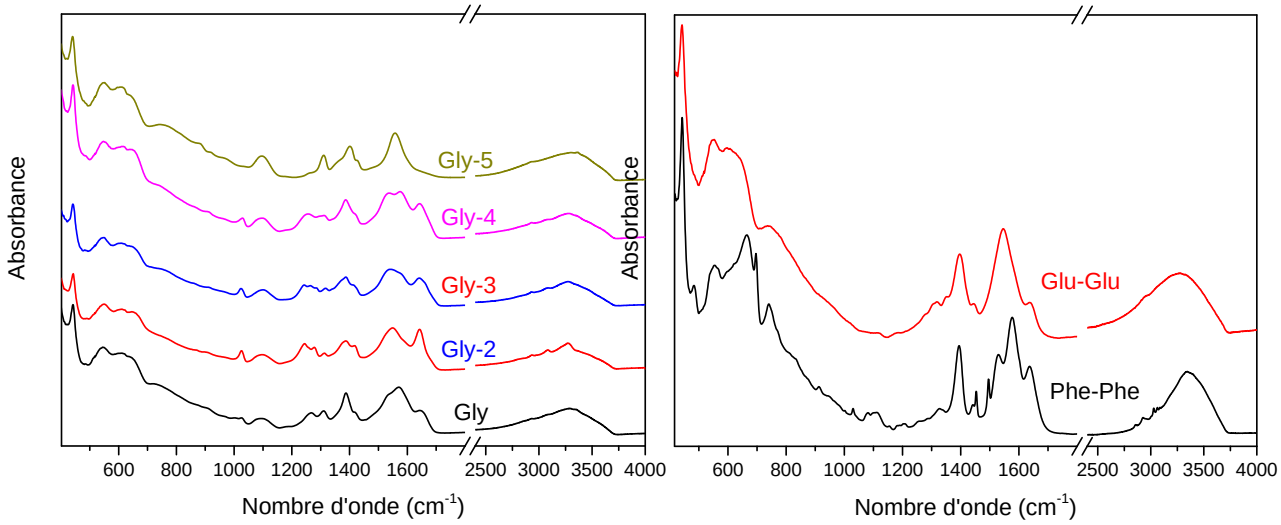
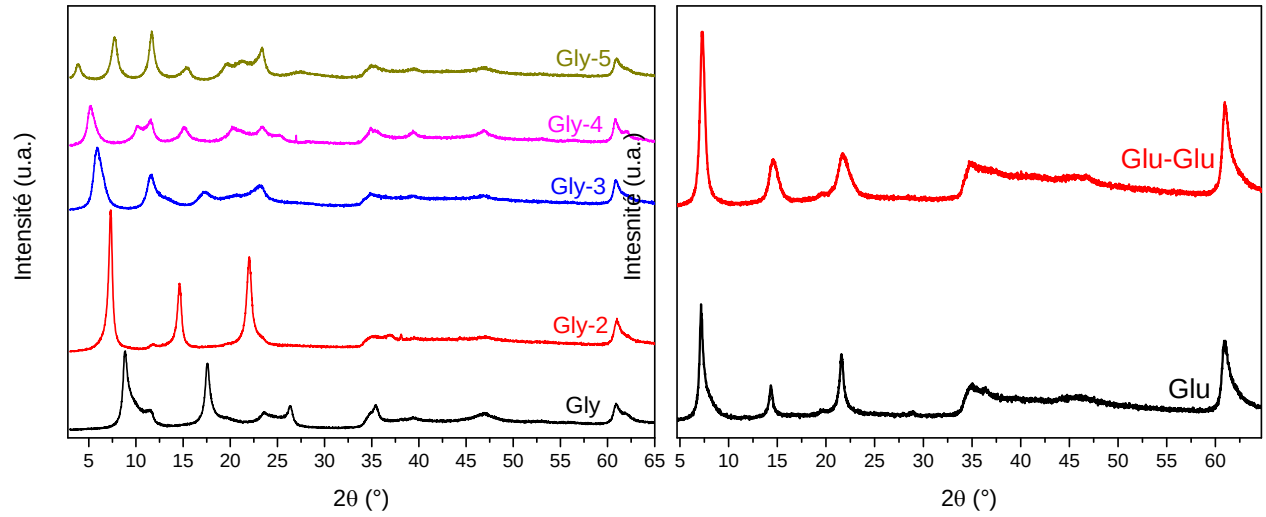


Figure III-18 : Spectres MIR des phases HDLs (Mg_2Al) intercalées par des oligopeptides.

Les diffractogrammes des HDLs intercalés avec des oligopeptides sont représentés dans la **figure III-19** où ils sont comparés à leurs homologues acides aminés.



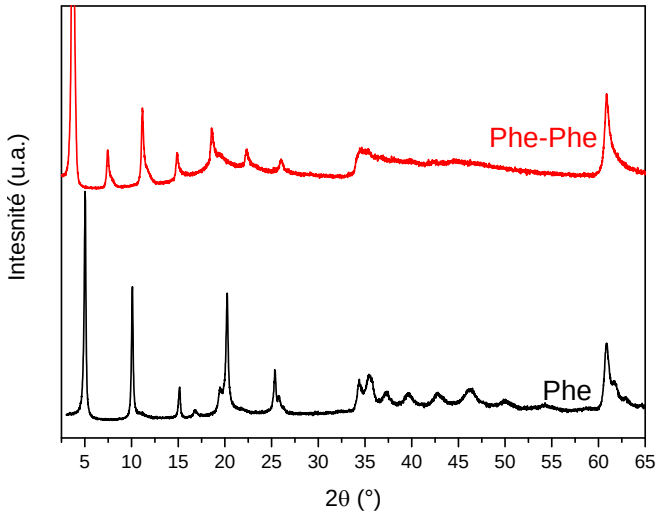


Figure III-19 : Diffractogramme des hybrides intercalés par des oligopeptides et leurs homologues d'acides aminés dans une phase HDL de ratio 2.

Les réflexions sont indexées en considérant une maille hexagonale triple avec une séquence d'empilement 3R ($R\bar{3}m$). L'invariance de la position du pic de réflexion (110) prouve que le ratio métallique ne change pas durant l'échange. La zone polytype (35°-58 °) présente des bandes très larges, dû aux défauts d'empilements souvent rencontrés pour ce type de matériau lamellaire. Les paramètres de maille « a » et « c' » sont représentés dans le **tableau III-9** et comparés à ceux reportés dans la littérature.

Tableau III-9 : paramètres de mailles des hybrides intercalés par des oligopeptides et leurs homologues d'acides aminés dans une phase HDL de ratio 2.

Oligopeptide@Mg_2Al	c' (nm)	a (nm)	Lit[26] (c nm)	Lit[22] (c nm)
Gly	1,020	0,304	0,84	0,78
Gly-2	1,210	0,303	0,88	0,78
Gly-3	1,526	0,304	0,88	0,78
Gly-4	1,738	0,304	--	0,78
Gly-5	2,280	0,304	--	--
Glu	1,234	0,304	--	0,78
Glu-Glu	1,216	0,303	--	--
Phe	1,753	0,304	1,81	1,60
Phe-Phe	2,359	0,304	2,41	--

Les réflexions basales (00l) se déplacent vers les bas angles avec l'augmentation de la chaîne carbonée des oligoglycines (**Figure III-19**), conséquence de l'expansion de l'espace interfoliaire. L'évolution de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne est présentée sur la **figure III-20**. Nous constatons que cette évolution est linéaire. Par contre, dans les études présentes dans la littérature, aucune expansion de l'espace interfoliaire n'est observée pour ces mêmes hybrides, synthétisés par coprécipitation et par reconstruction[22], [26]. Ceci peut éventuellement être expliqué par le faible taux d'intercalation obtenu dans ces études, ce qui imposerait une orientation horizontale des oligopeptides, similaire à celle des anions inorganiques co-intercalés. Une autre explication pourrait être le fait que les oligoglycines sont adsorbées à la surface du matériau plutôt qu'intercalés dans le domaine interfoliaire. Le même comportement est observé également pour l'intercalation de la phénylalanine préparé par échange anionique avec une phase HDL chloruré, attribué plutôt à l'adsorption de la phénylalanine à la surface d'HDL[30].

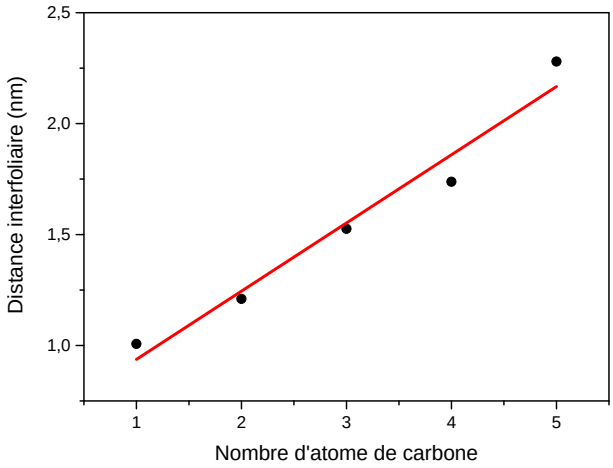


Figure III-20 : Evolution de la distance interfoliaire en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale des oligoglycines.

L'expansion du domaine interfoliaire est aussi observée pour la diphénylalanine, mais pas pour le diglutamate. Ceci est dû à la différence d'orientation entre le glutamate et son dimère. Le premier est orienté verticalement, alors que le second est incliné. C'est pourquoi, bien que les deux molécules soient de tailles différentes, on observe des distances interfoliaires équivalentes. Cette différence d'orientation peut être expliquée par la différence de densité de charge dans ces deux molécules. En effet, la densité de charge élevée du diglutamate (triple charge négative) par rapport au glutamate assure des interactions électrostatiques plus fortes avec le feuillet. Les orientations proposées pour les anions oligopeptides sont reportées dans le **tableau III-10.** La distance

interfoliaire libre, obtenue après soustraction de l'épaisseur du feuillet de la valeur de la distance interfoliaire, y est comparée avec la longueur de l'anion calculé par DFT moléculaire.

Tableau III-10 : distance libre des hybrides et modèle d'orientation des anions.

Anion@Mg_2Al	e (nm)	Longueur de la molécule (nm)*	Modèle
Gly	0 ,540	0,537	Vertical
Gly-2	0,730	0,804	Incliné
Gly-3	1,046	1,121	Incliné
Gly-4	1,258	1,522	Incliné
Gly-5	1,800	1,782	Vertical
Glu	0,754	0,757	Vertical
Glu-Glu	0,736	1,346	Incliné
Phe	1,273	0,891	Bicouche-incliné
Phe-Phe	1,869	0,997	Bicouche

*DFT moléculaire des anions libres. Gaussian09.

Toutes les réflexions du diffractogramme de la diphénylalanine, du diglutamate et de Gly-2 sont attribuées à une seule phase. Par contre, pour gly, gly-4 et gly-5 deux phases sont présentes : une phase hybride et une phase liée à une pollution avec des raies caractéristiques à 11,6° et 23,2°. Ces deux réflexions peuvent être attribuées aux phases HDLs carbonate ou hydroxyde. Pour gly-3, si une pollution en carbonate ou hydroxyde est présente, elle est masquée par les raies de la phase hybride. Or l'analyse élémentaire montre que les hybrides synthétisés sont purs étant donné que le rapport de ratio atomique molaire C:N est équivalent à celui calculé théoriquement (**Tableau III-11**). C'est pourquoi, les raies à 11,6 et 23,2° détectées en DRX sont attribuées à une phase OH@Mg_2Al.

5.2. Taux d'intercalation des oligopeptides

Le taux d'intercalation des oligopeptides est déterminé par analyse élémentaire CHN (**Tableau III-11**). Une intercalation totale est obtenue pour le diglutamate et la diphénylalanine (>90%) confortant les résultats IR et DRX. La triple charge négative assure une densité de charge élevée

pour le diglutamate, ce qui favorise son intercalation dans l'espace interfoliaire. De plus, la présence des fonctions amine et amide favorisent la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre les anions, l'eau de structure et le feuillet, ce qui assure une stabilité supplémentaire du dipeptide dans l'espace interfoliaire. L'intercalation totale de la diphénylalanine ne peut se justifier en se basant sur la densité de charge, étant donné que cette dernière est faible à cause du grand volume de la diphénylalanine et de sa charge unique. Par contre, l'interaction π-π entre les cycles benzéniques assure probablement une stabilité importante favorisant une intercalation totale du dipeptide. Nous proposons donc la même interprétation que celle donnée pour la phénylalanine et qui a été vérifiée par la dynamique moléculaire[21]. Le taux d'intercalation des oligoglycines est maximal pour Gly-2 et diminue avec la longueur de la chaîne, ceci est expliqué par la diminution de la densité de charge avec la longueur de la chaîne. Pour toutes les oligoglycines, le taux d'intercalation est plus important que celui de la glycine. Ceci est dû à la présence de la fonction amide dans la chaîne latérale, qui crée un réseau de liaisons d'hydrogène entre les anions, l'eau structurale et le feuillet, et qui permet probablement d'augmenter la stabilité des molécules dans l'espace interfoliaire et donc de promouvoir son intercalation. Le taux d'intercalation obtenu pour les oligopeptides est plus important que celui obtenu par d'autres méthodes. La pureté des hybrides est évaluée par le ratio atomique molaire (C:N). L'accord observé entre la théorie et l'expérience montre une pureté élevée obtenue par la méthode d'échange anionique.

L'intercalation des oligopeptides par échange anionique permet d'obtenir des hybrides avec des rendements d'intercalation assez élevés et une pureté jamais obtenue dans les diverses études publiées à ce jour. Cette méthode de synthèse est donc intéressante pour des applications médicales et pour l'étude des propriétés physicochimiques des hybrides, où une haute pureté et un maximum d'intercalation des principes actifs est demandée.

Tableau III-11 : taux d'intercalation des oligopeptides et de la glycine dans une phase HDL de ratio 2.

anion@Mg_2Al	Charge	T [anion/Al] (mol/mol)	Lit[22]	Lit[26]	C:N (Exp)	C:N (Theo)
Gly	-1	0,56	0,75	0,27	1,9	2
Gly-2	-1	0,81	0,36	0,27	1,9	2

Gly-3	-1	0,77	0,36	0,27	1,9	2
Gly-4	-1	0,67	0,27	--	2,0	2
Gly-5	-1	0,71	--	--	1,9	2
Glu-Glu	-3	0,90	--	--	4,8	5
Phe-Phe	-1	0,92	--	0,72	8,7	9

6. Effet de l'hydratation

Comme discuté au chapitre II, les propriétés structurales et vibrationnelles des hybrides dépendent de l'état d'hydratation du matériau. En conséquence, nous avons étudié l'effet de l'hydratation sur les hybrides intercalés avec des acides aminés. Toutefois nous avons limité notre analyse à deux acides aminés : l'aspartate et le glutamate. Nous avons retenu ces deux acides aminés afin de faire la comparaison avec les dicarboxylates (succinate et glutarate) et d'évaluer le rôle du groupe amine sur l'organisation des anions dans le domaine interfoliaire.

6.1. AA@Mg_2Al

Les diffractogrammes des hybrides AA@Mg_2Al (**Figure III-21)** montrent un comportement similaire aux acides dicarboxyliques vis-à-vis des défauts d'empilement et de l'expansion du domaine interfoliaire avec l'humidité. L'orientation de la molécule est déduite en comparant l'espace libre « e » aux dimensions des acides aminés, longueur (L) et largeur (l) de la chaîne obtenue par simulation DFT des molécules libres. Pour des valeurs de $e \leq l$, une orientation couchée est adoptée, pour $l \leq e \leq L$ une orientation inclinée et pour $e \geq L$, une orientation verticale (**Tableau III-12**).

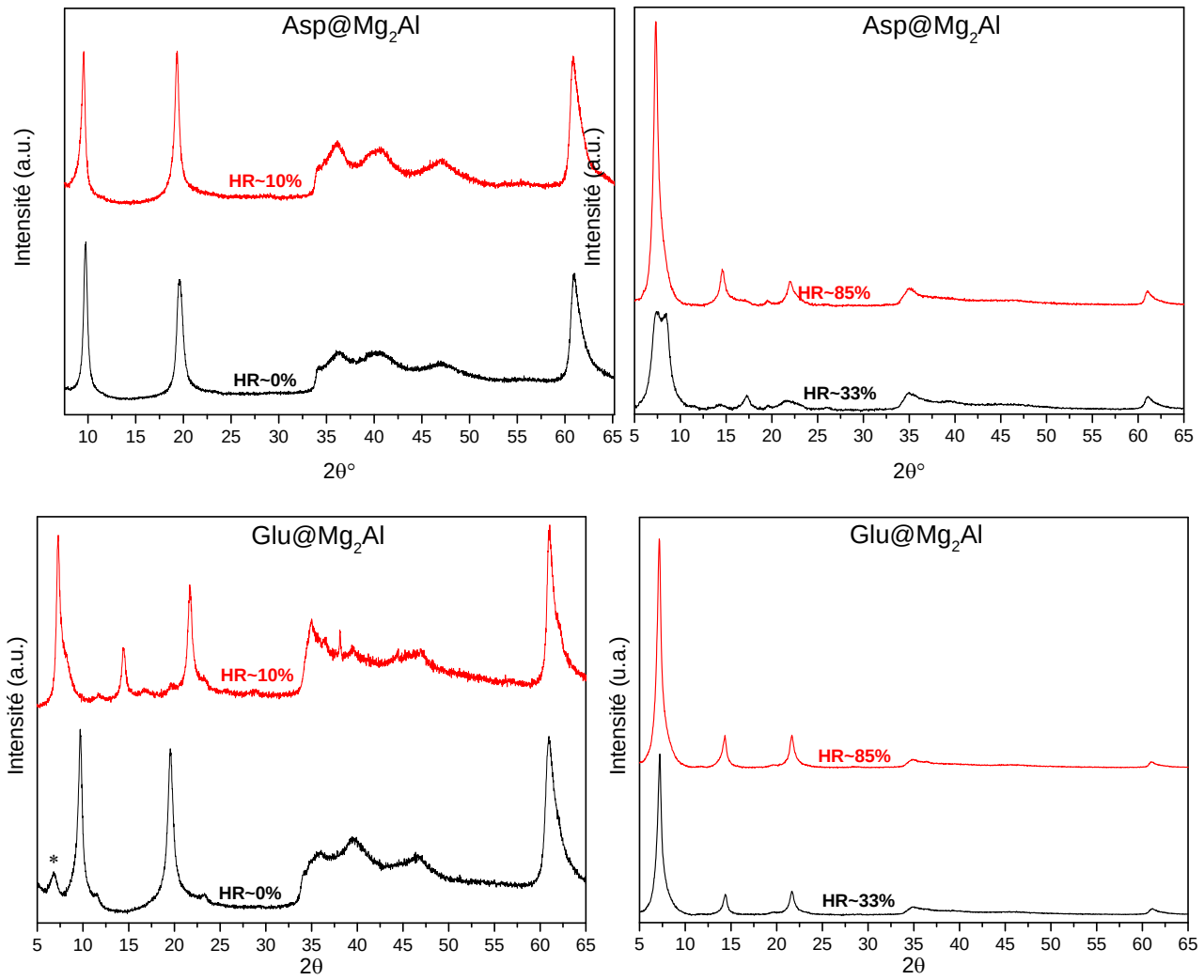


Figure III-21 : Diffractogrammes des phases hybrides AA@Mg_2Al en fonction de l'humidité relative.
(*Artefact)

L'aspartate et le glutamate présentent une distance interfoliaire similaire sous vide de ~0,91 nm, équivalant à une espace libre de ~0,43 nm. Nous en déduisons une orientation couchée pour les deux acides (**Tableau III-12)**. Sous vide, la distance interfoliaire obtenue est plus grande que celle observée pour le succinate et le glutarate (cf. chapitre II). Ceci est expliqué par la présence de la fonction amine qui est en interaction avec le feuillet. En effet, en configuration couché, cette interaction contraint la conformation de l'acide aminé, dont la largeur est alors supérieure à son homologue dicarboxylate. En augmentant l'humidité, une expansion du domaine interfoliaire rapide est enregistrée pour le glutamate. A ~10% d'HR, le glutamate adopte déjà deux orientations différentes : faiblement et fortement inclinée. L'orientation fortement inclinée est l'orientation dominante, liée à des raies plus intenses. A ~30% et ~85% d'HR, une seule orientation est adoptée par le glutamate, qui est l'orientation fortement inclinée, ceci se traduit par une seule

série de réflexion basale. Le glutarate montrait une évolution similaire du domaine interfoliaire avec l'humidité, mais à 10% HR il se mettait déjà dans son orientation finale, alors que le glutamate présente toujours, à cette humidité deux orientations dont l'une impose une faible distance interfoliaire. Ainsi, la fonction amine favorise l'interaction entre l'anion et le feuillet et ralentit l'expansion du domaine interfoliaire.

Tableau III-12 : Paramètres de maille des hybrides (AA@Mg_2Al) et orientation des anions dans l'interfoliaire

		Asp	Glu
HR 0%	a (nm)	0,304	0,304
	c (nm)	0,906	0,908
	e (nm)	0,426	0,428
	Orientation	Couchée	Couchée
HR 10%	a (nm)	0,304	0,304
	c (nm)	0 ,921	1,078/1,235
	e (nm)	0,442	0,598/0,755
	Orientation	Couchée	Inc
HR 30%	a (nm)	0,303	0,303
	c (nm)	1,034/1,209	1,235
	e (nm)	0,554/0 ,729	0,755
	Orientation	Inc/Vert	Inc
HR 85%	a (nm)	0,303	0,303
	c (nm)	1,210	1,235
	e (nm)	0,730	0,755
	Orientation	Vert	Inc
	L (nm)	0,686	0,757
	l (nm)	0,446	0,532

La réorientation de l'aspartate nécessite un taux d'humidité plus élevé que pour le glutamate, conséquence de son faible volume qui favorise les interactions anion-feuillet. A 10% HR, la

distance interfoliaire montre peu d'évolution ; l'anion garde toujours la même orientation. A 33% HR le diffractogramme évolue avec un dédoublement des raies (00l) révélant deux réorientations de l'aspartate. L'une des deux est équivalente à celle obtenue avec le succinate, par contre la deuxième montre une distance plus faible. A 85% HR une orientation verticale ordonnée est adoptée, équivalente à celle du succinate. Nous concluons que la présence des fonctions polaires (NH_2) favorise les interactions feuillet-anions par la formation de liaisons hydrogène qui aboutit à des orientations inclinées et à des distances interfoliaires plus petites sous faibles humidités.

La **figure III-22** représente les isothermes d'adsorption d'eau des hybrides AA@Mg_2Al. Ces isothermes présentent une adsorption en trois régimes sans saut marqué contrairement aux dicarboxylates. Le premier régime observé entre 0 et 10% d'HR correspond à l'adsorption d'une molécule d'eau/anion. Cette première prise d'eau s'accompagne d'un changement d'orientation pour le glutamate alors que l'aspartate reste invariable, du fait de son petit volume et de sa forte interaction avec le feuillet. Le deuxième régime, entre 10 % et 50 % d'HR, correspond au passage de 1 à 5,5 molécules d'eau/anion pour l'aspartate et le glutamate. Cette forte adsorption est associée à la réorientation de l'aspartate et à l'achèvement de la réorientation du glutamate. Au-delà de 50% HR une adsorption linéaire de l'eau est observée qui correspond au passage de 5,5 à 6,3 molécules d'eau. Au-delà de 80% d'HR, la prise d'eau est due à la condensation capillaire et l'orientation des molécules dans l'interfoliaire n'évolue plus. Nous constatons aussi, que pour la zone entre 20 et 40 % d'HR, le glutamate montre une adsorption légèrement supérieure à celle de l'aspartate, conséquence d'une expansion du domaine interfoliaire légèrement supérieure dans le cas du glutamate. Le nombre de molécules d'eau par anion à ~30% d'humidité relative (humidité « ambiante ») est reporté dans le **tableau III-13** pour les deux acides aminés et leurs homologues dicarboxylates. L'adsorption d'eau plus importante pour les anions dicarboxylates est expliquée pour deux raisons : d'une part à une légère expansion du domaine interfoliaire à cette humidité relative pour les dicarboxylates (cf. chapitre II, tableau II-14), d'autre part, la présence du groupe amine pour les acides aminés, augmente l'encombrement stérique et favorise les liaisons d'hydrogène entre le feuillet et l'anion ce qui limite la quantité d'espace libre pour acquérir des molécules d'eau.

Tableau III-13 : Nombre de molécules d'eau par anion à HR = ~30%.

Anion@HDL	Nb H_2O/anion
Asp	4,0
Glu	4,5
Glr	6,4
Succ	6,4

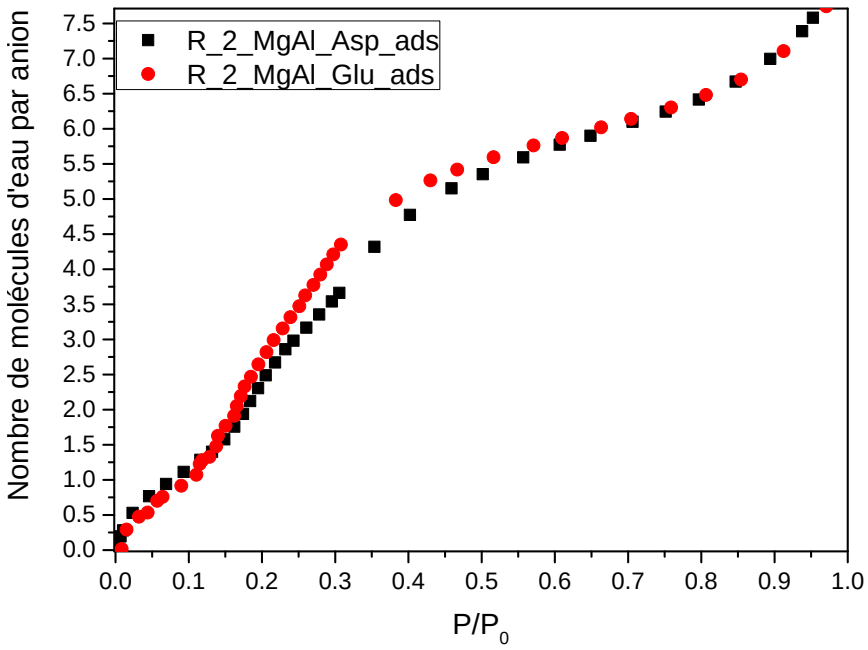


Figure III-22 : Isothermes d'adsorption d'eau des hybrides AA@Mg_2Al.

Les spectres MIR (**Figure III-23A et B**) de l'asp@Mg_2Al et Glu@Mg_2Al sous humidité contrôlée confirment l'influence de l'humidité sur l'orientation de l'anion interfoliaire. Le suivi de l'hydratation par spectroscopies vibrationnelles nous apporte des informations à l'échelle moléculaire sur les interactions de l'anion avec le feuillet et l'eau interfoliaire. Les spectres MIR de l'asp et du glu@Mg_2Al sous vide montrent un dédoublement des élongations antisymétriques et symétriques (**Figure III-23**). En comparant $\Delta\nu$ des fonctions carboxylates des molécules confinées avec celles des molécules en solution (**Tableau III-14**), nous constatons deux types de coordination : pontante et unidentate. En augmentant l'humidité, un déplacement des élongations antisymétriques et symétriques vers les basses et les hautes fréquences respectivement est observé avec un seul type de coordination: coordination pontante. Ce changement de coordination de l'anion avec l'augmentation de l'humidité coïncide avec la réorientation des molécules dans

l'espace interfoliaire observée par DRX (**Tableau III-14**). En augmentant l'humidité, une contamination en carbonate est détectée par sa bande caractéristique vers 1360 cm^{-1}.

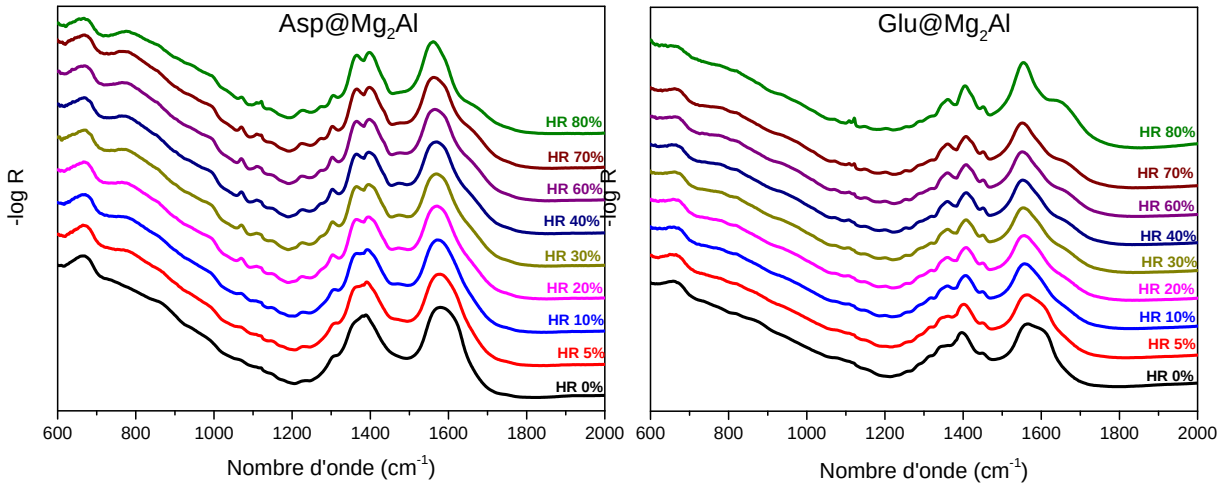


Figure III-23 : Spectres MIR des hybrides AA@Mg_2Al à différents HR%.

Tableau III-14 : Δν des bandes d'élongations antisymétriques et symétriques des fonctions carboxylates des acides aminés intercalés dans une phase HDL Mg_2Al et en solution libre et modes de coordinations.

		ν_{as} (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{solution}$ (cm^{-1})	Symétrie
Asp	Sous-vide	1610	1358	252	154	Unidentate
		1572	1392	180		Pontante
	80% HR	1560	1397	163		Pontante
Glu	Sous-vide	1605	1400	211	145	Unidentate
		1545	1400	168		Pontante
	80% HR	1555	1407	148		Pontante

Dans les spectres Raman, la bande de vibration du feuillet vers 555 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences en hydratant le matériau (**Figure III-24**), ceci est attribué aux forces d'interaction décroissantes feuillets-feuillets et feuillet-anion lorsque la distance interfoliaire augmente. La bande de vibration d'élongation symétrique des deux fonctions carboxylate vers 1414 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences en augmentant l'humidité, alors que les bandes correspondant aux modes de déformation des groupes $-CH_2$ vers 1350 cm^{-1} deviennent mieux résolues et que les bandes des

modes d'élongation C-COO vers 935 et 880 cm^{-1} s'affinent. Ceci traduit un changement d'orientation de la molécule et ce qui confirme les résultats infrarouge. Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité de la bande de vibration du carbonate vers 1060 cm^{-1} confirme la contamination en carbonate avec l'humidité. L'état de protonation de la fonction amine du glu@Mg_2Al peut être déterminé en fonction des ratios d'intensité des bandes vers 1351, 1315 et 1288 cm^{-1}. En comparant les spectres Raman en solution du glutamate en fonction du pH (**Annexe VI**), nous constatons que la bande vers 1351 cm^{-1} est très intense par rapport aux deux autres pour un pH de 6, où la fonction amine est protonée, alors que pour un pH de 12, où la fonction amine est déprotonée, les trois bandes ont des intensités similaires. Les spectres Raman de Glu@Mg_2Al ont une allure similaire à celle du pH 12, donc nous constatons que la fonction amine du glutamate intercalé est déprotonée et que l'état de protonation n'est pas influencé par l'état d'hydratation du matériau. Ceci est en accord avec l'étude RMN réalisée à HR ambiante (section 4.3). Pour l'aspartate, le spectre Raman de la molécule en solution (**Annexe VI**) à pH = 6 (fonction amine protonée) est caractérisé par deux bandes vers 1326 et 1355 cm^{-1} d'intensité égale. A pH = 12, la bande vers 1355 cm^{-1} est plus intense que la bande vers 1326 cm^{-1}. En comparant les spectres de l'hybride Asp@Mg_2Al en fonction de l'humidité, nous constatons un changement de protonation de la fonction amine en fonction de l'hydratation. Sous vide et faible HR, la fonction amine est protonée, ce qui peut être expliqué par un transfert de proton du feuillet vers la fonction amine. Par contre, sous 33% et 80%HR et, la fonction amine est déprotonée.

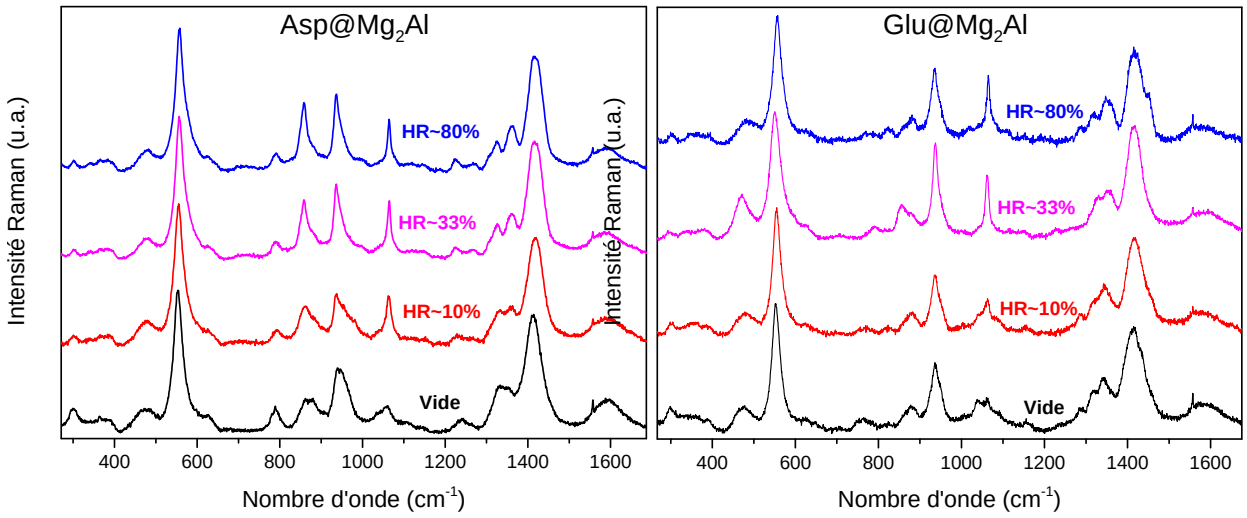


Figure III-24 : Spectres Raman des hybrides AA@Mg_2Al à différents HR%.

Pour renforcer notre compréhension de l'hydratation de ces matériaux et des interactions anion-eau-feuillet, nous avons complété les analyses expérimentales par des simulations DFT-périodique. Ainsi nous nous sommes intéressés à l'influence de la longueur de la chaîne moléculaire et à la présence d'un groupement amine (accepteur de liaison d'hydrogène) sur l'orientation des anions interfoliaires en comparant l'aspartate et le glutamate entre eux et avec les dicarboxylates. Trois orientations sont envisagées : couchée, inclinée et verticale, comme dans le cas des dicarboxylates.

Dans un premier temps, nous avons optimisé les structures des systèmes déshydratés avec les deux orientations couchée et verticale pour vérifier l'orientation préférentielle des anions interfoliaires en absence de molécule d'eau. Les conditions de calcul sont détaillées dans l'**annexe IV**. La différence d'énergie entre les deux orientations pour chacun des anions est présentée dans le **tableau III-15**.

Tableau III-15 : Différence énergétique entre les deux orientations pour glutamate et aspartate.

	Orientations	**$\Delta E = E_{vert} - E_{couch}$ (kJ/mol/unité formulaire)**
Asp	Couchée	0
	Verticale	10
Glu	Couchée	0
	Verticale	24

Pour les deux anions, l'orientation couchée est l'orientation énergétiquement la plus favorable de l'anion dans le domaine interfoliaire déshydraté. Pour confirmer l'orientation couchée de l'anion, les diffractogrammes simulés pour les structures associées aux deux orientations sont comparés au diffractogramme expérimental (**Figure III-25**). Les positions des raies (00l) du diffractogramme expérimental sont bien reproduites par le modèle théorique avec l'orientation couchée de l'acide aminé. Les paramètres cristallins théoriques pour la structure avec molécule couchée et expérimentaux sont reportés dans le **tableau III-16**.

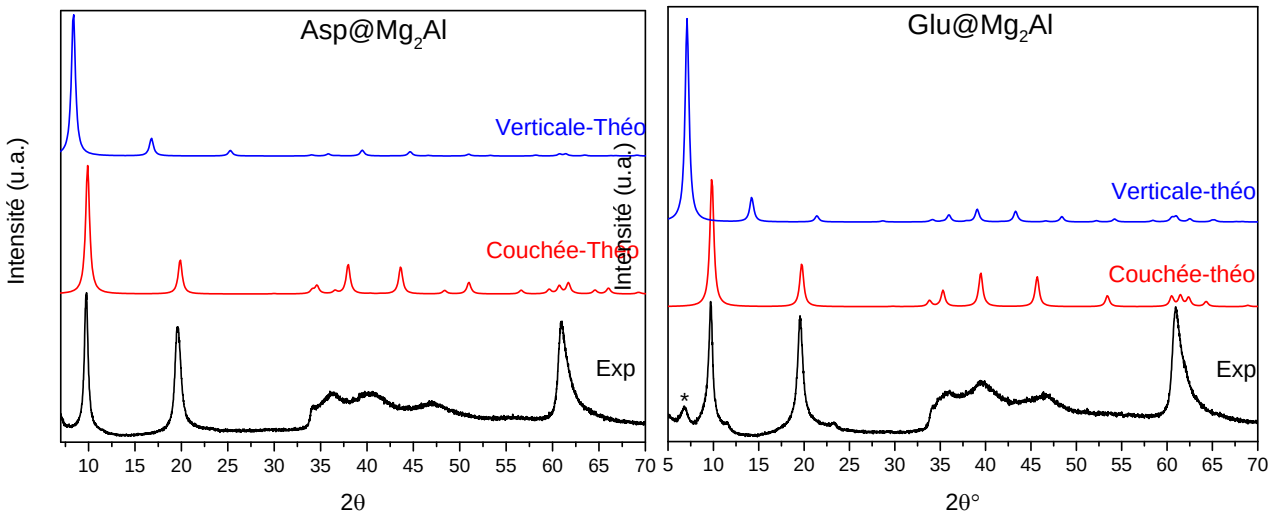


Figure III-25 : Comparaison des diffractogrammes théoriques pour les structures verticale et couchée et du diffractogramme expérimental. (*artéfact)

Tableau III-16 : Paramètres de maille calculés et expérimentaux des hybrides AA@Mg_2Al déshydratés (longueur en [Å] et angle en [°]) et volume de maille [$Å^3$]. « c' » est la distance interfoliaire (c = 3c').

	Asp		Glu	
	Exp	Théo	Exp	Théo
a	3,037	3,057	3,037	3,062
c	27,180	26,818	27,263	26,992
α	90	93,47	90	89,25
β	90	86,96	90	85,76
γ	120	119,93	120	119,56
V	217,104	216,83	217,76	218,56
c'	9,060	8,939	9,087	8,997

Les paramètres simulés sont en bon accord avec les paramètres expérimentaux (quelques % de différence seulement). Aussi, nous validons l'orientation couchée pour l'acide aminé dans le matériau déshydraté. La simulation nous permet d'accéder à la position de chaque atome de la maille. Ainsi, la structure optimisée indique que la fonction amine se dirige vers le feuillet en faisant une liaison d'hydrogène accepteur avec l'hydroxyde du feuillet. Ce qui nous permet de confirmer d'une part, que sous vide l'aspartate et le glutamate impose une expansion plus grande que celle pour le succinate et le glutarate, due à l'interaction de la fonction amine avec le feuillet et

d'autre part la faible expansion du domaine interfoliaire avec l'humidité en le comparant avec leur homologues : le succinate et le glutarate.

L'orientation des anions évolue avec l'hydratation du système (couchée → verticale). Des modèles structuraux avec quatre molécules d'eau par anion (quantité d'eau mesurée pour un matériau sous HR ~30%, tableau III-13) sont construits et optimisés. Les anions adoptent des orientations verticale (Aspartate) ou inclinée (Glutamate). Les molécules d'eau se positionnent entre deux fonctions carboxylates et forment un réseau de liaisons hydrogène avec les fonctions carboxylates, la fonction amine et le feuillet. Les diffractogrammes des modèles structuraux les plus stables, et dont la distance interfoliaire est la plus proche de celle obtenue expérimentalement, sont représentés dans la **figure III-26**. Les informations cristallographiques théoriques et expérimentales sont représentées dans le **tableau III-17**.

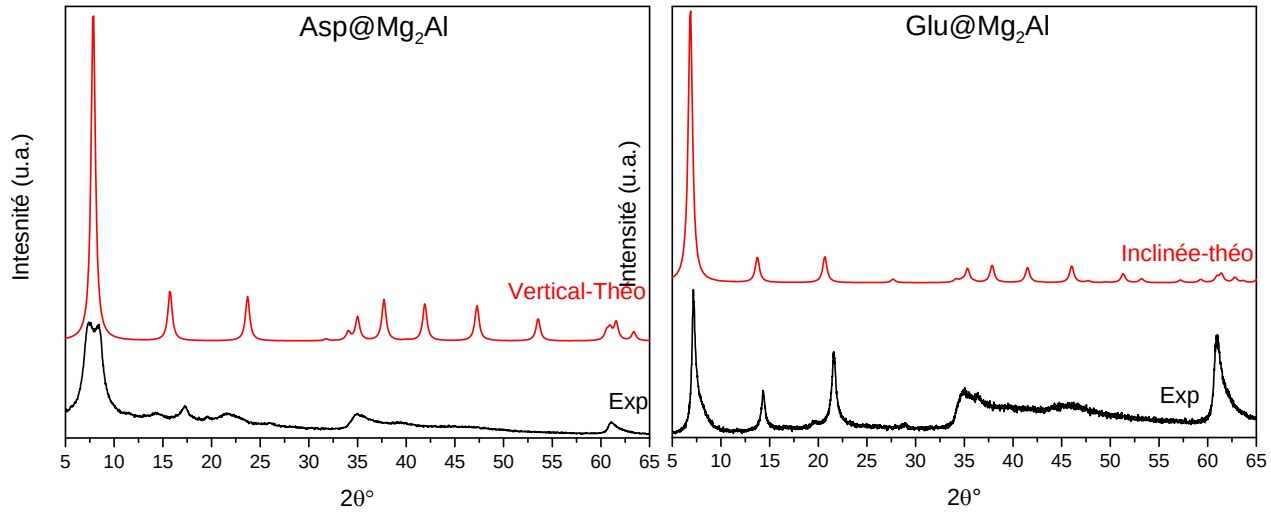


Figure III-26 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et théoriques pour les hybrides hydratés (HR ~30%) AA@Mg_2Al.

Le modèle structural simulé pour Glu@Mg_2Al montre une distance interfoliaire un peu plus grande que celle obtenue expérimentalement, ceci est attribué à une orientation plus inclinée expérimentalement que théoriquement. L'orientation de l'aspartate dans le modèle structural optimisé décrit une orientation intermédiaire entre les deux orientations expérimentales observées. Il a été montré dans le chapitre précédent que les matériaux hybrides intercalés avec des dicarboxylates présentent un bon accord entre les distances interfoliaire expérimentale et théorique, qui découle d'une orientation verticale bien définie. Or ce n'est pas le cas pour les acides aminés, où l'on observe deux distances interfoliaires différentes, liées à la présence de plusieurs degrés

d'inclinaison des molécules. La modélisation des différents scenarii possibles nécessiterait la prise en compte de plusieurs anions et plusieurs espaces interfoliaires, c'est-à-dire qu'il faudrait construire des supermailles et tester un grand nombre de cas différents. L'approche quantique par DFT n'est alors plus adaptée et il faut avoir recours à d'autres approches comme la dynamique moléculaire par exemple, ce qui dépasse le cadre de travail de cette thèse.

Tableau III-17 : Paramètres de maille calculés et expérimentaux des hybrides AA@Mg_2Al hydratés (HR ~30%) (Longueur en [Å] et angle en [°]) et volume de maille [$Å^3$]. « c » est la distance interfoliaire (c = 3c').

	Asp		Glu	
	Exp	Théo-4H_2O	Exp	Théo-4H_2O
a	3,037	3,039	3,037	3,039
c	31,026/36,288	33,785	36,888	38,671
α	90	94,33	90	90,19
β	90	93,37	90	91,58
γ	120	119,98	120	119,49
V	247,82/289,85	267,86	294,58	310,34
c'	10,342/12,096	11,261	12,296	12,890

6.2. AA@Mg_3Al

Les analyses DRX des acides aminés (aspartate et glutamate) intercalés dans des phases HDL de ratio 3 (**Figure III-27, Tableau III-18**) montrent une évolution avec l'humidité similaire à celle obtenue pour les matériaux de ratio 2. La distance interfoliaire des hybrides augmente avec l'hydratation du matériau. Toutefois, les hybrides de ratio 3 présentent des distances interfoliaires plus faibles que celles obtenues pour le ratio 2 sous vide et pour les différentes humidités (**Tableau III-18 et tableau III-12**), liées à des orientations moins inclinées des biomolécules et à une interaction plus forte de la fonction amine avec le feuillet. Même pour une humidité relative de 80% les anions aspartates ne s'orientent pas verticalement aux feuillets et les anions glutamates présentent une faible inclinaison.

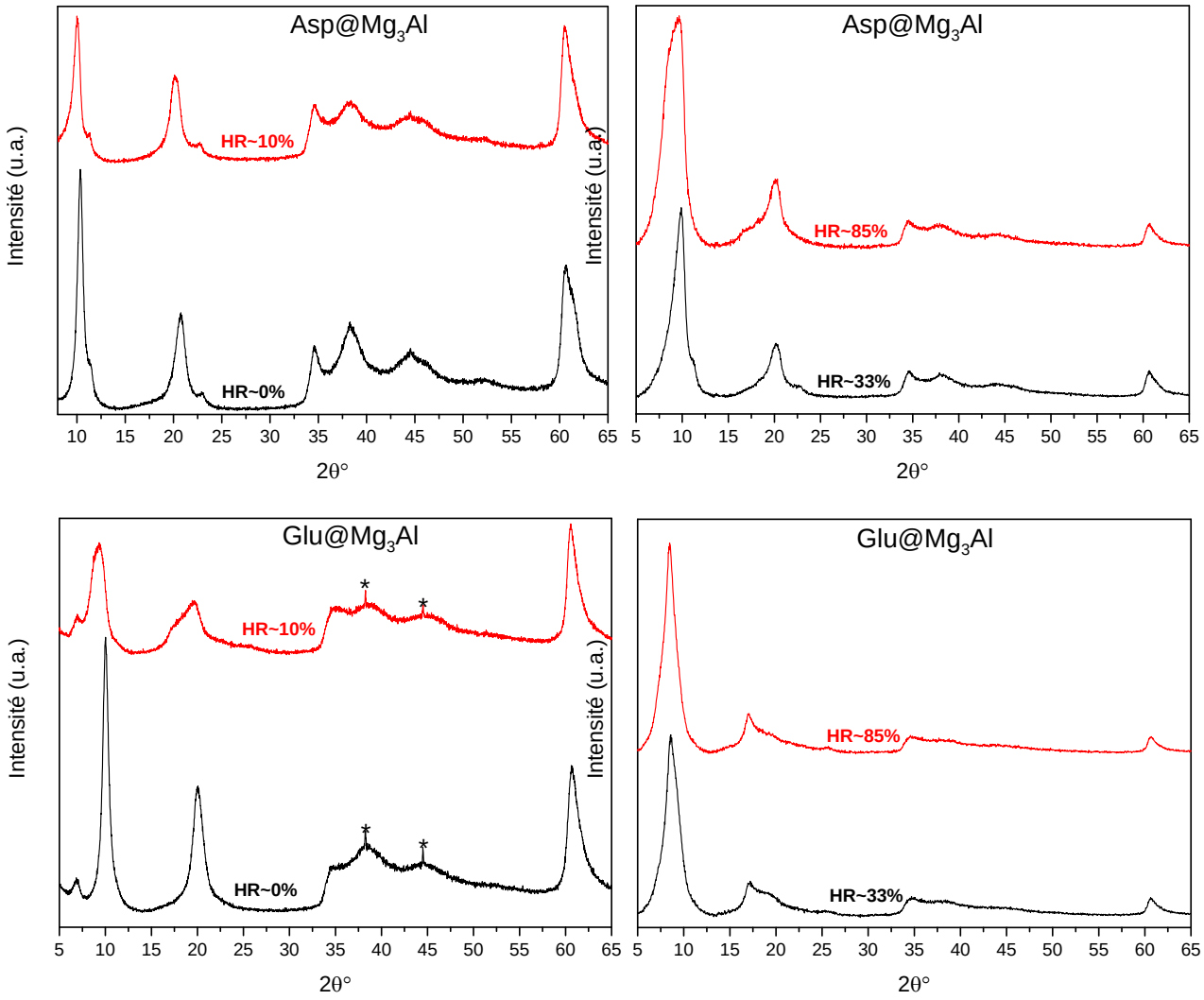


Figure III-27: Diffractogrammes des phases hybrides AA@Mg_3Al en fonction de l'humidité relative
(* raie de l'Al du porte échantillon)

La zone polytype de l'asp@Mg_3Al sous vide est mieux résolue que celle du ratio 2, ce qui peut s'expliquer par une distance interfoliaire plus faible pour asp@Mg_3Al (0,854 nm) par rapport à asp@Mg_2Al (0,906 nm). Tandis que le glu@Mg_3Al présente une zone polytype équivalente au ratio 2, due à la similarité des distances interfoliaires (0,884 nm pour le ratio 3 et 0,908 pour le ratio 2). La différence observée entre l'aspartate et le glutamate est liée à la faible dimension de l'aspartate dont la géométrie est probablement mieux adaptée aux sites d'intercalation ce qui diminue les défauts d'empilement.

Tableau III-18 : Paramètres de maille des hybrides (AA@Mg_3Al) et les modèles d'orientation des anions interfoliaires.

		Asp	Glu
HR 0%	a (nm)	0,305	0,305
	c (nm)	0,854	0,884
	e (nm)	0,374	0,404
	Orientation	Couchée	Couchée
HR 10%	a (nm)	0,306	0,305
	c (nm)	0 ,879/0,886	0,929
	e (nm)	0,399/0,406	0,449
	Orientation	Couchée	Couchée
HR 33%	a (nm)	0,305	0,305
	c (nm)	0,884	1,032
	e (nm)	0,404	0,552
	Orientation	Couchée	Couchée
HR 85%	a (nm)	0,305	0,305
	c (nm)	1,013	1,042
	e (nm)	0,533	0,562
	Orientation	Inclinée	Inclinée
	L (nm)	0,686	0,757
	l (nm)	0,446	0,532
	$d_{O-O\ (-COO)}$ (nm)	0,345	0,345

L'évolution des spectres infrarouge des hybrides avec l'humidité est reportée dans la **figure III.28**. L'hybride asp@Mg_3Al présente des bandes d'élongation symétrique et asymétrique larges, dû à un chevauchement entre deux bandes voisines. Ces deux bandes sont associées à deux types de coordination (pontante et monodentate) souvent rencontrés pour l'orientation couchée. Cet élargissement perdure jusqu'à des humidités élevées (50% HR), tant que l'orientation de l'anion évolue peu. Nous pouvons noter un faible déplacement des deux bandes antisymétrique et symétrique vers les basses et les hautes fréquences respectivement lié à une faible expansion du domaine interfoliaire avec l'insertion des molécules d'eau. A 70% d'HR, nous constatons un

changement important dans le spectre infrarouge. Les deux bandes d'élongations deviennent étroites avec une différence de fréquences caractéristique d'une coordination pontante associée à une orientation avec un grand degré d'inclinaison, ce qui est en accord avec les résultats de DRX. Les spectres MIR de Glu@Mg_3Al présentent un comportement similaire vis-à-vis de l'humidité. Une double coordination est observée sous vide et sous faibles humidités. A haute humidité (70% HR), les bandes d'élongation deviennent étroites et une seule coordination, coordination pontante, est observée, associée à une orientation inclinée de la biomolécule.

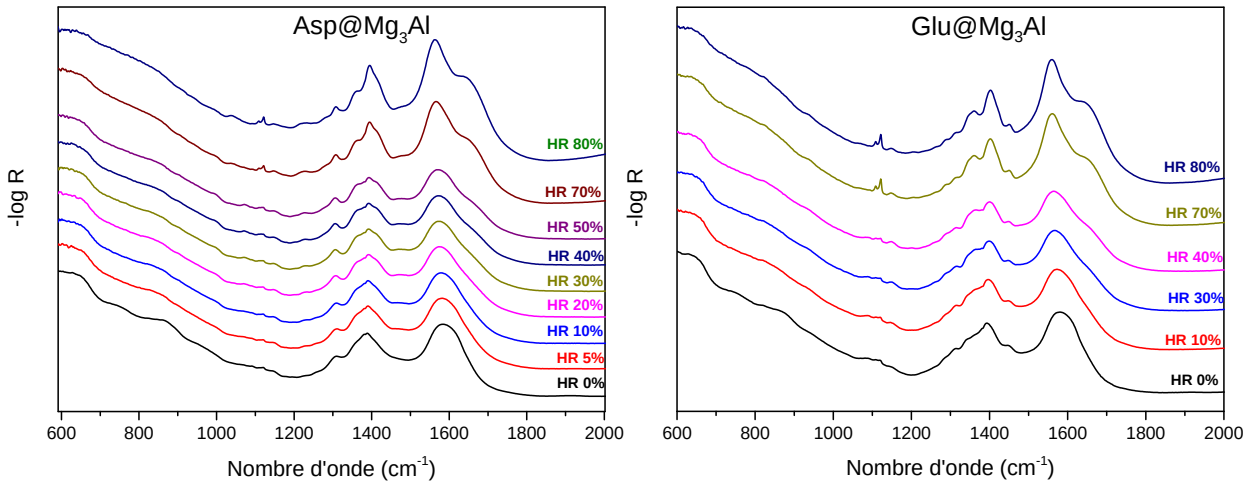


Figure III-28 : Spectres MIR des phases hybrides AA@Mg_3Al à différentes HR%

Les spectres Raman de l'asp@Mg_3Al sont représentés sur la **figure III-29**. Nous constatons que la bande du feuillet ne se déplace pas vers les basses fréquences lors de la déshydratation, comme c'est pourtant observé pour les autres hybrides. En conséquence les forces d'interaction feuillet-feuillet et feuillet-anion sont proches sous vide et sous humidité ; ceci peut s'expliquer par la faible distance interfoliaire. Par ailleurs, une pollution en carbonate croissante avec l'humidité vers 1060 cm^{-1} est détectée, ce qui est en accord avec les spectres MIR où une bande vers 1360 cm^{-1} était observée et déjà attribuée à une pollution en carbonate. Un transfert de proton du feuillet vers la fonction amine est également observé : sous vide et aux faibles humidités, la fonction amine est protonée. Au contraire, sous HR de ~80%, la fonction amine est déprotonée. Ce transfert de proton s'effectuait seulement sous vide pour les matériaux avec le ratio Mg/Al de 2. Les spectres de l'hybride Glu@Mg_3Al n'ont pu être enregistrés en raison d'une fluorescence trop importante.

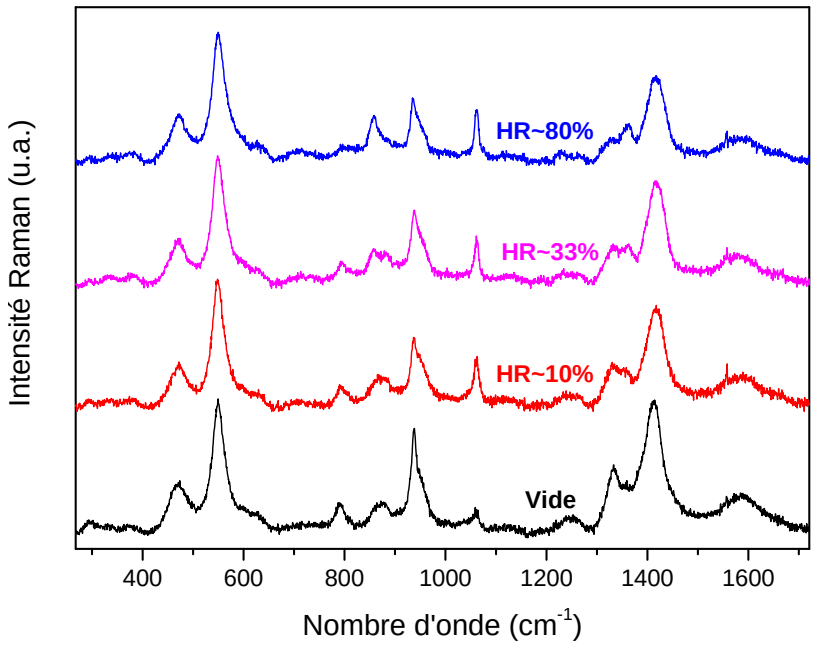


Figure III-29 : Spectres Raman de la phase hybride Asp@Mg_3Al à différentes HR%

7. Conclusion

L'échange anionique en partant d'un précurseur perchloraté a confirmé son efficacité pour la synthèse d'hybrides avec des biomolécules intercalées. Cette méthode permet d'atteindre des taux d'intercalation et des degrés de pureté jamais obtenus avec les méthodes de coprécipitation et de reconstruction pour 19 acides aminés protéinogènes.

Par ailleurs, nous avons montré que le taux d'intercalation des acides aminés est strictement influencé par la nature de leur chaîne latérale (longueur, structure et propriétés physicochimiques). La présence d'un groupe chargé négativement ou d'un groupe aromatique favorise une intercalation totale, la présence d'un groupe polaire ou d'une longue chaîne carbonée favorise une intercalation avec un rendement élevé, tandis que la présence d'un groupement chargé positivement défavorise l'intercalation. La détermination de la charge des acides aminés intercalés totalement (Cys, Asp, Glu, Phe, Tyr) confirme l'intercalation des molécules sous leur forme totalement déprotonée, montrant une préférence de l'espace interfoliaire pour des espèces avec une densité de charge élevée, contrairement à ce qui a été observé précédemment[23].

En outre, l'intercalation d'oligopeptides (Gly_n avec n = 2, 3, 4, 5, Glu_2 et Phe_2) montre des rendements intéressants qui n'ont, à notre connaissance, jamais été obtenus avec une autre méthode.

Cela permet d'envisager cette méthode pour la synthèse d'hybrides pour des applications pharmaceutiques où un taux d'intercalation élevé et une haute pureté sont primordiaux.

L'orientation des molécules (aspartate et glutamate) dans le domaine interfoliaire est directement influencée par le ratio métallique Mg^{II}/Al^{III} (*i.e.* la charge du feuillet), le taux d'hydratation, la présence des groupements polaires et la densité de charge de l'anion.

La présence des fonctions polaires (NH_2) favorise les interactions anion-feuillet, et la réorientation des molécules nécessite une exposition à des humidités plus élevées par rapport aux dicarboxylates. Ainsi, elles limitent la quantité d'espaces libres pour acquérir des molécules d'eau, ceci étant vérifié par un nombre de molécules d'eau par anion beaucoup plus faible par rapport à leurs homologues dicarboxylates à humidité relative ambiante. L'interaction de la fonction amine avec le feuillet et la variation de l'orientation des molécules avec l'humidité est vérifiée également par calcul DFT périodique. Enfin, nous avons constaté un changement d'état de protonation de la fonction amine de l'aspartate en fonction de l'humidité au contraire du glutamate.

8. Références bibliographiques

[1] R. Langer, « New methods of drug delivery », *Science*, vol. 249, n° 4976, p. 1527‑1533, sept. 1990.

[2] X. Shuai, H. Ai, N. Nasongkla, S. Kim, et J. Gao, « Micellar carriers based on block copolymers of poly(ε-caprolactone) and poly(ethylene glycol) for doxorubicin delivery », *J. Controlled Release*, vol. 98, n° 3, p. 415‑426, août 2004.

[3] M. Manzano, V. Aina, C. O. Areán, F. Balas, V. Cauda, M. Colilla, M. R. Delgado, et M. Vallet-Regí, « Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization », *Chem. Eng. J.*, vol. 137, n° 1, p. 30‑37, mars 2008.

[4] P. Nalawade, B. Aware, V. J. Kadam, et R. S. Hirlekar, « Layered double hydroxides: A review », *ResearchGate*, vol. 68, n° 4, p. 267‑272, mai 2009.

[5] W. Shi, M. Wei, L. Jin, et C. Li, « Calcined layered double hydroxides as a "biomolecular vessel" for bromelain: Immobilization, storage and release », *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 47, n° 1–2, p. 58‑65, juin 2007.

[6] G. R. Williams et D. O'Hare, « Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry », *J. Mater. Chem.*, vol. 16, n° 30, p. 3065‑3074, juill. 2006.

[7] V. R. R. Cunha, R. B. de Souza, A. M. C. R. P. da Fonseca Martins, I. H. J. Koh, et V. R. L. Constantino, « Accessing the biocompatibility of layered double hydroxide by intramuscular implantation: histological and microcirculation evaluation », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 30547, août 2016.

[8] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, et J.-S. Park, « Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, n° 22, p. 4041‑4045, nov. 2000.

[9] V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, M. Nocchetti, et L. Perioli, « Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs », *J. Pharm. Sci.*, vol. 92, n° 7, p. 1407‑1418, juill. 2003.

[10] K. Xg, S. Sx, H. Jb, Z. Fj, W. M, et D. X, « Preparation of Glycy-L-Tyrosine intercalated layered double hydroxide film and its in vitro release behavior », *Chem. Eng. J.*, vol. 157, n° 2‑3, p. 598‑604, 2010.

[11] Y. Wang, P. Wu, Y. Hou, N. Zhu, et Z. Dang, « Intercalation of l-Alanyl-Glutamine Dipeptide into Layered Double Hydroxides: Configuration Stabilization in Confined Interlayer Region », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 34, p. 11128‑11136, août 2012.

[12] Y. Wang, P. Wu, Y. Hou, N. Zhu, et Z. Dang, « Intercalation of l-Alanyl-Glutamine Dipeptide into Layered Double Hydroxides: Configuration Stabilization in Confined Interlayer Region », 17-août-2012. [En ligne]. Disponible sur: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie300406b. [Consulté le: 21-août-2016].

[13] M. Wei, Q. Yuan, D. G. Evans, Z. Wang, et X. Duan, « Layered solids as a "molecular container" for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 11, p. 1197‑1203, mars 2005.

[14] D. Liu, Y. Li, et X. Yang, « Detection of Biocompatibility between Nano-Layered Double Hydroxides and Hela Cells », présenté à 2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2009, p. 1‑3.

[15] F. Duda, M. Kieke, F. Waltz, M. E. Schweinefuß, M. Badar, P. P. Müller, K.-H. Esser, T. Lenarz, P. Behrens, et N. K. Prenzler, « Highly biocompatible behaviour and slow degradation of a LDH (layered double hydroxide)-coating on implants in the middle ear of rabbits », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 26, n° 1, p. 5334, janv. 2015.

[16] R. Wiebe et V. L. Gaddy, « The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena* », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, n° 4, p. 815‑817, avr. 1940.

[17] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

[18] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, et E. Narita, « Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al-layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 11, p. 3987‑3994, 2004.

[19] A. V. Radha, C. Shivakumara, et P. V. Kamath, « DIFFaX SIMULATIONS OF STACKING FAULTS IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHs) », *Clays Clay Miner.*, vol. 53, n° 5, p. 520‑527, oct. 2005.

[20] R. Shivaramaiah et A. Navrotsky, « Energetics of Order–Disorder in Layered Magnesium Aluminum Double Hydroxides with Interlayer Carbonate », *Inorg. Chem.*, vol. 54, n° 7, p. 3253‑3259, avr. 2015.

[21] S. P. Newman, T. Di Cristina, P. V. Coveney, et W. Jones, « Molecular Dynamics Simulation of Cationic and Anionic Clays Containing Amino Acids », *Langmuir*, vol. 18, n° 7, p. 2933‑2939, avr. 2002.

[22] H. Nakayama, N. Wada, et M. Tsuhako, « Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method », *Int. J. Pharm.*, vol. 269, n° 2, p. 469‑478, janv. 2004.

[23] M. X. Reinholdt, P. K. Babu, et R. J. Kirkpatrick, « Preferential Adsorption of Lower-Charge Glutamate Ions on Layered Double Hydroxides: An NMR Investigation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 9, p. 3378‑3381, mars 2009.

[24] M. X. Reinholdt et R. J. Kirkpatrick, « Experimental Investigations of Amino Acid-Layered Double Hydroxide Complexes: Glutamate−Hydrotalcite », *Chem. Mater.*, vol. 18, n° 10, p. 2567‑2576, mai 2006.

[25] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, et E. Narita, « Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation », *J. Solid State Chem.*, vol. 162, n° 1, p. 52‑62, nov. 2001.

[26] S. Aisawa, S. Sasaki, S. Takahashi, H. Hirahara, H. Nakayama, et E. Narita, « Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn–Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, n° 5–6, p. 920‑925, mai 2006.

[27] N. T. Whilton, P. J. Vickers, et S. Mann, « Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- andpolyamino acid intercalated layered double hydroxides », *J. Mater. Chem.*, vol. 7, n° 8, p. 1623‑1629, janv. 1997.

[28] M. Wei, Z. Shi, D. G. Evans, et X. Duan, « Study on the intercalation and interlayer oxidation transformation of L-cysteine in a confined region of layered double hydroxides », *J. Mater. Chem.*, vol. 16, n° 21, p. 2102‑2109, mai 2006.

[29] B. Hernández, F. Pflüger, A. Adenier, S. G. Kruglik, et M. Ghomi, « Vibrational Analysis of Amino Acids and Short Peptides in Hydrated Media. VIII. Amino Acids with Aromatic Side Chains: l-Phenylalanine, l-Tyrosine, and l-Tryptophan », *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n° 46, p. 15319‑15330, nov. 2010.

[30] Y. Chen, S. Zhou, F. Li, J. Wei, Y. Dai, et Y. Chen, « Fluorescence of Mg-Al-Eu Ternary Layered Double Hydroxide Sensitivity to Phenylalanine », *J. Fluoresc.*, vol. 21, n° 4, p. 1677‑1682, juill. 2011.

Chapitre IV : Réactivité des hybrides organo-minéraux

Sommaire

1. Introduction 171

2. Matériel et méthode 172

2.1. Conditions expérimentales 172

3. Décomposition thermique des AA@HDL 174

3.1. Stabilité thermique des hybrides 174
3.2. Effet de la température 175
3.3. Produit de décomposition thermique 178
3.4. Effet du milieu réactionnel 183
3.5. Effet de confinement 184
3.6. Effet de déshydratation 185
3.7. Effet du ratio 187
3.8. Analyse thermique (DSC) 188

4. Adsorption de CO_2 189

4.1. Isothermes de sorption 189
4.2. Carbonatation des matériaux 191

5. Conclusion 193

6. Référence bibliographiques 194

1. Introduction

L'intercalation des molécules organiques au sein des HDLs est gouvernée par l'interaction électrostatique entre le feuillet chargé positivement et les anions intercalés. Ces interactions jouent un rôle sur les propriétés physicochimiques des nouveaux hybrides[1], [2]. De plus, l'intercalation des biomolécules dans l'espace interfoliaire permet de concentrer la molécule active dans un volume restreint. Ainsi, la concentration de l'aspartate, par exemple, atteint 4 $mol.L^{-1}$ dans l'espace interfoliaire. Cette concentration élevée, associée aux contraintes géométriques liées au confinement au sein du domaine interfoliaire, conditionne la réactivité de la molécule intercalée.

La stabilité thermique des acides aminés est un centre d'intérêt important dans les domaines biologique et pharmaceutique surtout pour des applications utilisant les HDLs comme réservoirs de biomolécules. Wei *et al*. ont étudié la stabilité thermique de la L-Tyrosine intercalée dans différentes matrices d'HDL. Ils ont constaté que la stabilité thermique de l'anion dépend de la composition du feuillet de l'HDL. Un ordre de stabilité a été établi en fonction de la composition du feuillet : L-Tyr@MgAl > L-Tyr@NiAl > L-Tyr@ZnAl[3]. Lors de la décomposition thermique des hybrides, AA@HDL, deux pertes endothermiques majeures ont été identifiées : la première est liée à la déshydratation du matériau (départ de l'eau interfoliaire) la seconde correspond à la dégradation de l'anion interfoliaire et la déshydroxylation du feuillet[4]–[6]. Toutefois, un nombre limité d'étude s'est intéressé à la nature des produits de décomposition, ainsi qu'aux facteurs affectant la décomposition thermique, tels que la nature du couple métallique, la densité de charge du feuillet, ou encore l'état d'hydratation du matériau. On peut voir, par exemple, que la décomposition thermique de l'aspartate intercalé dans un HDL a été controversée : Yuan *et al*. ont reporté que le traitement thermique de ces phases conduisait à la polymérisation et la déamination de l'aspartate intercalé (formation de fumarate)[7], alors que Wilton *et al*. ont reporté seulement la polymérisation de l'aspartate intercalé[8].

Des travaux récents ont montré, pour l'hydrotalcite, le phénomène de « respiration » du CO_2 de l'air, c'est à dire un échange entre le carbonate interfoliaire et le CO_2 atmosphérique. L'influence du ratio métallique du feuillet (M^{II}/M^{III}) et de l'hydratation sur la dynamique d'échange a également été étudiée. La diminution de la densité de charge du feuillet a une influence positive sur la dynamique d'échange, ainsi les phases HDLs riches en magnésium (R = 4) subissent un échange extrêmement rapide en 30 min[9]. De même, le taux d'échange est favorisé à faible humidité, ce qui est dû à la formation de sites vacants interlamellaires qui agissent comme sites initiaux pour

l'adsorption du CO_2[10]. L'interaction entre l'HDL et le CO_2 peut être optimisée simplement, en modulant la composition chimique de l'hôte ainsi que les conditions d'adsorption, dans le but d'en faire un matériau pour le stockage et/ou la séparation du CO_2. Plusieurs études s'inscrivent dans ce cadre et étudient l'effet des conditions de synthèse, de la température, de la pression, et de l'hydratation, ou encore de la calcination préalable des phases HDLs, sur l'efficacité d'adsorption[11]–[13].

Ce chapitre est une ouverture vers la réactivité des hybrides étudiés dans les chapitres précédents au travers de deux exemples différents. Ainsi, la première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du produit de décomposition majoritaire du glutamate intercalé dans un HDL. Nous explorerons l'effet du ratio et de l'hydratation de l'espace interfoliaire, ainsi que celui de la nature (oxydante ou réductrice) du milieu réactionnel, sur la nature du produit final. La seconde partie concerne l'adsorption du CO_2 par des phases HDL hybrides intercalées par l'aspartate, le glutamate, le succinate et le glutarate. Cela permettra d'avoir une vision sur la capacité d'adsorption du CO_2 de ces hybrides et d'évaluer l'effet de la taille de la molécule et de la présence d'une fonction amine sur cette capacité. Enfin, l'effet de l'hydratation sur la capacité d'adsorption sera également étudié.

2. Matériel et méthode

2.1. Conditions expérimentales

Les analyses en température en infrarouge (réflexion diffuse, RD) et calorimétrie différentielle à balayage DSC sont effectuées *in situ* avec une vitesse de montée de 10 °C/min sous flux d'azote. Pour les analyses infrarouges deux types de mesures sont effectués : (1) une rampe de température avec palier de 10 min, (2) un plateau de 24 h à la température désirée sous flux d'azote.

L'analyse d'adsorption du CO_2 par les hybrides en conditions atmosphériques (~500ppm de CO_2 et HR = ~30%) est suivie par spectroscopie Raman avec des paliers de 30 min le premier jour, puis chaque jour pendant une semaine. Les isothermes d'adsorption de CO_2 et de N_2 sont enregistrées après avoir placé les échantillons sous vide pendant une nuit à 50 ºC.

Les analyses MIR-ATR liquide sont effectuées avec des solutions concentrées à 0,03M. En faisant varier le pH par micro ajouts d'une solution basique (NaOH, 1M) permettant de négliger la variation de la concentration initiale de l'espèce étudiée. Les extractions du produit de décomposition sont effectuées par échange anionique avec un excès de deux fois du carbonate par

rapport au nombre de mole d'anions dans le domaine interfoliaire. La durée de la procédure d'échange est fixée à 2h et réalisée à température ambiante.

3. Décomposition thermique des AA@HDL

3.1. Stabilité thermique des hybrides

Dans un premier temps, la décomposition thermique des anions confinés est effectuée par une rampe de température (10°C/min) entre 25 et 250 °C, pour sonder la température à partir de laquelle la décomposition thermique commence. 250 °C est choisi comme température maximale, parce qu'au-delà de cette température la décomposition de la structure d'HDL nous empêche d'étudier le produit de décomposition de l'anion et l'effet de confinement. Les acides aminés sont caractérisés par deux bandes qui correspondent aux deux modes d'élongations symétriques et antisymétriques du groupement carboxylate vers 1400 et 1555 cm^{-1}. En suivant les modifications de ces deux bandes, la décomposition de l'acide aminé est sondée.

La polymérisation (formation de liaisons peptidiques) de l'aspartate dans un milieu confiné par traitement thermique a été proposée par Whilton *et al*. Alors que Duan *et al*. ont observé la formation du fumarate (butanedioate) et de peptides. En partant de cette polémique, la décomposition thermique est étudiée pour deux acides aminés : l'aspartate et l'autre acide aminé de son groupe, le glutamate (**Annexe III**). Ainsi, ces deux acides aminés sont caractérisés par une intercalation totale. Les spectres MIR de l'Asp@Mg_2Al montrent peu de modification jusqu'à 200 °C. Les bandes d'absorption correspondant aux modes d'élongation antisymétrique (~1570 cm^{-1}) et symétrique (~1396 cm^{-1}) des fonctions carboxylates se déplacent vers les hautes et les basses fréquences respectivement, dû au changement d'orientation (***cf.* chapitre III**) de l'acide aminé induit par le départ de l'eau interfoliaire. A partir de 200 °C, une bande vers 1650 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation de la fonction carbonyle est observée comme épaulement de la bande du mode d'élongation antisymétrique, montrant le début de la décomposition de l'aspartate. L'intensité de cette dernière augmente avec la température montrant une décomposition avancée de l'aspartate.

La décomposition du Glu@Mg_2Al montre un comportement similaire à celui de l'aspartate. La bande correspondant à l'élongation de la fonction carbonyle apparaît vers 200 °C indiquant le début de la décomposition du glutamate, et se présente comme un épaulement vers 1650 cm^{-1}. Les spectres MIR sont représentés dans la **figure IV-2**.

Ainsi, il apparaît que la décomposition thermique des deux acides aminés commence vers 200 °C. Afin d'étudier l'effet de la température sur la totalité de la décomposition, pour étudier par la suite les produits de décomposition, trois températures ont été sélectionnées 200, 225 et 250 °C. La

décomposition est suivie pendant 24 h de manière à s'assurer que l'équilibre est atteint pour toutes les températures.

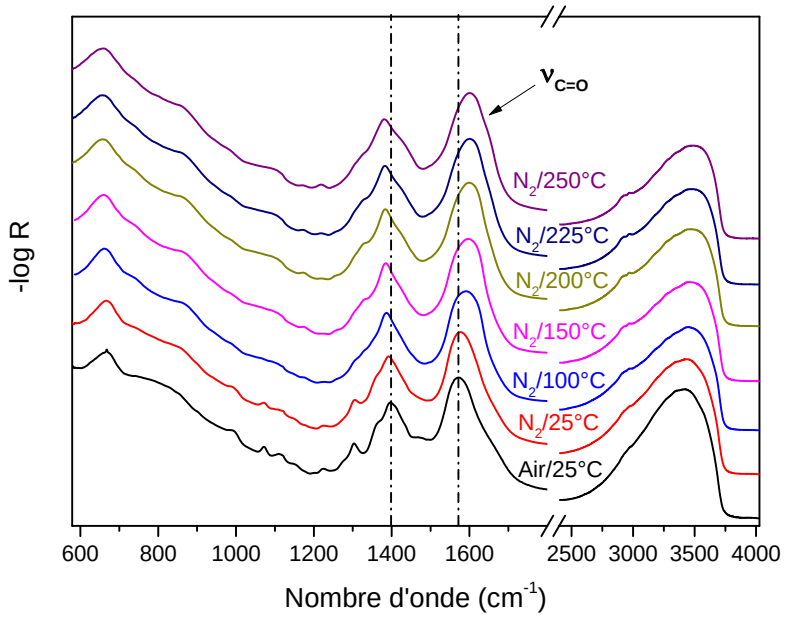


Figure IV-1 : Spectres MIR d'Asp@Mg_2Al en fonction de la température.

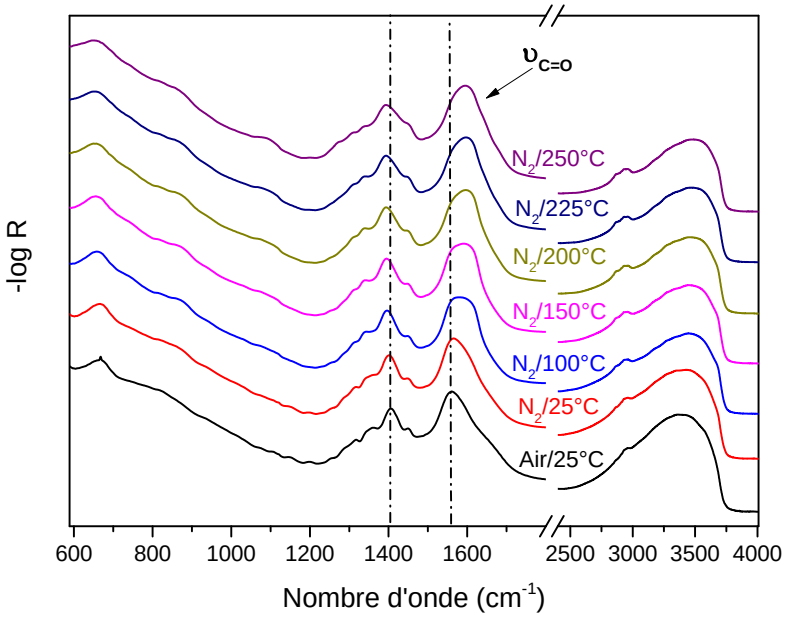


Figure IV-2 : Spectres MIR du Glu@Mg_2Al en fonction de la température.

3.2. Effet de la température

La décomposition thermique du glu@Mg_2Al pour les trois températures (200, 225 et 250 °C) est suivie par spectroscopie proche infrarouge (NIR) pendant 24 h, en se focalisant sur la mode de

combinaison (ν_s + δ) de la fonction amine vers 4900 cm^{-1}. Les spectres NIR (t = 24 h) sont représentés dans la **figure IV-3**. Les modes de combinaison (ν + δ) et harmoniques (2ν) des hydroxydes du feuillet sont observés vers 4242-4392 et 7186 cm^{-1}, le mode de combinaison (2ν) des groupements $–CH_2$ vers 5735-5873 cm^{-1} et les modes de combinaisons (ν_s + δ) et (2ν) du groupement $–NH_2$ sont observés vers 4900 et 6431 cm^{-1} [14]–[16]. La perte du groupement $–NH_2$ est observée à 200 ºC et elle augmente avec la température. Après chauffage à 250 ºC, la décomposition est proche de 80%, en comparant les aires des bandes qui correspond à la mode de combinaison (ν_s + δ) de la fonction amine.

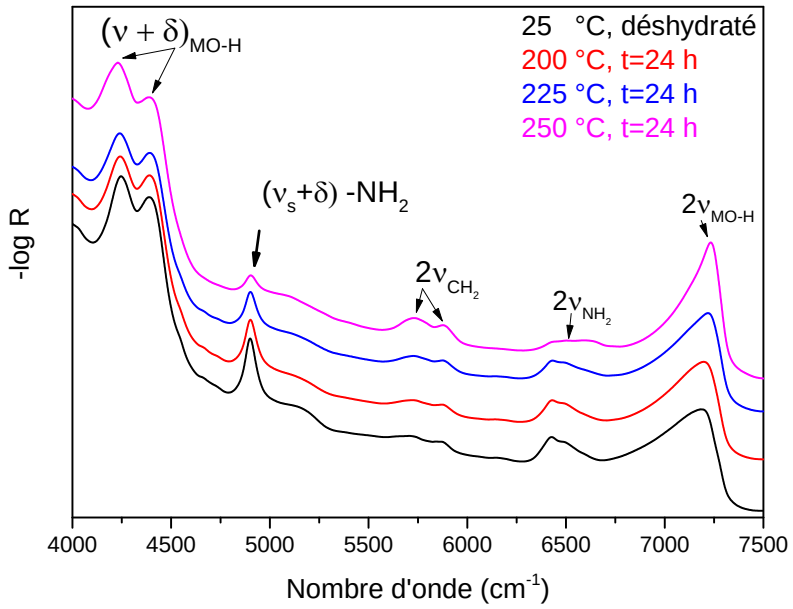


Figure IV-3 : Spectre NIR illustrant la décomposition thermique du Glu@Mg_2Al en fonction de la température.

L'effet synergique de la température et du temps a été également suivie par spectroscopie moyen infrarouge. La **figure IV-4** représente les spectres MIR pour 200 et 250 °C (les deux extrêmes) à la fin du traitement thermique (t = 24 h) et après remise à l'air pendant une nuit pour que le matériau se réhydrate. Nous constatons une différence entre les spectres en sortie de la décomposition et ceux après réhydratation pendant une nuit, surtout vers 1650 cm^{-1} où la bande d'élongation de la fonction carbonyle et celle de déformation de l'eau deviennent mieux définies et plus intenses après hydratation. Ceci peut être expliqué par le réarrangement du produit de décomposition dû à l'hydratation du domaine interfoliaire. Afin de vérifier cette explication, le matériau traité à 200 °C et hydraté est remis sous vide à 50 °C pendant une nuit. Nous constatons que le spectre MIR se déplace pour retrouver la même allure de ce qui a été obtenu à la sortie du traitement (**Figure IV-5**).

L'effet de l'hydratation sur la décomposition thermique sera discuté dans la **section 3.6**. Enfin, la bande d'élongation C=O est beaucoup plus intense à 250 °C qu'à 200°C, tandis que la bande d'élongation antisymétrique du glutamate à 200 ºC est beaucoup plus intense que celle à 250 ºC, ce qui confirme les résultats NIR sur l'effet de la température sur le rendement de décomposition.

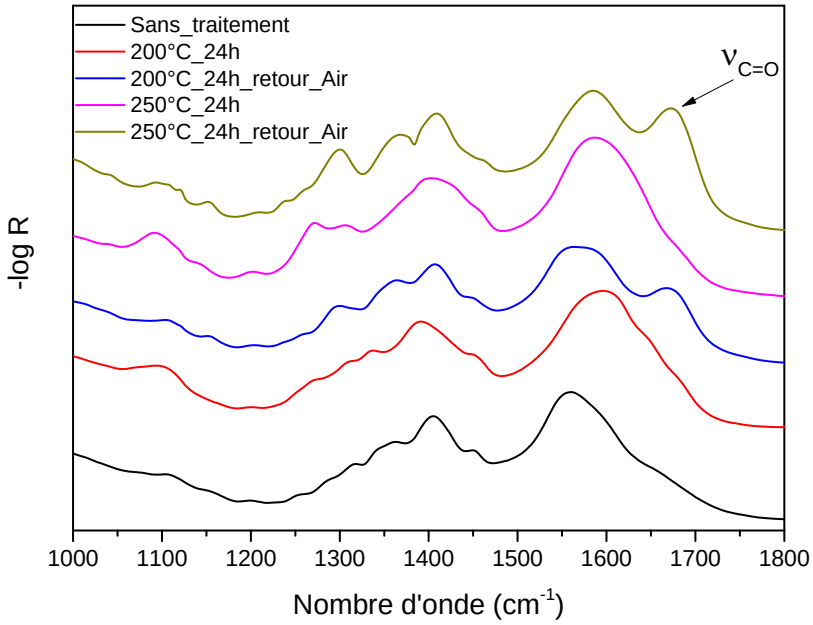


Figure IV-4 : Spectre MIR de Glu@Mg_2Al avant et après décomposition.

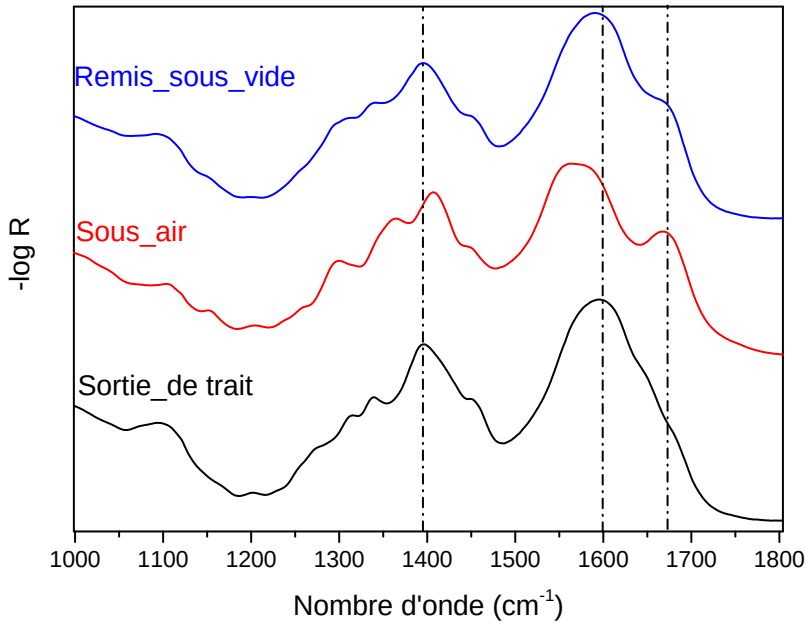


Figure IV-5 : Effet de l'hydratation sur l'évolution du spectre MIR de Glu@Mg_2Al traité à 200 °C.

3.3. Produit de décomposition thermique

Afin de déterminer la nature du produit de décomposition du glutamate confiné, une extraction du produit de décomposition de l'espace interfoliaire est effectuée en plaçant l'HDL en suspension dans une solution aqueuse en présence d'un excès de carbonate. L'extraction totale est confirmée par spectroscopie moyen infrarouge (**Figure IV-6**). Les bandes de vibration caractéristiques du glutamate et du produit de décomposition disparaissent après échange et on retrouve seulement la bande de vibration d'élongation du carbonate vers 1355 cm^{-1}, ce qui confirme le caractère total de l'échange.

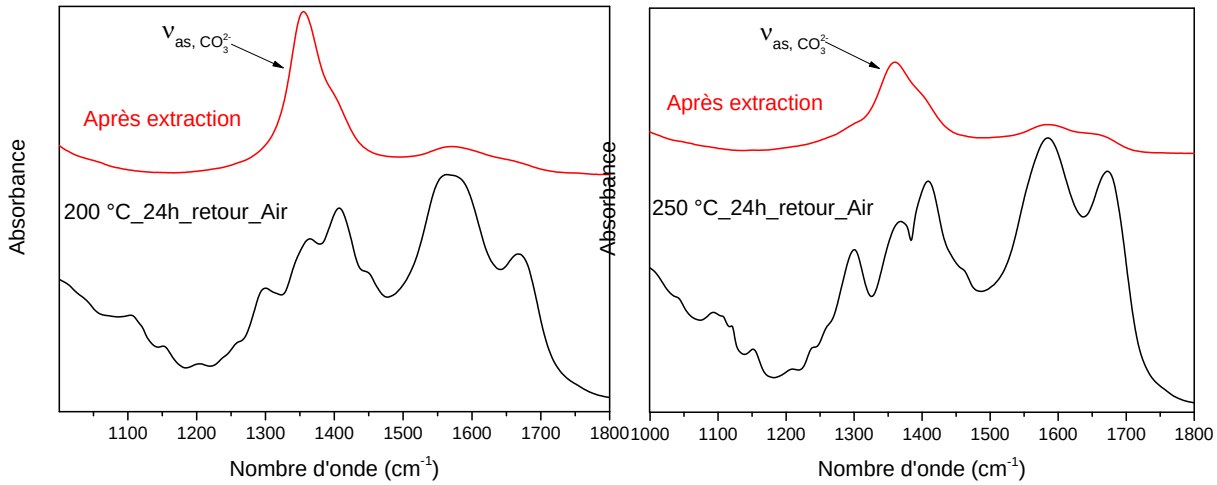


Figure IV-6 : Comparaison des spectres MIR (ATR) des phases HDLs avant et après extraction.

En se référant à la région < 1000 cm^{-1}, caractéristique du feuillet (**Figure IV-7**), nous constatons qu'à 200 °C les bandes des modes de vibration du feuillet sont bien définies (résolues) et ne montrent pas de déplacement de fréquence par rapport à un spectre de référence d'une phase HDL carbonatée. Par contre, à 250 °C, nous remarquons un déplacement des bandes du feuillet vers les basses fréquences, conséquence d'une reconstruction non totale du matériau. Le produit extrait est analysé par MIR-ATR à différents pH (**Annexe VI**). Les spectres des produits d'extraction pour les matériaux chauffés aux différentes températures sont représentés dans la **figure IV-8** pour un pH imposé de 12 (déprotonation totale) et comparés au spectre du glutamate. A 200 °C, le spectre MIR montre trois nouvelles bandes, qui apparaissent vers 1301, 1580 et 1670 cm^{-1} par rapport au spectre du glutamate. En augmentant la température les trois nouvelles bandes augmentent en intensité et la bande vers 1555 cm^{-1}, caractéristique de la vibration antisymétrique de la fonction carboxylate du glutamate, diminue en intensité ; la bande d'élongation symétrique (1405 cm^{-1}) de ce dernier se

déplace vers les hautes fréquences. Nous constatons que le taux de décomposition du glutamate augmente avec la température, ce qui est en accord avec le résultat NIR.

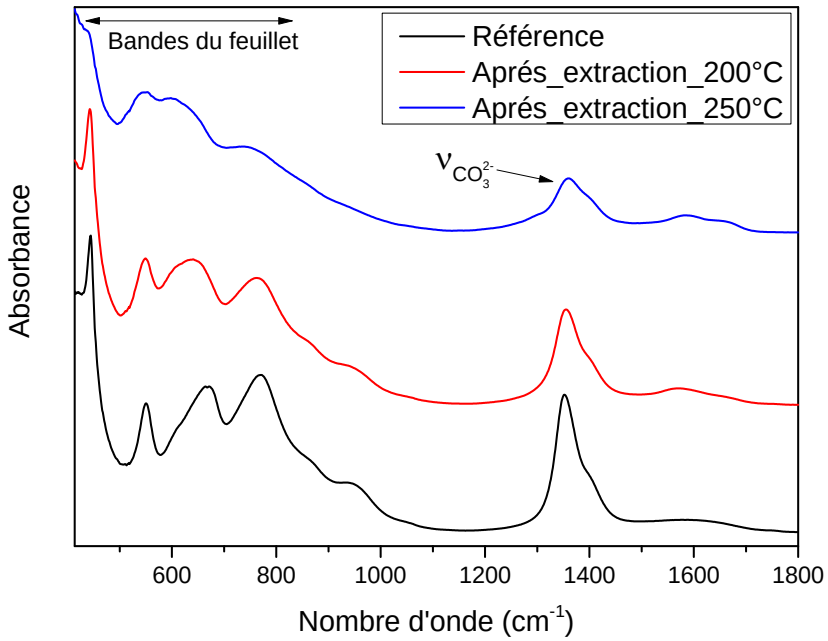


Figure IV-7 : Comparaison des spectres MIR-ATR des phases HDLs après extraction au spectre de référence.

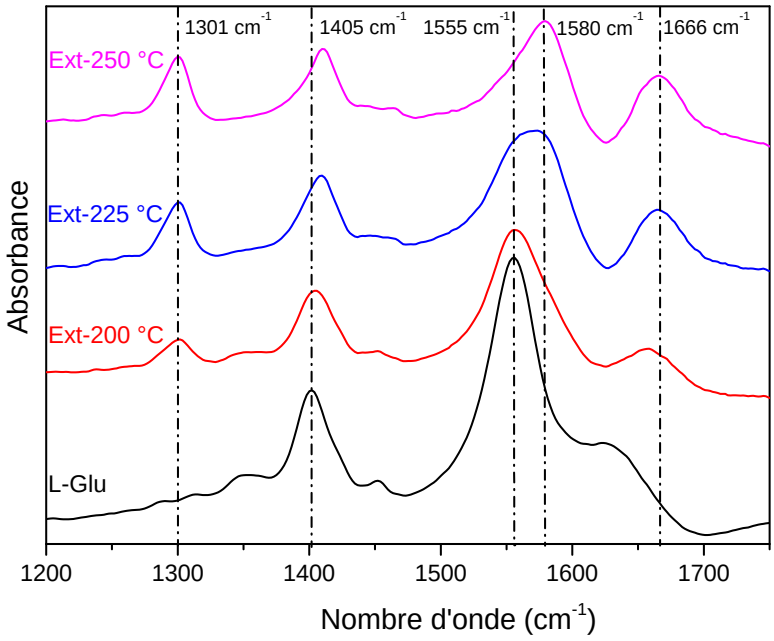


Figure IV-8 : Comparaison des spectres des produits de décomposition au spectre du glutamate.

La décomposition de l'acide glutamique peut aboutir aux trois produits suivants : (a) diketopiperazine, (b) pyroglutamate, (c) diglutamate ou polyglutamate (**Figure IV-9**)[17]. L'acide

pyroglutamique est formé par cyclisation, l'acide polyglutamique par polymérisation et la diketopiperazine par dimérisation. Le spectre de la décomposition est comparé aux spectres de l'acide glutamique, l'acide pyroglutamique et au dipeptide Glu-Glu à différents pH (**Annexe VI**). Seuls les spectres à pH = 12 sont présentés en **figure IV-10.** La diketopiperazine est caractérisée par un spectre d'absorption proche de celui de la glycine anhydride (**Annexe VI**), ce dernier est caractérisé par deux bandes très intenses vers ~1667 cm^{-1} et 1331 cm^{-1} attribuées aux élongations antisymétriques des deux fonctions carbonyles et aux déformations des groupements $–CH_2$ et $–CH_3$ respectivement. L'absence de ces deux bandes dans notre composé, nous a permis de conclure que le produit n'est pas la diketopiperazine.

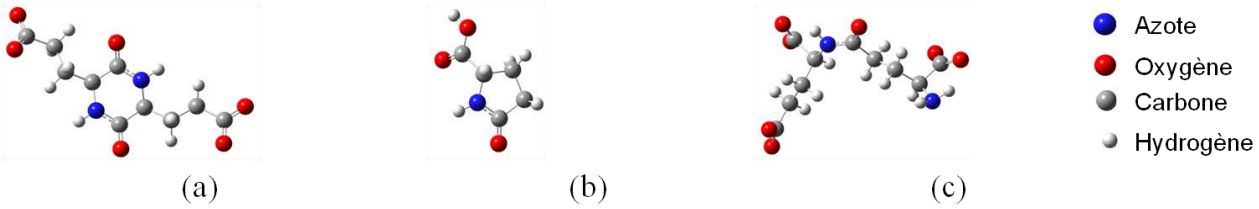


Figure IV-9 : Produits possibles de la décomposition du glutamate. (a) Diketopiperazine, (b) Pyroglutamate et (c) Diglutamate.

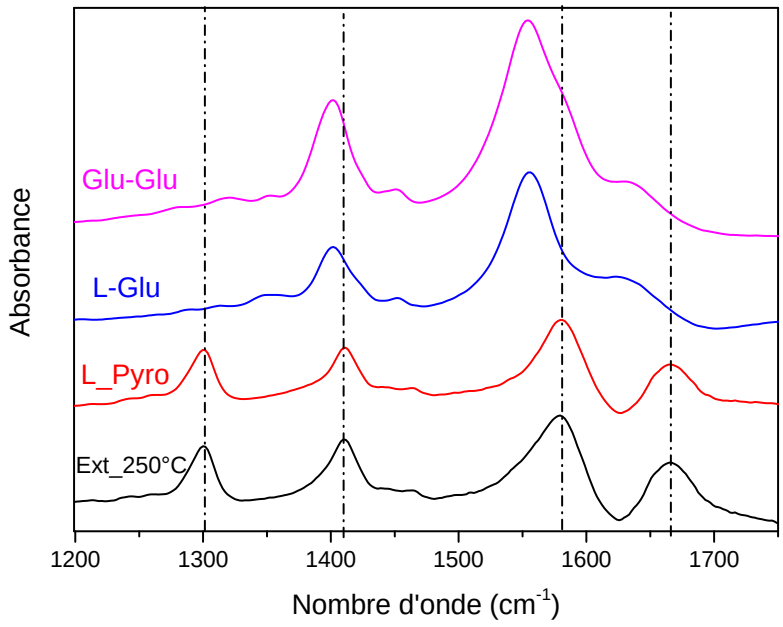


Figure IV-10 : Spectre d'absorption des produits de références et du produit d'extraction (pH = 12).

Nous constatons que le spectre d'extraction s'ajuste bien avec le spectre du pyroglutamate caractérisé par sa bande correspondant à l'élongation de la fonction carbonyle et à la déformation -NH vers 1664 cm^{-1}, ainsi qu'à la bande correspondant aux déformations des groupes $–CH_2$ et –CH vers 1300 cm^{-1}. Le calcul DFT moléculaire du pyroglutamate et ses bandes de vibrations sont

détaillés dans **l'annexe IV**. Par ailleurs, l'étude du spectre FT-Raman de l'hybride traité (**Figure IV-11**) permet de confirmer les résultats obtenus en infrarouge. La bande de vibration du feuillet vers 551 cm^{-1} confirme la conservation de la structure HDL et la bande de vibration vers 885 cm^{-1}, caractéristique de la vibration du cycle du pyroglutamate ($\nu_{C-C} + \rho_{CH2} + \delta_{CH}$), confirme la formation du pyroglutamate.

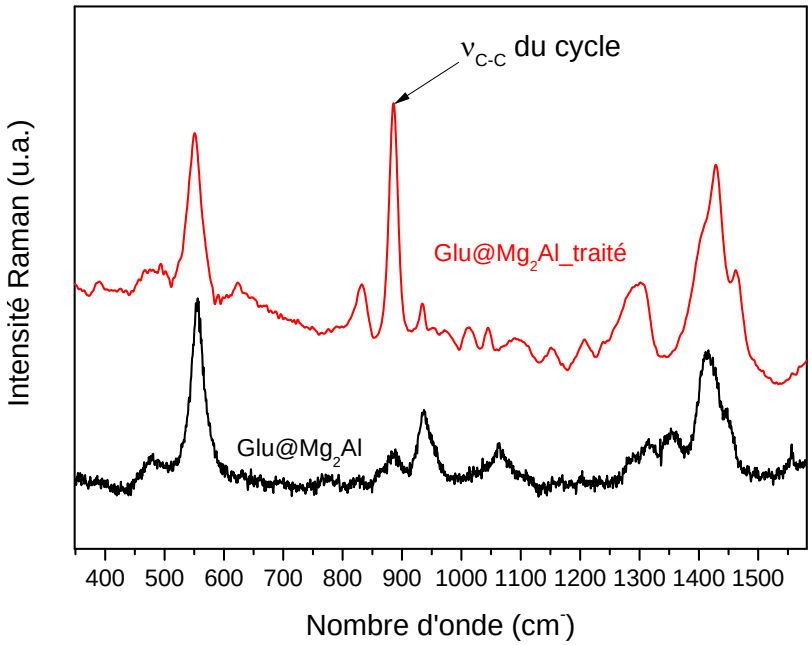


Figure IV-11 : Spectre FT-Raman du glu@Mg_2Al et FT-Raman du Glu@Mg_2Al traité thermiquement à 200 °C.

Les diffractogrammes des hybrides traités à 200 et 250 °C puis réhydratés à ~30% d'HR sont reportés dans les figures **IV-12 et IV-13**. La présence des réflexions basales ordonnées (00l) et la réflexion (110) après traitement thermique à 200 ºC pour les structures hydratées et déshydratées (**Figure IV-10**) confirme les résultats obtenus en infrarouge sur la conservation de la structure HDL. La réflexion (110) reste inchangée après traitement thermique ce qui montre que le ratio des cations trivalents sur divalents est identique avant et après traitement thermique. Les séries de réflexions basales pour la structure traitée se déplacent vers les hauts angles, montrant une contraction du domaine interfoliaire. Sous une humidité contrôlée de ~30%, la distance interfoliaire est identique au matériau à la sortie du chauffage, pas d'expansion du domaine interfoliaire, alors qu'une deuxième série de réflexion apparaît, (003) à 11,57° et (006) à 23,29°, attribuée à une phase carbonatée. Les pics de réflexions (0kl) entre 33° et 52° et les réflexions (110) et (113) vers 60,7° et 62° respectivement, montrent une meilleure résolution, due à la phase carbonatée. Les résultats

MIR montrent une décomposition incomplète du glutamate interfoliaire, si ces deux anions interfoliaires coexistent dans le domaine interfoliaire, deux séries de réflexions basales sont attendues. Or, une seule réflexion basale est observée sous humidité contrôlée, hors celle attribuée à la phase carbonatée, qui correspond à un espace interfoliaire libre de 0,426 nm. Ceci peut être expliqué par une orientation couchée pour le pyroglutamate et le glutamate, d'où l'observation d'une seule série de réflexion basale aux bas angles.

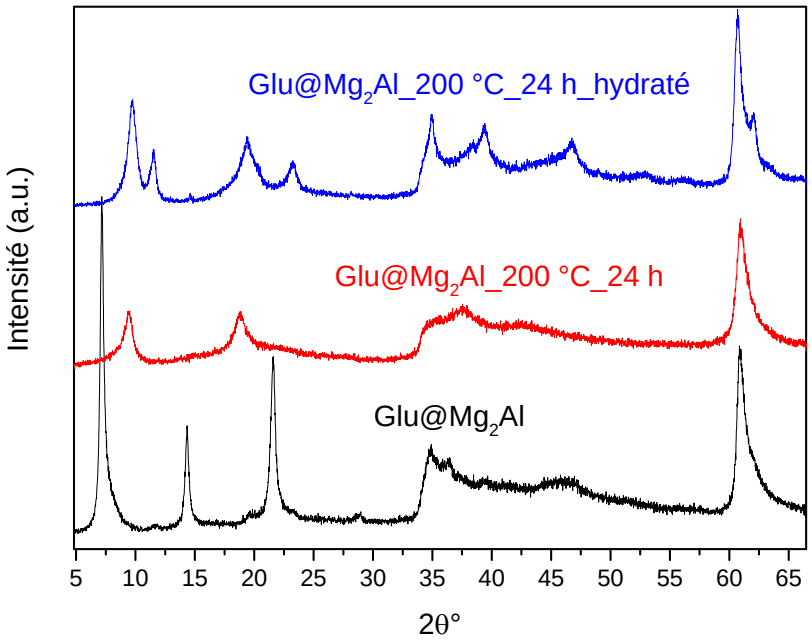


Figure IV-12 : Comparaison des diffractogrammes de l'hybride Glu@Mg_2Al avant et après chauffage à 200 °C.

Des informations similaires sont observées pour l'hybride traité à 250 °C (**Figure IV-13**) : la présence des réflexions basales (00l) et de la réflexion (110) après traitement, notamment sous une humidité contrôlée de ~30% confirment les résultats obtenus en infrarouge. L'invariance de la position de la réflexion (110) montre que le ratio du feuillet n'a pas changé après traitement. Les réflexions basales pour la structure déshydratée montrent une distance interfoliaire similaire à celle observée pour le diffractogramme de référence, alors que la structure hydratée montre une expansion du domaine interfoliaire. Les résultats infrarouge montrent une décomposition quasi-complète à 250 °C du glutamate interfoliaire en pyroglutamate ; l'expansion du domaine interfoliaire (espace libre de 0,955 nm) peut s'expliquer par un arrangement en bicouche du pyroglutamate de longueur de 0,698 nm. Cette expansion est observée aussi pour l'hybride pyro@Mg_2Al préparer par échange anionique, ce qui peut nous confirmer que cette expansion due à la présence de pyroglutamate en bicouche.

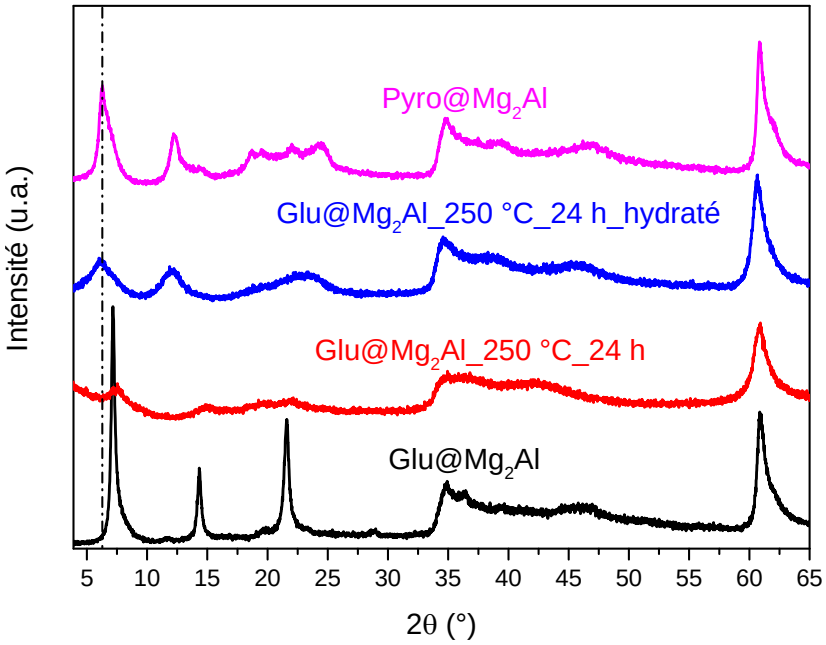


Figure IV-13 : Comparaison des diffractogrammes de l'hybride Glu@Mg_2Al avant et après chauffage à 250 °C.

3.4. Effet du milieu réactionnel

Afin d'évaluer l'effet du milieu réactionnel (oxydant, inerte et réducteur) sur la sélectivité de décomposition du glutamate confiné, le matériau a été traité sous trois conditions ; sous air, sous N_2 et sous H_2. Pour de raison de sécurité, explosivité de l'hydrogène, nous nous sommes limités à 200°C pendant 8 h. Les spectres d'absorption liquide des produits d'extraction sont représentés dans la **Figure IV-14**. Dans les trois milieux de décomposition, le pyroglutamate est le produit de décomposition majoritaire ; les bandes d'absorption caractéristiques du pyroglutamate sont systématiquement observées. La nature du milieu n'a pas d'effet sur la nature du produit de décomposition.

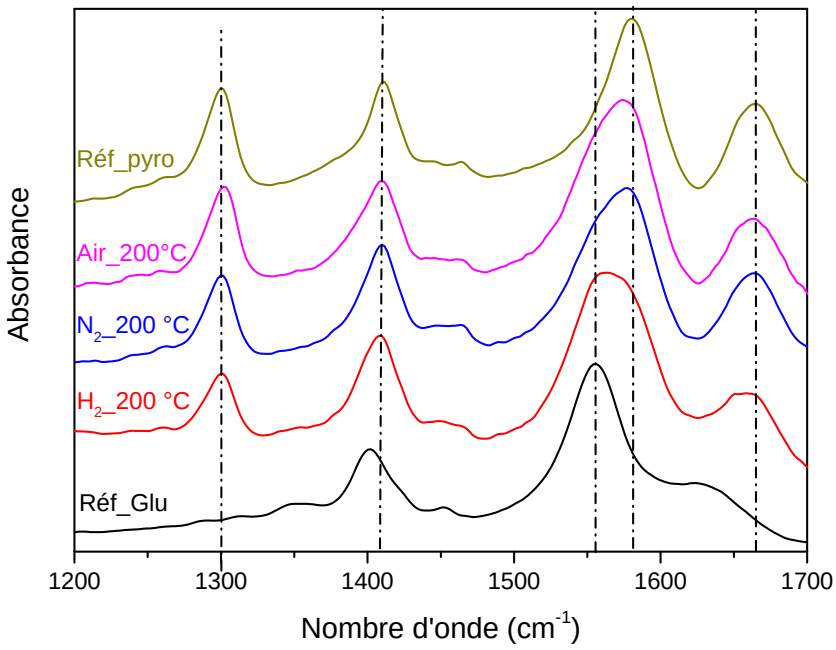


Figure IV-14 : Spectre d'absorption du produit de décomposition du glutamate confiné sous différents milieu atmosphérique (200 °C, 8h).

3.5. Effet de confinement

Nous avons sondé l'effet du confinement du glutamate sur la dégradation thermique. La décomposition thermique du glutamate de sodium est effectuée à 200 °C pendant 24 h sous air. La **figure IV-15** représente le glutamate de sodium et l'hybride Glu@Mg_2Al à la sortie du traitement.

Figure IV-15 : Produits de décomposition du glutamate de sodium à gauche et l'hybride Glu@Mg_2Al à droite.

Les spectres d'absorption MIR-ATR (**Figure IV-16**) de la décomposition du glutamate confiné et du glutamate de sodium montrent, dans les deux cas, la formation du pyroglutamate, mis en évidence par les bandes d'absorptions caractéristiques du pyroglutamate vers 1300, 1411, 1579 et 1665 cm^{-1}. Toutefois, le spectre d'absorption du produit de décomposition du glutamate confiné, montre la formation du pyroglutamate avec un pourcentage plus élevé, comme le montre la bande

intense vers 1300 cm^{-1}. Nous constatons ainsi que le milieu confiné a facilité la décomposition du glutamate vers le pyroglutamate. Par contre, le glutamate de sodium montre un mélange de pyroglutamate et du glutamate résiduel.

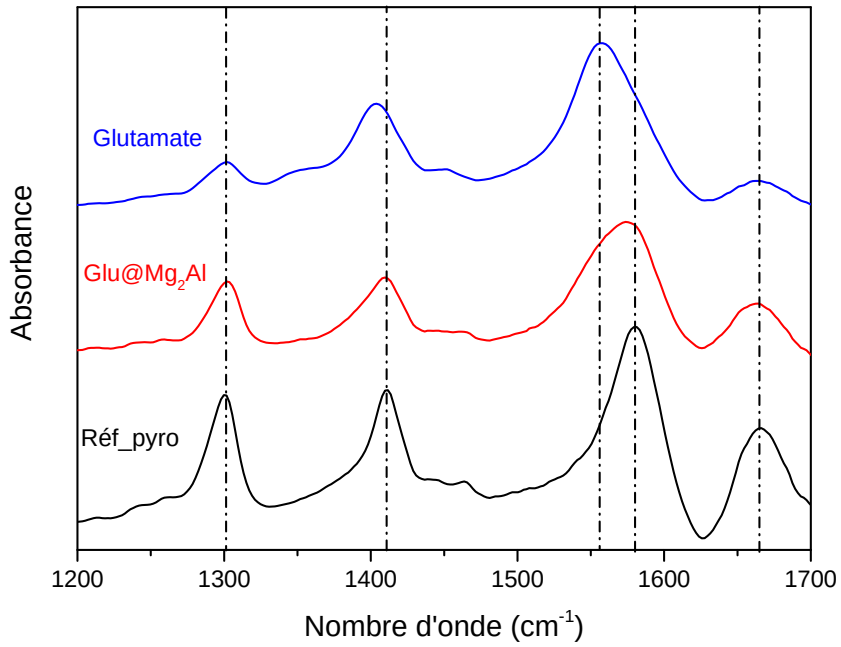


Figure IV-16 : Spectre d'absorption des produits de décomposition du glutamate, de l'acide glutamique et du glutamate confiné à 200 ºC pendant 24 h sous air.

3.6. Effet de déshydratation

L'effet de l'hydratation sur la décomposition du glutamate confiné a été étudié. L'hybride est placé sous vide. La déshydratation du matériau est suivie par proche infrarouge pour s'assurer de la déshydratation du matériau avant de lancer la décomposition thermique. L'évacuation de la quasi-totalité de l'eau interfoliaire est obtenue pour un traitement de 50 °C pendant 17 h sous vide (**Figure IV-17**). Une fois la déshydratation obtenue, le matériau est remis sous azote puis chauffé à 200 °C (**Figure IV-18**).

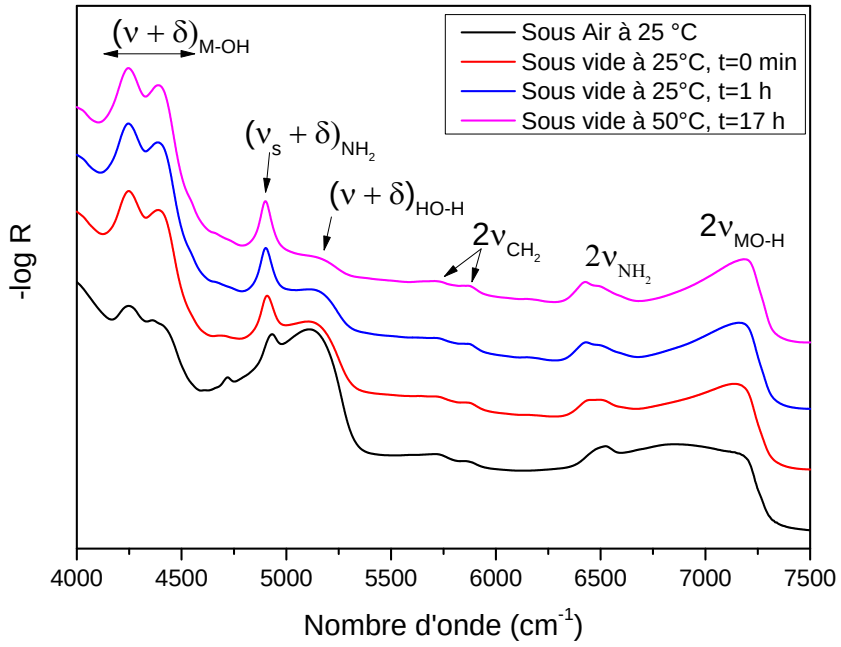


Figure IV-17 : Suivi de la déshydratation de l'hybride Glu@HDL par spectroscopie NIR.

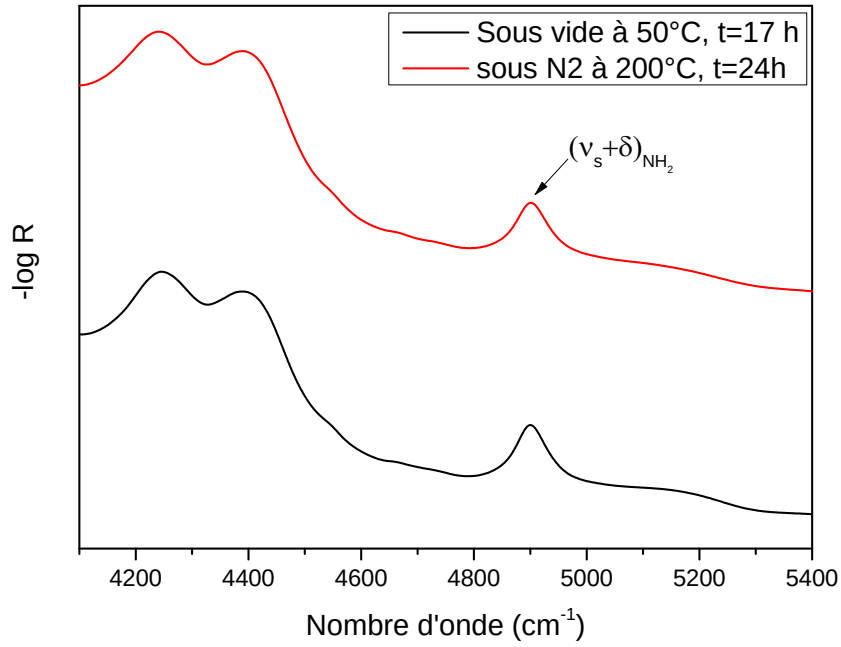


Figure IV-18 : Comparaison spectres NIR avant et après décomposition de la phase Glu@Mg_2Al déshydratée.

La bande de vibration du groupe $–NH_2$ lors du chauffage de la phase déshydratée reste quasi-invariante après traitement thermique à 200 °C pendant 24 h, alors que nous avons observé une réduction d'intensité d'un quart pour la phase hydratée. Ceci met en évidence l'effet de l'hydratation sur la décomposition du glutamate. L'eau ne participe pas au mécanisme de

décomposition de l'acide glutamique, vu que la réaction de décomposition est une réaction de cyclisation, accompagné du départ d'une molécule d'eau. Toutefois, la déshydratation conduit à une contraction du domaine interfoliaire. En conséquence, le glutamate se retrouve dans une géométrie couchée qui favorise les interactions de Van der Waals entre les feuillets adjacents et les interactions électrostatiques entre le feuillet et l'anion, ce qui augmente sa stabilité dans le domaine interfoliaire et ralenti la réaction de décomposition. Tandis que, en montant directement la température, la réaction de décomposition commence avant la réorientation du glutamate

3.7. Effet du ratio

L'orientation des espèces dans le domaine interfoliaire et la capacité d'échange anionique dépendent du ratio du feuillet. Un ratio élevé assure une orientation plutôt couchée pour les molécules et une capacité d'échange plus faible (**Chapitre III**). Afin de tester l'effet du ratio sur la sélectivité de décomposition, un test de décomposition du glutamate confiné dans une phase HDL de ratio 4 est effectué à 250 °C pendant 24 h sous N_2. Le spectre d'absorption du produit d'extraction à pH basique est représenté dans la **figure IV-19** et comparé au ratio 2. Comme pour le ratio 2, le produit de décomposition majoritaire est le pyroglutamate. Nous constatons que le ratio n'a aucun effet sur la sélectivité de décomposition du glutamate.

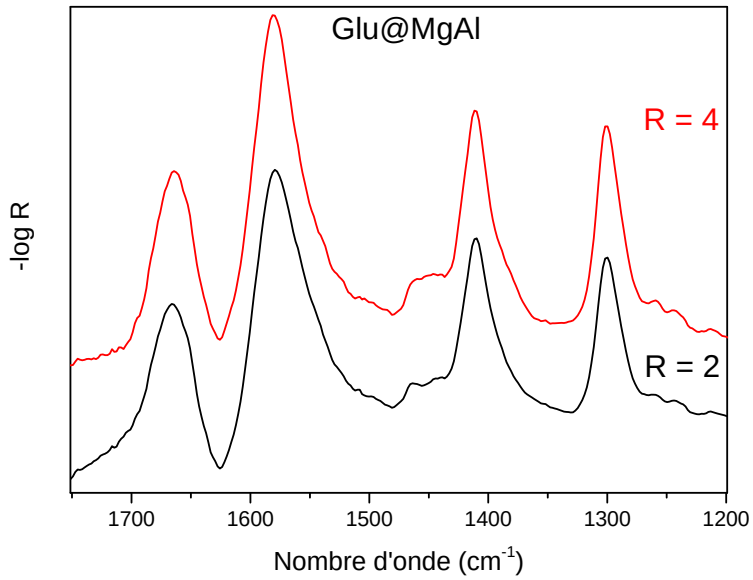


Figure IV-19 : Spectres d'absorption des produits de décomposition pour différents ratio de phase HDL.

3.8. Analyse thermique (DSC)

Les analyses thermiques du précurseur (ClO_4@Mg_2Al), et des hybrides (Glu@Mg_2Al sans traitement, Glu@Mg_2Al traité à 250 °C, et Glu@Mg_2Al traité à 250 °C puis réhydraté sont présentées dans la **Figure IV-20**.

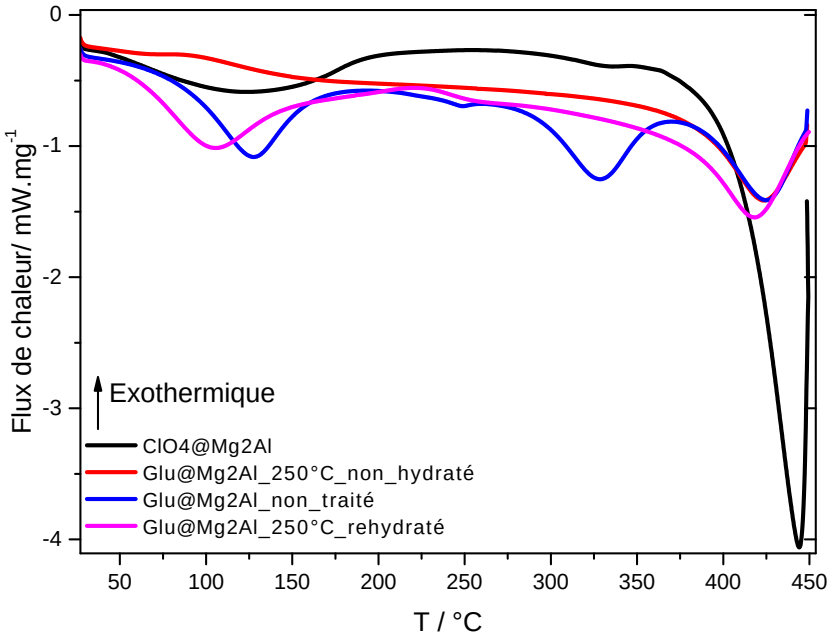


Figure IV-20 : Analyses thermiques du précurseur (ClO_4@Mg_2Al), et des hybrides sans et avec traitement.

Nous constatons deux pics endothermiques pour le précurseur ClO_4@Mg_2Al associés à des pertes majeures de masse. Le premier pic est associé au départ de l'eau interfoliaire (~120 °C) et l'autre à la décomposition du matériau (~440 °C). L'hybride Glu@Mg_2Al présente trois pics : le premier lié au départ de l'eau interfoliaire (83 °C), le deuxième qui commence à 292 °C est dû à la décomposition du glutamate et le troisième vers 388 °C à la déshydroxylation des feuillets. En étudiant les mêmes hybrides après thermolyse à 250 °C, on constate la disparition des deux premiers pics, ce qui nous confirme que la structure est maintenu pendant le traitement, confortant les analyses DRX et IR. L'hydratation de ce matériau fait bien apparaitre le premier pic, attribué au départ de l'eau interfoliaire, vers des températures (T_{max} = 104°) basses par rapport au Glu@Mg_2Al non traité (T_{max} = 127°), ce qui est dû à la faible interaction entre le pyroglutamate et l'eau interfoliaire, et pas celui dû à la décomposition du glutamate, ce qui nous permet de confirmer notre attribution des pics. En comparant le précurseur à l'hybride, on constant que les deux structures ont une stabilité thermique comparable.

4. Adsorption de CO_2

4.1. Isothermes de sorption

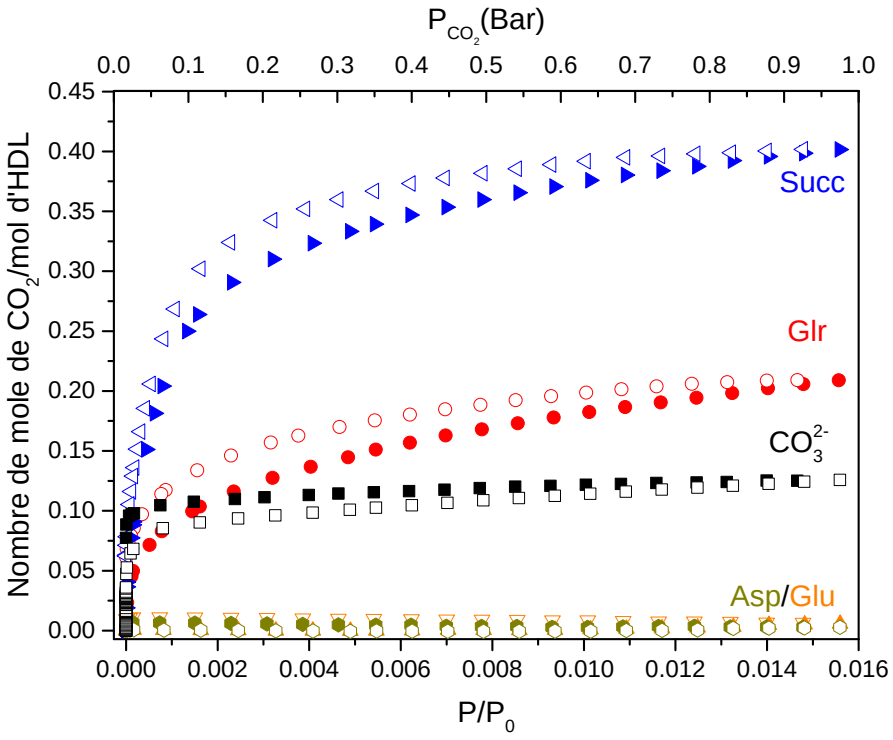


Figure IV-21 : Isothermes d'adsorption de CO_2 à 25 °C du précurseur CO_3@HDL et des matériaux hybrides (P_0 (CO_2 ; 25 °C) = 64,4 bar).

(Symbole plein : adsorption, symbole vide ; désorption)

Les isothermes d'adsorption de CO_2 des hybrides intercalés par l'aspartate, le glutamate, le succinate et le glutarate sont représentées dans la **figure IV-19**. A noter que les échantillons sont déshydratés sous vide à 50 °C pendant une nuit avant d'enregistrer les isothermes de sorption de CO_2. L'hydrotalcite (CO_3@Mg_2Al) est prise comme matériau de référence, connue pour le phénomène d'échange de CO_2 de l'air avec le carbonate de l'interfoliaire (respiration du domaine interfoliaire)[9], [10]. Un tel phénomène d'échange a été expliqué par un mécanisme réactionnel où les molécules d'eau interviennent :

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-} \qquad \textbf{(Réaction I)}$$

Les hybrides intercalés par les dicarboxylates (glutarique et succinique) présentent une capacité d'adsorption plus grande que le matériau de départ (CO_3@Mg_2Al). A titre d'exemple, le succ@Mg_2Al possède une capacité d'adsorption maximale de CO_2 de 0,4 molCO_2/molHDL

(1,7mmol.g^{-1}) pour une pression relative P/P_0 = 0,016 (P_{CO2} = 1 bar). Cependant, un comportement tout à fait contradictoire est obtenu pour les matériaux hybrides intercalés par l'aspartate et le glutamate. Afin de mieux comprendre cette différence de capacité d'adsorption de CO_2, la surface spécifique des différents systèmes est déterminée par BET (**Tableau IV-1**).

Tableau IV-1 : Surface spécifiques des hybrides et de l'HDL carbonaté.

	CO_3@Mg_2Al	Succ@Mg_2Al	Glr@Mg_2Al	Asp@Mg_2Al	Glu@Mg_2Al
$a_{s, BET}$ ($m^2.g^{-1}$)	38	26	29	3	3

Nous obtenons des surfaces spécifiques en contradiction avec la capacité d'adsorption de CO_2 par les matériaux. L'hydrotalcite présente une surface spécifique plus grande que celle des hybrides intercalés par le succinate et le glutarate. Tandis qu'une forte adsorption de CO_2 est observée pour ces deux derniers par rapport au carbonate. Nous pouvons constater alors que l'adsorption de CO_2 par les hybrides n'est pas gouvernée seulement par la surface spécifique des matériaux, par contre l'intercalation de succinate et de glutarate confère aux matériaux des propriétés spécifiques vis-à-vis de l'adsorption de CO_2. Ainsi, l'intercalation de l'aspartate et du glutamate réduit dramatiquement la surface spécifique des matériaux et ce qui est traduit aussi par une capacité d'adsorption nulle de CO_2. Ceci est relié sûrement à la présence du groupe amine dont leur mode d'interaction avec le feuillet favorise l'agglomération des particules et qui est probablement l'origine de la diminution de la surface spécifique.

En outre, la courbe de désorption possède la même allure que celle de l'adsorption sans hystérèse. Ceci est expliqué par l'absence des molécules d'eau nécessaire pour le piégeage de CO_2 sous forme carbonaté.

Enfin, la capacité d'adsorption de l'hybride Succ@Mg_2Al est comparée à la littérature (**Tableau IV-2**). Le succ@Mg_2Al se présente comme un matériau compétiteur aux autres matériaux proposés dans la littérature. Ainsi, le succ@Mg_2Al est un matériau non toxique et synthétisable à faible coût.

Tableau IV-2 : Comparaison des capacités d'adsorption maximal de CO_2 pour différents adsorbants

Adsorbant	Capacité d'adsorption ($mmol.g^{-1}$)	Pression (bar)	Température (°C)	Références
Succ@Mg_2Al	1,7	1,0	25	Notre étude
MIL-101	3,62	1,0	25	[18]
Zéolite 13X	2,2	1,0	25	[19]
$AlPO_4$-14	2,00	1,0	27	[20]
AC	2,92	1,0	25	[21]
AAC	3,22	1,0	25	[21]
HAC	3,49	1,0	25	[21]
MOF-5	2,10	1,0	23	[22]
Norit RB2	2 ,50	1,0	25	[23]
IRMOF-11	1,8	1,0	25	[23]
Grains de charbon actif	1,92	1,0	30	[24]
MOF-177	0,8	1,0	25	[25]

4.2. Carbonatation des matériaux

La carbonatation des matériaux hybrides est suivie *in-situ* par spectroscopie Raman sous air (P_{CO2} ± 500 ppm ; HR ~30%). Les spectres Raman des hybrides intercalés par le succinate et le glutarate (**Figure IV-22**) confirment les résultats des isothermes de sorption de CO_2. En effet, une idée sur la quantité de carbonate présente dans les matériaux peut être obtenue en comparant le rapport de l'aire des bandes situées vers 1060 et 555 cm^{-1} en début et après une semaine d'exposition sous air avec celle d'une phase carbonatée prise comme référence. La carbonatation de l'hybride succ@Mg_2Al est de 37% ce qui est supérieur à celle du glr@Mg_2Al qui n'est que de 12%, ce qui est en accord avec les isothermes de sorption, montrant ainsi une capacité d'adsorption plus grande pour le succinate.

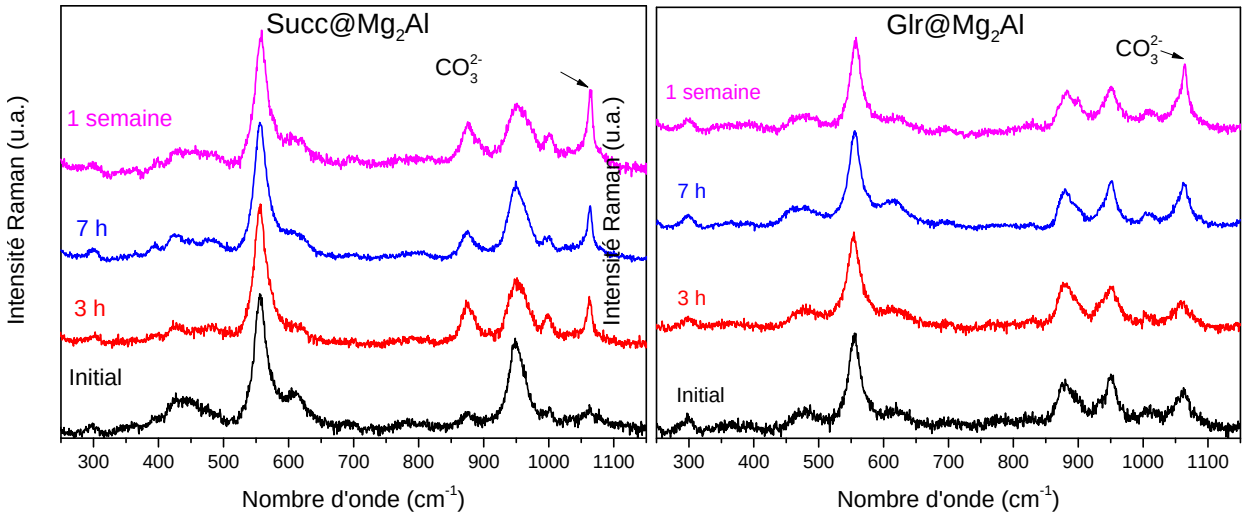


Figure IV-22 : Spectres Raman des phases HDLs hybrides, Asp@Mg_2Al (I) et Glu@Mg_2Al (II) sous air en fonction du temps.

Les diffractogrammes des hybrides à t = 0 et après une semaine d'exposition à l'air sont enregistrés (**Figure IV-23**). Les diffractogrammes ne changent pas avec le temps, et nous n'observons pas la formation d'une phase carbonatée distincte caractérisée par une série de réflexions vers 11,6° (003) et 23,2° (006). Nous constatons alors que le carbonate se retrouve cointercalé avec les molécules organiques. La question d'électroneutralité de charge de l'espace interfoliaire reste vague et pour avoir des réponses des mesures par RMN sont nécessaires.

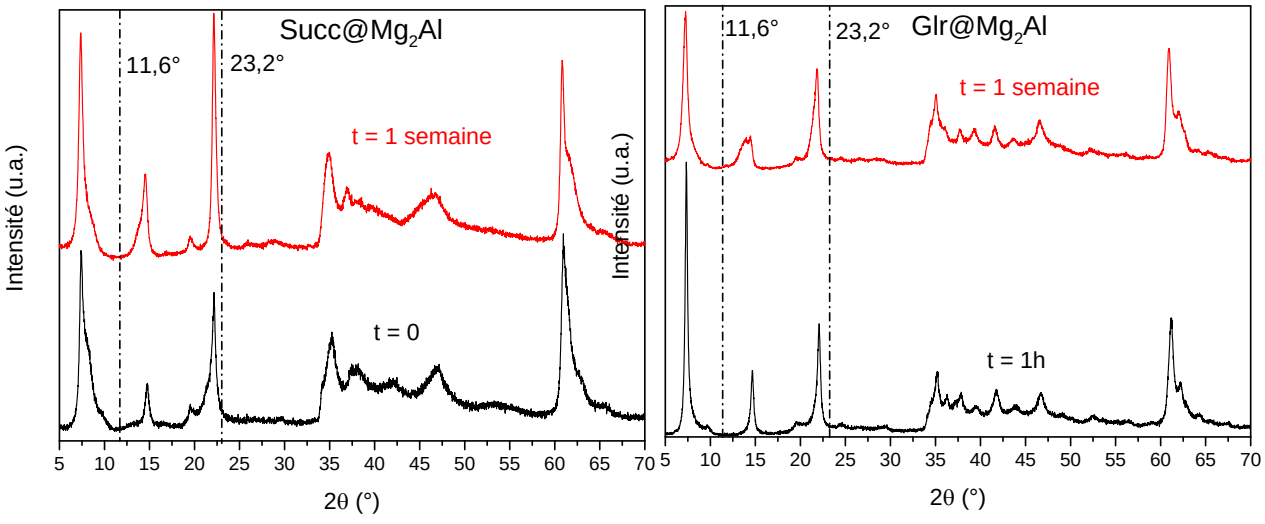


Figure IV-23 : Diffractogrammes des hybrides avant après et exposition à l'air.

En outre, les spectres Raman des hybrides intercalés par l'aspartate et le glutamate (**Figure IV-24)** montrent une carbonatation croissante et significative en fonction du temps au contraire de ce que montrent les isothermes de sorption.

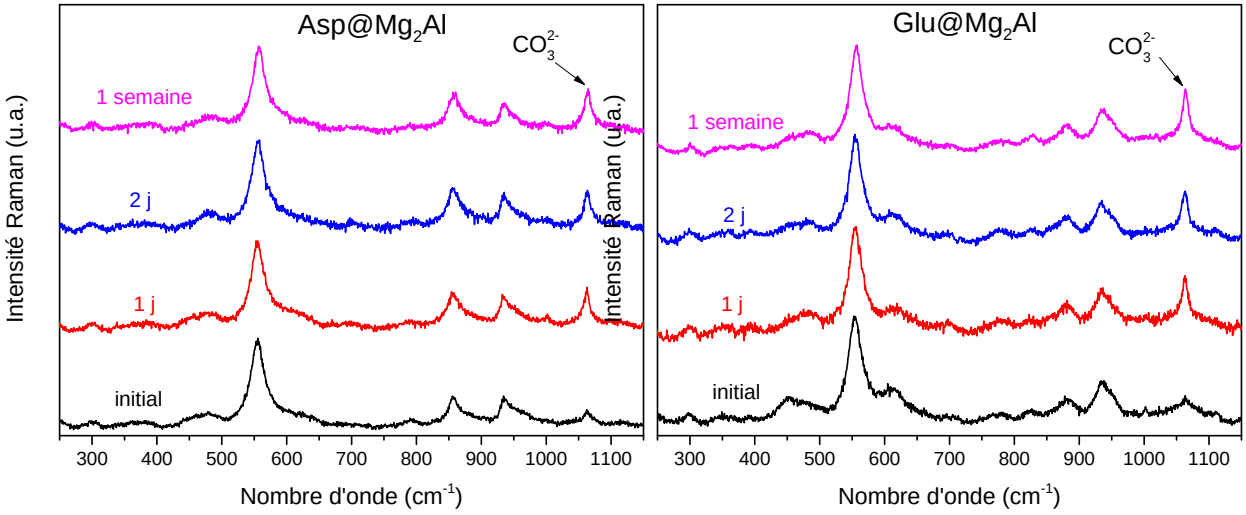


Figure IV-24 : Spectres Raman des phases HDLs hybrides, Asp@Mg_2Al (I) et Glu@Mg_2Al (II) sous air en fonction du temps.

Ceci est attribué à l'hydratation du matériau. La présence des molécules d'eau dans le domaine interfoliaire, favorise la réaction d'adsorption de CO_2 vu son rôle nécessaire dans la réaction d'adsorption de CO_2 (**réaction I**).

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la décomposition thermique du glutamate confiné augmente avec la température et montre une sélectivité de décomposition vers le pyroglutamate qui est indépendante des conditions de traitement (ratio du feuillet et milieu réactionnel). L'hydratation du matériau joue un rôle clé sur la cinétique de décomposition, ainsi que sur l'adsorption du CO_2 de l'air par les matériaux hybrides intercalés par l'aspartate et le glutamate, qui montrent une adsorption nulle en milieu sec. Les hybrides intercalés par le succinate et le glutarate possèdent une capacité d'adsorption significative du CO_2. Cette capacité d'adsorption du CO_2 ne peut pas uniquement s'expliquer par la surface spécifique des matériaux. Nous retrouvons que l'intercalation du succinate et du glutarate dans l'espace interfoliaire confère aux matériaux des propriétés spécifiques vis-à-vis de l'adsorption de CO_2 de l'air. La carbonatation des matériaux hybrides est caractérisée par la co-intercalation du carbonate dans l'espace interfoliaire avec les autres molécules organiques, et non par la formation d'une phase carbonatée distincte.

6. Référence bibliographiques

[1] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, and J.-S. Park, "Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, no. 22, pp. 4041–4045, Nov. 2000.

[2] S. P. Newman and W. Jones, "Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests," *New J. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 105–115, Jan. 1998.

[3] M. Wei, X. Xu, J. He, Q. Yuan, G. Rao, D. G. Evans, M. Pu, and L. Yang, "Preparation and thermal decomposition studies of l-tyrosine intercalated MgAl, NiAl and ZnAl layered double hydroxides," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 7, pp. 1469–1476, Jul. 2006.

[4] M. Wei, J. Guo, Z. Shi, Q. Yuan, M. Pu, G. Rao, and X. Duan, "Preparation and characterization of l-cystine and l-cysteine intercalated layered double hydroxides," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 8, pp. 2684–2689, Jan. 2007.

[5] M. Wei, Q. Yuan, D. G. Evans, Z. Wang, and X. Duan, "Layered solids as a 'molecular container' for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 11, pp. 1197–1203, Mar. 2005.

[6] Y. Wang, P. Wu, B. Li, N. Zhu, and Z. Dang, "In-depth study on intercalating threonine into layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 615–620, Oct. 2011.

[7] Q. Yuan, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, "Preparation and Investigation of Thermolysis of l-Aspartic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 33, pp. 12381–12387, Aug. 2004.

[8] N. T. Whilton, P. J. Vickers, and S. Mann, "Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- andpolyamino acid intercalated layered double hydroxides," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 8, pp. 1623–1629, Jan. 1997.

[9] P. Sahoo, S. Ishihara, K. Yamada, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, N. Eisaku, R. Sasai, J. Labuta, D. Ishikawa, J. P. Hill, K. Ariga, B. P. Bastakoti, Y. Yamauchi, and N. Iyi, "Rapid Exchange between Atmospheric CO2 and Carbonate Anion Intercalated within Magnesium Rich Layered Double Hydroxide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 18352–18359, Oct. 2014.

[10] S. Ishihara, P. Sahoo, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, J. Labuta, J. P. Hill, K. Ariga, K. Watanabe, Y. Yamauchi, S. Suehara, and N. Iyi, "Dynamic Breathing of CO2 by Hydrotalcite," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 48, pp. 18040–18043, Dec. 2013.

[11] M. J. Ramírez-Moreno, I. C. Romero-Ibarra, M. A. Hernández-Pérez, and H. Pfeiffer, "CO_2 Adsorption at Elevated Pressure and Temperature on Mg–Al Layered Double Hydroxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 19, pp. 8087–8094, May 2014.

[12] M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, and J. C. Diniz da Costa, "Influence of Water on High-Temperature CO2 Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2630–2635, Apr. 2008.

[13] U. Sharma, B. Tyagi, and R. V. Jasra, "Synthesis and Characterization of Mg−Al−CO3 Layered Double Hydroxide for CO2 Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 23, pp. 9588–9595, Dec. 2008.

[14] J. E. Sinsheimer and A. M. Keuhnelian, "Hydrogen-bond studies of the near infrared combination bands of the butylamines," *Anal. Chem.*, vol. 46, no. 1, pp. 89–93, Jan. 1974.

[15] M. Mora, M. I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, and J. R. Ruiz, "Near- and mid-infrared spectroscopy of layered double hydroxides containing various di- and tri-valent metals," *J. Porous Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 351–357, Jun. 2012.

[16] C. Jiménez-Sanchidrián and J. R. Ruiz, "Characterization of layered double hydroxides by near infrared spectroscopy," *ResearchGate*, pp. 241–254, Mar. 2012.

[17] H. Wu, N. Reeves-McLaren, S. Jones, R. I. Ristic, J. P. A. Fairclough, and A. R. West, "Phase Transformations of Glutamic Acid and Its Decomposition Products," *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 2, pp. 988–994, Feb. 2010.

[18] Z. Zhang, S. Huang, S. Xian, H. Xi, and Z. Li, "Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO2 on Chromium Terephthalate MIL-101," *Energy Fuels*, vol. 25, no. 2, pp. 835–842, Feb. 2011.

[19] Z. Liang, M. Marshall, and A. L. Chaffee, "CO2 Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X)," *Energy Fuels*, vol. 23, no. 5, pp. 2785–2789, May 2009.

[20] X.-X. Zhao, X.-L. Xu, L.-B. Sun, L. Zhang, and X.-Q. Liu, "Adsorption Behavior of Carbon Dioxide and Methane on AlPO4-14: A Neutral Molecular Sieve," *Energy Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1534–1538, Mar. 2009.

[21] Z. Zhang, M. Xu, H. Wang, and Z. Li, "Enhancement of CO2 adsorption on high surface area activated carbon modified by N2, H2 and ammonia," *Chem. Eng. J.*, vol. 160, no. 2, pp. 571–577, Jun. 2010.

[22] Z. Zhao, Z. Li, and Y. S. Lin, "Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal−Organic Framework (MOF-5)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 22, pp. 10015–10020, Nov. 2009.

[23] A. R. Millward and O. M. Yaghi, "Metal−Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 51, pp. 17998–17999, Dec. 2005.

[24] C. Shen, C. A. Grande, P. Li, J. Yu, and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibria and kinetics of CO2 and N2 on activated carbon beads," *Chem. Eng. J.*, vol. 160, no. 2, pp. 398–407, Jun. 2010.

[25] K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi, and R. Q. Snurr, "Understanding Inflections and Steps in Carbon Dioxide Adsorption Isotherms in Metal-Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 2, pp. 406–407, Jan. 2008.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail portait sur la préparation d'hybrides HDL avec un taux élevé d'intercalation d'anions organiques, puis sur l'analyse des propriétés physicochimiques, structurales et vibrationnelles des matériaux synthétisés. Nous nous sommes également intéressés aux effets sur ces propriétés, de la charge du feuillet (0,33 ou 0,25), de la nature de l'anion organique (dicarboxylates, acides aminés) et de ses propriétés physico-chimiques (charge, géométrie, groupements fonctionnels, longueur de la chaîne carbonée,…) ainsi que de l'hydratation de l'espace interfoliaire,…. En outre, l'interprétation des données expérimentales s'est appuyée sur des simulations quantiques réalisées en DFT via des approches moléculaire et périodique.

Dans le second chapitre, nous avons développé une stratégie de synthèse en trois étapes en se focalisant sur l'intercalation de molécules organiques simples : les acides dicarboxyliques. Cette stratégie de synthèse consiste, dans un premier temps, à synthétiser un matériau pur et bien cristallisé qui est ensuite modifié par échange anionique afin de faciliter, dans un troisième temps, l'intercalation des molécules organiques désirées. La synthèse du matériau de départ (CO_3@MgAl) est effectuée par coprécipitation directe à pH constant, ce qui nous permet d'obtenir un matériau possédant une très bonne cristallinité et le ratio (M^{II}/M^{III}) recherché. Ensuite, le carbonate est totalement échangé par du perchlorate par échange anionique dans une solution mixte éthanol-acide. Le perchlorate est choisi comme anion primaire pour l'échange avec les molécules organiques en raison de sa faible affinité pour l'espace interfoliaire, par rapport aux autres anions inorganiques, dû à sa charge unique et sa géométrie tétraédrique. Enfin, l'intercalation de dicarboxylate de longueur de chaines différentes montre un échange total pour un faible excès d'anion/ClO_4^-. Ceci est attribué à la double charge négative des dicarboxylates favorisant les interactions électrostatiques entre l'anion et le feuillet, facteur primordial pour une intercalation totale.

La nature topotactique de l'échange anionique est confirmée théoriquement et expérimentalement, dans la mesure où le matériau de départ CO_3@LDH et le précurseur ClO_4@LDH possèdent le même polytype $3R_1$. Par ailleurs, nous avons montré que la déshydratation complète de la phase carbonatée nécessite de chauffer le matériau à 200 °C, tandis que la déshydratation du perchlorate demande seulement un vide secondaire pour faire évacuer l'eau. Ceci est expliqué par le fort réseau de liaisons d'hydrogène établi entre le carbonate, l'eau et le feuillet.

Les propriétés structurales des hybrides (distance interfoliaire, défauts d'empilement) montrent une dépendance forte à la longueur de l'anion, à la densité de charge du feuillet ainsi qu'à l'état

d'hydratation du domaine interfoliaire. L'expansion de l'espace interfoliaire ainsi que le nombre de défauts d'empilement augmente avec la longueur de la chaine. Le comportement des hybrides en fonction de la charge du feuillet est particulier. En effet, la diminution de la densité de charge du feuillet provoque une contraction du domaine interfoliaire. Cette contraction est expliquée par une réorientation des anions interfoliaires, conséquence de l'augmentation de la distance entre les charges. Par contre, le comportement inverse est observé avec les anions inorganiques. Ceci est expliqué par la faible capacité d'intercalation des matériaux avec une faible charge du feuillet, qui se traduit par un nombre de mole d'anion inorganique plus faible dans l'espace interfoliaire. La diminution des interactions anion-feuillet permet alors cette augmentation de la distance interfoliaire. Enfin, la déshydratation des hybrides amène également à la contraction du domaine interfoliaire, due à la réorientation des anions interfoliaires. Ceci se traduit par une meilleure structuration du système ; ce phénomène est observé clairement pour le succinate et le glutarate, dû à des interactions anion-feuillet et entre feuillets adjacents plus fortes pour les systèmes déshydratés. Les informations extraites des données expérimentales sont validées par des simulations quantiques DFT.

Dans le troisième chapitre, l'étude des systèmes hybrides est étendue aux biomolécules (acides aminés et oligopeptides) qui constituent un centre d'intérêt pour diverses applications. Les conditions d'échanges anionique sont optimisées pour les 19 acides aminés appelés « acides aminés protéinogène ». Trois classes d'acides aminés sont définies selon leurs taux d'intercalation. Les acides totalement intercalés (≥90%), fortement intercalés (70-90%) et faiblement intercalés (30-50%). La longueur, la structure et les propriétés physicochimiques du groupement « R » des acides aminés affectent le rendement d'échange. Les groupements R chargés négativement ou aromatiques favorisent un échange total. Les groupements R non polaires montrent un rendement d'intercalation croissant avec la longueur de la chaîne, dû aux interactions hydrophobes entre les chaînes, qui stabilisent les anions dans le domaine interfoliaire. Les groupements R polaires montrent un rendement d'échange élevé lié aux interactions faibles entre la chaine latérale et le feuillet alors que les groupements chargés positivement défavorisent complètement l'échange. Les acides aminés s'orientent de manière verticale ou inclinée et s'organisent en simple ou en bicouche dans le domaine interfoliaire. A noter que, l'orientation bicouche est rencontrée pour les acides aminés avec un groupement R aromatique ou non polaire, de manière à favoriser la stabilité des anions interfoliaires par les interactions hydrophobes qu'ils établissent entre eux. Enfin, nous avons montré que l'espace interfoliaire possède une préférence pour les espèces avec une densité de charge élevée

favorisant l'intercalation des acides aminés sous leur forme déprotonée quel que se soit le ratio du feuillet. Ainsi, même pour les acides aminés qui possèdent un pKa basique légèrement supérieur au pH d'échange, une intercalation sous forme totalement déprotonée est observée, ceci est expliqué par un déplacement d'équilibre lié à l'interaction avec la surface des HDLs. Le comportement des hybrides intercalés par des acides aminés est similaire à celui des acides dicarboxyliques. Que ce soit en fonction de la longueur de la chaine carbonée, du ratio du feuillet ou de l'état d'hydratation. Toutefois concernant l'hydratation, la présence des fonctions amines renforce les interactions anion-feuillet par des liaisons faibles, en conséquence le changement d'orientation des acides aminés intercalés nécessite une exposition des matériaux à des humidités relatives plus élevées que pour les anions dicarboxylates. L'effet de l'hydratation sur les propriétés structurales des hybrides intercalés par l'aspartate et le glutamate dans le domaine interfoliaire est confirmé par calcul quantique.

Le dernier chapitre propose une ouverture vers la réactivité des hybrides. Celle-ci est abordée au travers de deux exemples : la décomposition thermique du glutamate en milieu confiné, et l'interaction des hybrides avec le CO_2. Concernant la décomposition thermique, il apparait que l'effet de confinement facilite la décomposition du glutamate en pyroglutamate. Le rendement de décomposition dépend de l'état d'hydratation initial du système. Ainsi la déshydratation du matériau, avant de lancer le traitement thermique, ralentit la décomposition du glutamate, conséquence d'une orientation couchée sous vide et d'une interaction anion-feuillet plus forte. Le ratio du feuillet et la nature de l'atmosphère sont sans effet sur la nature du produit de décomposition. Concernant l'interaction des hybrides avec le dioxyde de carbone, le succ@Mg_2Al montre la plus grande capacité d'adsorption de 1,7 $mmol.g^{-1}$, alors que les hybrides intercalés par l'aspartate et le glutamate montrent une adsorption nulle. Une expérience similaire, suivie *in situ* par spectroscopie Raman sous air, à humidité et température ambiante, montre une carbonatation pour les hybrides intercalés par les acides aminés. Cette différence d'observation pour les acides aminés est liée à la présence de l'eau qui participe à la réaction d'adsorption de CO_2 et qui probablement favorise l'adsorption de CO_2. Si aucune phase carbonatée n'est observée par DRX, suggérant la co-intercalation des anions carbonate et organique dans l'espace interfoliaire, la question de l'électroneutralité reste ouverte et nécessite des analyses complémentaires par RMN de solide.

La synthèse des hybrides est bien maîtrisée et les relations composition-structures sont identifiées. Plusieurs perspectives peuvent être envisagées à la suite de ce travail :

- L'interaction du CO_2 avec les systèmes hybrides nécessite une étude plus approfondie sous humidité, pression et température contrôlées afin d'étudier l'effet de ces conditions sur la capacité d'adsorption des matériaux hybrides.
- Les dicarboxylates sont connus comme étant des agents complexant des cations métalliques. Ainsi, l'étude du piégeage des cations métalliques par des hybrides intercalés avec des dicarboxylates serait une piste intéressante à explorer.
- La dynamique du milieu interfoliaire est particulièrement importante pour de nombreuses propriétés. Si le couplage des spectroscopies vibrationnelles et de la diffraction des rayons X en humidité contrôlée s'avère particulièrement intéressant, il faudrait corréler ces résultats à des mesures RMN et des simulations de dynamique moléculaire.
- Nous avons limité nos investigations au système MgAl. Des feuillets comportant des cations de métaux de transitions pourraient conférer aux hybrides des propriétés catalytiques ou magnétiques.
- La décomposition thermique des hybrides HDL Ni/Fe/sébacique est étudiée comme source de carbone pour favoriser la formation de nanotubes de carbones. Ces matériaux sont souvent synthétisés par la méthode de coprécipitation directe qui ne permet pas des taux d'intercalations élevés. L'application de notre stratégie d'intercalation permettrait d'optimiser les propriétés des hybrides.
- Les HDL ternaires Mg/Al/Eu sont caractérisés par leurs propriétés de photoluminescence et en particulier l'émission dans le rouge due à la transition $^5D_0$-$^7F_2$ du cation Eu^{3+} extrêmement sensible à son environnement. Elle peut donc donner des informations importantes sur l'anion avec lequel l'Eu est en interaction. L'intercalation des acides aminés dans ce type d'HDL devrait affecter l'environnement de l'Eu^{3+}, ainsi que ses propriétés de photoluminescence. Nous avons montré dans le chapitre III, un transfert de charge entre le feuillet et l'aspartate sous vide, ce transfert de charge pourrait être mis en évidence par ce type de matériau en suivant ses propriétés de photoluminiscence.
- L'intercalation d'acides aminés dans les phases HDL permet d'atteindre des concentrations très élevées de molécules dans l'espace interfoliaire, qui pourrait favoriser la formation de la liaison peptidique lors de la thermolyse. Aussi, une étude systématique sur nos hybrides permettrait d'explorer l'éventualité que les phases HDL pourraient être des acteurs de l'origine de la vie sur Terre.

Annexes

Annexe I

Produits utilisés et techniques de caractérisation

1. Produits utilisés

Produit	Pureté	Fournisseur
$MgCl_2$, $6H_2O$	≥99%	Sigma-Aldrich
$AlCl_3$, $6H_2O$	≥99%	Sigma-Aldrich
Na_2CO_3	99,5%	Sigma-Aldrich
Acides dicarboxyliques	≥99%	Sigma-Aldrich
L-acides aminés	≥99%	Sigma-Aldrich
Oligopeptides	≥99%	Bachem
Glycine anhydre	≥99%	Sigma-Aldrich
Acide pyroglutamique	≥99%	Sigma-Aldrich

2. Techniques de caractérisation

2.1. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro équipé d'un tube Cu, un monochromateur faisceau-incident Ge(111) ($\lambda_{K\alpha1}$=1.5406 Å), une fente 0.02 rad Soller, une fente de divergence et anti-diffusion programmable et un détecteur X'Celerator rapide. Le détecteur est utilisé comme un détecteur de ligne de balayage (1D) avec une longueur active de 2,122°. La zone d'irradiation est fixée à 10mmx10mm. Les poudres séchées et finement broyées sont déposées sur un porte échantillon tournant, dans le but d'améliorer la représentation statistique de l'échantillon. La plage angulaire de mesure 2θ s'étend typiquement de 3° à 70° avec un pas de 0,0167° pendant 90 min. Les mesures sont effectuées au laboratoire Cristallographie, Résonnance Magnétique et Modélisation (CRM^2) (Institut Jean-Barriol_Université de Lorraine).

2.2. Spectroscopie Infrarouge

Un spectromètre Thermo Nicolet 8700 FTIR à transformée de Fourier, purgé sous flux d'azote a été utilisé pour l'acquisition des spectres présentés dans ce mémoire. Les accessoires utilisés permettent de travailler sous atmosphère inerte, sous vide, ou sous vapeur d'eau contrôlée.

2.2.1. Infrarouge moyen (MIR)

Les spectres MIR (400-4000 cm^{-1}) ont été enregistrés en réflexion totale atténuée (ATR) ou en réflexion diffuse (RD). Un détecteur pyroélectrique de type DTGS-KBr (Sulfate de triglycine deutérée) et un détecteur photoconducteur de type MCT (Tellurure de Mercure-Cadmium), une source Globar et une séparatrice KBr équipent le spectromètre.

Pour les analyses en réflexion diffuse, l'échantillon est dilué à 2,5% en masse dans une matrice KBr. L'accessoire de réflexion diffuse est la « Praying Mantis »^{TM} de Harrick Scientific associée à une cellule environnementale permettant de travailler sous vide et sous humidité contrôlée, et montée avec des fenêtres KBr ou ZnSe. La référence d'analyse est une poudre KBr.

Pour les analyses des échantillons solides en réflexion totale atténuée, un accessoire ATR est utilisé, comprenant une seule réflexion sur le cristal. Le spectre de référence est l'air. Les solutions sont étudiées avec un accessoire ATR, comprenant 9 réflexions sur le cristal. Une goutte d'eau est utilisée comme référence. Généralement, les spectres sont obtenus en moyennant 100 spectres avec une résolution de 4 cm^{-1} et une correction automatique de l'absorption de la vapeur d'eau et du CO_2 de l'air.

2.2.2. Proche infrarouge (NIR)

Les spectres NIR (4000-1300 cm^{-1}) sont exclusivement obtenus en réflexion diffuse. Une source Mercure-Halogène est utilisée dans ce cas avec une séparatrice CaF_2 et un détecteur MCT. Des fenêtres CaF_2 sont alors utilisées pour la cellule environnementale équipant la « Praying Mantis ». Les échantillons sont dilués à 2,5% en masse dans une matrice KBr. Le spectre de référence est le KBr. La résolution est fixée à 4 cm^{-1} et 200 spectres sont moyennés.

2.3. Spectroscopie Raman

Un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un microscope confocal est utilisé durant ce travail pour enregistrer les spectres de diffusion Raman. Le détecteur est une caméra CCD (Charge-Coupled Device refroidie à l'azote liquide). Une diode laser (532 nm) est utilisée comme source d'excitation, délivrant une puissance en sortie de tube de 500 mW. Des densités optiques sont utilisées en fonction de la nature de l'échantillon et sa stabilité sous laser, pour éviter l'échauffement de l'échantillon, et d'éventuelles transformations de phases. La surface de l'échantillon irradiée par le faisceau est de quelques microns, et une puissance de 0.1 à quelques

mW selon l'échantillon. Le signal Raman est collecté en rétrodiffusion au moyen d'un objectif X50 ou X80 et dispersé par un monochromateur comportant un réseau à 1800 traits/mm. La longueur d'onde de l'excitatrice est éliminée en passage directe par un filtre Edge. La fente d'entrée du spectromètre est réglée à 100 μm. Les analyses par microscopie confocale sont effectuées en écrasant la poudre sur une lame de verre. Pour les analyses en solution des cellules de capacité de 1 mL sont utilisées. Un spectre de référence de l'eau est enregistré afin de le soustraire du spectre final.

Une cellule LINKAM est utilisée pour travailler sous vide et sous humidité contrôlée.

2.4. Adsorption/désorption de vapeur d'eau, de CO_2 et de N_2

Les mesures de sorption ont été obtenues avec un appareil Belsorp-Max (Bel Japan Inc.). Pour les analyses de sorption d'eau, de CO_2 et de N_2, les échantillons sont préalablement dégazés sous un vide de 10^{-5} mbar à 50°C pendant 900 min. La masse de l'échantillon après le prétraitement est considérée comme masse de référence pour les calculs de la quantité adsorbée par gramme d'échantillon. Les isothermes sont enregistrées à 25°C, dans la gamme $0 \leq P/P_0 \leq 0,95$ pour l'eau et l'azote et dans la gamme $0 \leq P/P_0 \leq 0,016$ pour le CO_2. Les équilibres sont considérés comme atteint lorsque l'écart de pression lors de la mesure de P/P_0 est inférieur à 0,3% pendant 300 s.

2.5. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires de ratio métalliques (M^{II}/M^{III}) des hybrides et des HDLs et des cations métalliques lourds en solution ont été effectuées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) avec un instrument HORIBA. Pour les échantillons solides, une étape de minéralisation est effectuée par dissolution de l'échantillon dans une solution d'acide HNO_3 (2%).

Les analyses élémentaires de carbone et d'azote ont été effectuées sur un microscope Thermo Quest NCS 2500. Quelques milligrammes d'échantillons (~5 mg) sont minéralisés à très haute température de 1000-1100°C. Après combustion totale sous courant d'hélium/oxygène et sous pression, le carbone et l'azote des échantillons est transformé respectivement en dioxyde de carbone et en divers d'oxyde d'azote réduits en azote moléculaire. Le CO_2 et l'azote sont séparés sur une colonne chromatographique du CO_2 et de l'azote avant d'être quantifiés par un détecteur à conductibilité thermique.

2.6. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN solide ^{13}C ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance III 600 MHz (B_0 = 14,1 T) équipé d'une sonde CPMAS de 4 mm, à une vitesse de rotation de 12,5 kHz et une température de 298 K. Les spectres ont été obtenus en acquisition directe (sans polarisation croisée) grâce à des impulsions 90° de 50 kHz avec un écho de spin de deux périodes de rotation de rotor pour améliorer la ligne de base, et un temps de recyclage de 3 s. Un découplage proton de type SPINAL 64 a été appliqué avec des impulsions à 65 kHz environ. Les spectres ^{13}C ont été référencés par rapport au signal du groupement -CH_2- de l'adamantane à 38,5 ppm (*i.e.* TMS à 0 ppm). 11264 scans ont été collectés pour le glutamate, la phénylalanine et la cystéine, et 22528 scans pour la tyrosine et l'aspartate. Les signaux ont été traités sur GSIM avec une apodisation monoexponentielle de largeur lb = 100 Hz. Les spectres RMN liquides ^{13}C (CP) des acides aminés en solutions à différents pH ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance III 400 MHz (B_0 = 9,4 T), et référencés par rapport au TMS à 0 ppm. Les mesures sont effectuées au laboratoire de Cristallographie, Résonnance Magnétique et Modélisation (CRM^2) (Institut Jean-Barriol_Université de Lorraine).

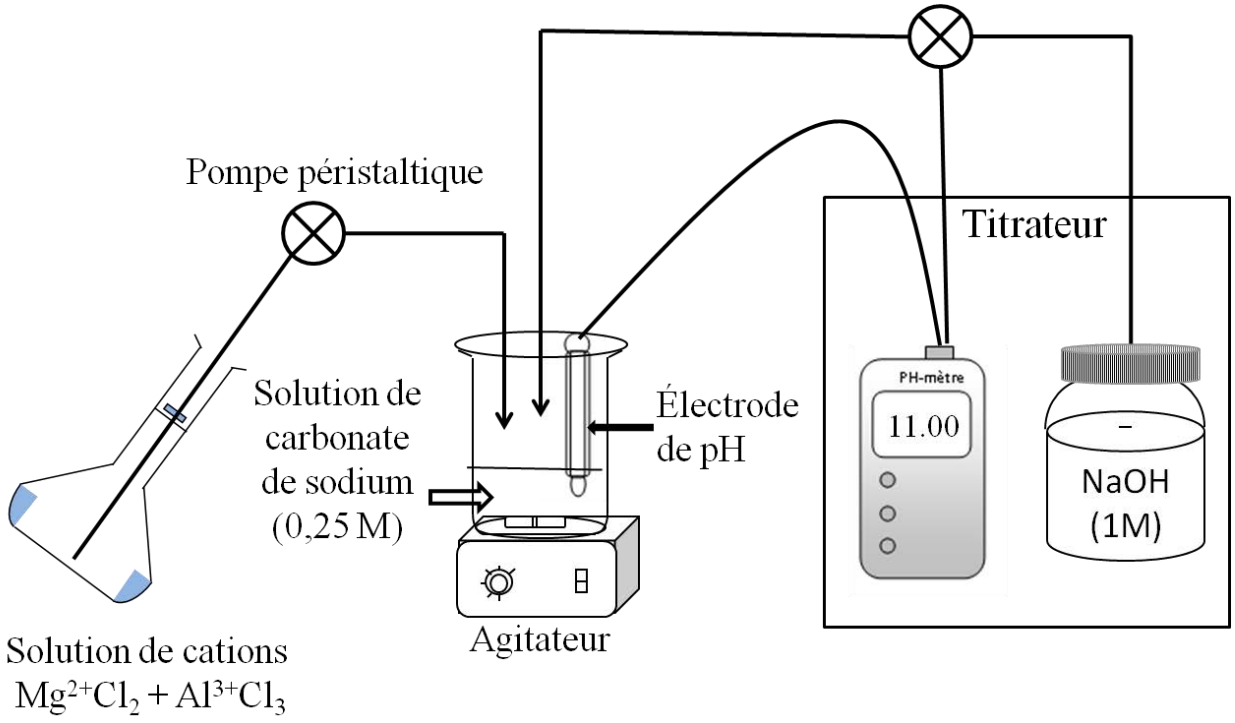
Annexe II

Synthèse des phases HDLs carbonatées et perchloratées

1. Synthèse d'HDL carbonaté par coprécipitation directe à pH constante

Cette méthode consiste en un ajout lent (0,3 mL/min) d'une solution cationique (0,4M), comprenant les sels de métaux divalents et trivalents avec les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse contenant du carbonate (0,25M). Le pH de la solution est fixé à 11, plus haut que le pH nécessaire à la formation des HDLs et plus faible que celui nécessaire à la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes métalliques, par l'ajout d'une deuxième solution basique (NaOH, 1M) dans le réacteur à l'aide d'un titrateur automatique. À la sortie de la synthèse, le précipité subit un traitement hydrothermal (100°C, 20 h) afin d'améliorer la cristallinité du matériau. Enfin, le précipité est lavé trois fois avec de l'eau distillée pour éliminer toute trace de molécules adsorbés et séché sous air.

1.1. Schéma du montage expérimental



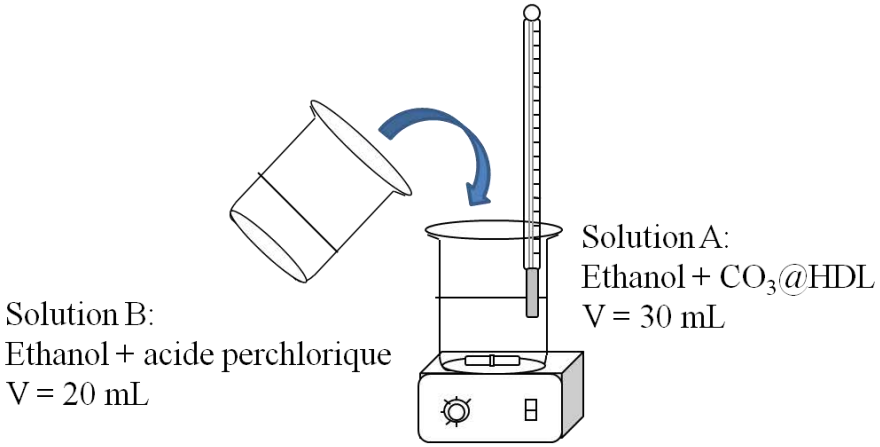
1.2. Conditions expérimentales

Tableau II-1 : Conditions expérimentales lors des synthèses.

R	$[M^{II} + M^{III}]$ (mol/L)	V_{tot} (L)	n (M^{III}) (mol)	n (M^{II}) (mol)	n_{tot} (mol)	$x_{solution}$
2	0,4	0,2	0,0267	0,0533	0,08	0,33
3	0,4	0,2	0,0200	0,0600	0,08	0,25
4	0,4	0,2	0,0160	0,0640	0,08	0,20

2. Synthèse des phases HDLs perchloratées par échange anionique

2.1. Schéma du montage expérimental



2.2. Conditions expérimentales

La phase HDL carbonatée est mélangée avec une solution d'éthanol (V = 30 mL). Une deuxième solution éthanolique d'acide perchlorique (V = 20 mL) est versée au-dessus de la solution A. Cette procédure évite un contact brutal entre l'acide et la phase HDL pour éviter la dissolution de la phase HDL. Le mélange est agité à 60 ºC pendant 1 heure sous flux d'azote pour s'assurer de la décarbonatation totale de la phase HDL. Les solutions sont ensuite filtrées sur une membrane avec une taille de pore de 0,2 µm, et lavée avec de l'éthanol. Les solides sont ensuite séchés sous air. Chaque échantillon est préparé en triplicat pour s'assurer de la reproductibilité de la méthode d'échange. Par conséquent, nous garantissons que cette méthode d'échange est reproductible.

Le tableau ci-dessous, détaille les masses de phase HDL et les volumes d'acide pour préparer la phase précurseur.

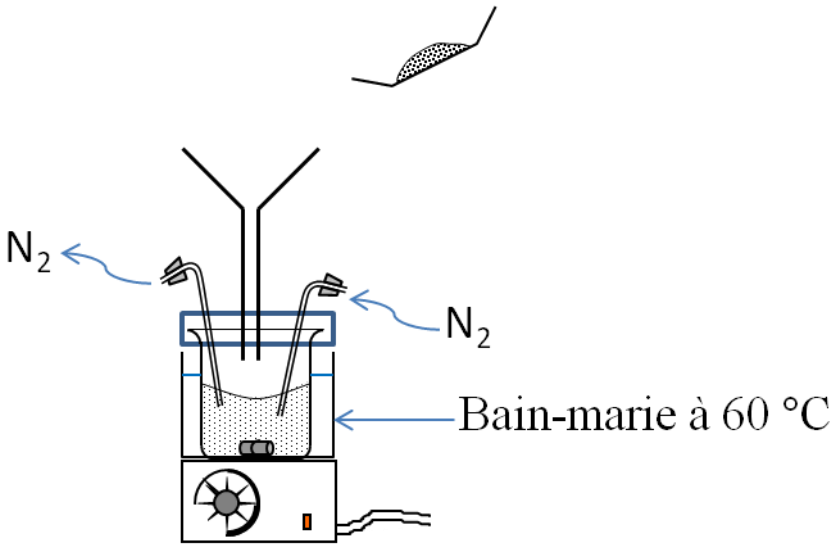
Tableau II-2 : Conditions expérimentales utilisées pour les échanges en milieu alcoolique.

	n(HDL)	m(HDL)	V_{tot}	f_{opt}*	V($HClO_4$) 60%
	(mmol)	mg	(mL)		(µL)
Mg_2Al	0,662	161,26	50	1,5	108,76
Mg_3Al	0,662	199,86	50	1,5	108,76
Mg_4Al	0,662	238,45	50	1,5	108,76

* $f = [ClO_4^-]/(2x[CO_3^{2-}])$

3. Synthèse des hybrides par échange anionique en milieu aqueux

3.1. Schéma du montage expérimental



3.2. Protocole expérimental

Les molécules organiques sont dissoutes dans l'eau dégazée sous barbotage d'azote pour éviter toute contamination en carbonate à 60°C. Le pH est fixé par l'ajout de soude fraîche (1M). Une fois que le pH désiré est obtenu, la masse d'HDL correspondante est ajoutée. Le bécher est fermé et laissé sous flux d'azote dans un bain-marie à 60 °C durant la durée de l'échange. Les solutions sont ensuite filtrées sur une membrane avec une taille de pore de 0,65 µm, et lavées avec de l'eau dégazée chaude. Les solides sont ensuite séchés dans un dessiccateur sous azote. Chaque échantillon est préparé en triplicat pour s'assurer de la reproductibilité de la méthode d'échange. Par conséquent, nous garantissons que cette méthode d'échange est reproductible.

Annexe III

Structure et propriétés physicochimiques des molécules organiques

Tableau I : Les structures des acides dicarboxyliques et leurs propriétés physicochimiques.

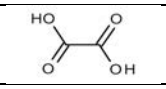
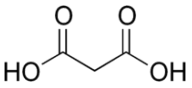
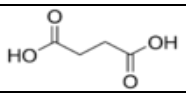
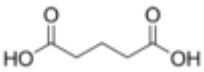
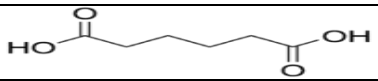
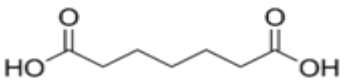
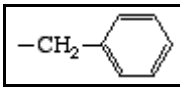
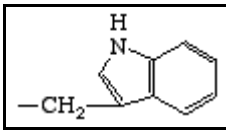
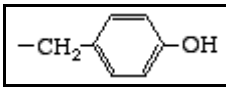
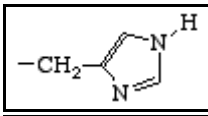
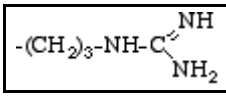
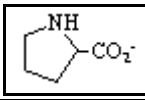
Nom	Formule chimique	Structure	pKa_1	pKa_2	M ($g.mol^{-1}$)
Acide oxalique	HOOC-COOH		1,2	4,3	90,03
Acide malonique	HOOC-(CH_2)-COOH		2,83	5,69	104,06
Acide succinique	HOOC-$(CH_2)_2$-COOH		4,16	5,61	118,08
Acide glutarique	HOOC-$(CH_2)_3$-COOH		4,35	5,42	132,11
Acide adipique	HOOC-$(CH_2)_4$-COOH		4,43	5,42	146,14
Acide pimélique	HOOC-$(CH_2)_5$-COOH		4,71	5,58	160,17

Tableau II : Les structures des acides aminés et leurs propriétés physicochimiques.

	R	**$-NH_3^+$**	**$-CO_2H$**	**Side chain**	**pI**	**M ($g.mol^{-1}$)**
Glycine, Gly	-H	9,78	2,35		5,97	75,07
Alanine, Ala	$-CH_3$	9,87	2,35		6,02	89,09
Valine, Val	$-CH(CH_3)_2$	9,74	2,29		5,97	117,15
Leucine, Leu	$CH_2CH(CH_3)2$	9,74	2,33		5,98	131,17
Isoleucine, Ile	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	9,76	2,32		6,02	131,17
Phenylalanine, Phe		9,31	2,20		5,48	165,19
Tryptophan, Trp		9,41	2,46		5,88	204,23
Tyrosine, Tyr		9,21	2,20	10,46	5,65	181,19
Histidine, His		9,33	1,80	6,04*	7,58	155,15
Serine, Ser	CH_2OH	9,21	2,19		5,68	105,15
Threonine, Thr	$CH(CH_3)$-OH	9,10	2,09		6,53	119,12
Cysteine, Cys	CH_2SH	10,25	1,92	8,37	5,14	121,16
Aspartic Acid, Asp	CH_2CO_2H	9,90	1,99	3,90	2,87	133,10
Glutamic Acid, Glu	$CH_2CH_2CO_2H$	9,47	2,10	4,07	3,22	147,13
Asparagine, Asn	CH_2CONH_2	8,72	2,14		5,41	132,12
Glutamine, Gln	$CH_2CH_2CONH_2$	9,13	2,17		5,65	146,14
Lysine, Lys	$(CH_2)4NH_2$	9,06	2,16	10,54*	9,74	146,19
Arginine, Arg		8,99	1,82	12,48*	10,76	174,20
Proline, Pro		10,64	1,95		6,10	115,13

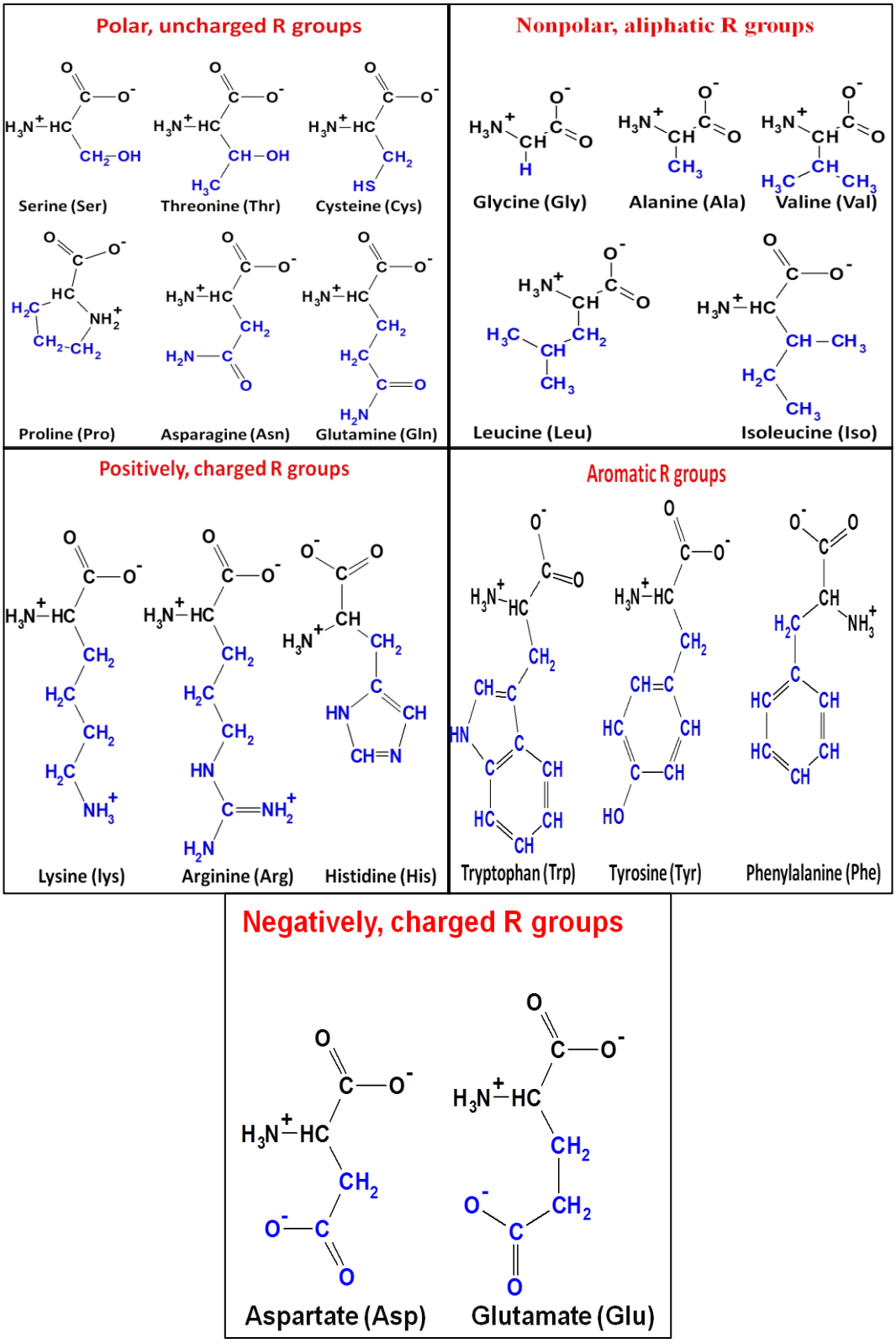
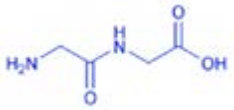
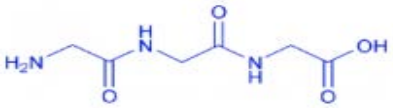
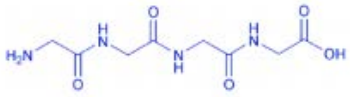
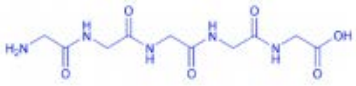
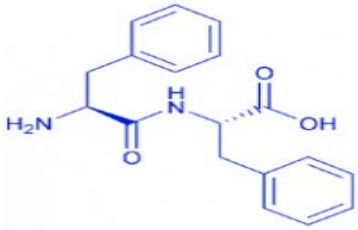
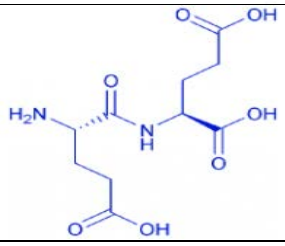


Figure I : Les différents groupes des acides aminés selon la nature du groupe R

Tableau III : Les structures des oligopeptides et leurs propriétés physicochimiques

	Formule	Structure	pKa_1	pK_a2	MM ($g.mol^{-1}$)
Gly-2	$C_4H_8N_2O_3$		3,14	8,17	132,12
Gly-3	$C_6H_{11}N_3O_4$		-	-	189,17
Gly-4	$C_8H_{14}N_4O_5$		-	-	246 ,22
Gly-5	$C_{10}H_{17}N_5O_6$		-	-	303,28
Phe-Phe	$C_{18}H_{20}N_2O_3$		-	-	312,37
Glu-Glu	$C_{10}H_{16}N_2O_7$		-	-	276,25

Annexe IV

Simulation quantique

1. DFT moléculaire des molécules libres

L'optimisation de la structure et le calcul des propriétés vibrationnelles des molécules organiques sont réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au moyen du logiciel de calcul Gaussian09. La structure des différentes molécules est optimisée sans contrainte de symétrie avec la fonctionnelle B3LYP et le jeu de fonctions base de qualité triple Zeta 6-311++G(2d,2p). Les fréquences sont calculées dans le cadre de l'approximation harmonique. Les spectres théoriques sont construits à partir de fonctions Lorentziennes, centrées sur les fréquences calculées, dont la largeur à mi-hauteur est fixée arbitrairement à 15 cm^{-1}. Les effets de solvant (eau) sont modélisés à la fois de manière implicite, par le modèle CPCM (Modèle de Continuum Polarisable de type Conducteur), et explicite par l'ajout de molécules d'eau autour des groupes fonctionnels. Les tableaux ci-dessous représentent les attributions des bandes de vibration des molécules organiques.

Aspartate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1562	(w)	1557	(s)	1566	$\nu_{as,\ C0OO} + \delta_{CH} + \delta NH_2$
				1553	$\nu_{as,\ C\gamma OO} + \omega_{CH2}$
1417	(s)	1394	(m)	1437	$\nu_{s,C0OO} + \delta_{CH2} + \delta_{CH} + \tau_{NH2}$
				1397	$\nu_{s,C\gamma OO} + \delta_{CH2} + \delta_{CH} + \tau_{NH2}$
1354	(m)	1357	(w)	1374	$\nu_{s,C0OO} + \delta_{CH} + \tau_{NH2}$
1322	(m)	1326	(sh)	1340	$\delta_{CH} + \delta_{CH}\ (C_\beta) + \tau_{NH2}$
		1284	(sh)	1290	$\omega_{CH2} + \delta_{CH}$
1243	(w)	1249	(sh)	1199	$\tau_{NH2} + \delta_{CH} + \delta_{CH}\ (C_\beta)$
1218	(w)	1214	(sh)		
1160	(sh)	1159	(sh)	1163	$\tau_{NH2} + \delta_{CH} + \tau_{CH2}$
1120	(sh)	1119	(sh)	1106	$\omega_{CH2} + \omega_{NH2} + \nu_{CN} + \delta_{CH}$
1040	(sh)	1042	(sh)	1040	$\nu_{C\alpha\text{-}C\beta} + \rho_{CH2}$
		987	(sh)	988	$\rho_{CH2} + \delta_{CH} + \delta_{NH}$
948	(s)	942	(sh)	941	$\nu_{C\beta\text{-}C\gamma OO} + \omega_{CH2} + \omega_{NH2}$
		915	(sh)	910	ω_{NH2}
885	(w)	882	(sh)	864	$\nu_{C\alpha\text{-}C0OO} + \rho_{NH2} + \delta_{CH}\ (C_\beta) + \omega_{C\gamma OO}$
857	(w)	857	(sh)	794	$\omega_{C0OO} + \rho_{CH2} + \nu_{CN} + \delta_{CH}$
795	(w)			751	$\omega_{C0OO} + \omega_{C\gamma OO} + \nu_{C\alpha\text{-}C\beta}$

Glutamate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1560	(w)	1553	(s)	1565	$\nu_{as,\ C0OO} + \delta_{CH}\ (C_\beta)$
				1547	$\nu_{as,\ C\delta OO} + \tau_{CH2}\ (C_\gamma)$
1445	(m)	1453	(sh)	1487	$\delta_{CH2}\ (C_\beta ; C_\gamma)$ en antiphase
				1468	$\delta_{CH2}\ (C_\beta ; C_\gamma)$ en phase
1415	(s)	1400	(m)	1432	$\nu_{s,C\alpha OO} + \delta_{CH2}\ (C_\beta) + \delta_{CH} + \tau_{CH2}$
				1399	$\nu_{s,C\delta OO} + \delta_{CH2}\ (C_\gamma)$
1360	(m)	1358	(sh)	1381	$\delta_{CH}\ (C_\alpha$ et $C_\beta)$
1348	(m)	1346	(sh)	1351	ω_{CH2} en anti-phase $(C_\beta ; C_\gamma) + \delta_{CH} + \tau_{NH2}$
1313	(m)	1312	(sh)	1339	ω_{CH2} en phase $(C_\beta ; C_\gamma) + \delta_{CH} + \delta_{NH}$
1288	(m)	1289	(sh)	1298	τ_{CH2} en phase $(C_\beta ; C_\gamma)$
		1240	(sh)	1271	ω_{CH2} en phase $(C_\beta ; C_\gamma) + \delta_{CH} + \tau_{NH}2$
1202	(sh)	1207	(sh)	1247	$\delta_{CH}\ (C\alpha ; C_\beta ; C_\gamma) + \tau_{NH2}$
1126	(sh)	1122	(sh)	1167	τ_{CH2} en anti-phase $(C_\beta ; C_\gamma) + \delta_{CH}$
1110	(w)	1107	(w)	1092	$\tau_{CH2}\ (C_\gamma) + \nu_{CN}$
1065	(w)	1064	(sh)	1064	$\nu_{CN} + \delta_{C\alpha\text{-}C\beta\text{-}C\gamma}$
1020	(w)	1016	(sh)	1031	$\nu_{C\beta\text{-}C\gamma} + \nu_{CN} + \omega_{NH2}$
				1020	$\nu_{C\alpha\text{-}C\beta} + \tau_{NH2}$
		977	(sh)	962	ω_{NH2}
942	(s)	948	(sh)	940	$\nu_{C\gamma\text{-}COO}$
885	(m)	880	(sh)	860	$\nu_{C\alpha\text{-}COO} + \omega_{NH2} + \tau_{CH2}\ (C_\beta) + \rho_{CH2}\ (C_\gamma)$
866	(m)	861	(sh)	814	$\omega_{C0OO} + \rho_{CH2}\ (C_\beta ; C_\gamma)$ en antiphase
828	(sh)	821	(sh)	780	$\rho_{CH2}\ (C_\alpha ; C_\beta) + \omega_{C0OO}$
779	(sh)	783	(sh)	774	$\omega_{C\delta OO}$

Cystéine					
Raman		IR		Calc	Attribution
1588	(w)	1583	(m)	1665	δ_{NH2}
1556	(w)	1549	(s)	1546	$\nu_{as,COO} + \delta_{CH}$
1435	(s)	1430	(w)	1465	δ_{CH2}
1417	(m)	1413	(m)	1396	$\nu_{s,COO} + \delta_{CH2} + \delta_{CH} + \tau_{NH2}$
1350	(s)	1346	(w)	1389	$\delta_{CH} + \tau_{NH2}$
1309	(m)	1308	(sh)	1322	$\delta_{CH}\ (C_\alpha ; C_\beta)$
1240	(m)	1234	(sh)	1275	$\omega_{CH2} + \delta_{CH} + \tau_{NH2}$
1205	(m)	1202	(sh)	1212	$\delta_{CH} + \tau_{NH2}$
1157	(w)	1151	(sh)	1130	$\delta_{CH} + \tau_{NH2} + \tau_{CH2}$
1090	(m)	1085	(sh)	1087	$\nu_{C\alpha\text{-}C\beta}$; ν_{CN} en antiphase $+ \omega_{NH2}$
1039	(w)	1035	(sh)	1012	$\nu_{C\alpha\text{-}C\beta}$; ν_{CN} en phase $+ \delta_{NH}$
		1009	(sh)	965	$\rho_{CH2} + \omega_{NH2} + \delta_{C\alpha,C\beta,C0}$
		946	(sh)	905	$\rho_{CH2} + \omega_{NH2} + \nu_{CN}$
914	(s)	910	(sh)	867	ρ_{CH2}
838	(s)	835	(sh)	831	$\omega_{COO} + \rho_{CH2} + \delta_{NH}$
797	(sh)	796	(sh)	795	$\omega_{COO} + \rho_{CH2} + \omega_{NH2}$
757	(sh)			743	ν_{CS}
684	(s)			738	$\nu_{CS} + \rho_{NH2}$
633	(sh)			649	$\rho_{CH2} + \delta_{NH} + \delta_{COO}$
546	(w)			514	respiration de la molécule
415	(sh)			436	ρ_{NH2}

Phénylalanine					
Raman		IR		Calc	Attribution
1604	(m)	1604	(sh)	1637	$\nu_{(C\delta\text{-}C\varepsilon)cycle}$ en phase
1584	(m)	1585	(sh)	1616	$\nu_{(C\delta\text{-}C\gamma)cycle}$; $\nu_{(C\zeta\text{-}C\varepsilon)cycle}$ en antiphase
		1560	(s)	1575	δ_{CH} (C_α) + $\nu_{as,COO}$
		1497	(w)	1522	δ_{CH} (C_δ ; C_ε)
		1454	(w)	1481	δ_{CH2}, δ_{CH} (C_δ ; C_ε ; C_ζ)
1445	(w)	1443	(w)	1476	δ_{CH2}, δ_{CH} (C_δ ; C_ε ; C_ζ)
		1420	(m)	1434	$\nu_{s,COO}$ + δ_{CH} (C_α ; C_β) + τ_{NH2}
1409	(w)	1407	(m)	1382	$\nu_{s,COO}$ + δ_{CH} (C_α) + τ_{NH2}
1354	(w)	1358	(w)	1364	δ_{CH} (cycle ; C_β et C_α)
1328	(w)	1331	(w)	1346	δ_{CH} (C_δ ; C_ζ ; C_β et C_α)
1270	(sh)	1274	(sh)	1328	δ_{CH} (C_α) + $\nu_{(C\delta\text{-}C\gamma)cycle}$; $\nu_{(C\zeta\text{-}C\varepsilon)cycle}$ en phase
				1317	ω_{CH2} (C_β)
1207	(m)	1211	(sh)	1220	$\nu_{C\beta\text{-}C\gamma}$ + δ_{CH} (C_δ)
				1210	δ_{CH} (C_α ; C_β) + τ_{NH2}
1184	(w)	1181	(sh)	1175	τ_{CH2} + τ_{NH2} + δ_{CH} (C_α ; C_ε et C_ζ)
				1172	τ_{CH2} + τ_{NH2} + δ_{CH} (C_α ; C_ε ; C_δ et C_ζ)
1159	(w)	1150	(sh)	1105	ν_{CN} + τ_{NH2}
1109	(sh)	1108	(sh)	1096	δ_{CH} (Cycle)
1075	(sh)	1078	(w)	1046	δ_{CH} (Cycle C_δ ; C_ε)
1031	(m)	1030	(w)	1029	$\nu_{C\alpha\text{-}C\beta}$
1004	(s)	1015	(w)	1014	respiration cycle benzénique + δ_{CH} (cycle hors du plan)
925	(sh)	916	(sh)	970	ρ_{CH2} (C_β) + δ_{NH}
		950	(sh)	930	ω_{NH2} + δ_{CH} (hors du plan)
				921	ω_{NH2}
863	(w)	861	(sh)	877	δ_{CH2} (Cδ ; C_ε hors du plan)
824	(w)	820	(sh)	831	respiration du cycle + $\nu_{C\beta\text{-}C\gamma}$
771	(w)	768	(sh)	794	ω_{COO}
749	(w)	744	(sh)	760	δ_{CH} (Cε ; C_ζ hors du plan)
621	(w)			634	respiration du cycle
485	(w)			485	respiration du cylce hors du plan

Oxalate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1570	(w)	1568	(s)	1546	$\nu_{as,\ COO}$ en antiphase
				1544	$\nu_{as,\ COO}$ en phase
1489	(s)	1489	(sh)	1494	$\nu_{s,COO}$ en phase
1454	(m)	--		--	$\nu_{s,COO}$ en phase
1308	(m)	1307	(s)	1309	$\nu_{s,COO}$ en antiphase
905	(s)			913	δ_{COO}, $\nu_{C\text{-}C}$
		843	(sh)	831	ω_{COO}
		763	(w)	741	δ_{COO}
449	(w)			445	δ_{COO}, $\nu_{C\text{-}C}$

Malonate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1570	(w)	1560	(s)	1558	$\nu_{as,\,COO} + \omega_{CH2}$
				1548	$\nu_{as,\,COO} + \tau_{CH2}$
1439	(s)	1437	(w)	1450	δ_{CH2}
1415	(s)	1415	(sh)	1423	$\nu_{s,COO}$ en phase + δ_{CH2}
1360	(m)	1355	(s)	1349	$\nu_{s,COO}$ en antiphase + δ_{CH2}
1259	(w)	1256	(m)	1276	ω_{CH2}
1181	(w)	1178	(w)	1187	τ_{CH2}
955	(s)	964	(w)	969	ρ_{CH2}
				963	$\nu_{C1\text{-}C2}$, δ_{COO}
935	(s)	933	(sh)	928	$\nu_{C2\text{-}C3}$, δ_{COO} (C3), ω_{COO} (C1)
822	(w)	818	(sh)	807	ω_{COO}, δ_{COO}
696	(w)	693	(w)	692	δ_{COO}
586	(m)			583	mouvement du squelette
427	(m)			456	ρ_{CH2}, ρ_{COO}
				431	ρ_{CH2}, ρ_{COO}

Succinate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1559	(w)	1549	(s)	1550	$\nu_{as,\,COO}$ en anti-phase+ ω_{CH2} (C2 et C3)
				1545	$\nu_{as,\,COO}$ en phase+ω_{CH2} (C2 et C3)
		1453	(sh)	1463	δ_{CH2} en anti-phase (C2 et C3)
				1450	δ_{CH2} en phase (C2 et C3)
1418	(s)	1418	(m)	1411	$\nu_{s,COO}$ en phase + ω_{CH2} en anti-phase (C2 et C3)
		1395	(s)	1391	$\nu_{s,COO}$ en anti-phase + ω_{CH2} (C2 et C3)
1326	(m)	1325	(sh)	1342	ω_{CH2} en anti-phase (C2 et C3)
1280	(w)	1295	(m)	1301	τ_{CH2} (C2 et C3) en phase
1231	(sh)	1234	(w)	1239	ω_{CH2} en phase (C2 et C3)
		1184	(sh)	1174	τ_{CH2} (C2 et C3) en antiphase
1053	(sh)	1053	(sh)	1084	$\nu_{C2\text{-}C3}$
1029	(sh)	1033	(sh)	1041	$\omega_{COO,}$ ρ_{CH2}
994	(w)	994	(w)	946	$\nu_{CH2\text{-}COO}$ en phase, δ_{COO}
960	(m)	964	(sh)	931	$\nu_{CH2\text{-}COO}$ en anti-phase, δ_{COO}
		924	(w)	900	$\nu_{CH2\text{-}COO}$ en phase couplé avec H_2O
875	(m)	878	(w)	812	ρ_{CH2} (C2 etC3), ω_{COO}
806	(sh)		(w)	723	$\delta_{C2\text{-}C3\text{-}C4}$, δ_{COO}

Glutarate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1555	(w)	1546	(s)	1553	$\nu_{as,\,COO} + \omega_{CH2}$ (adjacent)
				1547	$\nu_{as,\,COO} + \omega_{CH2}$ (adjacent)
1448	(m)	1458	(sh)	1451	δ_{CH2} (C2 et C4)
				1449	δ_{CH2} (C2, C3 et C4)
1414	(s)	1401	(s)	1410	$\nu_{s,COO}$ en phase + ω_{CH2} (C2 et C4)
				1396	$\nu_{s,COO}$ en antiphase + ω_{CH2} (C2, C3 et C4)
1350	(w)	1350	(sh)	1369	ω_{CH2} en antiphase (C2, C3 et C4)
1319	(w)	1315	(w)	1318	ω_{CH2} en phase (C2 et C4)
				1310	τ_{CH2} en phase (C2, C3 et C4)
1275	(w)	1272	(sh)	1292	τ_{CH2} en antiphase (C2 et C4) + ρ_{CH2} (C3)
1204	(w)	1200	(sh)	1235	ω_{CH2} en phase (C2, C3 et C4)
1157	(w)	1156	(sh)	1164	τ_{CH2} en antiphase (C2, C3 et C4)
1052	(m)	1057	(w)	1078	ρ_{CH2} en phase (C2, C3 et C4)
				1076	$\nu_{C2\text{-}C3}$, $\nu_{C3\text{-}C4}$ en phase
1015	(w)	1010	(sh)	1058	$\nu_{C2\text{-}C3}$, $\nu_{C3\text{-}C4}$ en antiphase
952	(s)	948	(sh)	943	$\nu_{CH2\text{-}COO}$ en phase, δ_{COO}, $\delta_{C2\text{-}C3\text{-}C4}$
900	(s)	899	(sh)	911	$\nu_{CH2\text{-}COO}$ en antiphase, δ_{COO}, $\delta_{C2\text{-}C3\text{-}C4}$
885	(s)	883	(sh)	872	ρ_{CH2} (C2 et C4), τ_{CH2} (C3)
769	(sh)			764	ρ_{CH2} en antiphase (C2, C3 et C4)

Adipate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1549	(w)	1542	(s)	1551	$\nu_{as,\,COO} + \omega_{CH2}$ (adjacent)
				1547	$\nu_{as,\,COO} + \omega_{CH2}$ (adjacent)
1444	(m)	1446	(sh)	1451	δ_{CH2} (C2)
				1450	δ_{CH2} (C5)
1412	(s)	1403	(s)	1404	$\nu_{s,COO}$ en phase + ω_{CH2} (C2, C3, C4 etC5)
				1400	$\nu_{s,COO}$ en anti-phase + ω_{CH2} (C2, C3, C4 etC5)
1360	(w)	1362	(sh)	1382	ω_{CH2} en anti-phase (C2, C3, C4 etC5)
				1349	ω_{CH2} en anti-phase (C2, C3, C4 etC5)
1314	(m)	1315	(sh)	1314	τ_{CH2} en phase (C2, C3, C4 etC5)
1302	(w)	1300	(sh)	1291	ω_{CH2} en anti-phase (C2, C3, C4 etC5)
1198	(w)	1192	(sh)	1228	ω_{CH2} en phase (C2, C3, C4 etC5)
1149	(sh)	1141	(w)	1153	τ_{CH2} en anti-phase (C2, C3, C4 etC5)
1077	(m)	1077	(sh)	1097	ρ_{CH2} en phase
1062	(m)	1063	(sh)	1092	$\nu_{C2\text{-}C3;\,C4\text{-}C5}$ en phase
1046	(w)	1046	(sh)	1048	$\nu_{C2\text{-}C3;\,C4\text{-}C5}$ en anti-phase
1021	(w)	1020	(sh)	1043	$\nu_{C3\text{-}C4}$
929	(s)	922	(sh)	932	$\nu_{C2\text{-}COO}$ et $\nu_{C5\text{-}COO}$ en phase
				922	$\nu_{C2\text{-}COO}$ et $\nu_{C5\text{-}COO}$ en anti-phase + τ_{CH2} (C3 et C4)
				920	τ_{CH2} (C3 et C4)+ ρ_{CH2} (C2 et C5)
888	(m)			886	$\nu_{C1\text{-}COO}$
				877	$\nu_{C2\text{-}COO}$
840	(m)			810	ρ_{CH2} en anti-phase (C2, C3, C4 etC5)
770	(sh)				δ_{COO}, $\delta_{C2\text{-}C3\text{-}C4}$, $\delta_{C3\text{-}C4\text{-}C5}$

Pimelate					
Raman		IR		Calc	Attribution
1549	(w)	1541	(s)	1551	$\nu_{as,\ COO}$ en phase et antiphase + ω_{CH2} (C2 et C6)
1444	(m)	1444	(sh)	1472	δ_{CH2} (C3, C4 et C5)
				1451	δ_{CH2} (C2 et C6)
1411	(s)	1405	(s)	1404	$\nu_{s,COO}$ en phase + ω_{CH2} (C2, C3, C5 et C6)
				1400	$\nu_{s,COO}$ en anti-phase + ω_{CH2}
1369	(sh)	1369	(sh)	1370	ω_{CH2} en antiphase (C2, C, C5 et C6)
1312	(m)	1316	(w)	1322	τ_{CH2} (C2, C3, C5 et C6) + ρ_{CH2} (C4)
1304	(w)	1298	(sh)	1306	τ_{CH2} en antiphase (C2, C3, C4, C5 et C6)
1196	(w)	1190	(sh)	1226	ω_{CH2} en phase (C2, C3, C4, C5 et C6)
1140	(sh)	1140	(sh)	1147	τ_{CH2} en antiphase (C2, C3, C4, C5 et C6)
1085	(m)	1086	(w)	1108	ρ_{CH2} en phase (C2, C3, C4, C5 et C6)
1073	(m)	1077	(sh)	1097	$\nu_{C2\text{-}C3;\ C5\text{-}C6}$ en phase
1060	(w)			1064	$\nu_{C2\text{-}C3;\ C5\text{-}C6}$ en antiphase
1036	(sh)			1037	$\nu_{C3\text{-}C4;\ C4\text{-}C5}$ en phase
1021	(sh)			1026	$\nu_{C3\text{-}C4;\ C4\text{-}C5}$ en antiphase
940	(s)	939	(sh)	929	$\nu_{C2\text{-}COO}$ et $\nu_{C6\text{-}COO}$ en antiphase
				924	$\nu_{C2\text{-}COO}$ et $\nu_{C6\text{-}COO}$ en phase
888	(m)	883	(sh)	883	$\nu_{C2\text{-}COO}$ et $\nu_{C6\text{-}COO}$ en phase
862	(m)			850	ρ_{CH2} en antiphase(C1, C4 et C6) + τ_{CH2} en antiphase (C3 et
656					C5)
	(w)			704	δ_{COO}, $\delta_{C2\text{-}C3\text{-}C4}$, $\delta_{C4\text{-}C5\text{-}C6}$ en antiphase
627	(w)			684	δ_{COO}, $\delta_{C2\text{-}C3\text{-}C4}$, $\delta_{C4\text{-}C5\text{-}C6}$ en phase

Glutamate dipeptide			
IR		Calc	Attribution
1633	(w)	1631	$\nu_{CO} + \delta_{NH} + \delta_{NH2}$
1582	(m)	1595	$\nu_{as,COO} + \delta_{CH}$
1554	(s)	1573	$\nu_{as,COO} + \delta_{CH} + \delta_{NH2}$
		1564	$\nu_{as,COO} + \omega_{CH2}$
1452	(sh)	1481	$\delta_{CH} + \delta_{CH2} + \delta_{NH}$
1401	(m)	1385	$\nu_{S,COO} + \omega_{CH2} + \delta_{NH} + \delta_{CH}$
1352	(sh)	1371	δ_{CH}

Pyroglutamate			
IR		Calc	Attribution
1664	(m)	1665	$\nu_{CO} + \delta_{NH}$
1580	(s)	1618	$\nu_{as,COO}$
1463	(sh)	1491	δ_{CH2}
1446	(sh)	1463	δ_{CH2}
1410	(m)	1396	$\nu_{s,COO,}$ $\delta_{CH} + \tau_{NH2} + \nu_{CN}$
1376	(sh)	1384	$\delta_{CH} + \delta_{NH} + \omega_{NH2}$
1300	(m)	1314	ω_{CH2} en antiphase + δ_{CH}

ν_s : symmetrical stretching. ν_{as} : asymmetrical stretching. δ : bending (scissoring). τ : twisting. ω : wagging. ρ : rocking.

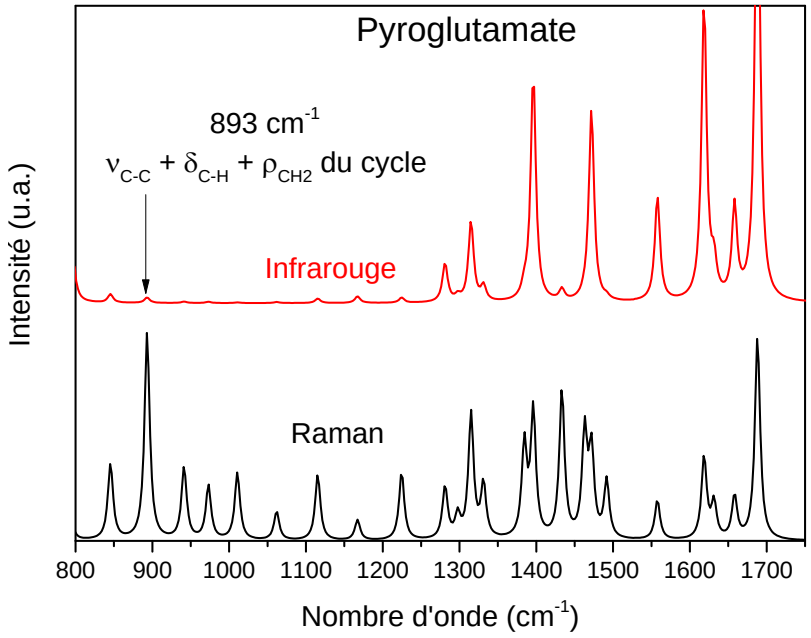


Figure I : Spectres Raman et Infrarouge simulés du pyroglutamate libre.

Nous constatons en comparant les deux spectres (**Figure I**) que le mode vers 893 cm^{-1} est intense en Raman et faiblement intense en infrarouge.

La **figure II** représente les spectres théoriques pour la tyrosine pour les deux formes protonée et déprotonée du groupement phénol (**Figure III**). Nous constatons que la bande de vibration qui correspond à l'élongation C-C du cycle (1537 cm^{-1}) se déplace vers les basses fréquences (1513 cm^{-1}) en déprotonant le groupement phénol.

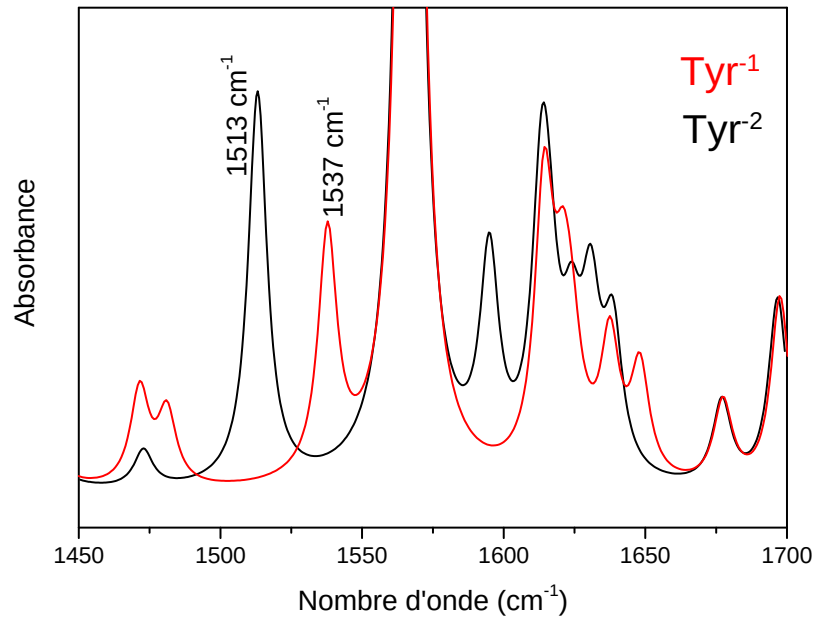
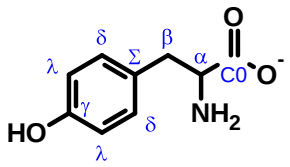
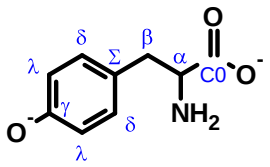


Figure II : Spectre MIR théorique de tyrosine libre



Tyr^{-1}



Tyr^{-2}

Figure III : Molécule de tyrosine présentant deux états de protonations différents

2. Calcul quantique périodique

Toutes les couches électroniques sont décrites explicitement (pas de pseudopotentiels) pour l'ensemble des atomes. Les jeux de fonctions de bases localisées (gaussiennes contractées) sont extraits du site du code de calcul Crsytal14[1]. Ces jeux de fonctions de base ont déjà été utilisés pour décrire des hydroxydes d'aluminium[2] et de magnésium[3].

Le niveau d'approximation pour le calcul des intégrales de coulomb et d'échange est contrôlé par cinq paramètres[4]. Pour cette étude, les valeurs 7 7 7 8 18 ont été utilisées. Le seuil de convergence de l'énergie lors du processus SCF (champ auto-cohérent) été fixé à 10^{-10} Ha pour les optimisations de géométrie ainsi que pour les calculs de fréquence. L'intégration numérique de la contribution d'échange et de corrélation a été réalisée sur le volume de la maille au moyen de la grille XLGRID qui contient 75 point radiaux et 974 point angulaires conduisant à une erreur sur la densité de charge de l'ordre de 10^{-5} |e| pour les deux systèmes. L'espace réciproque a été échantillonné selon un sous réseau défini par un facteur de rétrécissement de 4 (le long de chacun des 3 vecteurs du réseau), ce qui correspond à respectivement 24 et 36 vecteurs k indépendants dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin pour les systèmes anhydre et hydraté.

Les fréquences de vibration des différents modes ont été calculées uniquement au pont Γ dans le cadre de l'approximation harmonique. Les spectres théoriques ont été reproduits comme somme de fonctions pseudo-voigt. Une valeur arbitraire de 8 cm^{-1} (identiques pour tous les modes) a été utilisée, étant donnée l'impossibilité de calculer ce facteur dans le cadre de la méthode employée.

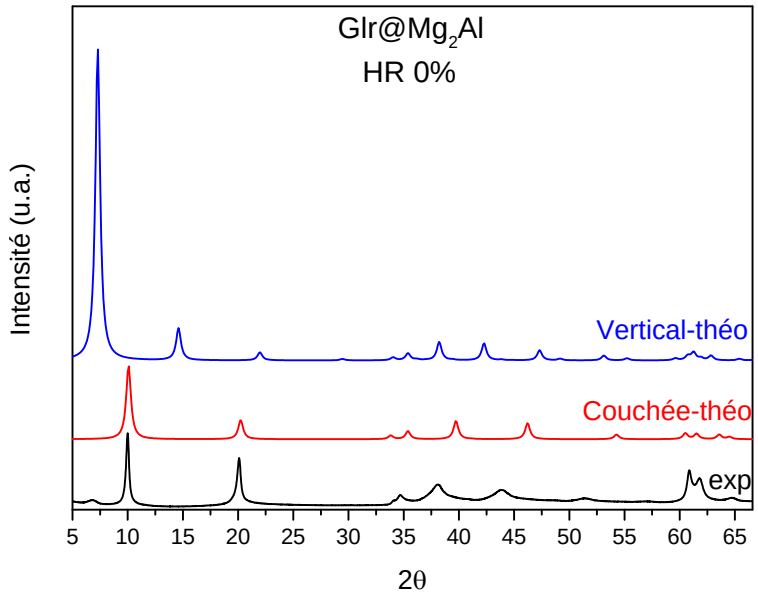
2.1. Glr@Mg_2Al

Le **tableau I** représente la différence énergétique entre deux structures HDLs optimisés avec deux orientations du glutarate couchée et verticale. La différence énergétique énorme entre les deux orientations, nous permet de conclure que l'orientation préférentielle du glutarate sous vide est couchée.

Tableau I : Différence énergétiques entre structures modèles optimisées.

	Orientations	ΔE (Kj/mol/unité formulaire)
Glr	Couchée	0,00
	Verticale	35,70

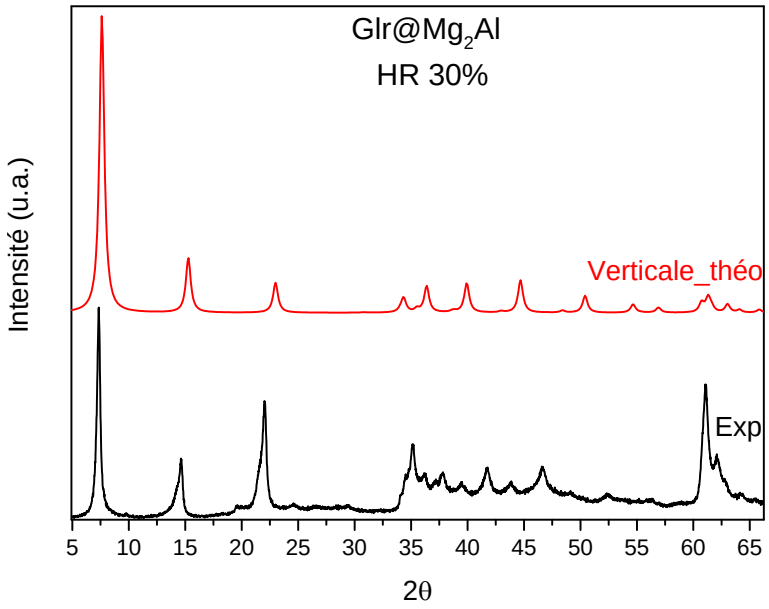
Les diffractogrammes théoriques sont tracés et comparer à l'expérience (**figure IV**). L'orientation couchée décrit le mieux la distance interfoliaire expérimentale, ce qui confirme les résultats énergétiques. Les paramètres cristallins sont extraits du diffractogramme le plus stable afin d'avoir une meilleur comparaison. (Longueur en [Å], angle en [°], volume de maille en [Å^3]. « c' » est la distance interfoliaire (c = 3c')). Un bon accord entre l'expérience et la théorie est observé.



	Glr	
	Exp	Théo
a	3,041	3,065
C	26,506	26,329
α	90	89,13
β	90	90,82
γ	120	120,24
V	212,27	213,68
c'	8,835	8,776

Figure IV : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales, diffractogramme (à gauche) et paramètres cristallins (à droite) du modèle le plus stable. Longueur en [Å], angle en [°]. V est le volume de maille [Å^3] et « c' » la distance interfoliaire (c = 3c').

Lorsque les modèles couché et vertical ont été optimisés avec 6 molécules d'eau (ce qui correspond au second palier d'hydratation et donc au données enregistrées à humidité ambiante) ils ont tous les deux convergés vers la même structure dans laquelle le glutarate est orienté de manière verticale. Ainsi, à la différence du cas de l'oxalate, les contraintes stériques interdisent l'orientation couchée dans le cas du glutarate pour cette quantité d'eau. Les diffractogrammes théorique et expérimental sont comparés dans la **figure V** (à gauche) et les paramètres cristallins extraits à droites (Longueur en [Å], angle en [°], volume de maille en [Å^3]. « c' » est la distance interfoliaire (c = 3c')).



	Glr	
	Exp	Théo-6H_2O
a	3,041	3,054
c	36,245	36,694
α	90	89,00
β	90	93,86
γ	120	119,62
V	290,27	296,86
c'	12,081	12,231

Figure V : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales, diffractogramme (à gauche) et paramètres cristallins (à droite) du modèle le plus stable. Longueur en [Å], angle en [°]. V est le volume de maille [Å^3] et « c' » la distance interfoliaire (c = 3c').

Références bibliographiques

[1] "Crystal-Basis Sets Library." [Online]. Available: http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php. [Accessed: 03-Sep-2016].

[2] R. Demichelis, Y. Noël, P. Ugliengo, C. M. Zicovich-Wilson, and R. Dovesi, "Physico-Chemical Features of Aluminum Hydroxides As Modeled with the Hybrid B3LYP Functional and Localized Basis Functions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 27, pp. 13107–13134, Jul. 2011.

[3] F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, R. Orlando, and R. Dovesi, "Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)2: a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 396, no. 4–6, pp. 308–315, Oct. 2004.

[4] R. Dovesi et al., "Crystal14 user's manual." Torino, 15-Jun-2016.

Annexe V

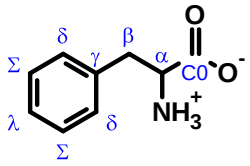
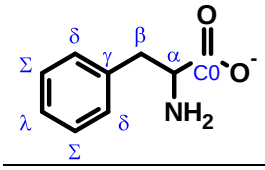
Résultats RMN

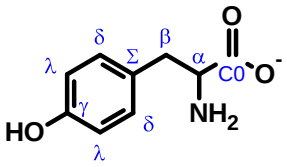
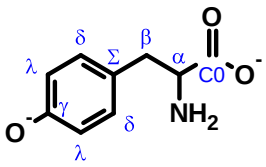
Les tableaux ci-dessous représentent les déplacements chimiques des atomes de carbone des acides aminés intercalés dans des phases HDLs et en les comparant aux déplacements chimiques des acides aminés en solution sous différents états de protonation.

	δ (ppm)				
	δ-COO^-	C_0-COO^-	α-C	ϒ-C	β-C
Glu@Mg_2Al	182.5	182.5	57.1	34.5	32.3
En solution aqueux					
$HOOC^{\delta}$-$^{\gamma}CH_2$-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_3^+$-$^{c0}COO^-$	177.6	174.3	54.4	30.6	26.1
$^-OOC^{\delta}$-$^{\gamma}CH_2$-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_3^+$-$^{c0}COO^-$	181.7	175.0	55.2	34.6	27.4
$^-OOC^{\delta}$-$^{\gamma}CH_2$-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_2$-$^{c0}COO^-$	183.1	182.4	56.3	34.5	31.7

	δ (ppm)			
	ϒ -COO^-	C_0-COO^-	α-C	β-C
Asp@Mg_2Al	183.7	180.7	56.3/53.8	46.0/42.7
En solution aqueux				
$HOOC^{\gamma}$-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_3^+$-$^{c0}COO^-$	174.9	173.4	51.4	35.2
$^-OOC^{\gamma}$-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_3^+$-$^{c0}COO^-$	178.0	174.7	52.9	37.1
$^-OOC^{\gamma}$-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_2$-$^{c0}COO^-$	182.0	180.4	54.4	43.3

	δ (ppm)		
	C_0-COO^-	α-C	β-C
Cys@Mg_2Al	183.5	59.5	32.3
En solution aqueux			
HS-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_3^+$-$^{c0}COO^-$	173.0	56.4	25.4
$^-$S-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_3^+$-$^{c0}COO^-$	176.9	58.4	28.0
$^-$S-$^{\beta}CH_2$-$^{\alpha}CHNH_2$-$^{c0}COO^-$	182.2	60.7	32.2

	δ (ppm)						
	C_0-COO^-	ϒ-C	δ-C	Σ-C	λ-C	α-C	β-C
Phe@Mg_2Al	180.8	138.6	129.1	129.1	127.2	59.0	43.8
En solution aqueux							
	174.9	135.8	129.8	129.6	128.1	56.7	37.19
	182.3	138.5	129.9	129.1	127.2	57.9	40.9

	δ (ppm)						
	C_0-COO^-	ϒ-C	δ-C	Σ-C	λ-C	α-C	β-C
Tyr@Mg_2Al	181.7	163.7/157.9	130.0	124.1	117.3	58.4	41.6/38.3
En solution aqueux							
	181.4	160.4	131.2	126.4	117.7	57.9	39.5
	183.2	164.6	131.1	124.4	119.0	58.1	40.3

Annexe VI

Spectroscopie en solution aqueuse

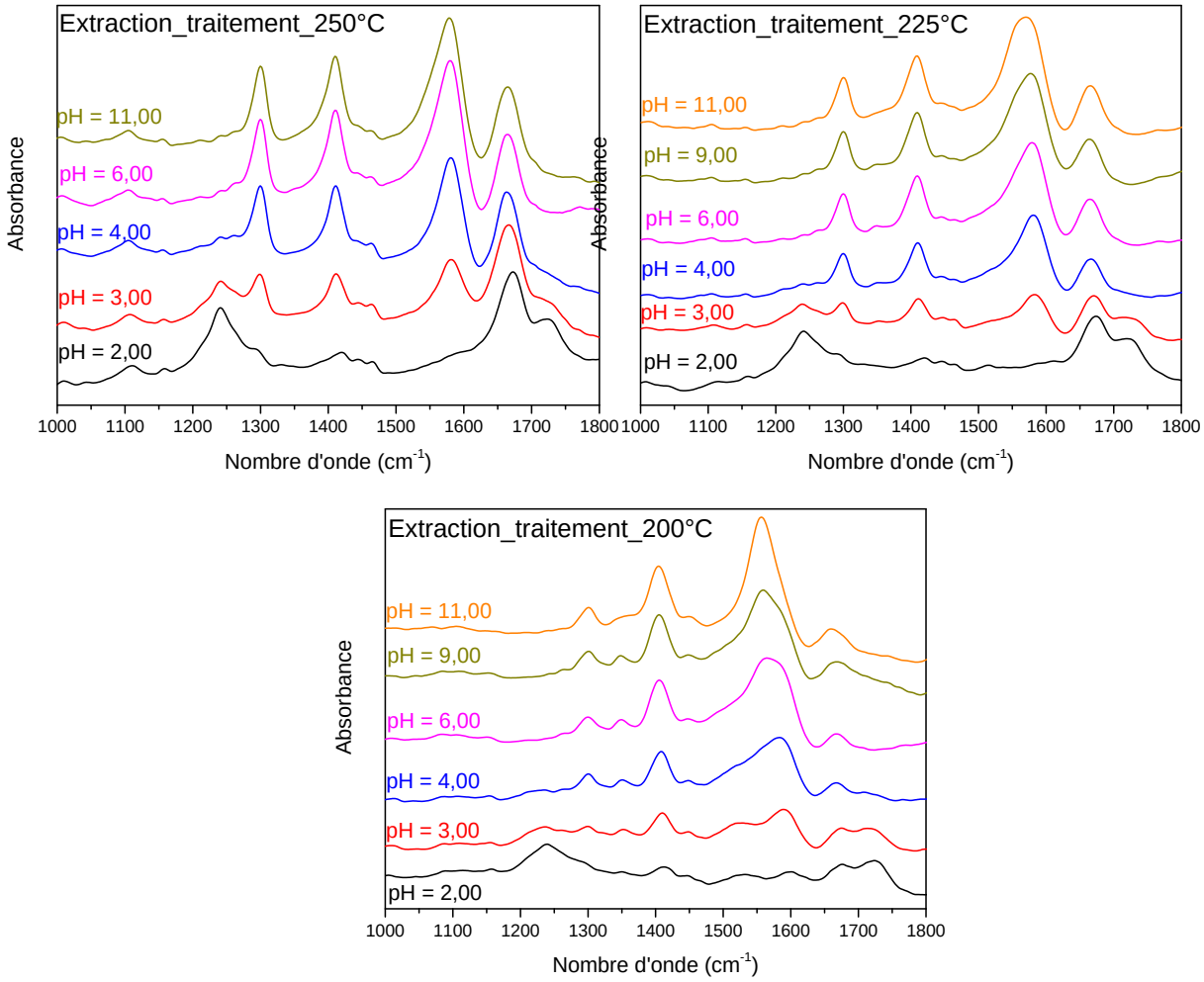
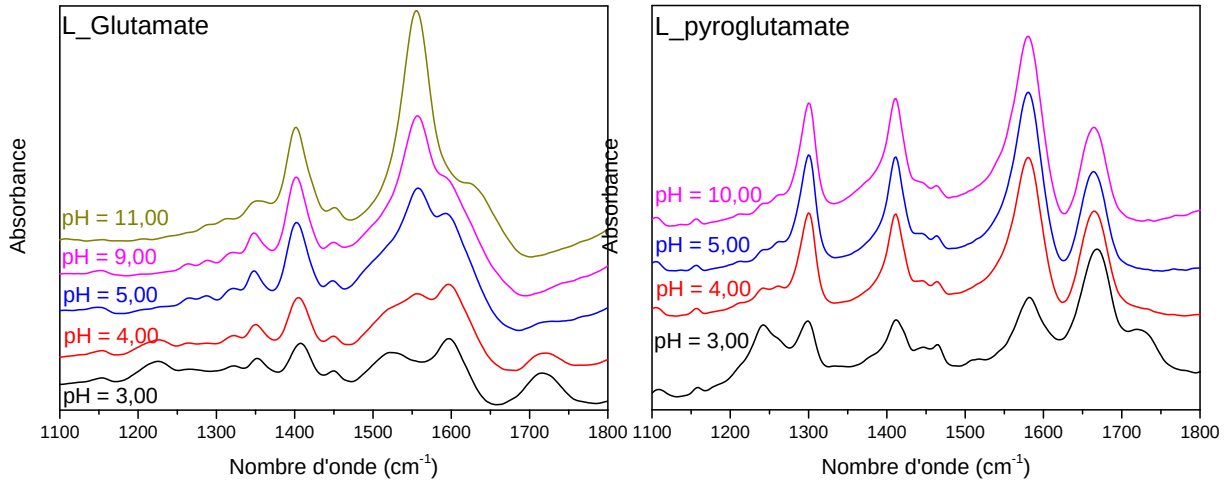


Figure I : Spectres MIR_ATR en fonction du pH des produits d'extraction du traitement du glutamate intercalés dans des phases HDLs (Mg^{II}/Al^{III}).



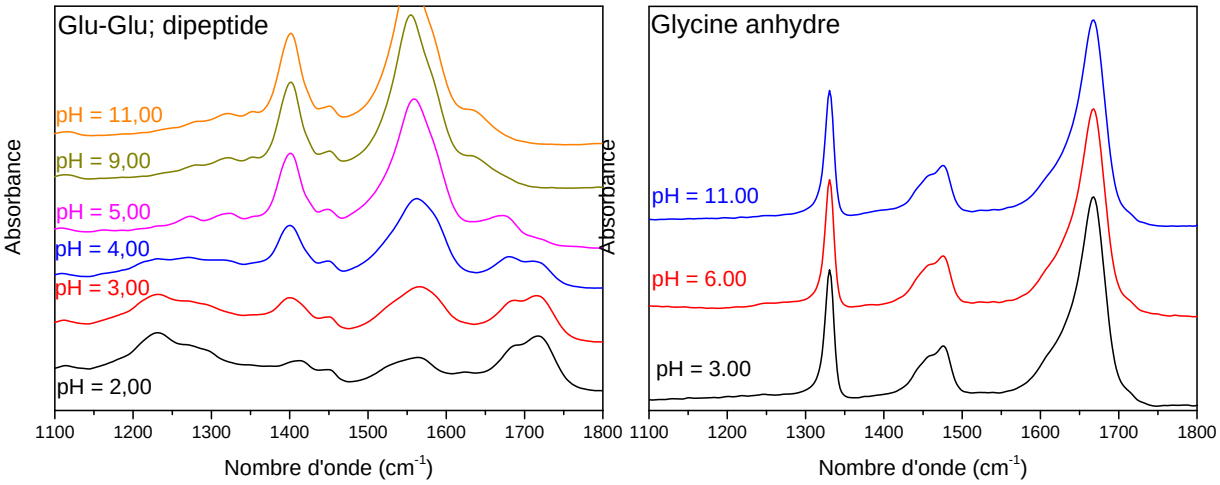
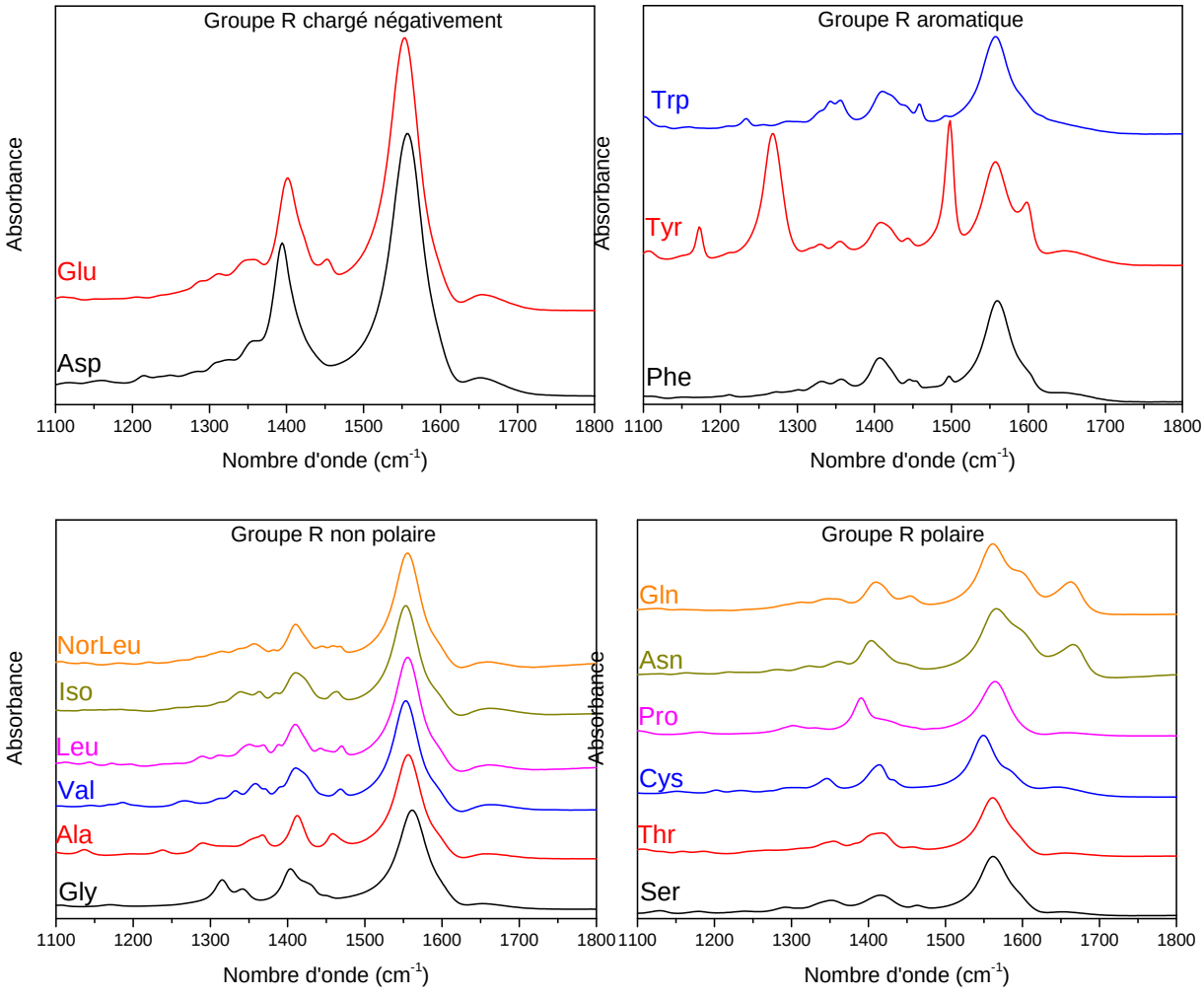


Figure II : Spectres ATR-MIR du glutamate, pyroglutamate, diglutamate et de la glycine anhydre en fonction du pH.



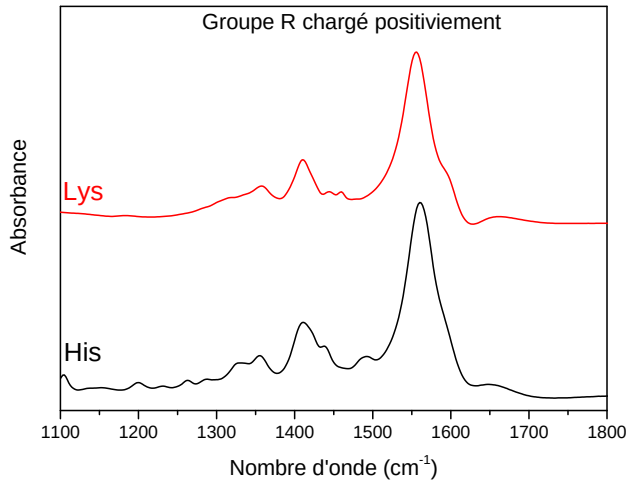


Figure III : Spectres ATR_MIR des acides aminés sous formes totalement déprotonées à pH = 12. ([AA]= 0, 5 M et pour les acides aminés peu solubles 0,1 M).

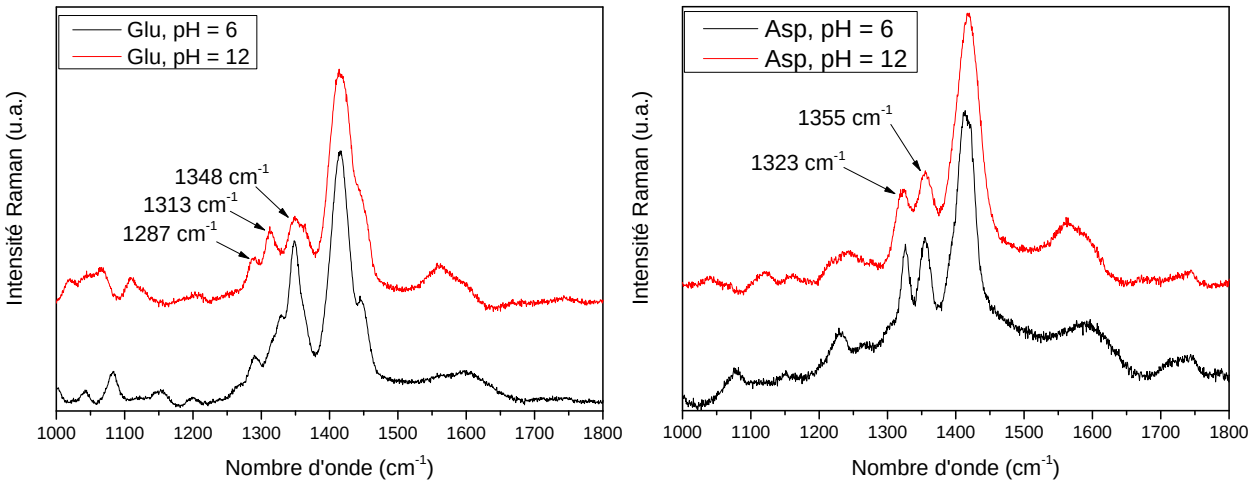
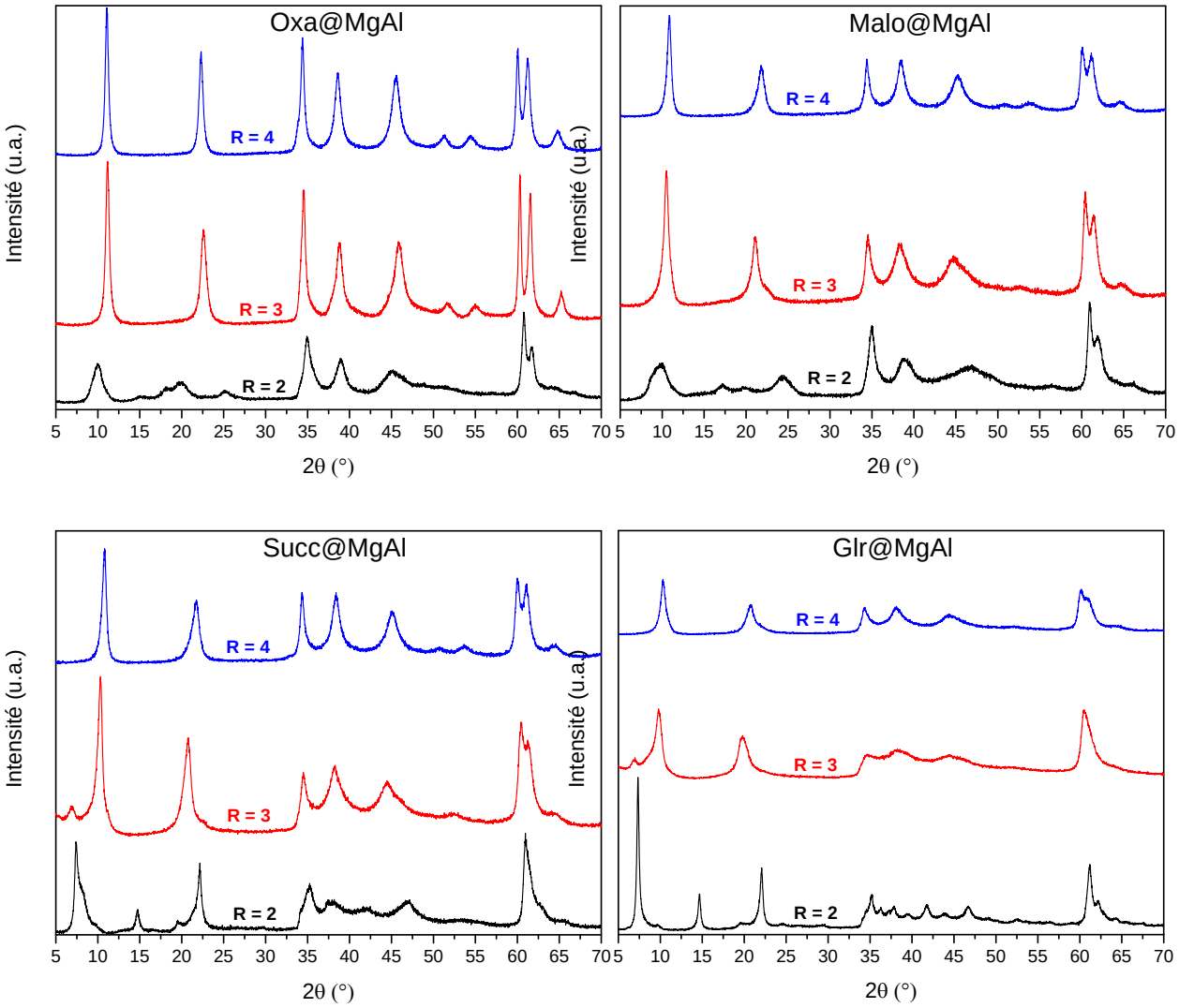


Figure IV : Spectres Raman liquide de l'acide aspartique et l'acide glutamique à deux pH différents ; 6 et 12. ([AA] = 0,5 M)

Annexe VII

Dc@MgAl



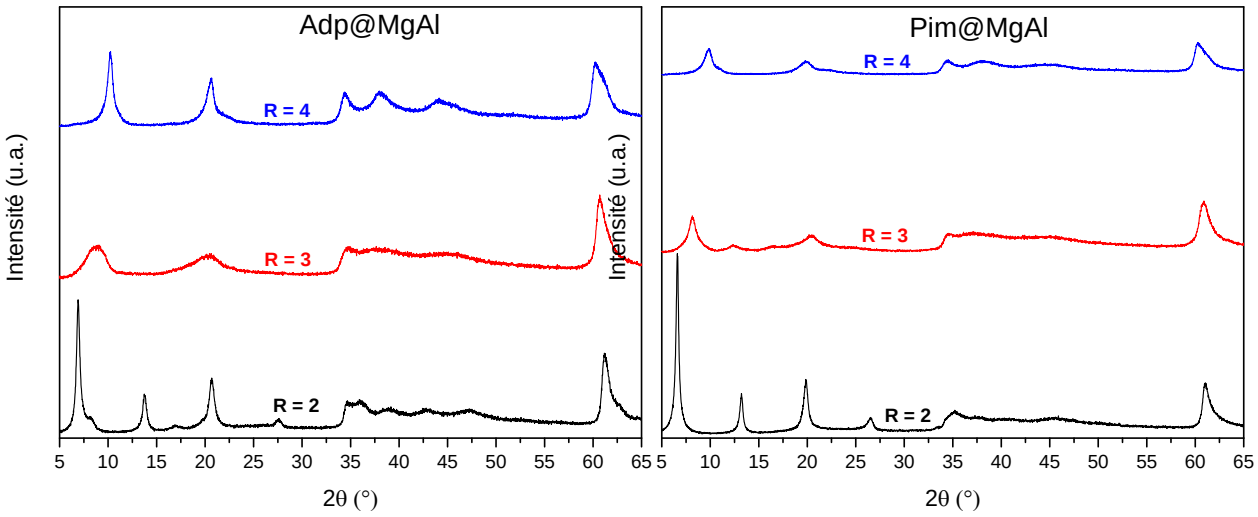


Figure I : Diffractogrammes des hybrides Dc@MgAl pour différents Ratios.

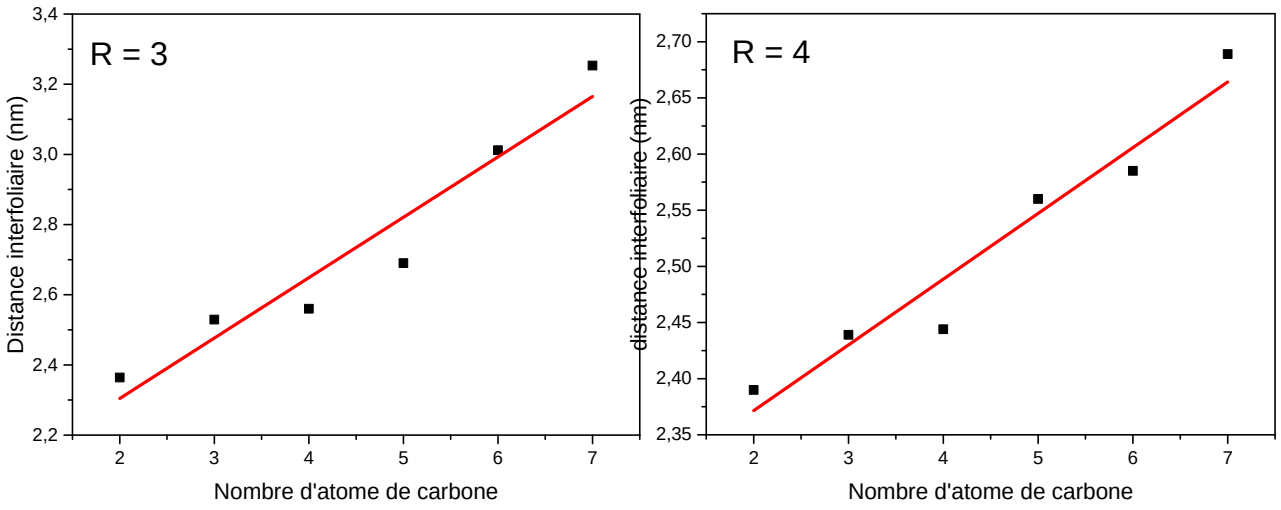


Figure II : Evolution de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne carbonée pour les ratios 3 et 4.

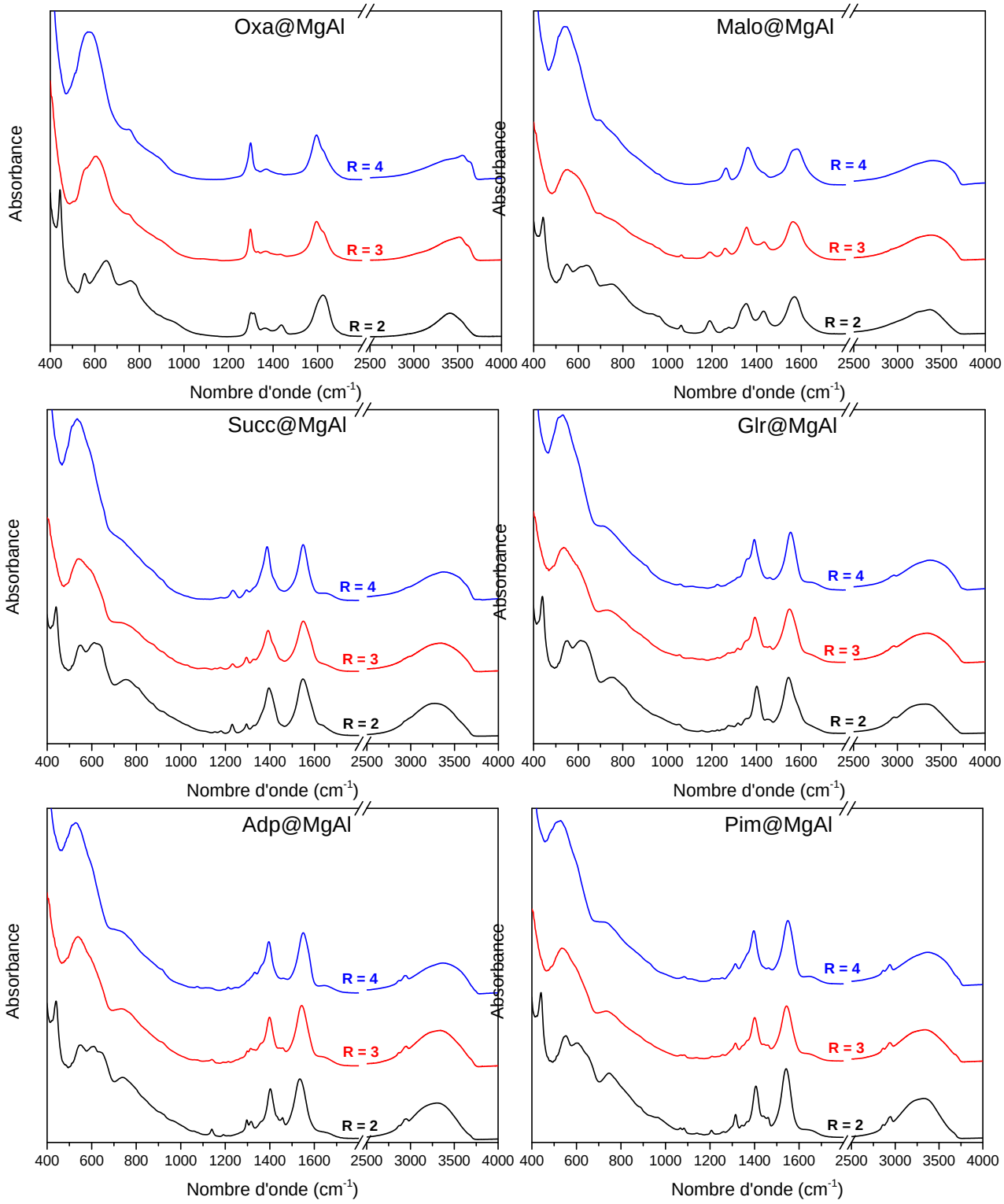


Figure III : Spectres MIR-ATR des phases HDLs Dc@MgAl pour différents ratios.

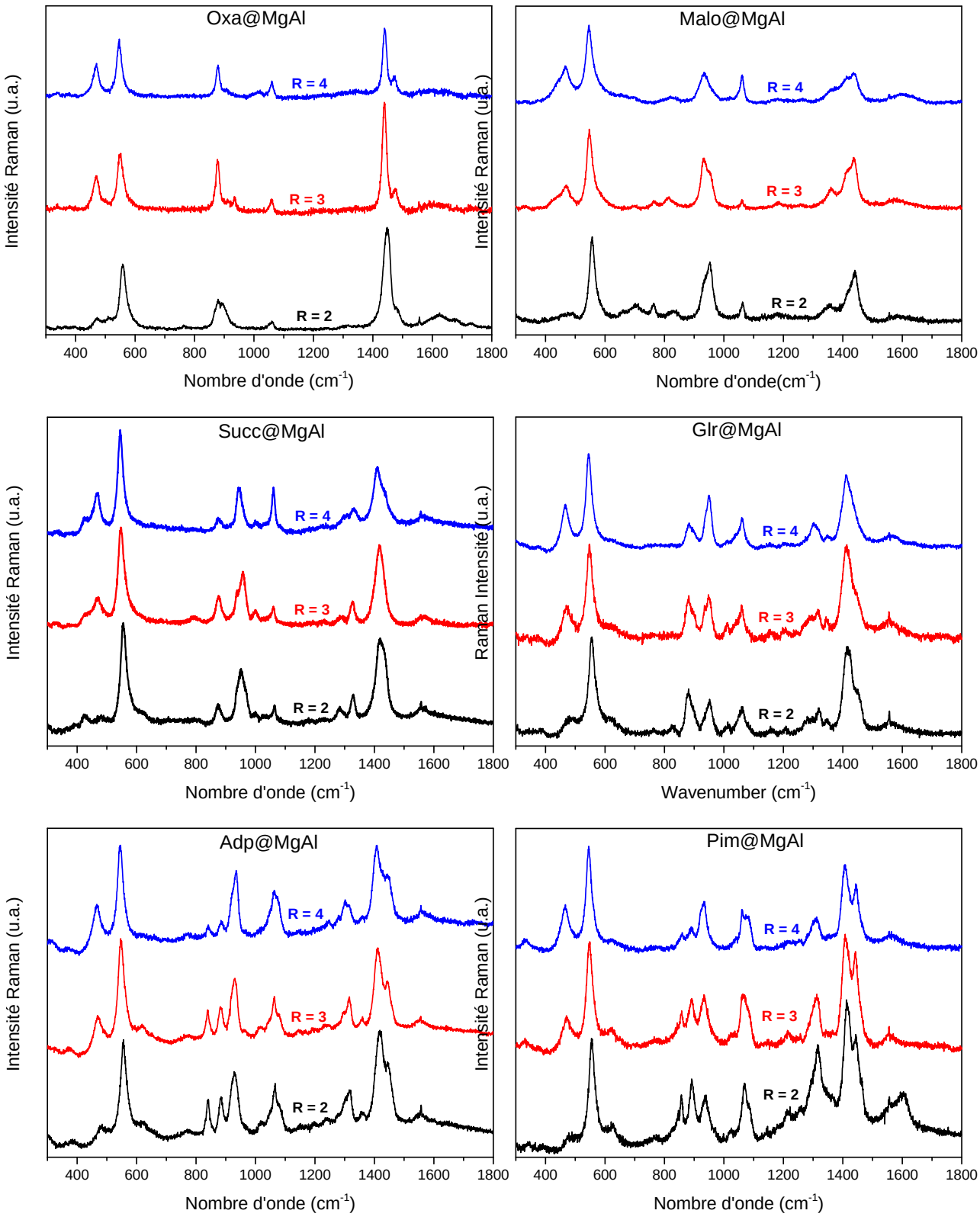


Figure IV : Spectres Raman des hybrides Dc@MgAl pour différents ratios.

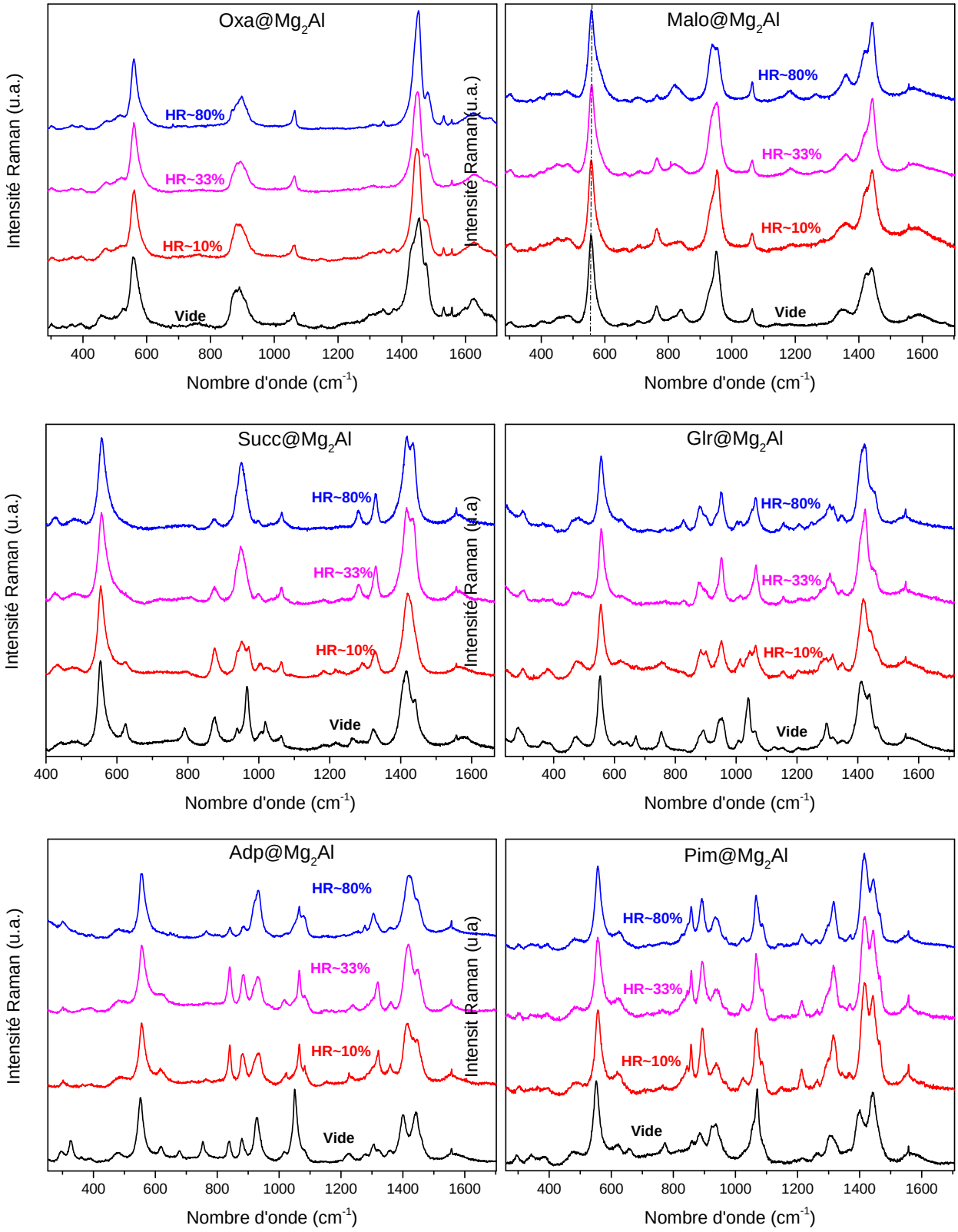


Figure V : Spectres Raman des hybrides Dc@Mg_2Al à différents humidités