



**HAL**  
open science

# Echanges d'anions sur ionosilices : de l'élaboration des matériaux aux études physicochimiques et leurs applications en séparation et catalyse

Ut Dong Thach

► **To cite this version:**

Ut Dong Thach. Echanges d'anions sur ionosilices : de l'élaboration des matériaux aux études physicochimiques et leurs applications en séparation et catalyse. Matériaux. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT239 . tel-01809036

**HAL Id: tel-01809036**

**<https://theses.hal.science/tel-01809036>**

Submitted on 6 Jun 2018

**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.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par **Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard  
Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt de  
Montpellier UMR 5253

Spécialité : **Chimie des matériaux**

Présentée par **Ut Dong THACH**

**Echanges d'anions sur ionosilices : De  
l'élaboration des matériaux aux études  
physicochimiques et leurs applications en  
séparation et catalyse**

Soutenue le 18 Novembre 2016 devant le jury composé de

M. Laurent BONNEVIOT, Professeur, ENS Lyon	Rapporteur
Mme Bénédicte LEBEAU-TALAMONA, DR CNRS, IS2M Mulhouse	Rapporteur
Mme Anne BOUSSONNIERE, MC, Université du Maine	Examinatrice
M. Rénal BACKOV, Professeur, Université de Bordeaux	Président du jury
M. Peter HESEMANN, DR CNRS, Université de Montpellier	Directeur de thèse
Mme Bénédicte PRELOT, CR CNRS, Université de Montpellier	Co-directrice de thèse
M. Jerzy ZAJAC, Professeur, Université de Montpellier	Examineur
M. Stéphane PELLET-ROSTAING, DR CNRS, ICSM, Marcoule	Examineur



# AVANT-PROPOS

---

*Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, en parallèle entre l'équipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS) et de l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME).*

*Je souhaiterais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à Monsieur Peter HESEMANN et Madame Bénédicte PRELOT, mes directeurs de thèse, qui ont dirigé mon travail avec leur patience, leur disponibilité et leurs précieux conseils. Leurs recommandations m'ont permis de résoudre mes difficultés et progresser dans ma recherche et également dans ma vie quotidienne.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jerzy ZAJAC et Monsieur Stéphane PELLET-ROSTAING, pour avoir participé à ce travail pour leur rigueur et leur disponibilité.*

*Je remercie Madame Bénédicte LEBEAU-TALAMONA et Monsieur le Professeur Laurent BONNEVIOT pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant être les rapporteurs de ma thèse.*

*Je remercie également Madame Anne BOUSSONNIERE et Monsieur le Professeur Rénal BACKOV pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'être examinateurs de ce travail.*

*Je voudrais adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur Philippe TRENDS, Monsieur Gérard DELAHAY, Monsieur Amine GENESTE, Monsieur Arie VAN DER LEE, Monsieur Didier COT, Monsieur Franck GODIARD et Monsieur Philippe DIEUDONNE-GEORGE ainsi que tous ceux que je n'ai pas encore cités pour leur soutien durant ces temps de préparation de ma thèse.*

*Je remercie les permanents des équipes CMOS et AIME, les post-doctorants, les doctorants, les stagiaires qui m'ont apporté leur aide pendant les trois ans de thèse.*

*Je remercie le projet LabEx ChemISyst (Laboratoire d'Excellence sur la Chimie des Systèmes Moléculaires et Interfaciaux) pour le support financier (ANR-10-LABX-05-01).*

*Enfin, je remercie spécialement ma famille, mes amis pour leur encouragement depuis toujours.*

# SOMMAIRE

---

<b>Abréviations</b> .....	6
<b>Introduction</b> .....	7
1.    Echange d'ions.....	7
2.    Objectif de la thèse.....	7
3.    Structure du manuscrit.....	8
<b>Chapitre 1. Ionosilice : Synthèse et application</b> .....	10
1.    Liquides ioniques (LIs).....	11
1.1.    Définition.....	11
1.2.    Propriétés physico-chimiques.....	12
2.    Silice mésoporeuse nanostructurée.....	13
2.1.    Historique.....	13
2.2.    Mécanisme de formation.....	15
3.    Matériaux hybrides inorganiques-organiques à base de silice mésoporeuse.....	17
3.1.    Méthode de post-greffage.....	18
3.2.    Co-condensation.....	18
3.3.    Matériaux de type « <i>Periodic Mesoporous Organosilica</i> » (PMO).....	20
3.4.    Ionosilice.....	20
3.4.1.    Synthèse d'ionosilices fonctionnalisées par méthode de post-greffage.....	21
3.4.2.    Synthèse d'ionosilices par méthode de co-condensation.....	22
3.4.3.    Ionosilice hybride.....	24
4.    Applications.....	27
4.1.    Adsorption d'ions.....	27
4.2.    Modification de surface.....	28
4.3.    Ionosilices en tant que support de catalyseur.....	28
5.    Conclusion.....	29
<b>Chapitre 2. Ionosilices hybrides contenant des groupements aromatiques</b> .....	31
1.    Introduction.....	32
2.    Manuscrit de la publication.....	33
3.    Analyses supplémentaires.....	40
4.    Conclusion.....	44

<b>Chapitre 3. Développement de nouveaux échangeurs d'anions à base d'ionosilices hybrides</b> .....	45
I. Introduction.....	46
II. Utilisation d'ionosilices hybrides pour la rétention du chrome hexavalent Cr (VI) en milieu aqueux .....	49
1. Résumé de la publication.....	49
2. Manuscrit de la publication .....	51
III. Adsorption de radionucléides de type iodure et de l'influence de l'irradiation.....	77
1. Résumé de la publication.....	77
2. Manuscrit de la publication .....	77
IV. Utilisation d'ionosilices pour la rétention du diclofénac et du sulindac .....	87
1. Résumé de la publication.....	87
2. Manuscrit de la publication .....	88
V. Adsorption de <i>p</i> -aminosalicylate sur les ionosilices hybrides contenant des entités ammoniums .....	106
1. Introduction .....	106
2. Partie expérimentale .....	107
3. Résultats et discussion .....	109
3.1. Synthèse de matériaux .....	109
3.2. Isotherme d'adsorption de PAS sur ionosilices .....	109
3.3. Influence du pH sur capacité d'adsorption de PAS .....	111
3.4. Cinétique d'adsorption.....	113
4. Conclusion .....	116
VI. Analyses supplémentaires : Adsorption de méthyle orange sur ionosilices .....	118
VII. Conclusion .....	119
<b>Chapitre 4. Modification des propriétés interfaciales d'ionosilices mésoporeuses: Influence des sous-structures cationiques et des anions échangeables</b> .....	120
1. Introduction.....	121
2. Manuscrit de la publication.....	122
3. Conclusion .....	141
<b>Chapitre 5. Synthèse de nanoparticules de palladium supportées sur ionosilice hybride : Application au couplage carbone-carbone</b> .....	142
1. Introduction.....	143
2. Partie expérimentale.....	144
3. Résultats et discussion .....	146

3.1. Synthèse de matériau .....	146
3.2. Synthèse de NP de palladium supportées sur ionosilice .....	147
3.3. Stabilité chimique des ionosilices dans les conditions de la préparation des catalyseurs au NP de palladium .....	148
3.4. Stabilité structurale des ionosilices dans les conditions de la préparation des catalyseurs au NP de palladium .....	150
3.5. Etudes morphologiques des catalyseurs.....	151
3.6. Caractérisation de NP de palladium.....	152
3.6.1. Diffusion des rayons X aux petits angles (ou SAXS : Small Angle X-rays Scattering) .....	152
3.6.2. Microscopie électronique à transmissions (MET).....	154
4. Conclusion .....	155
<b>Conclusion générale</b> .....	157
<b>Références</b> .....	160

# Abréviations

---

APS	3-aminopropyltriméthoxysilane
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BuOH	1-butanol
CSDA	Agent de co-structuration (Co-Structure Directing Agent)
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
CTM	Mécanisme coopératif d'auto-assemblage (Cooperative Templating Mechanism)
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Analyse dispersive en énergie (energy-dispersive X-ray)
EtOH	Ethanol
FT-IR	Infrarouge à transformation de Fourier
ITC	Calorimétrie isotherme à titrage (Isothermal Titration Calorimetry)
LIs	Liquides ioniques
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MO	Méthyle orange
NHC	<i>N</i> -heterocyclic carbene
NP	Nanoparticule
P123	Copolymère à blocs Pluronic P123 : (EO) <sub>20</sub> (PO) <sub>70</sub> (EO) <sub>20</sub>
PAS	<i>p</i> -aminosalicylate
PMO	Matériau périodique mésoporeux organosilicique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SHS	60 % hexadécylsulfonate de sodium + 40 % octadécylsulfate de sodium
TEOS	Tétraéthoxysilane
THF	Tétrahydrofurane
TMAPS	<i>N</i> -triméthoxysilylpropyl- <i>N,N,N</i> -triméthylammonium
TMOS	Tétraméthoxysilane

# Introduction

---

## 1. Echange d'ions

L'échange d'ions est considéré comme une technologie efficace pour la séparation, la purification et la rétention d'espèces ioniques dans les eaux et dans des solutions diverses. Cette technologie est également présente dans de nombreuses applications, comme l'industrie des sucres, les industries alimentaires, chimiques et pharmaceutiques, la catalyse ainsi que le traitement des déchets radioactifs. La plupart des échangeurs d'ions utilisés actuellement sont des résines organiques à base de polystyrènes ou de polyacrylates contenant des groupements anioniques (sulfonate, carboxylate) ou des groupements cationiques (ammonium). Cependant, ces résines organiques présentent des inconvénients tels qu'une instabilité dans des environnements chimiques agressifs, comme par exemple les solvants organiques et les agents oxydants. Par ailleurs, elles présentent une surface spécifique limitée et une instabilité thermique. La matrice polymérique est hydrophobe. En contact avec certains solvants, les résines peuvent gonfler et se déformer. En raison de ces inconvénients, les ionosilices, silices hybrides contenant des entités ioniques, ont été développées. Ces matériaux hybrides organiques-inorganiques possèdent des avantages comme une stabilité chimique, une surface spécifique élevée, combinées avec une grande diversité d'entités ioniques. Ces propriétés sont bien adaptées pour des applications dans le domaine de l'échange d'ions.

## 2. Objectif de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le contexte présenté ci-dessus qui porte sur le développement de nouveaux échangeurs d'anions spécifiques à base de matériaux de type ionosilices hybrides. Nous avons synthétisé des ionosilices hybrides pour étudier leurs propriétés interfaciales et leurs applications en échange d'anions.

L'élaboration d'ionosilices hybrides a été effectuée par des réactions d'hydrolyse polycondensation de précurseurs organo-ioniques silylés. Une série de précurseurs silylés présentant différentes sous-structure ammoniums a été synthétisée. Nous avons étudié en particulier la formation de matériaux à partir de ces précurseurs sous différentes conditions de synthèse comme par exemples en présence de différents surfactants (anionique, neutre ou cationique) ou en utilisant un agent d'activation du silicium par les anions fluorures ( $F^-$ ) et en absence d'agent de structuration. L'effet de ces conditions de synthèse sur la structuration, les propriétés texturales et la morphologie de matériaux a été examiné.

Concernant la détermination des propriétés interfaciales, elles ont été étudiées par adsorption de différentes molécules sondes. Le caractère hydrophile-lipophile a été déterminé par adsorption compétitive de 1-butanol soit dans l'heptane soit dans l'eau. L'affinité d'ionosilices pour l'adsorption de solvants présentant une polarité différente (eau, 1-butanol et cyclohexane) a également été étudiée. De même, nous avons testé l'adsorption d'anions sur ces ionosilices pour des applications en séparation comme par exemple la rétention d'oxo-anions (chromate), de radioéléments (iodure), de principes actifs (diclofénac, sulindac et *p*-aminosalicylate) et de colorants (méthyle orange). En outre, l'adsorption d'anions métalliques (tétrachloropalladate) a également été effectuée pour une application en catalyse.

### 3. Structure du manuscrit

Cette thèse rapporte l'élaboration d'ionosilices hybrides et leur application en échange d'anions. Le chapitre 1 introduit les généralités sur les ionosilices avec tout d'abord un rappel historique sur les matériaux à base de silices contenant des entités ioniques. Nous détaillons ensuite les stratégies de synthèse d'ionosilices par post-greffage, co-condensation et hydrolyse-polycondensation de précurseurs ioniques *bis*- ou oligosilylés.

Le chapitre 2 décrit la synthèse de nouvelles ionosilices hybrides à base de précurseurs ammoniums aromatiques silylés. L'influence de groupements aromatiques sur la structuration et la stabilité structurale est rapportée.

Le chapitre 3 traite de l'élaboration d'ionosilices hybrides contenant des entités amines et ammoniums et leur utilisation pour l'adsorption d'anions. Nous avons synthétisé trois dérivés de précurseurs ammoniums oligosilylés. Les ionosilices hybrides sont synthétisées dans un second temps par des réactions d'hydrolyse polycondensation de ces précurseurs en présence des différents surfactants (anioniques, neutres et cationiques). Les propriétés d'adsorption de l'ion chromate Cr (VI) sont évaluées en faisant varier la porosité et la nature des sous-structures ammoniums. Les études thermodynamiques d'adsorption associées sont effectuées par ITC (Calorimétrie Isotherme à Titrage). Ces études nous permettent de mieux comprendre le mécanisme de sorption et la sélectivité. L'efficacité des ionosilices est ensuite analysée par des études d'influence du pH et de la cinétique d'adsorption. Nous effectuons également les études sur la stabilité d'ionosilices sous rayonnement en vue de leur application pour l'adsorption de radioéléments, en particulier de l'ion iodure. Enfin, les propriétés d'adsorption d'anions organiques tels que le diclofénac, le sulindac, le *p*-aminosalicylate ainsi que le méthylorange sont également décrites.

Le chapitre 4 porte sur les caractérisations des propriétés interfaciales d'ionosilices hybrides. Nous étudions en particulier l'influence du cation de la sous-structure et des contre ions sur les propriétés physico-chimiques interfaciales d'ionosilices. La balance hydrophile-lipophile de ces solides est examinée par adsorption compétitive de 1-butanol soit dans l'heptane soit dans l'eau. En fin, l'affinité d'ionosilices *vis-à-vis* des solvants présentant différente polarité est évaluée par adsorption d'eau, de 1-butanol et de cyclohexane en phase vapeur.

Le dernier chapitre 5 rapporte la formation de nanoparticules de palladium supportées sur une ionosilice hybride. Elle est effectuée en appliquant la même approche d'échange d'anions.

Enfin, dans une conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de thèse sont présentés.

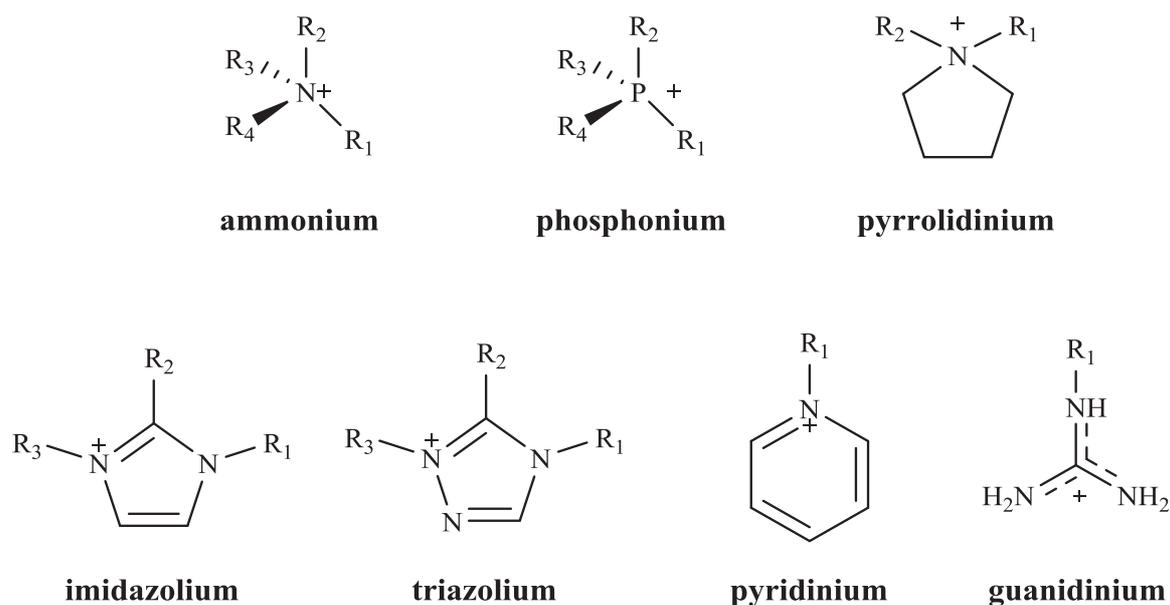
# **Chapitre 1. Ionosilice : Synthèse et application**

## 1. Liquides ioniques (LIs)

### 1.1. Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels présentant une température de fusion inférieure à 100 °C. Ces composés sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique. Les combinaisons cations / anions possibles sont très nombreuses ( $> 10^6$ ) et en constante évolution.<sup>1</sup>

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des imidazoliums. Ces sels imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone ont été le plus étudiés. De nombreux LIs sont à base de systèmes hétérocycliques comme par exemple les alkympyrrolidiniums, les triazoliums, ou encore les alkympyridiniums. Les ammoniums ou les phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou les tétraalkylphosphoniums et les guanidiniums<sup>2</sup> ont également été étudiés (Schéma 1).



**Schéma 1.** Exemples de cations de liquides ioniques

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (Tableau 1). Les anions inorganiques tels que les halogénures, les anions fluorés tels que le tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) et l'hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) ont été les plus étudiés. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés sont très courants comme par exemple  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ . Les anions tels que triflate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), tosylate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ), bis-

trifluorométhanesulfonylimide  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$  sont très utilisés en raison de leur stabilité thermique et de leur faible pouvoir de coordination.

**Tableau 1.** Exemples d'anions de LIs

Anions inorganiques	Anions organiques
$F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$	$CH_3CO_2^-$ , $CH_3SO_4^-$ , $C_6H_5SO_3^-$ (= OTs <sup>-</sup> )
$BF_4^-$ , $PF_6^-$ , $SbF_6^-$ , $AsF_6^-$	$CF_3CO_2^-$ , $C_4F_9SO_3^-$ , $(CF_3SO_2)_3C^-$
$NO_3^-$ , $ClO_4^-$	$CF_3SO_3^-$ (= OTf)
$Al_xCl_{(3x+1)}^-$ , $Al_xEtCl_{(2x+1)}^-$	$(CF_3SO_2)_2N^-$ (= NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
$CuCl_2^-$ , $AuCl_4^-$ , $ZnCl_3^-$ , $SnCl_3^-$	$BR_4^-$ , $R_3BOH^-$

## 1.2. Propriétés physico-chimiques

Les liquides ioniques présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques uniques. Ces liquides possèdent de bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques, une bonne stabilité thermique et chimique, une conductivité thermique élevée ainsi qu'une pression de vapeur quasiment nulle. De plus, la plupart des liquides ioniques sont non inflammables. Ainsi, ces liquides sont des nouveaux solvants pour remplacer les solvants organiques classiques dans plusieurs domaines tels que la synthèse organique,<sup>3</sup> l'extraction liquide / liquide,<sup>2</sup> la synthèse de matériaux nanostructurés<sup>4</sup> ainsi que la cristallisation de protéines.<sup>5</sup>

D'autre part, les LIs présentent des conductivités électriques assez élevées ( $\sim 10 \text{ mS cm}^{-1}$ ) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V.<sup>6</sup> Leurs propriétés électrochimiques ont été exploitées non seulement dans le domaine des piles à combustible<sup>7</sup> mais aussi en tant que milieu pour l'électrodéposition de métaux, comme par exemple l'aluminium.<sup>8</sup> De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion et du cation ou en modifiant le substituant porté par le cation des LIs est un atout majeur.

Contrairement aux propriétés physico-chimiques uniques, l'utilisation des LIs en tant que solvants de réaction catalytique soulève certains inconvénients. Tout d'abord, le manque de données toxicologiques les concernant mais aussi le prix de revient élevé de ces produits sont des facteurs handicapants pour leur développement industriel. Mais, il apparaît également des limitations inhérentes à la nature des LIs tels que leur viscosité importante, leur purification difficile et la faible solubilité des gaz. Cet aspect de purification est probablement

un des principaux freins à leur utilisation car les impuretés présentes sont généralement difficiles à éliminer et peuvent fortement altérer les propriétés de ces milieux. En outre, la présence d'impuretés, notamment des traces d'eau ou de chlorures peut avoir des conséquences néfastes (ou bénéfiques) sur l'activité catalytique.<sup>9</sup> Des précautions particulières doivent par conséquent être prises pour éviter la présence d'impuretés notamment le travail en atmosphère inerte et un grand soin lors de la synthèse des LIs. Une caractérisation exhaustive de ces milieux est indispensable pour envisager l'ensemble des phénomènes pouvant avoir lieu dans les LIs et ainsi obtenir des résultats reproductibles.

## 2. Silice mésoporeuse nanostructurée

### 2.1. Historique

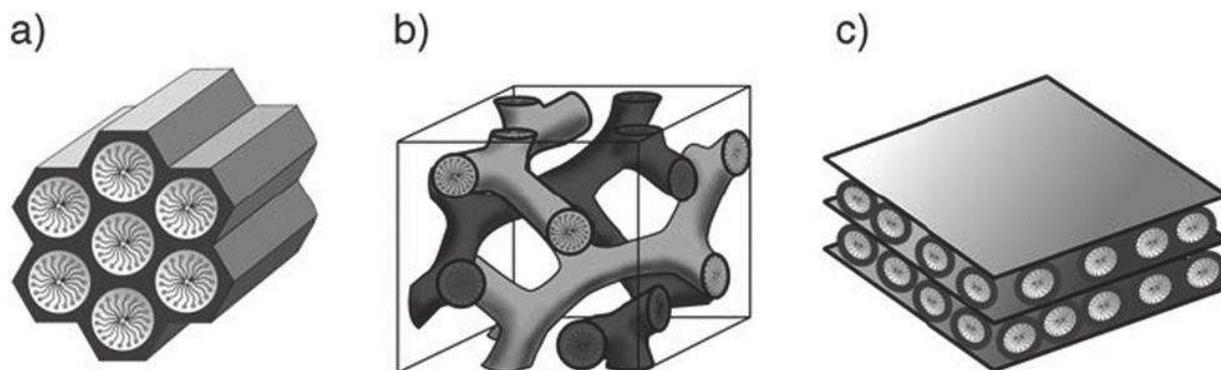
Les silices mésoporeuses nanostructurées ont été introduites au début des années 1990 par les chercheurs japonais<sup>10</sup> et de la société Mobil<sup>11,12</sup>. C'est à partir de ces travaux que l'intérêt porté aux matériaux mésoporeux a augmenté de façon impressionnante. Ces solides possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes telles que la présence des mésopores entre 2 et 30 nm, un volume poreux important ( $1 \text{ à } 2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), une surface spécifique élevée de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ainsi qu'une stabilité chimique et thermique élevée. L'ensemble de ces propriétés permet d'envisager des applications de ces solides dans la catalyse, l'adsorption et la séparation.

Kuroda *et al.*<sup>10</sup> ont publié les premiers travaux sur la synthèse de silices mésoporeuses en présence de surfactants de type halogénure d'alkyltriméthylammonium. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillettes d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémitte de formule  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Ces matériaux sont appelés FSM-n (*Folded Sheets Mesoporous*).

Une équipe de chercheurs de la société Mobil Oil a rapporté en 1992 la synthèse de matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire.<sup>11,12</sup> Ces surfactants organisés en micelles jouent le rôle d'agent structurant. Les matériaux obtenus présentent des mésopores qui sont plus larges comparés aux zéolithes classiques.

Dès lors, une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte.<sup>13,14</sup> Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire, MCM (*Mobil Crystalline*

Material) (Figure 1). D'autres travaux ont suivi ces découvertes afin de synthétiser des matériaux qui présentent des diamètres de pores plus larges.



**Figure 1.** Structure de silices mésoporeuses de famille M41S : a) MCM-41 (hexagonale), b) MCM-48 (cubique), et c) MCM-50 (lamellaire)<sup>15</sup>

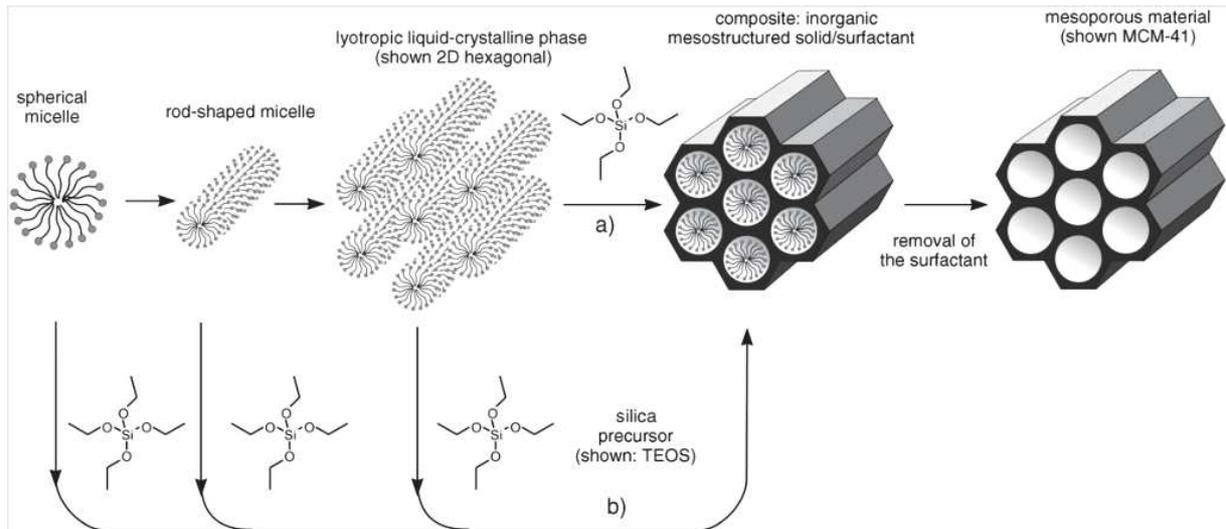
En 1994, une nouvelle voie de synthèse de matériaux mésoporeux organisés, appelée la famille de SBA-n (*Santa Barbara Amorphous*), a été introduite par l'équipe de G. D. Stucky.<sup>16</sup> Huo *et al.*<sup>17,18</sup> ont proposé la synthèse de matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 en présence des surfactants anioniques et cationiques. Tanev *et al.*<sup>19</sup> ont décrit la première synthèse de matériaux de type HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*) en présence d'un surfactant neutre comme une amine primaire. Bagshaw *et al.*<sup>20</sup> ont ensuite présenté la synthèse d'une famille de matériaux, appelée MSU-n (*Michigan State University*), synthétisée en utilisant du surfactant non ioniques l'oxyde polyéthylène. En 1998, Zhao *et al.*<sup>21,22</sup> ont rapporté la synthèse de silices mésoporeuses de type SBA-11 et SBA-12 en présence de l'oxyde polyéthylène et de type SBA-15 et SBA-16 en utilisant des surfactants à base de copolymères à boc. Cette famille de matériaux présente des pores plus larges (entre 5 et 30 nm) et des parois plus épaisses. Ces matériaux possèdent donc une stabilité hydrothermale plus élevée que la famille des M41S. De nombreuses autres structures de silices mésoporeuses ont également été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI, FDU, KIT, TUD, *etc.*<sup>23</sup>

Les recherches dans le domaine de matériaux mésoporeux siliciques sont développées dans plusieurs directions, y compris les stratégies de synthèse<sup>23</sup>, la diversité de matériaux<sup>16</sup> ou encore les caractérisations physico-chimiques.<sup>24-26</sup> Les silices mésoporeuses nanostructurées sont trouvées dans des domaines d'application divers et variés comme la catalyse,<sup>27</sup> l'adsorption,<sup>28</sup> la séparation,<sup>29</sup> la chromatographie,<sup>30</sup> la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzymes<sup>31</sup> ainsi que la libération de médicaments.<sup>32</sup> En outre, ces solides ont été utilisés en tant que template pour la synthèse d'une autre variété de matériaux,

notamment les carbones nanoporeux, les polymères et les nanofils semi-conducteurs. Cet effort permet de développer des applications innovantes pour l'électrochimie (électrodes) ou pour des applications en électronique et optique.<sup>33-35</sup>

## 2.2. Mécanisme de formation

Les silices mésoporeuses sont synthétisées par mécanisme de « *soft-templating* » à l'aide de surfactants du type halogénure d'alkyltriméthylammonium (Schéma 2).<sup>12</sup>



**Schéma 2.** Formation de silice mésoporeuse du type MCM-41 : a) mécanisme de « *Liquid-Crystal Template* » et b) mécanisme de « *Cooperative Liquid-Crystal Template* »<sup>15</sup>

Deux voies de synthèse ont été proposées. Dans le premier cas, pour le processus de « *True Liquid-Crystal Templating* » (TLCT), la concentration de surfactant est très élevée et la phase cristal liquide lyotrope est formée sans l'ajout d'une source de silice (Schéma 2, voie a). Dans un second cas, cette phase est formée, même à faible concentration de surfactant, au moment de l'ajout d'une source de silice. L'auto-assemblage entre les molécules du surfactant et les espèces inorganiques conduit à la formation de phase lyotrope (Schéma 2, voie b). Ce mécanisme, appelé « *Cooperative Templating Mechanism* » (CTM) ou « *Mécanisme Coopératif d'Auto-assemblage* », peut être décrit progressivement en trois étapes :

- Le changement de structure des micelles sphériques à cylindriques en ajoutant le précurseur silicique dans le milieu réactionnel.
- La condensation intra-micellaire de précurseurs siliciques qui a lieu autour des micelles.
- Les micelles entourées de silice s'auto-organisent pour former une mésophase hybride de structure hexagonale (condensation inter-micellaire).

Le mécanisme « *soft-templating* » a également été proposé pour les autres surfactants tels que les surfactants cationiques, neutres (amines) ainsi que les variétés structurales d'oligomères ou de copolymères à bloc. Ce mécanisme est basé sur des interactions attractives entre les surfactants et les précurseurs siliciques qui assurent l'organisation de matériaux. Ces interactions sont dépendantes de la nature du surfactant et les conditions de synthèse. La Figure 2 présente les différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre les têtes polaires du surfactant et les précurseurs siliciques hydrolysés.<sup>36</sup> Ces interactions sont classées de façon formelle :

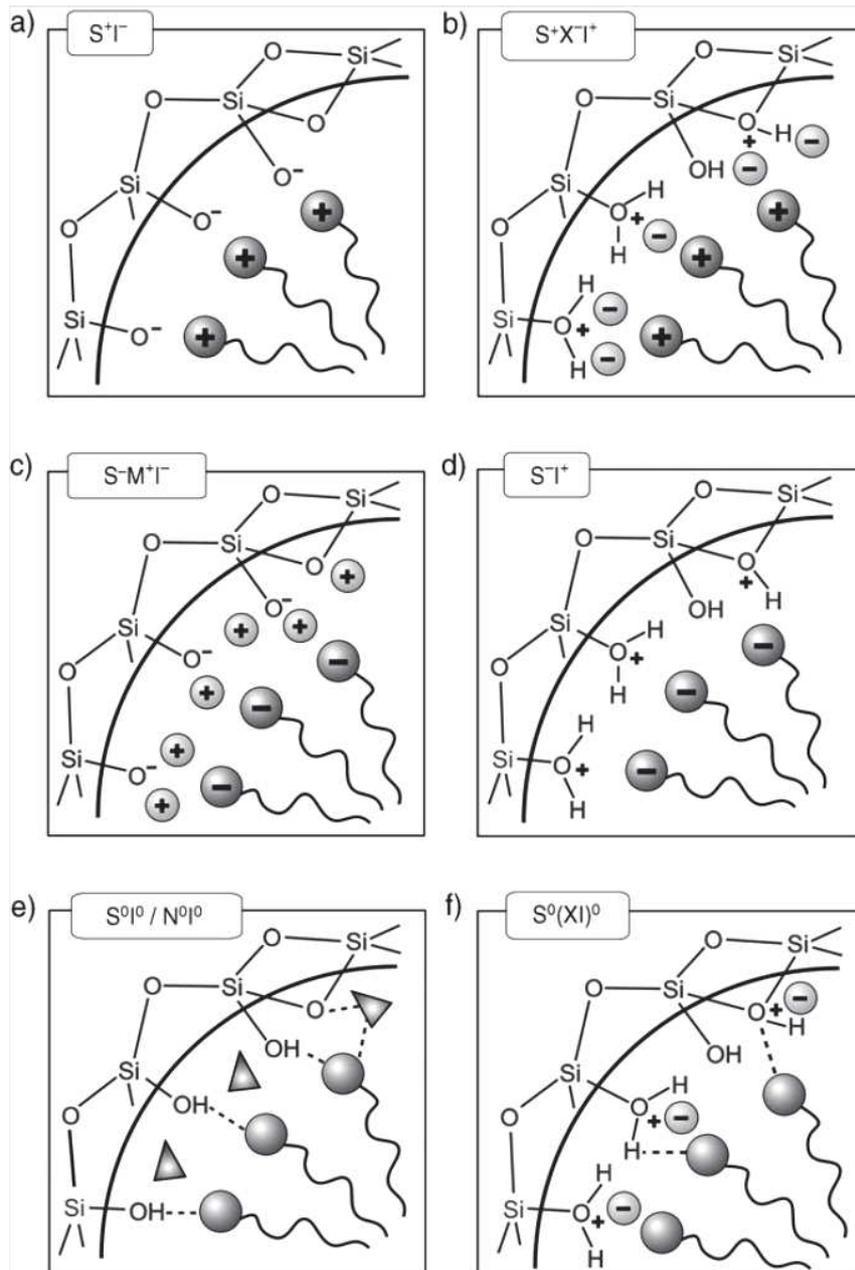
a) Si la réaction a lieu dans des conditions basiques (par lesquelles les espèces siliciques sont présentées sous forme de silanolates) et des surfactants cationiques (sel d'ammonium quaternaire) sont utilisés comme agent de structuration, la voie de synthèse suit un mécanisme appelé  $S^+I$  (S : surfactant, I : espèces inorganiques), (Figure 2, a).

b) La synthèse peut avoir lieu en milieu acide (pH inférieur au point isoélectrique de la silice, pH < 2). Pour produire une interaction entre les espèces siliciques porteuses de charges positives avec des surfactants cationiques, il est nécessaire d'ajouter d'un anion  $X^-$  (généralement un halogénure, chlorure ou bromure). Dans ce cas, la formation de solides a lieu selon un mécanisme appelé  $S^+XI^+$  (Figure 2, b).

c) Par l'utilisation des surfactants anioniques (alkylphosphates, alkylsulfonates ou sulfates), il est possible de travailler en milieu basique où les espèces siliciques sont porteuses de charges négatives, un ion médiateur  $M^+$  doit assurer une interaction entre le surfactant et le précurseur. Donc, ce mode de structuration suit un mécanisme  $SM^+I$  (Figure 2, c).

d) En revanche, en milieu acide et en présence des surfactants anioniques, les espèces siliciques sont porteuses de charges positives, qui entrent en interaction directe avec les têtes anioniques des surfactants, donc la formation de solide suit un mécanisme appelé  $SI^+$  (Figure 2, d).

Ainsi, les interactions dominantes dans les quatre voies a-d sont de nature électrostatique. En outre, il est possible d'induire la nano-structuration au sein de matériaux siliciques par des interactions basées sur des liaisons hydrogènes. C'est le cas des surfactants non ioniques tels que les amines à longue chaîne ( $S^0$ ), des surfactants d'oxyde polyéthylène et des copolymères à tribloc comme  $PEO_nPPO_mPEO_x$  ( $N^0$ ) qui interagissent avec les espèces non ioniques de silice ( $S^0I^0$  ou  $N^0I^0$ ) ou des paires d'ions ( $S^0(XI)^0$ ). Pour le mécanisme  $S^0I^0$ , les espèces non chargées de silice sont assemblées avec des surfactants non-ioniques (Figure 2, e). Par contre, en milieu fortement acide, les espèces siliciques sont porteuses de charges positives, le mécanisme de formation du solide est appelé  $S^0(XI^+)$  (Figure 2, f).



**Figure 2.** Interactions entre la tête polaire du surfactant et le précurseur siliciques hydrolysé<sup>15</sup>

### 3. Matériaux hybrides inorganiques-organiques à base de silice mésoporeuse

Les matériaux hybrides mésoporeux organiques-inorganiques sont synthétisés par des réactions d'hydrolyse-polycondensation soit à partir de précurseurs *bis*- ou oligosilylés purs, soit à partir de précurseurs inorganiques de silice, comme par exemple le tétraéthoxysilane (TEOS) ou tétraméthoxysilane (TMOS) et des composés organiques silylés.

L'incorporation de fonctions organiques peut être réalisée de trois manières différentes :

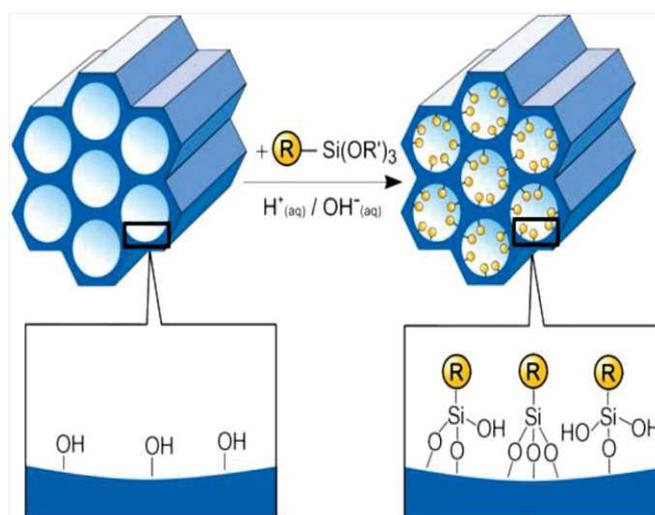
- par un greffage des composants organiques sur une matrice de silice mésoporeuse pure (méthode de post-greffage).

- par une réaction simultanée d'hydrolyse polycondensation entre un précurseur de silice et un composant organique trialkoxysilylée (co-condensation ou « *one-pot* »).

- par utilisation de précurseurs *bis*- ou oligosilylés qui conduisent aux matériaux de type PMO (*Periodic Mesoporous Organosilica*).

### 3.1. Méthode de post-greffage

La méthode de post-greffage consiste en une modification de la surface de silice par des groupements organiques. Ce processus est effectué par réaction d'organosilanes du type  $(R'O)_3Si-R$  ( $R' = \text{alkyl}$ ,  $R = \text{groupement organique}$ ), ou moins fréquemment de chlorosilanes  $Cl_3Si-R$  ou de silazanes  $HN(Si-R_3)_3$ , avec les groupements silanols ( $Si-OH$ ) libres localisés à la surface des pores du matériau (Schéma 3).<sup>15</sup>



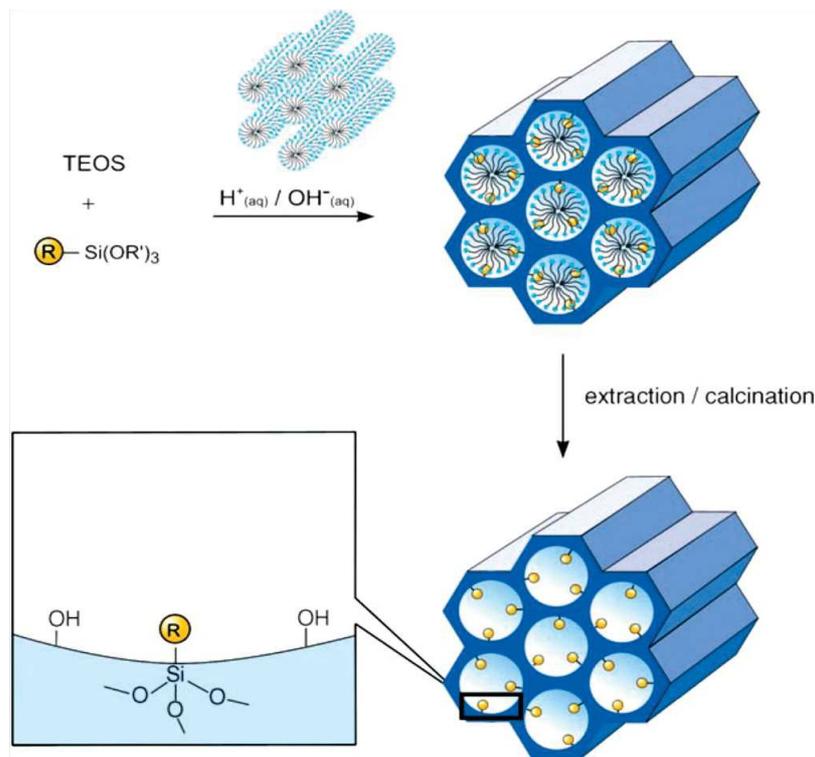
**Schéma 3.** Synthèse de silices fonctionnalisées par méthode de post-greffage<sup>15</sup>

Les entités organiques sont fixées à la surface du support *via* des liaisons covalentes. Cependant, la méthode de post-greffage présente certains inconvénients. La distribution des fonctions ioniques n'est pas homogène. La diffusion de greffons dans les pores du matériau est limitée par les molécules qui ont été greffées sur la surface du support. Par conséquent, cet effet diminue la quantité de greffons à la surface du matériau. Le volume de greffons peut également réduire le diamètre de pore et dans les cas très extrêmes, ils peuvent conduire à un blocage des pores.

### 3.2. Co-condensation

Une alternative pour la synthèse de silices fonctionnalisées est la méthode de co-condensation.<sup>37</sup> Il est possible de préparer des silices hybrides mésoporeuses par co-condensation de tétraalkoxysilanes (TEOS ou TMOS) avec les précurseurs organosilylés de type  $(R'O)_3Si-R$  ( $R' : \text{alkyle}$ ,  $R : \text{groupement organique}$ ) en présence des agents de

structuration (Schéma 4). Cette méthode permet la formation de matériaux avec des groupements organiques liés de façon covalente dans (ou sur) les murs des matériaux par une polycondensation entre les parties des groupements silanols dans les précurseurs hybrides et les précurseurs tétraalkoxysilanes (TMOS ou TEOS).



**Schéma 4.** Synthèse de silices fonctionnalisées par méthode de co-condensation<sup>15</sup>

Les entités organiques sont directement intégrées au sein de la matrice de silice et non à leur surface, et le blocage des pores s'avère moins probable. En plus, la distribution des entités organiques est plus homogène que dans le cas de la méthode de post-greffage. Néanmoins, cette méthode présente certains inconvénients. En général, la régularité structurale des matériaux résultants diminue en augmentant la quantité du précurseur. Par conséquent, les matériaux sont totalement désordonnés quand la quantité de précurseur dans la silice dépasse 40 %. En outre, la quantité de précurseur dans la silice est toujours inférieure à la quantité initiale ajoutée dans le milieu réactionnel. Cette observation peut être expliquée par la condensation entre les précurseurs organo-silylés qui est plus importante que la co-condensation. De plus, l'augmentation de quantité de précurseur conduit également à la réduction du diamètre des pores, du volume poreux ainsi que de la surface spécifique. Un autre désavantage méthodologique associé à la méthode de co-condensation est que l'élimination du surfactant n'est effectuée que par extraction afin de conserver les entités ioniques.

### 3.3. Matériaux de type « *Periodic Mesoporous Organosilica* » (PMO)

Suite à la découverte de la synthèse de silices mésoporeuses nanostructurées, une nouvelle famille de matériaux hybrides inorganiques-organiques mésot structurés, appelée PMO (*Periodic Mesoporous Organosilica*) a été développée. Ces matériaux sont synthétisés par des réactions d'hydrolyse-polycondensation de précurseurs organosilanes *bis-* ou oligosilylés en appliquant la même stratégie de structuration par des surfactants (Schéma 5).

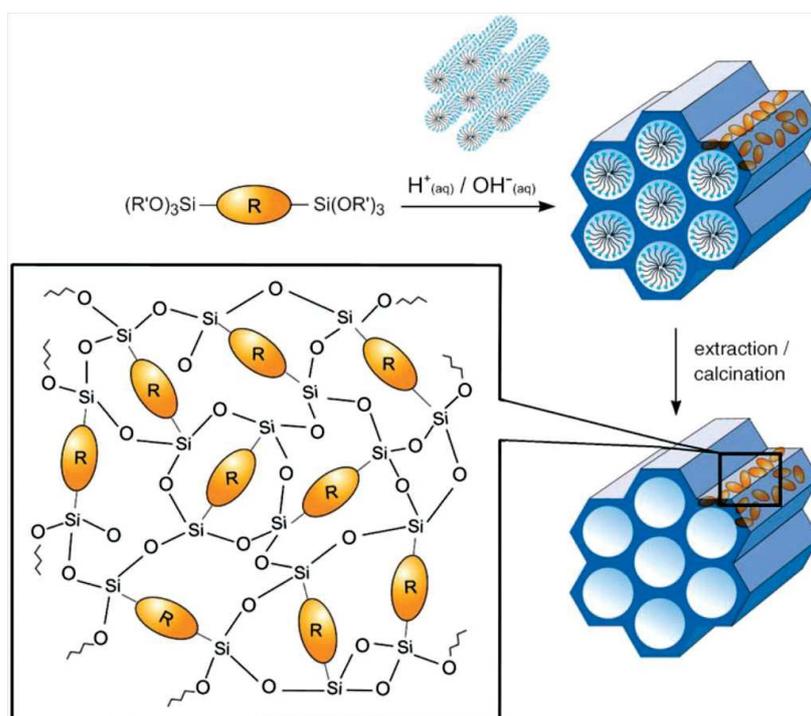


Schéma 5. Synthèse de matériaux de famille PMO<sup>15</sup>

Les premiers matériaux de famille PMO ont été introduits indépendamment par les groupes d'Inagaki, de Stein et d'Ozin.<sup>38-40</sup> Ces matériaux sont caractérisés par la présence d'un grand nombre de groupements organiques incorporés dans la matrice silicique et possèdent également les propriétés physico-chimiques classiques de silices mésoporeuses comme par exemple une porosité importante, une stabilité chimique élevée. Ces solides présentent des potentiels d'application dans plusieurs domaines tels que la catalyse, l'adsorption et la chromatographie, la nanoélectronique, la nano-médecine, *etc.*<sup>15,41</sup>

### 3.4. Ionosilice

Les ionosilices sont une famille de matériaux à base de silices hybrides contenant des entités organo-ioniques. Cette famille de matériaux, résultant de la combinaison entre les liquides ioniques et les silices mésoporeuses, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes grâce à la composition mixte minérale-ionique. Les ionosilices sont synthétisées par des réactions d'hydrolyse-polycondensation de précurseurs ioniques silylés. De façon

similaire aux silices hybrides classiques, on peut donc distinguer deux classes d'ionosilices, en fonction de la façon dont les groupements ioniques sont ancrés au support de silice, et où ils sont situés. Les ionosilices fonctionnalisées de surface, contenant des entités ioniques localisés à la surface du matériaux, ont été obtenus par méthode de post-greffage ou co-condensation. D'un autre côté, les ionosilices hybrides, appartenant à la famille de PMO, sont synthétisées directement par des réactions d'hydrolyse-polycondensation de précurseurs ioniques *bis-* ou oligosilylés.

### 3.4.1. Synthèse d'ionosilices fonctionnalisées par méthode de post-greffage

Holderich *et al.*<sup>37,42-47</sup> ont proposé la synthèse de premières ionosilices fonctionnalisées par méthode de post-greffage. La surface d'une silice mésoporeuse (MCM-41) est greffée par précurseurs imidazoliums silylés. Mehnert *et al.*<sup>48,49</sup> ont ensuite rapporté l'immobilisation de liquides ioniques à base d'imidazoliums sur les gels de silice. Très rapidement, de nombreuses études de l'immobilisation de liquides ioniques dérivés d'imidazoliums ont été publiées.<sup>50</sup> En outre, la synthèse d'ionosilices fonctionnalisées contenant d'autres structures cationiques telles que les ammoniums,<sup>51</sup> les phosphoniums,<sup>51</sup> ainsi que les guanidiniums,<sup>52</sup> a également été rapportée. Ces matériaux présentent des applications dans plusieurs domaines tels que la catalyse, l'adsorption, la séparation, l'optique, l'électrochimie, *etc.*<sup>50,53</sup>

Coman *et al.*<sup>54</sup> ont développé une alternative pour la synthèse des ionosilices contenant des entités pyridiniums. La silice mésoporeuse (MCM-41) est greffée dans un premier temps par 3-chloropropyltriéthoxysilane. Ensuite, la réaction de *N*-alkylation de silice contenant des entités chloropropyles avec la pyridine conduit à une ionosilice contenant des entités pyridiniums (Schéma 6). Cette stratégie a également été appliquée pour la synthèse d'ionosilices fonctionnalisées contenant des entités imidazoliums.<sup>55</sup> De plus, la protonation ou l'alkylation de silices contenant des groupements potentiels ioniques, comme par exemple les amines, les imidazoles ou encore les pyridines permet d'obtenir des ionosilices contenant des groupements ioniques correspondants.<sup>56</sup> La fonctionnalisation de groupements organiques greffés à la surface de silice est un outil alternatif pour la synthèse d'ionosilices fonctionnalisées. Ces stratégies évitent des étapes de synthèse et de purification des précurseurs ioniques silylés qui sont généralement plus compliqués comparés à la purification des produits organiques.

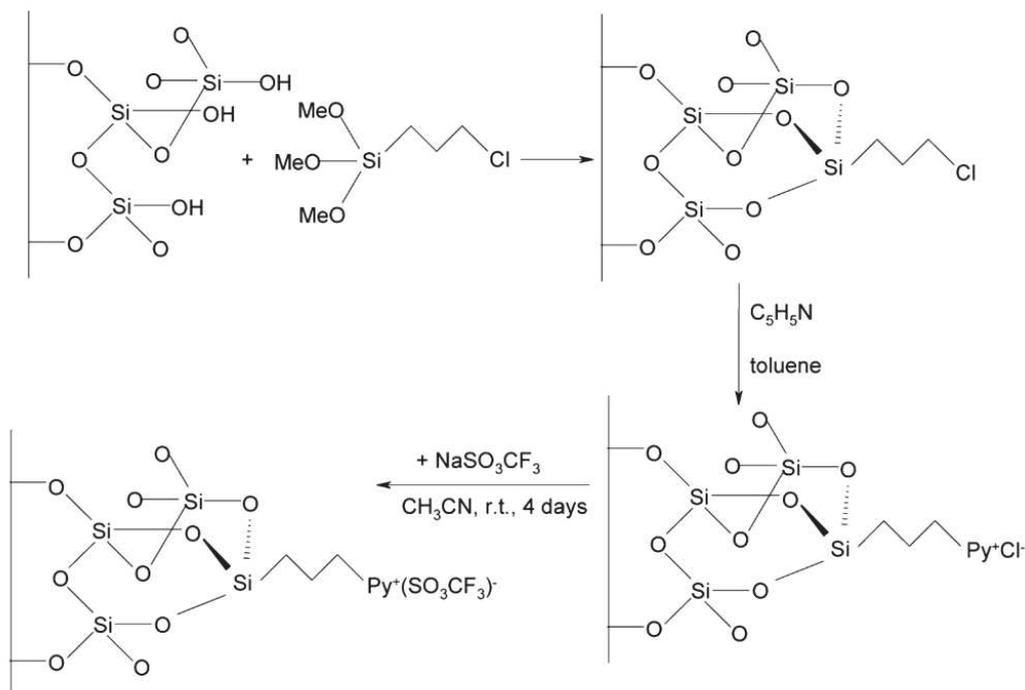


Schéma 6. Synthèse d'ionosilice contenant des entités pyridiniums<sup>54</sup>

### 3.4.2. Synthèse d'ionosilices par méthode de co-condensation

En 2000, Valkenberg *et al.*<sup>57</sup> ont proposé la synthèse d'une ionosilice du type HMS par co-condensation de TEOS avec le chlorure de 1-(triéthoxysilylpropyl)-3-méthylimidazolium en présence du 1-dodécanamine.

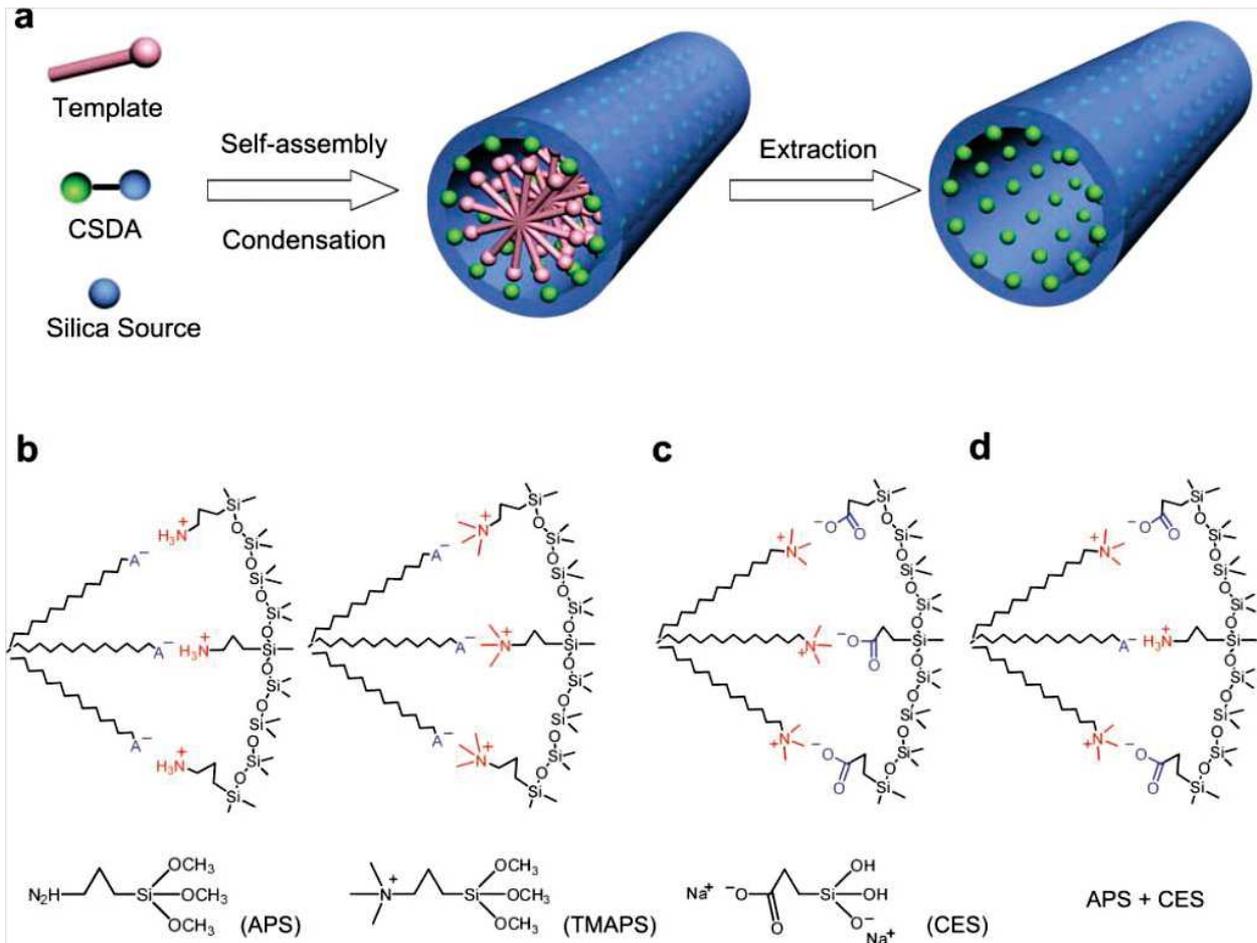
Alvaro *et al.*<sup>58</sup> ont ensuite rapporté la synthèse d'un matériau contenant des entités viologènes par co-condensation de TEOS avec le précurseur *bis*-silylé correspondant. Ces auteurs ont également étudié les propriétés photochimiques du matériau contenant des entités *trans*-1,2-*bis*(4-pyridyl)éthylène.<sup>59</sup> Ce matériau possède une activité photo-responsive. L'isomérisation de *trans* à *cis* isomère a été effectuée par l'exposition aux UV. Cet effet diminue par conséquent la taille de pore de matériau. Balkus *et al.*<sup>60</sup> ont proposé la synthèse de silices mésoporeuses contenant des entités diazapyriniums qui présentent des propriétés de photoluminescence. Cependant, la quantité de sous-structures ioniques dans ces matériaux est relativement faible et l'ajout d'un large excès de TEOS est essentiel pour la structuration de matériaux. Les matériaux obtenus sont amorphes quand le rapport molaire de précurseur par rapport Si est supérieur à 5 %.

Karimi *et al.*<sup>61</sup> ont récemment proposé la synthèse d'ionosilices par co-condensation de TMOS avec chlorure de 1,3-*bis*(3-triméthoxysilylpropyl)imidazolium en ajoutant une source organosilane, comme par exemple 1,4-*bis*(triméthoxysilyl)éthane ou 1,4-*bis*(triéthoxysilyl)benzène. Ces matériaux ont été utilisés comme support pour immobiliser et

stabiliser des nanoparticules de palladium. Le caractère hydrophile-lipophile d'ionosilices présente une influence remarquable sur la performance catalytique et également sur la sélectivité de la réaction d'oxydation aérobie d'alcools benzyliques. La co-condensation de précurseurs ioniques ou potentiels ioniques avec le 1,4-*bis*(triméthoxysilyl)éthane ou d'autres sources organosilanes conduit également aux matériaux contenant des entités ioniques. La structure similaire entre le précurseur ionique et le précurseur organosilane favorise l'homodistribution des entités ioniques dans la matrice de matériaux. De plus, cette méthode permet d'obtenir des matériaux nanostructurés avec une grande quantité de précurseur ionique. Les matériaux nanostructurés ont été obtenus avec un maximum 40 % de précurseurs ioniques.<sup>62,63</sup>

Gadene *et al.*<sup>56</sup> ont rapporté la synthèse d'ionosilices fonctionnalisées par co-condensation de TEOS avec les imidazoles triéthoxysilylés [(EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Im] ou les halogénures d'alkylimidazolium triéthoxysilylés [(EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Im<sup>+</sup>-R X<sup>-</sup>] en utilisant du chlorure de cetylpyridinium. La structuration du matériau dépend du groupement alkyle substitué au noyau imidazolium. Un matériau présentant une architecture hexagonale 2D a été obtenu en utilisant un précurseur contenant un groupe dodécyle (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-). Cependant, les matériaux présentant la structure « *worm like* » ont été obtenus en utilisant des précurseurs contenant des groupements alkyles plus courts tels que -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> ou -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Le précurseur contenant une chaîne alkyle lipophile présente une morphologie amphiphile, similaire à celle d'un surfactant cationique. Le haut degré de structuration observé dans ce cas est expliqué par des interactions attractives entre les précurseurs avec la phase lyotrope des surfactants cationiques en milieu aqueux.<sup>56</sup> De plus, ce comportement garantit un positionnement approprié des entités imidazoliums à la surface du matériau après élimination du surfactant.

Che *et al.*<sup>64</sup> ont développé la synthèse de silices mésoporeuses nanostructurées par co-condensation de TEOS avec 3-triméthoxypropylamine en utilisant un surfactant anionique. La structuration du matériau est expliquée par effet de co-structuration *via* les interactions électrostatiques entre les surfactants anioniques et les précurseurs cationiques. Cette stratégie a également été utilisée pour la synthèse de silices contenant des entités ammoniums.<sup>64-69</sup> La synthèse d'ionosilices contenant des entités carboxylates et d'ionosilices *bi*-fonctionnalisées contenant des entités anioniques et cationiques a également été rapportée (Schéma 7).<sup>65,70</sup>



**Schéma 7.** a) Interaction de surfactant avec l'agent de co-structuration (CSDA : « *Co-Structure-Directing Agent* ») dans la synthèse d'ionosilices par voie co-structuration, b, c) synthèse d'ionosilices en utilisant de surfactant anionique ou cationique, CSDA cationique (APS ou TMAPS) et CSDA anionique (CES), d) synthèse d'ionosilice bi-fonctionnalisée en utilisant un mélange surfactant anionique / cationique et CSDA cationique / anionique<sup>66</sup>

### 3.4.3. Ionosilice hybride

Les ionosilices hybrides sont un sous-groupe de matériaux du type PMO. Ces matériaux sont des PMOs contenant exclusivement des entités ioniques. Ils peuvent être appelés également PMI (*Periodic Mesoporous Ionosilica*).

Les premiers travaux sur les ionosilices hybrides datent de 2005. Lee *et al.*<sup>71</sup> ont publié la synthèse de premiers PMOs contenant des entités imidazoliums par des réactions d'hydrolyse-polycondensation du chlorure de 1,3-bis-triméthoxysilylpropyl-dihydroimidazolium en présence du surfactant cationique (ammonium quaternaire ou imidazolium). Néanmoins, ces matériaux ne présentent pas une organisation régulière au niveau mésoscopique.

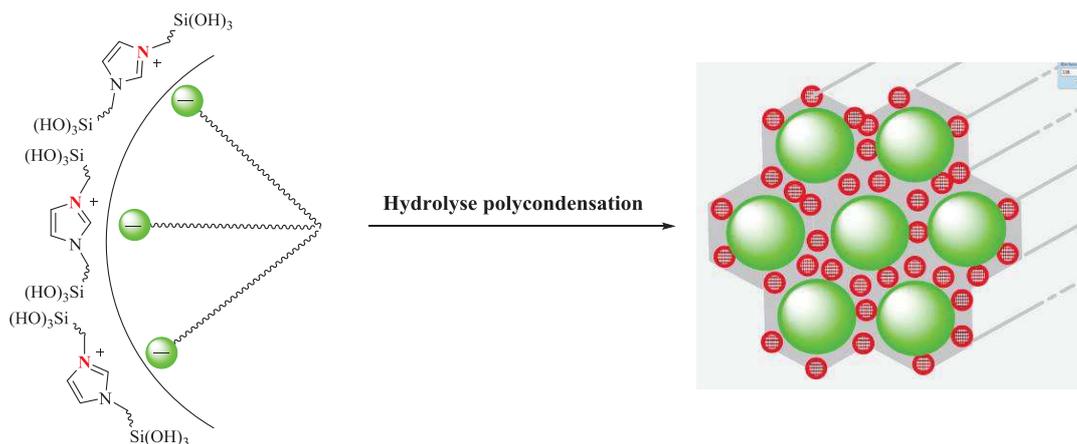
Les PMOs contenant des entités pyridines ou pyridiniums ont été étudiés principalement par l'équipe de S. Inagaki. Ils ont décrit la synthèse d'un PMO contenant des entités 9-mésityl-10-méthylacridiniums en utilisant du surfactant non ionique (Brij-76).<sup>72</sup> Ce matériau présente une surface spécifique élevée de  $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et le diamètre des pores de 3,7 nm. Néanmoins, la structure du matériau est instable et s'est effondrée partiellement après élimination de surfactant. L'hydrolyse-polycondensation de 2,5-bis[(E)-2-(triéthoxysilyl)-vinyl]pyridine en présence du surfactant cationique permet d'obtenir un PMO nanostructuré.<sup>73</sup> Ce solide présente une bonne activité chimique pour la protonation. Il a été utilisé pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ . Ces mêmes auteurs ont récemment rapporté la synthèse d'une PMO contenant des entités bipyridines. Ce matériau est synthétisé à partir de précurseur 5,5-bis(triisopropoxysilyl)-2,2-bipyridine en présence du surfactant cationique.<sup>74,75</sup> Le matériau ainsi obtenu est utilisé comme un ligand chélatant versatile pour la formation de divers complexes métalliques, comme par exemple Ru, Ir, Pd et Pt. Ce PMO-bipyridine possède un grand potentiel pour des applications en catalyse hétérogène ou de conversion de l'énergie.

Dans le cadre de travaux précédemment réalisés à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, T. P. Nguyen présente une démarche originale et un nouveau mécanisme pour la synthèse d'ionosilices hybrides nanostructurées par des réactions d'hydrolyse-polycondensation de précurseurs contenant des groupements imidazoliums et ammoniums en présence de surfactant anionique en tant qu'agent de structuration.

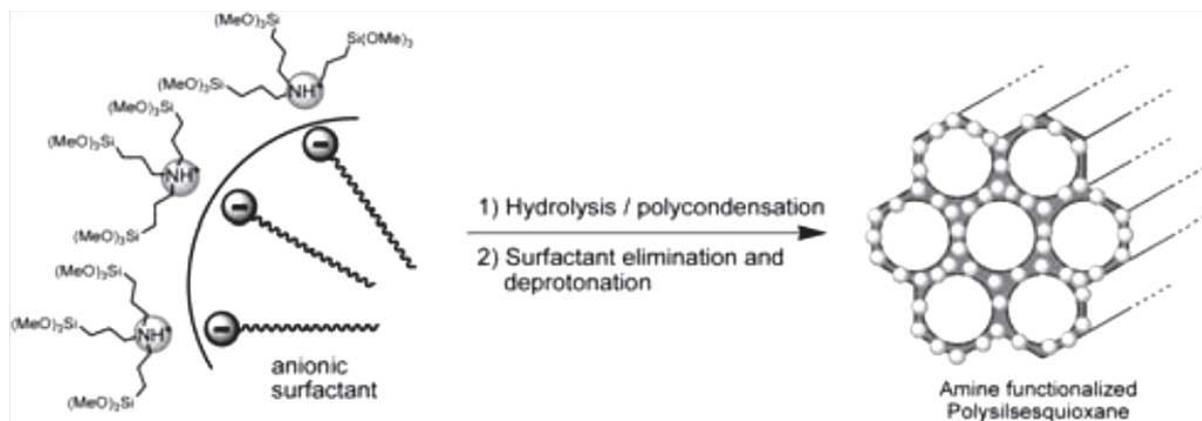
Nguyen *et al.*<sup>76</sup> ont rapporté la synthèse d'ionosilices hybrides à partir de précurseur chlorure de bis-N,N-(3-triéthoxysilyl)propylimidazolium en présence des surfactants anionique (SHS), non ionique (P123) ou cationique (CTAB). Des matériaux nanostructurés ne sont obtenus qu'en présence du surfactant anionique (SHS) tandis que les matériaux synthétisés en présence du surfactant non ionique ou cationique ne sont pas nanostructurés. Ces résultats peuvent être expliqués par formation de paires d'ions précurseur-surfactant lors du processus de synthèse de matériau. Les interactions électrostatiques entre les précurseurs cationiques et les surfactants anioniques sont responsables de la formation de matériaux nanostructurés (Schéma 8). Néanmoins, la structure du matériau est flexible et s'effondre complètement après élimination du surfactant.

Très rapidement, cette démarche est appliquée pour la synthèse d'ionosilices hybrides à base de précurseurs amines et ammoniums tris- ou tétrasilylés (Schéma 9).<sup>77</sup> Ces précurseurs possèdent une structure plus rigide comparés aux précurseurs imidazoliums bis-silylés. L'architecture des matériaux est, par conséquent, plus stable après élimination du surfactant. En effet, les matériaux ainsi résultants sont bien structurés avec une architecture hexagonale

2D et présentent une surface spécifique élevée de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volume poreux très important de  $0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et une distribution de taille de pore très étroite, centrée à 2 nm. El Hankari *et al.*<sup>78</sup> ont ensuite rapporté la synthèse de mêmes ionosilices hybrides à partir de ce précurseur amine en faisant varier les surfactants anioniques du type  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_4^-$  ( $12 < n < 18$ ) et en ajoutant l'agent gonflant mésitylène afin de modifier le diamètre de pore de matériaux. Les matériaux ainsi obtenus présentent des diamètres de pore variables entre 2 et 6 nm.



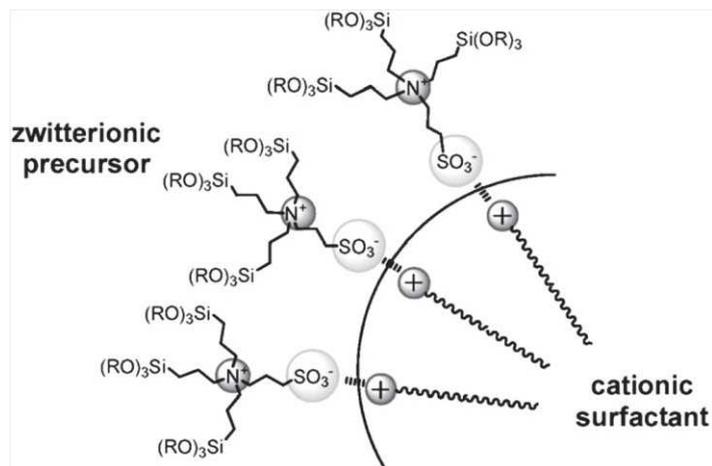
**Schéma 8.** Synthèse d'ionosilice hybride nanostructurée contenant des entités imidazoliums en présence du surfactant anionique



**Schéma 9.** Synthèse d'ionosilices hybrides à partir de précurseur amines *trissilylé*<sup>77</sup>

L'utilisation de surfactants anioniques pour la synthèse de matériaux nanostructurés est intéressante en recherche fondamentale et également d'un point de vue pratique. Contrairement aux mécanismes pour la synthèse de silices et de silices hybrides, la structuration de précurseurs cationiques est réalisée par des interactions électrostatiques entre les surfactants anioniques et les groupements organo-ioniques de précurseurs. De plus, ces interactions assurent la présence des entités organo-ioniques à la surface des mésopores du

matériau après élimination du surfactant. D'autre part, les surfactants anioniques sont moins toxiques et moins chers comparés aux surfactants cationiques et non ioniques. Ils sont donc adaptés pour la synthèse de grandes quantités des matériaux. En outre, El Hankari *et al.*<sup>78,79</sup> ont développé la synthèse d'ionosilices hybrides à partir de précurseurs zwitterioniques contenant un groupement anionique tel que le sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ) ou le carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ) en présence du surfactant cationique, comme par exemple l'ammonium quaternaire ou le guanidinium (Schéma 10).



**Schéma 10.** Interaction entre les précurseurs zwitterioniques et les surfactants cationiques lors du processus de la synthèse de matériau<sup>93</sup>

## 4. Applications

Les ionosilices ont été utilisées dans plusieurs domaines tels que la catalyse, l'adsorption, la séparation, l'électrochimie, l'optique, la modification de surface ainsi que la nano-médecine. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés principalement aux applications des ionosilices pour l'adsorption d'ions, la modification de surface et en tant que support de catalyseur.

### 4.1. Adsorption d'ions

Les ionosilices fonctionnalisées contenant des entités ioniques ont été utilisées pour l'adsorption d'anions<sup>80</sup> telles que l'arsenate,<sup>81</sup> le chromate,<sup>81-84</sup> le perruthenate<sup>85</sup> ou des radioéléments.<sup>86,87</sup> En 2010, Liu *et al.*<sup>51</sup> ont étudié des ionosilices fonctionnalisées par des entités ammoniums ou phosphoniums pour l'adsorption des ions Cr (VI, III). Zhu *et al.*<sup>84</sup> ont parallèlement rapporté l'utilisation des ionosilices contenant des entités 4-méthylimidazoliums pour l'adsorption de Cr (VI). Ces matériaux présentent une capacité d'adsorption élevée de 2,28 mmol g<sup>-1</sup>. Abdel-Fattah *et al.*<sup>88</sup> ont publié une étude similaire sur l'utilisation d'une ionosilice fonctionnalisée par des entités vitamines B4 pour l'adsorption de

chromate. Ce matériau présente une capacité d'adsorption de  $0,42 \text{ mmol g}^{-1}$ . De plus, la cinétique d'adsorption est très rapide. La capacité maximum d'adsorption est observée après cinq minutes. Petrova *et al.*<sup>89</sup> ont rapporté l'utilisation d'ionosilice fonctionnalisée par des entités dodécyle-imidazoliums pour l'adsorption de pertechnétate ( $\text{TcO}_4^-$ ). Le coefficient de distribution de pertechnétate a été déterminé en fonction de la présence d'espèces anioniques compétitives. Ces expériences permettent de reproduire expérimentalement la série Hofmeister. L'adsorption de pertechnétate sur le matériau peut complètement être inhibée en présence des anions fluorés tels que le *bis*-trifluorométhanesulfonylimide ( $\text{NTf}_2^-$ ). Enfin, le processus d'adsorption est réversible. Cette caractéristique est intéressante du point de vue de la régénération de matériaux. Néanmoins, un seul exemple sur l'utilisation d'ionosilices hybrides pour l'adsorption d'ions a été rapporté dans littérature.<sup>71</sup>

#### 4.2. Modification de surface

Les propriétés physico-chimiques de la surface d'ionosilices sont gouvernées par des entités ioniques à la surface des matériaux. Ces propriétés peuvent être modifiées en faisant varier la nature du cation et également des anions échangeables. Chi *et al.*<sup>90</sup> ont rapporté la modification de propriétés hydrophiles-hydrophobes d'ionosilices par échange d'anion. L'angle de contact entre l'eau et la surface du matériau augmente en passant de  $\text{Cl}^-$  à  $\text{BF}_4^-$  puis  $\text{PF}_6^-$ . Litschauer *et al.*<sup>91</sup> ont proposé la synthèse des liquides ioniques supportés sur les nanoparticules de silice contenant différents contre anions tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{NTf}_2^-$ . Les nanoparticules présentant les anions  $\text{Cl}^-$  sont bien dispersées dans l'eau tandis que les autres nanoparticules à base d'anions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{NTf}_2^-$  sont hydrophobes et ne sont pas dispersables. Ye *et al.*<sup>92</sup> ont récemment étudié l'influence de contre anions sur les propriétés d'adsorption de 2,4-dinitrophénol. La capacité d'adsorption de 2,4-dinitrophénol est croissante en l'ordre  $\text{NTf}_2^- < \text{PF}_6^- < \text{BF}_4^-$ . Les propriétés physico-chimiques surfaciques peuvent être modifiées également via le cation.<sup>53</sup> La combinaison du couple cation / anion permet de contrôler les propriétés physico-chimiques de matériaux tels que la conductivité,<sup>93</sup> la stabilité thermique,<sup>94</sup> la balance hydrophile / lipophile<sup>90,91</sup> ainsi que les propriétés d'adsorption.<sup>92</sup>

#### 4.3. Ionosilices en tant que support de catalyseur

La catalyse est l'un des domaines d'applications le plus important pour les ionosilices. De nombreuses études ont été effectuées pour les applications des ionosilices dans l'organocatalyse.<sup>78,95,96</sup> Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés principalement à

l'utilisation d'ionosilices en tant que support pour immobiliser des catalyseurs. Ces matériaux ont été utilisés pour immobiliser différents catalyseurs métalliques.<sup>97-106</sup>

Ciriminna *et al.*<sup>107</sup> ont proposé l'utilisation d'une ionosilice fonctionnalisée contenant des entités méthylimidazoliums pour l'adsorption d'anions perruthenates ( $\text{RuO}_4^-$ ). Ce matériau a été utilisé pour activer la réaction d'oxydation aérobie d'alcools. Polshettiwar *et al.*<sup>108</sup> ont ensuite rapporté l'utilisation d'ionosilice hybride pour supporter le palladium *via* la formation du complexe Pd-NHC (NHC : *N-heterocyclic Carbene*). Ce catalyseur présente une activité catalytique élevée pour le couplage de Mizoroki-Heck. De plus, il peut être réutilisé durant cinq cycles sans modification de ses propriétés catalytiques.

Karimi *et al.*<sup>97</sup> ont rapporté la préparation de NP de palladium supportées sur l'ionosilice fonctionnalisée contenant des entités imidazoliums (Schéma 11). Ce catalyseur possède une activité catalytique élevée pour le couplage de Suzuki-Miyaura. De plus, il peut être réutilisé durant cinq cycles sans perte de son activité catalytique. Une étude similaire a été publiée par ces mêmes auteurs sur l'immobilisation des nanoparticules de palladium sur les ionosilices *bi*-fonctionnalisées contenant des entités imidazoliums et des entités éthyles et phényles. La balance hydrophile / lipophile du support est modifiée en faisant varier la quantité des groupements éthanes ou benzènes dans le matériau. Ce caractère présente certaines influences sur l'activité catalytique et la sélectivité de la réaction d'oxydation aérobie d'alcools benzyliques.<sup>109</sup>

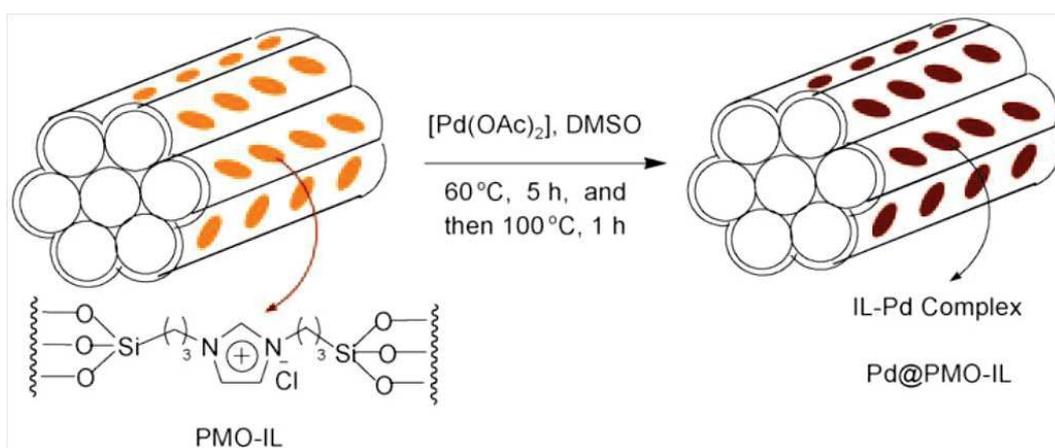


Schéma 11. Préparation de NP de palladium supportées sur l'ionosilice<sup>97</sup>

## 5. Conclusion

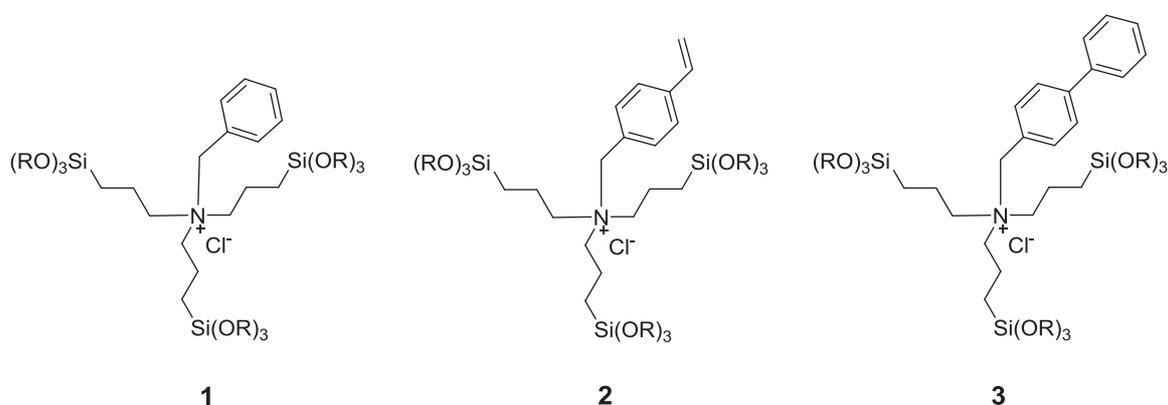
Les ionosilices hybrides présentent des nouvelles performances comparées aux ionosilices fonctionnalisées obtenues par méthode de post-greffage ou co-condensation. Ces

matériaux présentent des quantités d'entités ioniques élevées qui sont distribuées de façon homogène dans la matrice silicique. Ils possèdent également une stabilité thermique, chimique, ainsi que radiolytique plus élevée que celle des ionosilices fonctionnalisées grâce aux multi-liaisons covalentes (souvent tri- ou tétra- liaisons covalentes) entre entités ioniques et la matrice silicique. De plus, la plupart des entités ioniques sont localisées à la surface du matériau grâce aux interactions entre ces entités ioniques avec les surfactants utilisés lors du processus de synthèse de matériaux. Ces matériaux sont probablement des systèmes très performants pour les applications en séparation. Ainsi, dans le cadre de ce travail, les ionosilices hybrides ont été choisies pour étudier leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs propriétés d'échange d'anions. Ces études nous permettent de comprendre les propriétés interfaciales de ce type de matériaux hybrides (minéral-liquide ionique) pour le développement de nouveaux systèmes échangeurs d'anions. Ces solides peuvent présenter de nouvelles performances pour des applications dans le traitement des eaux polluées, le stockage des déchets radioactifs et le support de catalyseur.

## **Chapitre 2. Ionosilices hybrides contenant des groupements aromatiques**

## 1. Introduction

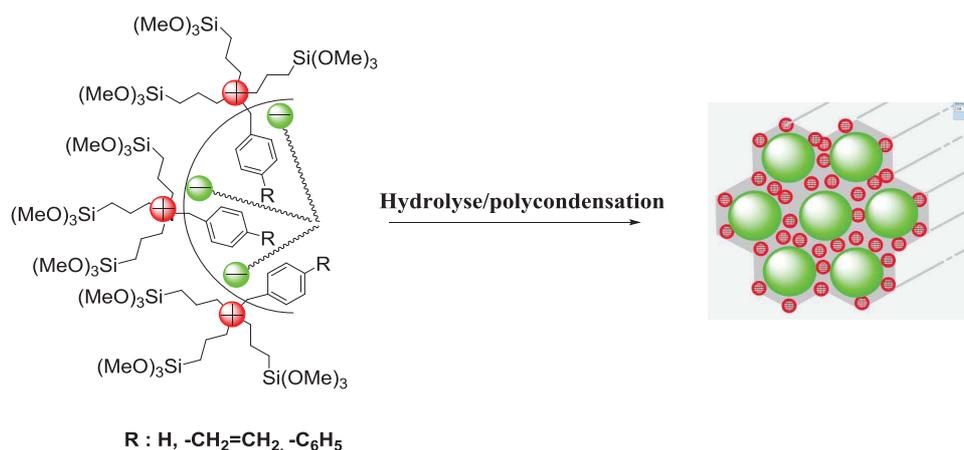
Les ionosilices sont des silices hybrides contenant des entités organo-ioniques. Ces matériaux sont synthétisés à partir de précurseurs ioniques oligosilylés. En raison de leur nature ionique, ces composés présentent souvent un comportement particulier dans la procédure de formation des matériaux nanostructurés, notamment en présence des agents de structuration ionique. Les interactions ioniques entre les précurseurs et les surfactants sont responsables la structuration de matériaux. Les ionosilices hybrides nanostructurées sont synthétisées par des réactions d'hydrolyse-polycondensation des précurseurs ammoniums<sup>110</sup> ou imidazoliums<sup>111</sup> en présence de surfactant anionique. Ces résultats sont très intéressants car les surfactants anioniques sont généralement non adaptés pour la synthèse de silices ou de silices hybrides nanostructurées. De plus, ils mettent également en évidence les interactions spécifiques entre les précurseurs cationiques et les surfactants anioniques. Cette approche permet l'accès à une variété d'ionosilices hybrides présentant une porosité importante, une distribution de taille des pores étroite et des architectures régulières au niveau mésoscopique. Ces matériaux possèdent également un grand nombre de groupements ioniques immobilisés qui sont distribués de manière homogène au sein de la matrice silicique.



**Schéma 12.** Structure chimique de précurseurs ammoniums aromatiques silylés

Bien que la synthèse d'ionosilices hybrides contenant des différentes entités cationiques<sup>77,78,111,112</sup> et également zwitterioniques<sup>96</sup> a déjà été décrite dans la littérature, la synthèse de nouvelles ionosilices hybrides reste toujours un défi. D'autre part, l'incorporation de groupements aromatiques dans les ionosilices hybrides est intéressante car elle peut améliorer les interactions avec les espèces organiques *via* des interactions  $\pi$ -stacking et peut donc être avantageuse pour l'adsorption de colorants ou de médicaments aromatiques. En outre, l'incorporation de groupes aromatiques de différentes tailles permet également de moduler le caractère hydrophile / lipophile des matériaux ionosiliciques.

Ainsi, dans ce chapitre, nous étudions la synthèse de nouvelles ionosilices hybrides contenant des groupements ammoniums aromatiques. Trois précurseurs ammoniums aromatiques silylés ont été synthétisés (Schéma 12). Les matériaux **A**, **B** et **C** ont été ensuite synthétisés à partir des précurseurs **1**, **2** et **3**, respectivement, et en utilisant du surfactant anionique (Schéma 13). L'influence de groupement aromatique sur la structuration et la stabilité structurale de matériaux lors les processus de synthèse est discutée.



**Schéma 13.** Synthèse d'ionosilices hybrides nanostructurées à partir de précurseurs ammoniums aromatiques

Les résultats de ce chapitre sont présentés sous forme d'un manuscrit de l'article, publié dans *The European Physical Journal Special Topics*.

## 2. Manuscrit de la publication

## Hybrid Ionosilica containing aromatic groups

U.D. Thach, B. Prelot, and P. Hesemann<sup>a</sup>

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France

Received 19 November 2014 / Received in final form 21 May 2015

Published online 30 July 2015

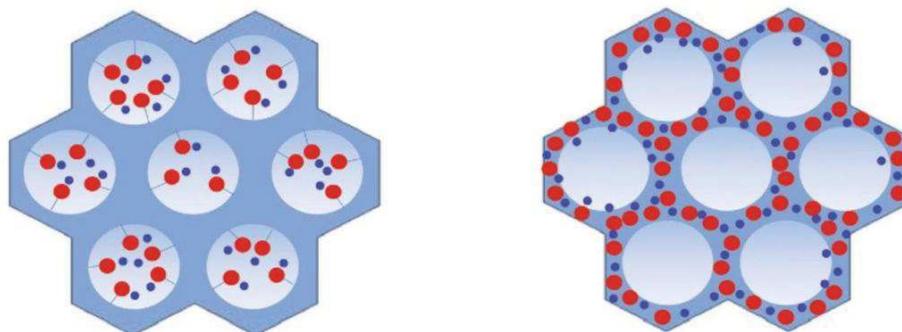
**Abstract.** Ionosilicas are defined as mesostructured silica based materials bearing covalently bound ionic groups. These materials, situated at the interface of ionic liquids and structured silica mesophases, are usually synthesized following template directed hydrolysis-polycondensation procedures starting from silylated ionic compounds. Here, we report new ammonium type hybrid ionosilicas containing aromatic groups which can serve as a new platform for the design of functional materials, for applications in the areas of ion exchange reactions, drug delivery or wastewater treatment.

### 1 Introduction

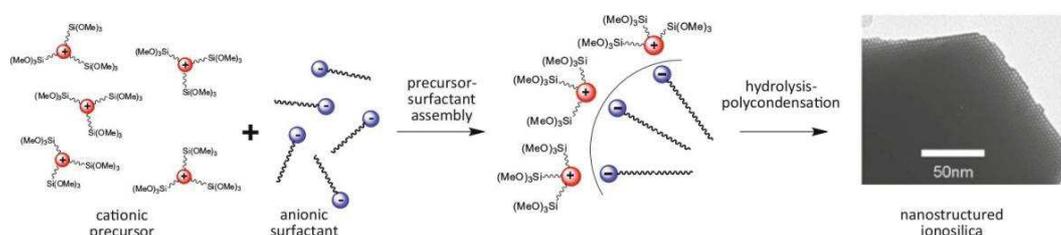
Ionosilicas are defined as silica based materials containing covalently fixed ionic groups [1]. These materials, situated at the interface of silica hybrid materials and ionic liquids, have large potential in catalysis, molecular recognition and separation. According to the way the ionic groups are immobilized, we discern surface functionalized ionosilicas [2–4] and hybrid ionosilicas [5–7]. In the former case, the ionic groups are located on the surface of a mesoporous silica host such as a nanostructured MCM-41 or SBA-15 mesophase (Fig. 1, *left*). In contrast, silica hybrid materials are synthesized *via* hydrolysis-polycondensation reactions of organosilylated precursors without the addition of a silica source such as TEOS. In these materials, the organo-ionic groups are inherent part of the constitution of the solid and are therefore located in the walls of the material (Fig. 1, *right*). Hybrid ionosilicas belong to so-called *Periodic Mesoporous Organosilica* type materials [8–10].

Since several years, we investigate the synthesis of ionosilicas *via* template directed hydrolysis-polycondensation reactions starting from ionic trialkoxysilylated precursors. Due to their ionic nature, these compounds often display very particular behavior in bottom-up approaches to form silica based materials, especially in the presence of ionic structure directing agents. Nanostructured silica or silica hybrid mesophases can particularly be obtained *via* the formation of particular precursor-surfactant assemblies. In this context, we observed that structured silica hybrid ionosilicas can be obtained *via* hydrolysis polycondensation reactions of ammonium [7] or imidazolium precursors [11] in the presence of anionic structure directing agents. This result is

<sup>a</sup> e-mail: peter.hesemann@univ-montp2.fr



**Fig. 1.** Schematic illustration of surface functionalized ionosilicas (left) and hybrid ionosilicas (right).



**Fig. 2.** Formation of mesostructured hybrid ionosilicas from precursor-surfactant assemblies (adapted from [1]).

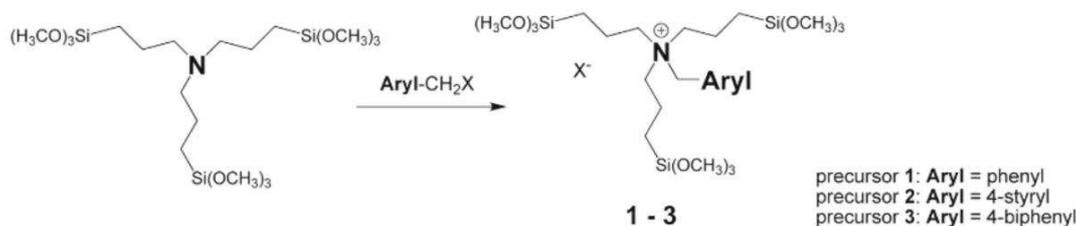
of particular interest as anionic templates are usually unsuitable structure directing agents for the formation of nanostructured silica or silica hybrid mesophases and highlights the specific precursor-surfactant interactions (Fig. 2). This approach allowed accessing a variety of hybrid ionosilica materials displaying high porosity, narrow pore size distribution and regular architectures on a mesoscopic length scale together with a high number of immobilized ionic groups. In fact, the material exclusively consists of ionic groups which are homogeneously distributed all over the solid scaffold.

Although we already reported various ionosilica materials containing different types of cations [2, 5, 6, 11] or zwitterions [12], the design of functional materials on a molecular level is still a challenge. Here, we focused on the use of trisilylated ammonium precursors containing aromatic groups as precursors for the formation of hybrid ionosilica materials. The incorporation of aromatic groups within hybrid ionosilicas is desirable as it may enhance the interactions with organic species via  $\pi-\pi$  interactions and may therefore be advantageous for the adsorption of aromatic dyes and drugs. Furthermore, the incorporation of aromatic groups of different size allows modulating the hydrophilicity/hydrophobicity of ionosilica materials.

## 2 Experimental

### 2.1 Precursor syntheses

**Benzyl-tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine (1):** At room temperature and under argon, benzyl chloride (1.26g, 10mmol) was added to a solution of tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine (5.03g, 10mmol) in 10mL of acetonitrile. The reaction mixture was heated at 80 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the solvent was eliminated under vacuum. Repeated washing with pentane and drying under vacuum at 50°C gave the title compound highly viscous liquid. Yield: 6.08g (97%).



**Scheme 1.** Synthesis of the ammonium ionosilica precursors **1–3**.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 7.54 – 7.21 (m, 3H), 4.89 (s, 2H), 3.57 (s, 27H), 3.36 (t,  $J = 8.4$  Hz, 6H), 2.05 – 1.65 (m, 6H), 0.67 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  132.7, 130.6, 129.3, 127.7, 63.7, 60.6, 50.7, 16.5, 5.8. HRMS [ESI $^+$ ,  $m/z$ ] calcd. for  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{NO}_9\text{Si}_3$  [ $\text{M}$ ] $^+$  594.2950, found 594.2953.

The precursors **2** and **3** were synthesized following similar protocols starting from 4-vinyl-benzylchloride and 4-chloromethyl-biphenyl, respectively.

## 2.2 Materials' syntheses

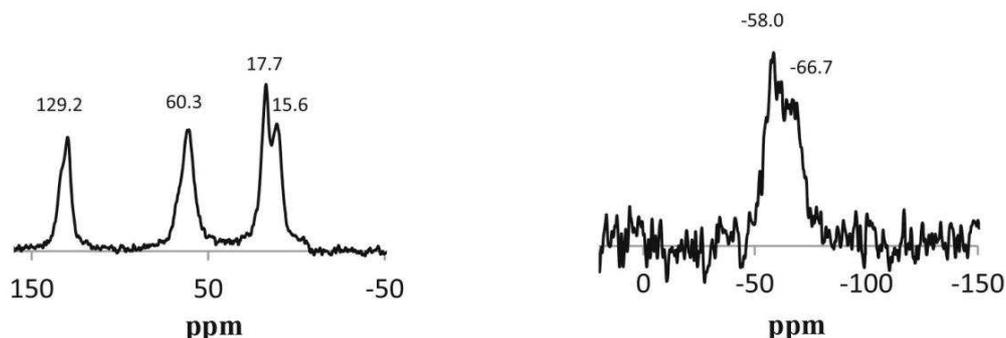
**Material A:** 173 mg of sodium hexadecyl sulfate (containing approx. 40% of sodium stearyl sulfate) and 44 mg of KCl were dissolved in 11.6 mL of water and 0.2 mL of hydrochloric acid (1M). This mixture was stirred at 60 °C during 30 min before a solution of 0.6 mmol (378 mmg) of precursor **1** in 1 mL of ethanol 95% was rapidly added. The mixture of reaction was vigorously stirred at 60 °C. After 20 min, the mixture was heated at 70 °C under static condition for 72 h. The precipitate was filtered and dried at 70 °C during 24 h. The surfactant was eliminated by suspending the nanocomposite in a solution of 100 mL ethanol 95% and 5 mL of hydrochloric acid (37%) during 24 h. Finally, the solids were filtered and dried at 70 °C during 24 h. Yield: 112 mg.

**Material B** and **C** were synthesized following similar protocols from the precursors **2** and **3**, respectively.

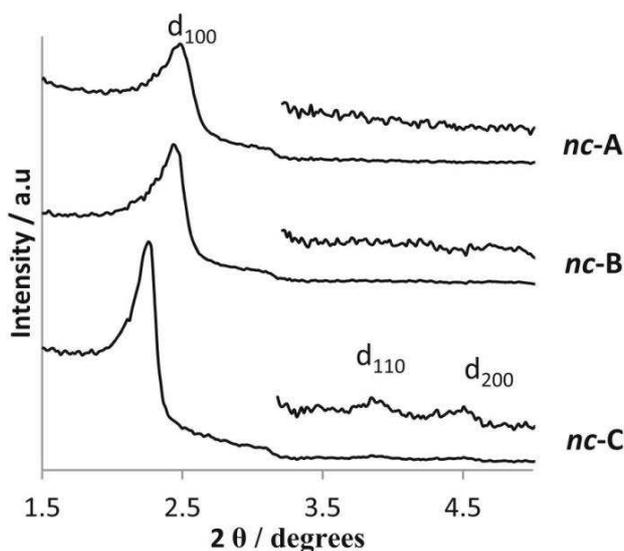
## 3 Results and discussion

We synthesized three novel ammonium precursors *via* alkylation reactions starting from the trisilylated amine precursor with benzyl chloride, 4-vinyl-benzylchloride and 4-chloromethyl-biphenyl (Scheme 1). The corresponding ionosilicas were subsequently synthesized from these new compounds *via* template directed hydrolysis-polycondensation procedures in the presence of anionic surfactants.

In order to confirm the structural integrity of the organo-ionic groups after the hydrolysis-polycondensation process, we performed solid state NMR experiments with the obtained materials. The  $^{13}\text{C}$  CP-MAS and  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS solid state NMR spectra of material **A** are given as examples in Fig. 3. The  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum shows signals at 15.6, 17.7, 60.3 and 129.2 ppm (Fig. 3, *left*), which are characteristic for the alkyl chain and aromatic group of the precursor. The chemical shifts are in good agreement with the liquid NMR spectrum of the parent precursor **1**. The  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS solid state NMR spectrum (Fig. 3, *right*) shows two signals at  $-58.0$  and  $-66.7$  ppm, indicating the presence of silicon nuclei in different R-SiO $_3$  environments [7]. The higher intensity was observed for T $^2$  [(R-Si(OH)(OSi) $_2$ ]-substructures.



**Fig. 3.**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS (left) and  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS (right) solid state NMR spectra of material A.

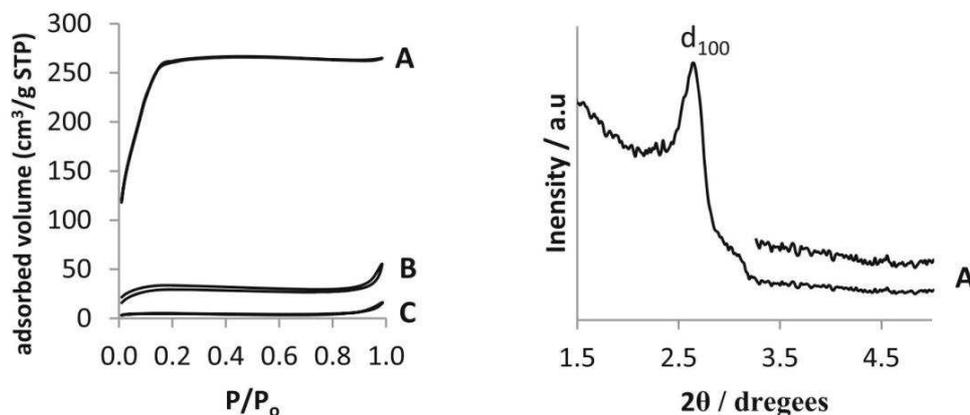


**Fig. 4.** X-ray diffractogrammes of nanocomposites *nc-A*, *nc-B* and *nc-C*.

The complete absence of Q-resonances in the range from  $-90$  to  $-120$  ppm indicates that no Si-C bond cleavage occurred during the hydrolysis-polycondensation reactions. Similar results were obtained for the materials **B** and **C**.

The X-ray diffractograms of the as-synthesized nanocomposite materials *nc-A*, *nc-B* and *nc-C*, before surfactant elimination, are shown in Fig. 4. The diffractograms of material *nc-A* and *nc-B* display diffraction rays at  $2\theta = 2.49^\circ$  and  $2.45^\circ$  corresponding to  $d$ -spacings of 3.54 and 3.60 nm, respectively. However, only the (100) diffraction rays are visible, suggesting the presence of materials with ‘worm-like’ architectures. In contrast, the diffractogram of material *nc-C* shows the (100), (110) and (200) diffraction rays at  $2\theta = 2.26^\circ$ ,  $3.84^\circ$  and  $4.50^\circ$ , characteristic of materials with 2d-hexagonal architecture. The nanocomposite *nc-C* shows a slightly increased  $d$ -spacing (3.90 nm).

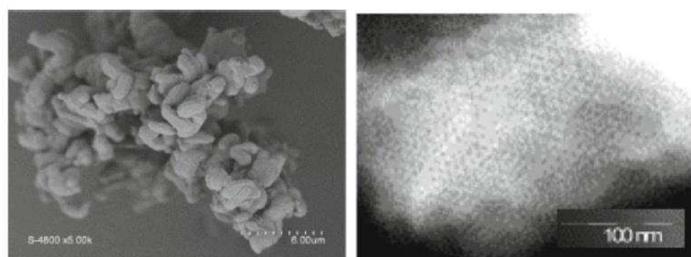
The surface properties of the pure ionosilica hybrid materials, after surfactant elimination, were investigated *via* nitrogen sorption and X-ray diffraction. The nitrogen sorption isotherms of the ionosilicas **A**, **B** and **C** are shown in Fig 5, left. The surface properties are summarized in Table 1. It clearly appears that material **A** is a highly porous solid with high specific surface area ( $956\text{ m}^2/\text{g}$ ), showing essentially mesoporosity. The shape of the isotherm is very similar to those observed with other ionosilicas synthesized in the presence of sodium hexadecyl sulfonate [7] and indicates an average pore diameter of 2.2 nm together with narrow pore size distribution.



**Fig. 5.** Nitrogen sorption isotherms of materials **A**, **B**, and **C** (left) and X-ray diffractogramme of material **A** (right).

**Table 1.** Surface properties of materials **A**, **B**, and **C**. The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) were calculated based on the BET equation with range  $P/P_0$  0.05–0.2. The  $\alpha_s$ -plot analysis was employed to determine the textural parameters of the “average” pore structure: total pore volume ( $V_p$ ), mesopore volume ( $V_{\text{meso}}$ ), micropore volume ( $V_{\text{micro}}$ ) and pore diameter ( $d_p$ ).

Material	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
<b>A</b>	956	0.397	0.356	0.041	2.2
<b>B</b>	114	0.032	0.027	0.004	1.4
<b>C</b>	20	0.002	0.001	0.001	–



**Fig. 6.** SEM (left) and TEM (right) image of material **A**.

In contrast, the ionosilica materials **B** and **C** show considerably lower specific surface areas. These results suggest a probable collapse of the ordered architecture of the nanocomposites during surfactant elimination. These results are confirmed by XRD and electron microscopy. The X-ray diffractogram of material **A** (Fig 5, *right*) shows a diffraction ray at  $2\theta = 2.65^\circ$  and indicates that the architecture of the material is maintained during the surfactant elimination. In contrast, the X-ray diffractograms of materials **B** and **C** (not shown) do not show any diffraction ray, indicating that both materials are non-structured. Finally, the TEM image of material **A** clearly shows a 2d-hexagonal array of pores (Fig. 6, *right*). The TEM and SEM images of materials **B** and **C** (not shown) do not show any specific feature within these materials.

These results show that size and rigidity of the aromatic groups have a favorable influence in view of the formation of structured nanocomposites. The nanocomposites showing the highest degree of structural regularity were obtained from the precursor **3** bearing rather rigid biphenyl groups. However, the morphological stability of the materials decreases with increasing size of the aromatic groups. Only materials

containing rather small benzyl groups are morphologically stable and form highly porous and structured ionosilica mesophases.

## 4 Conclusions

The ionic surfactant/precursor-mediated templating route is a highly versatile method to access mesostructured hybrid ionosilicas. Here, we describe new materials synthesized from trisilylated ammonium precursors containing aromatic groups. The size and rigidity of the aromatic group of the precursor seems to have a favorable effect on the structuration: the nanocomposite obtained from the precursor containing biphenyl groups shows the highest degree of structural order. However, the morphological stability of the formed materials decreases with increasing size of the aromatic group. Whereas the material containing benzyl groups is morphologically stable and forms highly porous and moderately structured phases, related materials containing styryl or biphenyl groups collapse during surfactant elimination and yield non-structured and low porous materials. We currently investigate these novel ionosilica materials as adsorbents in anion exchange reactions, for example in the areas of the vectorization of drugs or for water treatment.

The authors acknowledge financial support of the French government via a doctoral fellowship (U.D.T.) in frame of the "Investissement d'avenir" program of the French National Agency of Research (Ref. ANR-10-LABX-05-01).

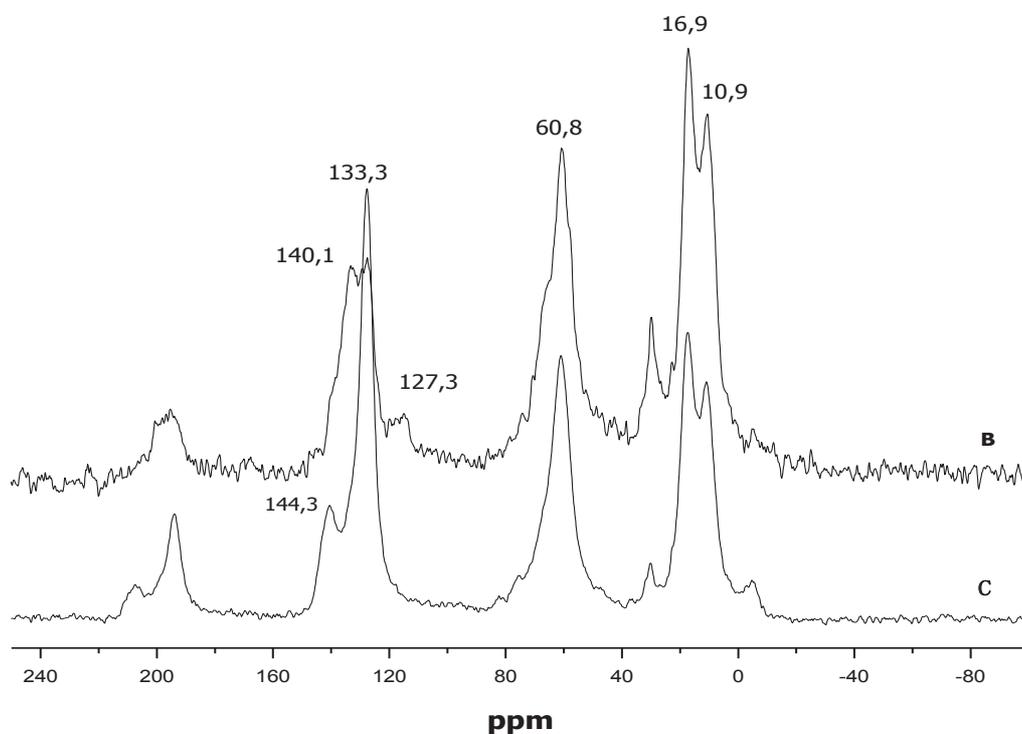
## References

1. P. Hesemann, T.P. Nguyen, S. El Hankari, *Materials* **7**, 2978 (2014)
2. B. Gadenne, P. Hesemann, J.J.E. Moreau, *Chem. Commun.* **40**, 1768 (2004)
3. B. Xin, J. Hao, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7171 (2014)
4. B. Gadenne, P. Hesemann, V. Polshettiwar, J.J.E. Moreau, *Eur. J. Inorganic Chem.* (18), 3697 (2006)
5. T.P. Nguyen, P. Hesemann, P. Gaveau, J.J.E. Moreau, *J. Mat. Chem.* **19**, 4164 (2009)
6. S. El Hankari, B. Motos-Perez, P. Hesemann, A. Bouhaouss, J.J.E. Moreau, *J. Mat. Chem.* **21**, 6948 (2011)
7. T.P. Nguyen, P. Hesemann, M.L.T. Thi, J.J.E. Moreau, *J. Mat. Chem.* **20**, 3910 (2010)
8. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Ang. Chem. Int. Edition* **45**, 3216 (2006)
9. F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 608 (2011)
10. N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 789 (2011)
11. T.P. Nguyen, P. Hesemann, J.J.E. Moreau, *Micropor. Mesopor. Mater.* **142**, 292 (2011)
12. S. El Hankari, B. Motos-Perez, P. Hesemann, A. Bouhaouss, J.J.E. Moreau, *Chem. Commun.* **47**, 6704 (2011)

### 3. Analyses supplémentaires

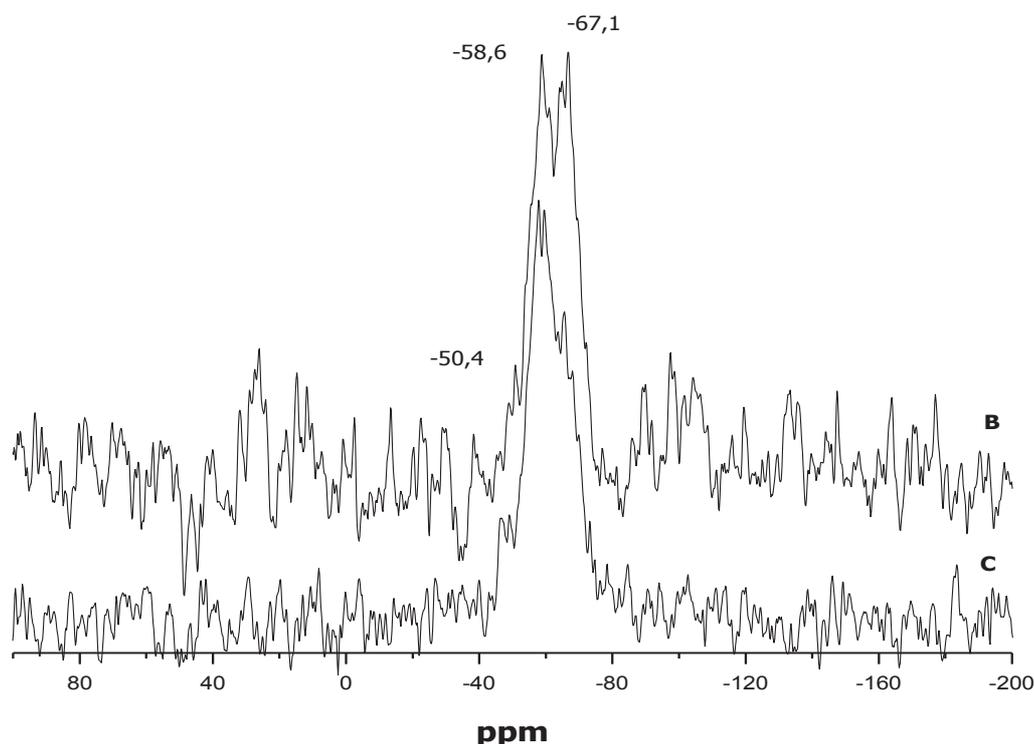
#### 3.1. RMN solides $^{13}\text{C}$ CP-MAS et $^{29}\text{Si}$ OP-MAS

La présence des sous-structures ammoniums aromatiques a été analysée par spectres de RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS et  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS. La Figure 3 présente des spectres RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des matériaux **B** et **C**. Les trois pics à 10,9, 16,9 et 60,8 ppm sont caractéristiques pour la chaîne propyle de la sous-structure ammonium. La présence de groupement aromatique est confirmée par les pics de 140,1 à 127,3 ppm pour le matériau **B** et de 144,3 à 133,3 ppm pour le matériau **C**.



**Figure 3.** Spectres RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des matériaux **B** et **C**

Les spectres de RMN solide  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS de matériaux **B** et **C** sont identiques. Ils ne présentent que les pics du type T ( $T^1 = -50,4$ ,  $T^2 = -58,6$  ppm et  $T^3 = -67,1$  ppm) caractéristiques pour les sous-structure  $\text{O}_3\text{Si-C}$  (Figure 4). Les pics de type Q avec des déplacements chimiques supérieurs à -100 ppm n'ont pas été observés. Ces résultats prouvent qu'aucune rupture de la liaison Si-C du précurseur n'a eu lieu pendant la synthèse des matériaux.



**Figure 4.** Spectres RMN solide  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS des matériaux **B** et **C**

### 3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La Figure 5 présente les courbes d'analyse thermogravimétrique des matériaux **A**, **B** et **C**. Une perte d'eau de 8, 6 et 2 %, respectivement pour les matériaux **A**, **B** et **C**, a été observée à la température inférieure à 100 °C.

Pour le matériau **A**, nous avons observé une décomposition correspondant à une perte de masse de 51,0 %. Cette valeur est également en accord avec la valeur calculée théoriquement (51,0 %). Ce résultat confirme d'une part l'intégrité structurale de la sous-structure organo-ionique au sein du matériau et signifie d'autre part qu'il ne reste pas de surfactants dans le matériau après lavage.

#### Calcul de la valeur théorique pour le matériau A

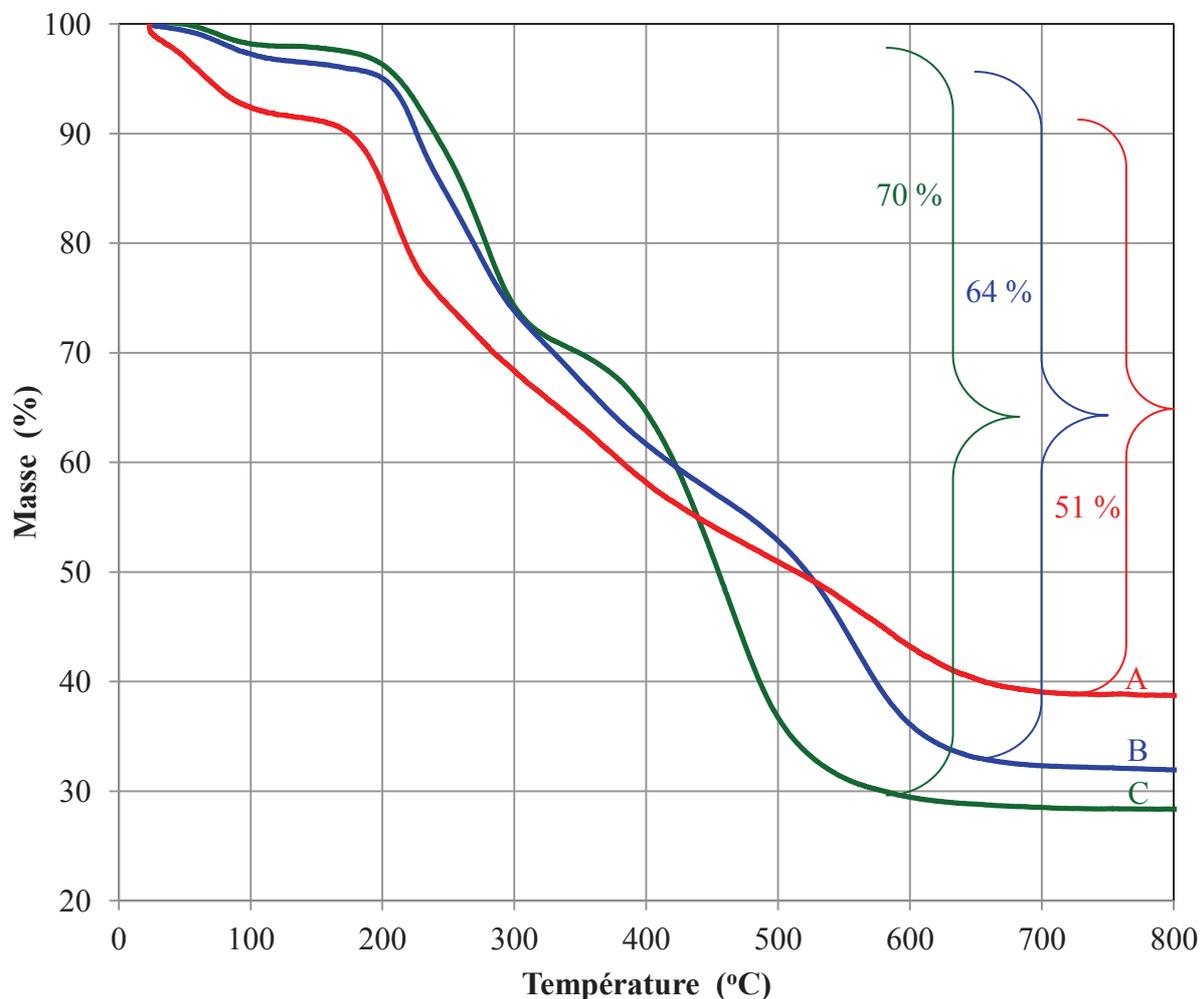
$$M_{\text{totale}} [\text{Si}_3(\text{O}_{1,5})_3(\text{propyl})_3\text{NClbenzyl}] = 423,0$$

$$M_{\text{brulé}} [(\text{propyl})_3\text{NClbenzyl} - 3(\text{OH})] = 215,7$$

Donc, le pourcentage de  $M_{\text{brulé}}$  théorique est  $(215,7 \cdot 100) / 423,0 = 51,0 \%$

Pour les matériaux **B** et **C**, une perte de masse de 64 et de 70 %, respectivement pour le matériau **B** et **C**, a été observée. Ces valeurs sont plus élevées par rapport aux valeurs

calculées théoriquement (53,8 et 58,5 %), respectivement pour le matériau **B** et **C**. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence du surfactant résiduel dans ces matériaux après lavage. Ils sont également en accord avec les résultats analysés par RMN solide.



**Figure 5.** Analyses thermogravimétriques des matériaux **A**, **B** et **C**

Calcul de la valeur théorique pour le matériau **B**

$$M_{\text{totale}} [\text{Si}_3(\text{O}_{1,5})_3(\text{propyl})_3\text{NClstyryl}] = 449,1$$

$$M_{\text{brulé}} [(\text{propyl})_3\text{NClstyryl} - 3(\text{OH})] = 241,8$$

Donc, le pourcentage de  $M_{\text{brulé}}$  théorique est  $(241,8 \times 100) / 449,1 = 53,8 \%$

Calcul de la valeur théorique pour le matériau **C**

$$M_{\text{totale}} [\text{Si}_3(\text{O}_{1,5})_3(\text{propyl})_3\text{NClidiphényl}] = 499,1$$

$$M_{\text{brulé}} [(\text{propyl})_3\text{NClidiphényl} - 3(\text{OH})] = 291,8$$

Donc, le pourcentage de  $M_{\text{brulé}}$  théorique est  $(291,8 \times 100) / 499,1 = 58,5 \%$

**3.3. Etude morphologique des différents matériaux**

L'architecture de matériaux **B** et **C** a été analysée par microscopie électronique en transmission (MET). Les clichés MET de matériaux **B** et **C** sont présentés dans la Photo 1. Elles montrent que ces matériaux sont présents sous forme des fibres avec une architecture régulière au niveau mésoscopique notamment dans le cas du matériau **C**.

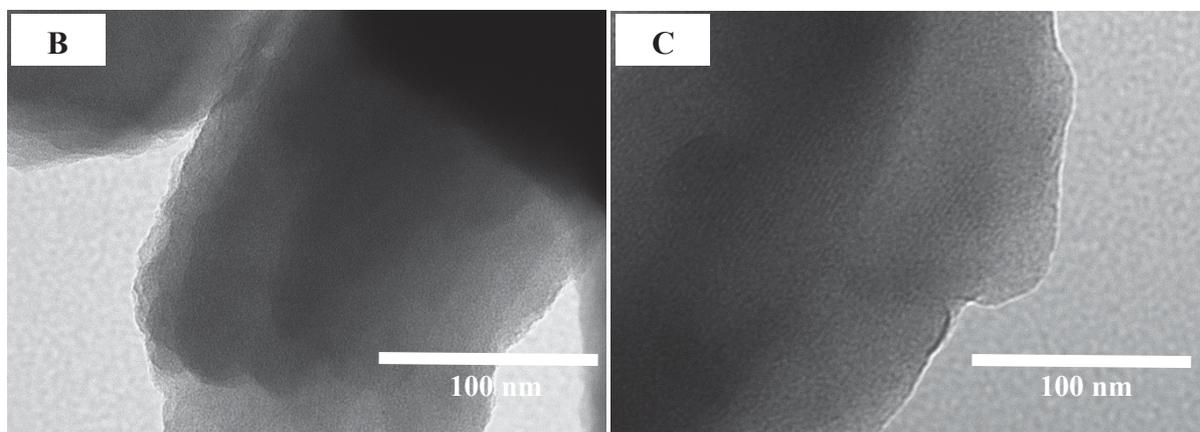
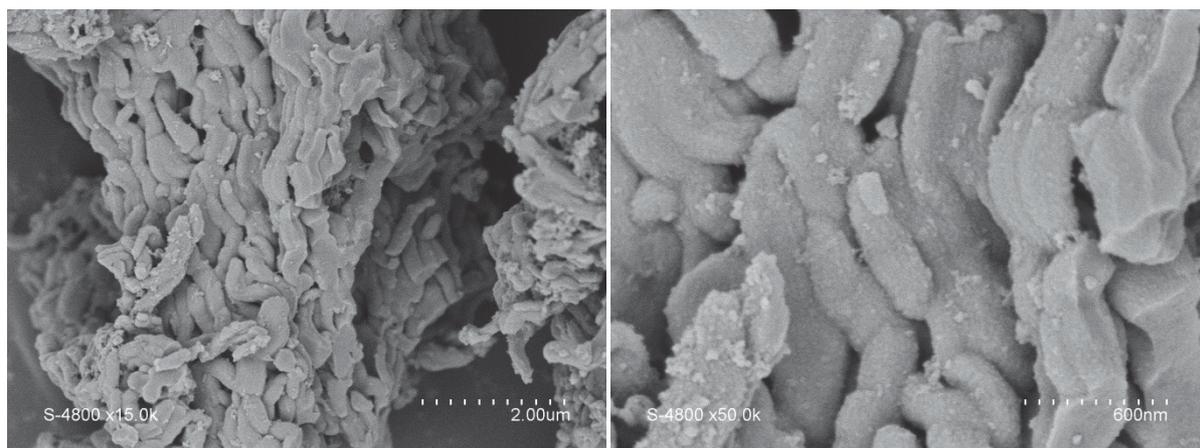


Photo 1. Clichés MET des matériaux **B** et **C**

#### Matériau **B**



#### Matériau **C**

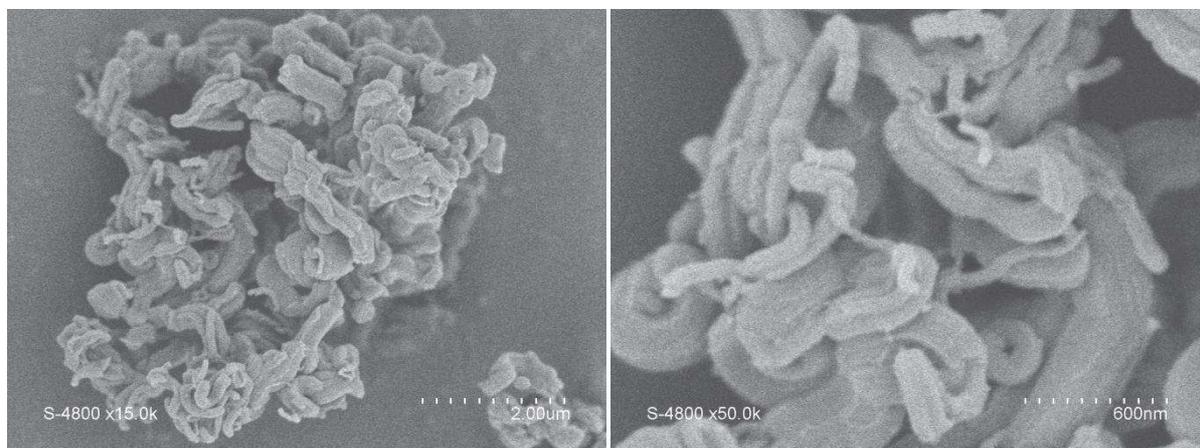


Photo 2. Clichés MEB des matériaux **B** et **C**

La morphologie des matériaux **B** et **C** a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés MEB de matériaux **B** et **C** sont montrés dans la Photo 2. Ces matériaux se présentent sous forme de fibres avec un diamètre d'environ de 0,3  $\mu\text{m}$  et une longueur de 1  $\mu\text{m}$ .

#### **4. Conclusion**

La synthèse de matériaux nanostructurés *via* les interactions ioniques entre les précurseurs ioniques et les surfactants ioniques est une approche très versatile pour l'accès aux ionosilices hybrides nanostructurées. Dans ce travail, nous avons rapporté la synthèse des nouvelles ionosilices hybrides contenant des entités ammoniums aromatiques. La formation de matériaux nanostructurés et leur stabilité structurale dépendent de la taille des groupements aromatiques substitués sur le précurseur ammonium. Le nanocomposite obtenu à partir de précurseur contenant le groupement diphényle est le plus structuré. Cependant, la stabilité structurale diminue en augmentant la taille de groupement aromatique. Le matériau présentant le groupement benzyle possède la stabilité structurale la plus élevée. Il présente une surface spécifique élevée ( $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et une architecture régulière au niveau mésoscopique après élimination du surfactant. Néanmoins, la structure des matériaux contenant des groupements styryles et diphényles s'effondre au cours du lavage du surfactant ce qui conduit à des matériaux non poreux. Ces matériaux peuvent être utilisés pour l'adsorption des composés aromatiques, comme par exemple dans les domaines de la vectorisation de médicaments ou pour le traitement de l'eau.

## **Chapitre 3. Développement de nouveaux échangeurs d'anions à base d'ionosilices hybrides**

## I. Introduction

Les résines échangeuses d'ions à base de polymères organiques sont largement utilisées pour la rétention des ions dans les procédés de traitement des déchets. Cependant, l'inconvénient associé à toutes ces résines organiques est leur instabilité envers des environnements chimiques extrêmes, comme les agents oxydants et leur instabilité thermique. De plus, ces matériaux sont hydrophobes et en contact avec les solvants, ils peuvent gonfler et se déformer.<sup>71</sup> En raison de ces inconvénients, les ionosilices, silices hybrides contenant des entités organo-ioniques, ont été développées. Ces matériaux présentent de nombreux avantages comparés aux résines organiques grâce à leur hydrophilie, leur stabilité chimique et thermique, combiné avec une porosité assez élevée, une surface chimique accordable ainsi qu'une faible toxicité.<sup>89</sup> De plus, ils sont des adsorbants efficaces pour la rétention du cyanure de cuivre,<sup>113</sup> du chromate,<sup>51,81,82,84,88</sup> de l'arsenate,<sup>81</sup> du perrhenate,<sup>71,114</sup> du perchlorate,<sup>115</sup> du peroxotungsténate<sup>103</sup> ainsi que des radioéléments.<sup>86</sup> Par ailleurs, ces solides sont utilisés comme capteurs potentiométriques<sup>116</sup> et senseurs chimiques<sup>117</sup> pour les anions.

En 2000, Ju *et al*<sup>86</sup> ont rapporté la synthèse des ionosilices fonctionnalisées contenant des entités triméthylammoniums, tributylammoniums ou encore guanidiniums et leur utilisation pour l'adsorption des complexes nitrates de thorium [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>]. Ces mêmes auteurs ont ensuite publié la synthèse d'ionosilices fonctionnalisées contenant des entités ammoniums et d'ionosilices bi-fonctionnalisées contenant des entités ammoniums et des entités éthanes ou benzènes.<sup>114</sup> Ces matériaux ont été utilisés pour l'adsorption de perrhenate (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Néanmoins, la capacité d'adsorption sur cette famille d'ionosilices est relativement faible (0,01 mmol g<sup>-1</sup>). En 2010, Liu *et al*<sup>51</sup> ont proposé l'utilisation d'ionosilices fonctionnalisées par des entités ammoniums et phosphoniums pour l'adsorption de chrome (VI, III) en milieu aqueux. Ces matériaux présentent des capacités d'adsorption de 0,3 mmol g<sup>-1</sup> et 0,04 mmol g<sup>-1</sup> pour Cr (VI) et Cr (III), respectivement. Zhu *et al*<sup>84</sup> ont parallèlement rapporté la synthèse d'ionosilices fonctionnalisées contenant des entités méthylimidazoliums pour l'adsorption de chromate. Ces matériaux présentant une capacité d'adsorption élevée (1,74 mmol g<sup>-1</sup>) se sont révélés comme des adsorbants très efficaces pour la rétention du chromate en milieu aqueux. De plus, ces ionosilices fonctionnalisées peuvent être réutilisées dans certains cycles de rétention / régénération.

Les travaux antérieurs dans notre laboratoire portent sur le développement de nouveaux matériaux de type ionosilice. Ces matériaux sont des silices hybrides contenant exclusivement

des entités ioniques. De nombreuses études sur l'élaboration d'ionosilices fonctionnalisées<sup>52,76,118-120</sup> et également d'ionosilices hybrides<sup>76-79,96,112,121</sup> ont été effectués. Ces matériaux sont utilisés pour les applications en catalyse<sup>78,96,118</sup> et séparation<sup>89</sup>.

Bien que les propriétés catalytiques d'ionosilices aient été couramment étudiées,<sup>78,96,107,122,123</sup> il y a très peu d'études sur l'application d'ionosilices en séparation. Notre groupe a récemment publié un exemple d'application d'ionosilice fonctionnalisée contenant des entités imidazoliums pour l'adsorption d'oxo-anions ( $\text{TcO}_4^-$ ). Ce matériau présente une efficacité d'échange anionique élevée et une sélectivité importante *vis-à-vis* des oxo-anions. Précédemment, un seul exemple de l'utilisation d'ionosilice hybride pour l'adsorption d'anions a été rapporté dans la littérature.<sup>71</sup>

Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au développement de nouveaux échangeurs d'anions à base d'ionosilices hybrides. Les ionosilices sont synthétisés dans un premier temps en faisant varier la nature des précurseurs et également les conditions de synthèse (comme par exemple l'utilisation de template). Ces ionosilices hybrides ont ensuite été utilisées pour étudier des propriétés d'adsorption d'anions.

Ce chapitre est structuré en quatre parties.

La première partie décrit l'adsorption de chromate sur ionosilices. Nous avons étudié notamment l'influence de la nature de la sous-structure ammonium et de la porosité des matériaux sur leurs propriétés d'adsorption. L'influence des autres paramètres comme par exemple le pH et la cinétique ont été rapportés. Les approches calorimétriques ont ensuite permis une étude thermodynamique plus développée pour mieux comprendre les mécanismes de sorption. Enfin, des tests de régénération ont été effectués.

Dans la deuxième partie nous décrivons l'utilisation d'ionosilices hybrides pour l'adsorption d'iodure et l'influence de l'exposition à l'irradiation. La stabilité chimique et structurale ainsi que la capacité sont examinées.

Notre troisième partie d'étude traite l'utilisation d'ionosilices hybrides pour la rétention des médicaments anioniques en milieu aqueux, en collaboration avec Roza BOUCHAL. Nous étudions en particulier l'adsorption de diclofénac et de sulindac sur une ionosilice hybride contenant des entités ammoniums.

Une étude similaire sur l'adsorption de *p*-aminosalicylate est rapportée dans la quatrième partie. Nous étudions en particulier l'adsorption de *p*-aminosalicylate sur des ionosilices

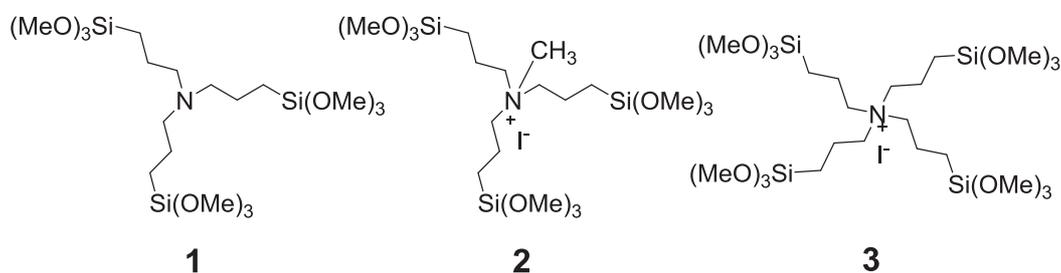
contenant différentes sous-structures ammoniums. L'influence du pH et de la cinétique d'adsorption seront également discutées.

Enfin, l'adsorption de méthyle orange est également décrite dans les analyses supplémentaires.

## II. Utilisation d'ionosilices hybrides pour la rétention du chrome hexavalent Cr (VI) en milieu aqueux

### 1. Résumé de la publication

Ce travail porte sur l'utilisation d'ionosilices hybrides pour l'adsorption de chromate en milieu aqueux. Nous avons synthétisé dans un premier temps trois précurseurs ammoniums silylés **1**, **2**, et **3** (Schéma 14). Ces précurseurs ont ensuite été utilisés pour la synthèse de neuf ionosilices hybrides **A-H** en utilisant trois types de surfactant : anionique (SHS), cationique (CTAB) et neutre (P123). Le dixième matériau **J** a été obtenu dans les conditions de sol-gel classique, en utilisant une activation nucléophile du silicium par des ions fluorure ( $F^-$ ) et en l'absence d'agent structurant (Tableau 2). Les matériaux présentant différentes textures, différentes architectures et morphologies ont été obtenus. Les ionosilices synthétisées en présence du surfactant anionique présentent une architecture ordonnée et la porosité la plus élevée avec une surface spécifique élevée ( $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Cependant, les ionosilices synthétisées en utilisant des surfactants cationiques ou neutres sont amorphes et présentent une porosité faible (leur surface spécifique entre  $200$  et  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Une ionosilice non poreuse ( $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a été obtenue en utilisant les conditions sol-gel classiques, avec activation par les anions  $F^-$ .



**Schéma 14.** Structures chimiques des précurseurs utilisés dans ce travail

**Tableau 2.** Récapitulatif sur les matériaux utilisés dans cette étude

Précurseurs \ Surfactant	SHS	CTAB	P123	Non
	<b>1</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>2</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	-
<b>3</b>	<b>G</b>	<b>I</b>	<b>H</b>	-

Les propriétés d'adsorption de chromate ont été étudiées en faisant varier deux paramètres: i) les propriétés texturales des ionosilices, ii) la nature du groupe ammonium ionique.

Les ionosilices **A**, **B**, **C** et **J** ont été synthétisées à partir de précurseur **1** en présence de différent template présentant différentes propriétés texturales en termes de surface spécifique et de taille de pore. Tandis que le matériau **A** est un matériau très poreux ( $S_{\text{BET}} = 859 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), le matériau **J** est non poreux avec une faible surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Il apparaît que les différentes propriétés texturales influencent les propriétés d'adsorption de Cr (VI) des matériaux. La capacité de sorption de Cr (VI) d'ionosilices diminue légèrement avec la diminution de la porosité. La capacité d'absorption maximale est  $2,6 \text{ mmol g}^{-1}$  sur l'ionosilice **A**, qui présente la plus grande porosité et une architecture de pores plus ordonnée. Cette quantité correspond à une quantité de plus de 300 mg de Cr (VI) pour 1 g d'adsorbant. Cette valeur est plus de trois fois supérieure à la capacité d'adsorption observée pour les ionosilices fonctionnalisées en surface.<sup>124</sup> La capacité d'adsorption diminue progressivement quand la surface spécifique diminue. Cependant, malgré à sa faible porosité, le matériau **J** possède également une capacité d'adsorption relativement élevée  $1,7 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Des résultats similaires ont été obtenus avec les ionosilices **D-I**, synthétisés à partir des précurseurs **2** et **3**. Des capacités d'adsorption plus élevées ont été observées pour les matériaux qui présentent une surface spécifique la plus élevée. Cependant, même pour les matériaux présentant une faible porosité, les capacités d'échange trouvées sont généralement supérieures à  $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$ .

De plus, les ionosilices possèdent une accessibilité élevée qui peut aller jusqu'à 86 % de la quantité théorique des entités ioniques immobilisées. Cette valeur est très élevée comparée à l'accessibilité des groupements fonctionnels dans les autres matériaux de type PMO. Cette accessibilité élevée des sites ioniques est spécifique pour les ionosilices hybrides. Elles sont probablement liées à l'hydrophilie de matériaux. Ce caractère favorise la diffusion et le transfert de masse et conduit à une accessibilité plus élevée comparé aux autres matériaux siliciques.

L'influence du pH sur la capacité d'adsorption d'ion a également été étudiée. La capacité d'adsorption maximale a été observée à pH acide (de 3 à 5). L'augmentation ou la diminution de pH hors de cette gamme conduisent à la diminution de la capacité d'adsorption des matériaux. Cette diminution pourrait expliquée par : i) la présence des anions compétitifs ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ ), ii) le

changement de la spéciation de l'anion chromate en fonction du pH et iii) la neutralisation des entités amines tertiaires à pH basique.

Finalement, nous avons montré que la cinétique d'adsorption de l'ion chromate sur les ionosilices est très rapide. Après 10 minutes, environ de 90 % de la capacité maximale est atteint. Les ionosilices, présentant une porosité élevée, favorisent ainsi la diffusion et le transfert de masse et montrent une cinétique d'adsorption plus rapide que les ionosilices moins ou non poreuses.

Les résultats dans cette partie sont présentés sous forme d'un manuscrit d'article à soumettre pour publication dans *The Journal of the American Chemical Society*.

## **2. Manuscrit de la publication**

## Periodic mesoporous ionosilicas for the efficient removal of hexavalent chromium Cr (VI) from aqueous medium

Ut Dong THACH<sup>a</sup>, Benedicte PRELOT<sup>\*a</sup>, Stéphane PELLET-ROSTAIN<sup>b</sup>, Jerzy ZAJAC<sup>a</sup> and Peter HESEMANN<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Institut Charles Gerhardt, UMR-5253 CNRS-UM-ENSCM, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, FRANCE

<sup>b</sup>Institut de Chimie Séparative, UMR 5257 CNRS-CEA-UM-ENSCM, Site de Marcoule, Bâtiment 426, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

**KEYWORDS:** Ionosilica, hexavalent chromium, anion exchange, isothermal titration calorimetry.

---

**ABSTRACT:** Ionosilicas are defined as silica hybrid materials containing covalently bound ionic species. This new family of functional silica based materials combine high porosity and regular architecture on the mesoscopic level with an unmatched chemical versatility, induced by the high variability and the high number of incorporated ionic species. Here, we used periodic mesoporous ionosilica, exclusively consisting of ionic ammonium building blocks, as ion adsorbing material. We found differences regarding the ion exchange properties in terms of kinetics and adsorption capacity according to the used material in terms of porosity or the nature of the immobilized ionic substructure. However, all studied materials appear as highly efficient adsorbing materials compared to other silica based materials, thus highlighting the high potential of periodic mesoporous ionosilicas in separation. Finally, we observed that the ion exchange capacity of our materials reaches up to 86 % of the theoretical value, *i.e.* the amount of ionic groups immobilized within the material. This result indicates a very high accessibility of the organo-ionic groups and gives information about the position of the ammonium groups within the material, which is predominantly localized at the materials' surface. However, the high hydrophilicity of ionosilicas favors diffusion and mass transfer within these materials and ensures high adsorption capacity even with non-porous materials. Due to this feature, ionosilicas appear as a particularly versatile class in the area of silica based materials.

---

### INTRODUCTION

Mesoporous and nanostructured silica-based materials, synthesized via template-directed approaches, were introduced in the early 1990s.<sup>1,2</sup> Since that time, this class of material gained growing interest owing to its unique chemical and surface properties such as high thermal stability, porosity and tunable, often narrow pore size distribution. These features, combined with the possibility to introduce a large variety of functional organic groups<sup>3</sup> make mesoporous silica-based materials candidates of choice for numerous applications, for example in the fields of catalysis, separation, molecular recognition and detection.<sup>4</sup>

In the field of functional silica based materials, so-called periodic mesoporous organosilicas (PMOs) have an outstanding position. Simultaneously introduced by three research groups,<sup>5-7</sup> PMOs are formed *via* hydrolysis-polycondensation reactions starting from bis- or oligosilylated organic precursor molecules. PMOs represent a particular class of silica material, as the

immobilized groups are not simply pending at the materials' surface but incorporated within the materials' wall. The organic (functional) groups are therefore the inherent part of the materials' scaffold and play an important role regarding the physico-chemical properties of these materials. Additionally, PMOs contain a high number of incorporated organic groups.<sup>8,9</sup> PMOs found applications in domains where particular and adaptable surface properties together with high loading of functional groups are required, in particular catalysis (asymmetric<sup>10</sup> and non-symmetric<sup>11</sup>), adsorption<sup>12</sup> or molecular recognition.<sup>13</sup>

Our current research interest concerns a particularly innovative and versatile class of silica based materials based on ionic groups. These so-called ionosilicas are synthesized by hydrolysis-polycondensation reactions involving ionic precursors.<sup>14</sup> Due to their mixed mineral-ionic nature, ionosilicas are situated at the interface of silica hybrid materials and ionic liquids.<sup>15</sup> Similarly to conventional functional silica based materials, we can differentiate two classes of ionosilicas, depending of the

way the ionic group is anchored to the silica support and where it is located. Surface functionalized ionosilicas contain ionic groups located on the materials' surface and can be obtained either via 'one-pot' co-condensation reactions<sup>15</sup> or post grafting procedures.<sup>16,17</sup> On the other side, *hybrid or periodic mesoporous ionosilicas*, belonging to the PMO family, are produced starting from oligosilylated ionic precursors.<sup>18-23</sup> These hybrid ionosilicas appear as particularly versatile materials which display very specific and unusual surface properties such as high hydrophilicity and high water-affinity.<sup>24</sup> These features can efficiently be varied both *via* the cation<sup>23</sup> and the anion,<sup>25</sup> resulting in an extraordinary versatility to fine-tune the interfacial properties of these materials.<sup>26</sup>

Metal oxyanions such as arsenate, chromate, molybdate and selenate are present in groundwater and cause serious environmental problems today.<sup>27</sup> Among these toxic metal species, hexavalent chromium is a common hazardous pollutant coming from many industries including tanning, electroplating paints and dyes.<sup>28</sup> Removal of chromate from aqueous medium could be achieved by several methods such as chemical extraction,<sup>29,30</sup> reduction-precipitation,<sup>31</sup> reverse osmosis,<sup>32,33</sup> electro-kinetic remediation,<sup>34,35</sup> bioleaching process<sup>36</sup> and adsorption.<sup>37</sup> The latter method is usually applied due to its several advantages such as high removal efficiency, low energy demand, less chemical investment and reusability.<sup>27</sup> Common adsorbents such as active carbons,<sup>38</sup> zeolites,<sup>39</sup> clays,<sup>40</sup> nanomagnetic particles<sup>41</sup> and low-cost biosorbents<sup>42</sup> were used. However, these materials usually display low sorption capacity, selectivity and slow kinetics because of their low quantity and accessibility of active sites.

Silica based materials have intensively been studied as adsorbents in solid-liquid separation processes.<sup>12</sup> Surface functionalized materials containing cationic groups have thoroughly been used for anion sorption<sup>43</sup> such as arsenate, chromate,<sup>44-47</sup> perruthenate<sup>48</sup> or diverse radioelements.<sup>49,50</sup> Ammonium and imidazolium functionalized silica materials improve sorption capacity up to 2.28 mmol g<sup>-1</sup> due to high quantity of functional groups located on the surface of silica materials.<sup>51</sup> Additionally, ionic liquid functionalized silica-based materials appear high efficient anion exchange materials due to their high capacity sorption, selectivity, reusability, fast kinetic and efficient in the large range of pH 2-8.<sup>46,52</sup> However, only one example of hybrid ionosilicas in anion separation processes has been reported in the literature.<sup>53</sup>

Here, we report for the first time a systematic study about the use of ammonium-based hybrid ionosilicas as universal and highly efficient anion exchange materials. We studied in particular ammonium based ionosilicas for the adsorption of hexavalent chromium. The anion exchange properties of ammonium type ionosilicas were addressed with respect to two parameters: *i*) the nature of the ionic ammonium group and *ii*) the surface properties of ionosilicas. We investigated the influence of the morphology and texture of the ionosilicas (specific surface

area, pore diameter...) on the anion exchange properties. For this purpose, materials displaying various morphologies and textures were synthesized *via* hydrolysis polycondensation reactions of oligosilylated ammonium precursors under different reaction conditions, *i.e.* in the presence of the different structure directing agents. The anion exchange properties of the resulting materials were investigated in terms of exchange capacity, kinetics and adsorption thermodynamics. The latter aspect was addressed *via* isothermal titration calorimetry (ITC) measurements, which allows to obtain information such as adsorption enthalpy, reflecting the affinity of chromate towards the ionosilica material.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Chemicals.** The oligosilylated precursors tris(3-(trimethoxysilyl)propyl) amine **1**, methyl-(tris(3-trimethoxysilyl)propyl) ammonium iodide **2** and tetrakis(3-(trimethoxysilyl)propyl)ammonium iodide **3** were synthesized following to previously described protocols.<sup>18,21</sup> The anionic sulfate surfactants SHS (60 % sodium hexadecylsulfate / 40 % sodium octadecyl sulfate) was purchased from ABCR. Plurionic<sup>®</sup> P123, cetyltrimethylammonium bromide CTAB (99 %), potassium chromate (99 %), ammonium hydroxide and ammonium chloride (99.5 %) and sodium carbonate (99.5 %) were purchased from Aldrich.

**Materials' synthesis.** We synthesized ten materials from three precursors **1-3** in the presence of three different structure directing agents. We used three different types of surfactants: anionic (sodium hexadecylsulfate, SHS) cationic (cetyl trimethylammonium bromide, CTAB) and non-ionic (Pluronic P123).

**Ionosilica A:** SHS (containing approx. 40 % of sodium stearyl sulfate) was dissolved under stirring at 60 °C in a solution prepared from deionized water (17.9 g) and 3 mL of 1 M hydrochloric acid. After the mixture has been stirred for 1 h, a solution of precursor **1** (0.5 g, 1 mmol) dissolved in 0.5 mL of ethanol, was rapidly added to the surfactant solution. The resulting mixture was vigorously stirred at 60 °C for 20 min. After this time, the mixture was heated at 70 °C under static condition for 3 days. The resulting solid was recovered by filtration and dried under air at 70 °C for 15 h. The surfactant was removed by repeated washing 0.5 g of the solid with a solution of 100 mL ethanol / 5 mL conc. hydrochloric acid.

**Ionosilicas D and G** were synthesized in a similar way from precursor **2** and **3**, respectively.

**Ionosilica B:** CTAB (362 mg) was dissolved under stirring at room temperature in a solution prepared from deionized water (23.7 g) and 0.3 mL of ammonium hydroxide (25 wt % solution in water) to have a homogenous solution. Then a solution of precursor **1** (1 g, 1.98 mmol) in 0.5 mL of ethanol was added rapidly to the surfactant solution. The mixture was vigorously stirred at room temperature for 2 h and then heated without stirring at 70 °C for 3 days. The

dried under air at 70 °C for 15 h. The surfactant was resulting solid product was recovered by filtration and removed by washing 0.5 g of the solid with a solution of 100 mL ethanol / 5 mL concentrated hydrochloric acid (37 %).

Ionosilica **E** and **H** were synthesized in a similar way from precursor **2** and **3**, respectively.

**Ionosilica C:** At first, a solution of the neutral surfactant P123 in hydrochloric acid was prepared. For this purpose, 4.35 g of Pluronic P123 was dissolved in a solution of 105 mL of water and 20 mL of concentrated hydrochloric acid (37 %) under stirring overnight at room temperature to obtain a homogenous solution. From a solution of surfactant P123 (4.61 g) at 60 °C, a solution of precursor **1** (0.8 g, 1.58 mmol) in 0.5 mL ethanol was rapidly added under vigorously stirring for 2 h. The mixture was kept without stirring at 70 °C for 3 days. The resulting solid was recovered by filtration and dried under air at 70 °C for 15 h. The surfactant was removed by washing 0.5 g of the solid with a solution of 100 mL ethanol / 5 mL concentrated hydrochloric acid (37 %).

Ionosilica **F** and **I** were synthesized in a similar way from precursor **2** and **3**, respectively

**Ionosilica J:** 2.18 g (4.33 mmol) of precursor **1** was dissolved in 14 mL of methanol at room temperature. 0.35 g of water was added to this solution under vigorously stirring to obtain a homogenous solution. Then tetrabutylammonium fluoride (TBAF, 43 mg) was added and vigorously stirred. A gel was formed after about 30 min. The mixture was left at room temperature for 2 days. The resulting solid was recovered by filtration and intensively washed with acetone and ethanol. After acidic treatment with 200 mL ethanol / 10 mL concentrated hydrochloric acid (37 %), the resulting powder was finally dried under air at 70 °C for 15 h.

**Characterization.** WAXS (Wide-Angle X-ray scattering) experiments were performed with an in-house setup of the Laboratoire Charles Coulomb, "Réseau X et gamma", University of Montpellier, France. A high brightness low power X-ray tube, coupled with aspheric multilayer optic (GeniX<sup>3D</sup> from Xenocs) was employed. It delivers an ultralow divergent beam (0.5 mrad,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The transmission electronic microscopy (TEM) images were recorded using JEOL 1200 EXII, JEOL, Japan, and scanning electronic microscopy (SEM) images were obtained with a Hitachi S-4800, Canada. The nitrogen adsorption measurements for samples were obtained at 77 K with a Micromeritics Tristar, USA. Samples were outgassed for 10 h at 100 °C under vacuum (0.1 mBar) before the measurements. The specific surface area was calculated based on the BET model, taking a cross-sectional area of 0.162 nm<sup>2</sup> per nitrogen molecule. The pore size distributions were obtained from the desorption branch of the nitrogen isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. The mesoporous and the microporous parameters (external + mesoporous surface, total pore volume, mesoporous volume, microporous

volume) have been calculated from the linear segment of the alpha-plot.

**Adsorption of Cr (VI).** The isotherms of adsorption onto ionosilica were determined using depletion method by equilibrating about 10 mg of the solid with 20 ml of aqueous solution at a given composition in 30 ml Nalgene<sup>®</sup> reactors. The initial solute concentrations were varied within the following range: 0.04 – 3.0 mmol L<sup>-1</sup>. The initial pH 4 of solution Cr (VI) was adjusted by 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl. The Nalgene<sup>®</sup> reactors were slowly shaken 2 h in a thermostated cage ( $\pm 0.1 \text{ deg}$ ) at 25 °C. The effect of pH on the uptake of Cr (VI) was studied by contacting 10 mg of the ionosilicas and 20 mL of 1 mmol L<sup>-1</sup> Cr (VI) solution at pH 2–8 and shaking for 2 h. To adjust the pH, 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl and 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH were used. The kinetic study was carried out by shaking 10 mg of the ionosilicas and 20 mL of 1 mmol L<sup>-1</sup> Cr (VI) solution for different intervals of time from 2 min to 240 min. The adsorbed amount was determined following the general procedure:

After filtration, the equilibrium concentration of Cr (VI) species in the supernatant was determined by ion chromatography (Shimadzu HPLC apparatus equipped with a Shim-pack IC-A1 column in 40 °C oven, and a UV detector at 371 nm) with 4 mmol L<sup>-1</sup> sodium carbonate at flow rate of 1.5 mL min<sup>-1</sup> as mobile phase.

The corresponding amount adsorbed ( $Q_{ads}$ ) was calculated as follows:

$$Q_{ads} = \frac{V_o(C_i - C_e)}{m_s} \quad (1)$$

where  $C_i$  and  $C_e$  represent, respectively, the initial and final (after attaining the equilibrium) concentrations of the adsorbed species,  $V_o$  is the initial volume of the aqueous solution and  $m_s$  is the mass of the ionosilica.

**Desorption study.** A 0.2 g sample of material **A** was contacted with 200 mL of 1 mmol L<sup>-1</sup> Cr (VI) solution, and the mixture was shaken for 1 h. The Cr (VI)-loaded ionosilica was then separated by filtration and rinsed with a small quantity of deionized water to remove the excess of Cr (VI). The Cr (VI)-loaded ionosilica was dried for 10 h at room temperature under vacuum (0.1 mBar). Then 10 mg of dried Cr (VI)-loaded ionosilicas was shaken with 20 mL of desorption solution for 2 h. Different concentration ratios of NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>Cl mixed solutions were employed as desorption solutions. The amount of Cr (VI) desorbed was determined by Ionic Chromatography. The percentage of desorption was calculated as follow:

$$\text{Desorption (\%)} = \frac{Cr(VI)_{des}}{Cr(VI)_{ads}} * 100 \quad (2)$$

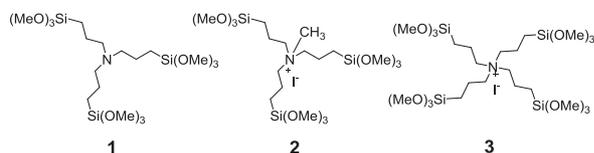
where  $Cr(VI)_{des}$ ,  $Cr(VI)_{ads}$ , respectively, the amount desorbed and adsorbed of Cr (VI).

**Isothermal titration calorimetry (ITC).** A TAM III differential microcalorimeter operating in a heat flow

mode was used to measure the enthalpy of displacement accompanying adsorption of chromate onto ionosilica from aqueous solutions at 298 K. The measuring ampoule containing about 5 mg of powder suspended in 0.8 mL of ultrapure water was placed in the microcalorimeter. The homogeneity of the solid suspension was maintained by means of an agitation system equipped with a Gold paddle stirrer. The whole system including also a reference ampoule filled with the same amount of ultrapure water was equilibrated during 2 h. Pulse injections of an appropriate stock solution (50 mmol L<sup>-1</sup>) were performed making use of a computer-controlled microsyringe injection device. The concentration of the stock solution was as follows 50 mmol L<sup>-1</sup>. The operational parameters were kept the same for all calorimetry experiments, namely: 25 injections of 10 μL during 10 s, a stirring speed of 90 rpm and time of equilibration between two successive injections equal to 45 min. Further procedures for data processing were described previously.<sup>25</sup> The experimental enthalpy changes were subsequently corrected for dilution effects. The dilution experiments were carried out under the same experimental conditions but without an ionosilica sample in the measuring ampoule. The enthalpy changes corresponding to the successive injection steps were finally summed up to obtain the cumulative enthalpy of displacement,  $\Delta_{\text{dpl}}H_{\text{cum}}$ , per unit mass of the solid material. The repeatability of the enthalpy measurement including the data processing procedures was varied from  $\pm 0.5$  to  $\pm 7.0$  J g<sup>-1</sup>.

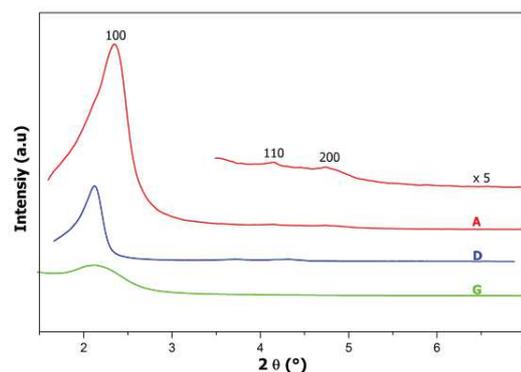
## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis of precursors and ionosilica materials.** In this study, we used the amine / ammonium precursors **1-3** for the formation of various types of ionosilicas. All precursors are synthesized from the *tris*(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine **1**, which appears as a key compound for accessing ionosilica precursors. Protonation of **1** yields the corresponding ammonium precursor **1-H**. Alternatively, alkylation reactions with either methyl iodide or 3-iodopropyl-trimethoxysilane, afford the methylated precursor **2** or the tetrasilylated precursor **3**, respectively.<sup>21</sup>

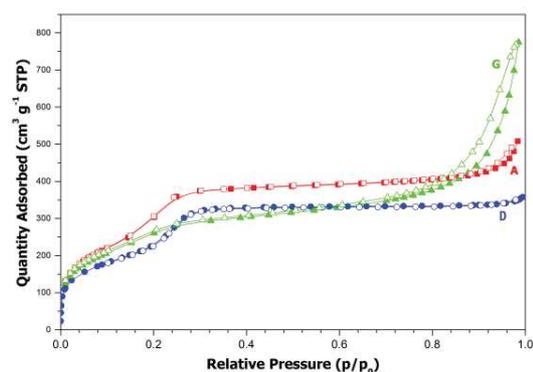


**Scheme 1.** Amine and ammonium based precursors **1-3** used for ionosilica synthesis.

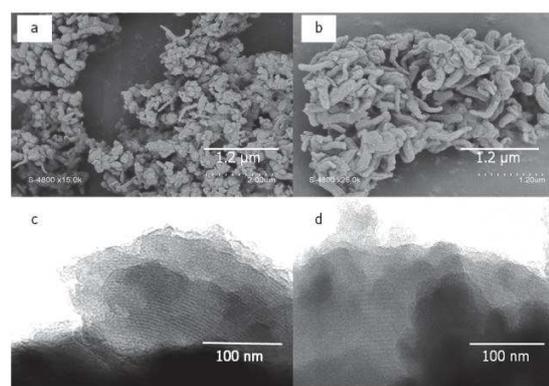
These three precursors were then used to access ionosilica materials under various reactions conditions, *i.e.* the use of three different structure directions agents. We obtained nine ionosilica materials **A-I** (Table 1). A tenth material **J**



**Figure 1.** Small-angle X-ray diffraction patterns of ionosilica **A**, **D** and **G**, all formed in the presence of anionic surfactant SHS.



**Figure 2.** Nitrogen adsorption-desorption isotherm of materials **A**, **D** and **G**, all formed in the presence of anionic surfactant SHS. Close and open symbol represent the adsorption and desorption, respectively.



**Photo 1.** SEM image of (a) ionosilica **A**, (b) ionosilica **D** and TEM image of (c) ionosilica **A**, (d) ionosilica **D**.

was synthesized under conventional sol-gel conditions, using nucleophilic activation of the silicon by fluoride ions in the absence of surfactant.

**Table 1.** Textural parameters of ionosilicas materials prepared with one of the precursors (the amine based, or the ammonium methylated or the tetrasilylated precursor), and one of the structuring agent (SHS, CTAB, P123), or the non porous solid prepared with TBAF).

Material	Precursor	Surfactant	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$C_{\text{BET}}$	$S_{\text{ext}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mes}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{\text{mes}} / \text{nm}$	$d_{\text{BJH}} / \text{nm}$	Structure
<b>A</b>	<b>1</b>	SHS	859	163	58	643	0.53	0.05	3.3	1.9	2D hexagonal
<b>B</b>	<b>1</b>	CTAB	713	58	8	543	0.68	0.02	5.1	3.4	Amorphous
<b>C</b>	<b>1</b>	P123	399	73	-	-	-	-	-	-	Amorphous
<b>D</b>	<b>2</b>	SHS	751	141	10	671	0.48	0.02	2.9	1.8	2D hexagonal
<b>E</b>	<b>2</b>	CTAB	213	81	-	-	-	-	-	-	Amorphous
<b>F</b>	<b>2</b>	P123	221	115	4	142	0.17	0.02	4.7	3.5	Amorphous
<b>G</b>	<b>3</b>	SHS	863	112	313	302	0.24	0.06	3.2	1.7	«Worm-like»
<b>H</b>	<b>3</b>	CTAB	421	96	285	99	0.21	0.004	8.2	3.8	Amorphous
<b>I</b>	<b>3</b>	P123	522	122	22	335	0.43	0.05	5.2	3.5	Amorphous
<b>J</b>	<b>1</b>	none	34	59	-	-	-	-	-	-	Non porous

The surface properties of the materials **A-J** are given in Table 1. The characterization of the formed materials *via* nitrogen sorption experiments and electron microscopies showed huge differences in view of the morphological textural and surface properties depending on the synthesis parameters.

Following these different formation modes, the materials display different surface properties in terms of specific surface area, pore diameter and pore volume, as indicated by the shape of the nitrogen sorption isotherms. The nitrogen sorption isotherms for the materials **A**, **D** and **G**, formed in the presence of anionic surfactants, are shown in Figure 2. The textural parameters are shown on Table 1. The templating effect of the surfactant is clearly visible in the sorption isotherms via the inflection at low pressures ( $p/p_0 = 0.2$ ), resulting in a maximum of the BJH pore size distribution at 2.3 nm.

These materials display well defined peaks and thus ordered architectures on the mesoporous length scale as confirmed by Wide-Angle X-ray scattering (Figure 1). This result strongly suggests strong precursor-surfactant interactions and the formation of ion pairs in the hydrolysis-polycondensation reaction mixture.

The shape of the nitrogen sorption isotherms of the materials **B** and **C** is completely different (see ESI, Figure S2). In comparison with material **A**, the isotherms show very different shape and indicate nitrogen uptake over a large range of nitrogen pressure. This result indicates large pore size distribution and considerably larger pore diameters. In contrast, the materials formed in the presence of neutral (P123) or cationic surfactants (CTAB) lead to non-structured materials displaying large pore size distribution and larger pore diameter, combined with considerably lower specific surface area.

This difference indicates different modes of precursor-surfactant interactions during the materials' formation. It clearly appeared that materials displaying regular architectures on the mesoscopic length scale could only be obtained in the presence of anionic surfactants, whereas amorphous materials were formed in the presence of the cationic and non-ionic

structure directing agents or in the absence of surfactant. It has to be mentioned that hydrolysis-polycondensation carried out in the absence of surfactant yield the nonporous material **J** (isotherm not shown), thus highlighting the importance of the presence of surfactant in the hydrolysis-polycondensation mixture in view of the formation of porous phases even if only weak precursor-surfactant interactions exist.

**Chromate sorption.** The chromate adsorption properties of the ionosilica materials were evaluated in terms of sorption capacity, displacement enthalpy and kinetics. For this purpose, we recorded chromate sorption isotherms to determine the maximum adsorption capacity of the materials. We combined sorption experiments with calorimetric measurements to get complete thermodynamical description, giving information concerning the affinity of the chromate ion towards ionosilica. Kinetics and effect of pH were also evaluated.

#### Sorption capacity of Cr (VI)

The complete series of results are summarized in Table 2. We firstly investigated ionosilicas **A**, **B**, **C** and **J**. Chromate sorption isotherms and corresponding cumulative exchange enthalpies are shown on Figure 3. These materials synthesized from precursor **1** in the presence of difference templates therefore display different textural properties in terms of specific surface area and pore size. The maximum sorption capacity  $2.6 \text{ mmol g}^{-1}$  was observed with the ionosilica **A** with the highest porosity and ordered pore architecture. This amount corresponds to a quantity of more than 300 mg of Cr (VI), predominantly present as  $\text{HCrO}_4^-$  ions, which can be adsorbed by 1 g of the ionosilica material. This value is more than three times higher than the adsorption capacity observed for conventional surface functionalized ionosilicas.<sup>54</sup>

The adsorption capacity decreases progressively with decreasing specific surface area and with decreasing porosity of the materials (Table 1 and Table 2). Nevertheless, the adsorption capacity is not proportional to the  $S_{\text{BET}}$ . Whereas material **A** is a highly porous material ( $S_{\text{BET}} = 859 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), material **J** shows considerably lower surface area ( $S_{\text{BET}} = 34$

**Table 2.** Data of sorption capacity and the corresponding cumulative enthalpies of Cr (VI) on ionosilicas

Material	$Q_{\text{theo}}$ mmol g <sup>-1</sup>	$Q_{\text{max}}$ mmol g <sup>-1</sup>	$Q_{\text{max}}/Q_{\text{theo}}$ %	$\Delta_{\text{ads}}H_{\text{init}}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ads}}H_{\text{aver}}$ J g <sup>-1</sup>
<b>A</b>	3.0	2.6	87	-12.2	-21.9 ± 1.0
<b>B</b>	3.0	2.5	83	-12.1	-22.6 ± 5.0
<b>C</b>	3.0	2.0	67	-12.5	-21.4 ± 7.0
<b>J</b>	3.0	1.7	57	-12.4	-5.1 ± 0.5
<b>D</b>	2.9	2.4	83	-9.0	-14.5 ± 1.5
<b>E</b>	2.9	2.0	69	-8.8	-5.0 ± 1.5
<b>F</b>	2.9	2.4	83	-9.1	-11.5 ± 4.5
<b>G</b>	2.4	2.0	83	-6.0	-3.5 ± 1.0
<b>H</b>	2.4	1.6	67	-5.8	-2.3 ± 4.0
<b>I</b>	2.4	2.2	91	-7.0	-4.7 ± 0.7

m<sup>2</sup>/g). However, in spite of its low porosity, the material **J** also showed a relatively high adsorption capacity of 1.7 mmol g<sup>-1</sup>

Similar results were obtained with the ionosilicas **D**, **E**, **F**, and **G**, **H**, **I**, synthesized from the precursors **2** and **3** respectively.

The highest adsorption capacities were observed for the materials with the highest specific surface areas. However, even for materials displaying lower porosity, the found exchange capacities are still higher than 1 mmol g<sup>-1</sup> (Table 2).

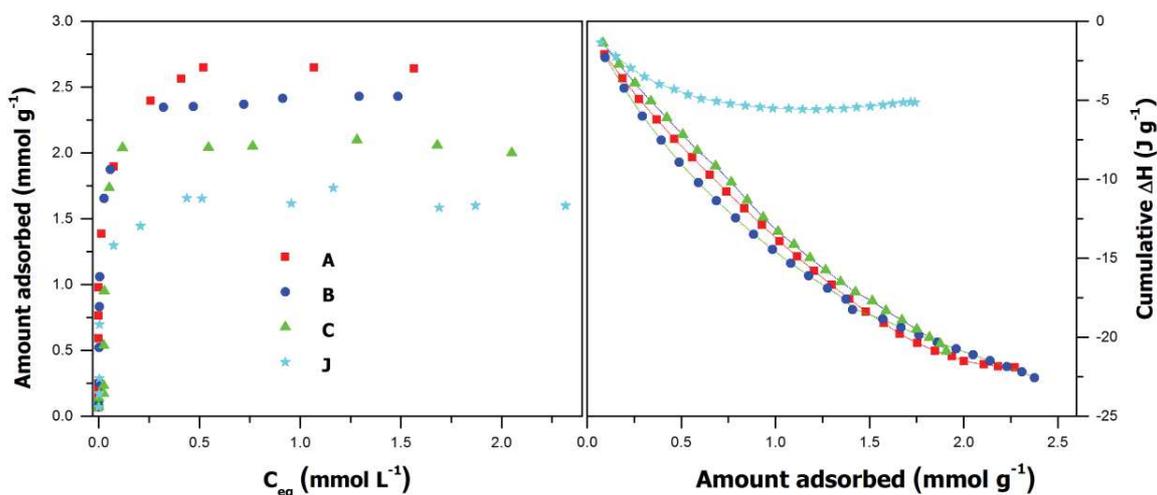
The ionosilicas materials containing trialkyl ammonium and tetraalkylammonium have a high sorption capacity varied from 1.7 to 2.6 mmol g<sup>-1</sup>. This capacity is higher than the ionic liquid-functionalized silicas was reported from 0.095 to 1.7 mmol g<sup>-1</sup>.<sup>27</sup> The low sorption capacity of functionalized silica is due to lower loading functional groups on the surface of mesoporous silica that limit by the number of silanol functions and thus the number of grafted groups.

The high anionic adsorption capacity has to be compared with the theoretical amount of incorporated ionic groups,  $Q_{\text{theo}}$ . Taking into account the molecular weight of the precursor used for the synthesis of a given material,  $Q_{\text{theo}}$  is calculated for the various precursor. The Table 2 exhibits that the anionic exchange capacity (AEC) is 3.0, 2.9 and 2.4 mmol g<sup>-1</sup> for materials prepared from precursor **1**, **2** and **3** respectively. This means in other words that the amount adsorbed can be expressed as  $Q_{\text{max}} / Q_{\text{theo}}$ , *i.e.* the percentage of the theoretical AEC as displayed in Table 2. For materials prepared with SHS, the maximum sorption is 2.6, 2.4 and 2.0 mmol g<sup>-1</sup> for material **A**, **D** and **G** respectively. This indicates that in these materials, ca. 83 % of chloride anions were exchangeable by chromate anions. This ratio decreases for materials displaying lower porosity. However, even for the low porous material **J**, almost 60 % of the theoretical capacity was observed (Table 3). These results indicate that a high number of ionic sites are accessible for ion exchange in all samples and even in less porous samples. These trends were observed for all materials and are independent of the nature of the immobilized ammonium group. Our results are better than other PMO type materials with post-synthesis modifications. For example, bromination reaction of ethylene PMOs has an accessibility of ~ 40-55 % of the double bonds.<sup>55</sup> Furthermore, all materials exhibit an almost vertical increase of the adsorption isotherm at low concentrations (Figure 3 and Figure 4). This indicates that Cr (VI) has high affinity towards ionosilica.

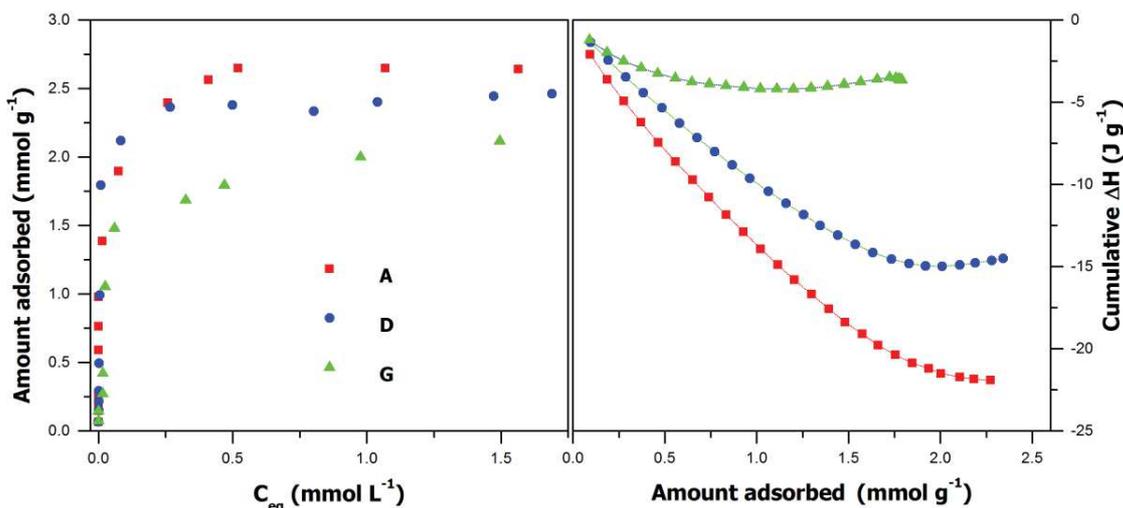
Finally, we studied the cumulative sorption enthalpies of the Cr (VI) adsorption processes, obtained via isothermal titration calorimetry (ITC). Figure 3 shows the cumulative enthalpies of displacement for the materials **A**, **B**, **C** and **J** for materials prepared with the same precursor and different structuring agent. Figure 4 illustrates the results obtained for the materials the ionosilica **A**, **D** and **G**, all displaying similar textures but constituted of different ammonium building blocks. In all cases the enthalpy of displacement is exothermic. First the signal decreases followed by an inflexion. Then, the total cumulative heat effect reaches a plateau when the exchange is complete, or sometimes a small increase is observed (see below). At this stage of this work, it is not possible to differentiate in detail all the various contributions to the overall enthalpy change upon displacement. Indeed, the cumulative enthalpy represents a global effect combining all various contributions involved in the sorption process. This includes such different contributions as the insertion-sorption of the adsorbed species, the displacement of other species (*e.g.* release of chloride), hydration / dehydration of the exchanged species, and also potential swelling (expansion or compression) of the material.<sup>56</sup>

The initial slope of the plot of  $\Delta_{\text{dpl}}H_{\text{cum}}$  vs. amount adsorbed corresponds to the following value of molar enthalpy was calculated as shown in ESI (Figure S9). On the other hand, the 'average' mechanism may be described by the average value of molar enthalpy, which is calculated after the completion of the sorption, once the initial quasi-vertical portion on the adsorption isotherm (up to  $\Delta_{\text{ads},n}$ ) is reached. The results are summarized in Table 2. On the Figure 3 (and the Figures S7 and S8 in ESI), the initial slope seems to be the same for a given series of ionosilica prepared from the same precursor. This is truly obvious for precursor **2** and **3**, where the curves are superposed for the first exchanged Cr (VI).

The Figure 5 summarizes the observed trend. For the first exchanged anions, there is no influence of the structuring agent, and thus neither influence of the textural parameters, nor effect of the final structure of the materials. These results clearly show that the nature of the cationic group has deep impact on the sorption thermodynamics. The nature / constitution of the ionic groups influences the adsorption process. This has to be correlated with the increase of the steric shielding of the ammonium functions, which limits the



**Figure 3.** Sorption isotherms of Cr (VI) onto the ionosilica **A**, **B**, **C** and **J** synthesized from precursor **1** with the surfactant SHS, CTAB, P123 and without surfactant (left) and the corresponding cumulative displacement enthalpies (right).

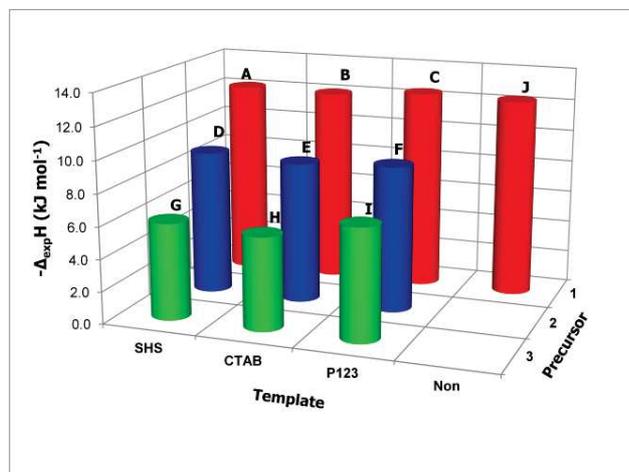


**Figure 4.** Sorption isotherms of Cr (VI) onto the ionosilica **A**, **D** and **G** synthesized from precursor **1**, **2** and **3** with SHS as structuring agent (left) and the corresponding cumulative displacement enthalpies (right).

electrostatic interaction between the anionic species and the cationic precursor. The same type of interaction was also reported<sup>21</sup> between the anionic surfactant and cationic precursor during template directed hydrolysis polycondensation procedures. In the case of precursor **1**, the cumulative displacement enthalpies for the three porous materials **A**, **B** and **C** are similar, in contrast with the non-porous materials at higher surface coverage, which a very low enthalpy sorption of  $-5.1 \text{ J g}^{-1}$ . This material is non porous, and the sorption starts from the external surface of material, and then is limited by the diffusion of the anionic species inside the particles, yielding low cumulative sorption enthalpy. The comparison of materials prepared with precursor **2** or precursor **3** is not so clear. The following tendency is observed, with  $\mathbf{D} > \mathbf{F} > \mathbf{E}$ ,

and  $\mathbf{I} > \mathbf{G} > \mathbf{H}$ . At this step of our study, no clear correlation with textural or structural properties was observed. For a given structuring agent (Figure 4), we observe that in the complete range of adsorption the enthalpy always the most exothermic for the precursor **1**, and the lowest in intensity of the precursor **3**. Tetraalkylammonium substructure show weaker interaction with the Cr (VI) anion and, therefore these materials display a lower sorption enthalpy due to steric hindrance. For the materials prepared from the precursor **3**, the shape of the curve is slightly different. After a linear decrease of the enthalpy, there is an inflexion and an increase of the displacement effect. This means that there is an endothermic contribution, indicating an entropy-driven process for the second part of the sorption isotherm up to the plateau. This could be correlated to

the steric hindrance between adsorbed anions, in addition with steric hindrance between inorganic anion, and cationic precursor form.

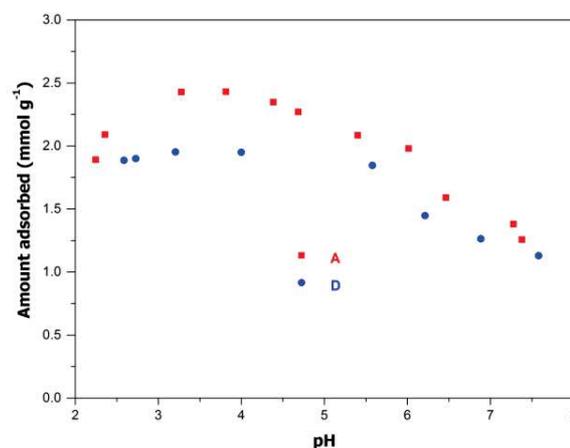


**Figure 5.** Displacement effect in the initial part of the isotherm for the first adsorbed Cr (VI), for given series of precursor, or for given structuring agent.

#### Effect of pH on the sorption efficiency

pH plays an important role in anion exchange and has a direct impact on the sorption capacity of ionosilica materials. In  $\text{HCrO}_4^-$  ion is the predominant form. At higher pH, the  $\text{CrO}_4^{2-}$  ion becomes the main species.<sup>57</sup> Furthermore, the presence of competing anions such as chloride or hydroxide may interfere with the chromate adsorption and lower the adsorption capacity. In our study, we used the ionosilicas **A** and **D** as model adsorbents. Material **A** contains protonated ammonium cations ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ), whereas material **D** is constituted of quaternary  $\text{R}_4\text{N}^+$  entities. The effect of the pH on sorption capacity of ionosilicas **A** and **D** is shown in Figure 6. In both cases, the maximum adsorption capacity was observed in slightly acidic solution (pH 3.5-4.5). The sorption amounts decrease with at both higher and lower pH. At lower pH, the adsorption efficiency is lowered mainly due to increasing chloride concentration. Another effect may be the formation of neutral  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  at  $\text{pH} \leq 3.5$ . On the other side, at pH higher than 4.5, the decrease of the adsorption efficiency can be explained by the formation of divalent  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions, which probably occupy two exchangeable sites of ionosilica.<sup>54</sup> In conclusion, the new hybrid ionosilicas are efficient anion adsorbing materials over a relatively large pH range in slightly acidic medium ( $2 < \text{pH} < 5$ ). Although the adsorption efficiency of the materials slightly decreases in more acidic and more basic pH, the materials remain efficient for anion separation even in these media with exchange capacities of more than  $1 \text{ mmol g}^{-1}$ . Our materials still exhibit high sorption capacity at neutral and slightly basic conditions compared to the primary amine and imidazole functionalized silicas with low sorption capacity due to the deprotonation of primary amine at  $\text{pH} > 3.5$  or imidazole at  $\text{pH} > 5$ .<sup>54,58,59</sup> It should be mentioned that the formation of amine entities *via*

deprotonation of ammonium groups within material **A** occurs at much higher pH ( $\text{pK}_a \sim 10.6$ ) and has no influence on the adsorption efficiency in the investigated pH range.



**Figure 6.** Effect of pH on the Cr (VI) uptake on ionosilica **A**, and **D**.

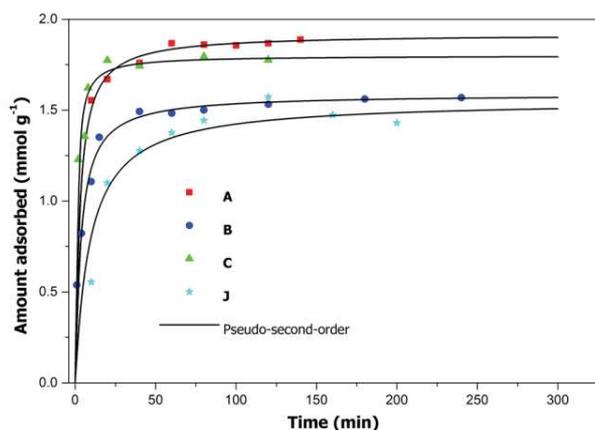
#### Kinetics of the ion exchange with ionosilicas

Rapid adsorption kinetics is an important feature and a prerequisite in view of potential applications of ionosilicas in wastewater treatment. We expect rapid adsorption kinetics due to the high amount of immobilized ionic species, their localization and finally the high affinity of Cr (VI) towards the material. We mainly studied the influence of porosity on the adsorption kinetics.

For this purpose, we used the materials **A**, **B**, **C** and **J** for ion exchange (Figure 7). All these materials contain identical ammonium substructures and are characterized by different specific surface area and porosity. The highly porous materials show the fastest kinetics. The ion exchange is fast and 80-90 % of Cr (VI) exchange capacity is reached after 10 minutes for materials **A**, **B** and even for **C** which display the lowest  $S_{\text{BET}}$ , and only macroporosity. This behavior has to be compared to other surface functionalized silicas. Mesoporous ionosilicas show fast kinetics in sorption of Cr (VI) compared to the imidazolium functionalized mesoporous silica.<sup>57</sup> This rate kinetics are faster than the amino, imidazole functionalized silica<sup>58,60</sup> and much / significantly faster than the organic anion exchangers<sup>57</sup> or modified carbons.<sup>38</sup> In the case of the nonporous material the saturation after complete ion exchange is reached after 75 minutes. The comparison of the various ammonium substructures for a given structuring agent is rather tricky since both the surface exchangeable sites and the textural properties (microporosity, are simultaneously modified.

The kinetic parameters of the sorption process were calculated using Lagergren-pseudo-first order model,<sup>61</sup> pseudo-second-order model<sup>62,63</sup> and Weber's intraparticle diffusion model.<sup>64</sup> The best fit parameters (see ESI Table 1) are obtained for the pseudo-second-order model, and the experimental data points correspond well to the calculated values. This means the sorption of Cr (VI) on ionosilicas is an electrostatic sorption

mechanism suggesting that the electrostatic attraction plays a key role in the sorption processes.<sup>38,58</sup> The sorption process occurs by several steps *i.e.* external surface diffusion, intraparticle diffusion and sorption at the internal sites.<sup>63,65</sup> The kinetic plots following the Weber's intraparticle diffusion model exhibit multi-linear plots. This indicates that the intraparticle diffusion is not the rate-controlling step<sup>58</sup> and the sorption rate dependence on two or more rate-controlling steps.<sup>63</sup>



**Figure 7.** Effect of contact time on adsorption of Cr (VI) on the materials **A**, **B**, **C** and **J** synthesized from precursor **1** with the surfactant SHS, CTAB, P123 and without surfactant, together with the fitted data from the pseudo-second-order model simulation.

**Desorption study.** In view of a commercialization of the materials, the desorption and the regeneration steps of the adsorbents are crucial issues. The reusability of the ionosilicas was therefore via desorption tests. The Cr (VI) release of the loaded ionosilica materials obtained from material **A** was determined in basic conditions. NaCl and NaOH or their mixed solution were usually used for desorption of Cr (VI) in organic polymer anion exchangers. In most cases, NaOH solution is the higher efficiency solution under the same condition.<sup>37,57</sup> This procedure induces the deprotonation of the ammonium groups and therefore the annihilation of the ion exchange function of the material, thus facilitating the Cr (VI) release. However, the ion exchangers based silica materials show limited stability in strongly alkaline solution due to the breaking of the Si-O-Si bonds by hydroxide anion. The good desorption ability of buffer solution was evidenced for imidazolium functionalized silica,<sup>54</sup> we therefore ammonium buffers (NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>Cl) at slightly basic pH (range pH 8-10) for the leaching experiments. Various molar ratio of NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O : NH<sub>4</sub>Cl (Table 3) were tested. We observed that in this range, the Cr (VI) desorption was rather independent of the basicity of the solution. We observed that approx. 55 % of the adsorbed Cr (VI) was released in each case. This rather low percentage may be explained by a collapse of the regular pore architecture of the ionosilica mesophase during the adsorption / desorption process.

**Table 3.** Desorption percentage of desorption solutions on ionosilica **A**

Desorption solution	pH	Desorption %
0.5 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O : 0.5 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Cl	9.4	56
0.3 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O : 0.5 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Cl	9.2	55
0.1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O : 0.5 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Cl	8.7	53
0.1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O : 0.0 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Cl	10.8	53
0.0 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O : 0.0 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Cl	11.0	56

## CONCLUSION

Periodic mesoporous or hybrid ionosilicas are a new family in the area of organosilicas. These functional materials are characterized by a high versatility and modularity. Here, we showed that the texture of ionosilicas can be controlled *via* the reaction parameters of the hydrolysis-polycondensation procedure. In this way, we were able to access ionosilica materials displaying specific surface areas between 30 and 860 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, with either amorphous structure or regular architectures. We studied the consequences of these different textures in particular in view of their anion exchange properties, using Cr (VI) as model anion. All materials appear as highly efficient adsorbents for Cr (VI). As expected, the highest exchange capacity was found for highly porous materials displaying regular architectures on the mesoporous length scale whereas the lowest values were observed for non-porous materials. However, all studied materials are highly efficient anion adsorbents with adsorption capacities > 1.6 mmol g<sup>-1</sup>. Contrarily to conventional surface functionalized silicas, we can therefore conclude that the ion exchange takes place not only at the surface, but also within the wall of the materials. This feature is specific for ionosilicas and probably related to the high hydrophilicity of these materials. Especially in aqueous solution, diffusion and mass transfer within the material are favored and allow higher accessibility compared to other types of siliceous materials. This feature allows maximum anion exchange up to 86 %. This value is particularly high especially compared to other post-synthesis modifications of periodic mesoporous organosilicas such as bromination reactions and confirms the high accessibility of the ionic sites. Furthermore, the material showed an efficient sorption capacity in the large range pH 2-8.

In summary, we have demonstrated a successful use of ionosilicas based amine and ammonium function for removal of Cr (VI). This work shows that hybrid ionosilicas are highly efficient ion exchange materials combining high capacity, rapid kinetics and reusability, thus highlighting the particular position and the high potential of ionosilicas in separation. We used Cr (VI) as model adsorbent. We are currently investigating anion adsorption using other types of anionic species (organic anions, halides,...). Preliminary results indicate that ionosilicas show good adsorption performance for these anions, too, and therefore appear as universally applicable anion traps for a multitude of applications. These results will be reported in due course.



## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website.

BJH desorption pore size distribution; Nitrogen adsorption-desorption; Scanning electron microscopy pictures; Sorption isotherms and displacement enthalpy from ITC measurements; Calculation of displacement enthalpy  $\Delta_{\text{ads}}H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) and the average adsorption enthalpy; Kinetic study with effect of contact time together with the kinetic parameters.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*[benedicte.prelot@umontpellier.fr](mailto:benedicte.prelot@umontpellier.fr)  
[peter.hesemann@umontpellier.fr](mailto:peter.hesemann@umontpellier.fr)

### Author Contributions

All the authors contributed equally.

### Funding Sources

The authors acknowledge the LabEx Chemistry of Molecular and Interfacial Systems (LabEx CheMISys) (ANR-10-LABX-05-01) for financial support.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Mr. Amine Geneste for his valuable help with calorimetric experiments.

## REFERENCES

- (1) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- (2) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 988-992.
- (3) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M. *Angewandte Chemie, International Edition in English* **2006**, *45*, 3216-3251.
- (4) Sanchez, C.; Shea, K. J.; Kitagawa, S. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 471-472.
- (5) Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3302-3308.
- (6) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 9611-9614.
- (7) Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1999**, *402*, 867-871.
- (8) Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 789-800.
- (9) Van Der Voort, P.; Esquivel, D.; De Canck, E.; Goethals, F.; Van Driessche, I.; Romero-Salguero, F. J. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3913-3955.
- (10) MacQuarrie, S.; Thompson, M. P.; Blanc, A.; Mosey, N. J.; Lemieux, R. P.; Crudden, C. M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14099-14101.
- (11) Yang, Q. H.; Liu, J.; Zhang, L.; Li, C. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 1945-1955.
- (12) Walcarius, A.; Mercier, L. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4478-4511.
- (13) Rebbin, V.; Schmidt, R.; Froba, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5210-5214.
- (14) Hesemann, P.; Nguyen, T.; Hankari, S. *Materials* **2014**, *7*, 2978.
- (15) Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Chemical Communications* **2004**, 1768-1769.
- (16) Motos-Perez, B.; Roeser, J.; Thomas, A.; Hesemann, P. *Applied Organometallic Chemistry* **2013**, *27*, 290-299.
- (17) El Kadib, A.; Hesemann, P.; Molvinger, K.; Brandner, J.; Biolley, C.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E.; Brunel, D. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2882-2892.
- (18) El Hankari, S.; Motos-Perez, B.; Hesemann, P.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. E. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6948-6955.
- (19) El Hankari, S.; Motos-Perez, B.; Hesemann, P.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. E. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6704-6706.
- (20) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *142*, 292-300.
- (21) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Linh Tran, T. M.; Moreau, J. J. E. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3910-3917.
- (22) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 4164-4171.
- (23) Thach, U. D.; Prelot, B.; Hesemann, P. *Eur. Phys. J. Special Topics* **2015**, *224*, 1669-1674.
- (24) D., T. U.; P., T.; B., P.; J., Z.; P., H. *J. Phys. Chem. C, submitted July 2016*.
- (25) Prelot, B.; Ayed, I.; Marchandea, F.; Zajac, J. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 9334-9343.
- (26) Thach, U. D.; Prelot, B.; Zajac, J.; Hesemann, P. *manuscript under preparation* **2015**.
- (27) Dinker, M. K.; Kulkarni, P. S. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2015**, *60*, 2521-2540.
- (28) Mohan, D.; Pittman, C. U. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137*, 762-811.
- (29) Wozniak, D. J.; Huang, J. Y. C. *Journal (Water Pollution Control Federation)* **1982**, *54*, 1574-1580.
- (30) Jenkins, R. L.; Scheybeler, B. J.; Smith, M. L.; Baird, R.; Lo, M. P.; Haug, R. T. *Journal (Water Pollution Control Federation)* **1981**, *53*, 25-32.
- (31) Kulkarni, P. S.; Kalyani, V.; Mahajani, V. V. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 8176-8182.
- (32) Schoeman, J. J.; Steyn, A.; Scurr, P. J. *Water Research* **1996**, *30*, 1979-1984.
- (33) Schoeman, J. J.; van Staden, J. F.; Saayman, H. M.; Vorster, W. A. *Water Science and Technology* **1992**, *25*, 79-93.
- (34) Sawada, A.; Mori, K.-i.; Tanaka, S.; Fukushima, M.; Tatsumi, K. *Waste Management* **2004**, *24*, 483-490.
- (35) Probst, R. F.; Hicks, R. E. *Science* **1993**, *260*, 498-503.
- (36) Bosecker, K. *FEMS Microbiology Reviews* **1997**, *20*, 591-604.
- (37) Chanda, M.; Rempel, G. L. *Reactive Polymers* **1993**

- 21, 77-88.
- (38) Mohan, D.; Singh, K. P.; Singh, V. K. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 1027-1042.
- (39) Mthombeni, N. H.; Onyango, M. S.; Aoyi, O. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, *50*, 242-251.
- (40) Guerra, D. J. L.; Mello, I.; Freitas, L. R.; Resende, R.; Silva, R. A. R. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2010**, *24*, 525-535.
- (41) Baikousi, M.; Bourlinos, A. B.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Anagnostopoulos, D. F.; Tucek, J.; Safarova, K.; Zboril, R. Karakassides, M. A. *Langmuir* **2012**, *28*, 3918-3930.
- (42) Cheraghi, E.; Ameri, E.; Moheb, A. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2015**, *12*, 2579-2592.
- (43) Lee, B.; Bao, L. L.; Im, H. J.; Dai, S.; Hagaman, E. W.; Lin, J. S. *Langmuir* **2003**, *19*, 4246-4252.
- (44) Idris, S. A.; Alotaibi, K. M.; Peshkur, T. A.; Anderson, P.; Morris, M.; Gibson, L. T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *165*, 99-105.
- (45) Idris, S. A.; Alotaibi, K.; Peshkur, T. A.; Anderson, P.; Gibson, L. T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *386*, 344-349.
- (46) Zhu, L. L.; Zhang, C.; Liu, Y. H.; Wang, D. Y.; Chen, J. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 1553-1559.
- (47) Yoshitake, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4603-4610.
- (48) Ciriminna, R.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E.; Carraro, M.; Campestri, S.; Pagliaro, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5220-5224.
- (49) Ju, Y. H.; Webb, O. F.; Dai, S.; Lin, J. S.; Barnes, C. E. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 550-553.
- (50) Petrova, M.; Guigue, M.; Venault, L.; Moisy, P.; Hesemann, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10182-10188.
- (51) Li, J. S.; Miao, X. Y.; Hao, Y. X.; Zhao, J. Y.; Sun, X. Y.; Wang, L. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *318*, 309-314.
- (52) Petrova, M.; Guigue, M.; Venault, L.; Moisy, P.; Hesemann, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10182-8.
- (53) Lee, B.; Im, H. J.; Luo, H. M.; Hagaman, E. W.; Dai, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 5372-5376.
- (54) Zhu, L.; Zhang, C.; Liu, Y.; Wang, D.; Chen, J. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 1553-1559.
- (55) Nakai, K.; Oumi, Y.; Horie, H.; Sano, T.; Yoshitake, H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *100*, 328-339.
- (56) Prelot, B.; Lantenois, S.; Charbonnel, M.-C.; Marchandeu, F.; Douillard, J. M.; Zajac, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *396*, 205-209.
- (57) Zhu, L.; Liu, Y.; Chen, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3261-3267.
- (58) Li, J.; Wang, L.; Qi, T.; Zhou, Y.; Liu, C.; Chu, J.; Zhang, Y. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *110*, 442-450.
- (59) Lam, K. F.; Fong, C. M.; Yeung, K. L.; McKay, G. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *145*, 185-195.
- (60) Lam, K. F.; Yeung, K. L.; McKay, G. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *100*, 191-201.
- (61) Lagergren, S. *Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 1-39.
- (62) Ho, Y. S.; McKay, G. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451-465.
- (63) Da'na', E.; De Silva, N.; Sayari, A. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *166*, 454-459.
- (64) Weber, W. J., Jr.; Morris, J. C. *J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Engrs.* **1963**, *89*, 31-59.
- (65) McKay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G. *Water Research* **1981**, *15*, 327-331.
- (66) Ho, Y. S.; McKay, G. *Chem. Eng. J.* **1998**, *70*, 115-124.

**Electronic Supplementary Information**

**Periodic mesoporous ionosilicas for the efficient removal of hexavalent chromium Cr (VI) from aqueous medium**

*Ut Dong THACH<sup>a</sup>, Benedicte PRELOT<sup>\*a</sup>, Stéphane PELLET-ROSTAIN<sup>b</sup>, Jerzy ZAJAC<sup>a</sup> and Peter HESEMANN<sup>\*a</sup>*

<sup>a</sup>Institut Charles Gerhardt, UMR-5253 CNRS-UM-ENSCM, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, FRANCE

<sup>b</sup>Institut de Chimie Séparative, UMR 5257 CNRS-CEA-UM-ENSCM, Site de Marcoule, Bâtiment 426, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

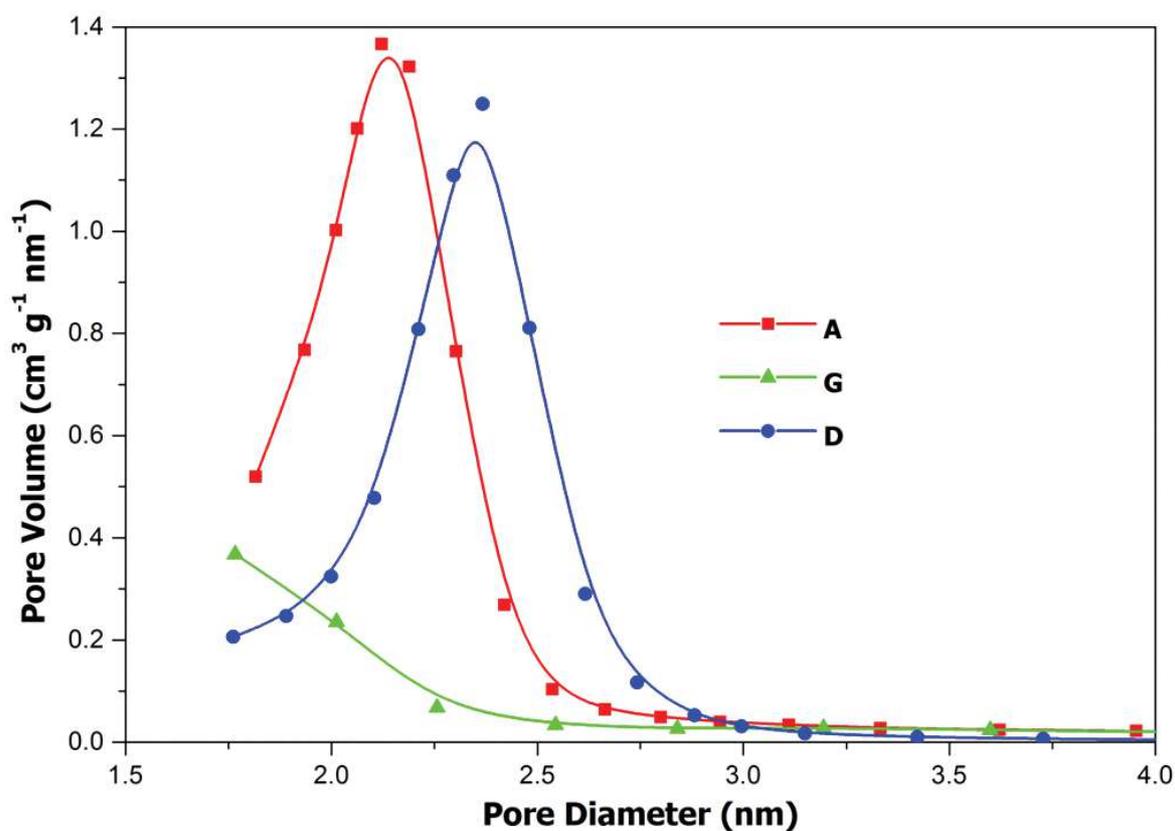
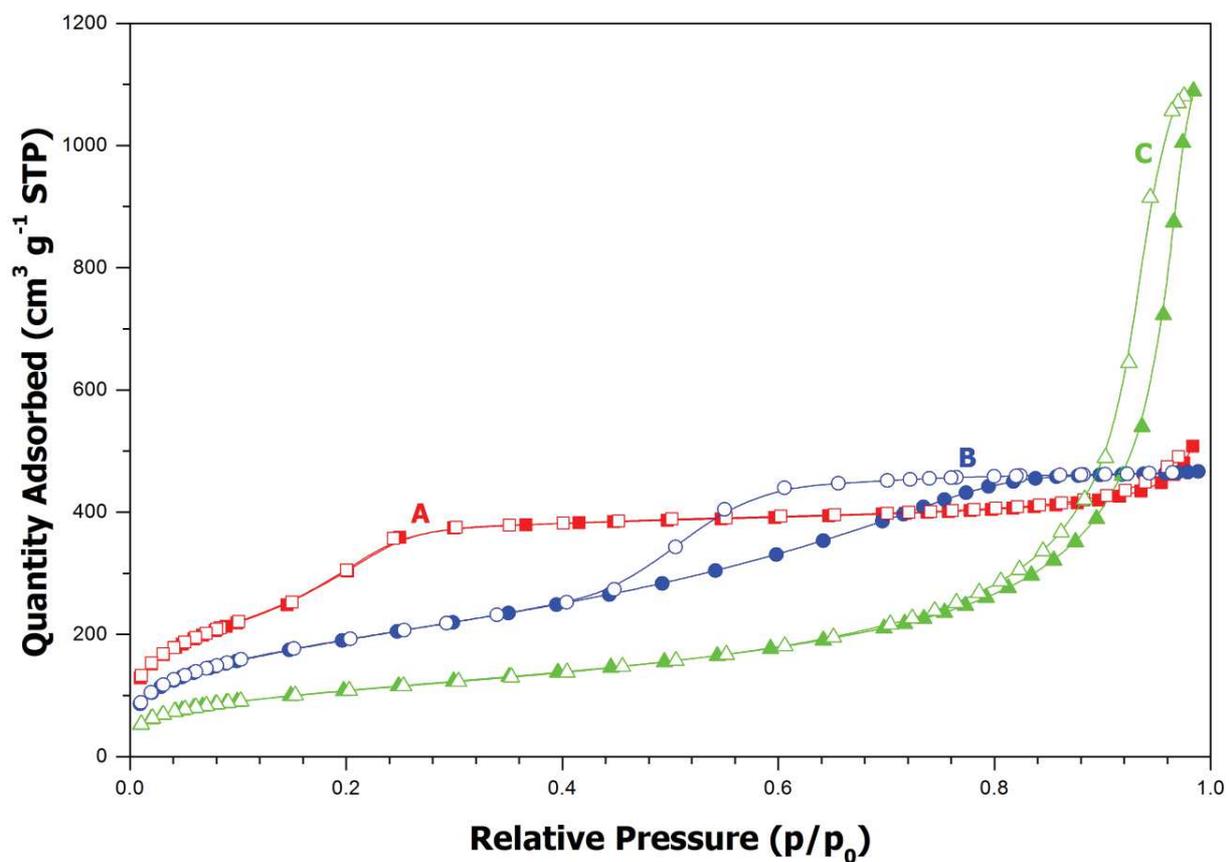


Figure S1. BJH desorption pore size distribution of ionosilica A, D, and G



**Figure S2.** Nitrogen adsorption-desorption isotherm of materials **A**, **B** and **C**, all formed in the presence of amine based precursor **1**. Close and open symbol represent the adsorption and desorption, respectively

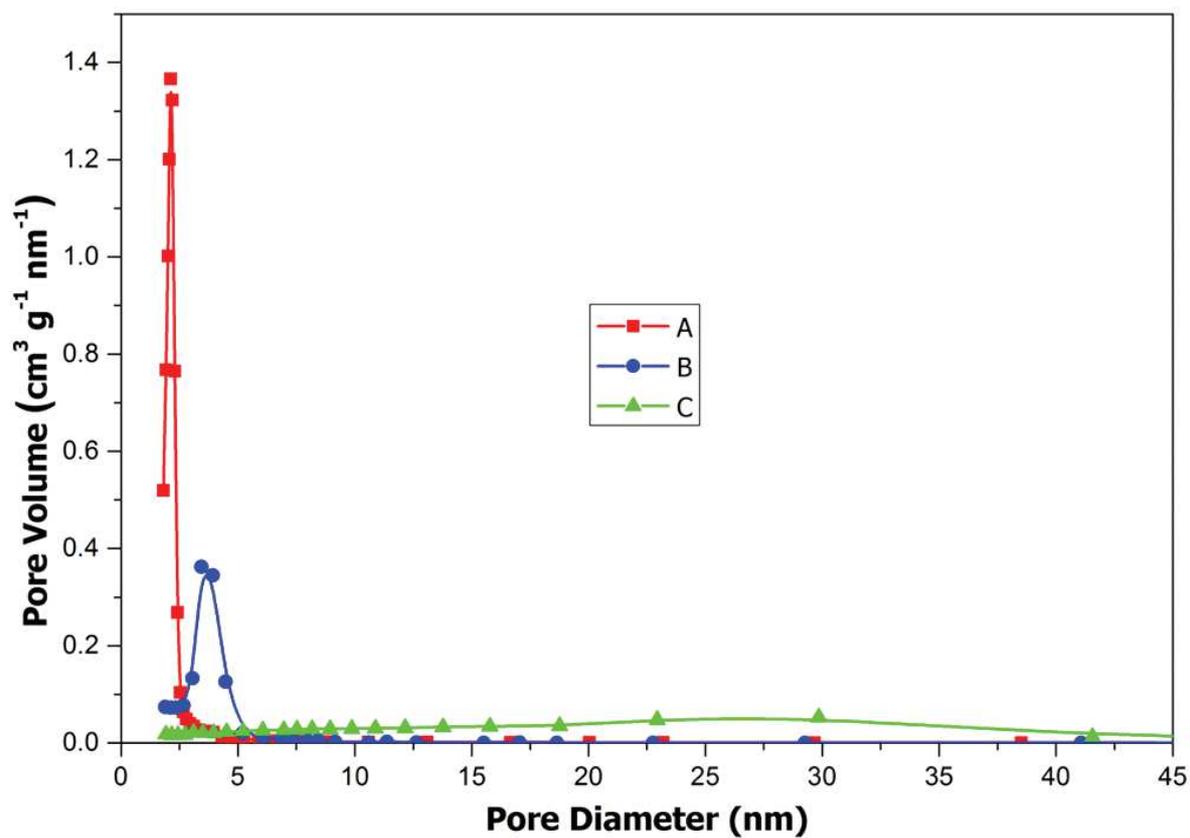


Figure S3. BJH desorption pore size distribution of ionosilica A, B, and C

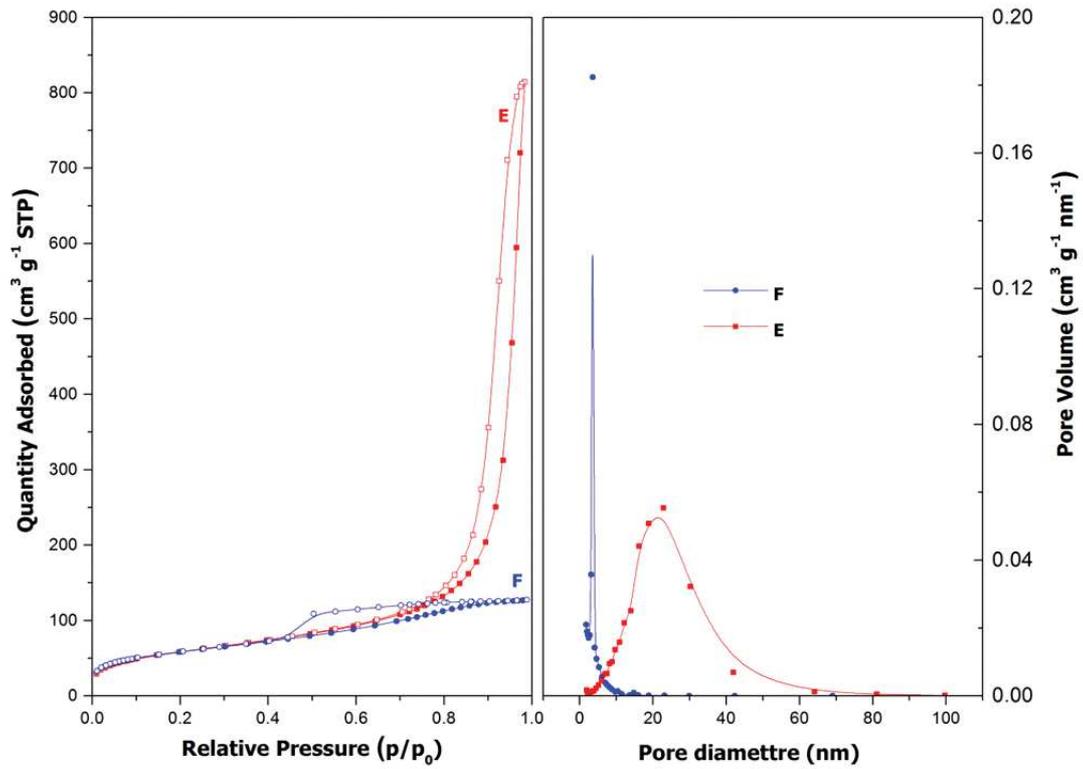


Figure S4. Nitrogen adsorption-desorption (left panel) isotherms and BJH (desorption) pore size distribution (right panel) of ionosilica E and F

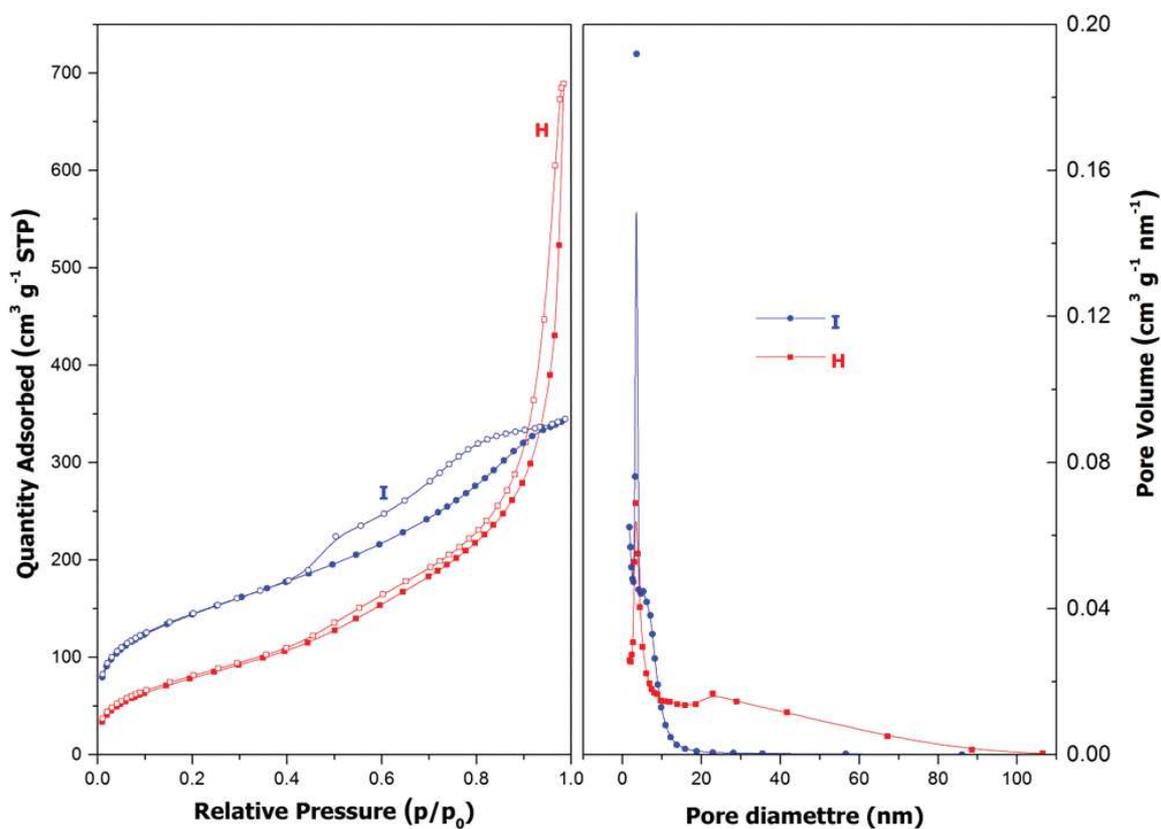


Figure S5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (left panel) and BJH (desorption) pore size distribution (right panel) of ionosilica E and F

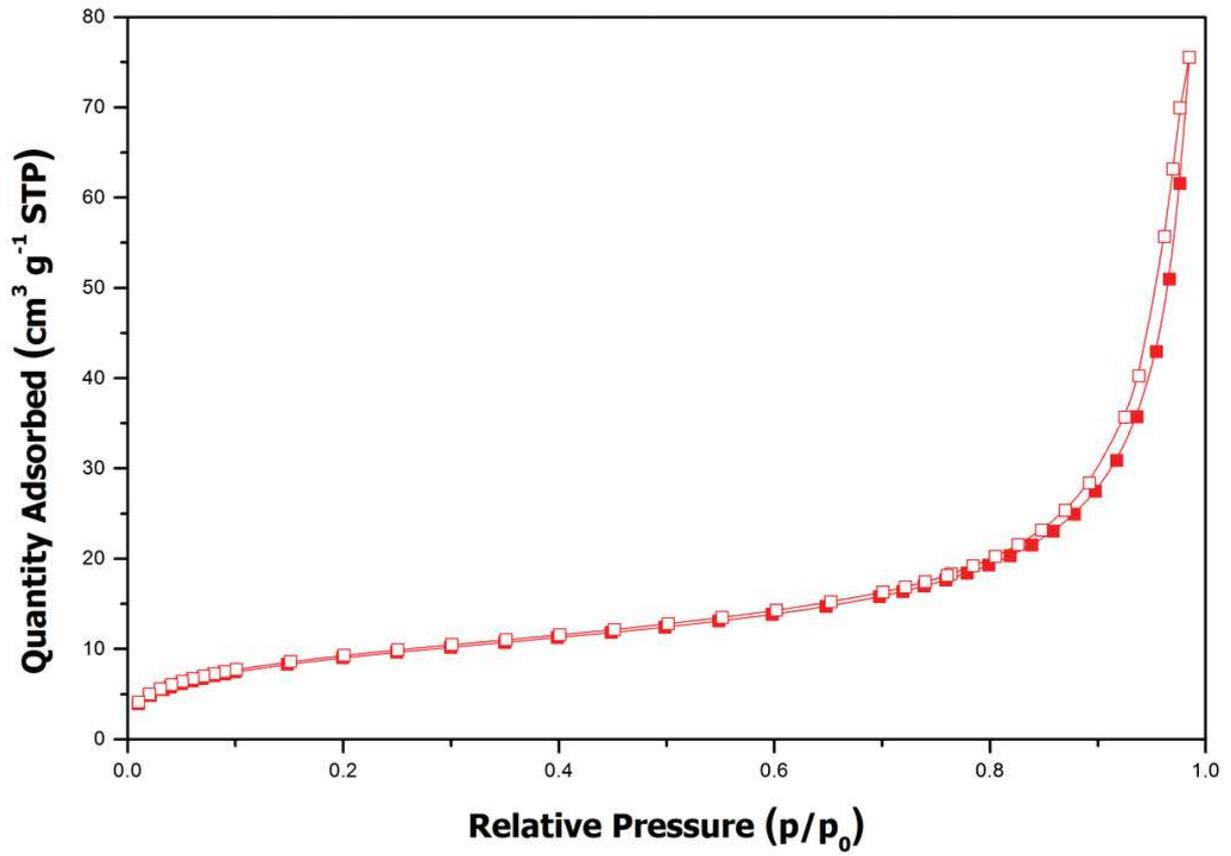
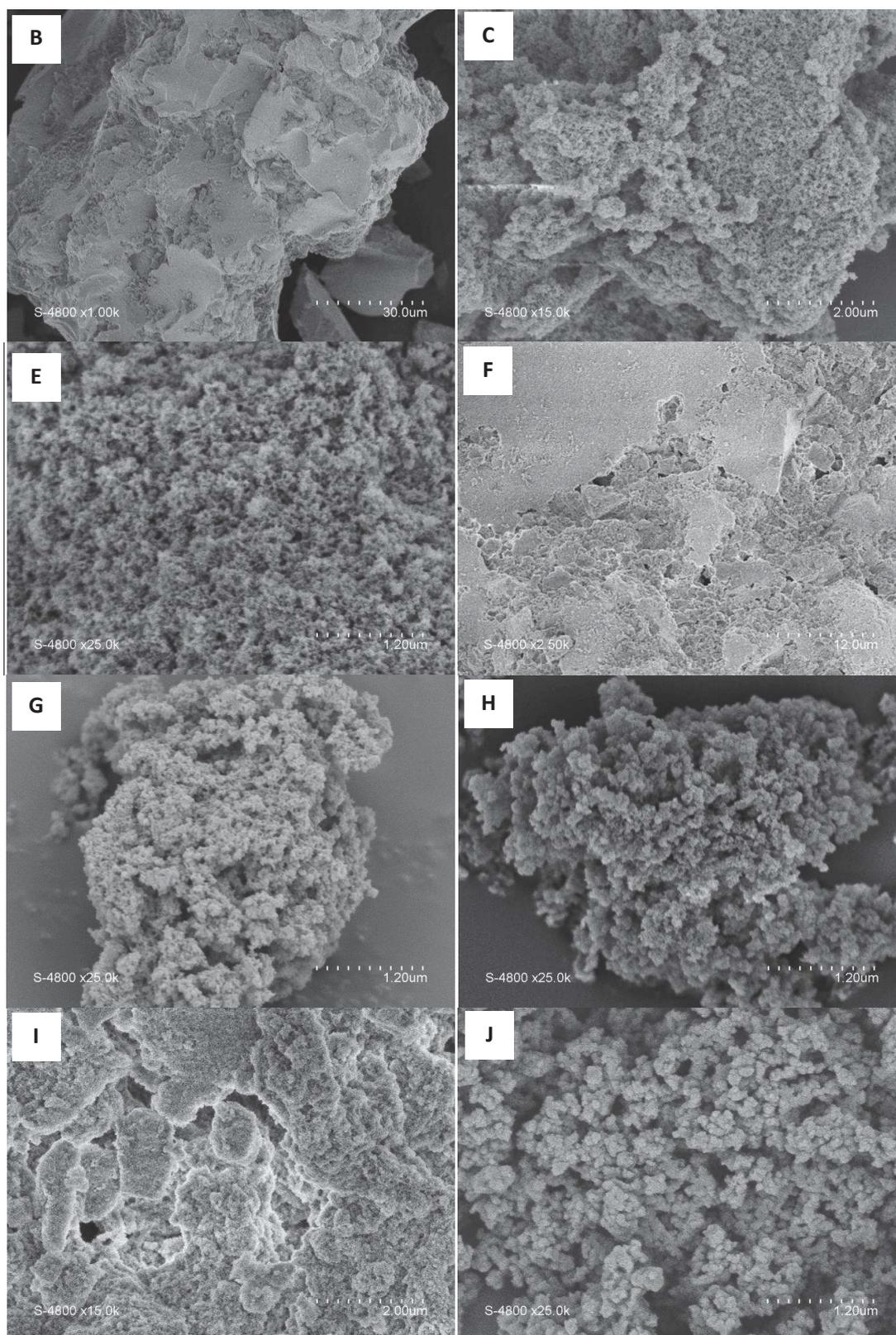


Figure S6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of ionosilica J



**Photo S1.** Scanning electron microscopy pictures of ionosilicas used in this study

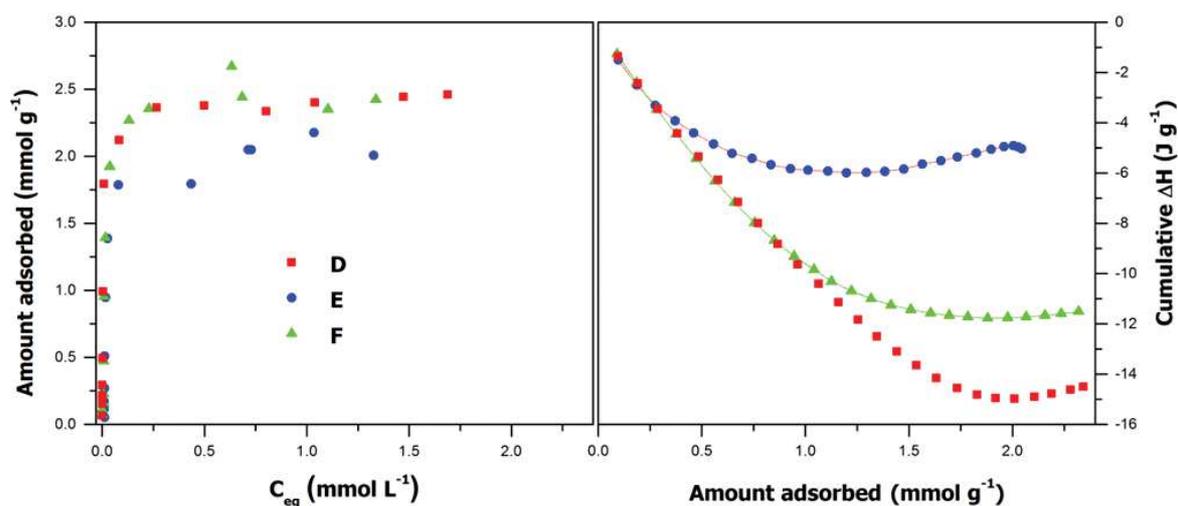


Figure S7. Sorption isotherms of Cr (VI) on ionosilica D, E and F (left panel) synthesized from the precursor **2** and the corresponding cumulative enthalpy (right panel)

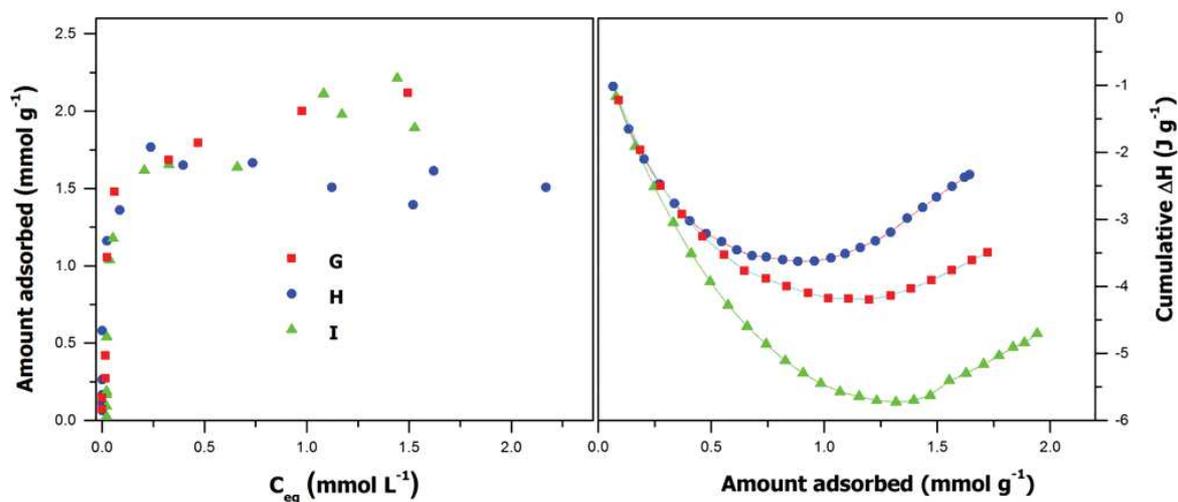


Figure S8. Sorption isotherms of Cr (VI) on ionosilica G, H and I (left panel) synthesized from the precursor **3** and the corresponding cumulative enthalpy (right panel)

The adsorption enthalpy  $\Delta_{\text{ads}}H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) was calculated from the plot of the first linear part of the cumulative enthalpy (Figure S9).

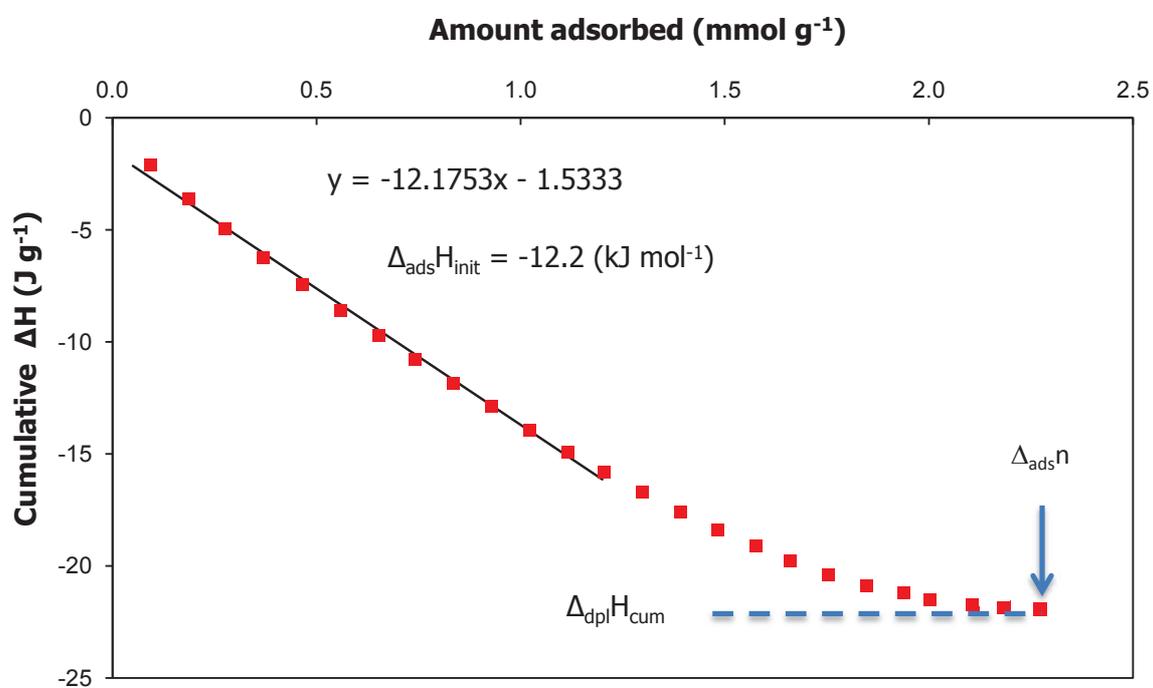


Figure S9. Calculation of adsorption enthalpy of Cr (VI) onto ionosilica A

### Kinetic study

For the various models, the kinetic constants of adsorption were calculated and the linear regression correlation coefficient ( $R^2$ ) values were compared to evaluate the best fit model. The Lagergren-pseudo-first order model<sup>61</sup> can be described by the following linear form:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (1)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  are the amounts of the dye adsorbed at equilibrium and at time  $t$ , respectively;  $k$  is the equilibrium rate constant in the pseudo-first order model. Values of  $k$  and  $R^2$  were found from the linear plots of  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ . It can be rearranged as

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

The pseudo-second order kinetic model<sup>62</sup> is expressed as follow:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

where,  $q_e$  is the amount of the dye adsorbed at equilibrium and  $k_2$  is the equilibrium rate constant in the pseudo-second order model. They can be calculated from the slope of the plot of  $t/q_t$  versus  $t$ . It can be rearranged as

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

The Weber's intra-particle diffusion model<sup>66</sup> equation may write as follows:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (5)$$

where,  $k_{id}$  is the equilibrium rate constant of the intra-particle diffusion model. The plots of  $q_t$  versus  $t^{0.5}$  should represent straight lines and were used to obtain the rate constant

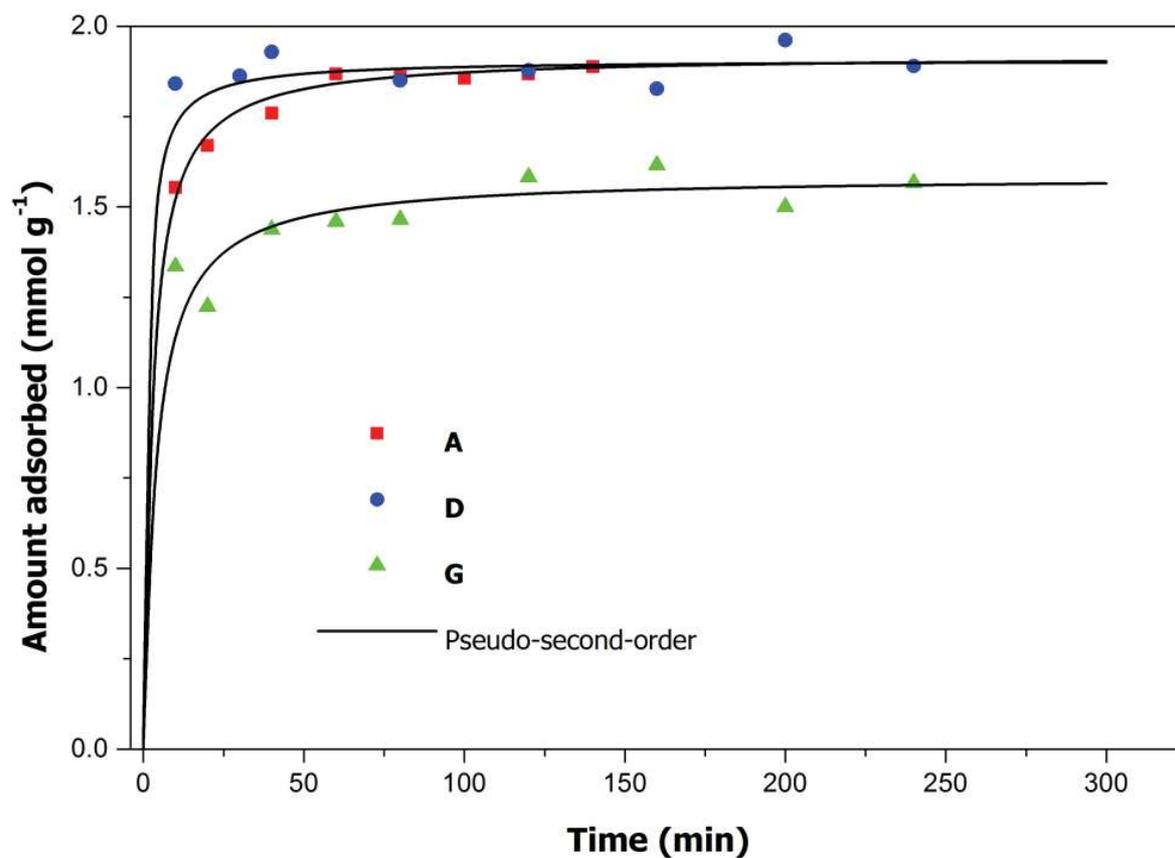


Figure S10. Effect of contact time on the Cr (VI) uptake by the ionosilica A, D and G synthesized from precursor 1, 2 and 3 with SHS as structuring agent.

**Table 1.** Kinetic parameters of sorption Cr (IV) on ionosilicas

Ionosilica	$q_e$ mmol g <sup>-1</sup>	Lagergren-first order			Pseudo-second order			Intra-particle mass transfer diffusion	
		$q_{e,cal}/$ mmol g <sup>-1</sup>	$k_1/$ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$q_{e,cal}/$ mmol g <sup>-1</sup>	$k_2/mm\text{ol g}^{-1}$ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$k_{id}/mm\text{ol g}^{-1}$ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>A</b>	1.91	0.98	1.1219	0.9783	1.94	0.1205	0.9999	0.0235	0.9912
<b>B</b>	1.57	0.98	1.1823	0.9809	1.60	0.1189	0.9999	0.0115	0.9616
<b>C</b>	1.92	0.98	1.0357	0.9979	1.92	0.1422	0.9997	0.0329	0.9970
<b>J</b>	1.65	0.98	0.1813	0.9876	1.72	0.0430	0.9974	0.0714	0.9874
<b>D</b>	1.90	0.99	2.6478	0.9308	1.89	0.5251	0.9999	0.0041	0.8644
<b>G</b>	1.60	0.99	1.4499	0.9934	1.60	0.1058	0.9998	0.0141	0.9928

**References**

- (1) Lagergren, S. *Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 1-39.
- (2) Ho, Y. S.; McKay, G. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451-465.
- (3) Ho, Y. S.; McKay, G. *Chem. Eng. J.* **1998**, *70*, 115-124.

### III. Adsorption de radionucléides de type iodure et de l'influence de l'irradiation

#### 1. Résumé de la publication

Ce travail porte sur l'utilisation d'ionosilice hybride pour l'adsorption d'iodure et l'influence de l'irradiation sur la stabilité des matériaux et leur performance de sorption. L'ionosilice A synthétisée à partir du précurseur 1 en présence du surfactant cationique CTAB (Schéma 15) a été utilisée. Nous nous sommes concentrés ici sur l'étude de la stabilité radiolytique de cette ionosilice à base d'ammonium. Nous avons étudié en particulier les conséquences de l'irradiation d'électrons sur les propriétés du matériau. Les propriétés chimiques, les caractéristiques morphologiques et texturales du matériau ont été déterminées avant et après l'irradiation. Enfin, l'effet de l'irradiation sur les propriétés d'échange d'ions du matériau a été évalué par adsorption d'iodure.

Nous avons observé que l'ionosilice hybride combine une haute capacité d'adsorption avec une stabilité radiolytique élevée. Aucune modification morphologique, ni texturale ni chimique du matériau n'a été détectée lors de l'irradiation d'électrons de 10 MeV à une dose totale de 1,7 MGy. Toutefois, les faibles quantités et la nature des gaz formés (dihydrogène, alcanes et dioxyde de carbone) indiquent que la liaison C-H est légèrement affectée par l'irradiation, ce qui n'a pas de conséquence sur les propriétés de sorption d'iodure. Notre approche ouvre donc de nouvelles perspectives de l'utilisation d'ionosilices dans les procédés de stockage à long terme des déchets radioactifs.

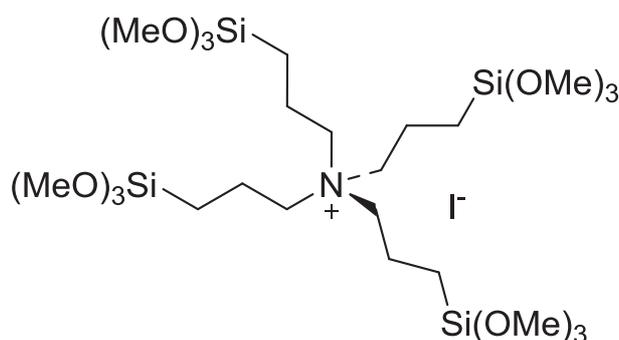


Schéma 15. Précurseur tétrasilylé 1 utilisé pour la synthèse d'ionosilice hybride A

Les résultats de ce travail sont présentés sous la forme d'un manuscrit de l'article ci-joint qui a été publié dans *Journal of Colloid and Interface Science*.

#### 2. Manuscrit de la publication



Regular Article

Ionosilicas as efficient sorbents for anionic contaminants: Radiolytic stability and ion capacity

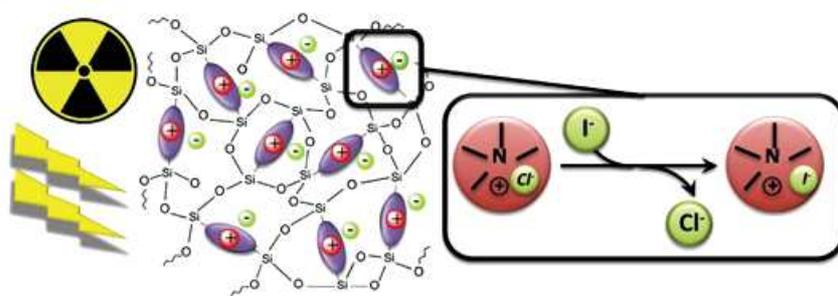


Ut Dong Thach<sup>a</sup>, Peter Hesemann<sup>a,\*</sup>, Guangze Yang<sup>b</sup>, Amine Geneste<sup>a</sup>, Sophie Le Caër<sup>b</sup>, Benedicte Prelot<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France

<sup>b</sup> LIONS, NIMBE, UMR 3685, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay Bât. 546, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2016  
 Revised 25 July 2016  
 Accepted 26 July 2016  
 Available online 27 July 2016

Keywords:

Ionosilica  
 Iodide sorption  
 Calorimetry  
 Radiolytic stability  
 Pollution remediation

ABSTRACT

Ammonium based hybrid ionosilicas were prepared from tetrasilylated ammonium precursors. The formed material exhibited high specific surface area together with mesoporosity. Our results indicate that ionosilicas display high exchange capacity for iodide. They were submitted to 10 MeV electron irradiation at a total dose of 1.7 MGy. Irradiation was shown not to alter the properties of ionosilica: the morphological, textural and surface properties of the material are hardly modified. The sorption properties (sorption capacity and cumulative displacement enthalpy) are similar before and after electron irradiation. This high radiolytic stability confirms that these innovative materials have therefore high potential as anion traps for future applications in decontamination processes or long term storage of radioactive waste.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The long-term management of nuclear waste is one of the main challenges in environmental science. To avoid the dispersion of

radioactive species in the environment, efficient adsorbents both for cationic and anionic species have to be developed and their long-term stability to be evaluated. Whereas efficient solutions for cation trapping are already available [1–4], there is still a need for efficient anion adsorbing materials.

Silica based materials are well established and widely used for separation processes and the sequestration of pollutants [5]. The surface functionalization of nanostructured silica mesophases allows accessing a large variety of tailor made materials for the separation of both organic and inorganic pollutants. In this field,

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [Ut-Dong.Thach@etud.univ-montp2.fr](mailto:Ut-Dong.Thach@etud.univ-montp2.fr) (U.D. Thach), [peter.hesemann@umontpellier.fr](mailto:peter.hesemann@umontpellier.fr) (P. Hesemann), [guangze.yang@cea.fr](mailto:guangze.yang@cea.fr) (G. Yang), [amine.geneste@um2.fr](mailto:amine.geneste@um2.fr) (A. Geneste), [sophie.le-caer@cea.fr](mailto:sophie.le-caer@cea.fr) (S. Le Caër), [benedicte.prelot@umontpellier.fr](mailto:benedicte.prelot@umontpellier.fr) (B. Prelot).

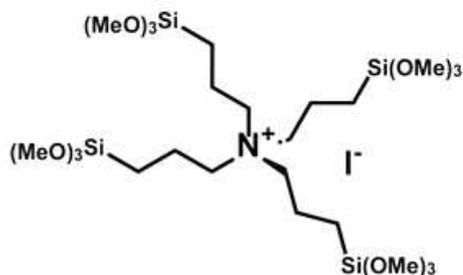
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.069>  
 0021-9797/© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

ion exchange involving silica based materials containing ionic groups appears as an interesting way for the sequestration of charged species, in particular of oxo-anions such as perchlorate or pertechnetate [6–8]. Ionosilicas are defined as silica based materials bearing covalently bound ionic groups, combining porosity and a high amount of immobilized ionic groups. Due to the possibility to incorporate different types of ionic species displaying different chemical and physico-chemical properties, ionosilicas appear as highly versatile and variable functional materials. Ionosilicas are mostly constituted of immobilized organic cations together with a free and exchangeable anion [9–11]. In order to evaluate their potential as anion traps for nuclear waste, we studied the radiolytical stability of an ammonium based hybrid ionosilica towards electron irradiation.

Radioiodine is an inevitable product of nuclear fission, which is highly radioactive and acutely toxic. Various methods have recently been proposed to immobilize these carcinogenic substances onto pure organic [12] or inorganic compounds such as ion exchanger (mainly Layer Double Hydroxide (LDH) [13,14]), oxides forming insoluble new phase during capture process [15], or silver loaded materials (MOF [16], MCM-41 [17], titanates nanostructures [18]) to form a AgI precipitate. However, organic materials like resins are unstable under high irradiation dose and elevated temperatures [19], whereas the inorganic materials display relatively low adsorption capacities together with slow uptake kinetics, and limited recyclability. Hybrid materials (functionalized silicas [20,21], modified aluminosilicate such as clinoptilolite zeolite [22], or various clays [23,24]) can combine both advantages, but they usually exhibit low sorption capacity. In that context, high radiolytical stability together with high sorption capacity are prerequisites to ensure sufficient long term stability of the host material in the nuclear waste management.

After having reported surface functionalized silica mesophases under irradiation [25,26], we focused here on the radiolytical stability of materials of the 'periodic mesoporous organosilica'-(PMO)-type containing ammonium groups. We chose in particular an ammonium based ionosilica as a result of the following criteria:

- (1) Ionic liquids have been shown to be rather stable towards ionizing radiation [27] and especially ammonium-based ones [28].
- (2) We chose a hybrid ionosilica with high interconnectivity of organo-ionic groups and the silica network. The chosen material was synthesized *via* hydrolysis polycondensation reactions starting from a tetrasilylated ammonium precursor **1** (Scheme 1). We can therefore consider this material as a doubly reticulated silica material with a continuous silica phase which is additionally interconnected by the organo-cationic ammonium entities. This double reticulation with mineral and organic linkers should result in a material with extremely high radiolytical stability.



**Scheme 1.** Tetrasilylated precursor **1** used for the synthesis of the ionosilica hybrid material **A**.

- (3) Finally, it has to be mentioned that the functional cationic ammonium group is chemically linked to the material *via* four propyl bridges. This feature therefore brings additional radiolytical stability especially compared to simple surface functionalized silicas: the elimination of the functional ionic groups and the elimination of the trapped pollutants resulting from the radiolytic bond scission appear highly improbable.

We focused here on the investigation of the radiolytical stability of this ammonium based ionosilica. We studied in particular the consequences of electron irradiation on the properties of ionosilica. The chemical, morphological and textural characteristics of the material were determined before and after irradiation. Finally, the effect of the irradiation on the ion exchange properties of the material was followed *via* iodide adsorption and monitored *via* Isotherm Titration Calorimetry.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis and chemicals

We synthesized the hybrid ionosilica *via* hydrolysis-polycondensation reactions. The precursor tetrakis(3-(trimethoxy silyl)propyl)ammonium iodide and the raw material, named material **A**, were synthesized following a previously described protocol [10,11].

We started from the tetrasilylated precursor **1** (Scheme 1) in the presence of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB 99% purchased from Aldrich). After the synthesis of the material, the surfactant CTAB was eliminated by washing with an ethanolic HCl solution, thus resulting in an ionosilica material containing chloride counterions. For sorption experiments, potassium iodide ( $\geq 99.5\%$ ) and potassium hydrogen phthalate ( $\geq 99.5\%$ ) were purchased from Aldrich.

### 2.2. Electron irradiation

For the irradiation experiments, the samples (approximately 300 mg) were placed in a Pyrex glass ampoule (about 10 mL), which was outgassed with a primary pump and then filled with 1.55 bar of Argon 6.0 (99.9999%). This operation was repeated three times before the first irradiation step and then once between each irradiation step to ensure that the sample is under a very pure argon atmosphere. Irradiation was performed using 10 MeV electron pulses of a Titan Beta, Inc. linear accelerator (LINAC) [29]. The duration of the pulse was 10 ns and the repetition rate was set to 7 Hz. The dose per pulse ( $30 \pm 2$  Gy pulse<sup>-1</sup>), with  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$  was determined using the Fricke dosimetry [30] which is based on the oxidation of Fe<sup>2+</sup> into Fe<sup>3+</sup> ions. The amount of formed Fe<sup>3+</sup> ions is quantified by UV-visible spectroscopy at 304 nm. This dose is considered to be the same as the dose received by ionosilica.

### 2.3. Materials characterization

#### 2.3.1. <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si solid state NMR

Solid state <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si CP MAS NMR experiments were recorded on a Varian VNMRs 300 MHz solid spectrometer using a two channel probe with 7.5 mm ZrO<sub>2</sub> rotors. The <sup>29</sup>Si solid state NMR spectra were recorded using both CP MAS and One Pulse (OP) sequences with samples spinning at 6 kHz. CP MAS was used to get high signal to noise ratio with 5 ms contact time and 5 s recycling delay. For OP experiments,  $\pi/6$  pulse and 60 s recycling delay were used to obtain quantitative information on the

silane–silanol condensation degree. The  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectra were obtained using 3 ms contact time, 5 s recycling delay and 5 kHz spinning rate. The number of scans was in the range 1000–3000 for  $^{29}\text{Si}$  OP MAS spectra and of 2000–4000 for  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectra.

### 2.3.2. Specific surface area and porosity characterization

Gas nitrogen adsorption and desorption isotherms were measured at 77 K using a Micromeritics Tristar apparatus. Prior to measurements, the samples were outgassed overnight at 0.1 mbar at 373 K. The specific surface area was calculated based on the BET model, taking a cross-sectional area of  $0.162\text{ nm}^2$  per nitrogen molecule. The pore size distributions were obtained from the desorption branch of the nitrogen isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

The mesoporous and the microporous parameters (external + mesoporous surface, total pore volume, mesoporous volume, microporous volume) have been calculated from the linear segment of the alpha-plot.

### 2.3.3. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric Analysis (TGA) measurements were performed with a Mettler-Toledo TGA/DSC 1 analyzer. The samples (approximately 20 mg) were placed in an alumina crucible of 70  $\mu\text{L}$  and heated from 25 to 800  $^\circ\text{C}$  at a heat flow of  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  under a dinitrogen flux of  $50\text{ mL min}^{-1}$  and then cooled to room temperature. The data were analyzed using the STAR<sup>c</sup> software.

### 2.3.4. Gas phase analysis

$\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  formed by irradiation were measured by gas chromatography ( $\mu\text{GC-R3000}$  SRA Instrument) using ultra-high purity argon as a carrier gas. Prior to the analysis, gas contained in the ampoule was diluted in Argon 6.0 (99.9999%) at a total pressure of 1.5 bar during five minutes. Moreover, in order to fully identify the compounds formed in the gas phase, Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) experiments were performed with an Agilent 6890 GC system interfaced with an Agilent 5973 MS equipped with an Electron Impact (EI) source, and a quadrupole mass analyzer. The mass range was 4–160. Helium was used as the vector gas with a flow rate of  $2\text{ mL min}^{-1}$ . Separation was carried out by two distinct separation modes: on one hand, with a CP-PorabondQ (25 m,  $\varnothing$  0.32 mm) column (Varian), and on the other hand, with a two columns system connected in parallel, a molecular sieve Rt-MSieve 5 Å PLOT (30 m,  $\varnothing$  0.53 mm) column (Restek) and a Rt-Q-Plot (30 m,  $\varnothing$  0.32 mm) column (Restek). The injector was set at 110  $^\circ\text{C}$  in split mode. The quantification process was then performed by electron impact mass spectrometry (EI-MS) with a magnetic sector mass spectrometer. The mass ranged from 1 to 200 amu and the detection limit was about 1 ppm.

### 2.3.5. Measurements of the iodide adsorption isotherms

The individual isotherms of adsorption onto ionosilica were determined by equilibrating about 10 mg of the solid with 20 mL of aqueous solution at a given composition in 30 mL Nalgene<sup>®</sup> reactors. The initial solute concentrations were varied within the following range: 0.04–3.0  $\text{mmol L}^{-1}$ . The pH of suspensions was checked before and after the attainment of adsorption equilibrium (about pH 5.9). The Nalgene<sup>®</sup> reactors were slowly shaken 20 h in a thermostated cage ( $\pm 0.1\text{ deg}$ ) at 298 K. Kinetic study was carried out to check the equilibration time (See Supplementary Material). Complete adsorption is reached after 1 h. The separation of solid phase from the supernatant liquid was achieved by filtration. The equilibrium concentration of an iodide species in the bulk phase was determined by ion chromatography (Shimadzu HPLC apparatus equipped with a Shim-pack IC-A1 column and a conductivity detector) with the following parameters: a flow rate of  $1.5\text{ mL min}^{-1}$ , an injection volume of 45  $\mu\text{L}$ , a column temperature

of 40  $^\circ\text{C}$ ; the mobile phase being  $2\text{ mmol L}^{-1}$  potassium hydrogen phthalate (pH 4.2).

The corresponding amount adsorbed was calculated as follows:

$$Q_{\text{ads}} = \frac{V_0(C_i - C_e)}{m_s} \quad (1)$$

where  $C_i$  and  $C_e$  represent, respectively, the initial and final (after attaining the equilibrium) concentrations of the adsorbed species,  $V_0$  is the initial volume of the aqueous solution, and  $m_s$  is the mass of the ionosilica.

### 2.3.6. Titration calorimetry measurements

A TAM III differential microcalorimeter operating in a heat flow mode was used to measure the enthalpy of displacement accompanying adsorption of iodide onto ionosilica from aqueous solutions at 298 K. The experimental setup and operating procedures were detailed previously [31]. The 1 mL measuring ampoule containing about 5 mg of powder suspended in 0.8 mL of ultrapure water was placed in the microcalorimeter. The homogeneity of the solid suspension was maintained by means of an agitation system equipped with a Gold paddle stirrer. The whole system including also a reference ampoule filled with the same amount of ultrapure water was equilibrated during 2 h. Pulse injections of an appropriate stock solution were performed making use of a computer-controlled microsyringe injection device. The concentration of iodide stock solution was  $40\text{ mmol L}^{-1}$ . The operational parameters were kept the same for all calorimetry experiments, namely: 25 injections of 10  $\mu\text{L}$  during 10 s, a stirring speed of 90 rpm and time of equilibration between two successive injections equal to 45 min. Further procedures for data processing were described previously [31]. The experimental enthalpy changes were subsequently corrected for dilution effects. The dilution experiments were carried out under the same experimental conditions but without the ionosilica powder in the measuring ampoule.

## 3. Results

We prepared hybrid ionosilica material using the tetrasilylated precursor and the cationic surfactant CTAB as templating agent. We then used this material **A** for radiolysis experiments. Following the electron irradiation described in the experimental part, the material was exposed to an irradiation dose of 1.7 MGy ( $1\text{ Gy} = 1\text{ J kg}^{-1}$ ), thus giving rise to the material **A-1.7 MGy**. This dose is consistent with the doses that can be expected from the radioactive decay of radionuclides such as  $^{129}\text{I}$ . The evolution of the material during irradiation was monitored via  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR, nitrogen sorption, and scanning electron microscopy, recorded before and after the irradiation experiments. Furthermore, we studied iodide adsorption onto the materials **A** and **A-1.7 MGy**, based on the adsorption isotherm measurements and ITC (Isotherm Titration Calorimetry) experiments. In this way, it is possible to measure exchange capacity and adsorption enthalpy and to monitor possible variations of the iodide affinity of the material.

The solid state NMR spectra of the materials **A** and **A-1.7 MGy** (Fig. 1) are very similar, indicating that no significant chemical modification of the material took place during the irradiation. The  $^{13}\text{C}$  CP-MAS solid state NMR spectra of the materials (Fig. 1A) are nearly identical and show the characteristic signals of the propyl bridging groups. Additionally, the complete absence of Q-resonances between  $-100$  and  $-120\text{ ppm}$  in both  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS spectra (Fig. 1B) indicates that no Si-C cleavage occurred neither during the hydrolysis-polycondensation procedure nor during electron irradiation. Furthermore, irradiation did not affect the condensation degree of the material, as the ratio between  $T^2$

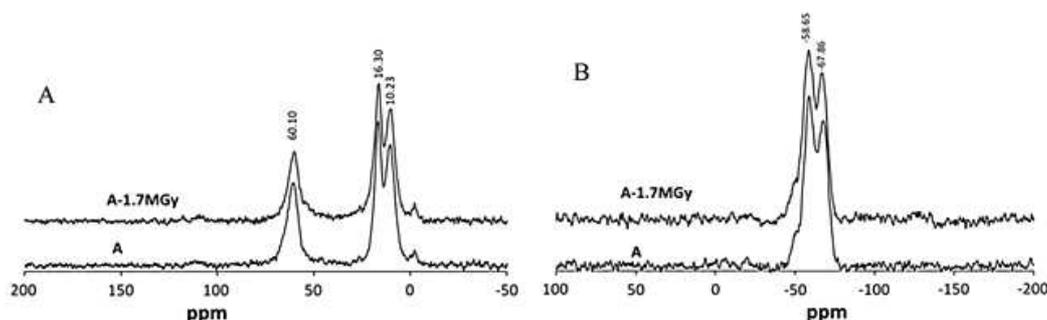


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$  CP-MAS (A left) and  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS (B right) solid state NMR spectrum of the materials A (lower) and A-1.7 MGy (upper).

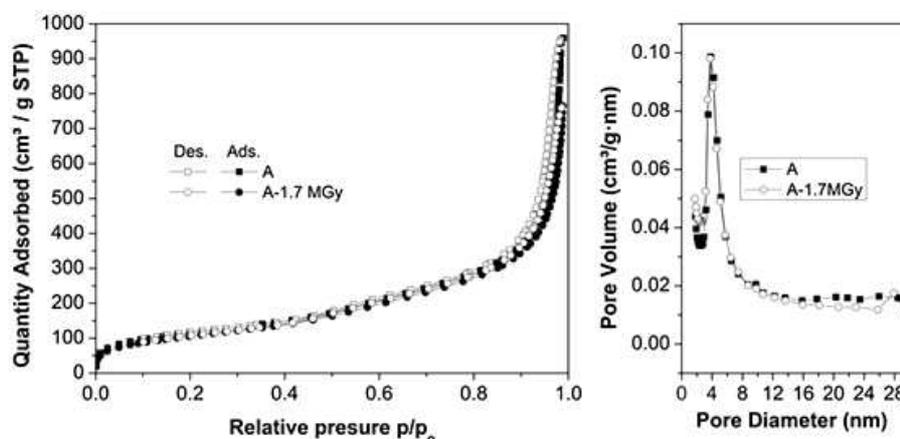


Fig. 2. Nitrogen sorption isotherms of materials A, A-1.7 MGy (left) and the corresponding BJH pore size distribution (right), obtained from the desorption branch of the isotherm.

Table 1  
Surface properties of the ionosilica material before and after irradiation.

Material	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$\alpha_s$ plot analysis			
		$S_{\text{ext}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{meso}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
A	421	285	124	0.21	0.004
A-1.7 MGy	390	262	105	0.20	0.006

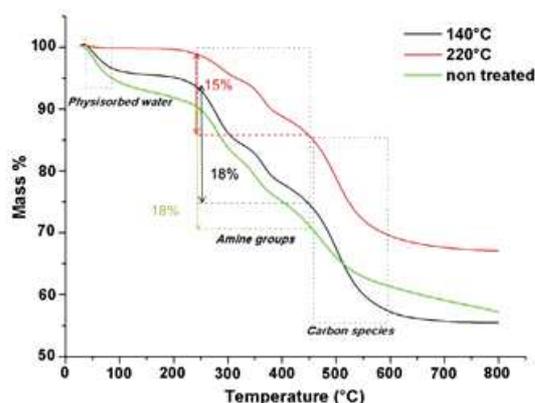
( $-58.65$  ppm) and  $T^3$  ( $-67.86$  ppm) silicon centres is unchanged in the materials A and A-1.7 MGy.

The surface properties of the materials A and A-1.7 MGy were assessed via nitrogen sorption experiments. The nitrogen sorption isotherms and the BJH pore size distribution plots are shown in Fig. 2. We obtained a moderately porous ionosilica hybrid material, displaying essentially intergranular porosity ( $S_{\text{ext}}$ ) together with a mesoporous contribution ( $S_{\text{meso}}$ ). The values of specific surface areas and pore volume of the samples are given in Table 1.

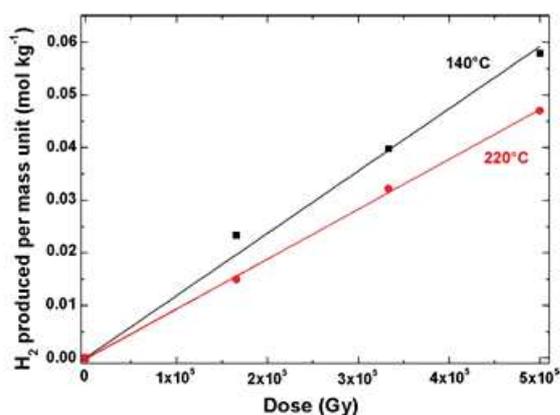
Only slight changes after irradiation can be observed: specific surface area  $S_{\text{BET}}$ , pore volume or pore size distribution are nearly unchanged. These results together with the fact that the isotherms of both materials display a very similar shape, indicate that irradiation did not affect neither texture nor architecture of the material on the mesoscopic length scale. Finally, the characterization of the materials via scanning electron microscopy did not reveal any morphology changes during irradiation (See SEM in Supplementary Material).

To get an insight of the chemical stability of the ionosilica A under ionizing radiation, the major gases produced by irradiation were identified and measured by gas chromatography and mass spectrometry. Usually the presence of physisorbed water has an influence on the radiolytic process. TGA allows assessing the physisorbed water in the material. For this purpose, we recorded TGA thermograms of an untreated sample, in comparison with samples treated overnight (16 h) either at  $140^\circ\text{C}$  or at  $220^\circ\text{C}$  (sample b and c, respectively) (Fig. 3). TGA analysis of initial sample shows 6% of physisorbed water. This value decreases in sample b to 4%. Finally, the treatment at  $220^\circ\text{C}$  (sample c) appears to be necessary to completely eliminate physisorbed water. Thermal treatment at temperatures above  $220^\circ\text{C}$  were not investigated, as the second mass loss due to the decomposition of amines takes place at  $230^\circ\text{C}$  [32].

Upon irradiation, the major gas detected in both materials, treated either at  $140^\circ\text{C}$  or at  $220^\circ\text{C}$ , is dihydrogen. Fig. 4 shows the evolution of dihydrogen as a function of the cumulated dose. The



**Fig. 3.** Thermogravimetric analysis (TGA) of ionosilica obtained for the non-thermally treated sample (green), and the samples thermally treated at 140 °C (black) and at 220 °C (red). The first mass loss below 100 °C corresponds to the desorption of physisorbed water and the second mass loss centered around 230–450 °C is due to the decomposition of amine groups. The third stage of mass loss above 450 °C corresponds to the combustion of remaining carbon species [32]. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



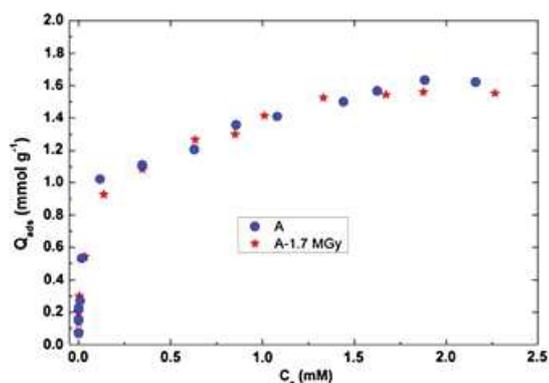
**Fig. 4.** Evolution of the hydrogen produced amount normalized to the mass of the ionosilica for the sample treated at 220 °C (black squares) and 140 °C (red circles) (mol/kg) as a function of the cumulated dose (Gy). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

points are linearly fitted for each system and the value of the slope represents directly the radiolytic yield of the  $H_2$  production. The slight differences in the radiolytic yields ( $(9.4 \pm 0.9) \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$  for the sample treated at 220 °C;  $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  for the sample treated at 140 °C) indicate, as physisorbed water is no longer present on the sample treated at 220 °C, that most of the produced hydrogen stems from C–H groups of the ionosilica. After homolytic C–H bond cleavage, hydrogen atoms are released and carbon-centered radicals are generated. These hydrogen atoms can abstract another hydrogen atom from the organic part or dimerize, giving  $H_2$ . On the organic part, the formation of C=C bonds is then expected. There are only few other gases in small amounts that are detected by mass spectrometry: carbon dioxide (with a radiolytic yield around  $2 \times 10^{-9} \text{ mol J}^{-1}$  for both samples), and alkanes (ethane and methane), produced with radiolytic yields about  $2 \times 10^{-9} \text{ mol J}^{-1}$ . C–H and C–C bond cleavages occur upon

irradiation, and the C–C bond cleavages occur in a very low extent as proven by all physicochemical characteristic of the material after irradiation (i.e.  $^{13}\text{C}$  NMR in Fig. 1). It has to be highlighted that neither halogenated nor nitrogen containing compounds were detected. These results suggest that the ionosilica displays a high radiolytic stability.

The targeted application of these ionosilica hybrid materials is the removal of radioelements. The effects of irradiation on the ion exchange properties of the material are of crucial importance. We therefore studied iodide sorption with the material before and after irradiation, and we assessed the thermodynamics of iodide adsorption via Isotherm Titration Calorimetry (ITC) experiments. These latter measurements allow monitoring eventual modifications of the sorption mechanism induced by irradiation. Fig. 5 shows the iodide sorption isotherms of the material before and after irradiation.

The removal performances of the two materials are similar. They display high maximum sorption capacity ( $1.6 \text{ mmol g}^{-1}$ ) estimated at the pseudo-plateau reached for concentration higher than 1.5 mM. This is lower than the theoretical capacity evaluated from the amount of incorporated ionic sites ( $2.35 \text{ mmol g}^{-1}$ ) evaluated from the synthesis conditions and the molecular weight of the precursor used. It can be explained by the poor structuration of the mesoporous network, in which some ionic entities are not accessible and not exchangeable. Iodide has high affinity towards both materials and their exchangeable sites, especially at very low concentrations. Most of the solute species are adsorbed within this concentration range, thereby resulting in a quasi-vertical portion on the adsorption curve. Our maximum sorption results are significantly higher than the hybrid [21] or composite materials [33] (with respectively  $0.2 \text{ mmol g}^{-1}$  and  $1 \text{ mmol g}^{-1}$  maximum amount adsorbed), but similar to recently developed efficient silver loaded materials [16–18]. Nevertheless, the advantage of our approach is that the sorption process is based on ion exchange, and is thus reversible, meaning that the material can potentially be regenerated and reused. A more complete thermodynamic analysis of the mechanism is obtained thanks to titration calorimetry measurements. The raw data are shown on the thermogram in Fig. 6. The enthalpy changes corresponding to the successive injection steps were finally summed up to obtain the cumulative enthalpy of displacement,  $\Delta_{\text{dpl}}H_{\text{cum}}$ , per unit mass of the solid material. The repeatability of the enthalpy measurement including the data processing procedures was  $\pm 0.5 \text{ J g}^{-1}$ . Nevertheless, the trends in  $\Delta_{\text{dpl}}H_{\text{cum}}$  with the quantity of adsorption were similar



**Fig. 5.** Sorption isotherms for iodide retained on material A (blue circle) and A-1.7 MGy (red stars) at 298 K. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

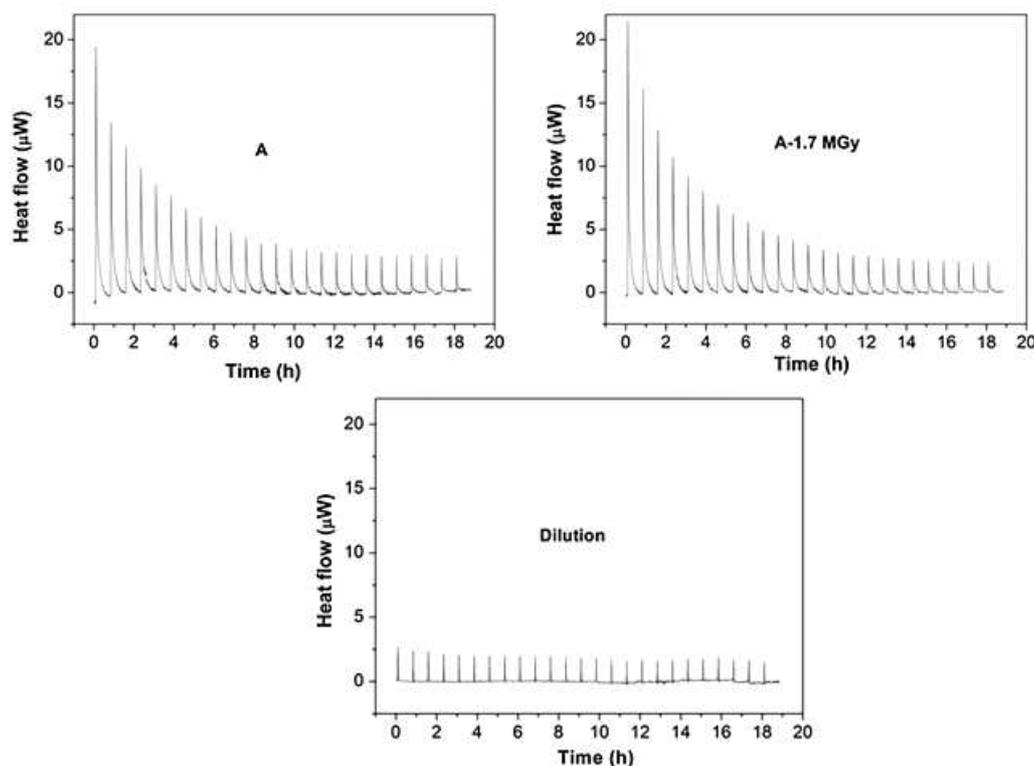


Fig. 6. Thermograms for iodide adsorption onto A and A-1.7 MGy materials, and iodide dilution in water (under the same conditions as for sorption onto ionosilica).

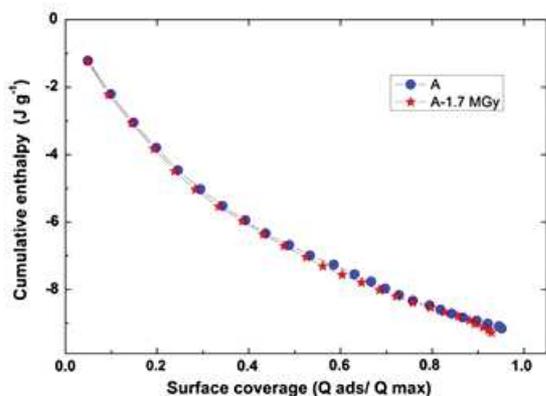


Fig. 7. Cumulative enthalpy of displacement accompanying the adsorption of iodide onto material A (blue circle) and A-1.7 MGy (red stars) at 298 K. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

in two calorimetric runs. Fig. 7 displays the cumulative enthalpy calculated from the ITC.

The shape of the cumulative enthalpy plot for both materials is clearly identical. This means that the interaction between iodide and exchangeable sites is not altered by irradiation. At this stage of this work, it is not possible to differentiate the various contributions to the overall enthalpy change upon displacement. Indeed,

the cumulative enthalpy represents a global effect combining all various contributions involved in the sorption process. This includes such different contributions as the insertion-sorption of the adsorbed species, the displacement of other species (e.g. release of chloride), hydration/dehydration of the exchanged species, and also potential swelling (expansion or compression) of the material [34].

In addition, one has to remind that no halogenated compound or nitrogen containing compound was detected upon irradiation. This indicates that cationic ammonium sites are not affected by electron irradiation. Since these sites are involved in iodide sorption, this result explains why the sorption properties (capacity, affinity, displacement enthalpy) are not modified.

#### 4. Conclusions

We report the first utilization of ionosilicas of the 'periodic mesoporous organosilica'-type as anion traps for radioelements, in particular for iodide. Our results indicate that ionosilicas combine high anion sorption capacity and high radiolytic stability. No morphological, textural and chemical modifications of the material were detected upon 10 MeV electron irradiation at a total dose of 1.7 MGy. The quantities and the nature of formed gases upon irradiation (dihydrogen, alkanes and carbon dioxide) indicate that only C–H and C–C bonds (in a lower extent) are slightly affected by irradiation, which has no consequence on the iodide sorption properties of the material.

Besides this study focusing specifically on the nuclear waste management, our work highlights the high potential of hybrid

ionosilicas as efficient and reusable anion traps for the sequestration of drugs, dyes and metallic species. Our approach therefore opens new perspectives for environmental remediation processes in tight relationship with water purification and industrial wastewater management. We are currently investigating various other aspects in this area, which will be reported in due course.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge the LabEx Chemistry of Molecular and Interfacial Systems (LabEx CheMISyst) for financial support (ANR-10-LABX-05-01). The NEEDS program (CNRS, Mission Interdisciplinaire) is gratefully acknowledged for funding.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.069>.

#### References

- [1] N.D.M. Evans, Binding mechanisms of radionuclides to cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 543–553.
- [2] N. Das, Remediation of radionuclide pollutants through biosorption – an overview, *Clean-Soil Air Water* 40 (2012) 16–23.
- [3] A.W. Miller, Y. Wang, Radionuclide interaction with clays in dilute and heavily compacted systems: a critical review, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 1981–1994.
- [4] S. Yu, X. Wang, X. Tan, X. Wang, Sorption of radionuclides from aqueous systems onto graphene oxide-based materials: a review, *Inorg. Chem. Front.* 2 (2015) 593–612.
- [5] A. Walcarius, L. Mercier, Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 4478–4511.
- [6] Y.H. Ju, O.F. Webb, S. Dai, J.S. Lin, C.E. Barnes, Synthesis and characterization of ordered mesoporous anion-exchange inorganic/organic hybrid resins for radionuclide separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 550–553.
- [7] B. Lee, L.L. Bao, H.J. Im, S. Dai, E.W. Hagaman, J.S. Lin, Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid mesoporous anion-exchange resins for perchlorate ( $\text{ReO}_4^-$ ) anion adsorption, *Langmuir* 19 (2003) 4246–4252.
- [8] M. Petrova, M. Guigle, L. Venault, P. Moisy, P. Hesemann, Anion selectivity in ion exchange reactions with surface functionalized ionosilicas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 10182–10188.
- [9] B. Gadenne, P. Hesemann, J.J.E. Moreau, Supported ionic liquids: ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species, *Chem. Commun.* 40 (2004) 1768–1769.
- [10] T.P. Nguyen, P. Hesemann, M.L.T. Thi, J.J.E. Moreau, Nanostructured polysilsesquioxanes bearing amine and ammonium groups by micelle templating using anionic surfactants, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3910–3917.
- [11] S. El Hankari, B. Motos-Perez, P. Hesemann, A. Bouhaouss, J.J.E. Moreau, Pore size control and organocatalytic properties of nanostructured silica hybrid materials containing amino and ammonium groups, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6948–6955.
- [12] R.S. Lokhande, P.U. Singare, M.H. Dole, Comparative study on bromide and iodide ion-isotopic exchange reactions using strongly basic anion exchange resin Duolite A-113, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 7 (2006) 29–32.
- [13] G. Fetter, M.T. Olguin, P. Bosch, V.H. Lara, S. Bulbulian, I-131(-) sorption from aqueous solutions by nitrated hydrotalcites, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 241 (1999) 595–599.
- [14] S.V. Prasanna, P.V. Kamath, C. Shivakumara, Interlayer structure of iodide intercalated layered double hydroxides (LDHs), *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 508–512.
- [15] L. Liu, W. Liu, X. Zhao, D. Chen, R. Cai, W. Yang, S. Komarneni, D. Yang, Selective capture of iodide from solutions by microrosette-like delta- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 16082–16090.
- [16] X. Zhao, X. Han, Z. Li, H. Huang, D. Liu, C. Zhong, Enhanced removal of iodide from water induced by a metal-incorporated porous metal-organic framework, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 760–764.
- [17] N. Karkhaneh, H. Sepehrian, R. Cheraghali, Preparation, characterization, and iodide sorption performance of silver-loaded mesoporous MCM-41, *Desalination Water Treat.* 56 (2015) 3096–3105.
- [18] D. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S.V. Smith, S. Komarneni, Capture of Radioactive Cesium and Iodide Ions from Water by Using Titanate Nanofibers and Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Edit.* 50 (2011) 10594–10598.
- [19] D.R. Kalkwarf, Safety Evaluation of Cation-Exchange Resins, Battelle, Pacific Northwest Laboratories, Washington 99352, 1997, pp. 1–32.
- [20] S.V. Mattigod, G.E. Fryxell, R.J. Serne, K.E. Parker, Evaluation of novel getters for adsorption of radioiodine from groundwater and waste glass leachates, *Radiochim. Acta* 91 (2003) 539–545.
- [21] O.M. Trokhimenko, V.V. Anan'eva, V.N. Zaitsev, V.N. Gerda, A.A. Golub, Recovery of iodide ions from geothermal water with silica with grafted alkylammonium groups, *Russ. J. Appl. Chem.* 81 (2008) 403–406.
- [22] H. Faghihian, A. Malekpour, M.G. Maragheh, Removal of radioactive iodide by surfactant-modified zeolites, *Adsorpt. Sci. Technol.* 21 (2003) 373–381.
- [23] J. Bors, A. Gorny, S. Dultz, Iodide, caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite, *Clay Miner.* 32 (1997) 21–28.
- [24] S. Choung, M. Kim, J.-S. Yang, M.-G. Kim, W. Um, Effects of radiation and temperature on iodide sorption by surfactant-modified bentonite, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 9684–9691.
- [25] S. Le Caer, F. Brunet, C. Chatelain, D. Durand, V. Dauvois, T. Charpentier, J.P. Renault, Modifications under irradiation of a self-assembled monolayer grafted on a nanoporous silica glass: a solid-state NMR characterization, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4748–4759.
- [26] S. Le Caer, F. Brunet, C. Chatelain, L. Ladevie, D. Durand, V. Dauvois, J.P. Renault, T. Charpentier, Influence of the nature of self-assembled mono layers on their reactivity under ionizing radiation: a solid-state NMR study, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 23258–23271.
- [27] B.J. Mincher, J.F. Wishart, The radiation chemistry of ionic liquids: a review, *Solvent Extr. Ion Exch.* 32 (2014) 563–583.
- [28] E. Bosse, L. Berthon, N. Zorz, J. Monget, C. Berthon, I. Bisel, S. Legand, P. Moisy, Stability of  $[\text{MeBu}_3\text{N}][\text{Ti}_2\text{N}]$  under gamma irradiation, *Dalton Trans.* 7 (2008) 924–931.
- [29] J.-C. Mialocq, B. Hicel, G. Baldacchino, M. Juillard, The radiolysis project of CEA, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 35–43.
- [30] H. Fricke, E.J. Hart, Chemical dosimetry, in: F.H. Attix, W.C. Roesch (Eds.), *Radiation Dosimetry*, Academic Press, London/New York, 1966, pp. 167–232.
- [31] B. Prelot, I. Ayed, F. Marchandeu, J. Zajac, On the real performance of cation exchange resins in wastewater treatment under conditions of cation competition: the case of heavy metal pollution, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21 (2014) 9334–9343.
- [32] E. Vunain, N.N. Opembe, K. Jalama, A.K. Mishra, R. Meijboom, Thermal stability of amine-functionalized MCM-41 in different atmospheres, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2013) 1487–1496.
- [33] H. Zhang, X. Gao, T. Guo, Q. Li, H. Liu, X. Ye, M. Guo, Z. Wu, Adsorption of iodide ions on a calcium alginate-silver chloride composite adsorbent, *Colloids Surfaces A – Physicochem. Eng. Aspects* 386 (2011) 166–171.
- [34] B. Prelot, S. Lantenois, M.-C. Charbonnel, F. Marchandeu, J.M. Douillard, J. Zajac, What are the main contributions to the total enthalpy of displacement accompanying divalent metal adsorption at the silica-electrolyte interface?, *J. Colloid Interface Sci.* 396 (2013) 205–209.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL FOR

### Ionosilicas as Efficient Sorbants for Anionic Contaminants: Radiolytic Stability and Ion Capacity

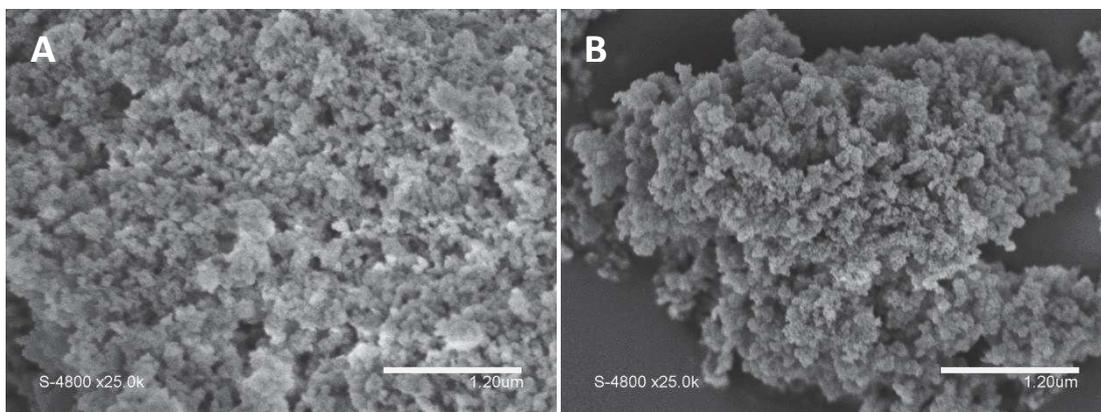
Ut Dong Thach<sup>a</sup>, Peter Hesemann<sup>a\*</sup>, Guangze Yang<sup>b</sup>, Amine Geneste<sup>a</sup>, Sophie Le Caer<sup>b</sup>,  
Benedicte Prelot<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt de Montpellier  
UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM  
Université de Montpellier,  
Place Eugène Bataillon,  
34095 Montpellier cedex 05, France.

<sup>b</sup> LIONS, NIMBE,  
UMR 3685, CEA, CNRS, Université Paris-  
Saclay,  
CEA Saclay Bât. 546,  
F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

#### Scanning Electronic Microscopy (SEM)

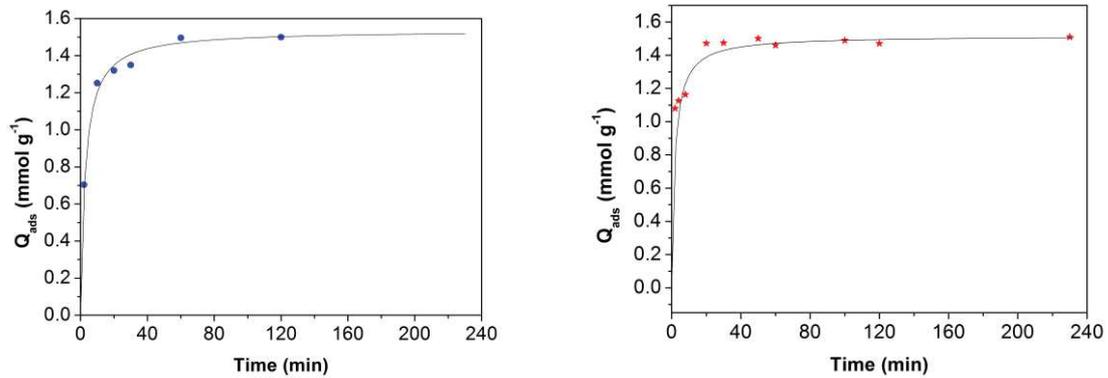
Images were obtained with a Hitachi S-4800.



**Figure 1.** SEM image of material A (left) and A-1.7 MGy (right).

**Kinetics of adsorption**

A kinetic study was carried out by shaking 5 mg of the ionosilicas and 20 mL of 3 mmol L<sup>-1</sup> iodine solution for different intervals of time ranging from 2 min to 230 min.

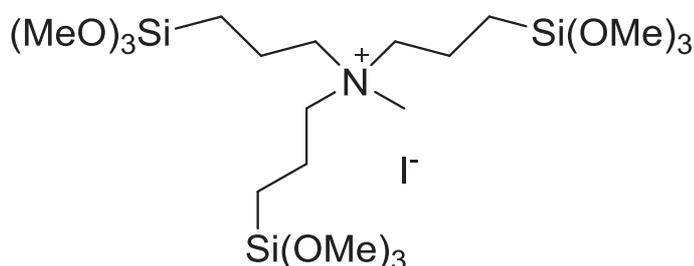


**Figure 2.** Effect of contact time on adsorption of iodide by the ionosilica **A** (left) and **A-1.7 MGy** (right) (conditions: initial concentration of I<sup>-</sup> 3 mM; amount of ionosilica, 5 mg; volume of adsorption medium, 20 mL; temperature, 25 ± 1 °C).

#### IV. Utilisation d'ionosilices pour la rétention du diclofénac et du sulindac

##### 1. Résumé de la publication

Ce travail est issu d'une étude réalisée en collaboration avec Rosa BOUCHAL. Nous avons utilisé ces mêmes ionosilices hybrides pour l'adsorption de principes actifs en milieu aqueux. L'ionosilice hybride **A** a été synthétisée à partir du précurseur **1** en présence du surfactant anionique (SHS) selon le processus décrit précédemment (Schéma 16).<sup>77</sup> Ce matériau est ensuite utilisé pour l'adsorption de principes actifs comme le diclofénac et le sulindac. Ces médicaments sont largement utilisés comme agent anti inflammatoire ou anti douleur et agissent comme analgésique sur l'arthrite ou les blessures graves.



**Schéma 16.** Structure chimique de précurseur ammonium trissilylé **1** utilisé pour la synthèse de matériau **A**

Les ionosilices contenant des entités ammoniums quaternaires sont des adsorbants efficaces pour la rétention du diclofénac et de sulindac. Ces matériaux présentent une capacité d'adsorption et une sélectivité élevée envers ces principes actifs anioniques. Dans les expériences d'adsorption de diclofénac, le matériau **A** présente une capacité d'adsorption allant jusqu'à 2,55 mmol g<sup>-1</sup>, correspondant à 750 mg de médicament par gramme du matériau. Cependant, la capacité d'adsorption dépend de la nature de l'adsorbat étudié. La capacité d'adsorption de diclofénac est plus élevée comparé au sulindac. Cet effet peut être expliqué par nature de la molécule de diclofénac qui est plus petite et plus hydrophile comparée au sulindac. De plus, ce solide est un adsorbant très efficace même à l'état de trace, mettant ainsi en évidence la forte affinité de ces composés vers le matériau. En revanche, aucune adsorption n'a été observée en utilisant les médicaments dans leur forme neutre. Enfin, la forte affinité des espèces anioniques vers l'ionosilice a également été suivie par des tests de libération de médicament sur des échantillons préadsorbés. Aucune libération significative n'a été observée après mise en contact de l'échantillon pendant 32 h dans l'eau ou l'acide chlorhydrique (pH = 3). Toutefois, il convient de mentionner que ces traitements

conduisent à un effondrement de la structure des pores du matériau. Le matériau récupéré après ces tests est non poreux.

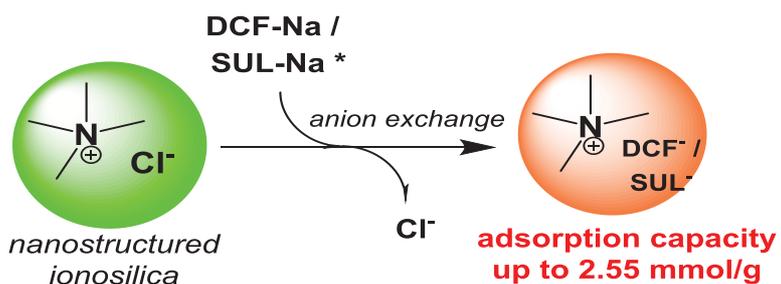
Les résultats de ce travail sont présentés sous la forme d'un manuscrit de l'article ci-joint qui a été publié dans *New Journal of Chemistry*.

## **2. Manuscrit de la publication**

## Graphical Abstract

### Ionosilicas as efficient adsorbents for the separation of diclofenac and sulindac from aqueous media

Roza Bouchal, Ivana Miletto, Ut Dong Thach, Bénédicte Prelot, Gloria Berlier\* and Peter Hesemann\*



\* DCF-Na / SUL-Na = Diclofenac sodium salt / Sulindac sodium salt

Mesoporous and nanostructured ionosilica material containing ammonium groups was successfully applied for diclofenac and sulindac adsorption *via* ion exchange.



NJC

PAPER

View Article Online  
View Journal | View IssueCite this: *New J. Chem.*, 2016, 40, 7620Received (in Montpellier, France)  
10th May 2016,  
Accepted 11th July 2016

DOI: 10.1039/c6nj01473a

www.rsc.org/njc

## Ionosilicas as efficient adsorbents for the separation of diclofenac and sulindac from aqueous media†

Roza Bouchal,‡<sup>a</sup> Ivana Miletto,‡§<sup>b</sup> Ut Dong Thach,<sup>a</sup> Bénédicte Prelot,<sup>a</sup>  
Gloria Berlier\*<sup>b</sup> and Peter Hessemann\*<sup>a</sup>

Mesoporous ionosilicas bearing ammonium groups appear as versatile adsorbent for anionic drugs. High amounts of the anionic drugs diclofenac and sulindac are irreversibly trapped within the materials whereas neutral species are hardly adsorbed. Our results open the route towards new ionic materials for wastewater treatment *via* ion exchange.

### Introduction

A large volume of pharmaceuticals is used for the prevention, diagnosis and treatment of diseases in humans and animals. In industrialized countries, the average annual consumption of pharmaceuticals is estimated to be between 50 and 150 g per capita. Most pharmaceuticals are not completely degraded after application. As a result, pharmaceutical metabolites and some unchanged forms of these compounds are excreted and subsequently enter the ecosystem.<sup>1</sup> For this reason, efficient methods for the removal of drugs and their metabolites from wastewater and effluents are required. Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID) are among the most abused drugs in developed countries; among them, diclofenac (DCF) and sulindac (SUL, Fig. 1) are widely used to reduce inflammation and to relieve pain, working as an analgesic in conditions such as in arthritis or acute injury. The annual consumption of both drugs is of several hundreds of tons per year (diclofenac: approx. 900 tons).<sup>2</sup> Diclofenac and its metabolites are among the most frequently detected pharmaceutical residues in water bodies thus far.<sup>3</sup>

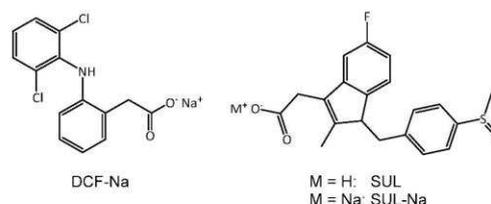


Fig. 1 Structures of the drugs used in the present study.

After oral administration, these drugs are eliminated in rather short periods. For example, the elimination half life of diclofenac in the human body is of about 2 h. Approximately 65% of the dosage is excreted through urine in which six diclofenac metabolites have been identified, in particular partially oxidized species.<sup>4</sup> The efficient sequestration of drugs and their metabolites from wastewater is still a challenge.

Silica based materials are well established and widely used for separation processes and the sequestration of pollutants.<sup>5</sup>

Mesoporous silica such as HMS<sup>6</sup> and SBA-15<sup>7</sup> were used for the adsorption of pharmaceuticals such as carbamazepine, diclofenac and ibuprofen.<sup>8,9</sup>

The surface functionalization of nanostructured silica mesophases allows accessing a large variety of tailor made materials for the separation of both organic and inorganic pollutants. Functionalized silica-based materials containing trimethylsilyl,<sup>10</sup> aminopropyl<sup>11,12</sup> and mercaptopropyl groups<sup>8</sup> display enhanced adsorption capacities for pharmaceuticals. In the field of organic/inorganic hybrid materials, ion exchange involving silica based materials containing ionic groups appear as an interesting way for the sequestration of charged species, in particular of oxo-anions such as arsenate, chromate, perchlorate or pertechnetate.<sup>13–18</sup> Here, we investigated ionosilicas as efficient

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UMI, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France.

E-mail: peter.hessemann@umontpellier.fr; Fax: +33 (0)467143852; Tel: +33 (0)467144528

<sup>b</sup> Università di Torino, Dipartimento di Chimica and NIS (Nanostructured Interfaces and Surfaces) Centre, Via P.Giuria 7, Torino, 10125, Italy. E-mail: gloria.berlier@unito.it; Tel: +39 011 6707856

† Electronic supplementary information (ESI) available: Detailed FTIR characterization of diclofenac sodium salt, FTIR study of sulindac/ionosilica and sulindac, sodium salt/ionosilica complexes, <sup>13</sup>C liquid NMR spectroscopy of DCF and SUL, solid state NMR spectra of DCF-Na/HC and SUL-Na/HC, nitrogen adsorption-desorption isotherms, data of release test. See DOI: 10.1039/c6nj01473a

‡ Both co-authors, Roza Bouchal and Ivana Miletto, contributed equally to this work.

§ Present address: Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica, Università del Piemonte Orientale, V. T. Michel 11, 15121 Alessandria, Italy.

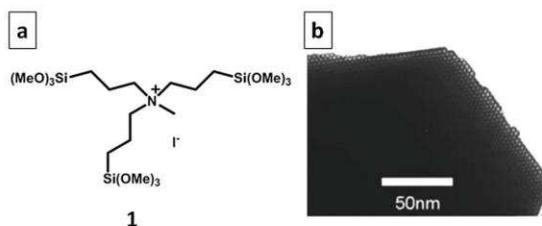


Fig. 2 (a) Ammonium precursor **1** used for the preparation of ionosilica **A**; (b) HRTEM image of an ionosilica material displaying regular pore architecture, from ref. 21.

adsorbing materials for anionic drugs. Ionosilicas are defined as silica hybrid materials containing covalently bound ionic species and recently emerged as interesting functional materials for several applications in catalysis and separation.<sup>15,19,20</sup> Ionosilicas combine high porosity, regular architecture on the mesoscopic level with an unmatched chemical versatility, induced by the high variability and the high number of incorporated ionic species. In our recent work, we focused on the formation of structured ionosilicas *via* bottom-up approaches using ionic precursors.<sup>21–23</sup> This strategy allowed accessing a large variety of porous silica hybrid materials containing different types of ionic groups and displaying various textures. Here, we report that ionosilicas are efficient adsorbents for the sequestration of drugs from aqueous solutions. We used an ammonium type ionosilica (Fig. 2) for adsorption experiments of the anionic drugs diclofenac and sulindac.

## Materials and methods

### Chemicals

Diclofenac sodium salt (98%) and sulindac (99.5%) were purchased from aber GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Germany); the water used for loading and release tests was deionized water from Millipore apparatus; all the other reagents and solvents were from Sigma Aldrich (Milan, Italy and Lyon, France) and were used as received unless otherwise specified. Sodium salt of sulindac (**SUL-Na**) was prepared by dissolving sulindac in its acidic form with sodium hydroxide at 1 : 1 molar ratio ( $5.25 \times 10^{-4}$  mol) in 40 ml of deionized water during 15 h at room temperature. The ionosilica material **A** and the MCM-41 like silica material were synthesized following previously reported procedures.<sup>21,24</sup>

### Methods

UV-Vis absorption spectra were acquired with a Cary5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer (Varian Inc., California USA) in the transmission mode. The UV-Vis analyses were performed at a wavelength of 276 nm for diclofenac and of 330 nm for sulindac.

Photoemission steady-state spectra were acquired using a Fluorolog3 spectrofluorimeter (Horiba, Milan, Italy) equipped with a 450 W Xenon lamp and a Hamamatsu R928 photomultiplier. The spectral response was corrected for the spectral sensitivity

of the photomultiplier. In order to evaluate the content of drug in the low concentration loading experiments, calibration curves were prepared in a concentration range from  $1 \times 10^{-6}$  M down to  $1 \times 10^{-9}$  M.

Thermal gravimetric analyses (TGA) were carried out on a TAQ600 apparatus (TA instruments, Milan, Italy) by heating the samples, after equilibration, from 30 to 1000 °C at a rate of  $10 \text{ °C min}^{-1}$  in air.

FT-IR spectra were recorded on a Vertex70 spectrophotometer (Bruker, Milan, Italy) equipped with MCT detector and working at  $2 \text{ cm}^{-1}$  resolution over 64 scans. Samples of ionosilica and drug/ionosilica complexes were in form of self-supporting pellets suitable for transmission IR experiments and placed in a quartz cell equipped with KBr windows and designed for RT studies in vacuum and in controlled atmosphere. Before analysis the samples were outgassed at RT to remove physically adsorbed water. FT-IR spectra of diclofenac sodium salt, sulindac and sulindac sodium salt were collected in the ATR (Attenuated Total Reflection) mode by using a single reflection diamond ATR accessory (Platinum ATR accessory by Bruker).

Liquid NMR analyses ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) were performed using a Bruker 300 NMR spectrometer. Deuterated methanol was used as solvent. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm) relative to tetramethylsilane.

Solid state  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR experiments were recorded on a Varian VNMRS 300 MHz solid spectrometer using a two channel probe with 7.5 mm or 3.2 mm  $\text{ZrO}_2$  rotors. The  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR spectra were recorded using One Pulse (OP) sequences with samples spinning at 6 kHz. For these experiments,  $\pi/6$  pulse and 60 s recycling delay were used to obtain quantitative information on the silane–silanol condensation degree. The  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectra were obtained using 3 ms contact time, 5 s recycling delay and 5 kHz spinning rate. The number of scans was in the range 1000–3000 for  $^{29}\text{Si}$  OP MAS spectra and of 2000–4000 for  $^{13}\text{C}$  CP MAS spectra.

Gas-volumetric analysis ( $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms at liquid nitrogen temperature) was employed to measure specific surface area (SSA), pore volume and pore size with an ASAP 2020 physisorption analyzer (Micromeritics, Norcross, GA, USA). SSA was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller method (BET); pore volume and average pore size were estimated using the Barrett–Joyner–Halenda method with the Kruk–Jaroniec–Sayari equation (BJH/KJS). All calculations were performed on the adsorption branch of the isotherm. Prior to analyses, the samples were outgassed overnight at 110 °C.

**Loading of anionic drugs on ionosilica material.** Drug loading experiments were carried out in deionized water (**DCF-Na** and **SUL-Na**) or in ethanol (**SUL**). The drugs were dissolved in the proper solvent at 0.03 M concentration and desired amount of material **A** was added to the solution in order to obtain a drug : ionosilica molar ratio of 1.1 : 1. The resulting suspensions were stirred at RT for 24 h, then the solid material was recovered by filtration and dried in vacuum at 60 °C, resulting in the **A-DCF-Na/HC**, **A-SUL-Na/HC** and **A-SUL** samples. In the case of **DCF-Na**, loading experiments from low concentration solutions were carried out. For this purpose, material **A** was

suspended in a  $1.2 \times 10^{-5}$  M solution of **DCF-Na** at a drug: ionosilica molar ratio of 1:6000. The resulting suspension was then stirred for 24 h at RT, then the loaded sample was recovered by filtration and drying under vacuum at 60 °C. The samples prepared through this procedure are addressed to as **A-DCF-Na/LC**.

**Release tests.** Diclofenac release studies were performed *in vitro* using deionized water (pH = 6.5) and hydrochloric acid solution (pH = 3) as releases medium. In one type of experiment, a dispersion of 3 ml containing 5 mg of loaded material (**DCF-Na/HC**) was incubated at room temperature without stirring. Several aliquots of the same dispersions were prepared for independent analysis and samples of the supernatant were withdrawn at prefixed time (15', 30', 1, 2, 3, 4, 6...32 h). In another type of experiment, a pellet of 26 mg of the loaded sample was prepared and kept in 13 ml of deionized water under statistic condition at room temperature. The supernatant was removed and replaced by the same quantity of deionized water after prefixed time. The release was monitored by UV-visible spectroscopy by analyzing the supernatant to determine the drug content.

## Results and discussion

### Materials synthesis

We used an ammonium type ionosilica for the separation experiments. The material **A** (Fig. 2a) was synthesized following published procedures by hydrolysis–polycondensation reactions from the corresponding tris-trimethoxysilylated ammonium iodide precursor **1** in the presence of anionic surfactant.<sup>21,24</sup> This strategy allows obtaining nanostructured ammonium based ionosilica materials with regular pore architectures as shown in Fig. 2b. After elimination of the surfactant by repeated washing with ethanolic hydrochloric acid, we obtained an ionosilica containing ammonium chloride entities. The X-ray diffractogram (ESI,† Fig. S1a) of the material **A** shows the (100), (110) and (200) reflections, indicating 2D hexagonal architecture. Nitrogen sorption experiment (ESI,† Fig. S1b) confirms that the material is highly porous ( $S_{\text{BET}} = 1038 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and shows relatively high pore volume ( $0.55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). BJH analysis of the adsorption branch of the isotherm indicates narrow pore size distribution centered at 2 nm (ESI,† Fig. S2).

### Adsorption experiments with diclofenac and sulindac

Here, the potential of porous ammonium hybrid ionosilica for the adsorption of the anionic drugs diclofenac and sulindac was evaluated. Diclofenac is usually supplied and used in pharmaceutical formulations as potassium or sodium salt, whereas sulindac is usually commercialized in its acidic form. We therefore used commercial diclofenac sodium salt (**DCF-Na**) and sulindac (**SUL**); the sodium salt of sulindac was prepared (**SUL-Na**) by overnight treatment of the acidic form of sulindac in sodium hydroxide solution (Fig. 1).

The adsorption ability of the ionosilica material **A** was monitored towards **DCF-Na**, **SUL-Na** and **SUL**. All drugs were

employed to test their adsorption from high concentration solutions (0.03 M) at a molar drug–ionosilica ratio of 1.1:1, resulting in the **A-DCF-Na/HC**, **A-SUL-Na/HC** and **A-SUL** samples. In the case of diclofenac **DCF-Na**, experiments were also carried out using a diluted drug solution ( $3.82 \mu\text{g ml}^{-1}/1.2 \times 10^{-5}$  M) at a 1:6000 drug–ionosilica wt.-ratio in order to study the ability to adsorb traces of the drug, more realistic for real environmental waters (sample **A-DCF-Na/LC**). Furthermore, the loading was repeated on this sample in order to test the re-usability of the ionosilica as drug adsorbent. The corresponding ionosilica loaded samples were labeled as **HC** when prepared from high concentration solutions, and **LC** when prepared from low concentration ones.

For the drug adsorption experiments, the drugs were dissolved in a suitable solvent (deionized water in the case of **DCF-Na** and **SUL-Na** and ethanol in the case of **SUL**). Then, the ionosilica material was added to the solution. After 24 h stirring at room temperature, the suspensions were filtered and the solids were recovered and dried under vacuum at room temperature overnight. The adsorption of the drugs within the ionosilica material was qualitatively monitored *via* FT-IR and solid state NMR spectroscopies. The quantification of the loading within the ionosilica material was assessed *via* TGA measurements and UV-Vis absorption and emission spectroscopies of the supernatant.

FT IR spectroscopy was used to get a first information about the adsorbing process of the drugs. Fig. 3 show the FTIR spectra of **DCF-Na**, measured in ATR mode, and of the ionosilica material **A** before and after loading with **DCF-Na**. The FT-IR spectrum of **DCF-Na** is discussed more in detail in the (ESI,† Fig. S3). The spectra were measured in transmission mode on self-supported pellets except **DCF-Na**, **Sul-Na** and **SUL** which were recorded in the ATR mode. Although the infrared spectrum of the **A-DCF-Na/HC** sample (Fig. 3, orange curve) is dominated, in the high frequencies range, by the signals of the ionosilica material (broad absorption due to OH groups involved in hydrogen bonding and CH stretching modes), the signals due to the drug are visible (absorption bands at  $3073/3029 \text{ cm}^{-1}$ ). However, the characteristic absorption bands of the drug are more clearly visible in the low frequency range of the spectrum (absorption band at  $1574 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>25–27</sup> Moreover, the broad absorption due to hydrogen-bonding interactions of ionosilica decreases on sample **A-DCF-Na/HC**, thus testifying the involvement of surface groups with the drug. On the contrary, in the case of the **A-DCF-Na/LC** sample (Fig. 3, pink curve), the drug content is too low to generate visible changes in the spectrum of the parent ionosilica material. It is clear that after interaction with the ionosilica material, diclofenac molecules remain in the carboxylate form, as indicated by the presence of signals at  $1574$  and  $1369 \text{ cm}^{-1}$ , which can be attributed to antisymmetric and symmetric stretching of the carboxylate group.<sup>28</sup> The slight shift of the lower frequency carboxylate peak observed in the drug/ionosilica complex with respect to the spectrum of the drug itself can be related to a modified interaction between the carboxylate ion and the cationic moiety of the ionosilica. To conclude the IR spectroscopic characterization of the solids, signals characteristic for diclofenac are clearly visible only in

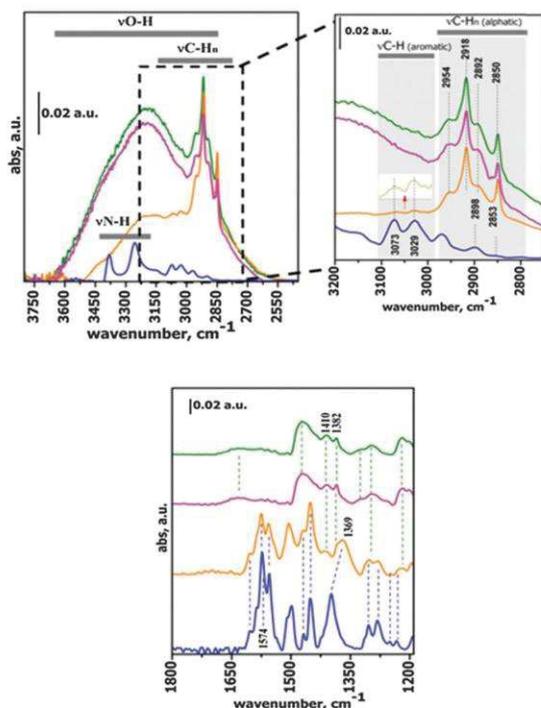


Fig. 3 FT-IR spectra of **DCF-Na** (blue curve), ionosilica material (green curve) and drug/ionosilica complexes **DCF-Na/HC** (orange curve) and **DCF-Na/LC** (pink curve). Spectra in lower panel are vertically translated for the sake of clarity.

the high loaded sample **A-DCF-Na/HC**. The adsorbed diclofenac quantity is too low to be detected in the material **A-DCF-Na/LC** *via* FT-IR spectroscopy.

The adsorption of the sodium salt of sulindac **SUL-Na**, monitored *via* FT-IR spectroscopy, gave similar results (ESI,† Fig. S4). The FT-IR spectrum of the material **A-SUL-Na/HC** shows both the signals characteristic for the ionosilica material **A** and the drug in its salt form. In contrast, the spectrum of the material **A-SUL/HC**, obtained from the neutral form of sulindac, gives no indication for sulindac adsorption (ESI,† Fig. S4). This is a clear indication for a selective adsorption of anionic compounds, whereas neutral compounds are not adsorbed by the ionosilica material.

The characterization of the pure ionosilica and the DCF loaded samples *via* solid state NMR spectroscopy confirms these results. Whereas the  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS NMR spectra of the loaded sample **A-DCF-Na/HC** (ESI,† Fig. S5) do not show noticeable differences compared to the spectrum of the parent material **A**,<sup>21</sup> significant changes can be observed in the  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra of the parent ionosilica material **A** and the diclofenac loaded sample **A-DCF-Na/HC** (Fig. 4). The spectrum of the pure ionosilica **A** shows the three signals of the propyl linkers and the signal relative to the methyl group directly attached to the nitrogen atom. The spectrum of the DCF-loaded

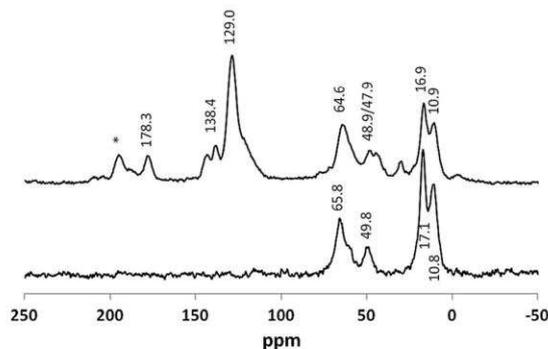


Fig. 4 Solid state  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra of the parent ionosilica material **A** (lower) and the diclofenac loaded material **DCF-Na/HC** (upper); spinning side band is marked by an asterisk.

sample shows, additionally to the signals of the ionosilica material, a set of intense peaks characteristic for the DCF anions, in particular in the aromatic region (110–150 ppm). Furthermore, in nice agreement to the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of diclofenac in solution (ESI,† Fig. S6), the signals at 45 ppm and 179 ppm can be assigned to the methylene and the carboxylate group of the drug molecule, respectively. The high intensity of the signals characteristic of the diclofenac anions, in particular in the aromatic region, indicates a high loading of the ionosilica material and, accordingly, a high adsorption efficiency of the ionosilica towards diclofenac. However, it is not possible to quantify the amount of adsorbed diclofenac from the  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum. The  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum and  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS NMR spectra of the sulindac loaded sample **A-SUL-Na/HC**, given in the ESI† (Fig. S7–S9), give similar information.

After having ascertained qualitatively that the drugs were adsorbed onto the ionosilica material, we were interested to quantify the amount of adsorbed drug. The adsorption capacity and the encapsulation efficiency  $\mu$  of the material were calculated by thermogravimetric analysis of the loaded ionosilica samples and by analysis of the supernatant after the loading *via* UV-Vis spectroscopy.

The TGA thermograms under air of the parent ionosilica material **A** and the loaded samples after adsorption with **A-DCF-Na/HC**, **A-SUL-Na/HC** and **A-SUL/HC** are given in Fig. 5. The thermogram of the pure ionosilica material **A** indicates that the material is stable up to *ca.* 180 °C. The slight weight loss below 180 °C can be ascribed to the desorption of physically adsorbed water. The chemical decomposition of the material starts at 200 °C and ends at *ca.* 700 °C. The product of this thermal decomposition is pure silica. For the pure material **A**, we observed a weight loss of 54.7%, which is slightly higher than the expected theoretical value (48.1%). This higher weight loss can be explained by incomplete condensation and the presence of silanol groups within the material after the hydrolysis polycondensation procedure, resulting in additional elimination of water during the calcination process. Regarding the thermograms of the samples loaded with the anionic drugs **A-DCF-Na/HC** and **A-SUL-Na/HC**, we observed a significantly higher mass loss of 73.7% and 72.5%, respectively. This increase is due to the

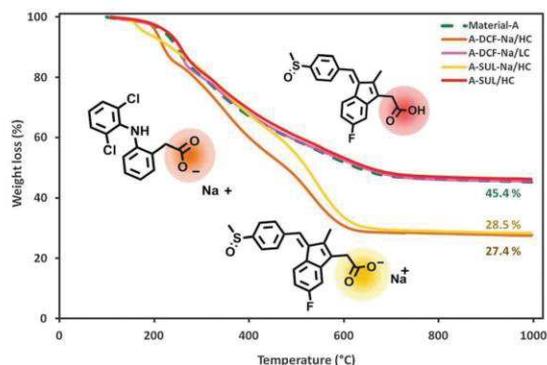


Fig. 5 Thermogravimetric analysis: ionosilica material (green dashed curve), drug/ionosilica complexes **DCF-Na/HC** (orange curve), **DCF-Na/LC1** (pink curve), **SUL-Na/HC** (yellow curve) and **SUL/HC** (red curve).

adsorption of considerable amounts of the anionic drugs. In fact, the maximal mass loss we can expect for complete anion exchange reaction is of 74.2% and 76.6% for the materials **A-DCF-Na/HC** and **A-SUL-Na/HC**, respectively. Taking into account the elimination of the organo-ionic group together with the anionic drug during the calcinations, we can estimate the amount of adsorbed drug to be of 90% in the case of **DCF-Na** and of 68% in the case of **SUL-Na** (Table 1, entries 1 and 2). The experimentally obtained values indicate once more that the ionosilica material adsorbs relatively high amounts of the anionic drugs **DCF-Na** and **SUL-Na**. In contrast, the thermogram of the sample **A-SUL/HC**, obtained from an adsorption of the neutral **SUL** compound, is similar to the original ionosilica material, thus indicating that sulindac in its neutral form is hardly adsorbed by the ionosilica material. This result is of considerable interest as it clearly indicates that the ionosilica material selectively adsorbs anionic species, whereas neutral compounds are not adsorbed. We can therefore conclude that the adsorption of drugs is driven by anion exchange.

Table 1 Encapsulation efficiency ( $\mu$ ) and the adsorption capacity ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) of the prepared samples measured by different techniques

Entry	Samples	UV/Vis supernatant analysis <sup>a</sup>		Thermogravimetric analysis <sup>b</sup>
		$Q^c$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$\mu^d$ (%)	$\mu$ (%)
1	<b>A-DCF-Na/HC</b>	2.55	88	90
2	<b>A-SUL-Na/HC</b>	1.59	65	68
3	<b>A-SUL/HC</b>	0	0	0
4	<b>A-DCF-Na/LC<sub>1</sub></b>	n.d.	98	—
5	<b>A-DCF-Na/LC<sub>2</sub></b> <sup>e</sup>	n.d.	99	—

<sup>a</sup> Analysis was carried out by UV-Vis absorption spectroscopy in the case of HC samples and by UV-Vis emission spectroscopy in the case of LC samples. <sup>b</sup> The encapsulation efficiency  $\mu$  estimated by TGA was determined by the mass ratio as a percentage of anionic drug after loading and of chloride before loading compared to the mass molar ratio of the two compounds. <sup>c</sup>  $Q = (\text{mole of loaded drug/weight of the material})$ . <sup>d</sup>  $\mu = (C_{\text{init}} - C_{\text{final}})/C_{\text{init}}$ , where  $C_{\text{init}}$  is the initial diclofenac concentration, while  $C_{\text{final}}$  is the diclofenac concentration after 24 h exchange with the material. <sup>e</sup> **DCF-Na/LC<sub>2</sub>** was prepared by loading procedure using a low concentrated **DCF-Na** solution on **DCF-Na/LC<sub>1</sub>** sample.

In the case of the material **A-DCF-Na/LC**, obtained by contacting the ionosilica material **A** with a solution containing a considerably lower **DCF** concentration (*vide supra*), the thermogram shows a similar shape and similar weight loss compared to the parent material **A**. This result can be explained by the low quantity of the adsorbed diclofenac, which is too low to be detected *via* TGA.

Finally, the adsorption of the anionic drugs was addressed *via* UV-Vis spectroscopic analysis of the supernatant after the loading procedure. All these results are reported in Table 1, together with the results of the thermogravimetric analyses.

In order to determine the saturation limit of the ionosilica, the material was firstly contacted with a high amount of the anionic drugs diclofenac and sulindac. As previously described, a 30 ml of a 0.03 M solution of **DCF-Na** and sulindac **SUL-Na** (corresponding to a quantity of 0.9 mmol of diclofenac/sulindac) was treated with 0.3 g of the ionosilica. This quantity of the material **A** contains approx. 0.86 mmol of immobilized ammonium entities. Hence, the used anionic drugs were used in slight excess related to the amount of cationic sites in the ionosilica material **A**. The characterization of the supernatant solutions after contacting with the material **A** showed that both diclofenac and sulindac, in their sodium salt form, are efficiently adsorbed by the ionosilica material. The upper saturation limit of material **A** for the adsorption of diclofenac and sulindac are  $2.55 \text{ mmol g}^{-1}$  and  $1.59 \text{ mmol g}^{-1}$  corresponding to 88% and 65% for **A-DCF-Na/HC** and **A-SUL-Na/HC**, respectively (Table 1, entries 1 and 2). Furthermore, we found that the neutral form of sulindac is not adsorbed by the ionosilica material **A**, thus confirming the results obtained by TGA (Table 1, entry 3). Once more, these results confirm that the separation process is driven by anion exchange. However, it has to be mentioned that the adsorption process, carried out in aqueous media, led to a complete collapse of the mesopore architecture of the material. As already described above, material **A** is a material displaying mesoporosity (average pore diameter: *ca.* 2 nm, specific surface area:  $>1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). After adsorption of **DCF-Na**, the resulting material **A-DCF-Na/HC** displayed considerably lower specific surface area and, in particular, no mesoporosity (ESI,† Fig. S10). The collapse of the mesopore architecture can be explained by rearrangements *via* reversible siloxane (Si–O–Si) opening and closing reactions.

Furthermore, to get an idea about the adsorption of **DCF-Na** on pure silica and the contribution of the ionic entities of ionosilica material, we performed the adsorption of **DCF-Na** on MCM-41 mesoporous silica.<sup>29</sup> Similarly to the experiments involving the ionosilica material **A**, the adsorption capacity of MCM-41 was quantified using UV-Vis spectroscopic analysis of the supernatant after contacting (ESI,† Table S1) and thermogravimetric analysis (ESI,† Fig. S11). These analyses indicated an adsorption capacity of  $0.16 \text{ mmol g}^{-1}$  (UV-Vis analysis) and  $0.09 \text{ mmol g}^{-1}$  (TGA), respectively, and show that pure silica adsorbs diclofenac in a very low extent compared to the ionosilica material **A**. These results are in agreement with those of Bui *et al.* concerning the adsorption of diclofenac on SBA-15 mesoporous silica.<sup>9</sup> These authors observed an even lower

adsorption capacity of  $<0.01 \text{ mmol g}^{-1}$ . It clearly appears that the presence of cationic sites in the ionosilica material framework is essential to obtain high adsorption capacities towards anionic drugs.

Finally, the uptake ability of the ionosilica material **A** was studied with highly diluted drug solutions. These studies are of particular importance as low concentrations of pollutants are more similar to real conditions in waste water bodies. For this purpose, the material was contacted twice with a  $1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$  aqueous solution of **DCF-Na**, thus yielding the materials **DCF-Na/LC<sub>1</sub>** (after the first contact) and **DCF-Na/LC<sub>2</sub>** (after the second contact). Both procedures, involving the same material, led to an almost complete adsorption of the anionic drug onto the material (Table 1, entries 4 and 5). These results indicate the high affinity of the anionic drugs towards the ionosilicas and indicate that the material can be used as efficient anion trap even for low concentrations of pollutants. The material is therefore highly interesting for applications under real environmental conditions. As in the experiences involving solutions containing high drug concentrations, the adsorption of traces of anionic drugs led to a material displaying low porosity and no mesoporous contribution. The decrease of specific surface area after the adsorption process is therefore independent of the quantity of adsorbed drug, but is related to rearrangement reactions of the material in aqueous solution. However, even after the collapse of the mesopore structure, the material is still able to adsorb drug, as shown by the second diclofenac adsorption in the case of the **DCF-Na/LC<sub>2</sub>** sample.

#### Release tests

In a last set of experiences, the release of the drugs from the ionosilica material was addressed. In this way, the material was characterized with regard to its adsorption/release performances and recyclability. The stability of the drug/ionosilica complex was verified by release test, which was carried out with the **A-DCF-Na/HC** sample using distilled water as solvent medium. The release was monitored over 32 h *via* UV-Vis absorption spectroscopies assessing that less than 3% of the loaded drug was released from the different complexes (ESI,† Fig. S12 and S13). Release tests carried out in acidic media (hydrochloric acid, pH = 3) with the same sample **A-DCF-Na/HC** gave similar results, thus proving the high stability of the drug-ionosilica system. These results can be both explained by the high affinity of the anionic drug towards the ionosilica material, and the trapping of the anionic compound within the material, *i.e.* the irreversible capture of the drug *via* the collapse of the mesoporous architecture of the adsorbent material.

## Conclusions

We demonstrated that nanostructured cationic ionosilicas bearing quaternary ammonium groups are efficient and re-usable adsorbents with high capacity and high selectivity for the adsorption of anionic drugs. In adsorption experiments with diclofenac, the materials show capacities up to  $2.55 \text{ mmol g}^{-1}$ , corresponding to *ca.* 750 mg of drug per gram of material. However, the capacity of

the material depends on the nature of the studied adsorbent: the smaller and more hydrophilic sodium diclofenac **DCF-Na** is adsorbed in higher extent compared to the bigger and more hydrophobic sodium-sulindac **SUL-Na**. The ionosilica is a highly efficient adsorbent even for traces of anionic drugs, thus highlighting the high affinity of these compounds towards the material. In contrast, no adsorption was observed using the drugs in the acidic, neutral form. Finally, the high affinity of anionic species towards the ionosilica material was also monitored *via* drug release tests involving loaded samples. No significant release was observed after contacting the sample during 32 h both with water or hydrochloric acid (pH = 3). However, it has to be mentioned that these treatments led to a complete collapse of the pore structure of the material, and a completely non-porous material was recovered after these tests.

In conclusion, we report that ammonium based ionosilicas are high capacity adsorbing phases for anionic drugs. Our findings may open the route towards more efficient anion adsorbing materials which may find wide applications in wastewater treatment.

## Acknowledgements

R. B. acknowledges a doctoral fellowship from the Algerian government. I. M. acknowledges a post-doctoral fellowship granted through project ORTO114XNH "Bando per il finanziamento di progetti di ricerca di Ateneo - anno 2011", funded by Compagnia di San Paolo and Università di Torino. This work was supported by the European COST Action MP1202 'Rational design of hybrid organic inorganic interfaces: the next step towards advanced functional materials'.

## Notes and references

- 1 Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, N. Long Duc, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang and X. C. Wang, *Sci. Total Environ.*, 2014, **473**, 619–641.
- 2 Y. Zhang, S.-U. Geissen and C. Gal, *Chemosphere*, 2008, **73**, 1151–1161.
- 3 M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, J.-L. Seidel, H. Budzinski and F. Elbaz-Poulichet, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 5282–5288.
- 4 W. Tang, *Curr. Drug Metab.*, 2003, **4**, 319–329.
- 5 A. Walcarius and L. Mercier, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4478–4511.
- 6 P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2068–2079.
- 7 D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548–552.
- 8 N. Suriyanon, P. Punyapalaku and C. Ngamcharussrivichai, *Chem. Eng. J.*, 2013, **214**, 208–218.
- 9 T. X. Bui and H. Choi, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 602–608.
- 10 T. X. Bui, P. Viet Hung, L. Son Thanh and H. Choi, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **254**, 345–353.
- 11 T. X. Bui, S.-Y. Kang, S.-H. Lee and H. Choi, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **193**, 156–163.

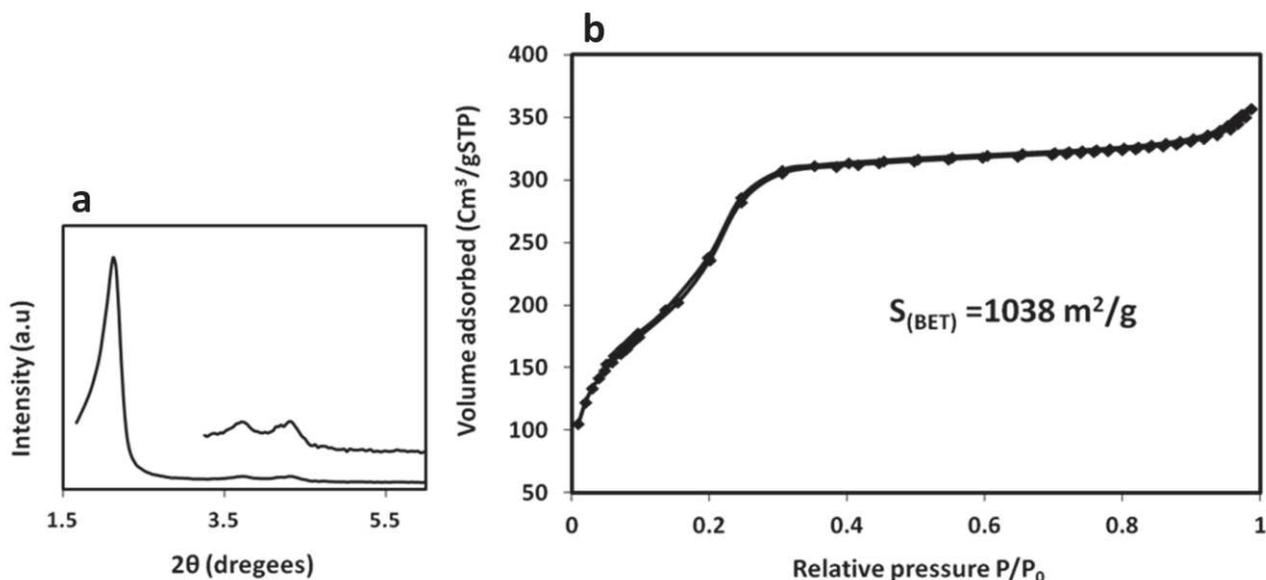
**Electronic Supplementary Information**

**Ionosilicas as efficient adsorbents for the separation of diclofenac and sulindac from aqueous media**

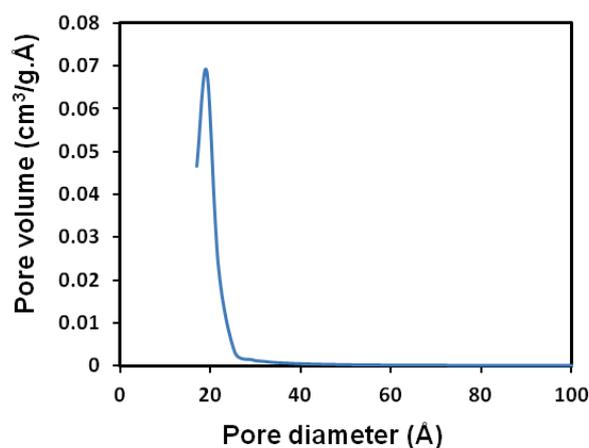
Roza Bouchal, Ivana Miletto, Ut Dong Thach, Bénédicte Prelot, Gloria Berlier\* and Peter Hesemann\*

**Results**

**1. Characterization of material A**



**Figure S1.** a) X-ray diffraction pattern of material A, b) Nitrogen sorption isotherm of material A



**Figure S2.** BJH pore size distribution of material A

## 2. Detailed FT-IR characterization of diclofenac sodium salt

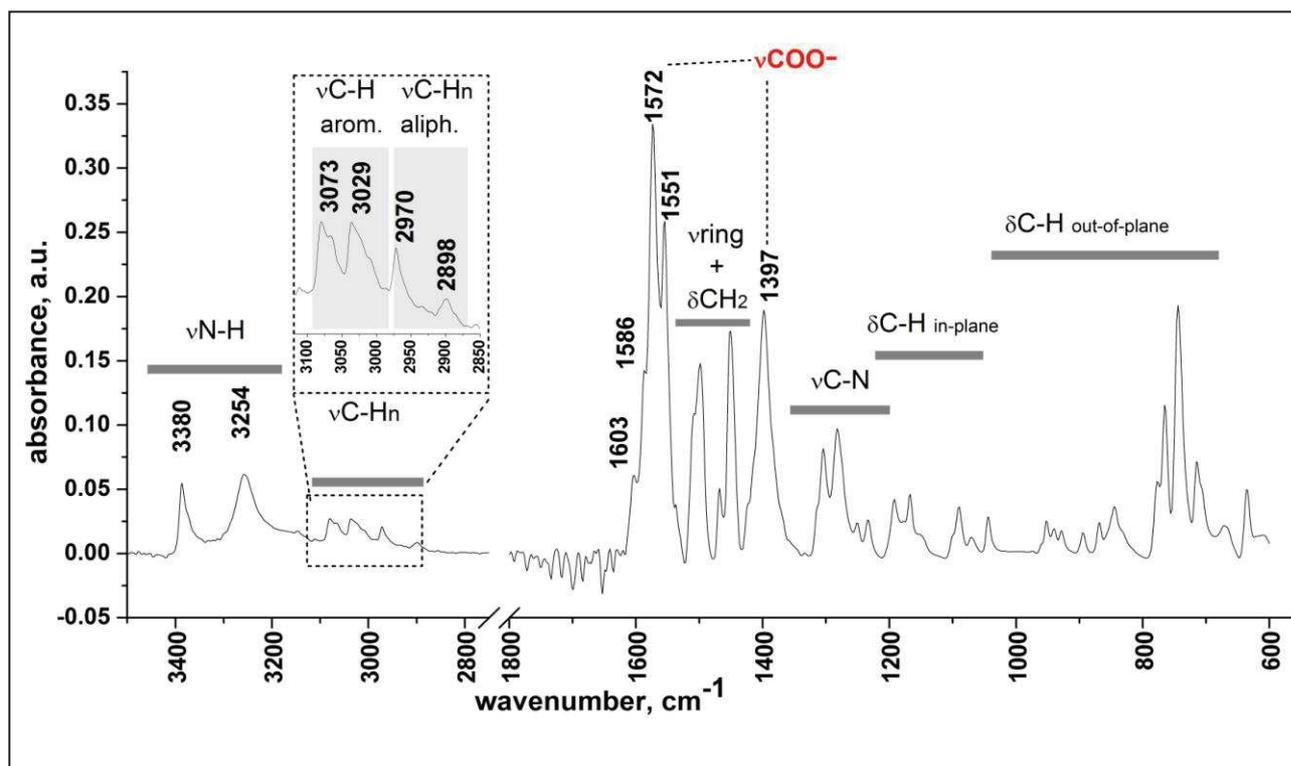
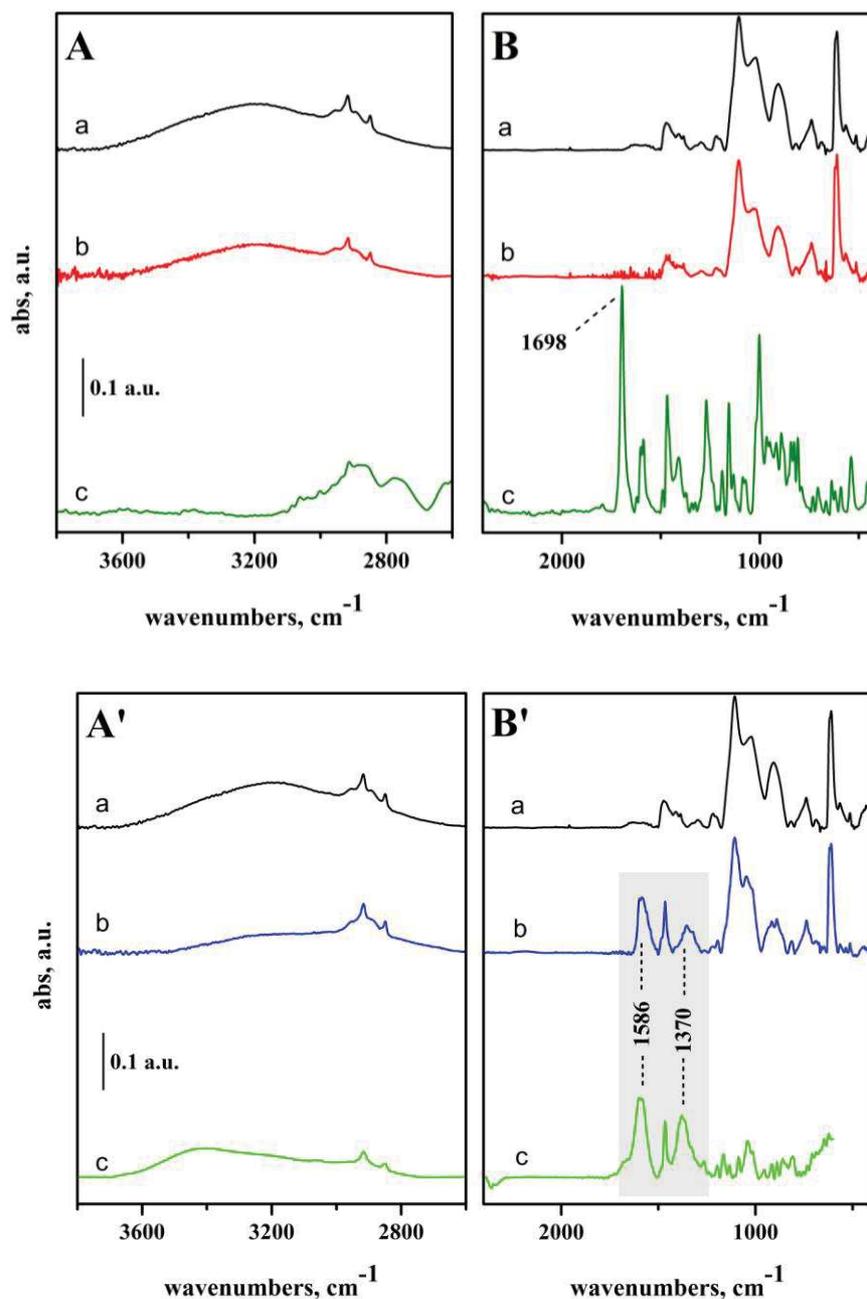


Figure S3. FT-IR spectrum of diclofenac sodium salt

In the high frequencies range signals due to N-H stretching can be found at 3380 and 3254 cm<sup>-1</sup>, furthermore signals due to C-H stretching in the aromatic and aliphatic part of the molecule are present in the 3100-2850 cm<sup>-1</sup> range. In particular, signals at 3073 and 3029 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the stretching mode of aromatic CH groups, whilst signals at 2970 and 2898 cm<sup>-1</sup> are ascribable to  $\nu_{as}$ CH<sub>2</sub> and  $\nu_s$ CH<sub>2</sub> respectively.

In the low frequencies range antisymmetric and symmetric stretching signals of carboxylate group can be found at 1572 and 1397 cm<sup>-1</sup> respectively. NH deformation modes and ring stretching modes are responsible of the signals at 1603-1586 cm<sup>-1</sup>; furthermore, ring stretching modes and deformation modes of the methylene group contribute to the complex pattern of signals in the 1520-1420 cm<sup>-1</sup> range. Typical deformation frequencies of methylene groups are lowered to 1430-1420 cm<sup>-1</sup> when the methylene group is adjacent to a carbonyl group. The signals at lower frequencies are ascribable to C-N stretching modes (1300-1200 cm<sup>-1</sup>), in plane (1200-1000 cm<sup>-1</sup>) and out of plane (900-690 cm<sup>-1</sup>) CH deformation.

3. FT-IR study of sulindac/ionosilica and sulindac sodium salt/ionosilica complexes



**Figure S4.** A, B. FT-IR spectra of Material A (curve a), A-SUL/HC (curve b) and SUL in solid form (curve c); A',B': FT-IR spectra of Material A (curve a), A-SUL-Na/HC (curve b) and SUL-Na in solid form (curve c)

In figure S4, panel A and B FT-IR spectra of material A, sulindac and of the corresponding hybrid system A-SUL/HC are reported. The spectral profile of A-SUL/HC is coincident with the spectra of material A; no signals ascribable to Sulindac molecule are present. On the contrary, in the case of sample A-SUL-Na/HC, in which Sulindac Sodium salt



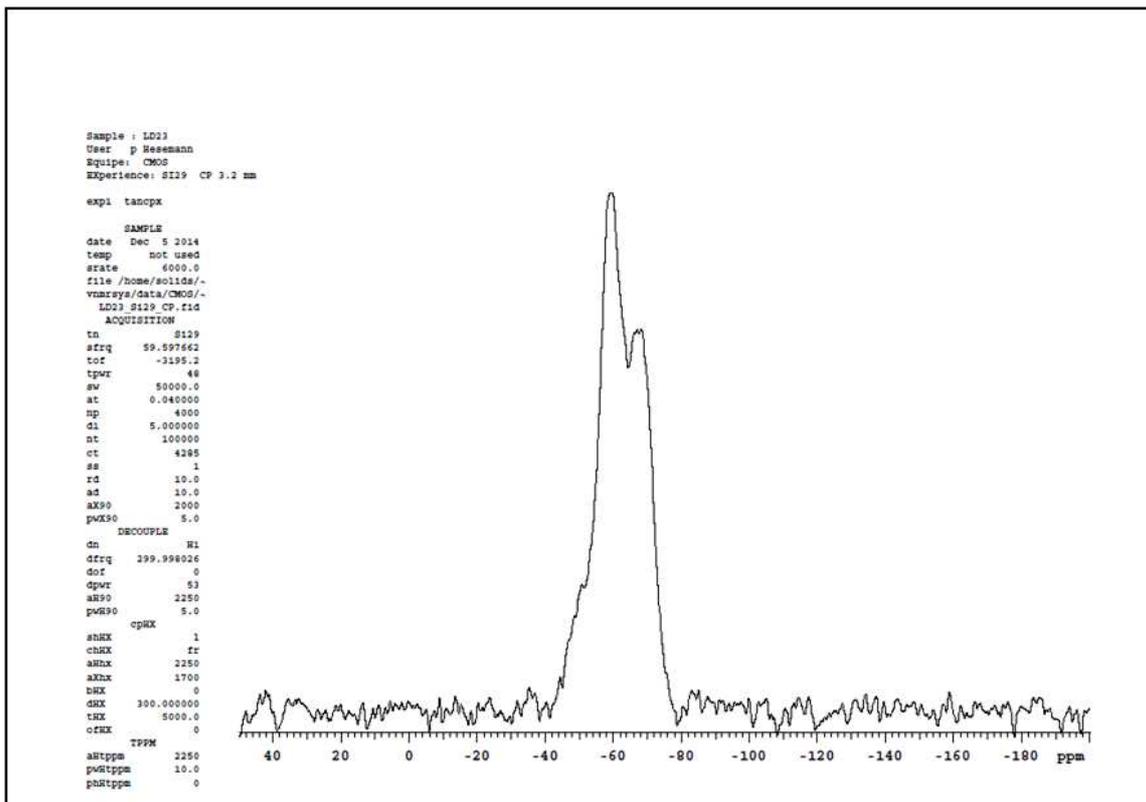


Figure S7. Solid state NMR  $^{29}\text{Si}$  of SUL-Na/HC sample

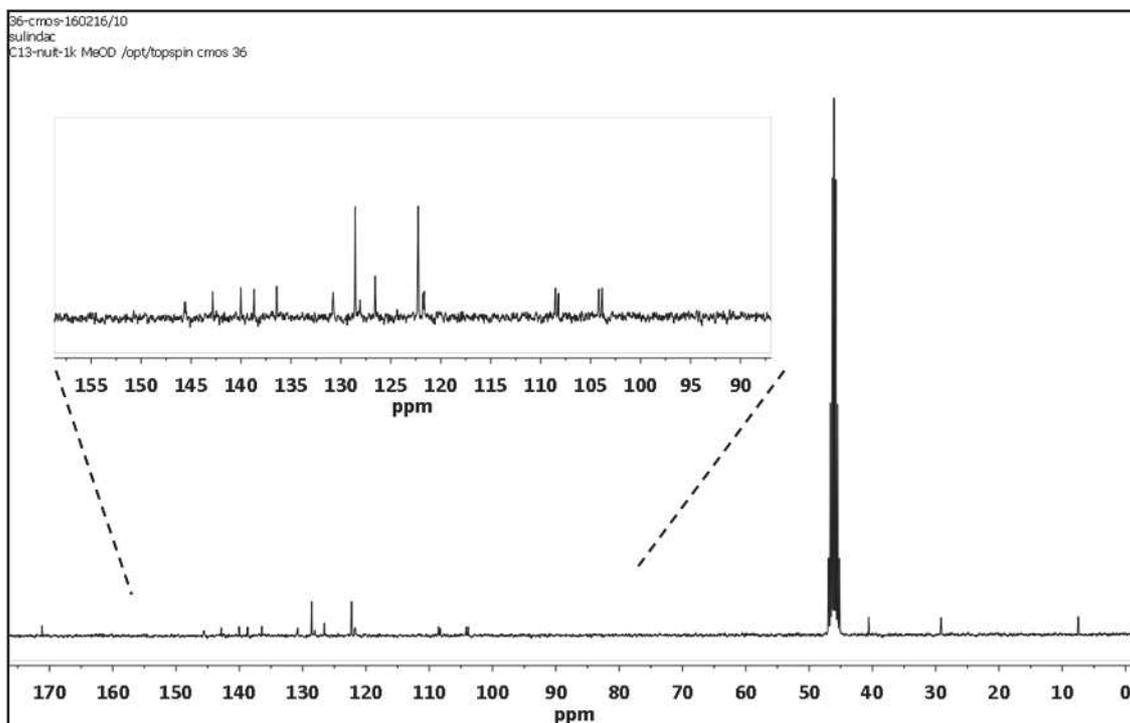


Figure S8.  $^{13}\text{C}$  liquid NMR spectra of sulindac SUL (solvent: MeOD).

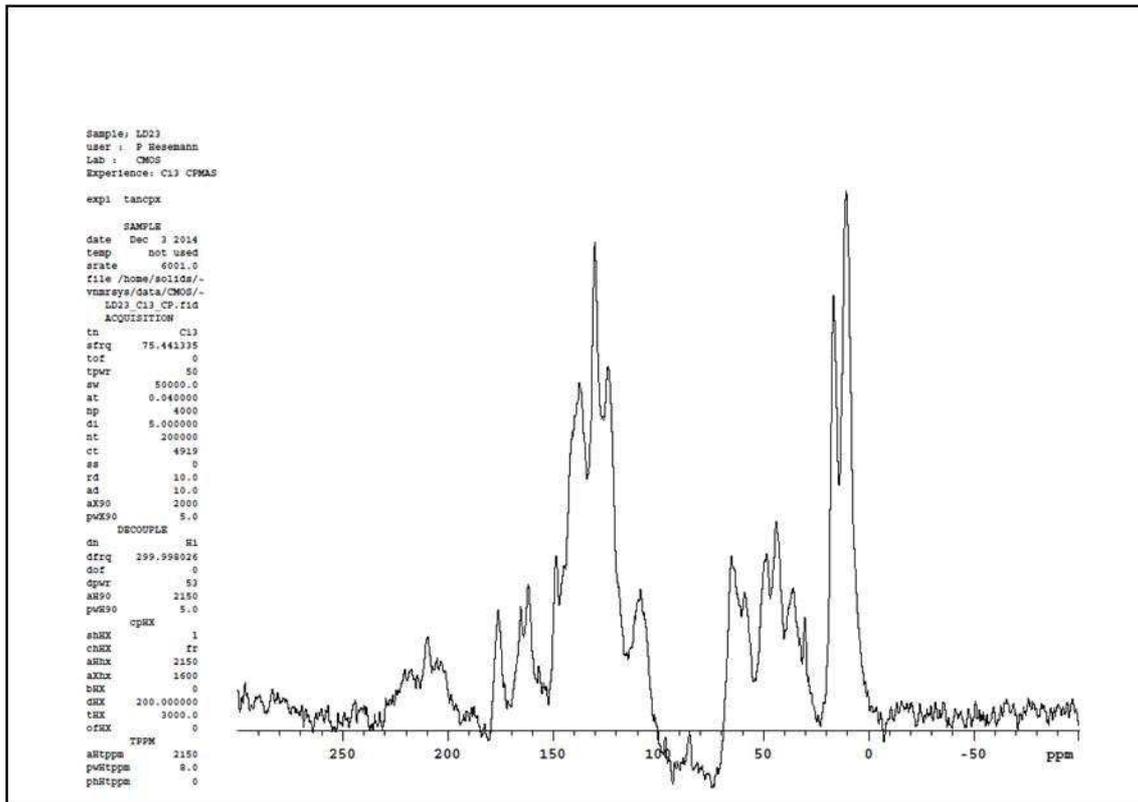


Figure S9. Solid state NMR  $^{13}\text{C}$  CP-MASs of SUL-Na/HC sample

## 5. Nitrogen adsorption-desorption (BET)

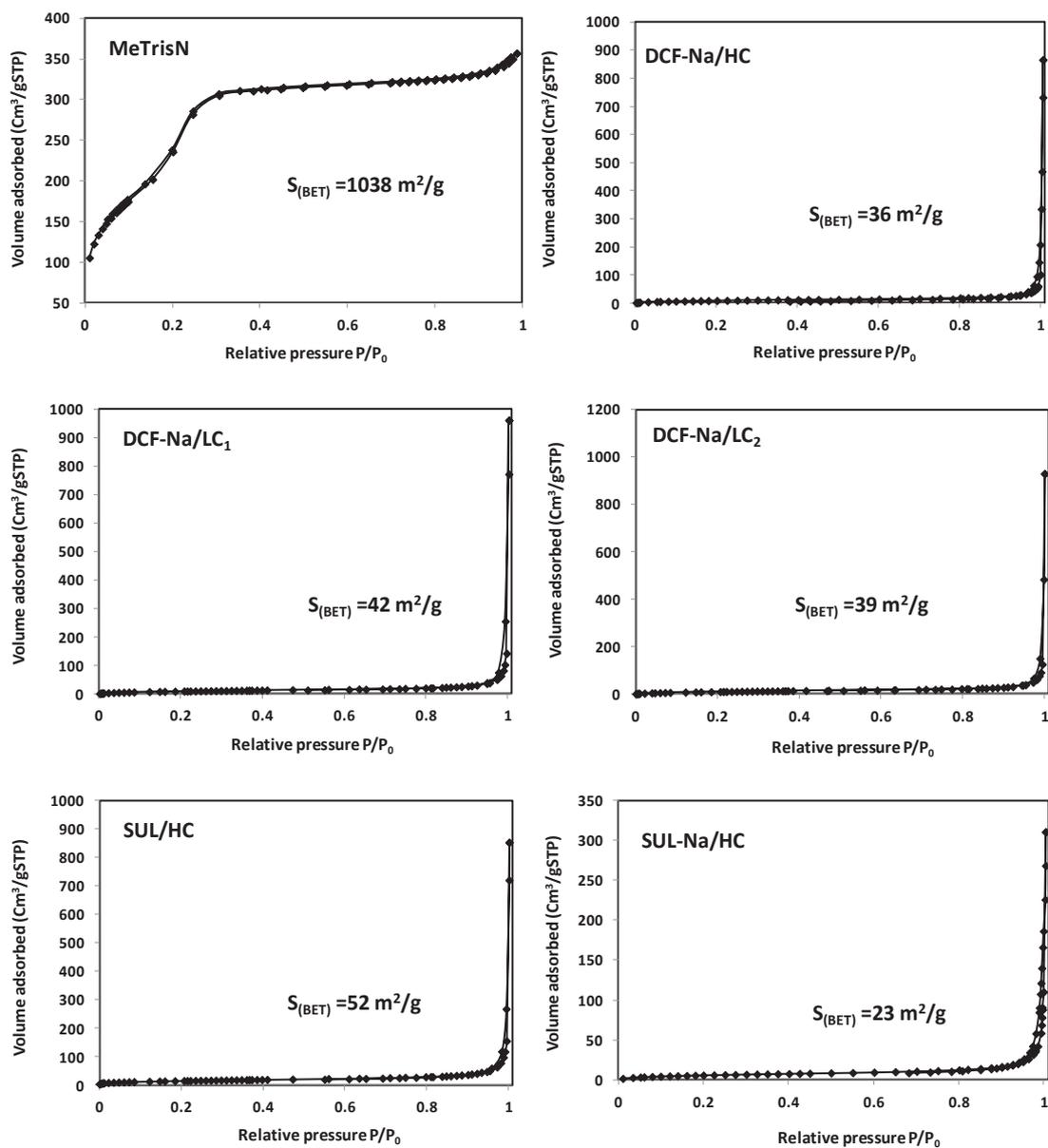
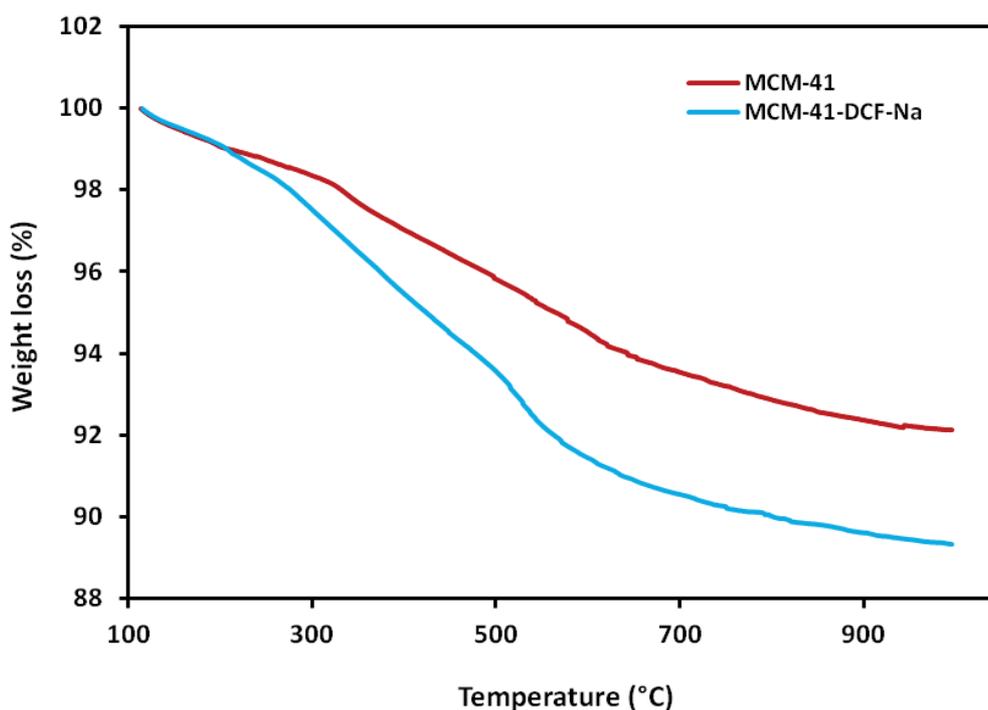


Figure S10. Nitrogen sorption isotherms of Material A and drug / silica complexes

## 6. Loading of diclofenac on silica material type MCM-41

The diclofenac loading on MCM-41 type material was performed in deionized water. Prior 0.3 g of diclofenac was dissolved in deionized water at concentration of 0.03 M, and then 0.3 g of MCM-41 material was added under stirring at RT. After 24 h the solid material was filtered and washed with water followed by drying in vacuum at 60°C, the complex diclofenac-silica material was called **MCM-41-DCF-Na**.

## 7. Thermogravimetric analysis



**Figure S11.** Thermogravimetric analysis: silica material (red curve), **DCF / silica** complex (blue curve).

## 8. Adsorption capacity of silica

**Table S1:** Adsorption capacity Q of silica measured by different techniques.

entry	Sample	UV/Vis Supernatant analysis <sup>a</sup>	Thermogravimetric analysis <sup>b</sup>
		Q (mmol/g) <sup>c</sup>	Q (mmol/g) <sup>c</sup>
1	MCM-41-DCF-Na	0.156	0.088

$Q_{(uv)} = (C_{init} - C_{final}) / \text{weight of the material}$   
 where  $C_{init}$  is the initial diclofenac concentration, while  $C_{final}$  is the diclofenac concentration after 24 h exchange with the material.

$Q_{(ATG)} = [(\text{weight loss of MCM-41}) - (\text{weight loss of MCM-41-DCF-Na})] / [(\text{mass molar of DCF-Na}) * (\text{weight of the material})]$

## 9. Release Test

Figures S12 and figure S13 show the release efficiency of drug as a function of time of the loaded sample (DCF-Na) in powder form and pellet form respectively in deionized water medium. With powder form the release was constant and the quantity was very small less than 4 %, in the case of pellet the release efficiency was around 0.5 % and stop after 6 hours. We also obtained a same results in acidic medium pH = 3 the release was less than 2 %.

According to these results, ionosilica material are strongly adsorbing and retaining the negatively charged Diclofenac molecule, this is supported by the collapse of material's mesoporosity observed with the results obtained from the nitrogen adsorption-desorption (BET), so we could say that ionosilca are a useful traps for sequestration and they have potential for drug removal from wastewater.

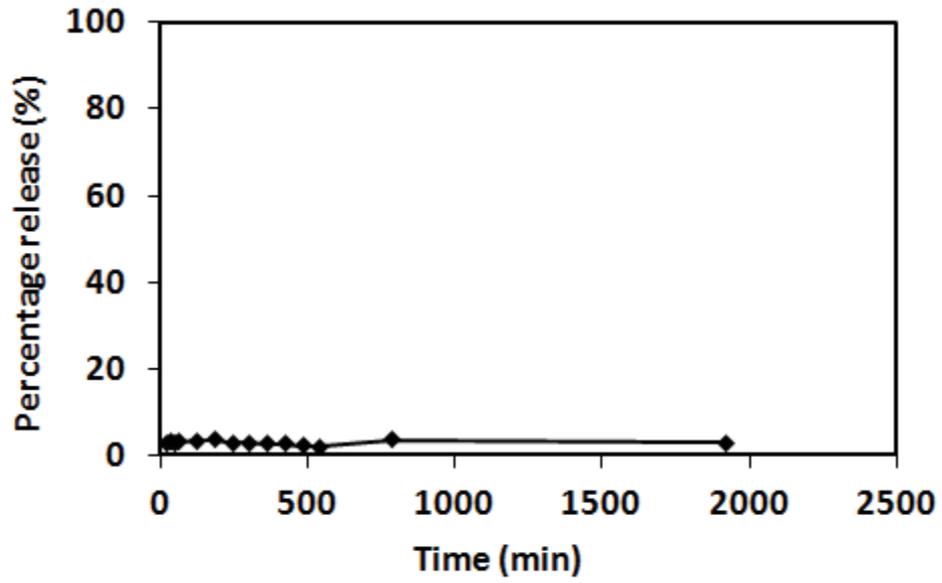


Figure S12. Release test with powder sample

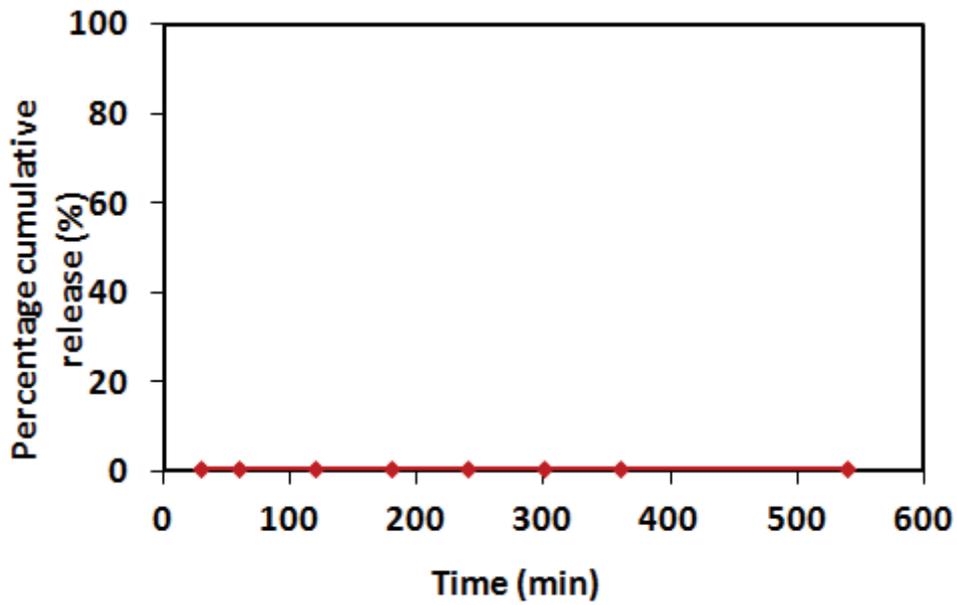


Figure S13. Release test with pellet sample

## V. Adsorption de *p*-aminosalicylate sur les ionosilices hybrides contenant des entités ammoniums

### 1. Introduction

Les acides carboxyliques aromatiques sont utilisés largement dans de nombreux secteurs industriels.<sup>125,126</sup> Ces composés sont considérés comme des polluants aquatiques dangereux en raison de leur toxicité élevée, leur non biodégradabilité, et leur bioaccumulation, même à des concentrations très faibles.<sup>125,127,128</sup> De nombreux procédés physico-chimiques ont été proposés pour éliminer ces polluants en milieux aqueux tels que l'oxydation,<sup>129</sup> la filtration membranaire,<sup>130</sup> la biodégradation<sup>131</sup> ainsi que l'adsorption.<sup>132</sup> Cette dernière méthode est la plus utilisée car elle présente de nombreux avantages, comme par exemple l'utilisation de moins de réactifs chimiques, son efficacité, la recyclabilité des adsorbants et un moindre coût opératoire. De nombreux adsorbants tels que les argiles,<sup>128</sup> les charbons actifs,<sup>132-138</sup> les résines organiques,<sup>125,139-146</sup> les silices,<sup>147-153</sup> les chitosanes<sup>154-156</sup> ainsi que les oxydes métalliques<sup>152,153,157-163</sup> ont été utilisés pour la rétention de ces composés.

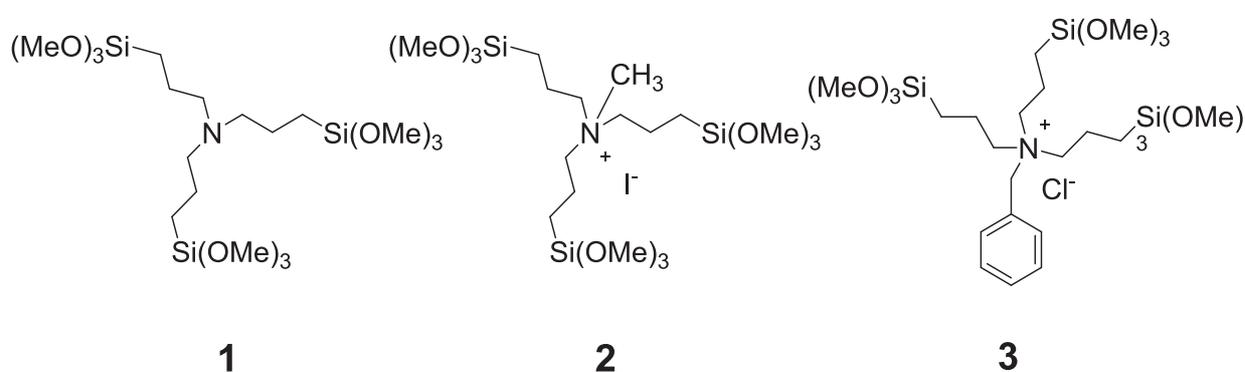
Hocine *et al*<sup>128</sup> ont rapporté l'utilisation d'argiles de montmorillonite pour l'adsorption d'acide *p*-aminobenzoïque. Ayranci *et al*<sup>132</sup> ont ensuite proposé l'utilisation de charbons actifs pour l'adsorption d'acide benzoïque, d'acide salicylique, d'acide nicotinique ou encore d'acide *p*-aminobenzoïque. Ces adsorbants sont très efficaces pour l'adsorption grâce à leur surface spécifique élevée et leur microporosité.<sup>132,164</sup> Néanmoins, l'utilisation de charbons actifs dans les applications réelles est très limitée à cause de leur prix de régénération élevé et leur instabilité mécanique.<sup>125</sup> Les résines organiques sont donc un adsorbant alternatif pour la rétention de ces composés organiques.<sup>125,139,140</sup> Ces matériaux présentent certains avantages comparés aux charbons actifs, comme par exemple leur stabilité mécanique et leur diversité structurale. De plus, ces résines sont faciles à régénérer et peuvent être réutilisées dans plusieurs cycles de rétention / régénération. Cependant, les résines organiques présentent aussi des inconvénients tels que leur instabilité dans certains environnements chimiques, comme en présence d'agents oxydants par exemple. De plus, en contact avec certains solvants, les résines peuvent gonfler et se déformer.

Les ionosilices sont des matériaux à base de silice hybride contenant des entités ioniques. Ces matériaux innovants, développés au début des années 2000, incluent les ionosilices fonctionnalisées<sup>49,120</sup> et les ionosilices hybrides.<sup>71,77</sup> Ces solides possèdent de très bonnes performances pour l'adsorption d'anions grâce à un grand nombre de sites ioniques, leur sous-structure ionique modulable, leur surface spécifique élevée ainsi que leur stabilité chimique, thermique et mécanique. De plus, le processus d'adsorption a lieu par un

mécanisme d'échange ionique, qui est réversible. Ces adsorbants sont, par conséquent, faciles à régénérer et à réutiliser dans les cycles de rétention / régénération.

**Tableau 3.** Caractérisation de l'acide *p*-aminosalicylique

Structure chimique de l'acide	
Masse moléculaire (g mol <sup>-1</sup> )	153,14
pK <sub>a1</sub> ; pK <sub>a2</sub>	2,19; 3,68
λ max (nm)	265



**Schéma 17.** Structures chimiques des précurseurs silylés utilisés dans ce travail

Dans ce travail, nous étudions en particulier l'adsorption de *p*-aminosalicylate (PAS), un médicament utilisé dans le traitement de la tuberculose<sup>165</sup> et des maladies inflammatoires chroniques de l'intestin,<sup>166</sup> sur des ionosilices hybrides à base d'ammoniums et d'ammoniums aromatiques. Les propriétés chimiques de l'acide *p*-aminosalicylate sont résumées dans le Tableau 3. Trois ionosilices **A**, **B** et **C** ont été synthétisées à partir de précurseurs trisilylés **1**, **2** et **3** (Schéma 17), respectivement, et en présence du surfactant anionique (SHS). L'influence de nature de sous-structure ammonium sur les propriétés d'adsorption est évaluée par isothermes d'adsorption. Les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant sont étudiées par calorimétrie isotherme à titrage. Enfin, des études sur l'influence du pH et de la cinétique de sorption ont été effectuées.

## 2. Partie expérimentale

Les matériaux **A**, **B** et **C** sont préparés selon les procédures décrites précédemment.<sup>77,167</sup> Le *p*-aminosalicylate de sodium (97 %) est commercialisé chez Sigma-Aldrich.

### Adsorption de *p*-aminosalicylate de sodium (PAS)

L'adsorption de PAS est réalisée dans des tubes Nalgene® 30 mL. Les expériences sont effectuées à 25 °C en mélangeant 10 mg de solide avec 20 mL de la solution de PAS pendant 20 h, la concentration initiale variant de 0,1 à 1,0 mM. L'influence du pH sur la capacité d'adsorption est étudiée en mettant 10 mg de matériau en contact avec 20 mL de solution PAS 1 mM à 25 °C pendant 2 h. Le pH initial est modifié de 1 à 11 en ajoutant des solutions de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. La cinétique d'adsorption est évaluée à 25 °C en mélangeant 10 mg de matériau avec 20 mL de la solution PAS 1 mM. Le temps d'agitation varie de 2 à 300 min.

La concentration de PAS résiduelle dans le surnageant a été déterminée en utilisant un spectromètre UV/Visible de type V-670 UV-Vis Spectrophotometer à  $\lambda = 265$  nm. La mesure de l'absorbance a été effectuée après filtration de la solution traitée à l'aide d'un filtre de polyéthylène présentant une porosité de 45  $\mu$ m.

La quantité adsorbée correspondante ( $Q_{ads}$ ) est calculée comme suit :

$$Q_{ads} = \frac{V_o(C_i - C_e)}{m_s} \quad (1)$$

dans laquelle,  $C_i$  et  $C_e$ , respectivement, sont la concentration initiale et finale (après adsorption),  $V_o$  est le volume de la solution initiale et  $m_s$  est la masse de solide.

### Calorimétrie isotherme à titrage (ITC)

Un microcalorimètre différentiel TAM III fonctionnant dans un mode de flux de chaleur est utilisé pour mesurer l'enthalpie de déplacement accompagnant l'adsorption de PAS sur les ionosilices à partir de solutions aqueuses à 25 °C. Les procédures opératoire et de traitement des données ont été détaillées précédemment.<sup>168</sup> L'ampoule de mesure de 1 mL contenant environ 5 mg de poudre dans 0,8 mL d'eau ultra pure a été placée dans le microcalorimètre. L'homogénéité de la suspension de solide est maintenue par un système d'agitation équipé d'un agitateur à pale en or. Le système, comprenant également une ampoule de référence remplie de la même quantité d'eau ultra pure, a été équilibré pendant 2 h. Les injections de solution mère sont effectuées en utilisant une micro-syringe contrôlée par ordinateur. Les paramètres expérimentaux sont les suivants : 25 injections de 10  $\mu$ L pendant 10 s, une vitesse d'agitation de 90 tours par minute et une durée d'équilibrage entre deux injections successives de 45 min. Les variations d'enthalpie mesurées ont ensuite été corrigées des effets de dilution. Les expériences de dilution ont été effectuées dans les mêmes conditions, mais sans échantillon d'ionosilice dans l'ampoule de mesure. Les variations d'enthalpie correspondant

aux étapes successives d'injection sont finalement additionnées pour obtenir l'enthalpie cumulative de déplacement,  $\Delta_{dpl}H_{cum}$ , par unité de masse du matériau solide. La répétabilité de la mesure d'enthalpie y compris les procédures de traitement des données varie de  $\pm 0,01$  à  $\pm 0,5 \text{ J g}^{-1}$ .

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Synthèse de matériaux

Nous avons synthétisé trois ionosilices **A**, **B** et **C** à partir de précurseurs trisilylés **1**, **2** et **3**, respectivement, en présence du surfactant anioniques (SHS) selon les procédures rapportées précédemment.<sup>77,167</sup> Les propriétés texturales des matériaux **A**, **B** et **C** sont résumées dans le Tableau 4. Ces ionosilices présentent une surface spécifique élevée entre 400 et 859  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , une distribution de taille de pore étroite, centré à 2 nm.

**Tableau 4.** Propriétés texturales de matériaux **A**, **B** et **C**

Matériaux	Précurseur	$S_{BET}$ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{BJH}$ nm	Architecture
<b>A</b>	<b>1</b>	859	1,9	hexagonale 2D
<b>B</b>	<b>2</b>	751	1,8	hexagonale 2D
<b>C</b>	<b>3</b>	424	2,0	'worm like'

#### 3.2. Isotherme d'adsorption de PAS sur ionosilices

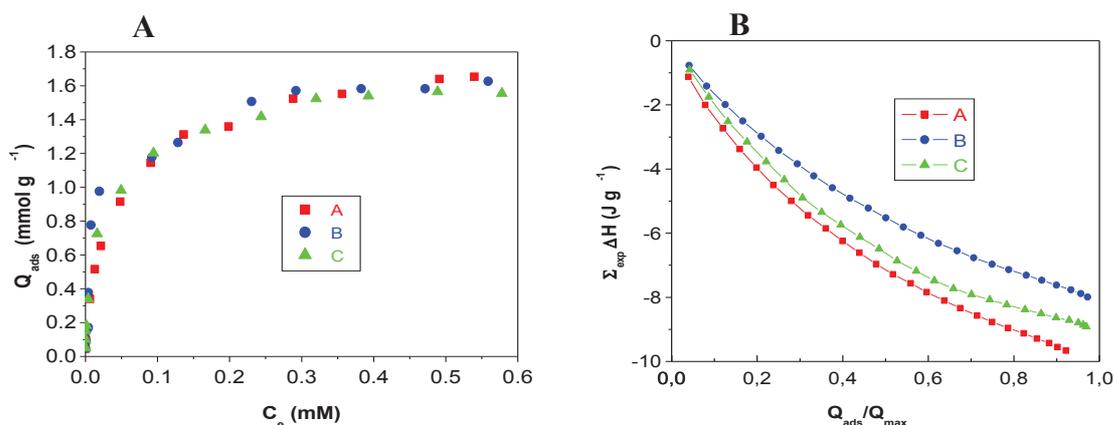
Nous avons étudié dans un premier temps les propriétés d'adsorption de PAS sur les trois ionosilices **A**, **B**, et **C**. Les résultats des isothermes présentés dans la Figure 6-A, indiquent que les trois ionosilices possèdent des performances d'adsorption de PAS identiques. Ces matériaux montrent une capacité de PAS élevée (entre 1,56 et 1,65  $\text{mmol g}^{-1}$ ). Cette capacité d'adsorption de PAS sur les ionosilices hybrides est comparable à celle de molécules similaires sur les charbons actifs ou les résines organiques.<sup>132</sup>

La capacité d'adsorption de PAS sur le matériau **A** est égale à 1,65  $\text{mmol g}^{-1}$ . La masse moyenne du monomère  $(\text{O}_{1,5}\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6)_3\text{NHCl}$  est de 333,0  $\text{mol g}^{-1}$  donc la capacité théorique d'adsorption ( $Q_{\text{max. theo}}$ ) est de  $1/333,0 \text{ mol g}^{-1}$  ou 3,0  $\text{mmol g}^{-1}$ . En comparaison avec la valeur de capacité d'adsorption trouvée (1,65  $\text{mmol g}^{-1}$ ), cette valeur indique que jusqu'à 55 % des sites ioniques du matériau **A** sont accessibles.

De même pour le matériau **B**, la masse moyenne du monomère  $(O_{1,5}Si-C_3H_6)_3NCH_3Cl$  est de  $346,5 \text{ mol g}^{-1}$  donc la capacité théorique d'adsorption ( $Q_{\text{max. theo}}$ ) est de  $1/346,5 \text{ mol g}^{-1}$  ou  $2,9 \text{ mmol g}^{-1}$ . En comparaison avec la valeur de capacité d'adsorption trouvée par isotherme ( $1,62 \text{ mmol g}^{-1}$ ), on peut trouver que 55 % des sites ioniques du matériau **B** sont accessibles.

Pour le matériau **C**, la masse moyenne du monomère  $(O_{1,5}Si-C_3H_6)_3NCH_2C_6H_5Cl$  est de  $416,7 \text{ mol g}^{-1}$  donc la capacité théorique d'adsorption ( $Q_{\text{max. theo}}$ ) est de  $1/416,7 \text{ mol g}^{-1}$  ou  $2,4 \text{ mmol g}^{-1}$ . En comparaison avec la valeur de capacité d'adsorption trouvée ( $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$ ), cette valeur correspond à 65 % des sites ioniques du matériau **C**.

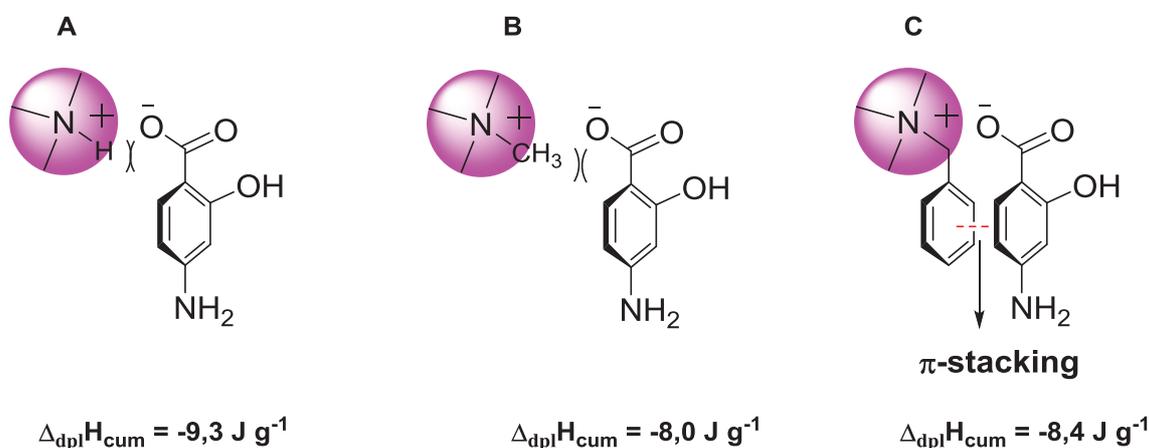
Bien que les capacités d'adsorption de PAS sur ces matériaux soient similaires (environ de  $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$ ), l'ionosilice **C** présente une accessibilité plus importante (65 % de la quantité totale de sites ioniques) comparée aux ionosilices **A** et **B** (Tableau 5). Cela signifie que la présence de groupement aromatique dans la matrice d'ionosilice favorise la diffusion et le transfert de masse des composés aromatiques et améliore l'accessibilité des sites ioniques dans le matériau.



**Figure 6.** A) Isotherme d'adsorption du *p*-aminosalicylate sur les ionosilices **A**, **B** et **C** et B) enthalpies cumulatives correspondantes

Les enthalpies d'adsorption de PAS sur les ionosilices ont été mesurées *via* la calorimétrie isotherme à titrage (ITC). Ces résultats sont résumés dans le Tableau 5. L'enthalpie d'échange de PAS est exothermique et dépend de la nature de la sous-structure ammonium. En effet, l'enthalpie d'échange de PAS diminue entre **A** et **B**. L'énergie d'interaction entre le PAS et l'adsorbant décroît quand l'encombrement stérique de sous-structure ammonium augmente. Toutefois, l'ionosilice **C** possède une réactivité particulière. L'enthalpie d'adsorption de PAS sur l'ionosilice **C** ( $8,4 \text{ J g}^{-1}$ ) est plus élevée comparée à l'ionosilice **B** ( $8,0$

J g<sup>-1</sup>), alors que le groupement benzyle est plus encombré que le groupement méthyle. L'interaction entre PAS et C est donc plus favorable du point de vue enthalpique. Cet effet pourrait s'expliquer par la formation des interactions de type  $\pi$ -stacking entre les groupements benzyles d'ionosilices et les noyaux aromatiques de PAS (Figure 7).



**Figure 7.** Représentation schématique des interactions entre le PAS et les ionosilices **A**, **B** et **C**

**Tableau 5.** Paramètres d'adsorption de *p*-aminosalicylate sur les ionosilices **A**, **B** et **C**

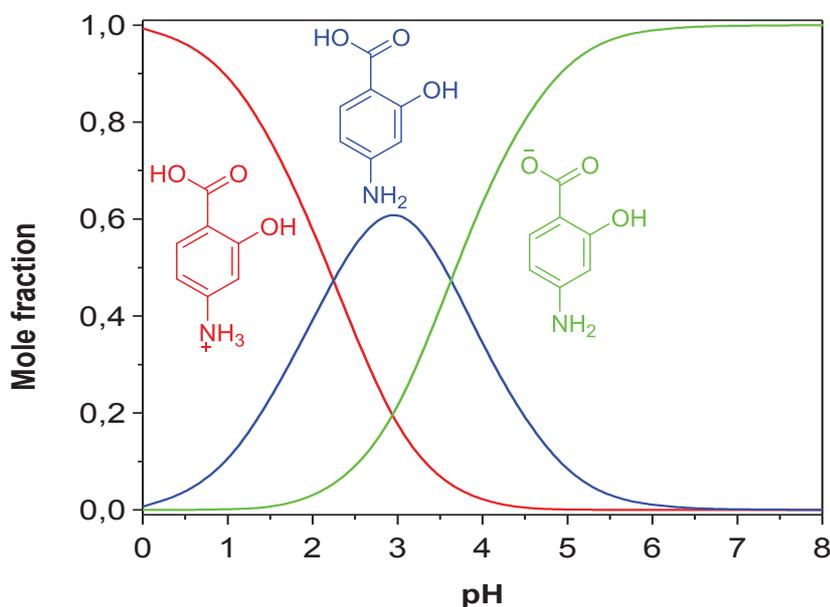
Matériaux	$Q_{max. \text{theo}}$ mmol g <sup>-1</sup>	$Q_{max. \text{exp}}$ mmol g <sup>-1</sup>	Accessibilité %	$\Delta_{dpl}H_{cum}$ J g <sup>-1</sup>
<b>A</b>	3,0	1,65	55	-9,3 ± 0,30
<b>B</b>	2,9	1,62	56	-8,0 ± 0,01
<b>C</b>	2,4	1,56	65	-8,5 ± 0,42

### 3.3. Influence du pH sur capacité d'adsorption de PAS

L'acide *p*-aminosalicylique existe sous différentes formes en milieu aqueux en fonction du pH de la solution. Le diagramme de spéciation du PAS, présenté dans la Figure 8, montre que la forme cationique est prédominante à pH inférieur à 1, alors que la forme anionique est prédominante à pH supérieur à 5. Dans la gamme de pH de 1 à 5, le PAS existe sous différentes formes, avec un mélange des formes cationiques, neutres et anioniques. La forme neutre est prédominante uniquement à pH 3.

La Figure 9 présente l'effet du pH sur l'adsorption de PAS sur les ionosilices. Elle démontre que l'adsorption de PAS est très sensible au pH de la solution. Une capacité d'adsorption maximale est observée à pH 5. L'augmentation et la diminution de pH conduisent à une décroissance de la capacité d'adsorption. Pour les pH inférieurs à 5, la

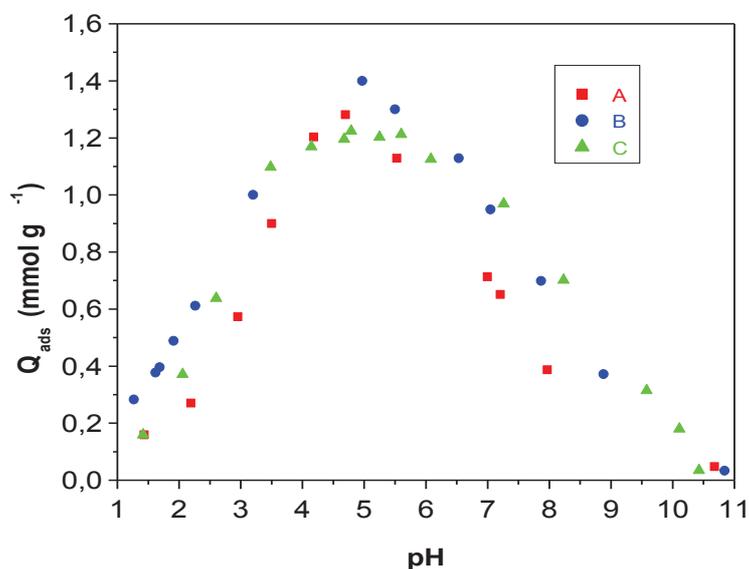
diminution de la capacité d'adsorption est expliquée par les arguments suivants : i) le PAS existe de manière prédominante sous des formes neutre et cationique qui défavorisent l'adsorption sur les sites cationiques des matériaux; ii) la présence de l'anion  $\text{Cl}^-$  en compétition avec PAS. Par ailleurs, la diminution de la capacité d'adsorption à pH supérieur à 5 peut être expliquée par : i) la présence de l'anion  $\text{OH}^-$  en compétition avec PAS ; ii) la formation de fonctions silanolates ( $\text{SiO}^-$ ) à la surface ; iii) la neutralisation de fonctions amines tertiaires. Ces résultats confirment que le processus d'adsorption de PAS sur les ionosilices a lieu *via* un mécanisme d'échange d'ions. L'ionosilice n'adsorbe que la forme négative de PAS tandis que pour les autres adsorbants (comme par exemple les résines organiques et les charbons actifs), la forme neutre est la plus absorbée.<sup>125,132,139,140</sup>



**Figure 8.** Diagramme de spéciation de l'acide *p*-aminosalicylique en fonction du pH, calculé avec  $\text{pK}_{a1} = 2,19$  et  $\text{pK}_{a2} = 3,68$

Bien que l'influence du pH sur l'adsorption de PAS sur les trois ionosilices soit assez similaire, l'ionosilice **C** présente une efficacité d'adsorption dans une gamme de pH plus large (pH de 3 à 6) comparée aux ionosilices **A** et **B** (Figure 9). En regardant le diagramme de spéciation de PAS en fonction du pH, on peut conclure que l'ionosilice **C** peut adsorber le PAS sous forme anionique et également la forme neutre tandis que les ionosilices **A** et **B** n'adsorbent que la forme anionique. L'adsorption de molécules PAS neutre sur **C** peut avoir lieu par  $\pi$ -stacking entre les groupements aromatiques du matériau **C** avec les molécules PAS. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus sur les études calorimétriques. L'ionosilice

contenant des entités aromatiques montrent une bonne efficacité pour l'adsorption des composés aromatiques *via* les interactions ioniques et également le  $\pi$ -stacking.



**Figure 9.** Effet du pH sur la capacité d'adsorption de PAS sur les ionosilices **A**, **B** et **C**

### 3.4. Cinétique d'adsorption

Les études de la cinétique d'adsorption fournissent des données importantes sur l'efficacité d'un adsorbant et son utilisation dans des applications réelles.<sup>125</sup> La Figure 10-A montre l'influence de la durée de contact sur la capacité d'adsorption de PAS sur les ionosilices **A**, **B** et **C**. Pour les ionosilices **A** et **B**, l'adsorption est très rapide. La capacité d'adsorption augmente rapidement dans les 10 premières minutes, puis la capacité maximale est atteinte après 50 minutes. L'adsorption sur le matériau **C** est plus lente que pour **A** et **B**. La capacité d'adsorption maximum est atteinte après 120 minutes.

Les données cinétiques ont été analysées en détail par les modèles du pseudo-premier ordre,<sup>169</sup> du pseudo-second ordre<sup>170</sup> et de la diffusion intra-particulaire.<sup>171</sup> Les résultats sont résumés dans le Tableau 6.

#### Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Il est supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre des sites libres de l'adsorbant. Le pseudo-premier ordre est exprimé par équation de Lagergren. Il peut être exprimé de la manière suivante :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mmol g<sup>-1</sup>)

$q_t$ : Quantité d'adsorption au temps  $t$  (mmol g<sup>-1</sup>)

$t$  : Temps de contact (min)

$k_1$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

Cette équation peut être écrite sous la forme linéaire suivante

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  vs.  $t$  donne la droite avec la pente égale à  $-\frac{k_1}{2,303}$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $\log(q_e)$ .

La Figure 10-B présente l'application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de PAS sur les ionosilices **A**, **B** et **C**. Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-premier ordre  $k_1$  et les coefficients de régressions  $R^2$  pour les trois ionosilices sont donnés dans le Tableau 6. Les valeurs de  $R^2$  ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,6067 et 0,9278. Le calcul de  $q_e$  pour les trois ionosilices montre que les quantités de PAS adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces résultats montrent que le modèle pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans le cas de l'adsorption de PAS sur les ionosilices.

#### Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Il est supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la quantité adsorbée. Il peut être exprimé de la manière suivant :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mmol g<sup>-1</sup>)

$q_t$ : Quantité d'adsorption au temps  $t$  (mmol g<sup>-1</sup>)

$t$  : Temps de contact (min)

$k_2$ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le second ordre (mmol g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

Le pseudo-second ordre est exprimé sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

La quantité adsorbée à équilibre  $q_e$  et la constante du pseudo-second ordre peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

La Figure 10-C montre l'application du modèle pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption de PAS sur ionosilices **A**, **B** et **C**. Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-second ordre  $k_2$  et les coefficients de régressions  $R^2$  pour les trois ionosilices sont données dans le Tableau 6. Les valeurs  $R^2$  sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99. Le calcul de  $q_e$  montre que les quantités adsorbées sont très proches des quantités expérimentales. Ces constatations nous amènent à supposer que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre.

#### Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber est donné par l'équation :

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C \quad (5)$$

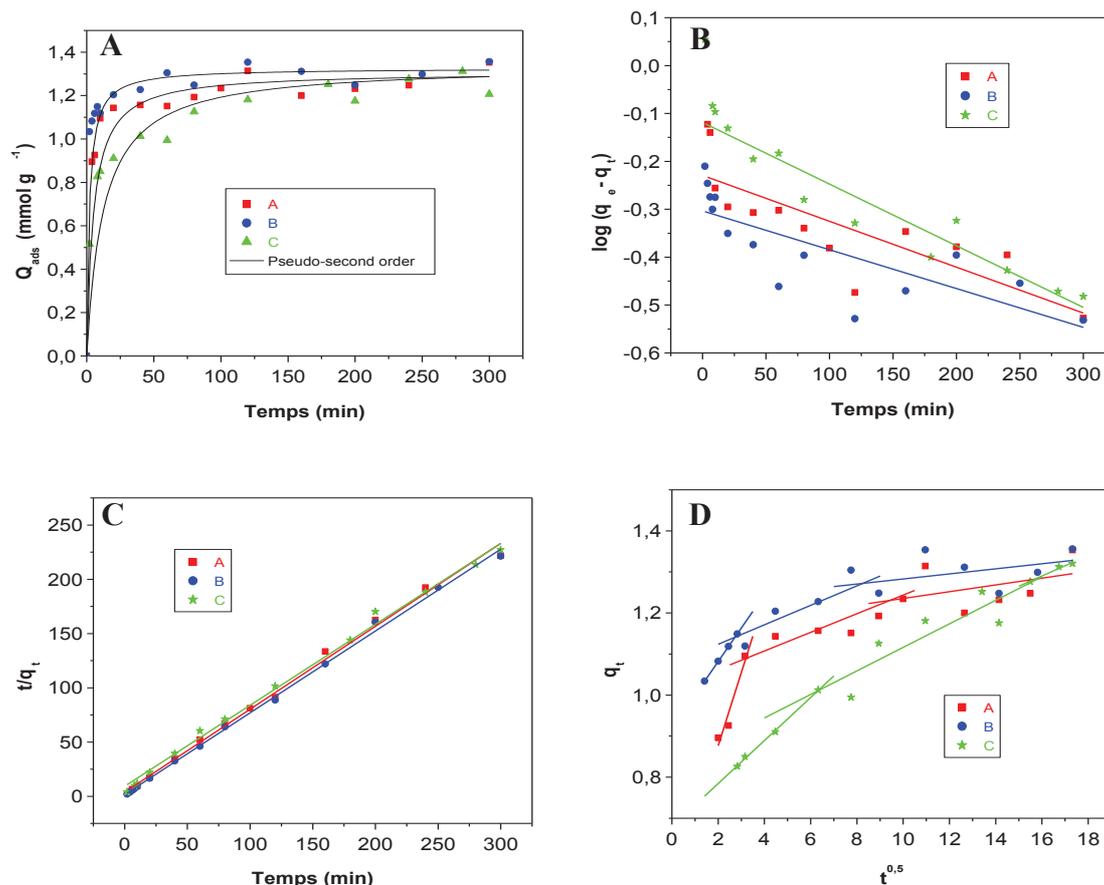
Avec :

$k_{id}$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

$C$  : constante

Le tracé de  $q_t$  vs.  $t^{0.5}$  donne une droite qui peut être utilisée pour déterminer la constante  $k_{id}$ .

La Figure 10-D présente les tracés du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber pour les trois ionosilices **A**, **B** et **C**. Les tracés cinétiques de ce modèle montrent des exemples typiques de l'adsorption en trois étapes sur un solide poreux tel que la diffusion sur la surface externe, la diffusion dans les pores et l'adsorption à la surface des pores.<sup>172</sup> La première étape cinétique d'adsorption est rapide grâce aux sites cationiques à la surface externe du matériau qui sont facilement accessibles. Ensuite, la cinétique d'adsorption de PAS diminue significativement en raison de la saturation des sites externes ainsi que la diminution de la concentration de PAS. L'adsorption a lieu sur les sites à la surface des pores. Dans cette étape, l'anion PAS migre de la solution vers la surface externe de l'adsorbant suivi par la diffusion dans les pores. Ceci explique pourquoi la cinétique d'adsorption est plus lente que la première étape.



**Figure 10.** A) Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de PAS sur les ionosilices ; B) Application du modèle du pseudo-premier ordre ; C) Application du modèle du pseudo-second ordre ; D) Application du modèle de la diffusion intra-particulaire

**Tableau 6.** Données cinétiques d'adsorption de PAS sur ionosilices

Matériau	$q_{e.exp}^*$ mmol g <sup>-1</sup>	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Diffusion intra-particulaire	
		$q_{e.cal}$ mmol g <sup>-1</sup>	$k_1$ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$q_{e.cal}$ mmol g <sup>-1</sup>	$k_2$ mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$k_{id}$ mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
A	1.65	0.9978	0.5281	0.6553	1.30	0.1523	0.9956	0.0226	0.8194
B	1.62	0.9981	0.6989	0.6067	1.33	0.3888	0.9982	0.0237	0.7745
C	1.56	0.9970	0.2734	0.9278	1.34	0.0600	0.9957	0.0286	0.7825

\*valeurs expérimentales déterminées par isothermes d'adsorption

#### 4. Conclusion

Nous avons montré l'utilisation des ionosilices pour la rétention des anions organiques aromatiques. L'influence des paramètres principaux sur l'adsorption de PAS a été étudiée. Les ionosilices présentent une bonne affinité avec PAS et la capacité d'adsorption est élevée entre 1,56 et 1,65 mmol g<sup>-1</sup>. Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus

d'adsorption. La capacité d'adsorption maximum a été obtenue à pH 5. La capacité diminue pour des pH plus acides ou supérieurs à 5. L'étude de la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre. L'application du modèle diffusion intraparticulaire montre que l'adsorption se passe en trois étapes et la diffusion dans les pores est une étape non négligeable dans le processus d'adsorption. La calorimétrie montre que l'adsorption de PAS sur les ionosilices est un processus exothermique. L'interaction entre PAS et les ionosilices dépend de l'encombrement stérique du cation et également de l'intervention de  $\pi$ -stacking entre le matériau et le PAS.

## VI. Analyses supplémentaires : Adsorption de méthyle orange sur ionosilices

Nous avons étudié également l'adsorption de colorant méthyle orange (MO) sur les ionosilices **A** et **B**. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à 25 °C en mélangeant 10 mg d'ionosilices avec 20 mL de la solution de MO dans 20 h. La concentration initiale de la solution MO varie de 0,2 à 2 mM. La concentration résiduelle surnageant a été déterminée par UV/Visible à  $\lambda = 466$  nm. Les isothermes d'adsorption de MO sur les ionosilices **A** et **B** sont présentées dans la Figure 12. A faible concentration à l'équilibre, nous avons observé une grande affinité d'adsorption des ionosilices **A** et **B** pour le MO. En effet, la capacité adsorption augmente en augmentant la concentration à l'équilibre et atteinte rapidement la saturation. La capacité d'adsorption de MO sur deux ionosilices **A** et **B** est identique de 2,0 mmol g<sup>-1</sup>. Ces ionosilices ont un grand potentiel d'application dans l'adsorption des colorants chargés négativement en milieu aqueux.

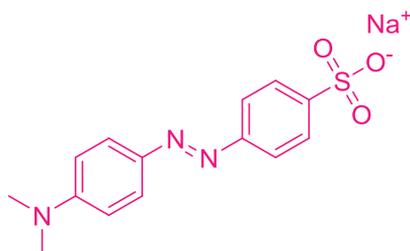


Figure 11. Structure chimique de la molécule méthyle orange (MO)

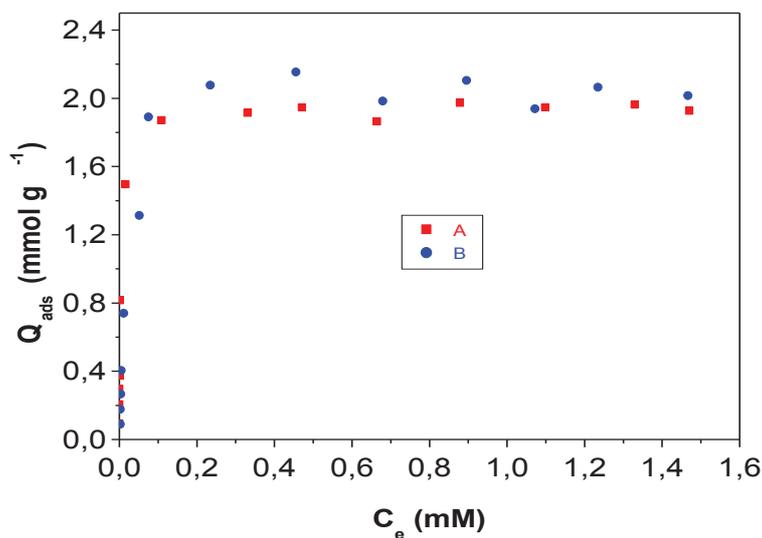


Figure 12. Isothermes d'adsorption de méthyle orange sur les ionosilices **A** et **B**

## **VII. Conclusion**

Nous avons étudié l'utilisation d'ionosilices hybrides pour l'adsorption d'anions. Ces matériaux présentent des capacités d'adsorption d'anions très élevées. En effet, dans les expériences d'adsorption de chromate, nous avons trouvé que la capacité d'adsorption peut atteindre à  $2,6 \text{ mmol g}^{-1}$ . Cette capacité est au moins trois fois supérieure à celle d'ionosilices fonctionnalisées. Ces matériaux possèdent également une stabilité radiolytique élevée. Aucune modification de la structure chimique ni de la texture n'a été observée après irradiation. De plus, ils montrent une capacité d'adsorption d'iodure élevée et peuvent être utilisés pour le stockage à long terme de déchets radioactifs. Enfin, ces matériaux sont également utilisables pour l'adsorption d'anions organiques comme par exemple les principes actifs (le diclofénac, le sulindac et le *p*-aminosalicylate) et les colorants (méthyle orange). Ces solides ont un grand potentiel d'application pour la rétention des anions organiques en milieu aqueux.

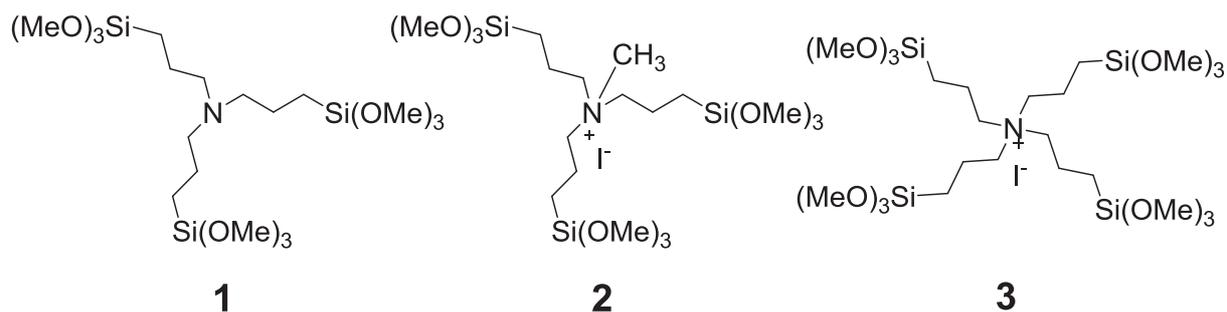
**Chapitre 4. Modification des propriétés  
interfaciales d'ionosilices mésoporeuses:  
Influence des sous-structures  
cationiques et des anions échangeables**

## 1. Introduction

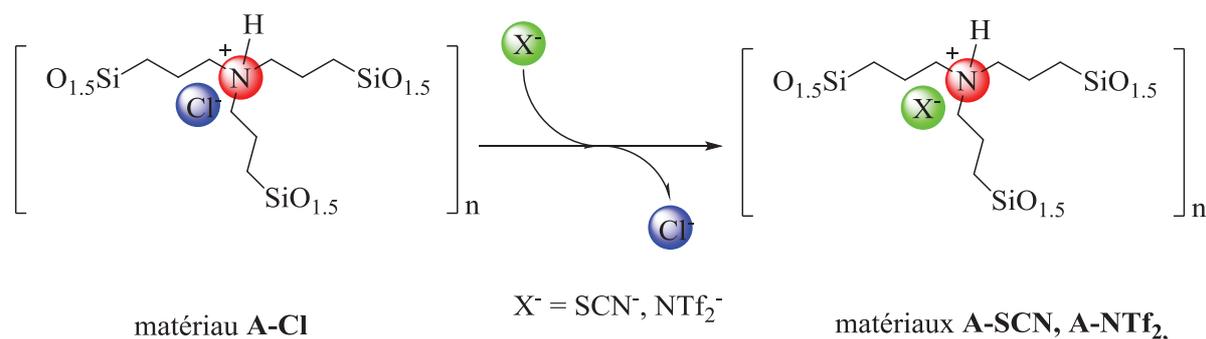
Les liquides ioniques (LIs) sont constitués d'un cation organique (ammonium, phosphonium, triazolium, imidazolium, pyridinium ou guanidinium) et d'un anion inorganique ou organique (halogénures, tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), *bis*-trifluorométhanesulfonimide ( $\text{NTf}_2^-$ ), *etc.*). Ces liquides possèdent des propriétés physico-chimiques uniques telles qu'une bonne propriété de dissolution de la plupart des composés organique et inorganiques, une très bonne stabilité thermique et chimique, une conductivité thermique et électrochimique élevée ainsi qu'une pression de vapeur négligeable. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion et du cation ou en modifiant le substituant porté par le cation du LI est un atout majeur. Les silices mésoporeuses sont des systèmes intéressants par leur surface spécifique élevée, leur distribution de taille de pore étroite et leur architecture parfois très ordonnée. Les ionosilices sont des silices hybrides contenant exclusivement des entités liquides ioniques.<sup>77,78,167</sup> Grace à leur nature ionique, ces matériaux sont également des solides modulables. Ces matériaux hybrides doivent combiner les avantages des LIs et des silices mésoporeuses. Ils sont utilisés dans des nombreuses applications comme la catalyse,<sup>42,44,47-49,63,78,118,119</sup> l'adsorption<sup>71,89,92</sup> et la séparation.<sup>173</sup>

L'échange d'ions sur les silices contenant des entités ioniques a déjà été étudié. Chi *et al.*<sup>90</sup> ont modulé la mouillabilité à l'eau de la surface des siliciums / silices ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) contenant des entités imidazoliums en échangeant des anions échangeables. Neouze *et al.*<sup>91</sup> ont étudié la modification la balance hydrophile / lipophile des liquides ioniques immobilisés sur les nanoparticules de silice par métathèse d'anions. Ye *et al.*<sup>92</sup> ont récemment étudié l'influence de contre ions de silice greffée par des entités 4-méthylimidazoliums sur les propriétés d'adsorption de 2,4-dinitrophénol. La combinaison entre le comportement du cation et de l'anion permet de modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux, comme par exemple l'hydrophilie / hydrophobie,<sup>91</sup> l'adsorption,<sup>92</sup> la stabilité thermique,<sup>174,94</sup> la conductivité,<sup>93</sup> *etc.*

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié pour la première fois la modification des propriétés interfaciales d'ionosilices hybrides. Les ionosilices hybrides ont été synthétisées dans un premier temps, à partir de précurseurs ammoniums silylés (Schéma 18). Nous avons effectué l'échange d'anions dans un second temps afin de remplacer les anions  $\text{Cl}^-$  dans l'ionosilice initiale par des contre ions plus hydrophobes, comme le thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ), le *bis*-trifluorométhanesulfonimide ( $\text{NTf}_2^-$ ) (Schéma 19).



**Schéma 18.** Structures chimiques de précurseurs ammoniums utilisés dans ce travail



**Schéma 19.** Procédure d'échange d'anions pour la préparation des ionosilices modifiées

Nous avons étudié en particulier les propriétés interfaciales de ces matériaux, en termes d'hydrophilie, *via* l'adsorption compétitive de 1-butanol. L'affinité de ces matériaux envers différents types de solvants a été étudiée par des expériences d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, de 1-butanol et de cyclohexane. Les propriétés interfaciales peuvent être modifiées de manière efficace à la fois par la sous-structure ammonium du précurseur ionique comme par le contre ion. Toutes ces ionosilices apparaissent comme des phases de silice hautement hydrophiles présentant une hydrophilie supérieure à des silices pures ou des silices hybrides mésoporeuses.<sup>175,176</sup>

Les résultats de ce travail sont présentés sous la forme d'un manuscrit de l'article qui a été publié à *The Journal of Physical Chemistry C*.

## 2. Manuscrit de la publication

## Tuning the Interfacial Properties of Mesoporous Ionosilicas: Effect of Cationic Precursor and Counter Anion

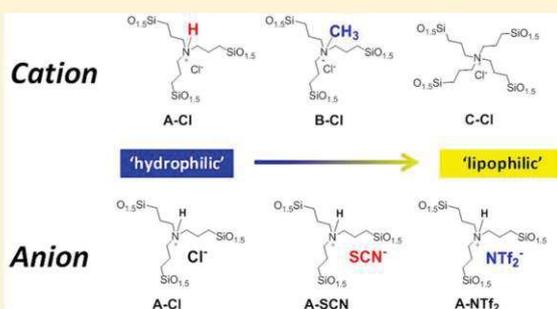
Ut Dong Thach,<sup>†</sup> Philippe Trens,<sup>‡</sup> Benedicte Prelot,<sup>\*,†</sup> Jerzy Zajac,<sup>†</sup> and Peter Hesemann<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095, Montpellier Cedex 05, France

<sup>‡</sup>Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR5253, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'École Normale, 34296, Montpellier Cedex 05, France

### Supporting Information

**ABSTRACT:** Ionosilica are mesoporous silica-based hybrid materials containing covalently bound ionic groups. The mixed ionic mineral nature confers particular properties to these materials. Here, we focus on the tailoring of the interfacial properties of ionosilicas. Three materials were synthesized from three different oligosilylated ammonium precursors. Furthermore, anion exchange allowed replacing the halide in the parent ionosilicas by more hydrophobic anions, e.g., thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) and bis(trifluoromethane)sulfonimide ( $\text{NTf}_2^-$ ). Both the constitution of the ammonium substructure of the precursor and the nature of the counteranion allow controlling the interfacial properties in terms of hydrophobicity and affinity toward different types of solvents. Although all studied ionosilica are highly hydrophilic mesoporous materials, significant differences and clear trends could be observed. As shown via competitive 1-butanol adsorption measurements in the liquid phase and solvent vapor adsorption from the gas phase, the interfacial properties of ionosilicas can be fine-tuned either by the use of more hydrophobic ammonium precursors or the incorporation of hydrophobic anions. We therefore show that ionosilicas combine high porosity, regular architecture on the mesoscopic level with an unmatched chemical versatility, induced by the high variability and the high number of homogeneously distributed ionic species. Ionosilicas appear as highly adaptable materials and can be considered as “designer materials”, which are interesting for applications in catalysis, sorption, and separation.



## 1. INTRODUCTION

Ionosilicas represent a class of mesoporous silica-based materials constituted of chemically bound ionic building blocks.<sup>1,2</sup> Given the general principles governing the formation of an ionosilica structure, these materials are situated at the boundary of ordered mesoporous silicas and ionic liquids. As such, silica-based materials containing covalently bound ionic groups have been primarily investigated for their potential use in catalysis,<sup>3–8</sup> sorption, and separation.<sup>9–13</sup> Classical mesoporous silicas are considered to be very performing adsorbents,<sup>14</sup> mainly due to their high surface areas, ordered and uniformly sized pore architecture, as well as very good chemical and thermal stability.<sup>15</sup> On the other side, ionic liquids generally consist of an organic cation (e.g., imidazolium, pyridinium, ammonium, phosphonium) and an organic or inorganic anion (e.g., chloride, thiocyanate, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, bis(trifluoromethane)sulfonimide).<sup>10</sup> The possible anion–cation combinations provide a long list of ionic liquids possessing different physicochemical properties in terms of polarity, hydrophilic–lipophilic character, viscosity, and others.<sup>16</sup> The ease with which the properties of ionic liquids may be tailored through a rationalized selection of constituting

ions has given rise to the name “designer solvents” assigned to them. By analogy, the properties of ionosilicas can be adjusted when using appropriate ionic precursors to better address the requirements of a given application.<sup>10</sup> It has been reported up to nowadays that the choice of immobilized cation or mobile anion can have an impact on such properties of ionosilicas as conductivity,<sup>17</sup> thermal stability<sup>18</sup> or hydrophilic–lipophilic character.<sup>19</sup> For example, the use of less coordinating anions induces higher conductivity of the resulting solids, even though the conducting species have not been clearly evidenced yet.<sup>19</sup>

Concerning the tuning of surface properties of ionosilicas, some inspiration may be taken from hitherto studies on anion exchange carried out with silica materials containing some negatively charged groups on their surface.<sup>10,18,19</sup> Litschauer and co-workers reported the possibility of tailoring the hydrophilic–lipophilic character of hybrid imidazolium silica nanoparticles by anion metathesis.<sup>19</sup> The surface polarity of ionosilicas has been investigated using solvatochromic com-

Received: September 19, 2016

Revised: November 8, 2016

Published: November 8, 2016

pounds such as Reichardt's dye.<sup>20</sup> Ye and co-workers demonstrated the effect of the counterion of 4-methylimidazolium silica on the adsorption capacity toward 2,4-dinitrophenol from aqueous solution.<sup>10</sup> It is also worth mentioning in this context the effect of counterion on the thermal stability of cyanine dye films under high humid conditions, as studied by Inagaki and co-workers.<sup>21</sup> It was shown that films derivatized with hydrophilic anions faded faster than those with hydrophobic ones. The deterioration rate was found to follow the increasing hydrophilic character (inferred from water-contact angle measurements) of the film, thereby suggesting that the surface-adsorbed water participated in the rate-determining step.<sup>21</sup>

In the present study, the emphasis was placed, for the first time, on tuning the surface properties of hybrid ionosilicas belonging to the periodic mesoporous organosilica (PMO) family. In a first study, three different PMO-type materials were synthesized from three differently substituted ammonium precursors, giving rise to materials constituted of different ammonium building blocks with chloride anions. In a second time, anion exchange on a selected parent sample allowed replacing these chloride ions by more hydrophobic thiocyanate or bis(trifluoromethane)sulfonamide anions. The interfacial properties of all materials were investigated by various methods to determine their structural and surface properties. Besides standard characterization techniques such as Fourier transform infrared (FT-IR), solid state nuclear magnetic resonance (NMR), energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopies, X-ray diffraction (XRD), and scanning and transmission electron microscopies (SEM, TEM), as well as gaseous nitrogen adsorption-desorption measurements at 77 K, special attention was paid to the evaluation of surface hydrophilic-lipophilic balance. This aspect was addressed by liquid-flow microcalorimetry and gas-phase equilibrium adsorption combined with the use of several probing molecules such as water, 1-butanol and cyclohexane.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

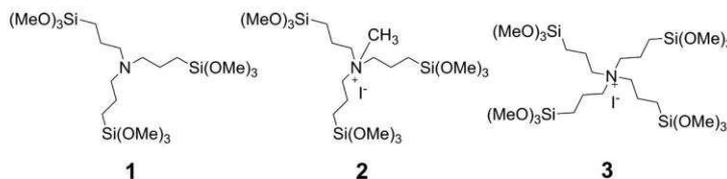
**2.1. Chemicals.** The precursors tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine (1), methyl(tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)ammonium iodide (2), and tetrakis(3-(trimethoxysilyl)propyl)ammonium iodide (3) were synthesized following a previously described protocol.<sup>7,22</sup> The anionic sulfate surfactant SHS (60% sodium hexadecylsulfate/40% sodium octadecylsulfate) was purchased from ABCR. Sodium thiocyanate (NaSCN,  $\geq 98.0\%$ ) and lithium bis(trifluoromethane)sulfonamide (LiNTf<sub>2</sub>,  $\geq 99.0\%$ ), were purchased from Sigma-Aldrich. All chemicals were used as received without further purification. 1-butanol (HPLC,  $\geq 99.7\%$ ), *n*-heptane (anhydrous 99.0%) and cyclohexane (anhydrous 99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. Prior to adsorption measurement, 1-butanol and *n*-heptane were dried with carefully outgassed 3 Å zeolite molecular sieves (Fluka, France). Water, 1-butanol, and cyclohexane were outgassed at low pressure before being used as sorbates.

**2.2. Syntheses.** Three ionosilica materials were synthesized from precursors 1, 2, and 3 by direct hydrolysis-polycondensation reactions in the presence of the anionic surfactant sodium hexadecyl sulfate (SHS) following a previously described protocol.<sup>7,22</sup> At the end of the materials' syntheses, the anionic surfactant was eliminated via repeated washing with an ethanolic hydrochloric acid solution, thus giving rise to the ammonium chloride based materials A-Cl, B-Cl, and C-Cl.

The anion exchange was carried out in an Erlenmeyer flask containing the parent ionosilica A-Cl (0.200 g, 0.6 mmol) by addition of a solution of NaSCN (0.486 g, 6 mmol) or of LiNTf<sub>2</sub> (1.723 g, 6 mmol) dissolved in 100 mL ethanol. The resulting suspensions were kept without stirring at room temperature for 24 h. Then the ionosilicas were filtered and washed three times with ethanol. Finally, the resulting solid product was dried under air at 70 °C during 15 h to obtain the ionosilica A-SCN or A-NTf<sub>2</sub>.

**2.3. Characterization.** The Fourier transform infrared spectra were obtained using a FTIR spectrophotometer (FT-IR NEXUS, Nicolet). The sample was prepared using the pellet of KBr. Solid state <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si CP MAS NMR experiments were recorded on a Varian VNMRs 300 MHz solid spectrometer using a two channel probe with 7.5 mm ZrO<sub>2</sub> rotors. The <sup>29</sup>Si solid state NMR spectra were recorded using both CP MAS and one pulse (OP) sequences with samples spinning at 6 kHz. CP MAS was used to get a high signal-to-noise ratio with 5 ms contact time and 5 s recycling delay. For OP experiments,  $\pi/6$  pulse and 60 s recycling delay were used to obtain quantitative information on the silane-silanol condensation degree. The <sup>13</sup>C CP MAS spectra were obtained using 3 ms contact time, 5 s recycling delay and 5 kHz spinning rate. The number of scans was in the range of 1000–3000 for <sup>29</sup>Si OP MAS spectra and of 2000–4000 for <sup>13</sup>C CP MAS spectra. Energy dispersive X-ray analysis (EDX) was done using the EDAX attachment (Oxford Instruments, U.K.) of the SEM system. The X-ray powder diffraction (XRPD) patterns of the samples were recorded using a diffractometer (Philips X'Pert Pro, Netherlands). The transmission electronic microscopy (TEM) images were recorded using JEOL 1200 EXII, JEOL, Japan, and scanning electronic microscopy (SEM) images were obtained with a Hitachi S-4800, Canada. The specific surface area and pore structure parameters of the materials studied in the present work were inferred from the measurements of adsorption-desorption of gaseous nitrogen at 77 K with the use of a Micromeritics Tristar unit (USA). Prior to the experiment, each sample was degassed down to about 2 Pa at 373 K for 10 h. Given the complex shape of the resulting isotherms being a mixture of type I and II or IV according to the IUPAC classification,<sup>23</sup> BET plots were constructed below a relative pressure of 0.1 from the adsorption branches and employed to evaluate the BET specific surface (taking a cross-sectional area of 0.162 nm<sup>2</sup> per nitrogen molecule). The improved MP method<sup>23,24</sup> based on analysis of the adsorption branch, was utilized to determine parameters of the "average" pore network, that is, the mesopore and micropore volumes,  $V_{mes}$  and  $V_{mic}$ , external and mesopore surface area,  $S_{ext}$  and  $S_{mes}$ , and mesopore diameter,  $d_{mes}$ . Furthermore, the most probable pore diameter,  $d_{m'}$  was determined based on the analysis of the pore size distributions obtained from the desorption branch of the nitrogen isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. The hydrophilic-lipophilic character of the surface was inferred from the calorimetric measurements of the competitive adsorption of 1-butanol from its solutions in *n*-heptane or water.<sup>25,26</sup> The integral enthalpy of 1-butanol adsorption,  $\Delta_r H_{BuOH}$  was determined at 289 K with the aid of a Mark IV Microscal flow microcalorimeter. For this purpose, a solid sample was put in the flow cell and evacuated down to 0.1 mmHg. Then the sample was wetted with solvent (water or *n*-heptane), which was subsequently percolated through the sample for 2 h at a rate of 4.2 mL per hour. After the attainment of thermal equilibrium, the flow of the solvent was exchanged

Scheme 1. Amine and Ammonium Precursors 1, 2, and 3 Used in the Present Study



for that of the appropriate solution (2 g L<sup>-1</sup> solution of 1-butanol in *n*-heptane and 10 g L<sup>-1</sup> solution of 1-butanol in water). Because of their partially amphiphathic structure, alcohol molecules were capable of displacing solvent molecules from hydrophilic (in *n*-heptane) or lipophilic (in water) surface domains, thereby inducing a thermal effect recorded by the thermistors as an exothermic peak. The area under the peak, being proportional to the total heat evolved, was quantified owing to a thermal calibration carried out making use of a calibration coil placed within the adsorbent bed inside the calorimeter cell. It is worth noting that the concentrations of butanol solutions were chosen to obtain one-to-one adsorption of adsorbate on surface sites as well as to avoid the formation of alcohol dimers in aqueous medium. The integration of thermal peaks yielded the integral enthalpy of displacement per gram of the adsorbent. When divided by the related BET specific surface area, these enthalpy values expressed in mJ per sq. m were regarded as a meaningful measure of the hydrophilic or lipophilic surface character.

Vapor adsorption desorption isotherm experiments were performed using a gravimetric DVS vacuum apparatus,<sup>27</sup> based on a magnetic compensation balance with a 0.5 μg accuracy. Vapors were produced from the liquid phase of the different sorbates. The materials were activated in the balance under vacuum for 10 h at 373 K before adsorption at 313 K.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Synthesis and Characterization of Ionosilica Materials.** In the first step, three ionosilica materials, named A-Cl, B-Cl, and C-Cl, were synthesized from the ammonium precursors 1, 2, and 3, respectively (Scheme 1). The template directed hydrolysis-polycondensation reactions were carried out in the presence of an anionic surfactant, namely sodium hexadecyl sulfate (SHS). We already reported that this anionic templating route is the only way to obtain mesoporous nanostructured materials from precursors containing organo-cationic groups.<sup>22,28,29</sup>

Characterization of the resulting A-Cl, B-Cl, and C-Cl materials by FT-IR, <sup>13</sup>C CP-MAS, and <sup>29</sup>Si OP-MAS solid state NMR spectroscopies confirmed the constitutional integrity of the immobilized ammonium substructures (see Supporting Information, Figures S1 and S2). The surface properties were determined by means of XRD, nitrogen sorption, and electron microscopy (SEM, TEM) studies (see Supporting Information, Figure S3 and Schemes S1 and S2).

In agreement with our previous results,<sup>7,22</sup> the samples obtained in the present work represent highly porous mesoporous ionosilicas possessing high specific surface area and quite uniformly sized, small mesopores, as indicated via the nitrogen sorption isotherms of the materials. The specific surface areas of all materials are relatively similar and situated in the range of 750–860 m<sup>2</sup>/g. Additionally, α<sub>s</sub>-plot analyses showed that the average pore diameter is of approximately 3

nm in all samples. XRD experiments were used to obtain information about the structural regularity of the materials. The high intensity of the *d*<sub>100</sub> peak at 2.5°, observed in the diffractogram of all three materials, points toward moderately ordered solids displaying a worm-like pore arrangement. The textural properties of ionosilica materials A-Cl, B-Cl, and C-Cl are summarized in Table 1.

Table 1. Surface Properties of the Ionosilica Materials A-Cl, B-Cl, and C-Cl, Inferred from Various Adsorption and Microcalorimetry Measurements

material	A-Cl	B-Cl	C-Cl
BET Analysis			
<i>S</i> <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	859	751	863
<i>C</i> <sub>BET</sub>	163	141	112
α <sub>s</sub> -Plot Analysis			
<i>S</i> <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	58	10	313 <sup>a</sup>
<i>S</i> <sub>mes</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	643	671	302 <sup>a</sup>
<i>V</i> <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.53	0.48	0.24 <sup>a</sup>
<i>V</i> <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.05	0.02	0.06
<i>d</i> <sub>mes</sub> (nm)	3.3	2.9	3.2
BJH Distribution			
mode <i>d</i> <sub>m</sub> (nm)	1.9	1.8	1.7
Enthalpy of 1-Butanol Adsorption from <i>n</i> -Heptane and Water			
<i>C</i> <sub>7</sub> Δ <sub>dis</sub> <i>H</i> (mJ m <sup>-2</sup> )	-550	-384	-327
H <sub>2</sub> O Δ <sub>dis</sub> <i>H</i> (mJ m <sup>-2</sup> )	10	1	6

<sup>a</sup>Since the ascending part of the adsorption isotherm and the hysteresis loop at relative pressures close to unity do not allow these parameters to be determined unambiguously by applying the α<sub>s</sub>-plot procedure, the values reported in the table should be treated with much caution and only general trends are reliable.

In this work, we particularly focused on the determination of the interfacial properties of ionosilica materials. In a first time, we used calorimetric measurements of competitive adsorption of 1-butanol (BuOH) in *n*-heptane and in water<sup>25,30,31</sup> to determine hydrophilic–lipophilic balance of the materials. This technique allows a direct determination of the hydrophilic contribution via the measurement of the adsorption enthalpy of a 1-butanol addition in heptane. On the other side, the lipophilic character of the materials was addressed via the determination of the adsorption enthalpy upon 1-butanol addition in water. The values of integral enthalpy changes upon displacement process accompanying the adsorption of 1-butanol from both solvents have been collected in Table 1 and are illustrated in Figure 1.

Regarding the hydrophilicity of the materials, *i.e.*, 1-butanol addition to a dispersion of the materials A-Cl, B-Cl, and C-Cl in heptane, the ionosilicas produce integral enthalpy values ranging between -327 and -550 mJ m<sup>-2</sup>. These values are significantly higher than those observed with mesoporous silicas of the MCM-41 and SBA-15 type<sup>25</sup> (SBA-15: Δ<sub>1</sub>*H*<sub>BuOH</sub> = -298 mJ m<sup>-2</sup>) or with PMO-type organosilicas<sup>32,33</sup> and indicate a

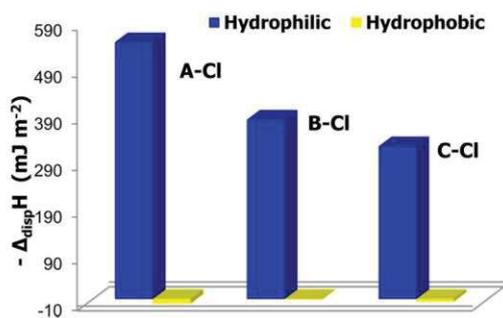


Figure 1. Effect of the ammonium cation on the surface hydrophilic-lipophilic balance of the pristine ionosilica materials A-Cl, B-Cl, and C-Cl.

very high hydrophilic character of the ionosilica materials. Furthermore, we found a clear trend in the hydrophilicity of these three materials. Material A-Cl appears as the most hydrophilic material in this series. The materials B-Cl and C-Cl display lower hydrophilicity, with the lowest hydrophilic contribution in the case of material C-Cl, synthesized from the bulkiest tetrasilylated precursor 3 (Scheme 1). This result shows that the ionosilica materials are generally highly hydrophilic but that the hydrophilic character can be tuned and decreases with an increase in the number of carbon atoms in the ammonium substructure of the precursor.

On the other side, the very low enthalpy values corresponding to the replacement of water by 1-butanol ( $\text{H}_2\text{O}$   $\Delta_{\text{dis}}H$  in the range of 1 to 10  $\text{mJ m}^{-2}$ ) indicate that the lipophilic contribution in the ionosilicas is very low.

It clearly appears that ionosilicas are particular hybrid solids, displaying a highly hydrophilic character, which arises from a contribution of both the silica network and the high number of immobilized ionic ammonium species. However, the hydrophilicity can be modulated via the choice of the ionic precursor used in the materials' synthesis.

It was shown that the physicochemical properties of the ionosilica surface could be modified when making use of various precursors, like ammonium,<sup>7,22,29,34,35</sup> imidazolium,<sup>2,11,22</sup> or pyridinium.<sup>36,37</sup> On the other hand, the incorporation of such organic groups as benzene or biphenyl<sup>38</sup> was argued to produce materials with a more hydrophobic surface. It is important to note that this remarkable surface hydrophilicity of ionosilicas makes them highly interesting for sorption of hydrophilic species in environmental applications and especially for the removal of toxic anions from aqueous solution.<sup>39,40</sup>

Given the highest specific surface area and porosity parameters, as well as the strongest hydrophilic character, material A-Cl possesses surface properties which are most

appropriate for developing new materials by postsynthesis functionalization. Consequently, this sample has been chosen for further derivatization step.

**3.2. Exchanged Ionosilica Materials and Their Surface Properties.** In the second time, we evaluated the contribution of the anion toward the interfacial properties of the ionosilica materials. Two new materials, labeled A-SCN and A-NTf<sub>2</sub>, were synthesized from the parent A-Cl ionosilica. The postsynthesis derivatization followed the anion exchange pathway by contacting the A-Cl material with either sodium thiocyanate or lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide, as shown in Scheme 2. A 10-fold excess of the salts was used in order to saturate the ionosilica with either thiocyanate or bis(trifluoromethane)sulfonimide counterions.

In order to monitor the anion exchange, the newly synthesized samples were first characterized by FT-IR spectroscopy and compared to the parent materials. The FT-IR spectra of A-Cl, A-SCN, and A-NTf<sub>2</sub> are given in Figure 2.

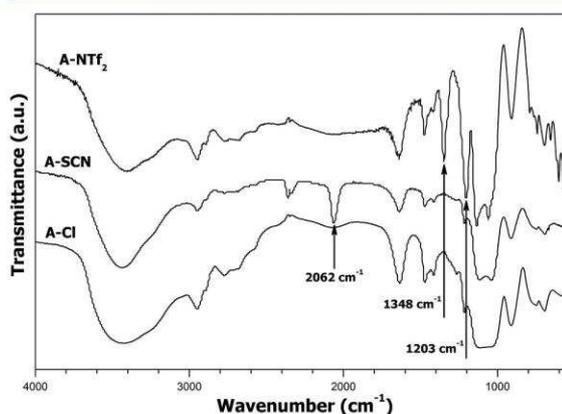
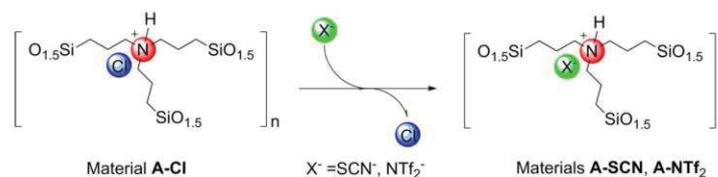


Figure 2. FT-IR spectra of the ionosilica materials A-Cl, A-SCN, and A-NTf<sub>2</sub>.

The spectrum recorded on A-Cl is dominated by broad absorption bands at 3450 and 1635  $\text{cm}^{-1}$ , which can be attributed to stretching and deformation vibrations of physisorbed water.<sup>41</sup> A broad band extending from 1120 to 1000  $\text{cm}^{-1}$  is due to Si-O vibrations of the polysiloxane network. Another significant band visible at 1470  $\text{cm}^{-1}$  is to be assigned to CH<sub>2</sub> deformation vibrations. Similar bands can be observed in the FT-IR spectra of A-SCN and A-NTf<sub>2</sub>. In addition, extra absorption bands characteristic of the derivatization species can be also seen. In the spectrum of A-SCN, the absorption band at 2062  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibration of the thiocyanate anion. The absorption bands at 1203 and 1348  $\text{cm}^{-1}$  visible in the FT-IR spectrum of

Scheme 2. Anion Exchange Procedure for the Preparation of Anion-Exchanged Ionosilica Materials A-SCN and A-NTf<sub>2</sub> from the Parent A-Cl Sample



D

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09457  
J. Phys. Chem. C XXXX, XXX, XXX-XXX

A-NTf<sub>2</sub> correspond, respectively, to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of S=O bond, which argues in favor of the presence of bis(trifluoromethane)sulfonimide anion.<sup>10</sup> Similar to A-Cl, the two derivatized materials are highly hygroscopic (*vide infra*) and the absorption bands at 3450 and 1635 cm<sup>-1</sup>, indicating the presence of physisorbed water, are still visible in their spectra.

The presence of thiocyanate or bis(trifluoromethane)sulfonimide anion was also inferred from <sup>13</sup>C-CP-MAS NMR study (see Supporting Information, Figure S2). The spectra of all materials show signals located at 10.0, 20.6, and 57.0 ppm, originating from the propyl linkers. The sharp signal visible at 33 ppm can be attributed to a small amount of SHS surfactant, which was not eliminated during the washing procedure. Moreover, in the NMR spectra of A-SCN and A-NTf<sub>2</sub>, the signals due to the thiocyanate and bis(trifluoromethane)sulfonimide counterions are visible at 130.0 ppm (A-SCN) and 123.0 ppm (A-NTf<sub>2</sub>).

In conclusion, both FT-IR and <sup>13</sup>C-CP-MAS NMR spectra give clear indications about the presence of thiocyanate or bis(trifluoromethane)sulfonimide anions in the ionosilica materials after anion exchange.

Finally, EDX analysis of the parent and derivatized ionosilicas allowed quantifying the degree of ion exchange by determining the overall chlorine content in the sample studied. The results are given in Table 2. In the case of A-Cl, the resulting chlorine

**Table 2. Surface Properties of Exchanged Ionosilica Samples, As Inferred from EDX Study, as Well as Results from Adsorption and Microcalorimetry Measurements**

material	A-SCN	A-NTf <sub>2</sub>
Cl content (%)	1.7	0.5
anion-exchange degree (%)	81 <sup>a</sup>	94 <sup>a</sup>
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	625	585
C <sub>BET</sub>	151	135
S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	26	26
S <sub>mes</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	561	455
V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.41	0.36
V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.02	0.02
d <sub>mes</sub> (nm)	2.9	3.1
d <sub>m</sub> (nm)	2.3	2.0
C <sub>7</sub> Δ <sub>dis</sub> H (mJ m <sup>-2</sup> )	-348	-241

<sup>a</sup>Anion exchange degree D was calculated as follows:  $D = \frac{\% \text{Cl}_{\text{initial}} - \% \text{Cl}_{\text{exchanged}}}{\% \text{Cl}_{\text{initial}}}$ , where % Cl<sub>initial</sub> is the percentage of Cl in the parent ionosilica and % Cl<sub>exchanged</sub> refers to the percentage of Cl in the ionosilica derivatized by anion exchange.

content of 8.8 wt % is smaller than the theoretical value (10.65 wt %), as calculated based on the theoretical composition of this material. This discrepancy can be explained by three reasons: (i) the presence of physisorbed water in the material, (ii) incomplete polycondensation accompanied by the presence of silanol groups, and (iii) the presence of residual anionic surfactant, which has not been eliminated by the washing procedure (*vide supra*). After the anion exchange step, the A-SCN and A-NTf<sub>2</sub> materials display highly reduced chlorine content, *i.e.*, 1.7 wt % for A-SCN and 0.5 wt % for A-NTf<sub>2</sub>. On the basis of these values, the anion exchange degrees are 81% (A-SCN) and 94% (A-NTf<sub>2</sub>).

By analogy with the parent samples, the textural properties of the exchanged samples were studied via XRD and nitrogen

sorption studies. Figure 3, left panel, shows the X-ray diffraction patterns of the A-SCN and A-NTf<sub>2</sub> materials together with those recorded with the parent material A-Cl. The X-ray diffraction patterns reveal moderately organized structures with worm-like architectures in all samples. A decrease in the intensity of the d<sub>100</sub> peak can be seen when passing from the parent to the exchanged samples. This result points toward a certain loss in the pore structuration upon anion exchange. The effect is particularly pronounced for A-SCN material. Nevertheless, the mesopore arrangement is of similar order in all three materials, as indicated by the similar position of the d<sub>100</sub> reflection in all diffractograms. This illustrates a relatively good stability of the texture during the anion-exchange procedure.

The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms are presented in Figure 3, right panel. The corresponding textural parameters inferred from BET, BJH, and α<sub>s</sub>-plot analyses are given in Table 2.

It clearly appears that the adsorption isotherms of the materials A-Cl, A-SCN, and A-NTf<sub>2</sub> exhibit very similar shapes. The main changes between the isotherms of the three materials are related to a certain decrease of the specific surface area and pore volume. The mean pore sizes, as inferred from the α<sub>s</sub>-plot analysis, are close to one another and within the limits of experimental error. These results are mainly due to a mass increase during the anion exchange, as the thiocyanate and bis(trifluoromethane)sulfonimide anions are heavier than chloride. Accordingly, the BJH pore size distributions are quite narrow and give similar values of the most probable pore diameter for all three materials.

After having ascertained the anion exchange, we determined the surface hydrophilicity of the ionosilica materials A-SCN and A-NTf<sub>2</sub> via competitive adsorption of 1-butanol (BuOH) in *n*-heptane. The enthalpies of a 1-butanol addition to a dispersion of A-SCN and A-NTf<sub>2</sub> are -348 and -241 mJ m<sup>-2</sup> (Table 2, Figure 4). Once more, in the series of the materials A-Cl, A-SCN, and A-NTf<sub>2</sub>, a clear trend can be seen. The parent A-Cl material appears as the most hydrophilic solid, whereas the anion exchanged materials A-SCN and A-NTf<sub>2</sub> display lower hydrophilicity (Figure 4). As expected and in line with the hydrophilicity of ionic liquids, the material A-NTf<sub>2</sub> displays the lowest hydrophilicity in this series. It clearly appears that the hydrophilic character of the surface decreases when the highly hydrophilic chloride anion is replaced by more hydrophobic SCN<sup>-</sup> or NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anionic species.

**3.3. Sorption Properties of Ionosilica from the Vapor Phase.** The adsorption of solvents from the vapor phase can give information regarding the affinity of different types of more or less hydrophilic molecular compounds toward solids. We therefore decided to study the adsorption of molecules with increasing polarity, *i.e.*, cyclohexane, 1-butanol, and water, onto ionosilicas. As the material A-Cl was shown to exhibit the highest hydrophilic contribution among the materials studied in this work, we first focused on this particular material. The adsorption isotherms of cyclohexane, 1-butanol, and water on material A-Cl, determined at 313 K, are reported in Figure 5.

At first sight, it can be noticed that water is more adsorbed than cyclohexane and 1-butanol. Indeed, as compared to less polar vapors, the ionosilica A-Cl shows a very high sorption capacity for water vapor (up to 11.5 mmol g<sup>-1</sup>). In contrast, the sorption capacity of the materials toward 1-butanol and cyclohexane is significantly lower: 3.6 and 2.1 mmol g<sup>-1</sup>, respectively. Similar results were obtained with the B-Cl material (see Supporting Information, Figure S5). Furthermore,

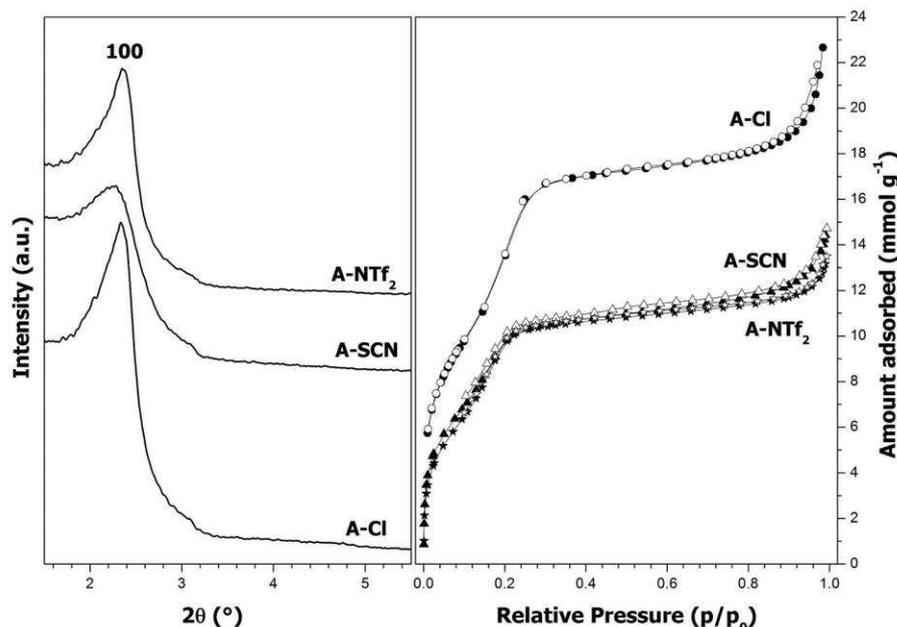


Figure 3. Small-angle X-ray diffraction patterns (left panel) and the corresponding adsorption–desorption isotherms of N<sub>2</sub> at 77K (right panel) for the parent ionosilica A–Cl and the modified A–SCN and A–NTf<sub>2</sub> samples.

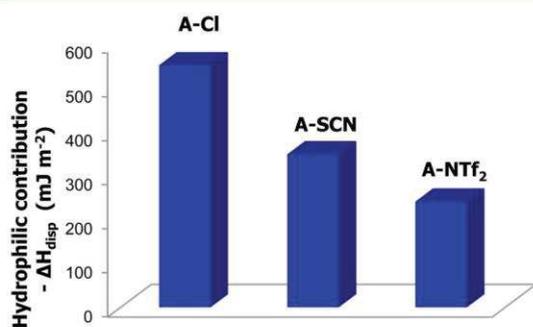


Figure 4. Effect of the exchanged anion on the hydrophilic character of ionosilica.

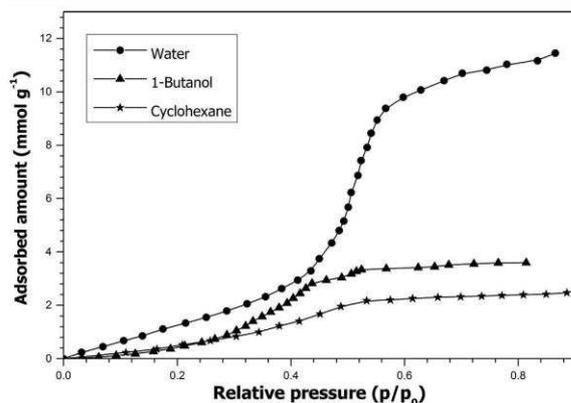


Figure 5. Adsorption isotherms of water, 1-butanol, or cyclohexane by the ionosilica A–Cl performed at 313 K.

the clear adsorption step at relative pressures located at  $0.35 < p/p_0 < 0.5$  can be attributed to the filling of the mesoporosity of material A–Cl. This capillary condensation is visible in the case of all sorbates but it occurs at different relative pressures, depending on the kind of chosen sorbate as already shown in the past by Morishige and others.<sup>27,42</sup>

The adsorption isotherms can also be expressed in terms of sorbate/sorbent affinity. When looking at the low relative pressure region ( $p/p_0 < 0.2$ ), it can be seen that the slope of the water adsorption isotherm is higher. This slope can be defined as the Henry's constant of the system (in mmol g<sup>-1</sup>). When taking into account the data obtained at relative pressure lower than 0.2, we calculated  $K_{H_2O} = 6.10 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $K_{\text{butanol}} = 2.50 \text{ mmol g}^{-1}$  and  $K_{\text{cyclohexane}} = 2.43 \text{ mmol g}^{-1}$ . This trend confirms that material A–Cl displays a hydrophilic character. Interestingly, the two values observed for 1-butanol and cyclohexane are very close suggesting that the polarity of 1-butanol is too weak to increase sorbent/sorbate interactions compared to unpolar species such as cyclohexane. These results are consistent with the hydrophilicity/lipophilicity of ionosilica obtained by liquid-flow microcalorimetry (*vide supra*).

The adsorption isotherms of water, 1-butanol and cyclohexane with ionosilicas A–Cl or B–Cl are shown in Figure 6. Regarding water adsorption, it can be seen that ionosilicas A–Cl and B–Cl display similar affinity toward water, which suggests a similar hydrophilic character ( $K_H \approx 6.1 \text{ mmol g}^{-1}$ ). On the other hand, when adsorbing 1-butanol or cyclohexane, the ionosilica B–Cl displays a significantly increased affinity compared to material A–Cl, suggesting a higher lipophilic contribution in this material. Indeed,  $K_{\text{butanol}}$  is around  $15 \text{ mmol g}^{-1}$  for ionosilica B–Cl, whereas for the material A–Cl, we determined a value of  $2.5 \text{ mmol g}^{-1}$ . The same trend is found in the case of the adsorption of cyclohexane.

The determination of the Henry's constants was carried out at low partial pressures ( $p/p_0 < 0.2$ ), but the solvent adsorption

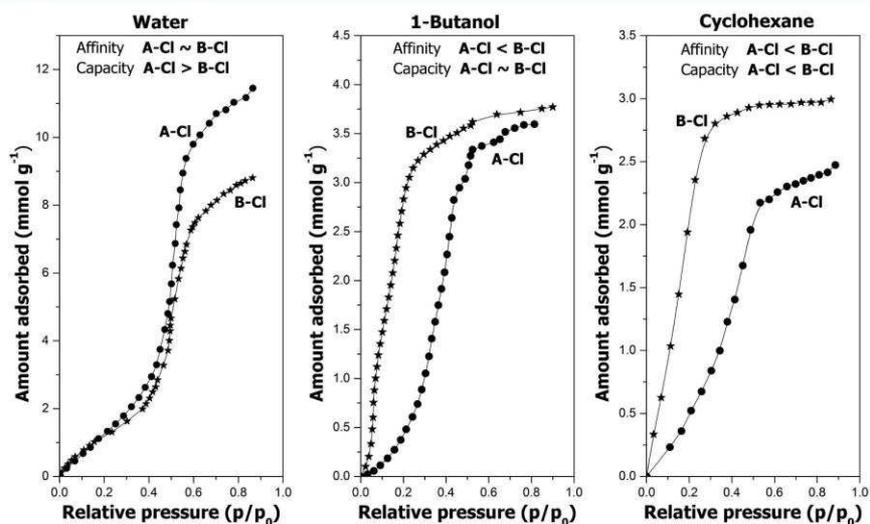


Figure 6. Adsorption isotherms of water (left), 1-butanol (middle) and cyclohexane (right) at 313 K by the ionosilica A–Cl or B–Cl.

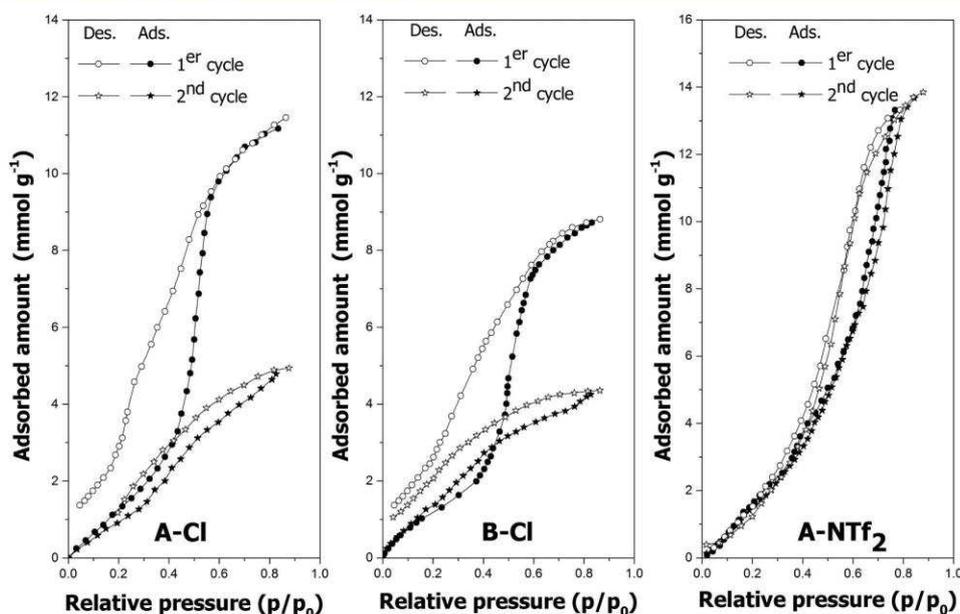


Figure 7. Adsorption–desorption isotherms of water by A–Cl (left), B–Cl (middle), or A–NTf<sub>2</sub> (right) at 313 K.

capacity at saturation is also an interesting feature. Keeping in mind that the textural properties of A–Cl and B–Cl are very similar, a similar saturation capacity of a given sorbate with the two materials can be expected. In fact, at first sight, it can be seen that the adsorbed amounts at saturation decrease with decreasing polarity of sorbates (ex. for material B–Cl:  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \text{ mmol g}^{-1}$ ;  $K_{\text{1-butanol}} = 3.5 \text{ mmol g}^{-1}$ ;  $K_{\text{cyclohexane}} = 3 \text{ mmol g}^{-1}$ ). This suggests that the organization of the adsorbed phase is driven by the polarity of the sorbate: a higher polarity results in a higher organization and therefore in a better packing of the adsorbed phase. If we go into details, the case of water can be examined first. At saturation, a higher adsorption capacity at saturation was found with the ionosilica A–Cl, suggesting that

the polar solvent molecules can be better organized by the structure of this particularly hydrophilic material (Figure 6, left panel). In the case of 1-butanol, i.e. a moderately polar sorbate, the sorption capacities of both materials are very close which points a rather similar packing of the adsorbed phase (Figure 6, middle panel). Finally, in the case of the unpolar sorbate cyclohexane, we observed a higher adsorption capacity at saturation for material B–Cl compared to material A–Cl (Figure 6, right panel), although the absolute capacities were lower than those observed with water and 1-butanol. It can be concluded that though the textural properties of A–Cl and B–Cl being similar, the surface chemistry of the hybrid materials within the mesopores induces different sorption capacities,

depending on the sorbate polarity. This conclusion is consistent with a recent study published by Madani et al.<sup>43</sup> These authors studied the pore size distribution of a microporous material by immersion in sorbates of increasing size. The deviations observed were interpreted in terms of 2D packing in the porosity, which was found to be related to the nature of sorbates.

Finally, we addressed the recyclability of the materials in solvent adsorption. We studied in particular the adsorption–desorption process with water, 1-butanol and cyclohexane. We observed that the 1-butanol and cyclohexane sorption were reversible (see Supporting Information, figure S5, S6, S7), although a slight reduction of the 1-butanol adsorption capacity was observed in the second adsorption cycle with material B–Cl. In contrast, the materials are less stable toward water. The water adsorption exhibited some irreversibility on both materials at low relative pressure. Large hysteresis loops can be observed in the region of the capillary condensation, and about 10% of water vapor is retained at  $p/p_0 = 0.05$  (Figure 7, left and middle panels). This behavior is likely related to the high affinity of A–Cl and B–Cl for water vapor. We suppose that the texture of the materials altered upon water adsorption.

The case of A–NTf<sub>2</sub> is very different (Figure 7, right panel). First, the water saturation capacity of this material is higher as compared to A–Cl and B–Cl. Second, there is a small hysteresis loop during capillary condensation which occurs at higher relative pressure. Furthermore, the sorption process is fully reversible when reaching the low relative pressure region, indicating that the material becomes more water resistant. On the other hand, it must be noted that the slopes at low relative pressure are very similar compared to the materials A–Cl and B–Cl, despite a hydrophilic contribution twice more important in these latter materials. The water/sorbent interactions are therefore similar but these ionosilicas exhibit very different behavior toward water adsorption due to different confinement effects during the capillary condensation process.<sup>44,45</sup> All these observations are in line with the properties of ionic liquids such as butylmethylimidazolium bis(trifluoromethane)sulfonimide, which show hygroscopicity despite their nonmiscibility with water.

In view of applications of ionosilicas, we suggest that for a given application, a tailor-made ionosilica material may be envisaged. For instance, A–NTf<sub>2</sub> can be used in humid hydrocarbon gas streams as a recyclable hydrocarbons adsorbent, whereas material A–Cl would be more useful for removing water vapor from humid gas streams.

#### 4. CONCLUSION

Ionosilicas, *i.e.*, periodic mesoporous organosilicas synthesized exclusively from ionic precursors, display very particular and tunable surface properties due to their mixed mineral-ionic nature. Here we focused on the determination of the interfacial properties of these materials in particular in terms of hydrophilicity/lipophilicity. We used two different techniques to address this feature: (1) competitive 1-butanol adsorption in either water or heptane; (2) adsorption–desorption of water, 1-butanol, or cyclohexane from the gas phase. We observed that both the constitution of the ammonium substructure of the precursor and the nature of the counteranion affect the interfacial properties of the ionosilicas. For example, the hydrophobicity of the ionosilica can be increased via the ammonium entities containing a high amount of aliphatic carbon centers or with highly hydrophobic counteranions.

These trends are similar to what is usually observed with ionic liquids. The possible anion–cation combinations which can be achieved in ionosilicas therefore provide a simple way to tune the physicochemical properties of these functional materials. This approach may be useful to control the interfacial properties in various separation or adsorption processes or to control the affinity of these solids toward different reaction media. For these reasons, our study shows that ionosilicas are highly adaptable materials. In analogy to ionic liquids, which are considered as “designer solvents”, ionosilicas can therefore be regarded as “designer materials”.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09457.

<sup>13</sup>C CP-MAS solid state NMR spectra for the materials A–Cl, B–Cl, and C–Cl; <sup>13</sup>C CP-MAS solid state NMR spectra for the materials A–NTf<sub>2</sub> and A–SCN; <sup>29</sup>Si OP-MAS solid state NMR spectra for the materials A–Cl, B–Cl, and C–Cl; Structural and textural analysis of materials A–Cl, B–Cl, and C–Cl; TEM images of materials A–Cl, B–Cl, C–Cl, and A–NTf<sub>2</sub>; SEM images of materials A–Cl, B–Cl, and C–Cl; adsorption–desorption isotherms of water, 1-butanol or cyclohexane onto ionosilica B–Cl; adsorption–desorption isotherms of 1-butanol onto ionosilica B–Cl; and adsorption–desorption isotherms of cyclohexane onto ionosilica B–Cl (PDF)

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Authors

\*(B.P.) E-mail: benedicte.prelot@umontpellier.fr.

\*(P.H.) E-mail: peter.hesemann@umontpellier.fr.

##### ORCID

Peter Hesemann: 0000-0001-5266-9791

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the LabEx Chemistry of Molecular and Interfacial Systems (LabEx CheMISys) for financial support (ANR-10-LABX-05-01).

#### ■ REFERENCES

- (1) Hesemann, P.; Nguyen, T.; Hankari, S. Precursor Mediated Synthesis of Nanostructured Silicas: From Precursor-Surfactant Ion Pairs to Structured Materials. *Materials* **2014**, *7*, 2978.
- (2) Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. Supported Ionic Liquids: Ordered Mesoporous Silicas Containing Covalently Linked Ionic Species. *Chem. Commun.* **2004**, 1768–1769.
- (3) DeCastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Holderich, W. F. Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene. *J. Catal.* **2000**, *196*, 86–94.
- (4) Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. Preparation and Use of Hybrid Organic-Inorganic Catalysts. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2002**, *44*, 321–374.
- (5) Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M. Supported Ionic Liquid Catalysis - a New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932–12933.
- (6) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E. Periodic Mesoporous Organosilica Containing Ionic Bis-Aryl-Imida-

zoliun Entities: Heterogeneous Precursors for Silica-Hybrid-Supported Nhc Complexes. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4164–4171.

(7) El Hankari, S.; Motos-Perez, B.; Hesemann, P.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. E. Pore Size Control and Organocatalytic Properties of Nanostructured Silica Hybrid Materials Containing Amino and Ammonium Groups. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6948–6955.

(8) Motos-Perez, B.; Roeser, J.; Thomas, A.; Hesemann, P. Imidazolium-Functionalized Sba-15 Type Silica: Efficient Organocatalysts for Henry and Cycloaddition Reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 290–299.

(9) Petrova, M.; Guigue, M.; Venault, L.; Moisy, P.; Hesemann, P. Anion Selectivity in Ion Exchange Reactions with Surface Functionalized Ionosilicas. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10182–8.

(10) Ye, C.; Wang, X.; Wang, H.; Wang, Z. Effects of Counter Anions on the Adsorption Properties of 4-Methylimidazolium-Modified Silica Materials. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45*, 2868–2877.

(11) Lee, B.; Im, H. J.; Luo, H. M.; Hagaman, E. W.; Dai, S. Synthesis and Characterization of Periodic Mesoporous Organosilicas as Anion Exchange Resins for Perhenate Adsorption. *Langmuir* **2005**, *21*, 5372–5376.

(12) Huang, H. Y.; Yang, R. T.; Chinn, D.; Munson, C. L. Amine-Grafted Mcm-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2427–2433.

(13) Zhu, L.; Zhang, C.; Liu, Y.; Wang, D.; Chen, J. Direct Synthesis of Ordered N-Methylimidazolium Functionalized Mesoporous Silica as Highly Efficient Anion Exchanger of Cr(VI). *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1553–1559.

(14) Walcarius, A.; Mercier, L. Mesoporous Organosilica Adsorbents: Nanoengineered Materials for Removal of Organic and Inorganic Pollutants. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4478–4511.

(15) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.

(16) Freemantle, M. Designer Solvents. *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32–37.

(17) Taubert, A.; Palivan, C.; Casse, O.; Gozzo, F.; Schmitt, B. Ionic Liquid-Crystal Precursors (Ilcps) for CuCl Platelets: The Origin of the Exothermic Peak in the DSC Curves. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4077–4082.

(18) Neouze, M. A.; Le Bideau, J.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A. Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3931–3936.

(19) Litschauer, M.; Puchberger, M.; Peterlik, H.; Neouze, M.-A. Anion Metathesis in Ionic Silica Nanoparticle Networks. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1269–1276.

(20) El Kadib, A.; Hesemann, P.; Molvinger, K.; Brandner, J.; Biolley, C.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E.; Brunel, D. Hybrid Materials and Periodic Mesoporous Organosilicas Containing Covalently Bonded Organic Anion and Cation Featuring Mcm-41 and Sba-15 Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2882–2892.

(21) Inagaki, Y.; Yabe, M. Counter-Anion Effect on the Thermal Stability of Amorphous Solid Films of Indotricarbocyanine Dyes under Highly Humid Conditions. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.* **2003**, *66*, 597–600.

(22) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Linh Tran, T. M.; Moreau, J. J. E. Nanostructured Polysilsesquioxanes Bearing Amine and Ammonium Groups by Micelle Templating Using Anionic Surfactants. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3910–3917.

(23) Gregg, S. G.; Sing, G. K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1982.

(24) Roziere, J.; Brandhorst, M.; Dutartre, R.; Jacquin, M.; Jones, D. J.; Vitse, P.; Zajac, J. Effect of Surfactant Type, Substitution by Aluminium and Additives on Direct Liquid Crystal Templated Monolithic Silica. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3264–3275.

(25) Szczodrowski, K.; Prélot, B.; Lantenois, S.; Douillard, J.-M.; Zajac, J. Effect of Heteroatom Doping on Surface Acidity and

Hydrophilicity of Al, Ti, Zr-Doped Mesoporous Sba-15. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *124*, 84–93.

(26) Zajac, J.; Groszek, A. J. Adsorption of C60 Fullerene from Its Toluene Solutions on Active Carbons: Application of Flow Microcalorimetry. *Carbon* **1997**, *35*, 1053–1060.

(27) Trens, P.; Tanchoux, N.; Galarnau, A.; Brunel, D.; Fubini, B.; Garrone, E.; Fajula, F.; Di Renzo, F. A Macrothermodynamic Approach to the Limit of Reversible Capillary Condensation. *Langmuir* **2005**, *21*, 8560–8564.

(28) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. I-Silica: Nanostructured Silica Hybrid Materials Containing Imidazolium Groups by Hydrolysis-Polycondensation of Disilylated Bis-N,N'-Alkyl-Imidazolium Halides. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 292–300.

(29) El Hankari, S.; Bouhaouss, A.; Hesemann, P. Anionic Surfactants as Versatile Soft-Templates to Access Nanostructured Ionosilicas from Functional Amine and Ammonium Precursors. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *180*, 196–208.

(30) Vanoss, C. J.; Good, R. J.; Chaudhury, M. K. Additive and Nonadditive Surface-Tension Components and the Interpretation of Contact Angles. *Langmuir* **1988**, *4*, 884–891.

(31) Wandschneider, D.; Michalik, M.; Heintz, A. Spectroscopic and Thermodynamic Studies of Liquid N-Butanol Plus N-Hexane and Plus Cyclohexane Mixtures Based on Quantum Mechanical Ab Initio Calculations of N-Butanol Clusters. *J. Mol. Liq.* **2006**, *125*, 2–13.

(32) Zhu, H.; Jones, D. J.; Zajac, J.; Dutartre, R.; Rhomari, M.; Roziere, J. Synthesis of Periodic Large Mesoporous Organosilicas and Functionalization by Incorporation of Ligands into the Framework Wall. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4886–4894.

(33) Thommes, M.; Morell, J.; Cychosz, K. A.; Fröba, M. Combining Nitrogen, Argon, and Water Adsorption for Advanced Characterization of Ordered Mesoporous Carbons (CMKs) and Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs). *Langmuir* **2013**, *29*, 14893–14902.

(34) El Hankari, S.; Motos-Perez, B.; Hesemann, P.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. Periodic Mesoporous Organosilica from Zwitterionic Precursors. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6704–6.

(35) Thach, U. D.; Prélot, B.; Hesemann, P. Hybrid Ionosilica Containing Aromatic Groups. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2015**, *224*, 1669–1674.

(36) Waki, M.; Mizoshita, N.; Ohsuna, T.; Tani, T.; Inagaki, S. Crystal-Like Periodic Mesoporous Organosilica Bearing Pyridine Units within the Framework. *Chem. Commun.* **2009**, *46*, 8163–8165.

(37) Mizoshita, N.; Yamanaka, K.; Shimada, T.; Tani, T.; Inagaki, S. Mesoporous Organosilica with a 9-Mesityl-10-Methylacridinium Bridging Unit: Photoinduced Charge Separation in the Organosilica Framework. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9235–9237.

(38) Park, M.; Park, S. S.; Selvaraj, M.; Zhao, D.; Ha, C.-S. Hydrophobic Mesoporous Materials for Immobilization of Enzymes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *124*, 76–83.

(39) Thach, U. D.; Hesemann, P.; Yang, G.; Geneste, A.; Le Caër, S.; Prélot, B. Ionosilicas as Efficient Sorbents for Anionic Contaminants: Radiolytic Stability and Ion Capacity. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *482*, 233–239.

(40) Bouchal, R.; Miletto, I.; Thach, U. D.; Prélot, B.; Berlier, G.; Hesemann, P. Ionosilicas as Efficient Adsorbents for the Separation of Diclofenac and Sulindac from Aqueous Media. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 7620–7626.

(41) Chukin, G. D.; Malevich, V. I. Infrared Spectra of Silica. *J. Appl. Spectrosc.* **1977**, *26*, 223–229.

(42) Morishige, K.; Shikimi, M. Adsorption Hysteresis and Pore Critical Temperature in a Single Cylindrical Pore. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7821–7824.

(43) Madani, S. H.; Silvestre-Albero, A.; Biggs, M. J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Pendleton, P. Immersion Calorimetry: Molecular Packing Effects in Micropores. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 3984–3991.

(44) Trens, P.; Tanchoux, N.; Papineschi, P.-M.; Maldonado, D.; di Renzo, F.; Fajula, F. Confinements Effects in Mcm-41-Type Materials:

Comparison of the Energetics of N-Hexane and 1-Hexene Adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 354–363.

(45) Trens, P.; Tanchoux, N.; Maldonado, D.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F. Study of N-Hexane Adsorption in Mcm-41 Mesoporous Materials: A Scaling Effect Approach of Capillary Condensation Processes. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 874–879.

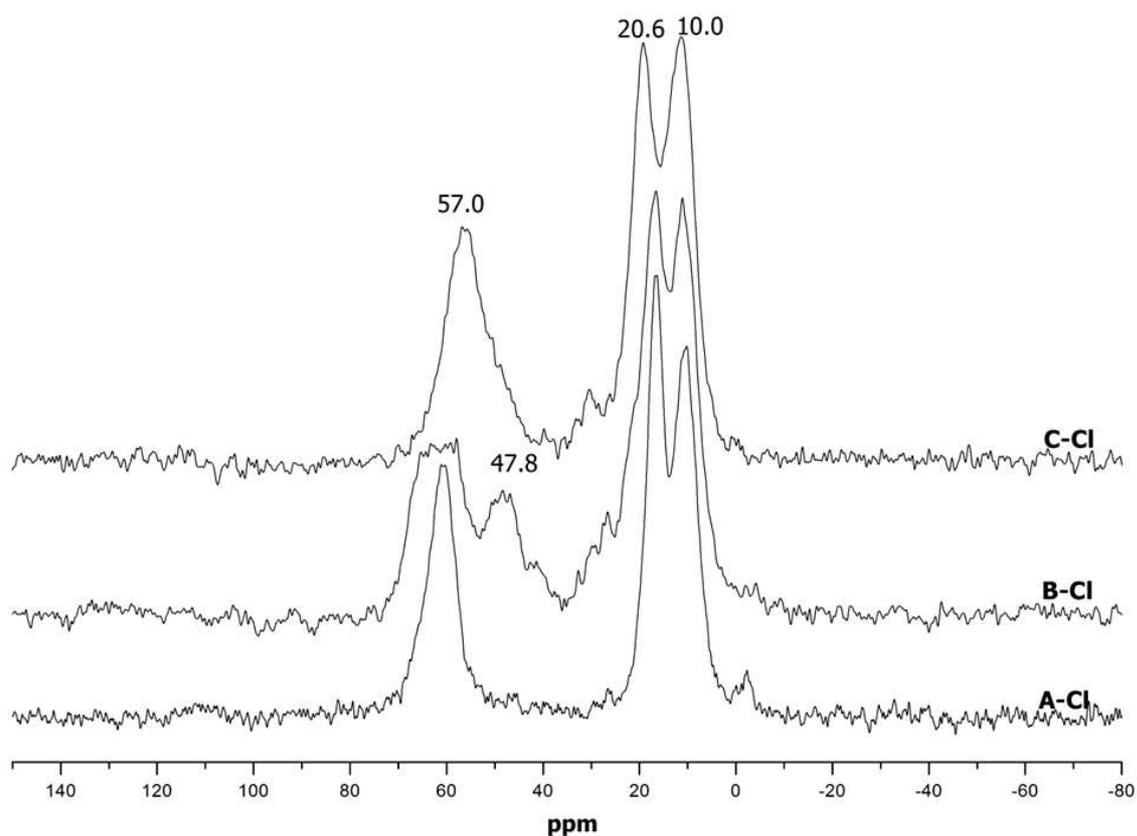
**Electronic Supplementary Information**

**Tuning the Interfacial Properties of Mesoporous Ionosilicas:  
Effect of Cationic Precursor and Counter Anion**

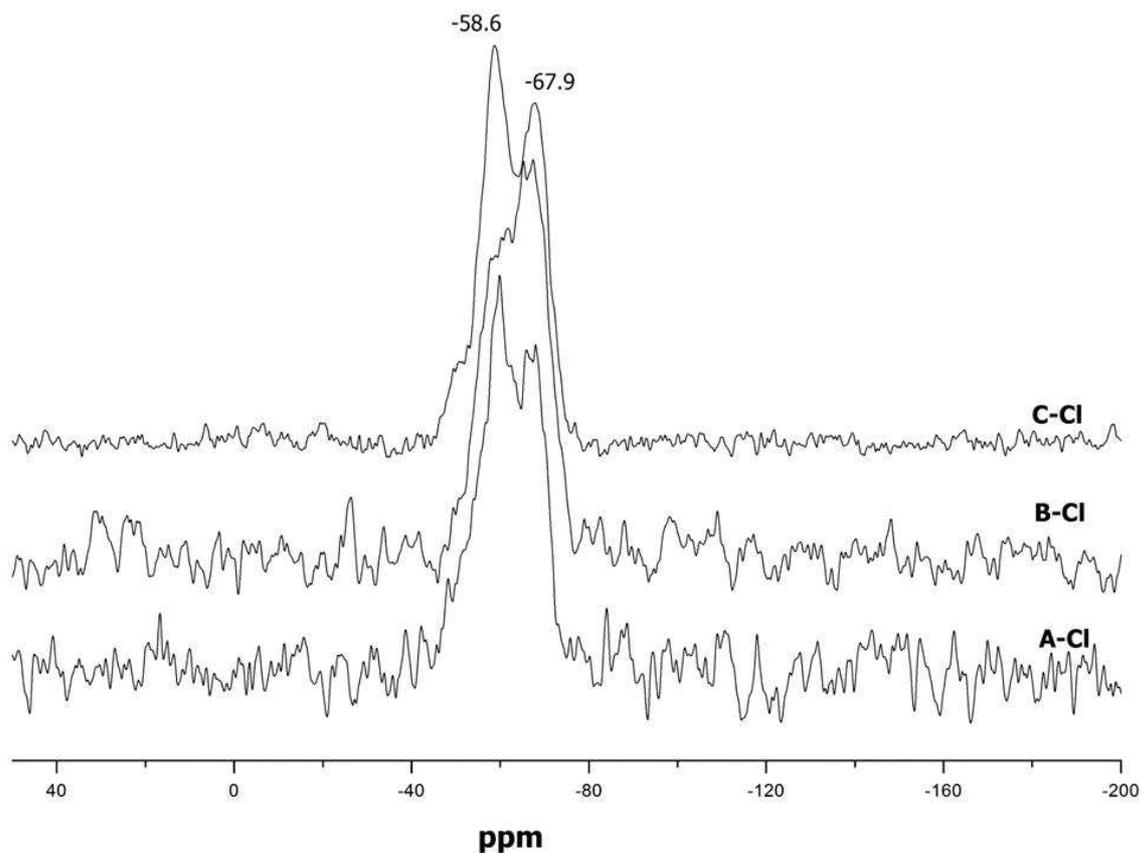
Ut Dong Thach,<sup>a</sup> Philippe Trens,<sup>b</sup> Benedicte Prelot,<sup>a</sup> Jerzy Zajac<sup>a</sup> and Peter Hesemann<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253; Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France

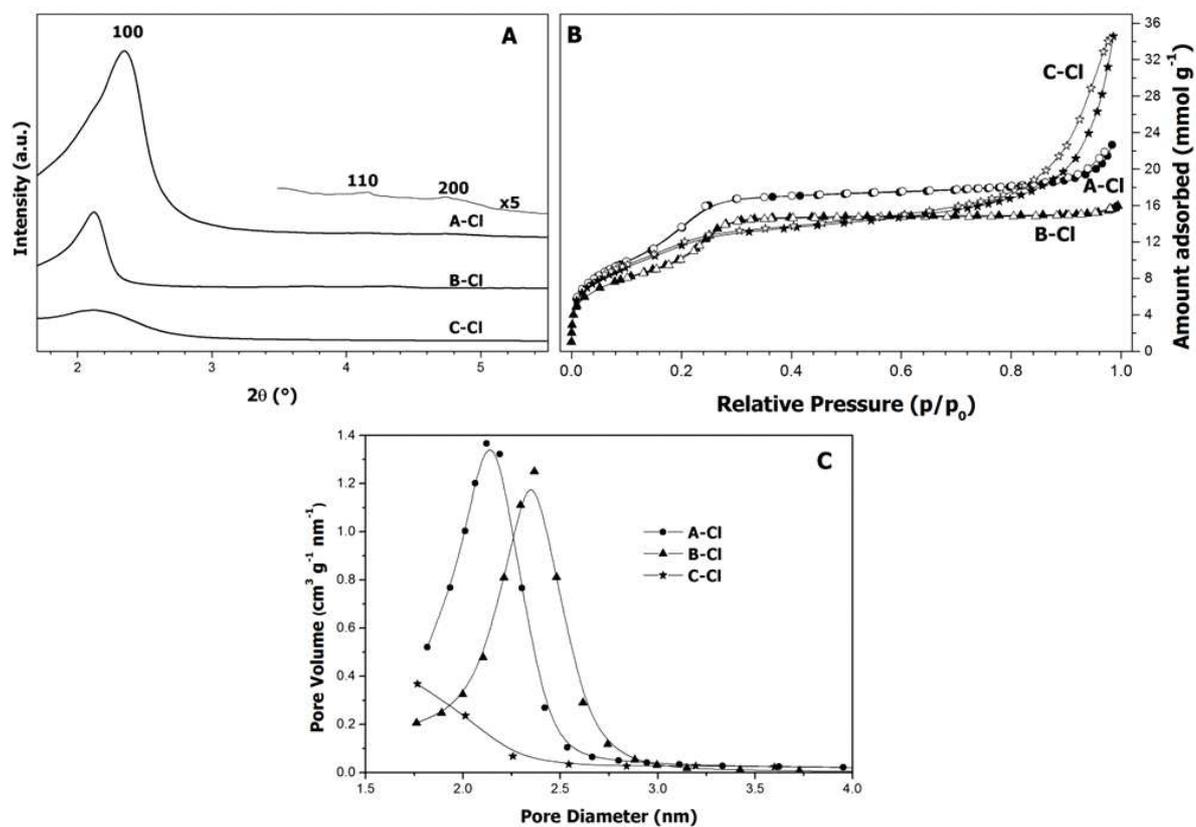
<sup>b</sup> Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR5253 ; Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Cedex 05, France.



**Figure S1.**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS solid state NMR spectra for the materials A-Cl, B-Cl and C-Cl



**Figure S2.**  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS solid state NMR spectra for the materials A-Cl, B-Cl and C-Cl



**Figure S3.** Structural and textural analysis of materials A-Cl, B-Cl and C-Cl : A) WAXS (Wide Angle X ray Scattering) of ionosilica, B) Nitrogen adsorption-desorption isotherm, C) BJH pore size distributions calculated on the desorption branch of  $\text{N}_2$  isotherms

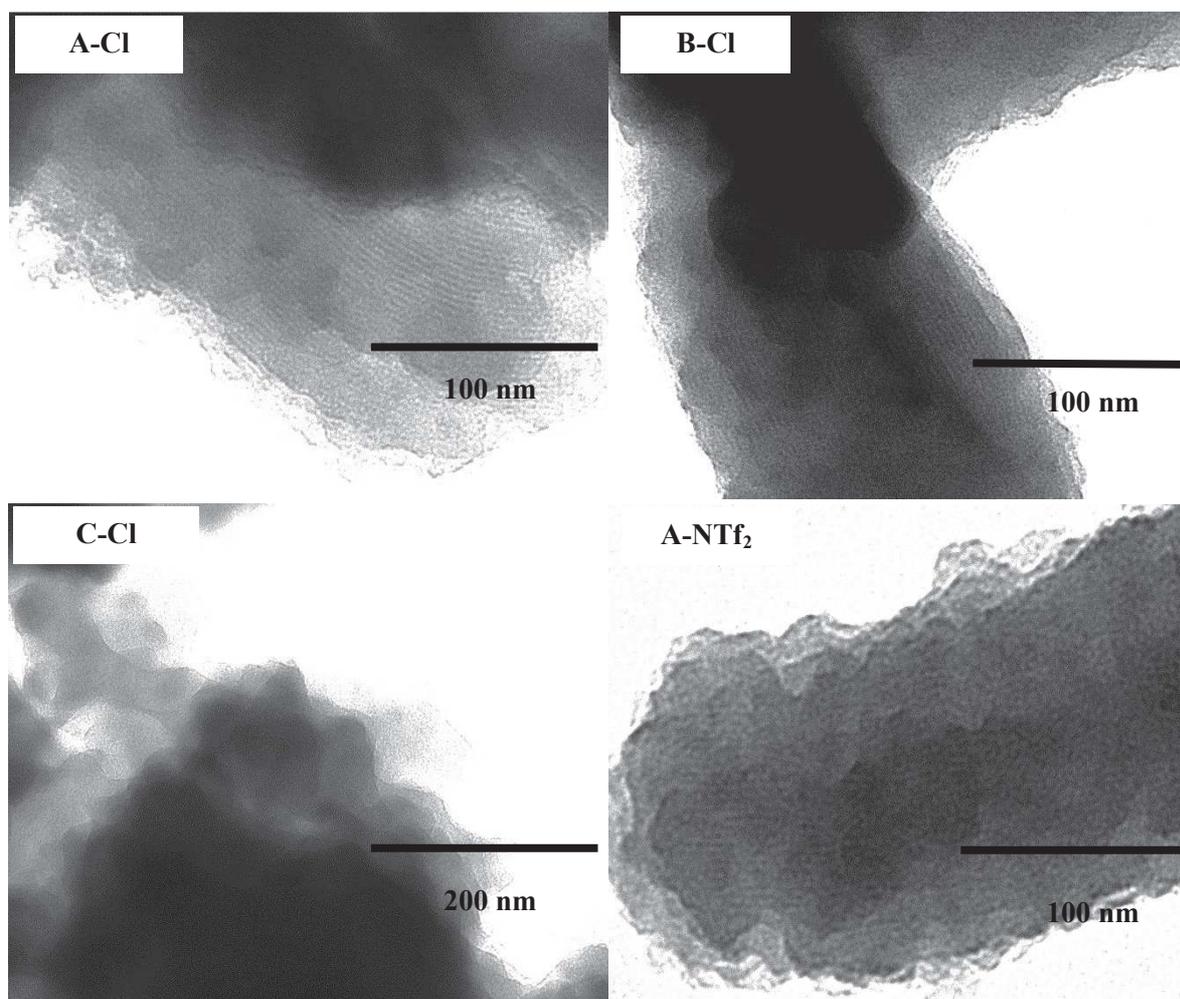
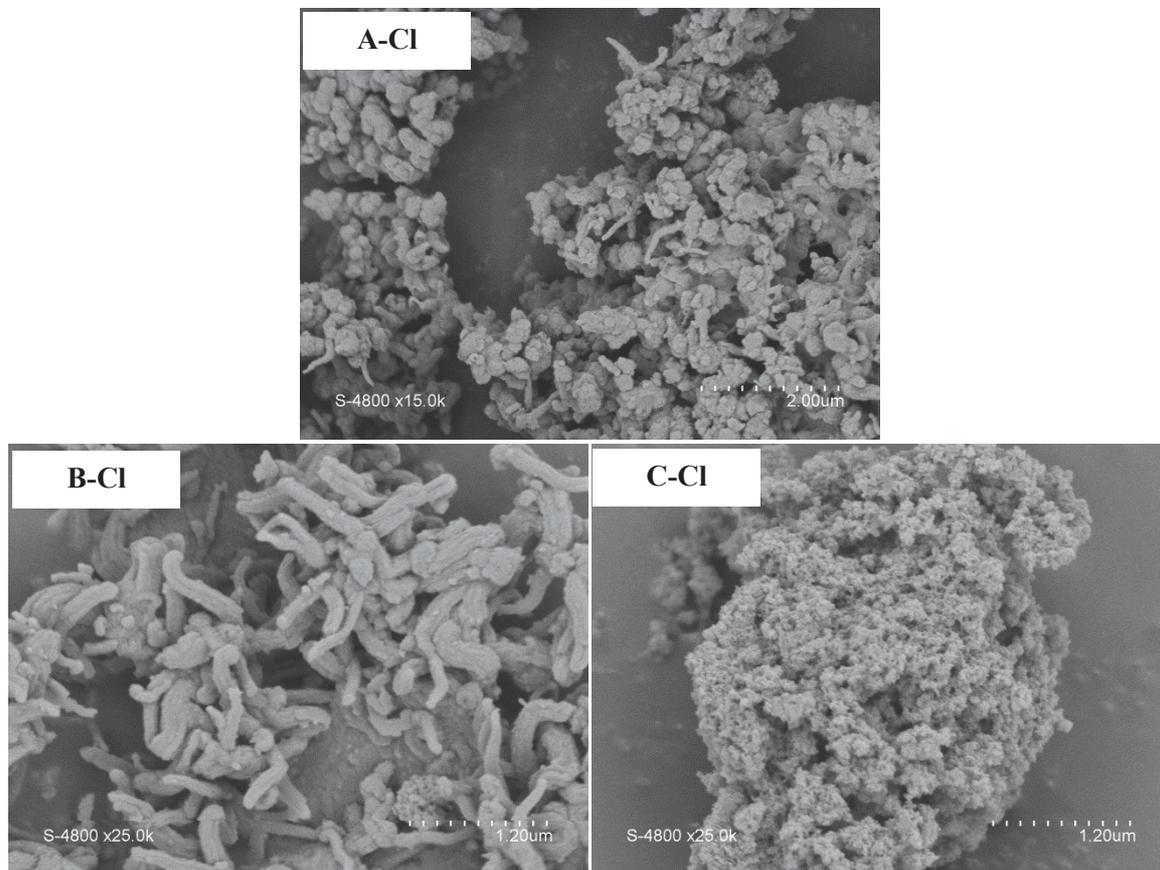


Photo S1. TEM images of materials A-Cl, B-Cl, C-Cl and A-NTf<sub>2</sub>



**Photo S2.** SEM images of materials **A-Cl**, **B-Cl**, and **C-Cl**

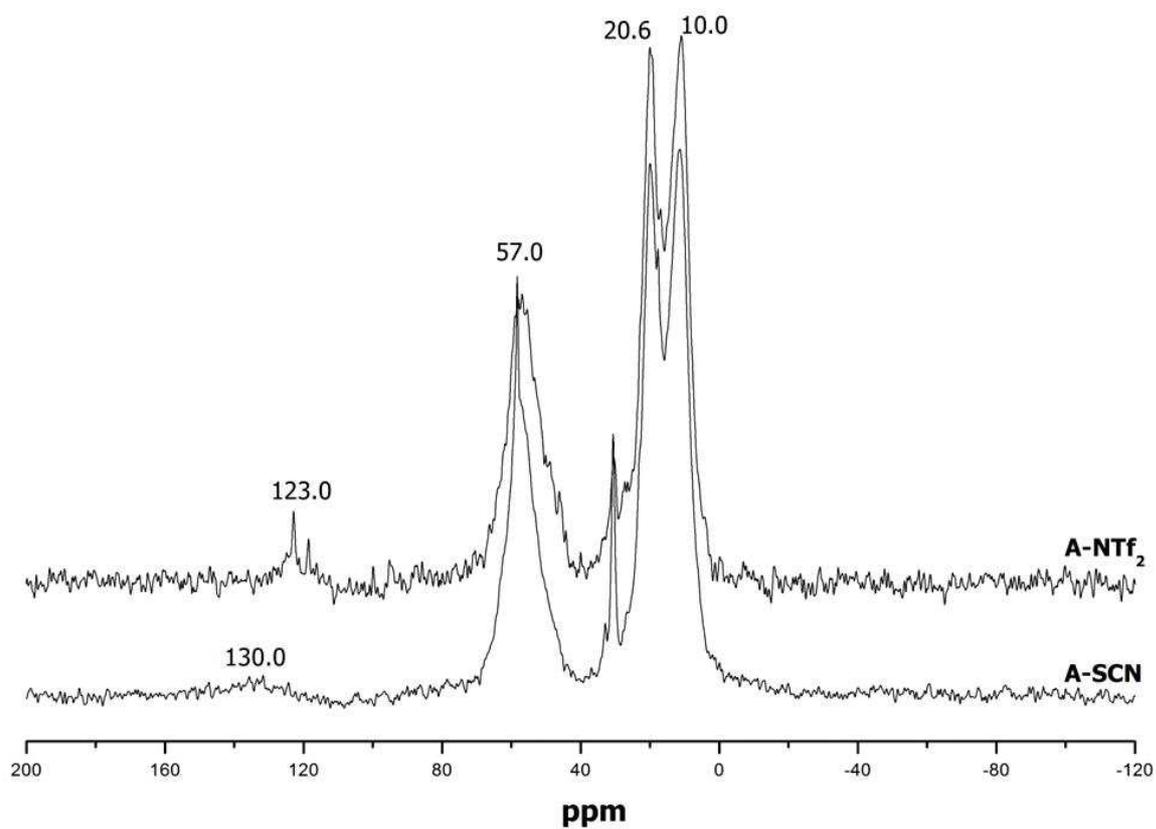


Figure S4.  $^{13}\text{C}$  CP-MAS solid state NMR spectra for the materials A-NTf<sub>2</sub> and A-SCN

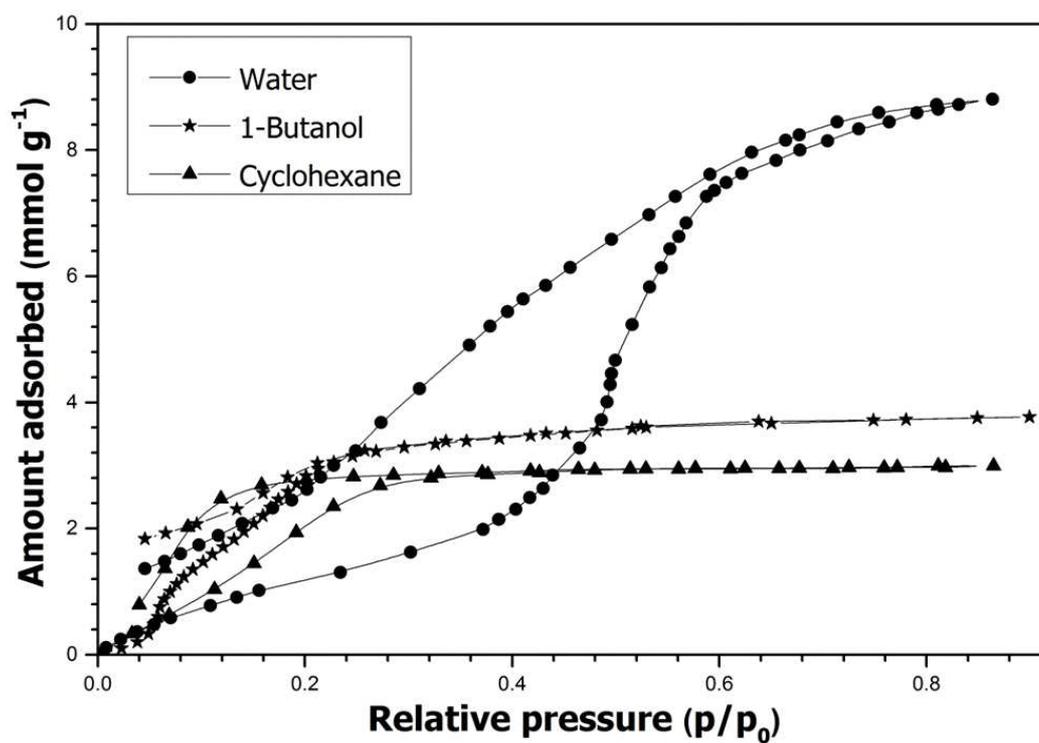


Figure S5. Adsorption-desorption isotherms of water, 1-butanol or cyclohexane onto ionosilica B-CI (313 K)

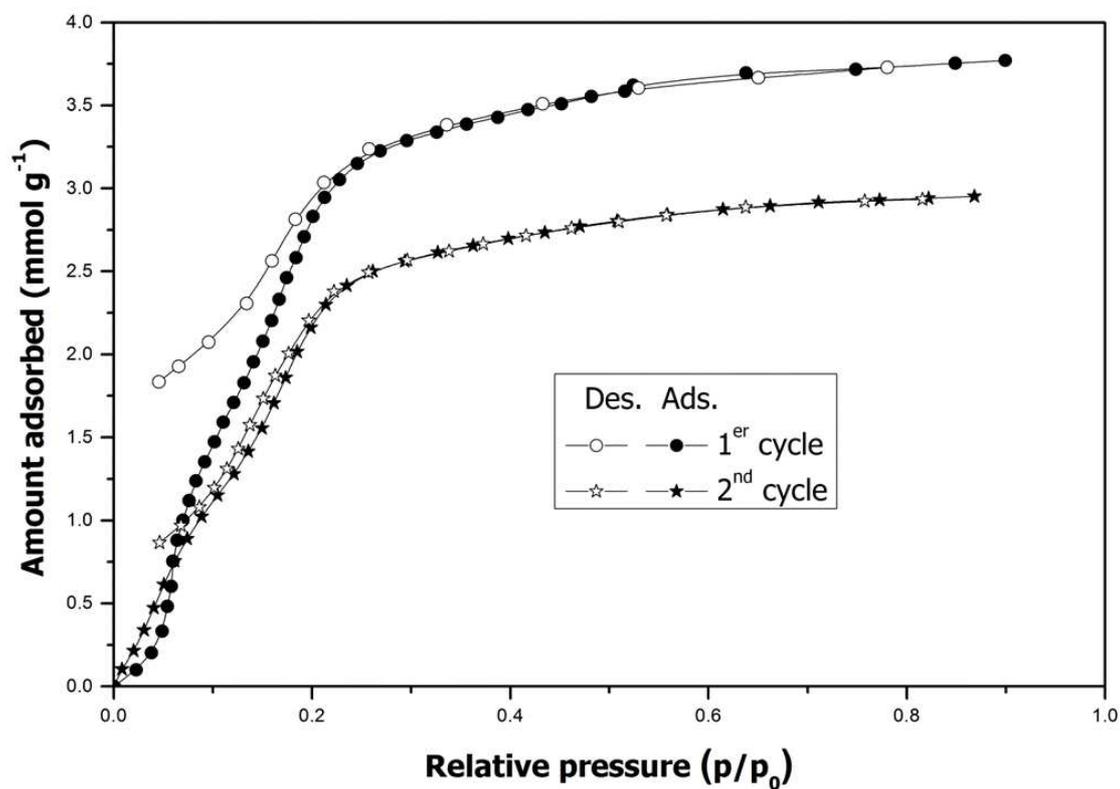


Figure S6. Adsorption-desorption isotherms of *l*-butanol onto ionosilica B-CI (313 K)

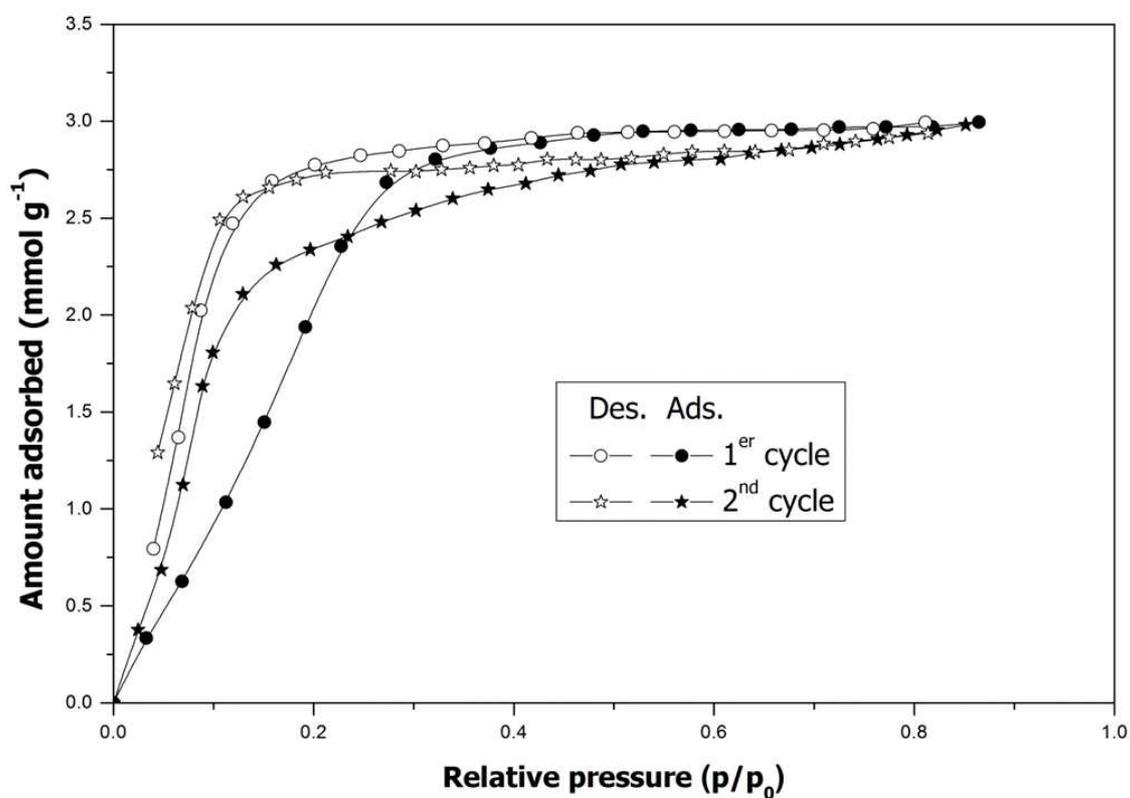


Figure S7. Adsorption-desorption isotherms of cyclohexane onto ionosilica B-CI (313 K)

### **3. Conclusion**

Les ionosilices sont des silices hybrides contenant exclusivement des entités ioniques. Grâce leur nature ionique, ces matériaux présentent une hydrophilie très élevée, très rarement observée pour de tels matériaux. Cette propriété est essentielle pour assurer une bonne mouillabilité du matériau en milieu aqueux et par conséquent, rendre l'ensemble du matériau accessible et atteindre des cinétiques d'échanges rapides.

De manière similaire avec les LIs conventionnel, ces matériaux présentent des propriétés physico-chimiques très versatiles et modulables. Ces propriétés peuvent être modulés en modifiant la sous-structure de cation et également des anions échangeables. L'hydrophilie d'ionosilices diminue quand le nombre de carbone dans la sous-structure d'ammonium augmente. Ce caractère diminue aussi quand l'anion  $\text{Cl}^-$  est échangé avec des autres anions ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ).

## **Chapitre 5. Synthèse de nanoparticules de palladium supportées sur ionosilice hybride : Application au couplage carbone-carbone**

## **1. Introduction**

Le palladium a été découvert en 1803 par William Hyde Wollaston.<sup>177,178</sup> Ce métal de transition, présentant une capacité d'adsorption d'hydrogène très élevée, a été initialement utilisé pour des réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation. Au début des années 1970, activité catalytique du palladium pour la formation de liaisons carbone-carbone a été découverte.<sup>179</sup> Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs homogènes à base de sels ou de complexes solubles de palladium. Bien que très efficaces en termes de rendement, ces catalyseurs homogènes présentent plusieurs inconvénients. D'une part, ces substrats sont généralement onéreux et non réutilisables au regard de la perte de métal précieux lors de la purification des produits. D'autre part, la contamination de palladium dans les produits et les rejets a également besoin d'étapes de purifications coûteuses. De plus, l'utilisation de palladium dans la synthèse de composés thérapeutiques entraîne des problèmes d'élimination des traces dans les produits synthétisés. En particulier pour l'industrie pharmaceutique, la quantité maximale de palladium tolérée dans un principe actif est extrêmement faible (inférieure à 5 ppm).<sup>180</sup>

La catalyse hétérogène apparaît donc comme une solution alternative puisque, théoriquement, la totalité du métal précieux serait isolée en fin de réaction, évitant ainsi toute pollution. De plus, ces catalyseurs hétérogènes sont faciles à séparer du mélange réactionnel et ils sont, par conséquent, réutilisables. De nombreux catalyseurs hétérogènes au palladium ont été étudiés dans la littérature.<sup>181</sup> Ils sont efficaces pour la formation de liaisons carbone-carbone. Certains peuvent être réutilisés plusieurs fois, les pertes de palladium dans le milieu réactionnel étant relativement faibles. Cependant, ces catalyseurs nécessitent souvent des quantités de palladium relativement importantes.

L'intérêt pour la catalyse à base de nanoparticules (NP) de métal a considérablement augmenté depuis une dizaine d'années.<sup>182</sup> Ces catalyses suscitent toujours autant d'intérêt avec un souci commun de développer des systèmes toujours plus simples et plus efficaces, et surtout plus respectueux de notre environnement.<sup>179</sup> La synthèse de NP de catalyseur à base de palladium, appliquée à la formation de liaisons carbone-carbone, a été décrite par plusieurs auteurs.<sup>183-185</sup> De nombreuses études ont été effectuées sur les procédures d'immobilisation ou de stabilisation des NP sur différents supports organiques tels que les liquides ioniques,<sup>4,186,187</sup> les polymères,<sup>188-192</sup> les matériaux hybrides fluorés organiques-inorganiques,<sup>193</sup> les composés issus de la biomasse,<sup>194</sup> les matériaux composites verre-polymère<sup>195</sup> ainsi que les substrats inorganiques courants tels que les charbons actifs,<sup>196-204</sup> les silices mésoporeuses,<sup>205-208</sup> les

alumines modifiées,<sup>209,210</sup> les zéolithes<sup>211,212</sup> ou encore les MOFs (*Metal-Organic Framework*).<sup>213,214</sup>

En 2006, Karimi *et al*<sup>97</sup> ont rapporté l'utilisation d'ionosilices fonctionnalisées contenant des entités imidazoliums pour immobiliser et stabiliser des nanoparticules de palladium. Ces catalyseurs ont été appliqués au couplage de Suzuki-Miyaura. Ces solides présentent une bonne efficacité catalytique et peuvent être réutilisés durant cinq cycles sans modification leur activité catalytique. Une étude similaire a été publiée par ces mêmes auteurs sur l'immobilisation de NP de palladium dans les ionosilices bi-fonctionnalisées contenant des entités imidazoliums et éthanes ou benzènes. La balance hydrophile / lipophile du support est modifiée par la quantité des groupements éthanes ou benzènes dans le matériau. Elle influence l'activité catalytique et sélectivité de la réaction d'oxydation aérobie d'alcools benzyliques.<sup>109</sup> A notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur l'utilisation d'ionosilices hybrides pour immobiliser des NP de palladium.

C'est pour ces raisons que nos travaux ont porté sur la préparation de catalyseurs hétérogènes aux NP de palladium supportées sur ionosilice hybride et leurs applications en catalyse. Nous avons d'abord étudié la stabilité chimique (par RMN solide <sup>13</sup>C CP-MAS et <sup>29</sup>Si OP-MAS) et structurale (par DRX, adsorption d'azote) du support lors de la synthèse de NP. La formation de NP de palladium est ensuite étudiée par SAXS et MET. Enfin, l'application de ces nouveaux catalyseurs pour le couplage de Suzuki-Miyaura a été discutée.

## 2. Partie expérimentale

### Produits chimiques

Les produits de départ acide phénylboronique (95 %), iodobenzène (98 %), 1-iodo-4-méthoxybenzène (96 %), 1-iodo-4-nitrobenzène (98 %), 4-bromo-3,5-diméthylaniline (99 %), 1-bromo-4-méthoxybenzène (99 %), 1-bromo-4-nitrobenzène (99 %), 4-bromobenzaldehyde (99 %), 4-bromoacétophénone (98 %), 4-bromobenzamide (97 %), 4-bromobenzonitrile (98 %), tétrachloropalladate (II) de sodium trihydrate (Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O, 98 %), phosphate de potassium (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 97 %) et carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99,995 %) sont commercialisés chez Sigma-Aldrich. Tous ces produits ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le matériau **A** est synthétisé à partir de précurseur **1** en présence du surfactant anionique (SHS) selon la procédure décrite précédemment.<sup>77</sup>

### Caractérisation des matériaux

Les analyses en RMN liquide de  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été réalisées sur un spectromètre BRUKER Advance 400 de 400 MHz ou 200 MHz. Les spectres RMN solide ont été réalisés sur un spectromètre Varian VNMRS 300 MHz.

Les diagrammes de diffusion et diffraction ont été enregistrés à partir du montage SAXS du Laboratoire Charles Coulomb à l'Université Montpellier. Le dispositif GeniX3D de chez Xenocs est constitué d'un tube RX micro-foyer couplé à un miroir monochromateur multicouche parabolique. Il délivre un faisceau de rayons X parallèle (0,5 mrad de divergence) et monochromatique (longueur d'onde  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Les échantillons ont été préparés dans un capillaire verre de diamètre de 1,5 mm et d'épaisseur de mur de 0,01 mm.

Les mesures d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K sont réalisées par un appareil Micromeritics Tristar, USA. Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement dégazés à 100 °C sous vide (0,1 mBar) pendant 10 h. La surface spécifique a été calculée sur la base du modèle BET, en prenant une aire de section transversale de 0,162 nm<sup>2</sup> par molécule de diazote. La distribution de taille des pores a été obtenue à partir de la branche des isothermes de désorption en utilisant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Les paramètres de porosité (surface externe + mésoporeuse, le volume total des pores, le volume mésoporeux, le volume microporeux) ont été calculés à partir du segment linéaire de l'alpha-plot.

Les analyses en Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont été réalisées sur un JEOL 1200 EXII, JEOL, Japan. L'échantillon a été dispersé dans l'éthanol puis déposé sur une grille en cuivre.

Les analyses Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur un appareil Hitachi S-4800, Canada. L'analyse est effectuée sur des échantillons métallisés par pulvérisation de platine.

### **Préparation de catalyseurs**

Le tétrachloropalladate (II) de sodium trihydrate est dissout dans 200 mL d'éthanol. A cette solution est ensuite ajouté le matériau **A** (0,2 g, 0,58 mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous condition statique à température ambiante pendant 2 h. La quantité de palladium varie de 0,12 à 1,16 mmol en fonction du rapport molaire entre le palladium et l'azote du matériau (Tableau 7). Puis, le solide a été filtré et rincé trois fois avec 15 mL d'éthanol et séché sous pression réduite à température ambiante dans 10 h. Finalement, les nanoparticules

de Pd ont été obtenues après une réduction sous flux d'hydrogène 36,5 mL min<sup>-1</sup> (20 % dans argon) à 80 °C pendant 2 h.

**Tableau 7.** Quantité de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O utilisée pour la synthèse des catalyseurs

Catalyse	Pd/N	n (mmol)	m (g)
<b>0,2 Pd</b>	0,2	0,12	0,042
<b>0,4 Pd</b>	0,4	0,23	0,080
<b>0,6 Pd</b>	0,6	0,35	0,122
<b>0,8 Pd</b>	0,8	0,46	0,160
<b>1,0 Pd</b>	1,0	0,58	0,202
<b>2,0 Pd</b>	2,0	1,16	0,404

### Test d'activité catalytique

Les nanoparticules de palladium synthétisées sont utilisées pour catalyser le couplage de Suzuki-Miyaura. Ces réactions sont effectuées en appliquant le mode d'opérateur général suivant :

L'acide phénylboronique (0,121 g, 1 mmol), le K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,53 g, 2,5 mmol), le catalyseur (10 mg) et le 1-iodo-4-nitrobenzène (0,249 g, 1 mmol) sont dissouts dans 10 mL d'eau. Le mélange réactionnel est ensuite agité à 80 °C pendant 20 h. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Le catalyseur est séparé par filtration. Le produit final est isolé par trois extractions successives dans 15 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est concentrée sous pression réduite. Le rendement de la réaction a été déterminé par <sup>1</sup>H RMN.

Pour les études de recyclage, le catalyseur après filtration est lavé trois fois avec 15 mL d'eau et trois fois avec 15 mL d'acétate d'éthyle. Il est ensuite séché sous pression atmosphérique pendant 20 h avant réutilisation dans un deuxième cycle.

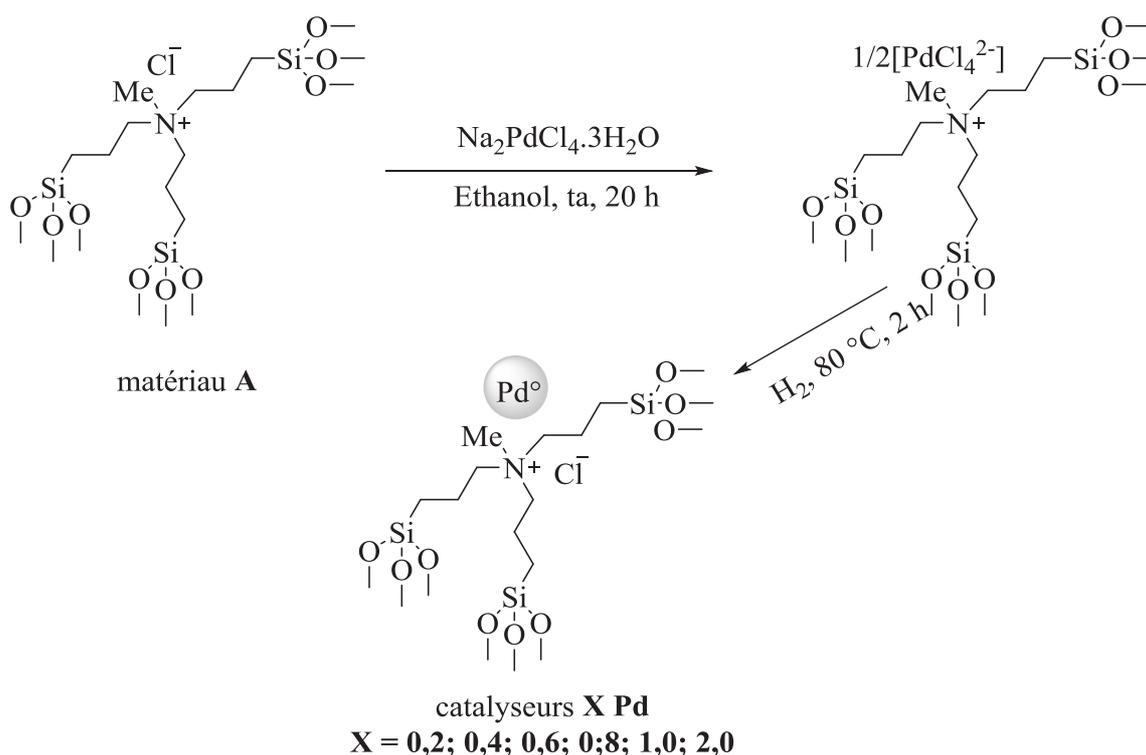
## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Synthèse de matériau

L'ionosilice hybride **A** a été synthétisée à partir du précurseur **1** (Schéma 20) en présence du surfactant anionique (SHS) en suivant le processus décrit précédemment.<sup>77</sup> Ce matériau a ensuite été utilisé dans une procédure d'échange d'ions pour la préparation des NP de palladium.



**Schéma 20.** Structure chimique du précurseur ammonium **1** utilisé pour la synthèse de matériau **A**



**Schéma 21.** Synthèse de nanoparticules de palladium supportées sur l'ionosilice hybride

### 3.2. Synthèse de NP de palladium supportées sur ionosilice

Les nanoparticules de palladium ont été synthétisées en deux étapes. Dans un premier temps, l'ionosilice **A** a été mise en contact avec le tétrachloropalladate (II) de sodium trihydrate ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'éthanol afin d'échanger l'anion  $\text{Cl}^-$  par  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . L'ionosilice recouverte  $\text{PdCl}_4^{2-}$  est ensuite réduite sous hydrogène à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 h pour obtenir les nanoparticules de palladium (Schéma 21). Nous avons synthétisé six échantillons en faisant varier le rapport molaire Pd/N est de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 et 2,0 qui sont nommés, respectivement, **0,2 Pd**; **0,4 Pd**; **0,6 Pd**; **0,8 Pd**; **1,0 Pd** et **2,0 Pd**.

**Tableau 8.** Résultat des analyses élémentaires sur les catalyseurs synthétisés

Catalyseur	$n_{\text{theo. Pd}}$ (mmol)	Pd %	$n_{\text{exp. Pd}}$ (mmol)	Incorporation* %
<b>0,2 Pd</b>	0,12	1,35	0,03	21,5
<b>0,4 Pd</b>	0,23	5,05	0,10	42,0
<b>0,6 Pd</b>	0,35	6,06	0,12	33,1
<b>0,8 Pd</b>	0,46	9,52	0,18	39,6
<b>1,0 Pd</b>	0,58	10,34	0,20	34,1
<b>2,0 Pd</b>	0,58	14,13	0,27	46,6

\* Incorporation de la réaction est calculé comme suit :  $\frac{n_{\text{exp. Pd}}}{n_{\text{theo. Pd}}} * 100 \%$ , dans laquelle,  $n_{\text{exp. Pd}}$  est le nombre de mole de Pd trouvé dans le support et  $n_{\text{theo. Pd}}$  est le nombre de mole de Pd théorique incorporé.

La quantité de palladium supporté sur l'ionosilice a été déterminée par analyse élémentaire. La quantité de palladium augmente de 1,35 à 14,13 % lorsque le rapport molaire Pd/N augmente (Tableau 8). Ces valeurs sont plus faibles que la quantité de palladium initiale ajoutée dans milieu réactionnel. Ceci signifie que la réaction d'échange n'est pas complète avec une incorporation qui varie entre 21,5 et 46,6 %. Il reste des espèces palladium non échangées dans la solution. Néanmoins, ces résultats confirment également la présence de palladium sur l'ionosilice et le succès de l'incorporation de NP de palladium.

### 3.3. Stabilité chimique des ionosilices dans les conditions de la préparation des catalyseurs au NP de palladium

Après avoir déposé les NP de palladium sur l'ionosilice hybride, nous nous sommes intéressés à la stabilité chimique des sous-structures organo-ioniques du support. Pour déterminer sa stabilité, les techniques de RMN solide de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS et  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS ont été utilisées.

Nous avons enregistré dans un premier temps le spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS sur le catalyseur **2,0 Pd** qui a été synthétisé en utilisant le rapport molaire Pd/N le plus élevé. La Figure 13 présente la comparaison les spectres de RMN solide du matériau **A** et du catalyseur **2,0 Pd**. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS pour ces deux échantillons sont similaires. Ceci signifie qu'aucune modification chimique du matériau n'a eu lieu pendant le processus de synthèse de NP de palladium.

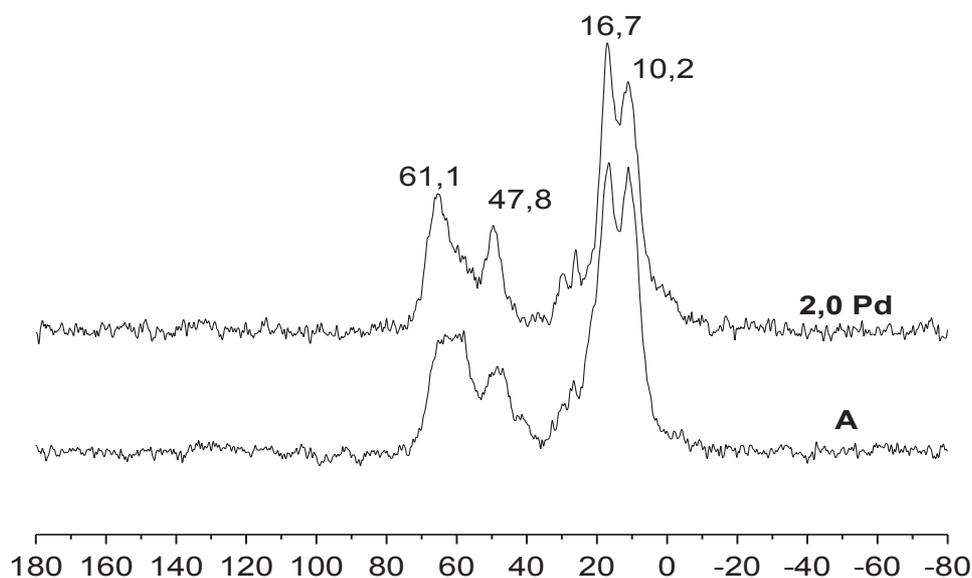


Figure 13. Spectres RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des matériaux **A** et **2,0 Pd**

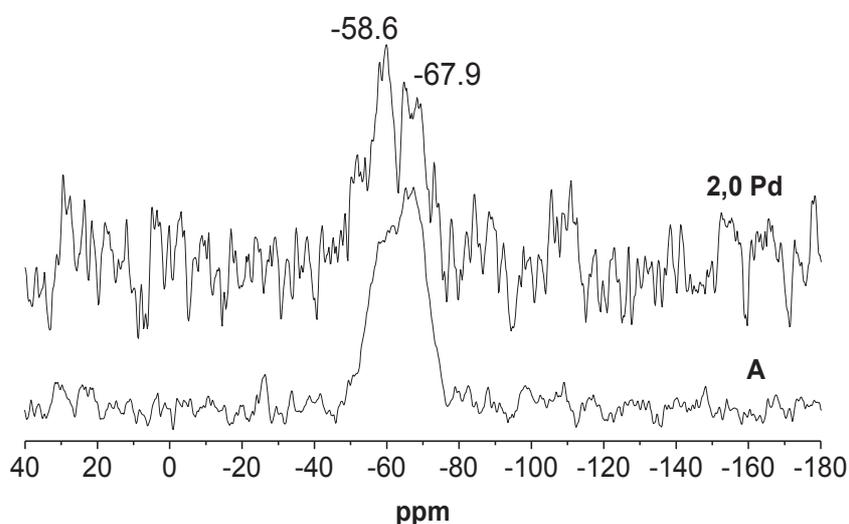


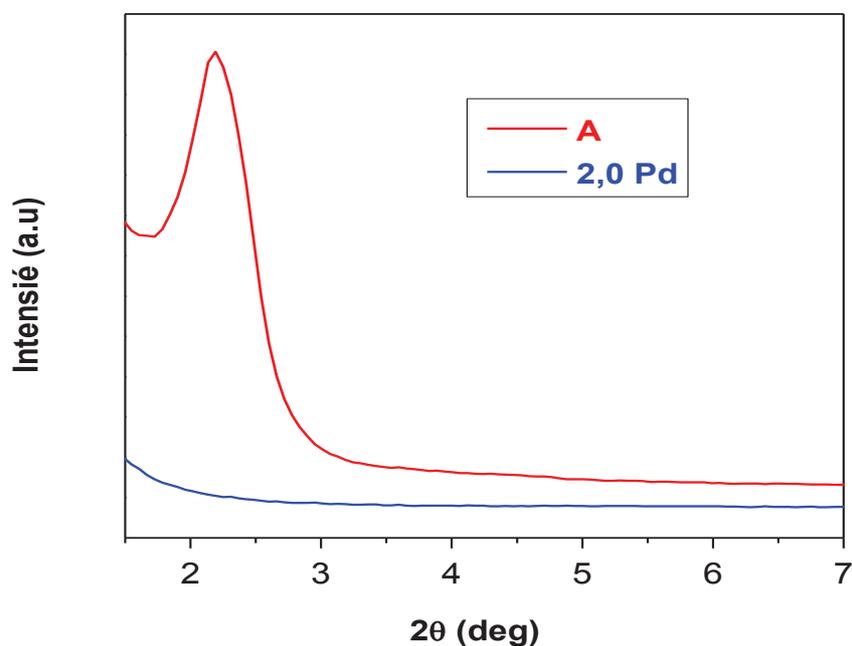
Figure 14. Spectres RMN solide  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS des matériaux **A** et **2,0 Pd**

De plus, ce résultat a également été confirmé par RMN solide  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS. Les spectres RMN solide  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS des matériaux **A** et **2,0 Pd** sont présentés dans la Figure 14. Les deux spectres montrent deux signaux type T ( $T^2 = -58,6$  ppm et  $T^3 = -67,9$  ppm) indiquant la présence des sous-structures R-SiO<sub>3</sub>. L'absence des signaux de type Q (-100 ppm) sur le spectre  $^{29}\text{Si}$  OP-MAS du catalyseur **2,0 Pd** indique qu'aucun clivage de la liaison

Si-C n'a eu lieu pendant la synthèse de NP de palladium. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus en RMN du carbone. Les deux analyses RMN confirment la stabilité de la sous-structure ammonium du support lors de la synthèse des NP de palladium. Des résultats similaires ont été obtenus avec les autres catalyseurs.

### 3.4. Stabilité structurale des ionosilices dans les conditions de la préparation des catalyseurs au NP de palladium

Après avoir confirmé la stabilité chimique de l'ionosilice lors la synthèse des NP, nous avons ensuite étudié la stabilité structurale de ce support. Ceci a été étudié par diffraction de rayons X. La Figure 15 présente les diffractogrammes de rayons X du matériau **A** et du support du catalyseur **2,0 Pd**. Le pic diffraction à  $2\theta = 2,19^\circ$  sur le diffractogramme d'ionosilice **A** n'est pas observé sur le diffractogramme du catalyseur supporté **2,0 Pd**. Ceci indique que la structure de l'ionosilice **A** disparaît au cours de la préparation de NP de palladium et donne lieu à des supports de catalyseurs non nanostructurés. Des résultats similaires ont été obtenus sur les autres matériaux.



**Figure 15.** Diffractogrammes de rayons X de l'ionosilice **A** et du catalyseur **2,0 Pd**

La texture des catalyseurs a également été analysée par adsorption d'azote. La Figure 16 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur le matériau **A** et le catalyseur **2,0 Pd**. L'isotherme montre que le matériau **A** présente une grande porosité avec une surface

spécifique de  $751 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  tandis que le catalyseur **2,0 Pd** présente une faible porosité avec une surface spécifique de  $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Le catalyseur est non poreux. La structure d'ionosilice **A** est instable lors de la préparation de NP de palladium. Ce résultat est en accord avec les expériences de diffraction de rayons X. Les parois du matériau **A** sont flexibles, et ils sont détruits quand l'anion  $\text{Cl}^-$  est échangé par  $\text{PdCl}_4^{2-}$ .

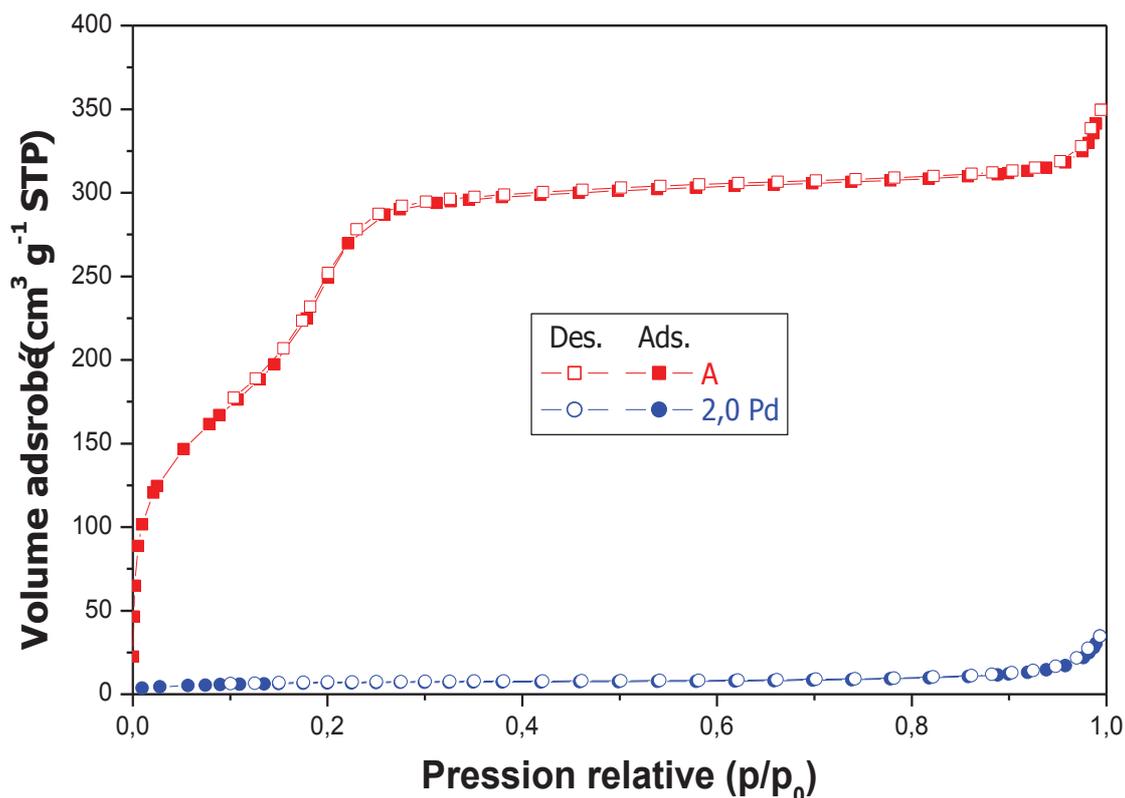


Figure 16. Isothermes d'adsorption-désorption de diazote sur ionosilice **A** et **2,0 Pd**

### 3.5. Etudes morphologiques des catalyseurs

La Photo 3 montre les clichés MEB des catalyseurs supporté étudiés. Les morphologies des catalyseurs sont similaires. Ils se présentent sous forme des fibres avec un diamètre de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$  et une longueur de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$ . La morphologie des catalyseurs recouverts de NP correspond à la morphologie des supports ionosilices initiales. Ceci montre que la morphologie des ionosilices ne change pas au cours de la synthèse des catalyseurs.

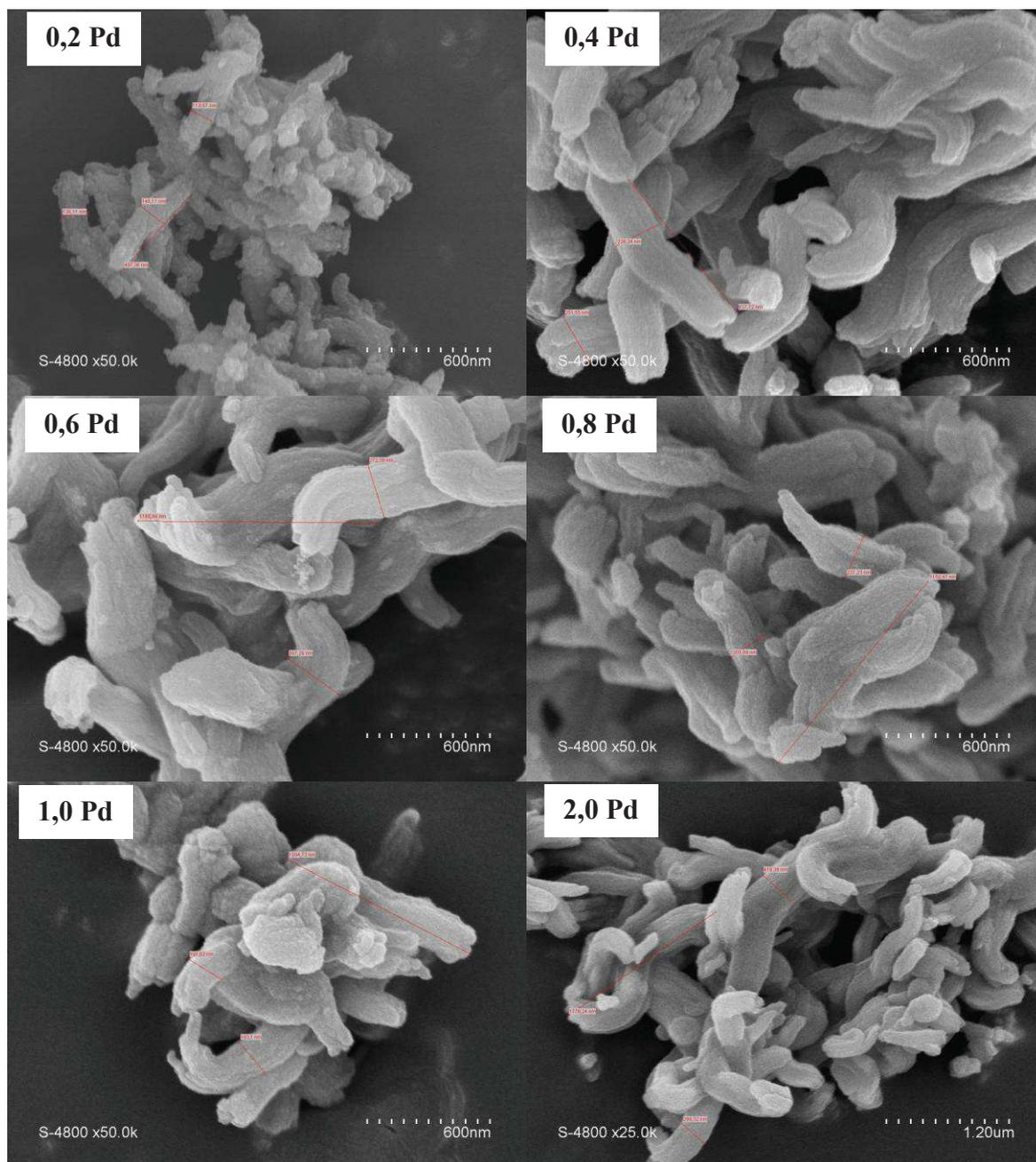


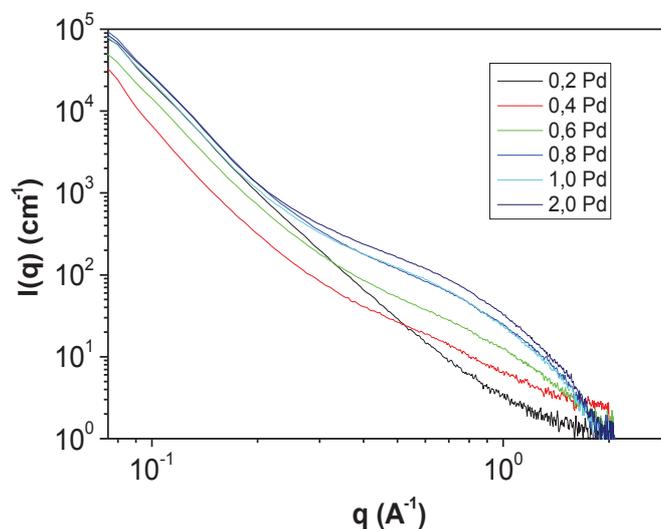
Photo 3. Clichés MEB des catalyseurs

### 3.6. Caractérisation de NP de palladium

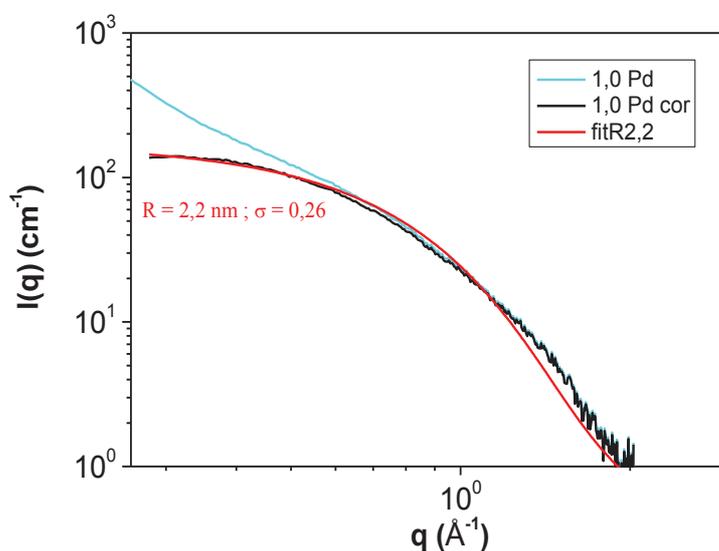
#### 3.6.1. Diffusion des rayons X aux petits angles (ou SAXS : Small Angle X-rays Scattering)

Les NP de palladium supportées sur l'ionosilice ont été caractérisées par diffusion des rayons X aux petits angles. La Figure 17 montre les diagrammes de diffusion de rayons X à petit angle des nanoparticules étudiées. La contribution de NP de palladium augmente avec la concentration de Pd dans l'échantillon et atteint un maximum à partir de **0,8 Pd**. La

contribution des NP de palladium est similaire et cela montre que ces catalyseurs présentent des NP de palladium de même taille.



**Figure 17.** Diffractogrammes de diffusion de rayons X aux petits angles des catalyseurs pour différentes quantités initiales en palladium



**Figure 18.** Caractérisation de NP de palladium par SAXS sur le catalyseur **1,0 Pd** : la courbe 1,0 Pd cor (noir) est la correction du signal de diffusion après élimination l'adsorption de rayons X par le support; la courbe fitR2,2 (rouge) présente la courbe calculée théoriquement pour les NP sphériques de taille de 2,2 nm et la polydispersité de 0,26.

Les calculs de taille de NP de palladium ont été effectués sur le catalyseur **1,0 Pd**. La Figure 18 montre le résultat des calculs de taille des NP de palladium sur le catalyseur **1,0 Pd**. La contribution de la diffusion du support a été soustraite. Le signal obtenu a été comparé à diffusion calculé théoriquement pour des NP sphériques ( $R_0 = 2,2$  nm et polydispersité  $\sigma = 0,26$ ). La superposition des deux courbes permet d'estimer les tailles des NP de palladium dans le catalyseur **1,0 Pd** supportées sur l'ionosilice et qui est de  $4,4 \pm 0,5$  nm.

### **3.6.2. Microscopie électronique à transmissions (MET)**

Les nanoparticules de palladium ont également été caractérisées par microscopie électronique à transmission. La Photo 4 présente des clichés MET des nanoparticules de catalyseurs étudiés.

La dispersion des nanoparticules dans le support d'ionosilice dépend de la concentration en Pd dans l'échantillon. A faible concentration de Pd, nous avons observé que les nanoparticules sont bien dispersées dans le support. Une fois que la concentration de Pd augmente, les nanoparticules de Pd sont formées sous la forme d'agrégats. Il est intéressant de noter que ces agrégats sont orientés, ce qui est probablement expliqué par nano-structuration du support. En général, la taille des nanoparticules de Pd dans le support est de 4 à 6 nm. De plus, dans le cas du catalyseur **2,0 Pd**, préparé avec un excès de  $\text{PdCl}_4^{2-}$  (2 équiv.), nous avons observé la formation de grosses nanoparticules de palladium (de 10 à 20 nm) à la surface du support.

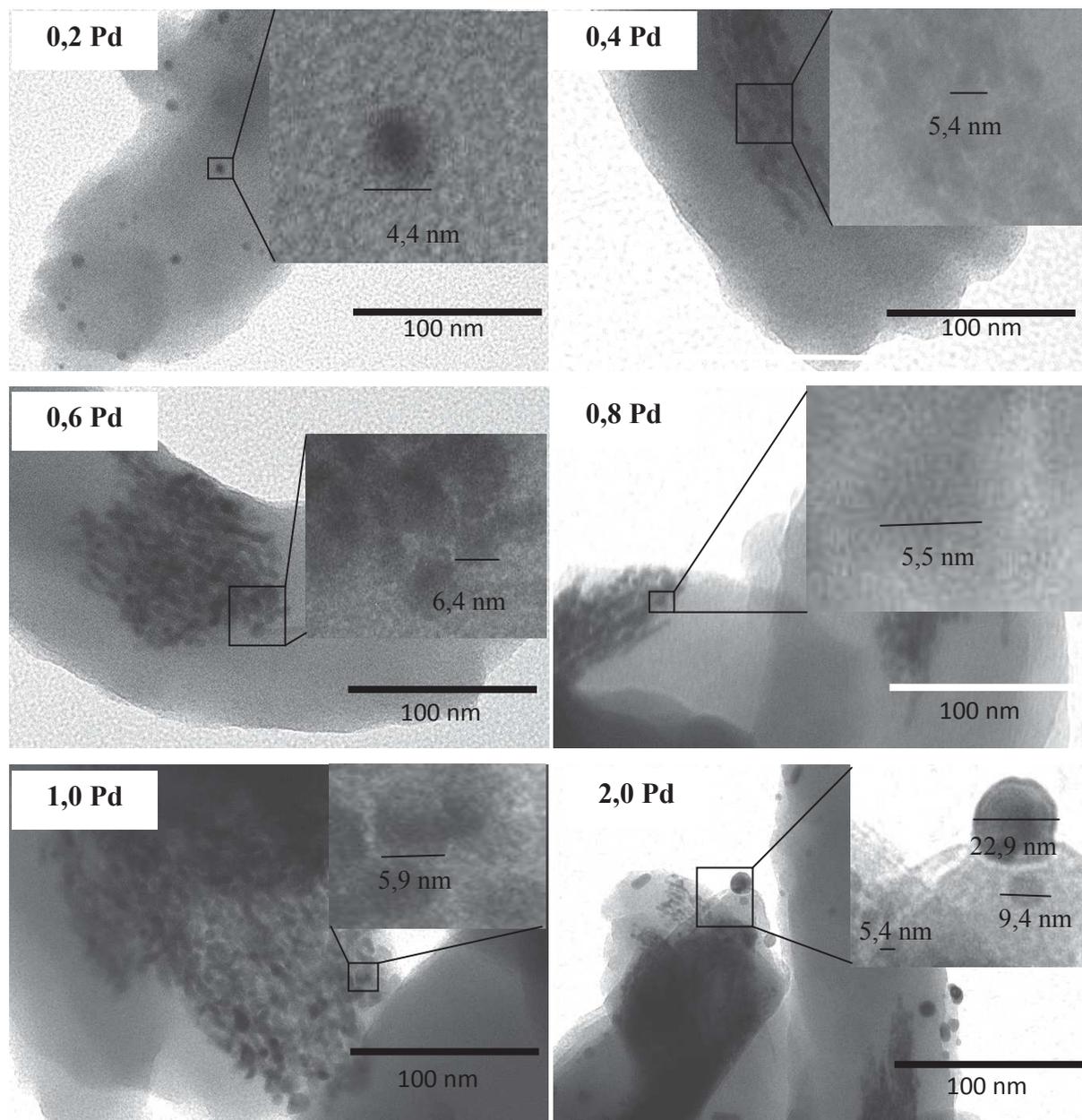


Photo 4. Clichés MET des catalyseurs

#### 4. Conclusion

L'ionosilice nanostructurée contenant des entités ammoniums a été utilisée comme support pour immobiliser et stabiliser des nanoparticules de palladium. Les résultats de cette étude montrent que la sous-structure ammonium est stable dans le processus d'échange d'anion et la réduction par hydrogène à 80 °C. Cependant, la porosité de matériau est perdue lorsque l'anion chlorure est échangé par  $\text{PdCl}_4^{2-}$  dans éthanol. Le matériau est donc non poreux après incorporation des nanoparticules de palladium.

Par échange anionique et réduction par hydrogène, nous avons obtenu des nanoparticules de palladium supportées sur une ionosilice. La taille des nanoparticules

caractérisées par SAXS est de 4,4 nm avec une polydispersité de 26 %. Les images MET montrent des résultats similaires. La plupart des nanoparticules ont une taille d'environ 4,2 à 6,0 nm. Nous avons trouvé également des grandes nanoparticules de taille plus importante (10 à 20 nm). Ces nanoparticules se présentent sous forme d'agrégats ou des plus grosses nanoparticules sont formées à la surface des ionosilices en particulier dans le cas de l'échantillon **2,0 Pd**.

Les nanoparticules de palladium supportées dans l'ionosilice sont des systèmes intéressants pour l'application au couplage carbone-carbone.

## Conclusion générale

---

Nous avons synthétisé divers précurseurs amines et ammoniums silylés en vue de la synthèse de nouveaux échangeurs d'anions hybrides organiques-inorganiques.

Trois précurseurs amines et ammoniums silylés ont été synthétisés. Nous avons ensuite synthétisé des ionosilices hybrides à partir de ces précurseurs en présence de surfactants anionique (SHS), neutre (P123), cationique (CTAB) ou encore en utilisant des conditions d'activation classique par l'anion fluorure ( $F^-$ ) en absence du surfactant. Des matériaux présentant différentes textures, différentes architectures et morphologies ont été obtenus. Les ionosilices obtenues en utilisant le surfactant anionique (SHS) présentent une architecture régulière au niveau mésoscopique et une porosité importante. Cependant, les matériaux obtenus en utilisant du surfactant cationique (CTAB) et du surfactant neutre (P123) sont non structurés et présentent une faible porosité. Les ionosilices non poreuses sont obtenues en utilisant des conditions d'activation classique par l'anion fluorure ( $F^-$ ) sans surfactant.

Par ailleurs, nous avons rapporté la synthèse des nouvelles ionosilices hybrides à partir de précurseurs ammoniums aromatiques *trissilylés*. La formation de matériaux nanostructurés et leur stabilité structurale dépendent la taille du groupement aromatique substitué sur le précurseur ammonium. Le nanocomposite obtenu à partir du précurseur contenant le groupement diphenyle est le plus structuré. Cependant, la stabilité structurale diminue quand la taille de groupement aromatique augmente. Le matériau présentant le groupement benzyle possède une stabilité structurale. Après élimination du surfactant, il présente une surface spécifique élevée ( $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et une architecture régulière au niveau mésoscopique. Néanmoins, la structure des matériaux contenant un groupement styryle ou diphenyle s'effondre au cours d'un lavage du surfactant, ce qui conduit à des matériaux non poreux.

Les propriétés interfaciales des ionosilices ont été étudiées par adsorption de différentes molécules sondes. Ces ionosilices possèdent un caractère très hydrophile alors que leur caractère lipophile est beaucoup moins prononcé. Cette propriété est essentielle pour assurer une bonne mouillabilité du matériau en milieu aqueux et par conséquent, rendre l'ensemble du matériau accessible et atteindre des cinétiques d'échanges rapides. De plus, ce caractère hydrophile peut être modulé en modifiant de la sous-structure du cation ou de l'anion échangeable.

Ces nouveaux échangeurs d'anions ont été utilisés pour les études d'adsorption d'anions en milieux aqueux.

Nous avons étudié notamment l'influence de la porosité et de la nature de la sous-structure ammonium sur leurs propriétés d'adsorption de chromate. La capacité d'adsorption de chromate diminue légèrement en diminuant la porosité. La capacité d'adsorption maximale (2,6 mmol g<sup>-1</sup>) a été obtenue avec le matériau le plus poreux. Néanmoins, le matériau non poreux présente également une capacité d'adsorption relativement élevée de 1,7 mmol g<sup>-1</sup>. L'influence du pH sur la capacité d'adsorption d'ion a été étudiée. La capacité d'adsorption est optimale dans une gamme de pH 3 à 5. L'augmentation ou la diminution du pH en dehors de cette zone conduit à la diminution de la capacité d'adsorption. Cette diminution peut être expliquée par la présence des anions compétitifs (Cl<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup>), le changement de la forme de l'anion chromate en fonction du pH ainsi que la neutralisation des entités amines tertiaires à pH basique. En outre, la cinétique d'adsorption du chromate sur les ionosilices est très rapide. Au bout de 10 minutes, environ 90 % de la capacité maximale sont atteints. La porosité élevée favorise la diffusion et le transfert de masse et ces solides montrent une cinétique d'adsorption plus rapide comparée aux ionosilices moins et non poreuses. Les effets enthalpiques sont essentiellement liés à la nature de la sous-structure pour les faibles taux de recouvrement, alors que les effets de la porosité sont plus prononcés lorsque l'on s'approche de la saturation.

Les effets d'irradiation sur la stabilité structurale et leur capacité d'adsorption ont été également étudiés. Les ionosilices hybrides présentent une stabilité élevée *vis-à-vis* des rayonnements. Aucune modification de la sous-structure chimique ni de la texture n'est observée après l'exposition aux radiations. De plus, ces matériaux possèdent une capacité d'adsorption d'iodure élevée (1,5 mmol g<sup>-1</sup>). Ce sont donc des absorbants efficaces pour le stockage à long terme des déchets radioactifs.

Nous avons ensuite testé l'utilisation des ionosilices pour l'adsorption des anions organiques comme par exemple les principes actifs (le diclofénac, le sulindac et le *p*-aminosalicylate) ou les colorants (le méthyle orange). Ces matériaux montrent également une capacité d'adsorption élevée même à faible concentration. Ces solides sont très intéressants pour la rétention des anions organiques en milieux aqueux.

Enfin, nous avons étudié la préparation de nanoparticules de palladium supportées sur les ionosilices et leur application pour le couplage de Suzuki-Miyaura. Les NP de palladium supportées sur ionosilice hybrides ont été synthétisées par échange de l'anion chlorure (Cl<sup>-</sup>) avec PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> suivi d'une réduction par hydrogène. Les NP de palladium présentant une taille d'environ de 4 à 5 nm ont été obtenues. Ces catalyseurs présentent un grand potentiel d'application pour des réactions pallado-catalysés.

Ce travail de thèse présente une démarche originale sur l'élaboration des ionosilices hybrides et leurs applications pour la rétention des anions en milieu aqueux, la modification de surface et en tant que support de catalyseur. La possibilité de mise en forme de ces matériaux tout en conservant ses propriétés d'échange seront un avantage certain pour s'adapter aux différents procédés de traitement. La synthèse des nouveaux matériaux par fonctionnalisation des polymères avec les précurseurs silylés permet d'obtenir des matériaux hybrides combinant trois contributions polymère-ionique-silice. Ces nouveaux matériaux pourraient présenter des propriétés intéressantes comme par exemple la stabilité, la capacité d'adsorption,... pour des applications dans le traitement des déchets radioactifs et les eaux usées.

# Références

- (1) Wilkes, J. S.; Wasserscheid, P.; Welton, T. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (2) Bouchal, R.; Prelot, B.; Hesemann, P. *RSC Advances* **2016**, *6*, 39125-39130.
- (3) Earle, M.; Wasserscheid, P.; Schulz, P.; Olivier-Bourbigou, H.; Favre, F.; Vaultier, M.; Kirschning, A.; Singh, V.; Riisager, A.; Fehrmann, R.; Kuhlmann, S. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (4) Yang, X.; Fei, Z.; Zhao, D.; Ang, W. H.; Li, Y.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3292-3297.
- (5) Kennedy, D. F.; Drummond, C. J.; Peat, T. S.; Newman, J. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1777-1785.
- (6) Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3428-3430.
- (7) Liu, H.; Liu, Y.; Li, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1685-1697.
- (8) Moustafa, E. M.; Zein El Abedin, S.; Shkurankov, A.; Zschippang, E.; Saad, A. Y.; Bund, A.; Endres, F. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4693-4704.
- (9) Gutel, T., Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- (10) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988-992.
- (11) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- (12) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- (13) Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682-1701.
- (14) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317-2326.
- (15) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3216-3251.
- (16) Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P. Y.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, *368*, 317-321.
- (17) Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147-1160.
- (18) Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P. Y.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
- (19) Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *267*, 865-867.
- (20) Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *269*, 1242-1244.
- (21) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.
- (22) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- (23) Wan, Y.; Zhao *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107*, 2821-2860.
- (24) Szczodrowski, K.; Prelot, B.; Lantenois, S.; Douillard, J. M.; Zajac, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *124*, 84-93.
- (25) Meziani, M. J.; Benalla, H. *Thermochimica Acta* **2001**, *372*, 103-107.
- (26) Meziani, M. J.; Zajac, J.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Partyka, S. *Langmuir* **1997**, *13*, 5409-5417.

- (27) Luque, R.; Mariana Balu, A.; Manuel Campelo, J.; Dolores Gracia, M.; Losada, E.; Pineda, A.; Angel Romero, A.; Carlos Serrano-Ruiz, J. In *Catalysis: Volume 24*; The Royal Society of Chemistry, 2012; Vol. 24.
- (28) Gibson, L. T. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5163-5172.
- (29) Jang, K.-S.; Kim, H.-J.; Johnson, J. R.; Kim, W.-g.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3025-3028.
- (30) Gallis, K. W.; Araujo, J. T.; Duff, K. J.; Moore, J. G.; Landry, C. C. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1452-1455.
- (31) Carlsson, N.; Gustafsson, H.; Thörn, C.; Olsson, L.; Holmberg, K.; Åkerman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *205*, 339-360.
- (32) Slowing, I. I.; Vivero-Escoto, J. L.; Wu, C.-W.; Lin, V. S. Y. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1278-1288.
- (33) Walcarius, A. *Electroanalysis* **2015**, *27*, 1303-1340.
- (34) Walcarius, A. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 711-738.
- (35) Walcarius, A. *Electroanalysis* **1998**, *10*, 1217-1235.
- (36) Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.
- (37) Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Holderich, W. F. *Green Chem.* **2002**, *4*, 88-93.
- (38) Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302-3308.
- (39) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611-9614.
- (40) Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1999**, *402*, 867-871.
- (41) Karimi, B.; Mansouri, F.; Khorasani, M. *Curr. Org. Chem.* **2015**, *20*, 349-380.
- (42) Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2002**, *44*, 321-374.
- (43) Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Holderich, W. F. *Appl. Catal., A* **2001**, *215*, 185-190.
- (44) Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Holderich, W. F. *Supported Catalysts and Their Applications* **2001**, 242-246.
- (45) Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Holderich, W. F. *Top. Catal.* **2001**, *14*, 139-144.
- (46) Holderich, W. F.; Wagner, H. H.; Valkenberg, M. H.; Sherrington, D. C.; Kybett, A. P. In *Supported Catalysts and Their Applications*; The Royal Society of Chemistry, 2001.
- (47) DeCastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Holderich, W. F. *J. Catal.* **2000**, *196*, 86-94.
- (48) Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A. *Chem. Commun.* **2002**, 3010-3011.
- (49) Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932-12933.
- (50) Selvam, T.; Machoke, A.; Schwieger, W. *Appl. Catal., A* **2012**, *445-446*, 92-101.
- (51) Liu, Y.; Guo, L.; Zhu, L.; Sun, X.; Chen, J. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2010**, *158*, 108-114.
- (52) El Kadib, A.; Hesemann, P.; Molvinger, K.; Brandner, J.; Biolley, C.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E.; Brunel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2882-2892.
- (53) Xin, B.; Hao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7171-7187.
- (54) Coman, S. M.; Florea, M.; Parvulescu, V. I.; David, V.; Medvedovici, A.; De Vos, D.; Jacobs, P. A.; Poncelet, G.; Grange, P. *J. Catal.* **2007**, *249*, 359-369.
- (55) Romanos, G. E.; Vangeli, O. C.; Stefanopoulos, K. L.; Kouvelos, E. P.; Papageorgiou, S. K.; Favvas, E. P.; Kanellopoulos, N. K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 53-61.

- (56) Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1768-1769.
- (57) Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Holderich, W. F.; Sherrington, D. C.; Kybett, A. P. In *Supported Catalysts and Their Applications*; The Royal Society of Chemistry, 2001.
- (58) Alvaro, M.; Ferrer, B.; Fornes, V.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2546-2547.
- (59) Alvaro, M.; Ferrer, B.; Garcia, H.; Rey, F. *Chem. Commun.* **2002**, 2012-2013.
- (60) Balkus, K. J.; Pisklak, T. J.; Hundt, G.; Sibert, J.; Zhang, Y. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 1-13.
- (61) Karimi, B.; Khorasani, M.; Vali, H.; Luque, R. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 6575-6585.
- (62) Burleigh, M. C.; Markowitz, M. A.; Spector, M. S.; Gaber, B. P. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4760-4766.
- (63) Gruning, W. R.; Siddiqi, G.; Safonova, O. V.; Coperet, C. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 673-679.
- (64) Che, S.; Garcia-Bennett, A. E.; Yokoi, T.; Sakamoto, K.; Kunieda, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 801-805.
- (65) Ma, Y. H.; Xing, L.; Zheng, H. Q.; Che, S. N. *Langmuir* **2011**, *27*, 517-520.
- (66) Gao, C. B.; Che, S. A. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2750-2768.
- (67) Yokoi, T.; Yoshitake, H.; Yamada, T.; Kubota, Y.; Tatsumi, T. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1125-1135.
- (68) Garcia-Bennett, A. E.; Terasaki, O.; Che, S.; Tatsumi, T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 813-821.
- (69) Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nature* **2004**, *429*, 281-284.
- (70) Han, L.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Li, Y.; Che, S. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1216-1221.
- (71) Lee, B.; Im, H. J.; Luo, H. M.; Hagaman, E. W.; Dai, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 5372-5376.
- (72) Mizoshita, N.; Yamanaka, K.; Shimada, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9235-9237.
- (73) Waki, M.; Mizoshita, N.; Ohsuna, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8163-8165.
- (74) Maegawa, Y.; Inagaki, S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13007-13016.
- (75) Ishito, N.; Kobayashi, H.; Nakajima, K.; Maegawa, Y.; Inagaki, S.; Hara, K.; Fukuoka, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15564-15569.
- (76) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *142*, 292-300.
- (77) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Linh Tran, T. M.; Moreau, J. J. E. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3910-3917.
- (78) El Hankari, S.; Motos-Perez, B.; Hesemann, P.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. E. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6948-6955.
- (79) El Hankari, S.; Hesemann, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5288-5298.
- (80) Lee, B.; Bao, L. L.; Im, H. J.; Dai, S.; Hagaman, E. W.; Lin, J. S. *Langmuir* **2003**, *19*, 4246-4252.
- (81) Yoshitake, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4603-4610.
- (82) Idris, S. A.; Alotaibi, K. M.; Peshkur, T. A.; Anderson, P.; Morris, M.; Gibson, L. T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *165*, 99-105.
- (83) Idris, S. A.; Alotaibi, K.; Peshkur, T. A.; Anderson, P.; Gibson, L. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *386*, 344-349.

- (84) Zhu, L. L.; Zhang, C.; Liu, Y. H.; Wang, D. Y.; Chen, J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1553-1559.
- (85) Ciriminna, R.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E.; Carraro, M.; Campestri, S.; Pagliaro, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5220-5224.
- (86) Ju, Y. H.; Webb, O. F.; Dai, S.; Lin, J. S.; Barnes, C. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 550-553.
- (87) Petrova, M.; Guigue, M.; Venault, L.; Moisy, P.; Hesemann, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10182-10188.
- (88) Abdel-Fattah, T. M.; Mahmoud, M. E. *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2011**, *172*, 177-183.
- (89) Petrova, M.; Guigue, M.; Venault, L.; Moisy, P.; Hesemann, P. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17*, 10182-8.
- (90) Chi, Y. S.; Lee, J. K.; Lee, S.-g.; Choi, I. S. *Langmuir* **2004**, *20*, 3024-3027.
- (91) Litschauer, M.; Puchberger, M.; Peterlik, H.; Neouze, M.-A. *J. Mater. Chem.* **2009**, *20*, 1269-1276.
- (92) Ye, C.; Wang, X.; Wang, H.; Wang, Z. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2014**, *45*, 2868-2877.
- (93) Taubert, A.; Palivan, C.; Casse, O.; Gozzo, F.; Schmitt, B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4077-4082.
- (94) Inagaki, Y.; Yabe, M. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan* **2003**, *66*, 597-600.
- (95) Ferre, M.; Pleixats, R.; Man, M. W. C.; Cattoen, X. *Green Chem.* **2016**, *18*, 881-922.
- (96) El Hankari, S.; Motos-Perez, B.; Hesemann, P.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6704-6706.
- (97) Karimi, B.; Elhamifar, D.; Clark, J. H.; Hunt, A. J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8047-8053.
- (98) Karimi, B.; Gholinejad, M.; Khorasani, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8961-8963.
- (99) Elhamifar, D.; Hosseinpour, F.; Karimi, B.; Hajati, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *204*, 269-275.
- (100) Huang, J.; Jiang, T.; Han, B.; Wu, W.; Liu, Z.; Xie, Z.; Zhang, J. *Catal. Lett.* **2005**, *103*, 59-62.
- (101) Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; dos Santos, J. H. Z.; Dupont, J. *Dalton Trans.* **2007**, 5549-5553.
- (102) Sahoo, S.; Kumar, P.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B. *Appl. Catal., A* **2009**, *354*, 17-25.
- (103) Karimi, B.; Rostami, F. B.; Khorasani, M.; Elhamifar, D.; Vali, H. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6114-6119.
- (104) Karimi, B.; Jafari, E.; Enders, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7253-7258.
- (105) Liu, C.; Tan, R.; Sun, W. Q.; Yin, D. H. *Chinese Journal of Catalysis* **2012**, *33*, 1032-1040.
- (106) Karimi, B.; Khorasani, M.; Rostami, F. B.; Elhamifar, D.; Vali, H. *Chempluschem* **2015**, *80*, 990-999.
- (107) Ciriminna, R.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E.; Carraro, M.; Campestri, S.; Pagliaro, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5220-5224.
- (108) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5363-5366.
- (109) Karimi, B.; Khorasani, M.; Vali, H.; Vargas, C.; Luque, R. *Acs Catalysis* **2015**, *5*, 4189-4200.
- (110) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Tran, T. M. L.; Moreau, J. J. E. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3910-3917.
- (111) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 292-300.
- (112) El Hankari, S.; Bouhaouss, A.; Hesemann, P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *180*, 196-208.

- (113) Lee, J. S.; Deorkar, N. V.; Tavlarides, L. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2812-2820.
- (114) Lee, B.; Bao, L. L.; Im, H.-J.; Dai, S.; Hagaman, E. W.; Lin, J. S. *Langmuir* **2003**, *19*, 4246-4252.
- (115) de Campos, E. A.; Alfaya, A. A. S.; Ferrari, R. T.; Costa, C. M. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 97-104.
- (116) de Campos, E. A.; da Silva Alfaya, A. A.; Ferrari, R. T.; Costa, C. M. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 97-104.
- (117) Descalzo, A. B.; Jimenez, D.; Marcos, M. D.; Martínez-Máñez, R.; Soto, J.; El Haskouri, J.; Guillém, C.; Beltrán, D.; Amorós, P.; Borrachero, M. V. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2002**, *14*, 966-969.
- (118) El Hankari, S.; El Kadib, A.; Finiels, A.; Bouhaouss, A.; Moreau, J. J.; Crudden, C. M.; Brunel, D.; Hesemann, P. *Chemistry* **2011**, *17*, 8984-94.
- (119) Nguyen, T. P.; Hesemann, P.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4164-4171.
- (120) Gadenne, B.; Hesemann, P.; Polshettiwar, V.; Moreau, J. J. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3697-3702.
- (121) Hesemann, P.; Nguyen, T.; Hankari, S. *Materials* **2014**, *7*, 2978.
- (122) Motos-Pérez, B.; Roeser, J.; Thomas, A.; Hesemann, P. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 290-299.
- (123) Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6784-6790.
- (124) Dinker, M. K.; Kulkarni, P. S. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2521-2540.
- (125) Wang, X. M.; Zeng, Q. L.; Huang, J. H.; Liu, Y. N. *Desalination Water. Treat.* **2015**, *54*, 1893-1902.
- (126) Silva, C. F. N.; Lazarin, A. I. M.; Sernaglia, R. L.; Andreotti, E. I. S. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *47*, 1539-1543.
- (127) Meier, D. M.; Urakawa, A.; Baiker, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 10132-10139.
- (128) Hocine, O.; Boufatit, A.; Khouider, A. *Desalination* **2004**, *167*, 141-145.
- (129) Montilla, F.; Michaud, P. A.; Morallón, E.; Vázquez, J. L.; Comminellis, C. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3509-3513.
- (130) Liu, X. Q.; Li, Y.; Wang, C.; Ji, M. *Desalination. Water. Treat.* **2015**, *55*, 1840-1850.
- (131) Tan, N. C. G.; Leeuwen, A. v.; Voorthuizen, E. M. v.; Slenders, P.; Prenafeta-Boldú, F. X.; Temmink, H.; Lettinga, G.; Field, J. A. *Biodegradation* **2005**, *16*, 527-537.
- (132) Ayranci, E.; Duman, O. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 542-552.
- (133) Sanchez-Sanchez, A.; Suarez-Garcia, F.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. *Carbon* **2015**, *94*, 152-159.
- (134) Majidi, R.; Karami, A. R. *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 5-10.
- (135) Wu, W. H.; Jiang, W.; Zhang, W. D.; Lin, D. H.; Yang, K. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 8373-8382.
- (136) Wang, C. H.; Li, S.; Zhang, R. Q.; Lin, Z. J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1146-1153.
- (137) Yang, K.; Xing, B. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5989-6008.
- (138) Rajesh, C.; Majumder, C.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*.
- (139) Zhang, H. Y.; Li, A. M.; Sun, J.; Li, P. H. *Chem. Eng. J.* **2013**, *217*, 354-362.
- (140) Wang, X. M.; Huang, J. H.; Huang, K. L. *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 158-163.
- (141) Huang, J. H.; Wang, X. M.; Deng, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 19-23.
- (142) Wang, H. L.; Fei, Z. H.; Chen, J. L.; Zhang, Q. X.; Xu, Y. H. *J. Environ. Sci. (China)* **2007**, *19*, 1298-1304.
- (143) Wang, H. L.; Fei, Z. H.; Chen, J. L.; Zhang, Q. X. *Chin. J. Polym. Sci.* **2007**, *25*, 235-244.

- (144) Wang, H. L.; Chen, J. L.; Zhang, Q. X. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2006**, *24*, 17-28.
- (145) Pan, B. C.; Xiong, Y.; Li, A. M.; Chen, J. L.; Zhang, Q. X.; Jin, X. Y. *React. Funct. Polym.* **2002**, *53*, 63-72.
- (146) Crini, G.; Janus, L.; Morcellet, M.; Torri, G.; Morin, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 2903-2910.
- (147) Roik, N. V.; Belyakova, L. A. *J. Solid State Chem.* **2014**, *215*, 284-291.
- (148) Shieh, F. K.; Hsiao, C. T.; Wu, J. W.; Sue, Y. C.; Bao, Y. L.; Liu, Y. H.; Wan, L.; Hsu, M. H.; Deka, J. R.; Kao, H. M. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 1083-1091.
- (149) Roik, N. V.; Belyakova, L. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362*, 172-179.
- (150) Ghosh, S.; Badruddoza, A. Z. M.; Uddin, M. S.; Hidajat, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 483-492.
- (151) Ambrogi, V.; Perioli, L.; Marmottini, F.; Latterini, L.; Rossi, C.; Costantino, U. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1173-1177.
- (152) Favoriti, P.; Treiner, C. *Langmuir* **1998**, *14*, 7493-7502.
- (153) Bury, R.; Favoriti, P.; Treiner, C. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *139*, 99-107.
- (154) Zhang, J.; Zhou, X. H.; Zhou, Z.; Chen, H. M.; Chen, L. *Macromolecular Research* **2014**, *22*, 515-522.
- (155) Zhang, J.; Zhou, X. H.; Wang, D.; Wang, Y. H.; Chen, L.; Tan, S. Y. *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 9050-9054.
- (156) Li, M. X.; Cheng, S. L.; Yan, H. S. *Green Chem.* **2007**, *9*, 894-898.
- (157) Linker, B. R.; Khatiwada, R.; Perdrial, N.; Abrell, L.; Sierra-Alvarez, R.; Field, J. A.; Chorover, J. *Envir. Chem.* **2015**, *12*, 74-84.
- (158) Razvag, Y.; Gutkin, V.; Reches, M. *Langmuir* **2013**, *29*, 10102-10109.
- (159) Paszti, Z.; Keszthelyi, T.; Hakkel, O.; Guzzi, L. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*.
- (160) Kuznetsov, Y. I. *Russian Journal of Electrochemistry* **2004**, *40*, 1287-1291.
- (161) Kuznetsov, Y. I.; Andreeva, N. P.; Sokolova, N. P.; Bulgakova, R. A. *Prot. Met.* **2001**, *37*, 519-524.
- (162) Hori, T.; Sugiyama, Y.; Sugiyama, M. *Bunseki Kagaku* **1994**, *43*, 965-970.
- (163) Mcknight, D. M.; Bencala, K. E.; Zellweger, G. W.; Aiken, G. R.; Feder, G. L.; Thorn, K. A. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1388-1396.
- (164) Valderrama, C.; Gamisans, X.; de las Heras, X.; FarrÃ¡n, A.; Cortina, J. L. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *157*, 386-396.
- (165) Fox, W.; Ellard, G. A.; Mitchison, D. A. *The International Journal of Tuberculosis and Lung Disease* **1999**, *3*, S231-S279.
- (166) Daniel, F.; Seksik, P.; Cacheux, W.; Jian, R.; Marteau, P. *Inflammatory Bowel Diseases* **2004**, *10*, 258-260.
- (167) Thach, U. D.; Prelot, B.; Hesemann, P. *The European Physical Journal Special Topics* **2015**, *224*, 1669-1674.
- (168) Prelot, B.; Ayed, I.; Marchandeanu, F.; Zajac, J. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 9334-9343.
- (169) Lagergren, S. *Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 1-39.
- (170) Ho, Y. S.; McKay, G. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451-465.
- (171) Weber, W. J., Jr.; Morris, J. C. *J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Engrs.* **1963**, *89*, 31-59.
- (172) Da'na', E.; De Silva, N.; Sayari, A. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166*, 454-459.
- (173) Huang, H. Y.; Yang, R. T.; Chinn, D.; Munson, C. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2427-2433.
- (174) Neouze, M. A.; Le Bideau, J.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3931-3936.

- (175) Zhu, H.; Jones, D. J.; Zajac, J.; Dutartre, R.; Rhomari, M.; Rozière, J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4886-4894.
- (176) Thommes, M.; Morell, J.; Cychosz, K. A.; Fröba, M. *Langmuir* **2013**, *29*, 14893-14902.
- (177) Griffith, W. P. *Platinum Metals Rev.* **2003**, *47*, 175.
- (178) Wollaston, W. H. C. F. p. d. *Philos. Trans. R. Soc.* **1804**, *94*, 419-430.
- (179) Astruc, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1884-1894.
- (180) Nicolaou, K. C.; Rao, P. B.; Hao, J. L.; Reddy, M. V.; Rassias, G.; Huang, X. H.; Chen, D. Y. K.; Snyder, S. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1753-1758.
- (181) Pagliaro, M.; Pandarus, V.; Ciriminna, R.; Béland, F.; Demma Carà, P. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 432-445.
- (182) Pérez-Lorenzo, M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 167-174.
- (183) Djakovitch, L.; Köhler, K.; Vries, J. G. d. In *Nanoparticles and Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (184) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133-173.
- (185) Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609-679.
- (186) Deshmukh, R. R.; Rajagopal, R.; Srinivasan, K. V. *Chem. Commun.* **2001**, 1544-1545.
- (187) Xu, L.; Chen, W.; Xiao, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1123-1127.
- (188) Gallon, B. J.; Kojima, R. W.; Kaner, R. B.; Diaconescu, P. L. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7251-7254.
- (189) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Langmuir* **2005**, *21*, 2027-2033.
- (190) Hu, J.; Liu, Y. *Langmuir* **2005**, *21*, 2121-2123.
- (191) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340-8347.
- (192) Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2385-2388.
- (193) Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A.; Alibés, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3215-3218.
- (194) Garel, C.; Renard, B. L.; Escande, V.; Galtayries, A.; Hesemann, P.; Grison, C. *Applied Catalysis a-General* **2015**, *504*, 272-286.
- (195) Mennecke, K.; Cecilia, R.; Glasnov, T. N.; Gruhl, S.; Vogt, C.; Feldhoff, A.; Vargas, M. A. L.; Kappe, C. O.; Kunz, U.; Kirschning, A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 717-730.
- (196) Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262-8270.
- (197) Huang, J.; Wang, D.; Hou, H.; You, T. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 441-448.
- (198) Maegawa, T.; Kitamura, Y.; Sako, S.; Udzu, T.; Sakurai, A.; Tanaka, A.; Kobayashi, Y.; Endo, K.; Bora, U.; Kurita, T.; Kozaki, A.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5937-5943.
- (199) Arvela, R. K.; Leadbeater, N. E. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2101-2104.
- (200) Tagata, T.; Nishida, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9412-9415.
- (201) Sakurai, H.; Tsukuda, T.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2721-2722.
- (202) Köhler, K.; Heidenreich, R. G.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 622-631.
- (203) Heidenreich, R. G.; Köhler, K.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J. *Synlett* **2002**, *2002*, 1118-1122.
- (204) Marck, G.; Villiger, A.; Buchecker, R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3277-3280.
- (205) Jana, S.; Dutta, B.; Bera, R.; Koner, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5512-5520.
- (206) Erathodiyil, N.; Ooi, S.; Seayad, A. M.; Han, Y.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3118-3125.
- (207) Bedford, R. B.; Singh, U. G.; Walton, R. I.; Williams, R. T.; Davis, S. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 701-707.

- (208) Bigi, F.; Coluccia, S.; Maggi, R.; Martra, G.; Mazzacani, A.; Sartori, G. *Res. Chem. Intermed.* **2003**, *29*, 285-291.
- (209) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1131-1133.
- (210) Augustine, R. L.; O'Leary, S. T. *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 229-242.
- (211) Dams, M.; Drijkoningen, L.; Pauwels, B.; Van Tendeloo, G.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. *J. Catal.* **2002**, *209*, 225-236.
- (212) Djakovitch, L.; Koehler, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5990-5999.
- (213) Chen, L. Y.; Gao, Z. Q.; Li, Y. W. *Catal. Today* **2015**, *245*, 122-128.
- (214) Pascanu, V.; Yao, Q. X.; Gomez, A. B.; Gustafsson, M.; Yun, Y. F.; Wan, W.; Samain, L.; Zou, X. D.; Martin-Matute, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17483-17493.

**Résumé :** L'objectif de cette thèse est le développement de nouveaux échangeurs d'anions à base d'ionosilices. Différents matériaux contenant des entités ammoniums ont été synthétisés par la procédure d'hydrolyse-polycondensation à partir de précurseurs silylés d'ammonium. Ces solides, présentant différentes textures, différentes architectures ou des morphologies ont été obtenus en faisant varier des paramètres de réaction, comme par exemple la nature du tensioactif utilisé. Outre les caractérisations structurales et texturales (adsorption-désorption d'azote, DRX, MET / MEB), nous nous sommes concentrés sur les analyses plus détaillées des propriétés physico-chimiques de ces ionosilices. En particulier, elles présentent une contribution hydrophile élevée par rapport aux silices mésoporeuses classiques ou les organosilices du type PMO (Periodic Mesoporous Organosilica). En outre, ces propriétés interfaciales d'hydrophilie peuvent être modulées soit par l'utilisation de différents précurseurs d'ammonium, soit par l'incorporation par échange d'anions hydrophobes. Enfin, nous avons utilisé ces nouveaux matériaux pour la rétention d'espèces anioniques en milieu aqueux. Nos études montrent que ces ionosilices sont des échangeurs d'anions très efficaces présentant une capacité d'adsorption de Cr (VI) élevée (jusqu'à 2,5 mmol g<sup>-1</sup>). Ces matériaux possèdent également une capacité d'adsorption d'iodure élevée combinée à une bonne stabilité radiolytique pour des applications de rétention de radionucléides. Des résultats similaires ont été obtenus pour des polluants organiques anioniques tels que les principes actifs (le diclofénac, le sulindac et le p-aminosalicylate) ou des colorants (méthyl orange). Outre le grand potentiel d'application de ces matériaux dans les procédés de séparation, cette étude donne un aperçu intéressant de la morphologie des matériaux grâce à l'accessibilité presque complète des sites cationiques. Toutes ces caractéristiques font de ces matériaux des systèmes de choix pour les applications dans le traitement de l'eau polluée, le stockage à long terme des déchets radioactifs et en tant que support de catalyseur.

*Mots clés :* ionosilice, adsorption, échange d'ions, balance hydrophile / lipophile, matériau périodique mésoporeux organosilicique, nanoparticule de palladium

**Abstract :** The objective of this thesis is the development of new anion exchangers based on ionosilica materials. Various materials containing ammonium groups were synthesized by template directed hydrolysis-polycondensation reactions starting from silylated ammonium precursors. Solids displaying different textures, architectures and morphologies were obtained via the modifications of reaction parameters, such as the nature of the used surfactant. Besides the standard structural and textural characterizations (N<sub>2</sub> adsorption, XRD, TEM / SEM), we focused on a more detailed physico-chemical analysis of these original and innovative materials. Ionosilicas show an unusually high hydrophilicity compared to classical mesoporous silica or organosilicas of the PMO-type (Periodic Mesoporous Organosilica). Furthermore, the hydrophilicity of ionosilicas can be finely tuned either by the use of various ammonium precursors or the incorporation via exchange of hydrophobic anions. Finally, we used these new anion exchangers for the removal of various anionic species in aqueous media. Our studies show that ionosilicas are highly efficient anion exchanger displaying high capacity for the adsorption of Cr (VI) (up to 2.5 mmol g<sup>-1</sup>). These materials exhibit also high capacity of iodide combined with high radiolytic stability for radionuclides uptake. Similar results were obtained for organic anionic pollutants, e.g. drugs (diclofenac, sulindac and p-aminosalicylate) and dyes (methyl orange). Besides the high potential of these materials in separation processes, this study gives interesting insights in the materials morphology through the nearly complete accessibility of the cationic sites. All these features make ionosilica materials of choice for solid-liquid separation processes in water treatment, depollution of industrial wastewater, the nuclear fuel cycle or catalytic support.

*Keywords :* ionosilica, adsorption, ion exchange, hydrophilic / lipophilic balance, periodic mesoporous organosilica, palladium nanoparticle