



HAL
open science

Synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour l'application dans l'énergie et l'environnement

Maria-José Zacca-Fadous

► **To cite this version:**

Maria-José Zacca-Fadous. Synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour l'application dans l'énergie et l'environnement. Autre. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONTTS221 . tel-02060225

HAL Id: tel-02060225

<https://theses.hal.science/tel-02060225>

Submitted on 7 Mar 2019

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 **L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER**

Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences Chimiques et physiques ED 459

Et l'Institut Charles Gerhardt
Equipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide

Spécialité : Chimie des matériaux, chimie organique et
industrielle

Présentée par Marie-José ZACCA FADOUS

**Synthèse des matériaux hybrides
organiques-inorganiques pour l'application
dans l'énergie et l'environnement**

Soutenue le 20/11/2015 devant le jury composé de

Mme. Elisabeth TAFFIN DE GIVENCHY, MC HDR, Université de Nice

Rapporteur

M. Franck LAUNAY, Pr, Université Pierre et Marie Curie de Paris

Rapporteur

Mme. Claudine FILIATRE, Pr, Université de Franche Comté

Examineur

M. Naim OUAINI, Pr, Université Saint Esprit de Kaslik-Liban

Examineur

M. Hubert MUTIN, DR CNRS, Université de Montpellier

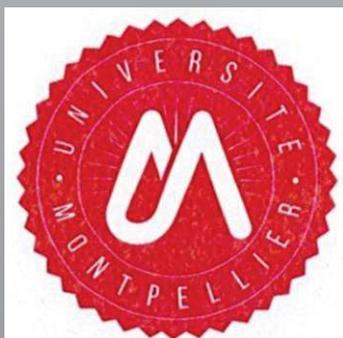
Examineur

M. Sebastien CLEMENT, MC, Université de Montpellier

Examineur

M. Ahmad MEHDI, Pr, Université de Montpellier

Directeur de thèse



À vous les amis cachés

À mon amour

À mes parents

À ma fille

À mon frère

Il est d'usage avant d'ajouter un point final à mon manuscrit de thèse de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail. Ces quelques lignes leur sont dédiées.

Remerciements

J'exprime toute ma gratitude à Mme Élisabeth TAFFIN DE GIVENCHY, Maître de conférences de l'université de Nice et M. Franck LAUNAY, Professeur à l'UPMC, qui ont aimablement accepté de juger ce travail. Je tiens à remercier également, Mme Claudine FILIATRE, professeur à l'université de Franche Comté qui a bien voulu consacrer son temps à examiner mon travail.

Je remercie M. Hubert MUTIN, Directeur de Recherche CNRS, de m'avoir accueillie dans son équipe et pour toutes les aides apportées durant mes séjours en France.

Je souhaite tout particulièrement remercier M. Ahmad Mehdi, professeur à l'Université de Montpellier, pour les nombreuses discussions scientifiques constructives et son aide tout au long de ces années de thèse. Je souhaite lui exprimer le profond respect que j'ai pour les efforts qu'il fournit chaque jour pour maintenir un environnement propice à des recherches scientifiques audacieuses.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à M. Sébastien Clément, Maître de conférences à l'Université de Montpellier, de m'avoir guidée et soutenue tout au long de ce travail.

Je remercie très chaleureusement Sami Habib pour sa disponibilité, sa gentillesse et pour avoir suivi une partie du déroulement de ma thèse.

Prof Ouaini, un père, un frère et un ami, je ne vais pas pouvoir exprimer mes sentiments en quelques mots. Je vous dis Merci avec un grand « M ».

Je ne peux pas oublier tous les membres de l'équipe CMOS pour avoir créé une ambiance de travail chaleureuse durant ces années.

Maman, j'aurais tellement de choses à te dire pour te remercier mais je sais que tu peux ressentir tous les sentiments de reconnaissance et de gratitude que j'ai pour toi, je t'adore, tu es la meilleure maman du monde.

Papa, je suis très fière d'être ta fille, c'est une chance immense de t'avoir dans ma vie, tu as toujours vu en moi une étudiante studieuse. C'est grâce à tes conseils et tes paroles que j'ai eu la force de finir ce travail.

Pierre, mon grand frère, tu ne me laisse jamais douter de ton amour, tu es un cadeau qui est venu au monde avant moi et c'est un privilège que je sois ta petite sœur. C'est toi le premier qui m'a poussé de toutes ses forces pour commencer ce travail et le finir.

Et sans tous vos sacrifices, mon père et ma mère, je ne serai pas là aujourd'hui.

Je rêvais toujours d'avoir une sœur et finalement j'en ai eu trois : Marie-Joe, Rima, Ramza, je vous remercie pour votre grand amour.

Yvette, ma seconde chère maman, tu es et toujours était à mes côtés.

Chafic, tu as quitté avant de me voir thésarde mais je sais que tu me vois soutenir de là où tu es et que tu seras toujours fier de moi.

Joseph, sans toi mon amour je n'aurais pas été capable de réussir. Grâce à toi, j'ai pu surmonter les difficultés et supporter les moments difficiles. Tu m'as toujours dit lorsque j'étais en difficulté pour continuer « termine ton boulot avant de rentrer, sinon ne rentre pas! »

Christa-Maria, en premier je te remercie d'être ma petite fille et amie que j'adore et en second je m'excuse car j'ai dû m'absenter quelques fois pour de longues durées afin de pouvoir finir ce travail. L'opportunité de faire ce travail était ton cadeau de naissance à ta maman. Je ne peux pas oublier les heures de travail que j'ai passé devant mon ordinateur lorsque tu étais sur ma tête et mon dos, c'était fatigant mais très rigolo et amusant en même temps.

C'est à vous mes deux grandes familles (ZACCA et FADOUS) que je dédie aujourd'hui ma thèse et ma réussite.

Table des matières

Table des matières.....	5
Abréviations.....	10
Table des figures	13
Table des schémas	16
Table des équations.....	17
Introduction générale	19
I.A. Le procédé SOL-GEL.....	21
I.B. L'hydrolyse	22
I.C. La polycondensation	24
A- Les matériaux hybrides organiques-inorganiques.....	26
I.D. Classe I et II des matériaux hybrides organiques-inorganiques	27
I.E. Les matériaux de type co-gel [63-65]	28
I.F. Les matériaux mésostructurés	29
I.F.1. Mécanisme de formation des solides mésoporeux	30
I.F.2. Les différentes voies de fonctionnalisation des matériaux mésostructurés	33
I.F.2.a. Greffage [85-87]	33
I.F.2.b. Co-condensation [88, 90-95].....	34
I.F.2.c. Formation des organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS)	35
I.G. Les matériaux nanostructurés ou polysilsesquioxanes [106-108]	36
I.H. Matériaux lamellaires : polymérisation contrôlée par auto-assemblage.....	37
B- Procédés de synthèse et applications des matériaux hybrides organiques-inorganiques	38
Chapitre 1: Matériaux hybrides polythiophène/SiO₂ ; Contrôle de l'organisation et des propriétés par auto-assemblage.....	40

I. Introduction	41
I.I. Généralités sur les polymères π -conjugués	45
I.I.1. Propriétés électroniques.....	45
I.I.2. Poly(3-alkylthiophènes) (P3ATs).....	47
I.I.2.a. Méthodes de synthèse.....	47
II. Résultats et discussions.....	53
II.A. Synthèse du 3-bromooctylthiophène (3)	54
II.B. Synthèse du 3-aminoctylthiophène.....	55
II.C. Synthèse du 3-1'-octyl-3'-propyl(triéthoxyl)silyluréthylthiophène (6).....	56
II.D. Élaboration du matériau hybride	57
II.E. Polymérisation du thiophène présent dans le matériau hybride :	63
II.F. Test de dépolymérisation minérale :	66
II.G. Conclusion.....	69
III. Protocole expérimentale	71
Chapitre 2 : Matériaux hybrides structurés et fonctionnalisés pour l'extraction d'ions	77
I. Introduction	78
I.A. La Pollution des eaux : Présence des métaux lourds	78
I.B. Présence des nitrates	81
I.C. Les solides microporeux : Les Zéolithes	83
I.D. Passage aux solides mésoporeux et lamellaires.....	84
I.E. Matériaux hybrides et environnement.....	85
II. Résultats et discussions.....	87
II.A. Matériau purement silicique SBA-15.....	87

Matériaux mésoporeux fonctionnalisés	Error! Bookmark not defined.
II.B. Le solide SBA-15-CN	87
II.C. Transformations des solides SBA-15-CN en SBA-15-COOH.....	89
II.D. Transformations chimiques des solides Si-SBA-15-COOH en Si-SBA-15-COO ⁻ Et ₃ NH ⁺	90
II.E. Matériaux lamellaires O _{1.5} Si(CH ₂) ₃ -COOH.....	92
II.F. Matériaux lamellaires O _{1.5} Si(CH ₂) ₃ -NH ₂	95
II.G. Application	97
II.H. Matériaux mésoporeux et lamellaires fonctionnalisés par le triéthylamine SBA-15- COO-Et ₃ NH ⁺ et O _{1.5} Si(CH ₂) ₃ -COO ⁻ Et ₃ NH ⁺	99
II.I. Résultats pour les matériaux mésoporeux et lamellaires fonctionnalisés par l'acac de sodium, Si-SBA-15-COO ⁻ Na ⁺ et O _{1.5} Si(CH ₂) ₃ -COO ⁻ Na ⁺	102
II.J. Résultats pour les matériaux lamellaires fonctionnalisés O _{1.5} Si(CH ₂) ₃ -NH ₃ ⁺ Cl ⁻ ...	105
III. Protocole expérimentale	108
III.A. Synthèse de Si-SBA-15.....	108
MATERIAU SILICIQUES FONCTIONNALISES	108
III.B. Synthèse des matériaux Si-SBA-15-CN	108
III.C. Synthèse des matériaux SBA-15-COOH	109
III.D. Synthèse des matériaux Si-SBA-15-COO ⁻ Et ₃ NH ⁺ (Traitement triéthylamine).....	109
III.E. Synthèse des matériaux SBA-15-COO ⁻ Na ⁺ (Traitement sodium acac)	110
III.F. Synthèse des matériaux lamellaires : O _{1.5} Si(CH ₂) ₃ -COOH.....	110
III.G. Synthèse des matériaux Lamellaires O _{1.5} Si(CH ₂) ₃ -COO ⁻ Et ₃ NH ⁺ (Traitement triéthylamine)	111

III.H. Synthèse des matériaux Lamellaires $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COO^-Na^+$ (Traitement sodium acac)	111
III.I. Synthèse des matériaux lamellaires amine $O_{1.5}Si(CH_2)_3-NH_2$	111
III.J. Fonctionnalisation de l' $O_{1.5}Si(CH_2)_3-NH_2$	112
III.K. Applications sur les matériaux mésoporeux et lamellaires fonctionnalisés.....	113
III.L. Méthode de dosage du Plomb.....	113
III.M. Applications sur les matériaux lamellaires fonctionnalisés $O_{1.5}Si(CH_2)_3-NH_3^+Cl^-$	115
III.N. Méthode de dosage des nitrates	116
IV. Conclusion	120
Chapitre 3 : Perspectives sur l'application de matériaux hybrides en catalyse.....	121
I. Application des matériaux dans la catalyse	123
I.A. Introduction.....	123
I.B. Résultats et discussions.....	124
I.C. Matériels et méthodes	126
I.D. Conclusion.....	127
II. Application des matériaux dans l'époxydation	128
II.A. Introduction : Définition d'un époxyde.....	128
II.B. Réactions d'époxydation avec des peracides supportés.....	128
II.C. Résultats et discussion	129
II.D. Matériel et méthodes	131
II.D.1. Protocole expérimental de référence	131
II.D.2. Peroxydation.....	132
II.D.3. Epoxydation.....	132

III. Conclusions et perspectives	135
Conclusion générale	137
Références.....	140
Annexe 1 : Méthodes de caractérisation et d'analyse.....	155
I. Purification des solvants et des matériaux	156
II. Analyse de la structure, texture et composition chimique	156
II.A. Diffraction des Rayons X (DRX).....	156
II.B. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	157
II.C. Spectrométrie de masse	158
II.D. Spectroscopie Infrarouge IR.....	158
II.E. Microscopie : microscopie électronique a balayage (MEB) et microscopie électronique a transmission (MET)	158
II.F. Analyse élémentaire de la teneur en Azote, Carbone et Hydrogène.....	159
II.G. Spectroscopie d'absorption atomique SAA	160
II.H. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-VIS.....	162
II.I. La chromatographie gazeuse CG-SM.....	164
Annexe 2: Publication.....	166
Résumé / Abstract	180

Abréviations

ACN	Acétonitrile
AE	Affinité Electronique
ATR	Attenuated total reflectance
BC	Bande de Conduction
BET	Théorie de Brumaner-Emmett-Teller
BNTES	(4-butyronitrile)triéthoxysilane
BV	Bande de Valence
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CG-SM	Chromatographie gazeuse- spectroscopie de masse
CMC	Concentration Micellaire Critique
CTAB	Cétyltriméthylammonium bromide
EDTA	Éthylène diamine tetraacide salt
E _g	« Band gap » ou bande interdite
ESI	Spectre de masse par électronébullisation
Et	Éthyle
H	Tête ou “head”
HMS	Mesoporous molecular sieve
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infra rouge
KCTP	Polycondensation à transfert de catalyseur de Kumada
LC	Cristal liquide
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

M	Masse molaire
MCM-41	Mobil Concept Matter
Me	Méthyle
MEB	Microscopie électronique à balayage
MP	Matériau polymérisé
OLED	Diodes électroluminescentes organiques
PAC	Plateforme d'analyse et de caractérisation
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
pH	Potentiel hydrogène
Ph	Phényle
PI	Potentiel d'Ionisation
PMOS	Organosilicates mésoporeux périodiques
ppm	Parties par million
PPV	Poly(p-phénylènevinylène)
P3AT	Poly(3-alkylthiophène)
P3BT	Poly(3-butylthiophène)
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
P3OT	Poly(3-octylthiophène)
Rdt	Rendement
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RX	Rayon X
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique

SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15
T	Queue ou « Tail »
T	Thiophène
TCD	Détecteur de conductivité thermique
TEM	Microscopie électronique à transmission
TEOS	Tétraéthylorthosilicate
THF	Tétrahydrofurane
TMB	Triméthylbenzène
TMOS	Tétraméthylorthosilicate
UPMC	Université Pierre et Marie Curie
UV	Ultra-Violet
VDW	Van der waals
XRD	Diffraction des rayons X

Table des figures

Figure 1: Hydrolyse par catalyse acide	23
Figure 2: Hydrolyse par catalyse basique	23
Figure 3: Hydrolyse par catalyse nucléophile.....	23
Figure 4: Schéma représentant les différentes étapes du procédé Sol-Gel	25
Figure 5 : Exemples de structures de matériaux; (A) (D) et (E) structure cubique, (B) structure hexagonale et (C) structure lamellaire.	27
Figure 6: Représentation d'un matériau hybride organique-inorganique de classe I	28
Figure 7: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique type Co-gel.....	29
Figure 8: Structuration des silices mésoporeuses en milieu dilué en tensioactif.....	32
Figure 9: Structuration des silices mésoporeuses en phase « cristal liquide ».....	33
Figure 10: Fonctionnalisation par greffage.....	34
Figure 11: Fonctionnalisation directe par co-condensation	35
Figure 12: Fonctionnalisation de la charpente	36
Figure 13: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique, Type : nanostructuré.....	37
Figure 14 : Quelques exemples de polymères π -conjugués.....	41
Figure 15 : Schéma représentatif de l'interaction du copolymère P3HT- <i>r</i> -P3HTOH.	43
Figure 16: Formation de matériaux hybrides polythiophène\SiO ₂ par polymérisation <i>in situ</i>	44
Figure 17 : Représentation schématique du matériau hybride SiO ₂ \thiophène.	45
Figure 18: Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE : affinité électronique, PI : potentiel d'ionisation	46
Figure 19: Mécanismes proposés de la polymérisation oxydative par FeCl ₃ : 1) radicalaire, 2) cationique et 3) radicalaire cationique.	48
Figure 20 : Méthode de McCullough, de Rieke et KCTP pour la synthèse de P3ATs régioréguliers.	51
Figure 21: Mécanisme de polymérisation (ECCE) _n	52
Figure 22: Spectre RMN CP/MAS ²⁹ Si du matériau hybride M6 ₁₁₀	59
Figure 23: Diffractogrammes RX des matériaux hybrides M6 ₂₅ (en haut) et M6 ₁₁₀ (en bas)..	60

Figure 24 : Images MEB de M6 ₂₅ (A et B) et M6 ₁₁₀ (C et D).....	62
Figure 25: Image TEM du matériau M6 ₁₁₀	62
Figure 26 : Evolution de la couleur durant la polymérisation chimique du thiophène dans M6 ₁₁₀	64
Figure 27: Spectre d'absorption UV-Visible des matériaux M6 ₁₁₀ (en haut) et MP (en bas) à l'état solide.....	64
Figure 28: Diffractogramme RX du matériau hybride MP.....	66
Figure 29: Dépolymérisation minérale.....	67
Figure 30: Mécanisme général de la dépolymérisation de la silice.....	68
Figure 31: Spectre d'absorption UV-Visible à l'état solide du matériau obtenu après dépolymérisation.....	69
Figure 32 : pollution par les métaux lourds présents dans l'environnement.....	79
Figure 33 : exemples de maladies causées par les métaux lourds.....	80
Figure 34 : (a) à gauche la structure des matériaux hybrides mésoporeux ; (b) à droite la structure des matériaux hybrides lamellaires.....	83
Figure 35 : répartition des atomes Al et Si dans une zéolithe de type Y (2 cavités β reliées par une cavité γ).....	84
Figure 36 : Diffraction des rayons X aux petits angles des solides : Si-SBA-15 et Si-SBA-15-CN.....	88
Figure 37 : Diffraction des rayons X aux petits angles des solides : Si-SBA-15 et Si-SBA-15-COOH.....	90
Figure 38 : Diffraction des rayons-X aux petits angles des solides : Si-SBA-15 et Si-SBA-15-COO ⁻ Et ₃ NH ⁺	91
Figure 39: Synthèse de matériau O _{1,5} Si(CH ₂) ₃ -COOH.....	92
Figure 40 : Diffractogramme RX du matériau lamellaire O _{1,5} Si(CH ₂) ₃ -COOH.....	93
Figure 41 : spectres RMN ²⁹ Si et ¹³ C du matériau O _{1,5} Si(CH ₂) ₃ -COOH.....	94
Figure 42 : Image par microscopie électronique a balayage du matériau O _{1,5} Si(CH ₂) ₃ -COOH.....	95
Figure 43 : Spectre RMN ²⁹ Si du solide lamellaire O _{1,5} Si(CH ₂) ₃ -NH ₂	97
Figure 44 : Spectre RMN ¹³ C du solide O _{1,5} Si(CH ₂) ₃ -NH ₂	97
Figure 45 : représentation schématique de l'échange dans l'eau.....	98
Figure 46 : Procédure de préparation des échantillons dopés en métaux lourds.....	98
Figure 47 : Variation de la concentration du plomb en fonction du temps.....	99

Figure 48 : représentation schématique de la régénérescence du matériau mésoporeux.....	99
Figure 49 : Extraction du plomb par les matériaux mésoporeux.	102
Figure 50 : Extraction du plomb par les matériaux lamellaires.	102
Figure 51 : Représentation schématique du matériau mésoporeux fonctionnalisé par l'acac de Na.....	103
Figure 52 : Représentation schématique du matériau lamellaire fonctionnalisé par l'acac de Na.....	103
Figure 53 : Schéma de l'extraction des nitrates de l'eau	106
Figure 54 : Droite d'étalonnage du dosage du plomb	115
Figure 55 : Droites d'étalonnages du dosage des nitrates.....	119
Figure 56 : réaction de formation du diméthyl-phtalate	124
Figure 57 : graphe résultant de l'injection de la réaction 1.....	124
Figure 58 : graphe résultant de l'injection de la réaction 3.....	125
Figure 59 : graphe résultant de l'injection de la réaction 4.....	125
Figure 60 : graphe résultant de l'injection de la réaction 2.....	126
Figure 61 : graphe d'un exemple de l'injection de la manipulation réussite contenant les matériaux mésoporeux.	130
Figure 62 : graphe d'un exemple de l'injection de la manipulation réussite contenant les matériaux lamellaires.	130
Figure 63 : graphe résultant de l'injection de la manipulation à blanc.....	131
Figure 64 : Relation entre a_0 et d_{100} dans les matériaux mésoporeux de structure hexagonale.	157
Figure 65 : Modèle du diffractomètre des rayons-X : Bruker D8 Advance.	157
Figure 66 : L'instrument FlashEA 1112 CHN Analyzer.....	159
Figure 67 : Spectromètre d'absorption atomique de modèle ZEE nit 700	160
Figure 68 : Montage d'un spectromètre d'absorption atomique.....	161
Figure 69 : Spectrophotomètre UV-VIS.....	162
Figure 70 : Montage d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV-VIS.....	163
Figure 71 : Montage de base d'un spectromètre d'absorption atomique - flamme	164

Table des schémas

Schéma 1: réaction de formation de la silice	21
Schéma 2: Structure du polyacétylène.....	45
Schéma 3: Polymérisation oxydative par FeCl ₃	47
Schéma 4: Régioisomères pouvant être obtenus par couplage de deux ou trois unités 3-alkylthiophènes.	49
Schéma 5 : Brique élémentaire nécessaire à la préparation du matériau hybride.....	53
Schéma 6 : Schéma réactionnel de la synthèse du 3-aminooctylthiophène.....	54
Schéma 7 : Schéma réactionnel décrivant la synthèse de 3.....	55
Schéma 8: Synthèse du 3-aminooctylthiophène.....	55
Schéma 9 : Synthèse de 6.....	56
Schéma 10 : Polymérisation minérale de 6.....	57
Schéma 11 : Représentation schématique du matériau hybride M6 ₁₁₀	58
Schéma 12 : Représentation de la distance interlamellaire pour le matériau M6 ₁₁₀	61
Schéma 13 : Formation du matériau polymérisé (MP).....	63
Schéma 14 : Préparation du matériau hybride témoin.....	65
Schéma 15 : résumé sur le mode de synthèse du Si-SBA-15-CN	88
Schéma 16 : Résumé sur le mode de synthèse du Si-SBA-15-COO ⁻ Et ₃ NH ⁺	90
Schéma 17 : Schéma de synthèse de matériau lamellaire à base d'amine.....	96
Schéma 18 : Schéma de synthèse des matériaux mésoporeux SBA-15-COOH.....	109
Schéma 19 : Schéma général d'une amine quaternisée.....	112

Table des équations

Equation 1: Hydrolyse du TEOS	22
Equation 2: Olation	24
Equation 3: Oxolation	24
Equation 4 : réaction de formation du $-C(O)-OOH$	129
Equation 5: réaction de formation d'un époxyde.....	129

Ce manuscrit est le fruit des travaux de recherche effectués au sein de l'équipe CMOS de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Il est axé sur la synthèse, la caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques multifonctionnels structurés et sur l'étude de leurs propriétés.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques se sont rapidement imposés comme un nouveau domaine de recherche particulièrement intéressant en science des matériaux couvrant de nombreux domaines d'applications : l'optique, l'électronique, le stockage et la conversion de l'énergie, la catalyse, les capteurs... [1-3]

Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons à l'étude de matériaux hybrides organiques/SiO₂. Ces matériaux permettent de combiner à la fois les avantages des molécules ou macromolécules organiques (flexibilité, processabilité, maléabilité...) à celles du matériau inorganique (rigidité, stabilité thermique élevée...). [4] Les propriétés et les applications désirées de ces matériaux hybrides étant intimement liées à leur organisation à l'échelle nanométrique, il est crucial de trouver des voies de synthèse permettant un contrôle de leur assemblage. [5] Pour atteindre un tel objectif, l'approche « bottom up », consistant à utiliser des objets moléculaires (complexes, particules, clusters, agrégats, etc.) et à jouer sur la nature des interactions covalentes ou non covalentes (hydrogènes, ioniques, π - π ...) permettant leur assemblage constitue un outil élégant et performant. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique.

Ainsi, après une introduction présentant les données bibliographiques relatives à la description des matériaux hybrides, de leurs méthodes de synthèse et de leurs applications, ce manuscrit de thèse s'attardera sur l'élaboration de matériaux hybrides polymère π -conjugué/SiO₂. En se concentrant sur les propriétés d'auto-assemblage de la brique moléculaire (monomère) à l'échelle nanométrique, nous montrerons qu'il est possible de contrôler les propriétés optiques et l'organisation du polymère π -conjugué dans la matrice inorganique. Dans une seconde partie, la synthèse et les propriétés de matériaux hybrides fonctionnalisés et structurés ayant pour objectif la dépollution de l'eau seront présentés. Dans le cadre de ce travail, des tests d'extraction d'ions plomb, cadmium et nitrates seront menés.

Introduction générale

Les récentes technologies et l'envie de concevoir de nouveaux objets fonctionnels génèrent une énorme demande de nouveaux matériaux. Un grand nombre de matériaux bien établis, tels que les métaux, les céramiques ou les matières plastiques ne peuvent pas satisfaire à cette nouvelle demande et au cahier de charges relatifs à ces nouvelles applications (tels que les cellules photovoltaïques, les transistors à effet de champ,...).

Afin de palier à ce problème, les scientifiques ont vite compris que les mélanges de matériaux pouvaient présenter des propriétés supérieures à celles de leurs homologues purs et ainsi, répondre à cette demande.

Le groupe de composés formés par l'incorporation d'un matériau fonctionnel dans une deuxième composante servant de matrice est l'un des exemples les plus réussis. Habituellement, les systèmes intégrés sont sous la forme de particules, de fibres ou encore de lamelles. La plupart des matériaux résultant montrent une amélioration mécanique et chimique de leurs propriétés. Dans ce cas, on parle de matériaux composites. Les matériaux composites utilisés quotidiennement tels que les composites naturels (bois, os...), les composites artificiels (panneaux de bois agglomérés, cloisons de plaques de plâtre, béton armé,...) et les composites dentaires constituent un excellent aperçu de l'avancement des recherches dans ce domaine. **[6-9]**

Une voie alternative à la préparation des matériaux composites mentionnés dans la littérature, pour conférer des propriétés acides aux supports mésoporeux siliciques est la fonctionnalisation des silices mésostructurées par des précurseurs organiques (matériaux hybrides). Il s'agit d'une incorporation des fonctions organiques R à l'intérieur des pores de la charpente silicique mésostructurée pour former les matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Le procédé sol-gel, autrement dit la polymérisation minérale, permettant l'élaboration des mélanges parfaitement homogènes à l'échelle moléculaire sans problèmes de co-précipitation, reste la méthode incontournable et la plus utilisée pour la préparation d'oxydes ou de matériaux hybrides. **[10]**

Cette méthode constitue un outil de choix pour l'élaboration d'une large gamme de matériaux fonctionnels hybrides aux propriétés et aux morphologies variées. A ce titre, cette voie de synthèse a été retenue pour la préparation des matériaux envisagés dans ce travail.

I.A. Le procédé SOL-GEL

Le procédé sol-gel peut être décrit comme étant la formation d'un réseau d'oxyde par suite de réactions d'hydrolyse et de polycondensation à partir d'un précurseur moléculaire [11, 12]. Le schéma ci-dessous montre le résultat de la réaction de formation d'un oxyde en général après hydrolyse et polycondensation:

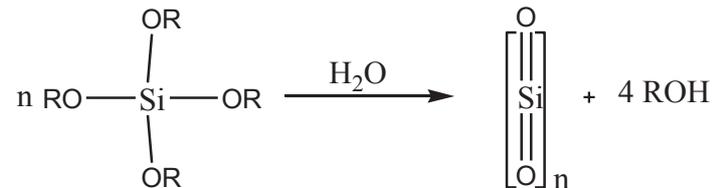


Schéma 1: réaction de formation de la silice[11]

L'idée derrière la synthèse sol-gel est la formation de matériaux par la préparation d'un sol, sa gélification d'une manière contrôlée et ensuite l'élimination du solvant.

Des matériaux multi composants peuvent être préparés avec une stœchiométrie contrôlée par le mélange des sols de différents composés.

Le procédé sol-gel présente les avantages suivants:

Évite les problèmes de co-précipitation, qui peuvent être inhomogènes.

Permet de faire des mélanges à un niveau moléculaire.

Formation de petites particules assurant un frittage aisé.

Il a été découvert en 1848 par Ebelmann [13, 14] et développé dans les années 1960, principalement en raison de la nécessité d'une nouvelle méthode de synthèse dans l'industrie nucléaire. [15].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

Voie inorganique ou **colloïdale**: cette voie est obtenue, en solution aqueuse, à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures). Elle est encore très peu utilisée car elle est difficile à contrôler même si elle est peu chère. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

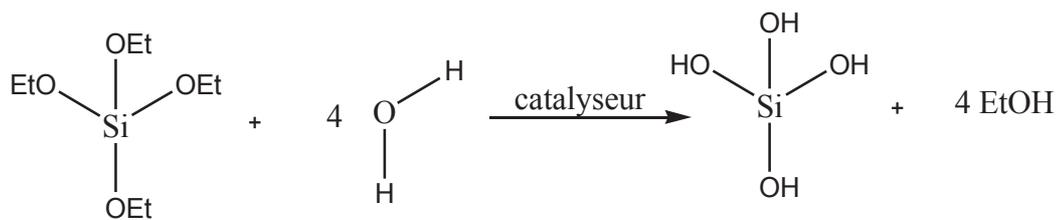
Voie métallo-organique ou **polymérique** : elle est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie et de la texture (surface spécifique et porosité).

Cette synthèse se fait par plusieurs étapes de réactions chimiques relativement simples qui n'ont pas besoin de températures élevées (de 20°C à 150°C) et donne des poudres homogènes et pures.[16, 17]

Détaillons à présent ces réactions d'hydrolyse et de polycondensation d'un tétraalcoxysilane.

I.B. L'hydrolyse

D'une manière générale, l'hydrolyse (éq. 1) est définie comme une transformation chimique dans laquelle une molécule organique, réagit avec l'eau et conduit à la formation d'une nouvelle liaison covalente avec un groupement hydroxyl (OH⁻) selon l'équation suivante :



Equation 1: Hydrolyse du TEOS

L'hydrolyse des différentes fonctions alcoxysilanes conduit à la formation de silanols (Si-OH) et d'alcools (éthanol dans notre cas). Toutefois, ces réactions nécessitent d'être activées par l'ajout d'un catalyseur acide, basique ou nucléophile. A pH neutre, la réaction est très lente. Nous pouvons de même utiliser un nucléophile en tant que catalyseur tel que les ions fluorures F⁻ tel qu'il est le cas dans les préparations du chapitre 2 de cette thèse.

Dans le cas de la catalyse acide, la réaction s'effectue sur l'acide conjugué de l'alcoxysilane (Figure ci-dessous).

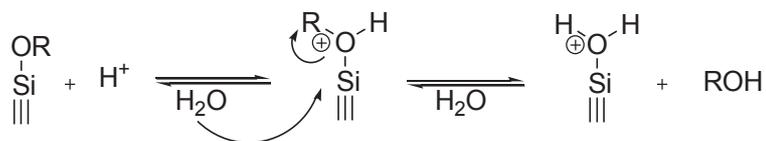


Figure 1: Hydrolyse par catalyse acide

La catalyse basique est décrite comme l'attaque nucléophile de l'ion OH^- sur l'atome de silicium avec déplacement de RO^- . Le silanol formé, étant plus acide qu'un alcool est déprotoné par RO^- pour donner naissance à un silanolate (Figure ci-dessous).

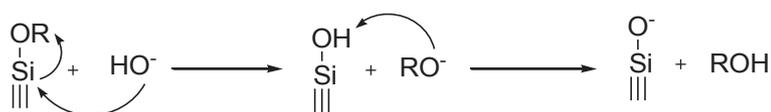


Figure 2: Hydrolyse par catalyse basique

La catalyse nucléophile, quant à elle, procède par extension de coordination sur l'atome de silicium. C'est le complexe pentacoordonné qui subit l'attaque nucléophile de l'eau (Figure suivante).[18]

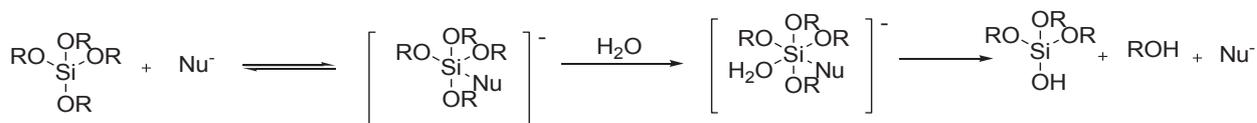
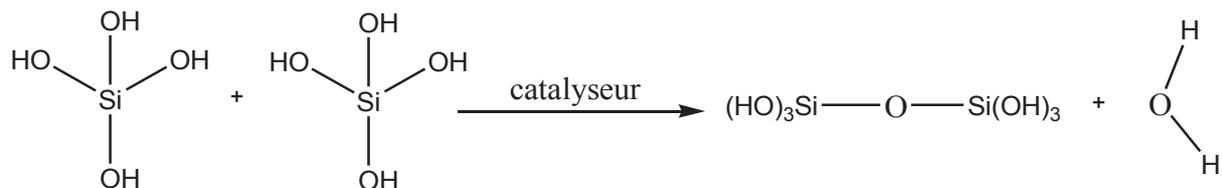


Figure 3: Hydrolyse par catalyse nucléophile

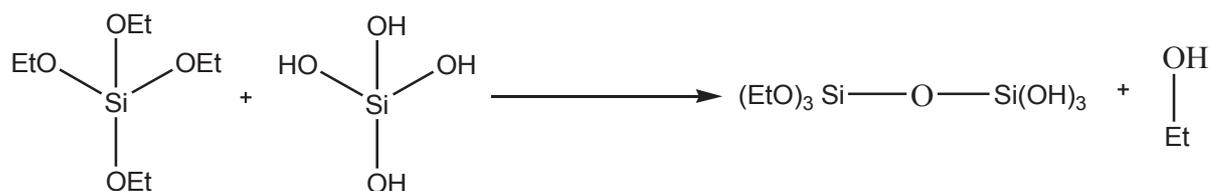
Les silanols vont s'auto-condenser ou réagir avec un autre groupement alcoxysilane pour conduire aux ponts siloxanes Si-O-Si. Dans ce cas c'est la polycondensation.

I.C. La polycondensation

Les réactions de condensation se font par deux mécanismes compétitifs qui sont l'olation (équation 2) [20] et l'oxolation (équation 3) [21] et qui sont représentés, dans le cas du TEOS, par les équations ci-dessous :



Equation 2: Olation



Equation 3: Oxolation

L'olation c'est une réaction de condensation entre deux complexes métalliques qui induit à la formation d'un pont siloxane et d'une molécule d'eau. Quand à l'oxolation, elle consiste en la condensation entre deux complexes métalliques (SiOH + SiOR) pour former un pont Si-O-Si et une molécule d'alcool.

La figure suivante récapitule les différentes étapes du procédé Sol-Gel pour la formation de silice.

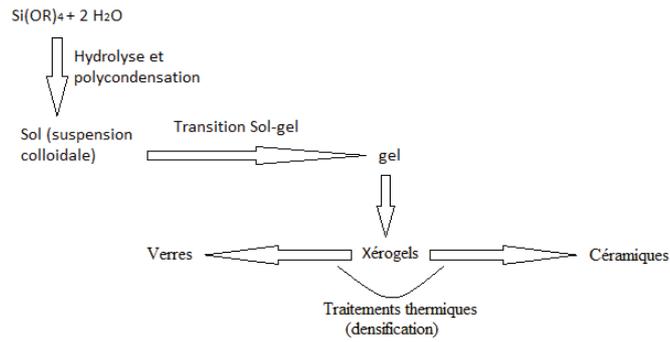


Figure 4: Schéma représentant les différentes étapes du procédé Sol-Gel

Comme nous venons de le préciser, ces réactions s’opèrent à basses températures (< 100 °C) et rendent ce procédé parfaitement compatible avec les groupements organiques. Ainsi, il sera possible d’étendre cette méthode vers l’élaboration des matériaux hybrides organiques-inorganiques.[22]

A-Les matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont, comme leur nom l'indique, des matières préparées en combinant des blocs de construction organiques et inorganiques. Le développement de ces matériaux, qui ont déjà trouvé de nombreuses applications, [6, 23-26] est l'une des grandes réalisations de la science sol-gel. L'idée est de préparer des matériaux présentant de nouvelles propriétés en combinant des blocs de construction inorganiques et organiques au niveau moléculaire.

En effet, le contrôle de la matière à l'échelle du nanomètre, autrement dit à des dimensions proches de celles de quelques atomes, constitue un axe de recherche majeur depuis quelques années de par les perspectives nouvelles qu'offrent les nano-objets.[27]

Une classification simple, basée sur la nature des liens et des interactions entre les composants organiques et inorganiques a été proposée. [21] La classe I correspond aux systèmes où les deux phases sont liées seulement par des faibles interactions telles que des interactions de van der Waals, des liaisons hydrogènes ou des forces électrostatiques. [28-50]

Dans la classe II, les composants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons chimiques fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes. [28, 31, 35, 36, 39, 51-56]. Dans cette classe, il est possible de contrôler la structure et la texture des matériaux en ajoutant un agent de structuration durant la synthèse. La conception de tels matériaux représente un réel intérêt pour de nombreuses applications telles que dans les domaines de la catalyse, de la filtration et de l'adsorption [21, 57-59].

Selon le rapport surfactant/silice utilisé, il est possible d'obtenir des phases lamellaires, hexagonales ou cubiques (Figure ci-dessous).

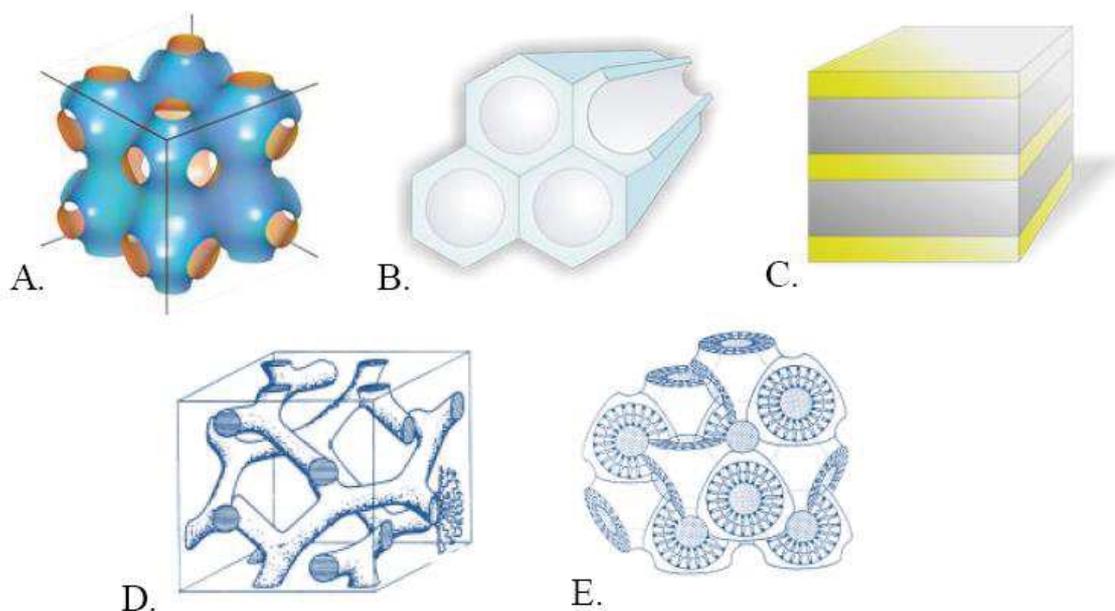


Figure 5 : Exemples de structures de matériaux; (A) (D) et (E) structure cubique, (B) structure hexagonale et (C) structure lamellaire.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à travailler sur les matériaux mésoporeux et les matériaux lamellaires. Les synthèses seront détaillées dans les chapitres suivants.

I.D. Classe I et II des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Le schéma ci-dessous représente les matériaux de classe I qui sont des systèmes qui ne présentent que des liaisons ou interactions faibles tels que les liaisons hydrogènes, les forces de Van der Waals ou les forces électrostatiques. Pour cela, ces matériaux présentent un principal inconvénient qui est l'absence d'une parfaite homogénéité à l'échelle moléculaire. En plus la partie organique peut être extraite par simple lavage du matériau [60-62].

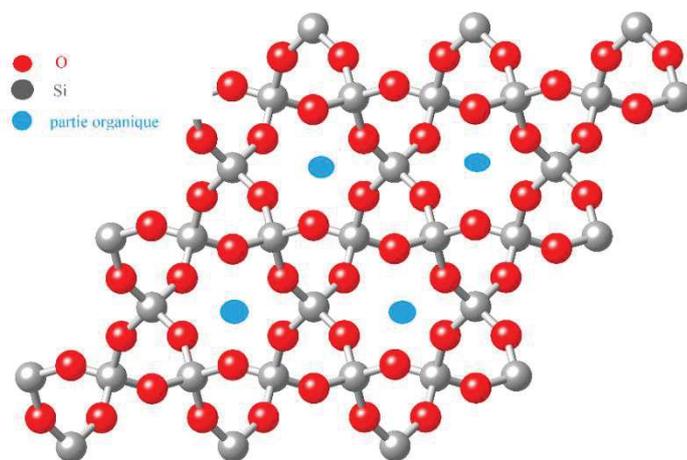


Figure 6: Représentation d'un matériau hybride organique-inorganique de classe I

Les matériaux de classe II sont divisés en trois familles. Soit les matériaux de type co-gel, les matériaux mésostructurés et les matériaux nanostructurés ou polysilsesquioxanes.

Dans ce type de matériaux, des fortes liaisons telles que les liaisons covalentes (Si-C généralement) ou iono-covalentes ou bien des liaisons acides-bases de Lewis assurent le lien entre la partie organique et la partie inorganique. La conception d'une telle classe de matériaux dépend de la stabilité des liaisons chimiques entre la partie organique et le métal.

L'accès aisé à une large gamme d'organosilanes et la grande stabilité de la liaison Si-C vis-à-vis des attaques acides, basiques et nucléophiles de composés comme l'eau, l'alcool et les ligands hydroxylés, rendent ces matériaux extrêmement avantageux.

Ainsi les principaux précurseurs de ces matériaux ont pour formule générale $R'_n\text{-Si}(X)_{4-n}$ avec $n = 1$ (pour les organosilsesquioxanes) ou 2 (pour les nanostructurés) et ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ ou OR) et R' est un groupement organofonctionnel.

I.E. Les matériaux de type co-gel [63-65]

Les matériaux de type Co-gel qui sont obtenus par co-hydrolyse-polycondensation d'organotrialkoxysilanes ($R'\text{-Si}(\text{OR})_3$) et de tétraalkoxysilanes (Tétraéthylorthosilicate TEOS ou tétraméthylorthosilicate TMOS) sont des matériaux hybrides qui incorporent à leur surface

des groupements organiques liés à la matrice minérale par une seule liaison stable chimiquement et qui est une liaison de type Si-C.

Généralement, ces matériaux sont amorphes avec une mauvaise distribution de la partie organique. En effet, la présence de tensioactifs comme agent structurant peut actuellement aider à surmonter les inconvénients de ces matériaux. Sans tensioactifs, cette méthode de synthèse ne permet pas un tapissage homogène de la surface des matériaux et les solides obtenus ont une texture difficilement contrôlable et sont instables avec le temps. Nous verrons ce type de matériaux plus tard.

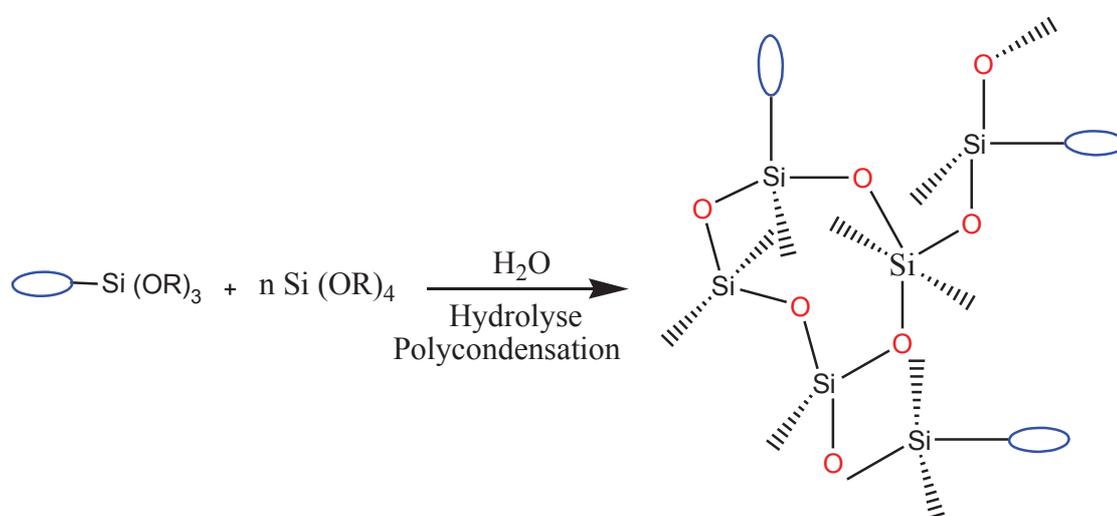


Figure 7: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique type Co-gel.

I.F. Les matériaux mésostructurés

Découverte en 1992 [66, 67] la formation de silices mésoporeuses en présence de tensioactifs comme agents structurants a eu un énorme impact dans la chimie des matériaux, en particulier dans des domaines tels que la catalyse, l'adsorption, l'électronique et l'optique.[21, 67, 68]

Peu de temps après la découverte des silices mésoporeuses organisées, nombreux sont les chercheurs qui se sont intéressés à la fonctionnalisation de telles silices qui se sont avérées par la suite d'excellentes candidates comme supports de fonctions organiques.[69]

Ces solides mésoporeux initialement synthétisés par sol-gel en présence de tensioactifs (ou surfactant) sont caractérisés par une surface spécifique très élevée et une porosité homogène avec une taille de pores ajustable entre 20 et 200 Å.

La synthèse des matériaux mésoporeux met en jeu plusieurs combinaisons d'agents tensioactifs (cationique, anionique, neutre) ou de polymères structurants avec une phase inorganique. Selon les conditions de préparation, la source de silice ou le type d'agents structurant utilisé, on distingue plusieurs catégories de matériaux à structure mésoporeuse (exemples de nomenclatures : MCM-41, SBA-15, HMS, MSU) [70-81].

Parmi de nombreuses silices synthétisées, deux types de matériaux ont tout particulièrement intéressé les chercheurs et présentent actuellement près de 80% des travaux dans ce domaine : les solides MCM-41 (Mobil Concept Matter) et SBA-15 (Santa Barbara), tous deux à structure hexagonale.

Les matériaux MCM-41 sont synthétisés à partir de structurants cationiques tels que le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), les solides SBA-15, mis au point par Zhao et al., en 1998, sont obtenus à partir de copolymères triblocs « Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol) » ou Pluronic P123 neutres en milieu acide.

L'utilisation de ces copolymères entraîne la formation de solides qui présentent des pores de diamètre plus élevé que ceux des MCM-41 (30 – 200 Å pour SBA-15 au lieu de 20 – 40 Å pour MCM-41), des parois de silice nettement plus épaisses (20 – 50 Å) d'où une meilleure stabilité mécanique et thermique des matériaux SBA-15.

Certains travaux ont permis de montrer que les solides SBA-15 sont remarquablement stables après calcination à l'air à 800 °C ou mise en contact avec de solutions aqueuses à différents pH (pH = 2, 7 ou 11). La température du traitement hydrothermal joue un rôle important dans l'ajustement du diamètre des pores et l'épaisseur des parois des solides SBA-15 [70-81].

I.F.1. Mécanisme de formation des solides mésoporeux

Les surfactants sont des entités amphiphiles : ils sont constitués d'une partie hydrophobe et d'une autre hydrophile. En solution aqueuse, pour une concentration limite appelée

concentration micellaire critique (CMC), et pour une température donnée, les surfactants s'assemblent en de petites unités sphériques appelées micelles afin de minimiser les interactions de répulsion entre la chaîne alkyle et l'eau [66]. Les têtes polaires des tensioactifs constituent la surface externe de la micelle alors que la partie hydrophobe se dirige vers le centre. Pour des concentrations plus élevées, les micelles se transforment en micelles cylindriques allongées. Le premier mécanisme de formation du matériau mésoporeux de type MCM-41 proposé par Beck et al. [66] s'appuie sur l'idée que la structure directrice primordiale est constituée par un Cristal Liquide (LC) (tensioactif) qui se forme avant l'introduction des silicates inorganiques. Ces derniers polymérisent par la suite autour de la phase organique. Ultérieurement, un deuxième mécanisme a été envisagé, dans lequel les précurseurs de la silice participent à la structuration du surfactant.

Un aspect intéressant concerne la maîtrise de la taille des pores du matériau synthétisé. Pour ce faire, il faut prendre en considération plusieurs facteurs, dont la taille de la molécule de surfactant. Par exemple, une chaîne linéaire de huit atomes de carbone donne des pores de 1,8 nm de diamètre tandis qu'une chaîne de 16 atomes donnera des pores de 3,5 nm. Pour accéder à des tailles supérieures (de l'ordre de 10 nm), on peut employer un agent gonflant tel que le 1,3,5 triméthylbenzène (TMB) qui est solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe de la micelle.

Ces deux différents mécanismes peuvent alors avoir lieu selon la concentration en tensioactif dans le milieu et sont schématisés dans les parties suivantes:

- En milieu dilué en tensioactif :

Dans ce cas, la concentration en tensioactif n'est pas assez importante pour former des phases micellaires isotropes ou « cristal liquide », ce qui ne permet pas d'expliquer la structuration du matériau final. En revanche, les espèces inorganiques vont interagir avec les molécules de tensioactifs tout au long du processus d'assemblage, ce qui va conduire au matériau final en suivant un mécanisme qualifié de « coopératif » [82] (figure suivante). Les matériaux élaborés au cours de ces travaux suivent ce mécanisme.

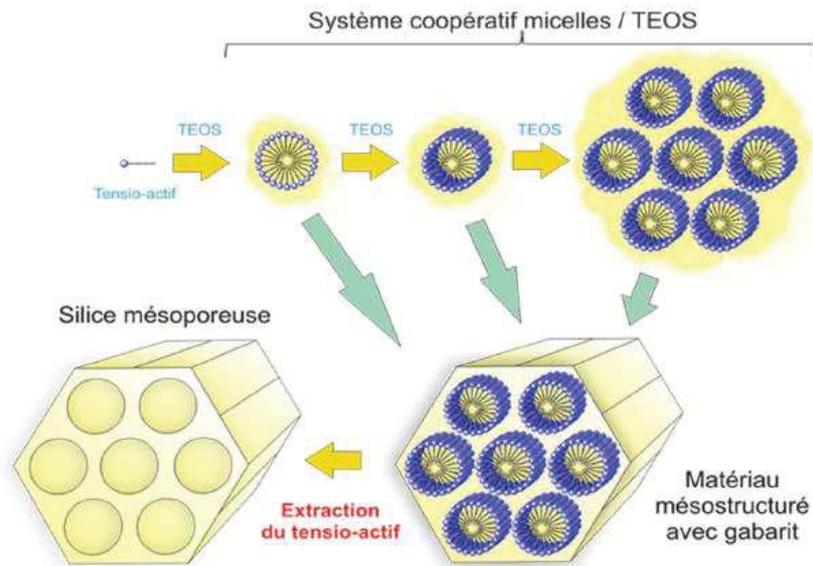


Figure 8: Structuration des silices mésoporeuses en milieu dilué en tensioactif

- En milieu concentré en tensioactif ou phase « cristal liquide » [83]:

Les solutions aqueuses concentrées en tensioactifs conduisent à des mésophases, avec une partie hydrophile à l'interface avec le solvant constituée d'un assemblage de têtes polaires en tensioactif et d'une partie lipophile générée par le regroupement des chaînes hydrophobes du tensio-actif. Les agrégats moléculaires ainsi formés se comportent comme un cristal liquide, d'où l'appellation de ce mécanisme (figure ci-dessous). Lorsque le précurseur silylé est introduit, il s'hydrolyse et devient hydrophile. Par affinité avec la phase aqueuse, il va « combler » l'espace laissé vacant autour de la mésophase avant de polymériser. C'est donc le tensio-actif qui guide la structuration du matériau [84].

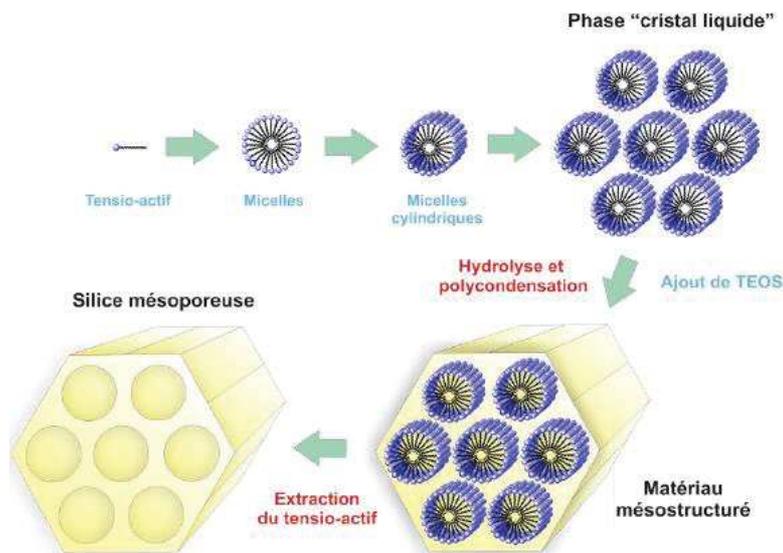


Figure 9: Structuration des silices mésoporeuses en phase « cristal liquide »

I.F.2. Les différentes voies de fonctionnalisation des matériaux mésostructurés

Trois méthodes de fonctionnalisation par voie covalente sont généralement employées pour les silices mésoporeuses : le greffage, la co-condensation et la formation de PMOS. Elles sont décrites une à une ci-dessous :

I.F.2.a. Greffage [85-87]

Il s'agit d'une fonctionnalisation indirecte des pores par greffage d'organotrialkoxysilanes $R'-Si(OR)_3$ portant le groupement organique R' souhaité sur les silanols $Si-OH$ de surface. Il s'agit d'une étape de post-traitement puisque le matériau mésoporeux « non fonctionnalisé » est élaboré dans un premier temps avant d'être mis en contact avec l'organotrialkoxysilane dans un solvant au reflux (généralement le toluène). Cette dernière est schématisée dans la figure 10 avec les groupements R' en rouge. Le réactif silylé se condense alors avec les silanols présents à la surface des pores par voie sol-gel. Cette méthode permet d'introduire un large éventail de groupements organiques dans les pores du matériau, y compris très encombrés d'un point de vue stérique. Toutefois, le taux d'incorporation et la distribution spatiale des fonctions organiques au sein des pores ne peuvent être contrôlés puisqu'ils

dépendent directement du nombre, de la répartition et de l'accessibilité des silanols résiduels au sein du matériau [88, 89].

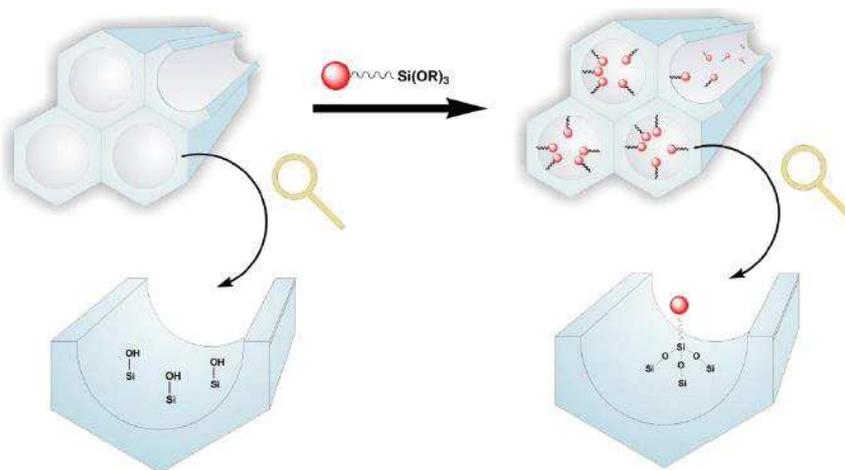


Figure 10: Fonctionnalisation par greffage

I.F.2.b. Co-condensation [88, 90-95]

Il s'agit d'une synthèse directe, puisque les pores du matériau se fonctionnalisent et se structurent en même temps par voie sol-gel suite à la co-hydrolyse-polycondensation d'un ou plusieurs organotrialkoxysilanes $R'-Si(OR)_3$ (portant les groupements organiques R' souhaités) et de tétra-alkoxysilane autour d'un agent structurant (figure 11). Cette voie de synthèse est souvent préférée au greffage puisqu'elle permet une distribution uniforme des fonctions organiques au niveau des pores avec cependant quelques limites : la concentration en fonctions R' ne doit pas dépasser le seuil autorisé par le taux d'incorporation dans les micelles sous risque d'éclatement [96-99].

D'autre part, le groupe R' doit être suffisamment lipophile pour pouvoir « pénétrer » dans le cœur hydrophobe de la micelle pour se retrouver localisé ultérieurement dans les pores. Si la fonction organique est plutôt hydrophile, la fonctionnalisation pourra se trouver partiellement au niveau de la charpente. Cela a été observé par Linden *et al.* lors de la fonctionnalisation de SBA-15 avec des chaînes aminopropyles. L'analyse du matériau obtenu par synthèse directe en milieu acide a montré que la plupart des fonctions amines se situaient dans les murs de silice, et non à la surface des pores [100]. Une stratégie possible pour les introduire dans les pores est de protéger la fonction amine par un groupement tertio-

butyloxy-carbonyl (Boc)[101]. L'amine protégée ne pouvant plus se protoner, reste orientée vers le cœur de la micelle au cours de la synthèse du matériau, assurant ainsi la localisation dans les pores de l'amine suite à sa déprotection. Ce problème a également été soulevé par Yang *et al.* lorsqu'ils ont voulu introduire *in situ* des terminaisons de type « acide sulfonique » (-SO₃H) par oxydation de mercaptopropyls (-CH₂)₃-SH en synthèse directe [102]. Les fonctions se sont retrouvées dans la charpente de la silice. En guise de comparaison, lorsque que la synthèse se déroule en deux étapes,[43, 96, 99, 103-105] avec en premier lieu la co-condensation du TEOS et des mercaptopropyls, suivie de l'oxydation des thiols terminaux, toutes les entités -SO₃H se trouvent localisées dans les pores [96, 99].

La localisation des fonctions et les stratégies qu'elles impliquent constituent donc un véritable enjeu. La libération des pores ne peut quant à elle s'effectuer par calcination sous peine de dégrader les fonctions introduites et une méthode plus douce sera donc employée (généralement *via* une extraction par un solvant organique).

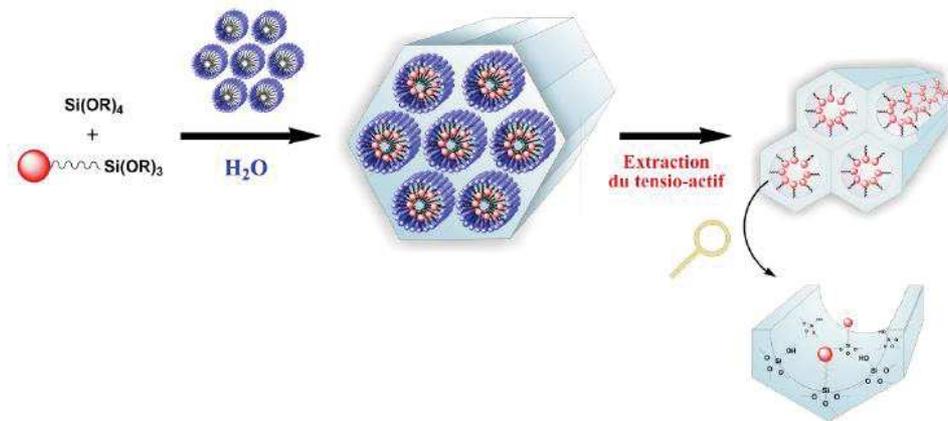


Figure 11: Fonctionnalisation directe par co-condensation

I.F.2.c. Formation des organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS)

Il s'agit là aussi d'une fonctionnalisation par synthèse directe, mais l'utilisation d'entités polysilylées comme précurseurs organiques-inorganiques entraîne une localisation des

fonctions dans les murs de silice (figure 12). Néanmoins, la fonction organique doit être suffisamment hydrophile pour augmenter l'affinité avec les chaînes siloxanes au détriment du cœur hydrophobe des micelles de tensio-actifs. Dans ce type de matériau, les parties organiques sont distribuées de façon homogène dans la charpente de la silice tout en restant accessibles pour de futures transformations chimiques. Cette stratégie permet de laisser les pores « vides » pour d'éventuelles fonctionnalisations post-traitement.

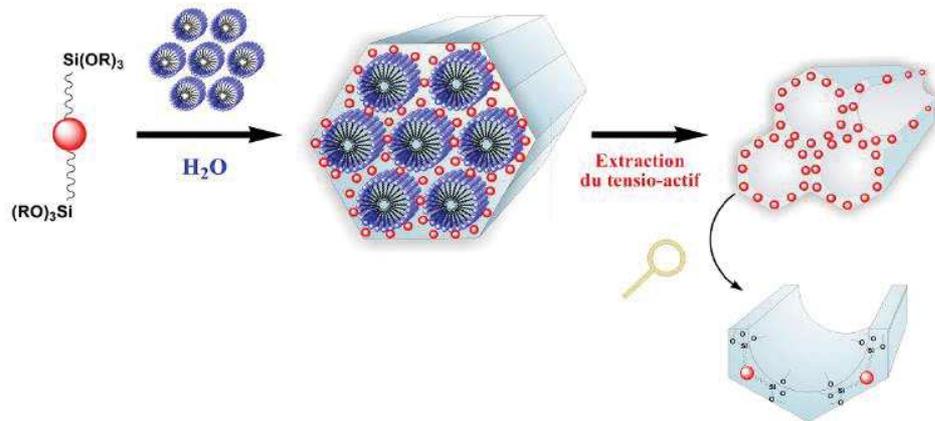


Figure 12: Fonctionnalisation de la charpente

I.G. Les matériaux nanostructurés ou polysilsesquioxanes [106-108]

Ces matériaux sont obtenus par hydrolyse-polycondensation d'un précurseur organique substitué par deux ou plusieurs groupements hydrolysables Si(OR)_3 . Les polysilsesquioxanes dont nous parlons permettent d'incorporer une grande quantité de groupements organiques.

Il est possible, en utilisant ce procédé d'incorporer de manière homogène une grande variété de groupements organiques sans altérer leurs propriétés physiques ou chimiques.

De tels matériaux sont généralement considérés comme amorphes. Cependant de nombreuses études réalisées au laboratoire principalement ont permis de mettre en évidence une organisation locale des entités organiques [109-112].

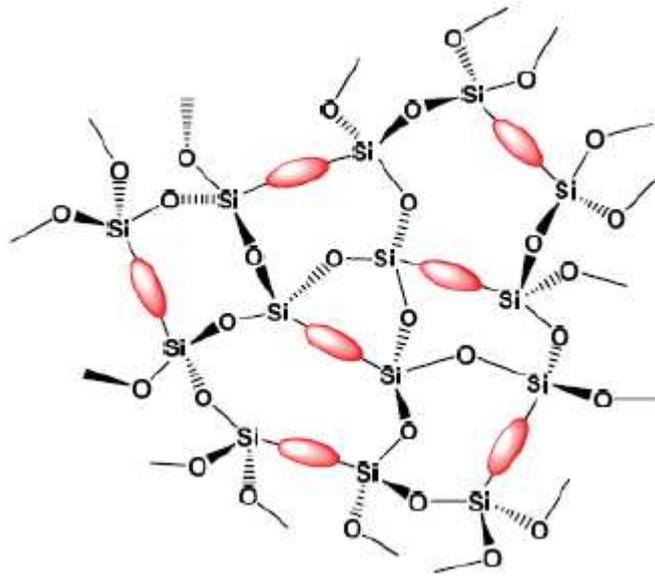


Figure 13: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique, Type : nanostructuré

I.H. Matériaux lamellaires : polymérisation contrôlée par auto-assemblage

L'assemblage des molécules dans un système d'auto-assemblage intermoléculaire se fait par liaisons non-covalentes tel que les liaisons d'hydrogène, les forces hydrophobes, les coordinations métalliques, les forces de van der Waals ou les empilements (π - π).

Plusieurs études ont déjà abordées le sujet de la préparation d'une nouvelle classe de matériaux hybrides organiques-inorganiques lamellaires obtenues par auto-assemblage des précurseurs de organosilice pontés contenant des chaînes alkylène longues pendant le procédé sol-gel. L'auto-assemblage est induit par interactions lipophiliques de van der Waals. Cette méthodologie a été étendue à la formation de matériaux hybrides lamellaires contenant des groupes amino et des acides carboxyliques comme par Lingli Ni et al. [111, 113].

B-Procédés de synthèse et applications des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques peuvent être utilisés dans différents domaines de la chimie.

Ils ne représentent pas seulement une création alternative pour concevoir de nouveaux matériaux et composés pour la recherche universitaire, mais leurs fonctionnalités améliorées ou inhabituelles permettent le développement d'applications industrielles innovantes [114, 115].

De nos jours, la plupart des matériaux hybrides qui sont utilisés sont synthétisés et traités en utilisant des itinéraires en fonction chimie douce classique qui ont été développés dans les années quatre-vingt. Ces procédés sont basés sur:

a) la copolymérisation d'organosilanes fonctionnels, des macromonomères et des alcoolates de métaux.

b) l'encapsulation de composants organiques dans les sols-gels de silice ou métalliques dérivés d'oxydes.

c) la fonctionnalisation organique de nanocharges, nano-argiles ou d'autres composés avec structures lamellaires, etc

Pour l'avenir, c'est sans aucun doute que ces nouvelles générations de matériaux hybrides, seront au rendez-vous pour des applications prometteuses dans de nombreux domaines: l'optique, l'électronique, l'ionique, la mécanique, l'énergie, l'environnement, la biologie, la médecine par exemple pour les membranes et les dispositifs de séparation, revêtements fonctionnels intelligents, les carburants et les cellules solaires, les catalyseurs, les capteurs, etc...[114]

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous intéresser aux matériaux hybrides par voie sol-gel, étudier leur auto-assemblage ainsi que leur réactivité. Ces matériaux seront lamellaires et mésoporeux et pourront servir pour des applications dans les cellules solaires (ou cellules photovoltaïques) et dans l'environnement. Ces mêmes matériaux utilisés dans le domaine de l'environnement sont testés aussi dans le domaine de la catalyse chimique et l'époxydation.

Le présent manuscrit sera divisé en deux parties. La première portera sur le design la synthèse et caractérisation de matériaux à base de thiophène et l'étude de la polymérisation contrôlée des entités thiophéniques en phase solide., La seconde partie sera divisée en deux chapitres, le premier sera consacré sur la synthèse de matériaux lamellaires et mésoporeux pour la dépollution de l'eau (extraction des métaux lourds et des nitrates de l'eau), et le second va ouvrir une perspective sur la possibilité d'utiliser ces mêmes matériaux dans l'époxydation et la catalyse chimique.

**Chapitre 1: Matériaux hybrides
polythiophène/SiO₂ ; Contrôle de
l'organisation et des propriétés par auto-
assemblage**

Introduction

Depuis la découverte en 1977 par H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid et A. J. Heeger que lors réactions dite de dopage, la conductivité du polyacétylène pouvait se rapprocher de celle des métaux, les recherches portant sur les polymères π -conjugués ont connu un essor remarquable [116, 117]. Ces travaux exceptionnels furent récompensés en 2000 par l'attribution du prix Nobel de Chimie [116]. Les premiers polymères conducteurs (polythiophène, polypyrrole, polyaniline et polyacétylène) (Figure 14) se révélèrent instables en présence d'eau ou d'oxygène ainsi que difficiles à mettre en forme.

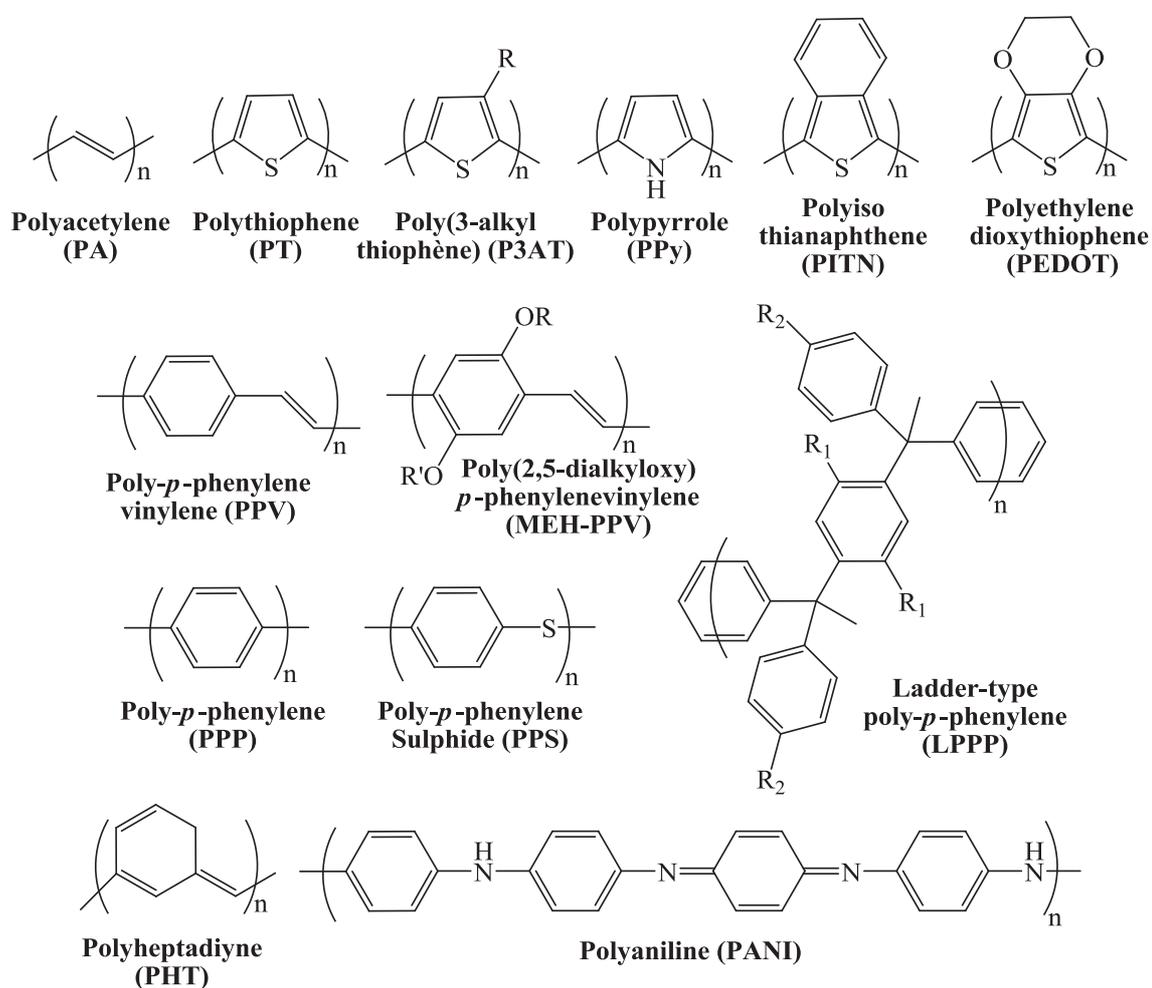


Figure 14 : Quelques exemples de polymères π -conjugués.

Un tournant important eut lieu au début des années 90 permettant de palier ce problème. Friend *et al.* démontrèrent les propriétés électroluminescentes du poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) à l'état neutre.[118] Ainsi, outre les propriétés conductrices des polymères à l'état dopé, les propriétés semi-conductrices des polymères π -conjugués sous leur forme neutre devenaient également d'intérêt et méritaient d'être étudiées et exploitées. Les propriétés semi-conductrices des polymères π -conjugués font encore aujourd'hui l'objet de nombreuses études et ont permis l'utilisation avec succès de ces polymères dans l'électronique plastique : les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors à effet de champ organiques (OFET) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV) [119-121]. Afin de s'adapter au mieux à de telles applications, les propriétés électroniques spécifiques des polymères π -conjugués utilisés doivent être ajustées en contrôlant la délocalisation des électrons π , le potentiel d'oxydation, l'affinité électronique et les spectres d'absorption ou d'émission. Un point important à considérer également est l'organisation du polymère π -conjugué à l'état solide.

Ainsi, si nous nous intéressons aux poly(3-alkylthiophènes) tels qu'étudiés dans ce travail de thèse, les propriétés de transport de charge sont directement reliés à la longueur de la chaîne alkyle. En effet, la mobilité des porteurs de charges décroît au fur et à mesure que la chaîne alkyle croît allant de $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour le poly(3-butylthiophène) (P3BT) à $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour le poly(3-octylthiophène) (P3OT). Ces valeurs peuvent s'expliquer par la densité de π -stacking : lorsque la chaîne alkyle est courte, l'auto-organisation du polymère est plus grande permettant un meilleur transport des charges et donc, une meilleure mobilité des porteurs de charge [122, 123]. Dans les cas des matériaux hybrides organiques-inorganiques, une autre problématique doit être également considérée. La partie inorganique étant par nature hydrophile et la partie organique hydrophobe, une agrégation de la partie inorganique dans la matrice inorganique est souvent constatée durant le procédé sol-gel en l'absence d'interactions spécifiques entre les deux composants [124].

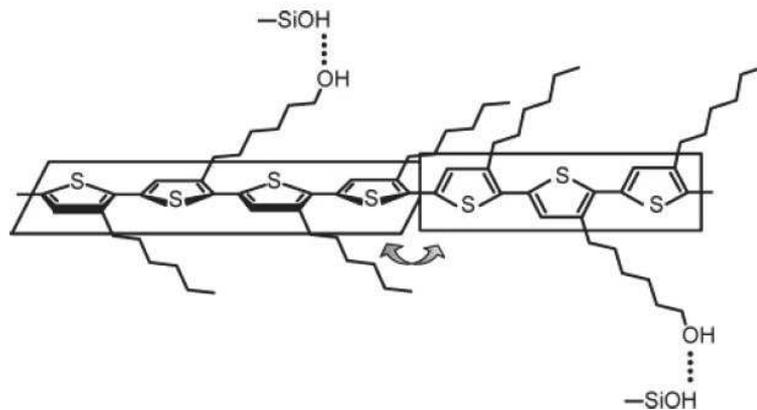


Figure 15 : Schéma représentatif de l'interaction du copolymère P3HT-*r*-P3HTOH [125].

A ce titre, différentes stratégies permettant l'introduction de polymères π -conjugués à l'état solide sans séparation de phases durant le procédé sol-gel ont été décrites. Ces stratégies sont basées sur l'utilisation d'interactions physiques telles que les liaisons hydrogènes [126-128], les interactions π - π [129] et les interactions ioniques [130]. Ainsi, à titre d'exemple, Kubo *et coll.* ont décrit la préparation de matériaux hybrides polythiophènes/SiO₂ en utilisant un copolymère poly(3-hexylthiophène) (P3HT) avec des groupements latéraux hydroxy [125]. Dans ce cas, la présence de liaisons hydrogènes fortes entre les groupements hydroxy et silanols conduit à la formation d'un composite homogène (Figure 15). Cependant, si de nombreux groupements hydroxy sont introduits sur les chaînes alkyles, une diminution drastique de la longueur de conjugaison effective est observée. Afin d'éviter un tel comportement, des interactions ioniques entre la matrice inorganique et la partie organique peuvent être utilisées. Ainsi, des molécules amphiphiles contenant des unités polymérisables jouant le rôle à la fois d'agents structurants et de monomères ont été décrites par Wang *et coll.* [131-133]. Après le co-assemblage de ces molécules, une polymérisation *in situ* des monomères est réalisée permettant de conduire à une distribution uniforme des chaînes de polymères π -conjugués dans la matrice inorganique (Figure 16).

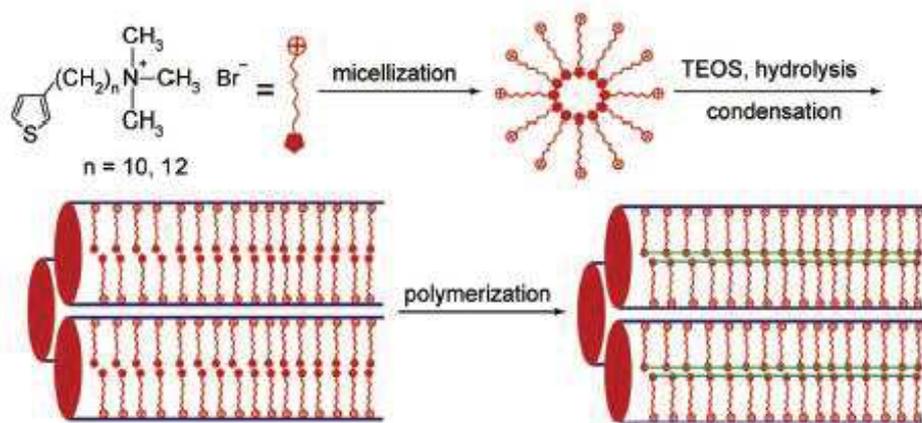


Figure 16: Formation de matériaux hybrides polythiophène/SiO₂ par polymérisation *in situ* [131].

Les spectres d'absorption UV-visible des polymères obtenus présentaient des maxima d'absorption allant jusqu'à 372 nm laissant penser à la présence de défauts ou d'une distorsion de la chaîne du polymère [134]. Afin de palier ce problème, nous avons récemment reporté la synthèse de polythiophènes cationiques régioréguliers comportant des groupements imidazolium [135]. La solubilité de ce polyélectrolyte π -conjugué dans l'eau ainsi que la présence d'interactions ioniques fortes avec la partie inorganique ont permis l'obtention d'un matériau polythiophène/SiO₂ homogène tout en ayant une longueur de conjugaison effective quasiment préservée [135]. Un désavantage de cette approche résidait dans les nombreuses étapes de synthèse du polymère.

Dans ce travail, nous proposons de préparer un matériau hybride thiophène/SiO₂ très ordonné à l'état solide contenant l'unité monomère à polymériser. Ainsi, la structuration du matériau à l'état solide devrait permettre de conduire après polymérisation *in situ* avec FeCl₃ à un polythiophène présentant d'excellentes propriétés optiques et électroniques. L'organisation à l'état solide dans ce matériau sera induite par la présence de liaisons de Van der Waals entre les chaînes alkyles et par la présence de liaisons hydrogènes entre les fonctions urées (Figure 17). La présence de ces interactions permettra un excellent alignement des entités thiophènes favorisant ainsi leur polymérisation.

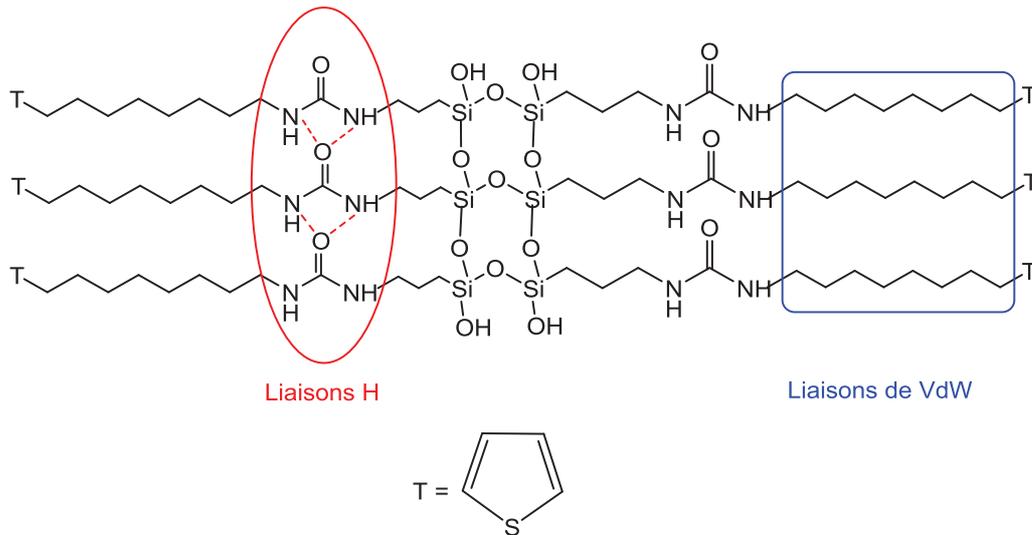


Figure 17 : Représentation schématique du matériau hybride SiO₂/thiophène.

I.I. Généralités sur les polymères π -conjugués

I.I.1. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques uniques des polymères π -conjugués sont conférées par leur système π conjugué délocalisé. Essayons d'en comprendre de manière simplifiée quelles en sont les raisons. Pour ce faire, considérons un système π -conjugué linéaire simple, le polyacétylène (Schéma 2) constitué de liaisons carbone-carbone simples et doubles. Dans le squelette carboné de ce polymère, chaque atome de carbone est lié à trois atomes adjacents laissant un électron libre par atome de carbone dans l'orbitale $2p_z$. Les liaisons π tout au long du squelette du polymère sont formées par recouvrement des orbitales $2p_z$, permettant ainsi la délocalisation des électrons sur l'ensemble du système π -conjugué.

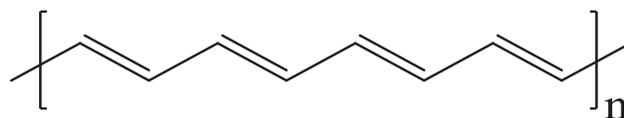


Schéma 2: Structure du polyacétylène.

La géométrie des orbitales $2p_z$ mises en jeu implique que l'extension spatiale de la conjugaison ne peut s'effectuer que dans un plan. La délocalisation des électrons π induit une rigidité du polymère ou d'une partie du polymère. Dans le cas où la planéité du système π du

polymère π -conjugué est mise en défaut, la longueur de conjugaison est obligatoirement diminuée. Ainsi, une notion de longueur de conjugaison effective liée à la taille réelle du système délocalisé apparaît. Cette longueur est bien entendu différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, sauf dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. En outre, la longueur de conjugaison effective détermine les propriétés électroniques et optiques des polymères π -conjugués.

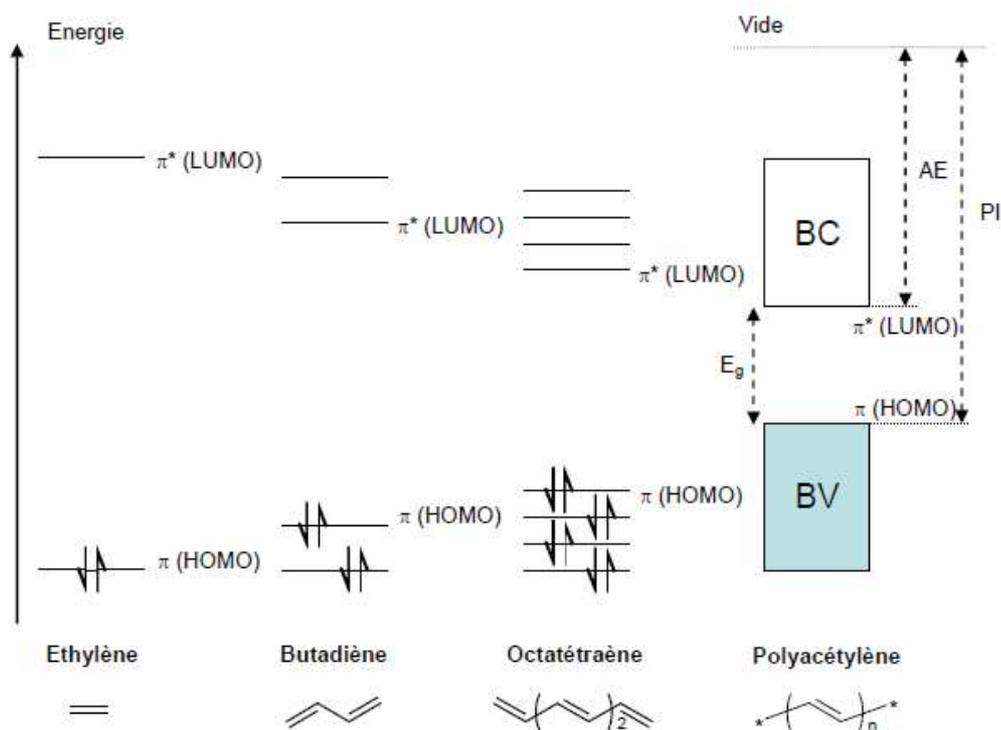


Figure 18: Diagramme schématisant de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE : affinité électronique, PI : potentiel d'ionisation. [136]

Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale, avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue, comme le montre la figure 18 jusqu'à devenir indiscernable [136]. L'ensemble des électrons π délocalisés remplit une bande correspondant aux orbitales π liantes, nommée bande de valence (BV) par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques. Le haut de cette bande π remplie est nommé orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) alors que le bas de la bande correspondant aux orbitales π^* non

liantes (bande de conduction (BC)) est appelée orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

A partir des orbitales HOMO et LUMO, il devient alors possible de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou le potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap (E_g). Les valeurs typiques des E_g pour les polymères π -conjugués semi-conducteurs les plus courants varient entre 1,5 et 3 eV [136]. Ces valeurs de E_g impliquent que leur conductivité intrinsèque est très faible, vu la difficulté de promouvoir thermiquement un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Afin d'augmenter la conductivité, il est nécessaire que le polymère soit modifié par une perturbation externe tel que le dopage, l'injection de charge ou l'absorption de lumière.

La mise en valeur de ces propriétés semi-conductrices a conduit à l'étude d'un grand nombre de polymères π -conjugués parmi lesquels on peut citer le polypyrrole, la polyaniline ou encore, le polythiophène. Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur ce dernier et plus particulièrement, sur les poly(3-alkylthiophène) (P3ATs). Les polythiophènes et leurs dérivés sont progressivement devenus incontournables dus à une combinaison unique de propriétés : une bonne conductivité à l'état dopé, une bonne stabilité et une versatilité fonctionnelle permettant d'ajuster leurs propriétés électroniques [137].

I.1.2. Poly(3-alkylthiophènes) (P3ATs)

I.1.2.a. Méthodes de synthèse

Les polythiophènes peuvent être obtenus par oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère ou par polycondensation chimique, le plus souvent à partir de dérivés bromés du thiophène. La méthode la plus facile de mise en œuvre et sans doute la plus couramment utilisée, consiste en l'oxydation chimique directe du monomère; l'oxydant le plus couramment utilisé étant le chlorure ferrique (FeCl_3) (Schéma 3).[138, 139]

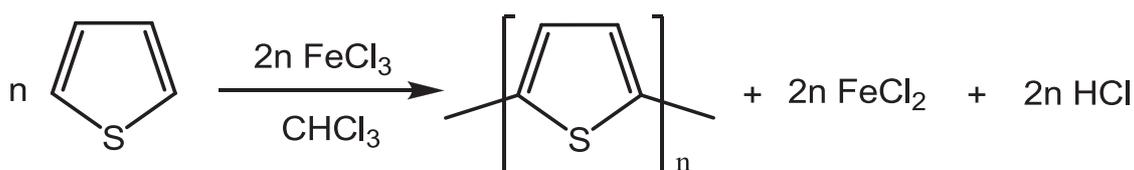


Schéma 3: Polymérisation oxydative par FeCl_3

La réaction de polymérisation doit être effectuée sous atmosphère inerte et dans un solvant anhydre, généralement le chloroforme ou le dichlorométhane [140-142]. Ces solvants ne permettent pas une dissolution totale du FeCl_3 . Ce point est fondamental pour l'efficacité de la réaction. En effet, il a été montré qu'une dissolution totale de FeCl_3 ne permettait pas la polymérisation du monomère [143]. En solution, FeCl_3 (0,1M dans le CHCl_3) existe sous forme de dimères ce qui inhibe le caractère d'acide de Lewis du FeCl_3 et le rend inerte chimiquement [143].

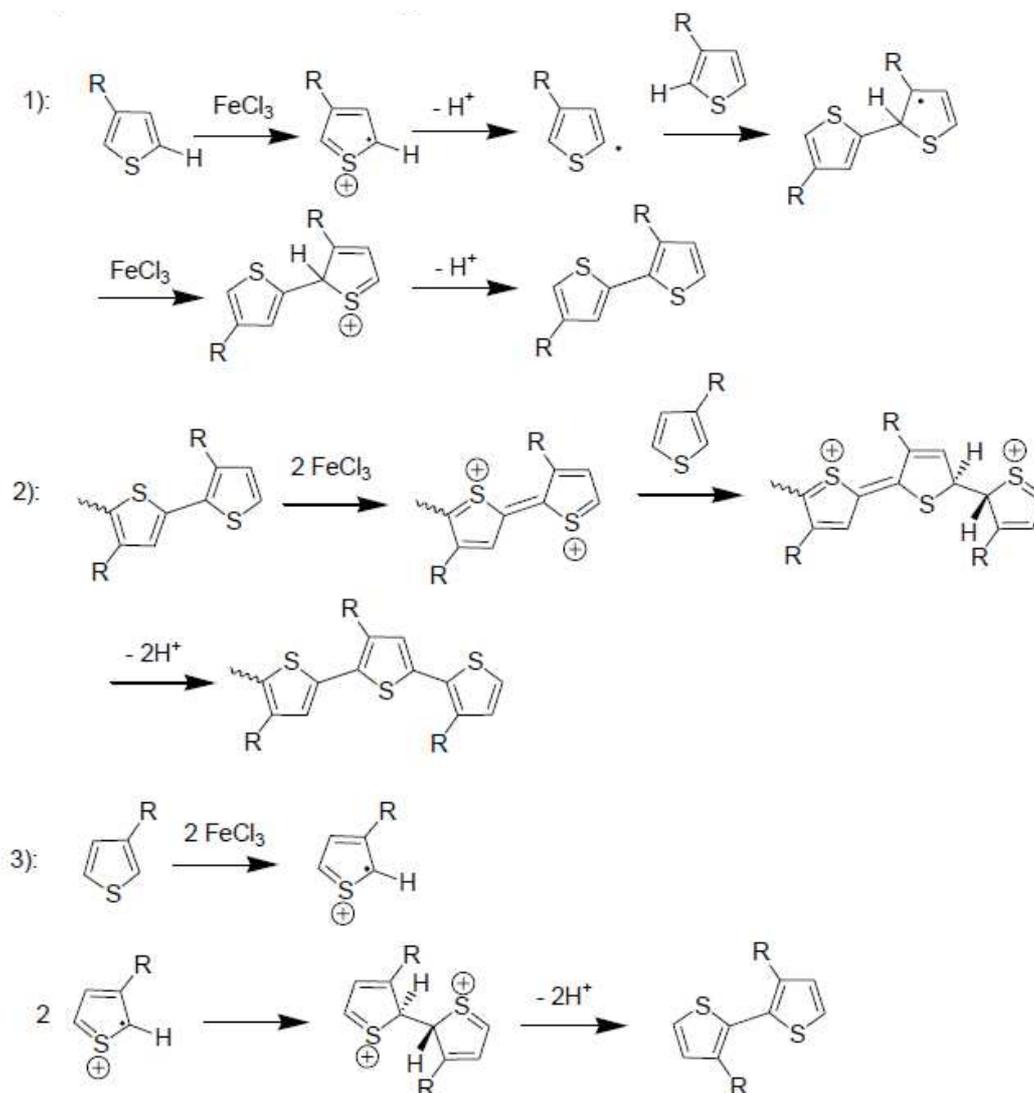


Figure 19: Mécanismes proposés de la polymérisation oxydative par FeCl_3 : 1) radicalaire, 2) cationique et 3) radicalaire cationique.

Le mécanisme de cette réaction reste controversé. Trois mécanismes sont généralement proposés (Figure 19) : radicalaire, cationique et radicalaire cationique; ce

dernier étant le plus généralement admis[143-145]. Cette réaction conduit à des polymères de masses molaires ($M = 10\ 000$ à $100\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de dispersité élevées. Des extractions solide-liquide par différents solvants sont généralement nécessaires pour séparer les polymères π -conjugués de longueurs de chaîne différentes. En outre, les polymères obtenus sont à l'état dopé et nécessitent des lavages avec des solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et les ramener à l'état neutre.[140-142]

Thermodynamiquement, les couplages en positions 2 et 5 par rapport au soufre sont largement favorisés par rapport aux couplages en position 4 [141, 146, 147]. Toutefois, dû à la virulence de la réaction, 15 à 30 % de couplages défectueux de différentes natures peuvent être obtenus. Ainsi, ~5 % de couplages 2,4' rompant la délocalisation électronique le long de la chaîne du polymère [146, 148, 149] et 10-25% de couplages 2,5' irréguliers dans le cas des poly(3-alkylthiophènes) sont ainsi notés [150, 151].

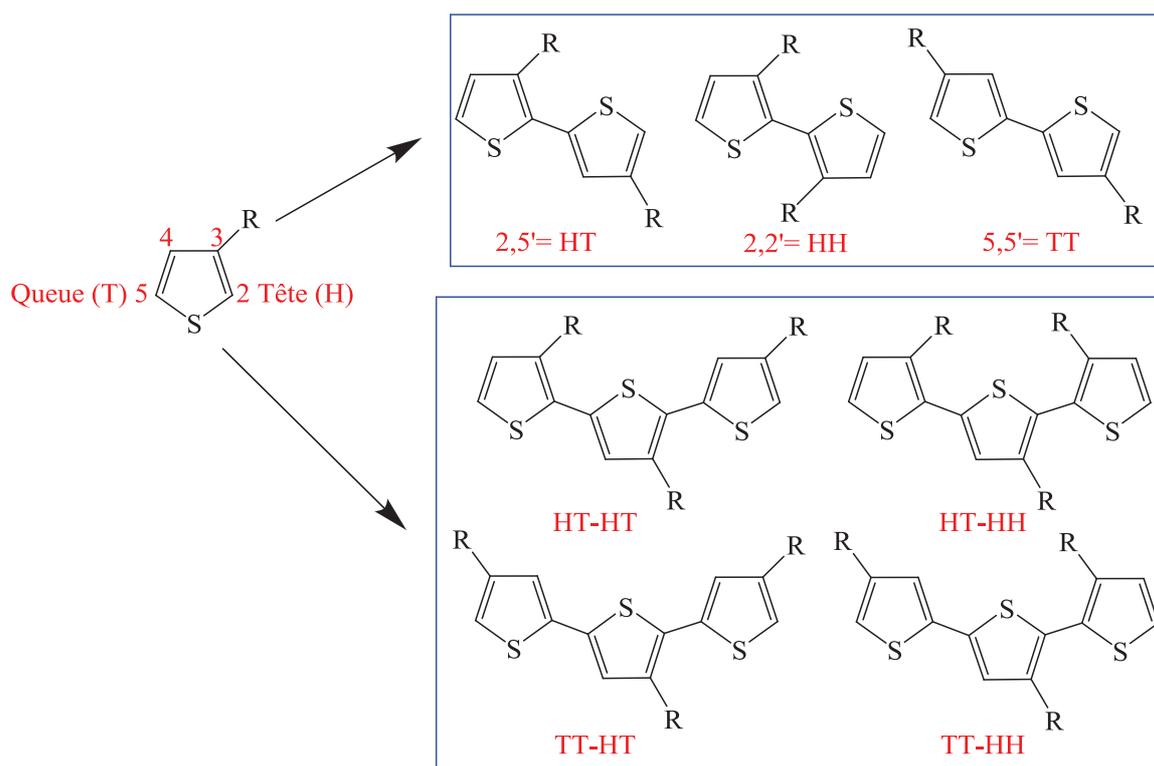


Schéma 4: Régioisomères pouvant être obtenus par couplage de deux ou trois unités 3-alkylthiophènes.

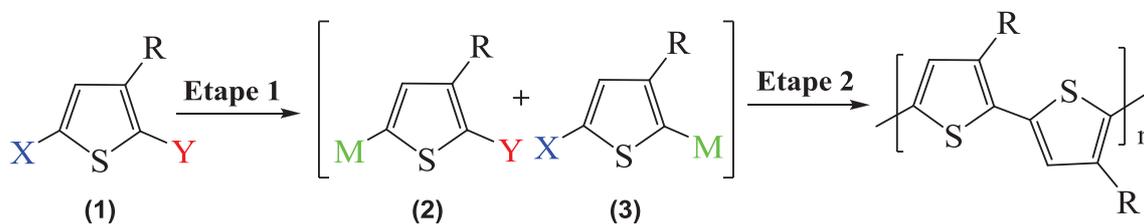
En effet, si nous considérons une molécule de 3-alkylthiophène, cette dernière est non symétrique. La manière dont les cycles thiophènes vont se coupler va déterminer les propriétés du polymère obtenu. Dans le cas du couplage de deux molécules de 3-

alkylthiophène entre les positions 2 et 5, trois situations sont envisageables : la première est le couplage 2,5' ou HT, la seconde est 2,2' ou HH et enfin, la troisième est 5,5' ou TT (Schéma 4). Pour un couplage de trois molécules, la situation devient encore plus complexe, conduisant à la formation de quatre triades de régioisomères bien distincts (Schéma 4) [152]. La présence de ces défauts et notamment du couplage 2,5' conduit à des distorsions dans la chaîne du polymère. La présence de cette torsion plus ou moins marquée conduit à une diminution de la conjugaison effective dans le polymère et par conséquent, à une faible conductivité [153]. Au contraire, une excellente planéité du squelette du polymère à l'état solide ainsi qu'un auto-assemblage des chaînes dans les trois dimensions seront exclusivement obtenus pour des poly(3-alkylthiophènes) présentant un couplage HT, dits régioréguliers ou rr-P3ATs. Cette auto-organisation est cruciale pour générer des chemins de transport des charges interchaînes et intrachaînes efficaces ; le tout conduisant à des polymères hautement conducteurs.

Dans le cas du FeCl₃, ces défauts de régiorégularité peuvent être en partie évités par ajout par petites fractions ce qui permet de favoriser la régiosélectivité thermodynamique [144, 154]. Des P3ATs présentant des couplages réguliers HT-HT de plus de 90% peuvent alors être obtenus [154]. D'autres méthodes de polymérisation chimique telles que la méthode de McCullough, de Rieke ou de polycondensation à transfert de catalyseur de Kumada (KCTP) peuvent être employées pour augmenter le taux de couplage régiorégulier permettant d'atteindre des valeurs supérieures à 97 % [153]. Les détails inhérents à chacune de ces méthodes sont décrits et comparés dans la figure 20.

Le premier exemple de P3ATs régiorégulier tête à queue fut synthétisé en utilisant la méthode de McCullough en 1992 [155]. Cette méthode est basée sur la génération régiospécifique du 2-bromo-5-bromomagnésio-3-alkylthiophène, lequel est formé par traitement du 2-bromo-3-alkylthiophène avec le diisopropylamide lithium à -78°C suivie par une addition de MgBr₂ (Figure 20). La polymérisation est alors effectuée par une réaction de couplage croisée utilisant le nickel comme catalyseur. La méthode de McCullough permet d'obtenir un P3AT régiorégulier avec un couplage tête-à-queue de 98-100%. La découverte de la synthèse du P3AT régiorégulier apporta non seulement le développement d'une large variété de nouveaux polythiophènes fonctionnalisés mais aussi une amélioration des propriétés électriques du P3AT régiorégulier, due à la configuration spatiale du squelette (planaire) et à l'auto-assemblage à l'état solide pour former une structure polycristalline 3D

bien définie [122, 123]. Cette structure produit un transport de charge inter et intra chaîne efficace, conduisant à une haute mobilité (conductivité). Par exemple, la conductivité du P3AT régiorégulier est au moins égale à 0,2 S/cm.



Méthode	X, Y	Etape 1	M (ratio (2):(3))	Etape 2	% de rr
McCullough	Br, H	1) LDA/THF, -40°C, 40min 2) MgBr ₂ .Et ₂ O(ZnCl ₂), -60°C à -40°C, 40 min	MgBr (ZnCl) (98:2)	Ni(dppp)Cl ₂ , -5 à 25°C, 18h	98-100
Rieke	Br, Br I, Br	Zn*/THF, -78°C à TA, 4h	ZnBr (90:10) Zn (100:0)	Ni(dppp)Cl ₂ , 0°C à TA, 24h	97-100
KCTP	Br, Br I, Br	R'MgX'/THF, TA ou reflux, 1h	MgX' (85:15) MgX' (100:0)	Ni(dppp)Cl ₂ , TA ou reflux, quelques heures	>99

Figure 20 : Méthode de McCullough, de Rieke et KCTP pour la synthèse de P3ATs régioréguliers.

Peu après la publication de la méthode de McCullough, la méthode de Rieke fut décrite. Cette méthode fait réagir le 2,5-dibromo-3-alkylthiophène avec le « Zinc de Rieke » hautement réactif [156]. Cette polymérisation utilise le même procédé que la méthode de McCullough. L'inconvénient de ces deux méthodes est qu'elles utilisent des températures basses avec un temps de réaction assez long. De plus, une déshydratation et une désoxygénation minutieuses doivent être effectuées.

En 1999, une méthode alternative fut proposée par deux équipes indépendantes de chercheurs (McCullough, Columbia University et Yamamoto, Tokyo Institute of Technology) permettant de conduire à la formation de poly(3-alkylthiophènes) régioréguliers

[157, 158]. Comparé aux méthodes de Rieke et de McCullough, la méthode KCTP ne nécessite pas de températures cryogéniques ou de métaux très réactifs («Zn de Rieke»).[134] De manière générale, elle conduit à des poly(3-alkylthiophènes) possédant une très haute régiorégularité (enchaînement tête-à-queue) d'un taux supérieur à 99%. Les masses moléculaires M_n des poly(3-alkylthiophènes) typiques pouvant être obtenues avec la méthode KCTP varient entre 20000 et 35000 $g.mol^{-1}$ avec un très faible indice de polymolécularité (entre 1,2 et 1,4).[159] Dans cette méthode, le 2,5-dibromo-3-alkylthiophène est traité avec un équivalent d'un organomagnésien ($R'MgX'$) pour former le réactif de Grignard correspondant en position 5 ou 2 avec respectivement un ratio allant de 85:15 à 75:25 (Figure 20). Ce ratio est indépendant du temps de réaction, de la température, et du réactif de Grignard utilisé.[159]

Une dernière méthode de polymérisation est basée sur l'électropolymérisation de dérivés du thiophène [160-162]. Cette voie de synthèse présente de nombreux avantages en termes de simplicité et de rapidité. Elle permet de s'affranchir de la présence d'un catalyseur, de greffer directement le polymère sur l'électrode, contrôler l'épaisseur du film par la charge déposée et offre la possibilité de caractériser *in situ* la croissance du film par des techniques électrochimiques ou spectroscopiques [137, 163]. Le mécanisme de cette polymérisation est décrit dans la figure ci-dessous :

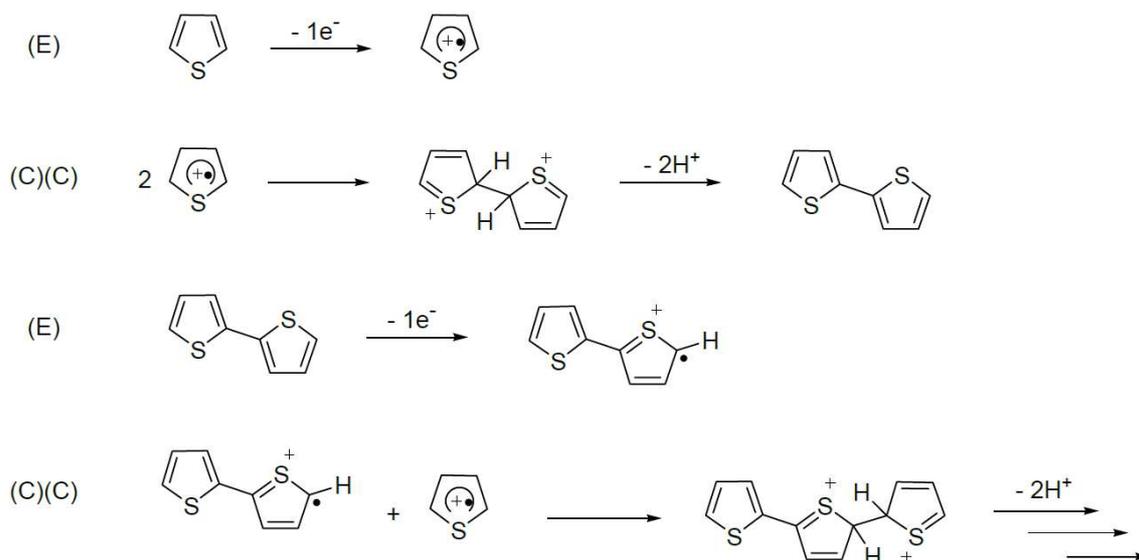


Figure 21: Mécanisme de polymérisation (ECCE)_n.[137]

La polymérisation s'effectue suivant un mécanisme (ECCE)_n. La polymérisation est initiée dans une première étape électrochimique (E) par l'oxydation du monomère en radical cation. La seconde étape revêt un caractère chimique (C). Elle consiste au couplage de deux radicaux cations puis la perte de deux protons pour finalement aboutir à la formation d'un dimère neutre. Le dimère formé plus facilement oxydable peut facilement générer ensuite un nouveau radical cation permettant de poursuivre la polymérisation. Le mécanisme de synthèse électrochimique des polythiophènes n'est pas sélectif au niveau des couplages structuraux conduisant à la formation de 20% à 30% de couplages défectueux avec une proportion importante de couplages 2,4 dans les polythiophènes synthétisés [151, 164]. Leur degré de cristallinité est également inférieur aux polythiophènes synthétisés chimiquement [164]. Dans le cadre de ce travail, pour des raisons de simplicité et vu l'approche que nous avons retenue, notre choix s'est porté sur la polymérisation chimique en utilisant FeCl₃.

II. Résultats et discussions

Pour cette étude, notre choix s'est porté sur la synthèse de la brique élémentaire hybride ci-dessous (schéma 5).

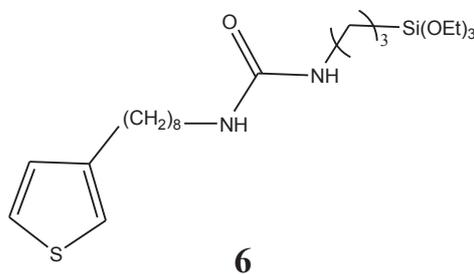


Schéma 5 : Brique élémentaire nécessaire à la préparation du matériau hybride.

Les différentes étapes de la fonctionnalisation seront expliquées et étudiées plus en détails dans la suite de cette partie. Le groupement trialkoxysilane sera nécessaire à la formation du réseau minéral du matériau hybride thiophène/SiO₂. La fonction urée aura un rôle important dans l'auto-assemblage grâce à des liaisons hydrogènes intermoléculaire. Enfin, la chaîne octyle servira non seulement d'espaceur mais également pour l'assemblage de la partie organique au sein du matériau. Cette brique est obtenue par une réaction de condensation

entre le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane sur le 3-aminoctylthiophène dont la synthèse est décrite dans le schéma ci-dessous.

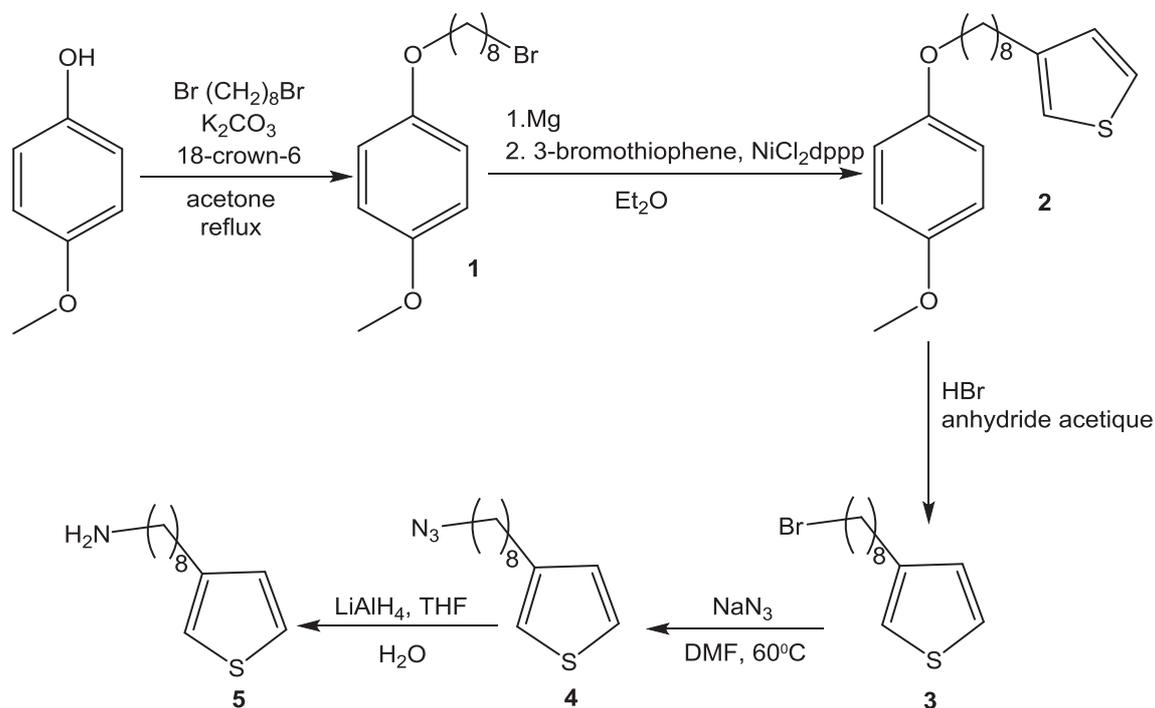


Schéma 6 : Schéma réactionnel de la synthèse du 3-aminoctylthiophène.

II.A. Synthèse du 3-bromo-octylthiophène (3)

La synthèse du 3-bromo-octylthiophène (3) a été réalisée suivant la méthode reportée par Bauerle *et al.* (Schéma 7). [165] Ainsi, dans un premier temps, le 1-[(6'-bromo-octyl)oxy]-4-méthoxybenzène (1) est préparé à partir du 4-méthoxyphénol par une réaction d'éthérisation de Williamson. Dans une seconde étape, 1 est couplé à du 3-bromothiophène en utilisant une réaction de couplage de Kumada pour conduire au 3-[(6'-4''-méthoxyphénoxy)octyl]thiophène (2). Ensuite, le 3-bromo-octylthiophène (3) est obtenu par réaction de 2 avec l'acide bromhydrique (HBr).

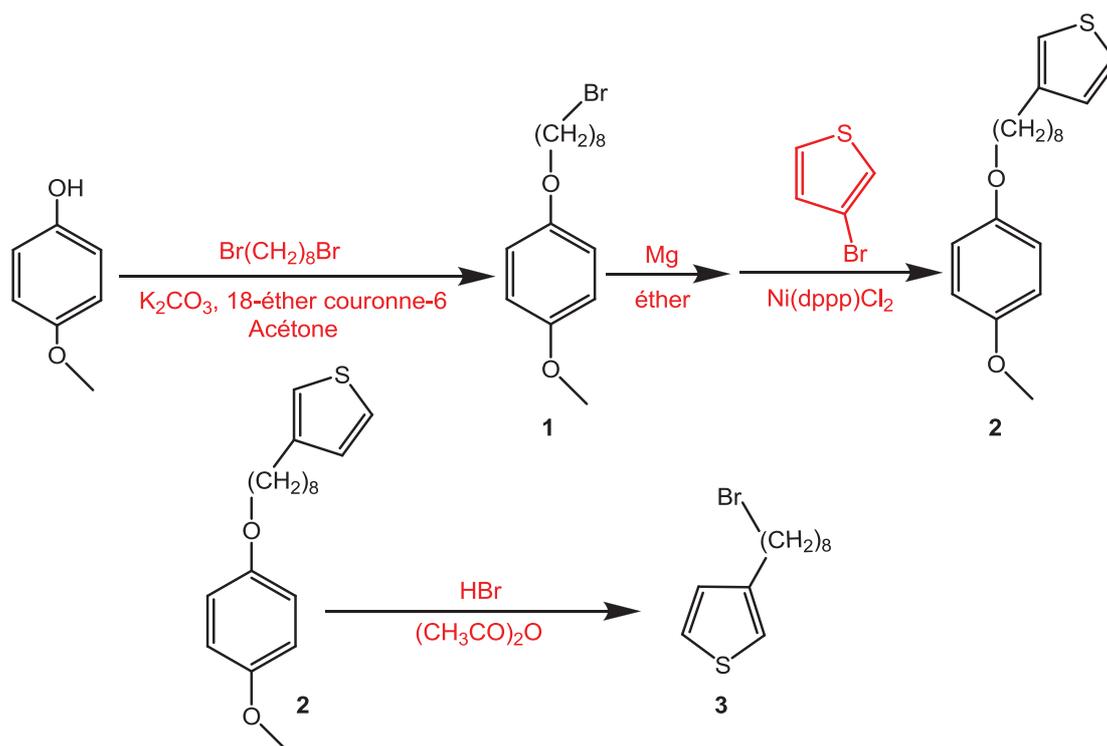


Schéma 7 : Schéma réactionnel décrivant la synthèse de 3.

II.B. Synthèse du 3-amino-octylthiophène

La synthèse du 3-amino-octylthiophène est réalisée en deux étapes à partir du 3-bromo-octylthiophène : (i) formation du 3-azido-octylthiophène par substitution nucléophile du groupement bromure par un azoture et (ii) réduction du groupement azoture en amine par LiAlH_4 .

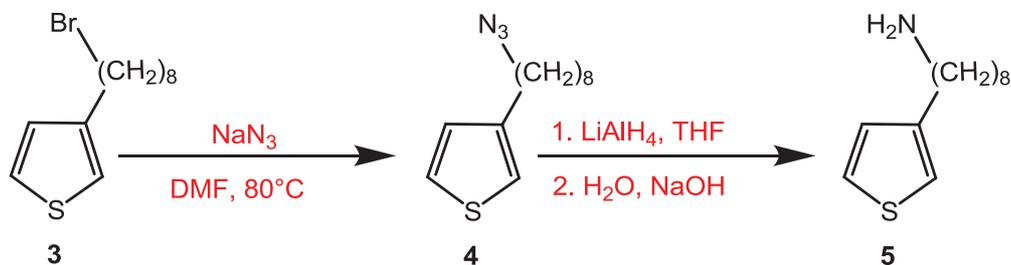


Schéma 8: Synthèse du 3-amino-octylthiophène.

Après traitement, le 3-azidooctylthiophène (4) est isolé sans purification supplémentaire avec un rendement de 94 % et est caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, IR et spectrométrie de masse. Le spectre RMN ^1H montre la disparition du signal CH_2Br à 3,45 ppm et la présence d'un triplet correspondant à $\text{CH}_2\text{-N}$ légèrement plus blindé à 3,30 ppm. Le spectre IR présente une bande intense à environ 2100 cm^{-1} , caractéristique de la vibration νN_3 . Enfin, le spectre de masse réalisé par électrospray montre la présence de l'ion moléculaire à m/z 239 ($\text{M}+\text{H}^+$).

Le 3-azidooctylthiophène est ensuite réduit en 3-aminoctylthiophène en utilisant LiAlH_4 dans le THF à température ambiante. Après hydrolyse, le produit est isolé avec un rendement de 65 % puis caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, IR et spectrométrie de masse. La présence du groupement NH_2 est confirmée par spectroscopie IR par la présence des deux bandes caractéristiques du groupement NH_2 à 3300 et 3400 cm^{-1} (νNH). Le spectre de masse réalisé par électrospray montre également la présence de l'ion moléculaire à m/z 212 ($\text{M}+\text{H}^+$).

II.C. Synthèse du 3-1'-octyl-3'-propyl(triéthoxyl)silyluréthylthiophène (6)

Le composé 6 a été préparé dans le THF à 60°C par addition d'un excès de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane sur le 3-aminoctylthiophène préparé précédemment.

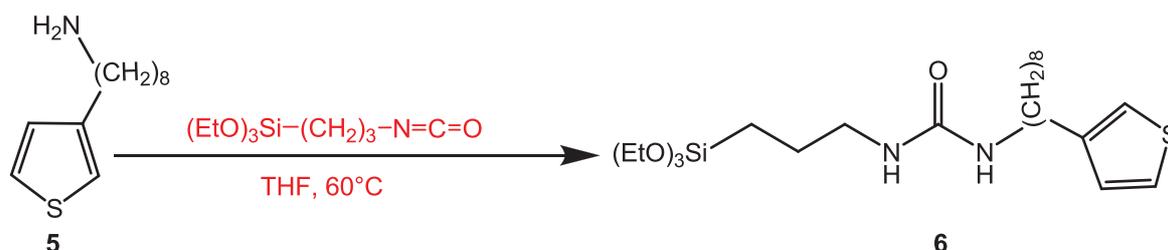


Schéma 9 : Synthèse de 6.

Après réaction, le solvant est évaporé et l'excès de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane est éliminé par lavage (voir partie expérimentale) pour donner une huile très visqueuse (6). Le produit est caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ et ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$, IR et spectrométrie de masse. Le spectre RMN ^1H montre l'apparition de deux pics à 5,00 et 5,10 ppm correspondant aux NH de la fonction urée ainsi qu'un triplet à 0,63 ppm correspondant au CH_2 lié au silicium. Le

spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 présente notamment un pic correspondant au carbonyle de la fonction urée à 159 ppm ainsi qu'un signal à 8 ppm caractéristique du groupement CH_2 lié au silicium. Le spectre IR(ATR) révèle quant à lui une bande à 3312 cm^{-1} caractéristique du groupement NH et à 1628 cm^{-1} une bande caractéristique du groupement CO de la fonction urée. Le spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ présente comme attendu un singulet à $-45,3$ ppm indiquant l'introduction du groupement $\text{Si}(\text{OEt})_3$.

II.D. Élaboration du matériau hybride

Afin d'obtenir le matériau hybride, une polymérisation de la partie trialkoxysilane par réactions d'hydrolyse et de condensation dont le principe a été décrit en détails dans l'introduction générale est réalisée. Les fonctions triéthoxysilanes sont facilement hydrolysables en présence d'eau et d'un catalyseur (ici, les ions H_3O^+) pour donner des groupements silanols (SiOH). Ces derniers peuvent ensuite réagir entre eux pour former des ponts siloxanes (Schéma 10).

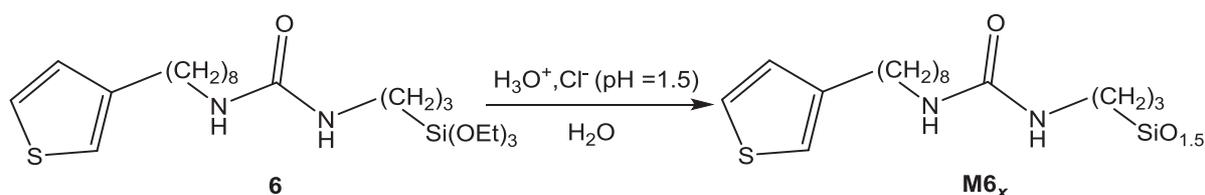


Schéma 10 : Polymérisation minérale de 6.

L'hydrolyse du dérivé trialkoxysilane **6** est réalisée à pH 1,5 à température ambiante. Après 48 heures d'agitation, le matériau obtenu est filtré, séché puis divisé en deux parties. Une première partie est analysée sans traitement supplémentaire (matériau **M6₂₅**) tandis que l'autre partie subit un traitement hydrothermal (matériau **M6₁₁₀**). Pour ce faire, le matériau obtenu précédemment (matériau **M6₂₅**) sera mis en suspension dans l'eau à pH acide (1,5) à 110°C pendant une nuit. Cette opération vise à augmenter le taux de condensation (augmentation des espèces T^3) pour une meilleure stabilisation et structuration du matériau. Le matériau ainsi obtenu (Schéma 11) sera ensuite comparé avec le matériau hybride **M6₂₅**.

En effet, il faudra signaler que la raison de la bonne condensation du matériau c'est l'auto-assemblage par des interactions de VDW entre les chaînes. Ces interactions poussent les SiOH à se condenser et on obtient un précipité qu'on filtre, sèche et traite.

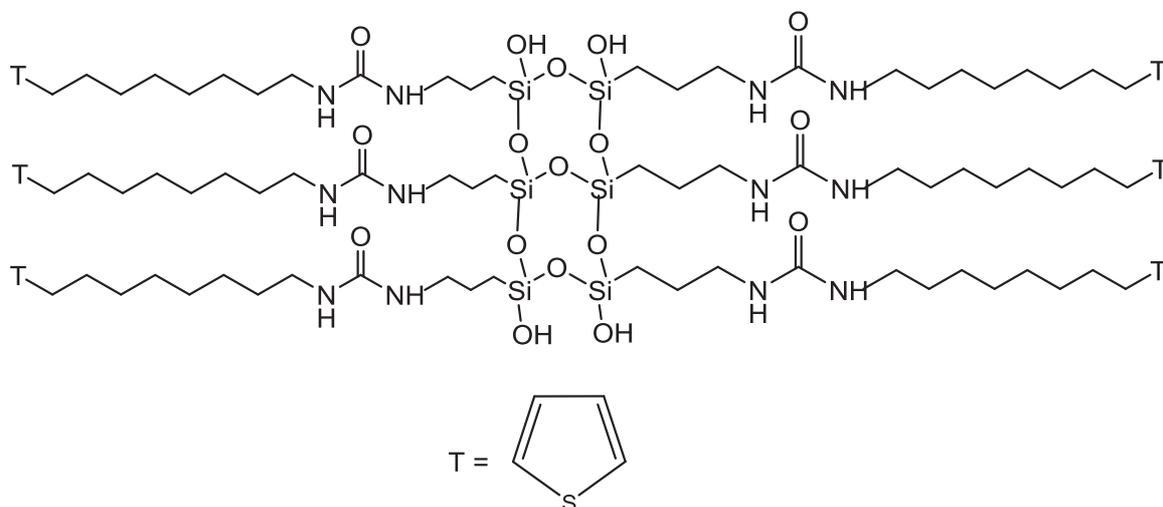


Schéma 11 : Représentation schématique du matériau hybride M6₁₁₀.

Le nombre de ponts siloxane formés par atomes de silicium est noté Tⁿ avec n = 0, 1, 2 ou 3:

- T⁰ : Aucun pont siloxane.
- T¹ : un pont siloxane formé.
- T² : deux ponts siloxane formés.
- T³ : trois ponts siloxane formés.

L'identification de ces espèces est faite par RMN. Une technique de polarisation croisée (cross polarization, CP) couplée à celle de l'angle magique (magic angle spinning, MAS) a été utilisée. Dans cette technique, l'échantillon est mis en rotation à un angle particulier, dit l'angle magique (54.7°) ce qui permet de moyenniser les interactions physiques présentes à l'état solide et ainsi, de rétrécir le signal. D'autre part, la polarisation croisée permet quant à elle d'amplifier le signal des spins rares tels que ²⁹Si par l'application d'un second champ de radiofréquence à la fréquence des spins rares. Le spectre obtenu en utilisant cette technique pour le matériau M6₁₁₀ est présenté dans la figure 22. Comme attendu, le spectre montre majoritairement des espèces de type T³ dû au traitement thermique (110°C) de la poudre.

Sans ce traitement, la condensation des fonctions silanols est incomplète conduisant pour le matériau condensé à 25°C à la présence majoritaire de pics caractéristiques des espèces T¹ et T².

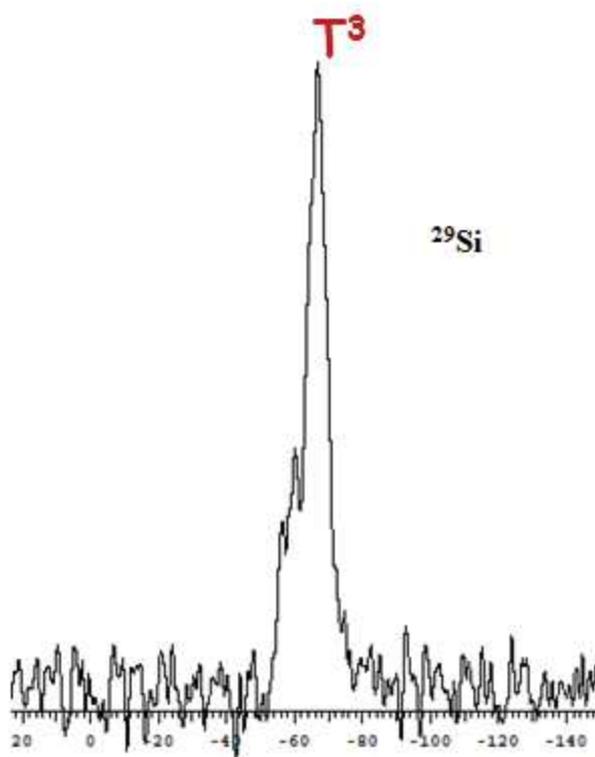


Figure 22: Spectre RMN CP/MAS ²⁹Si du matériau hybride M6₁₁₀

L'analyse par spectroscopie IR de ces deux matériaux montre pour chacun d'entre eux, la présence de vibrations entre 1000 et 1100 cm⁻¹, caractéristiques de ponts siloxanes. Toutefois, dans le cas du matériau condensé à température ambiante, une bande à 3310 cm⁻¹ est également notée indiquant une condensation incomplète des groupements SiOH. La nécessité de ce traitement thermique est également confirmée par analyse élémentaire. En effet, en comparant les % atomiques théoriques attendus pour une condensation complète à ceux obtenus pour les matériaux M6₂₅ et M6₁₁₀ (Tableau 1), seul le matériau M6₁₁₀ présente des valeurs proches de celles attendues.

Elément	% théorique	% exp pour le matériau M6 ₁₁₀	% exp pour le matériau M6 ₂₅
N	8,07	7,89	5,93
C	55,38	53,57	40,30
H	7,86	8,97	6,97
S	9,24	9,16	6,60

Tableau 1 : Résultats obtenus pour l'analyse élémentaire des matériaux M6₂₅ et M6₁₁₀.

Afin d'examiner la structuration des matériaux à l'échelle nanométrique, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre des deux matériaux M6₂₅ et M6₁₁₀ a été réalisée.

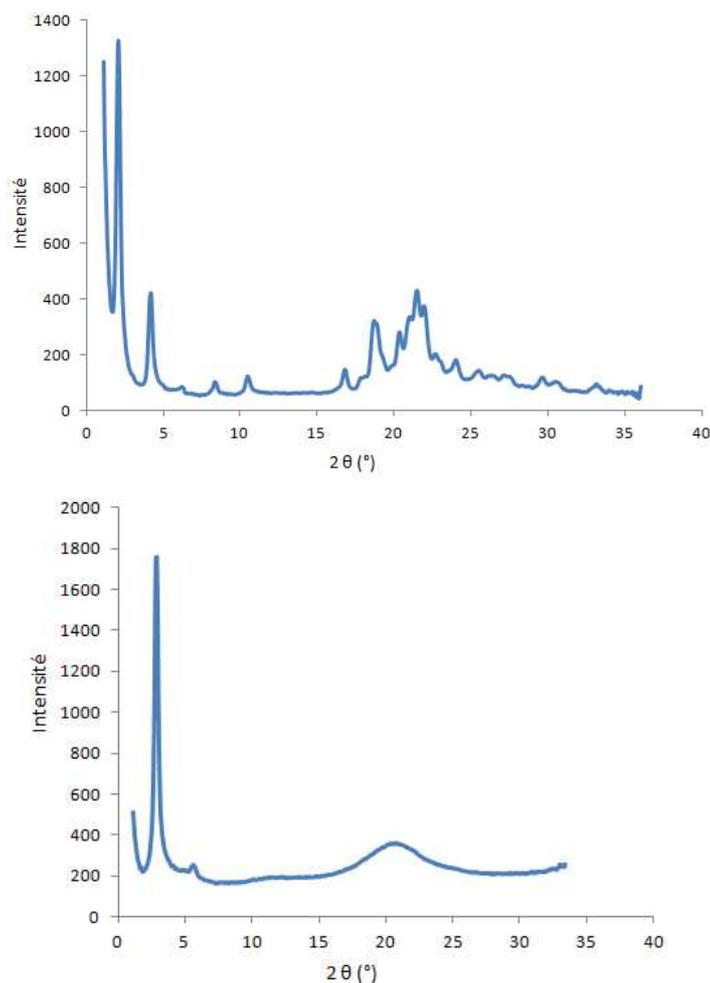


Figure 23: Diffractogrammes RX des matériaux hybrides M6₂₅ (en haut) et M6₁₁₀ (en bas).

Comme le montre la figure 23, les deux matériaux présentent deux diffractogrammes bien différents. En effet, celui du matériau **M6₂₅** est composé de nombreux pics comparé à celui du matériau **M6₁₁₀** dûs certainement à des entités moléculaires ou pseudo-moléculaires résiduelles n'ayant pas subies la polycondensation. Le diffractogramme du matériau **M6₁₁₀** est caractéristique d'une structure lamellaire avec notamment, la présence de la raie intense (100) à 2,86° et de la raie (200) aux alentours de 6°. En utilisant la loi de Bragg ($\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ avec $\lambda = 1.514 \text{ \AA}$), une distance interlamellaire de 3,1 nm est obtenue. La valeur théorique pour deux molécules de thiophène a été estimée par l'intermédiaire de calculs réalisés avec ChemBio Draw Ultra (Schéma 12).

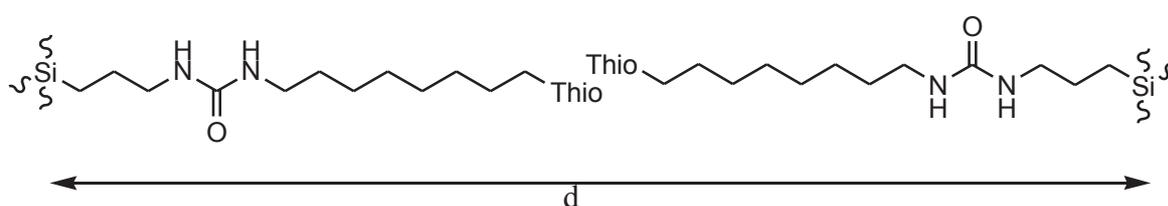


Schéma 12 : Représentation de la distance interlamellaire pour le matériau **M6₁₁₀.**

Ainsi, une distance interlamellaire de 3,48 nm, en bon accord avec la distance trouvée expérimentalement a été obtenue. La légère différence entre ces deux valeurs peut être expliquée par le léger chevauchement des groupements thiophènes. Le pic large aux alentours de 21° permet de déterminer la distance interchaîne qui est de 0,42 nm. Cette valeur est identique à celle reportée par Besson et al. pour des matériaux lamellaires à base de dérivés alkylurée silylés [166].

Afin de déterminer la morphologie de ces matériaux à l'échelle microscopique et pour observer les différences entre le matériau ayant subi le traitement hydrothermal et non traité, des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. Les images MEB des deux matériaux sont présentées dans la figure ci-dessous. Les matériaux **M6₂₅** et **M6₁₁₀** s'assemblent sous forme de conglomerats (Figures 24A et 24B), organisés en feuillets. La présence de ces feuillets laisse penser que ces matériaux s'organisent suivant une structure lamellaire.

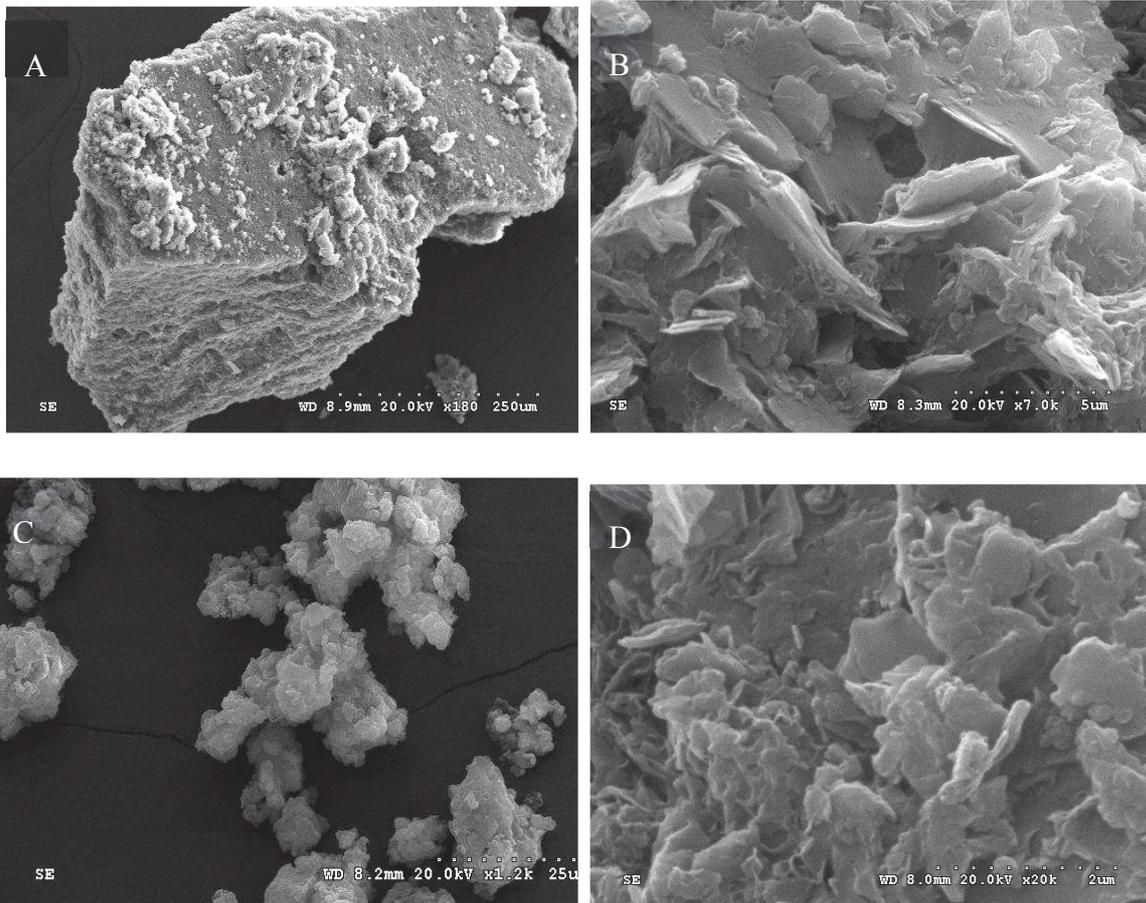


Figure 24 : Images MEB de M6₂₅ (A et B) et M6₁₁₀ (C et D).

Afin de confirmer ce résultat, des observations par microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées. Une image TEM du matériau **M6₁₁₀** est présentée à titre d'exemple dans la figure ci-dessous.

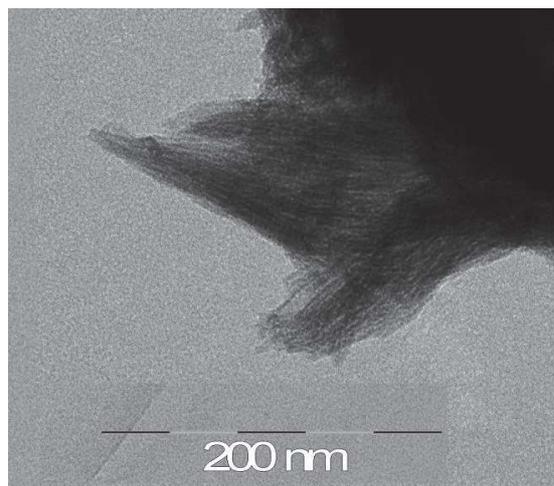


Figure 25: Image TEM du matériau M6₁₁₀

Comme attendu, le matériau présente une structure lamellaire, comparable à celle reportée par Besson *et al.* pour des matériaux hybrides à base d'alkylurée silylés.[166] Grâce à l'échelle, la distance séparant deux couches successives (distance interlamellaire) a été estimée à environ 2 nm.

II.E. Polymérisation du thiophène présent dans le matériau hybride :

Nous avons vu dans l'introduction que la polymérisation des thiophènes pouvait être réalisée par l'intermédiaire de FeCl_3 dans du chloroforme [144]. Cette polymérisation chimique par oxydation a été utilisée pour notre matériau hybride thiophène/SiO₂ **M6₁₁₀** (Schéma 14).

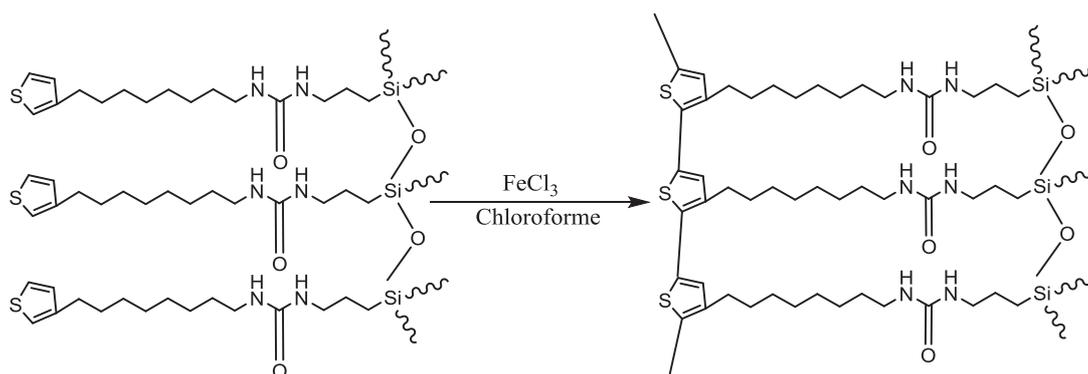


Schéma 13 : Formation du matériau polymérisé (MP).

La polymérisation du thiophène présent dans matériau **M6₁₁₀** a ainsi été réalisée sous atmosphère inerte à température ambiante en phase hétérogène dans le chloroforme et en présence de FeCl_3 . Lors de cette réaction, et comme attendu, une évolution de la couleur du milieu réactionnel est observée : le milieu passant du orange (début de la réaction) au vert très foncé au bout de trois jours (figure 26). Ce changement de couleur est attribué au passage du fer du degré d'oxydation +III (rouge-orangé) à +II (vert). Après trois jours, le solide en suspension est filtré puis lavé abondamment avec du MeOH pour éliminer les sels de fer (FeCl_3 et FeCl_2 formé). Le matériau hybride final obtenu après lavage est un solide orangé.

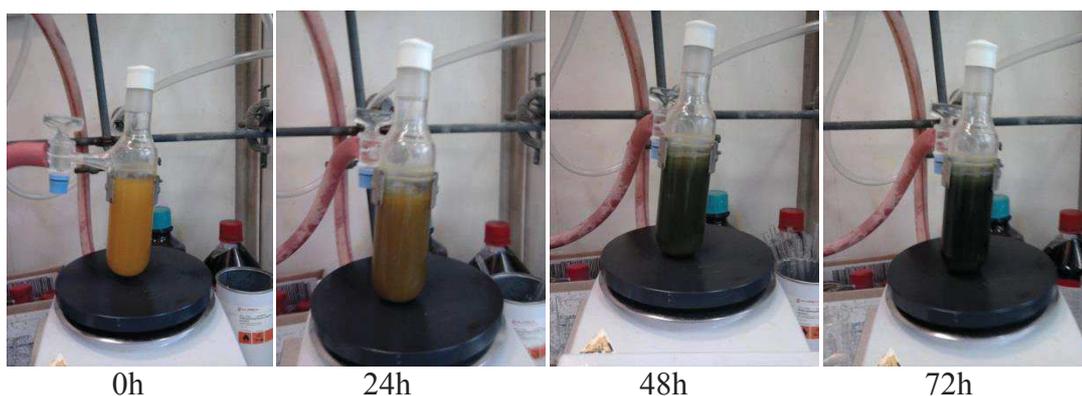


Figure 26 : Evolution de la couleur durant la polymérisation chimique du thiophène dans M₆₁₁₀.

Ce changement de couleur entre le matériau de départ et le matériau après polymérisation peut s'expliquer par la formation de liaisons carbone-carbone entre les unités thiophènes. Ces liaisons conduisent à une extension de la conjugaison et donc, à un déplacement du maxima d'absorption vers le rouge.

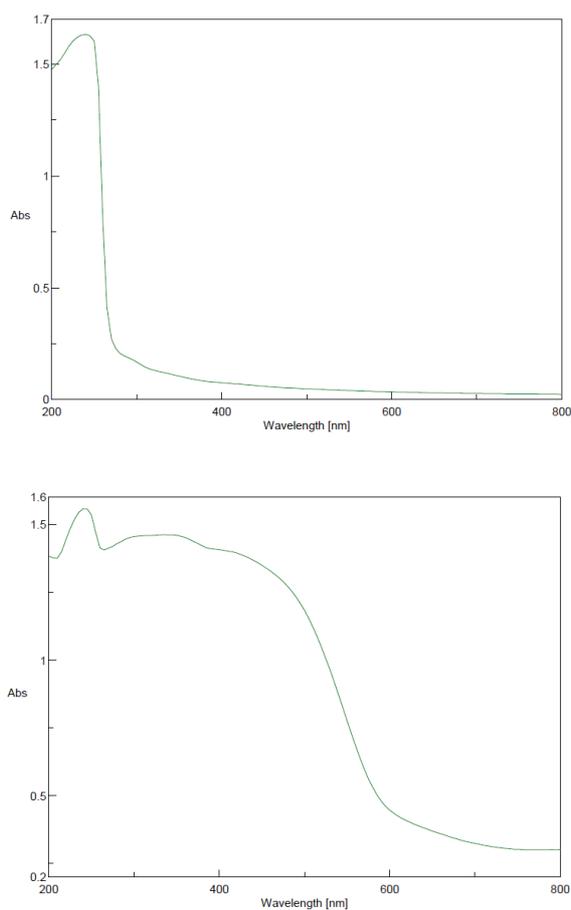


Figure 27: Spectre d'absorption UV-Visible des matériaux M₆₁₁₀ (en haut) et MP (en bas) à l'état solide

Avant polymérisation, le spectre d'absorption UV-Visible à l'état solide du matériau **M6₁₁₀** présente une bande d'absorption aux alentours de 260 nm (Figure 28, haut) alors qu'après polymérisation, une bande d'absorption centrée à environ 400 nm (Figure 28, bas). La valeur de cette bande est caractéristique de la transition interbande π - π^* du squelette π -conjugué du polythiophène [167].

Besson et al. ayant montré que les fonctions amide pouvaient complexer les métaux de transitions et les lanthanides, un matériau hybride témoin contenant des fonctions urée a été préparé à partir de l'octylamine (Schéma 14) afin de vérifier que la couleur du solide obtenu ne provenait pas d'une complexation du fer par les fonctions urée [166]. Comme dans le cas du matériau **M6₁₁₀**, un traitement hydrothermal a été réalisé.

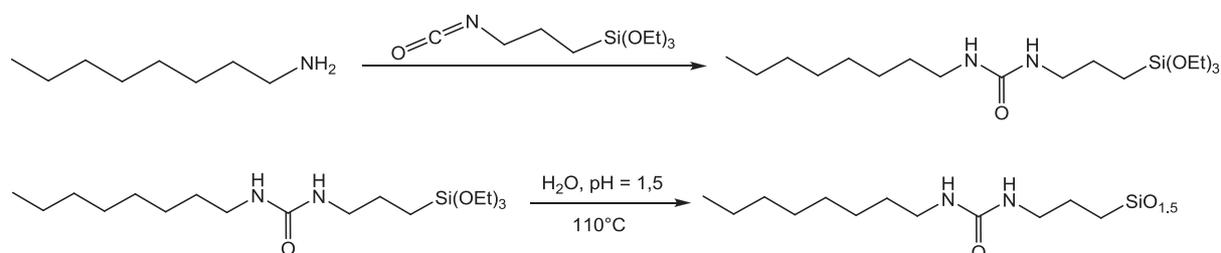


Schéma 14 : Préparation du matériau hybride témoin

Le matériau hybride ainsi obtenu a ensuite été placé dans du chloroforme sous atmosphère inerte en présence de FeCl_3 . Après trois jours d'agitation à température ambiante la couleur de la solution n'a pas changé indiquant qu'une réaction d'oxydation ne s'est pas déroulée. Après filtration et lavage acide du matériau hybride témoin (même traitement que celui réalisé pour le matériau MP), le solide filtré est toujours blanc attestant que les ions fer(III) n'ont pas été fixés par les fonctions urés.

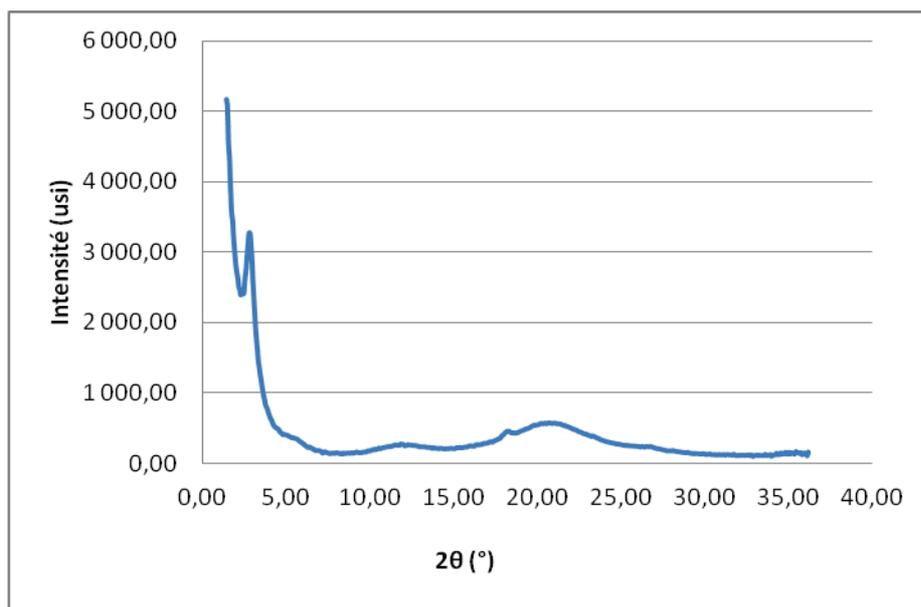


Figure 28: Diffractogramme RX du matériau hybride MP.

Afin d’avoir une idée de la structuration à l’échelle nanométrique, une analyse par diffraction des rayons X du matériau hybride après polymérisation est réalisée (Figure 28). Si on compare ce diffractogramme avec celui obtenu avant polymérisation, aucune différence significative n’est observée indiquant que l’organisation en structure lamellaire du matériau est conservée. Les pics observés à 3,5°, 7°, 10° et 22° sont également compatibles avec la formation du polymère et ont été précédemment observés dans les diffractogrammes RX de poly(3-alkylthiophènes) [168]. Ainsi, le pic très large à 22° peut être associé aux interactions de π - π stacking opérant entre les unités thiophènes.

II.F. Test de dépolymérisation minérale :

Une fois le matériau polymérisé obtenu, nous avons choisi de réaliser une dépolymérisation de la partie minérale qui consiste à rompre les ponts siloxanes et à les transformer en groupements silanols. Ces groupements silanols constituent des groupements fonctionnels intéressants pour la fonctionnalisation d’oxyde métallique d’aluminium, de titane ou de silane permettant d’envisager notamment des applications dans le domaine du photovoltaïque [169, 170]. En effet, comparé aux groupements carboxyliques, phosphoniques et sulfoniques, ils possèdent l’avantage de former des liaisons très fortes avec le TiO₂ [169,

170]. La dépolymérisation minérale est réalisée à l'aide d'acide fluorhydrique HF en présence d'hexafluoroisopropanol (Figure 29).

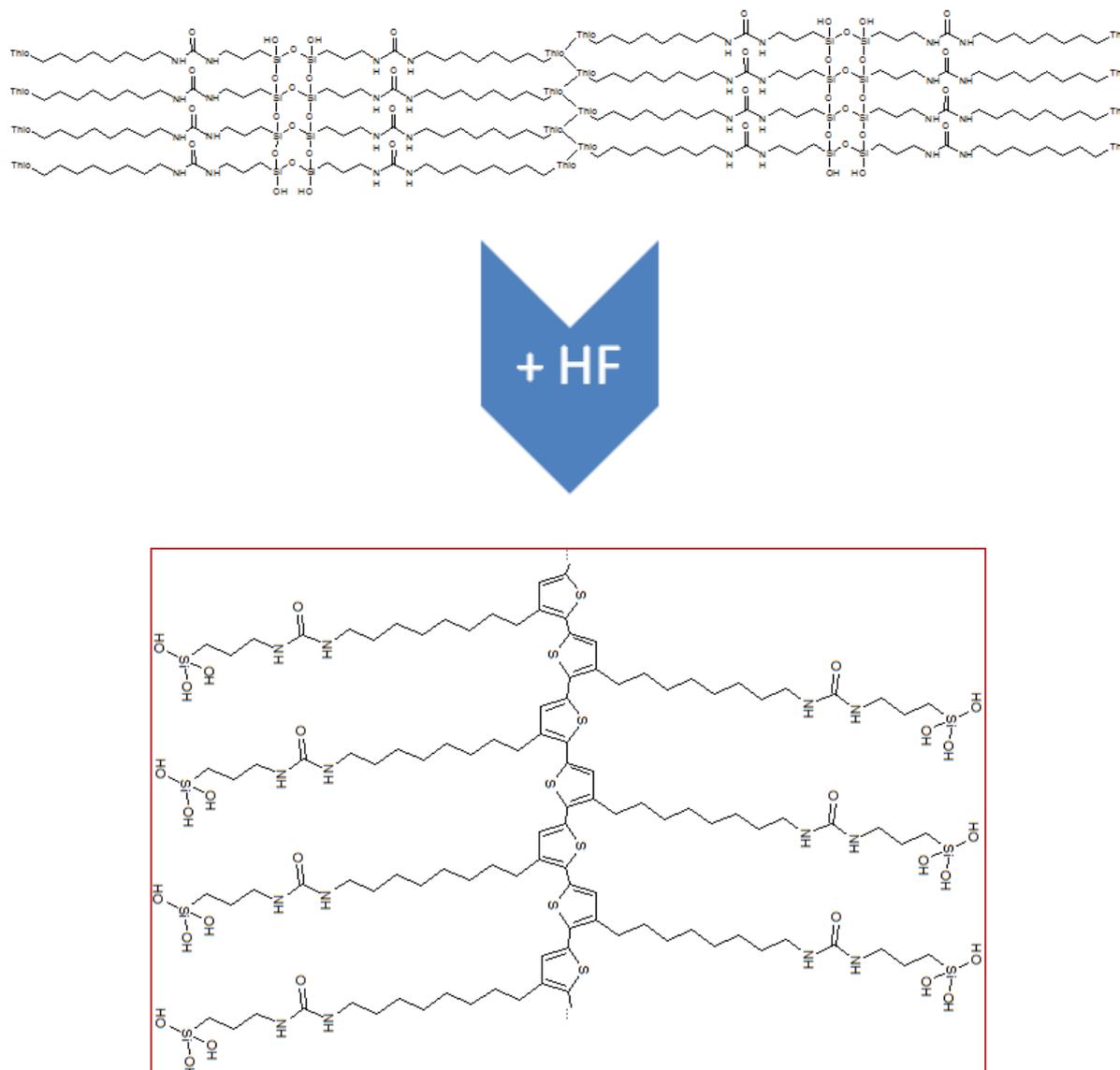


Figure 29: Dépolymérisation minérale

Le mécanisme de la réaction de dépolymérisation est présenté dans la figure ci-dessous. Le matériau dépolymérisé est obtenu sous la forme d'une poudre de couleur noire. Afin de solubiliser le polymère obtenu, différents solvants tels que le chloroforme, le THF (bon solvant des poly(3-alkylthiophènes)) et le méthanol (bon solvant pour les groupements Si-OH) ont été testés. Malheureusement, une solubilité partielle est notée probablement due à la masse molaire élevée du polymère. Des études par spectrométrie de masse MALDI-ToF et

RMN solide sont actuellement en cours pour vérifier la nature du polymère obtenu et confirmer cette hypothèse.

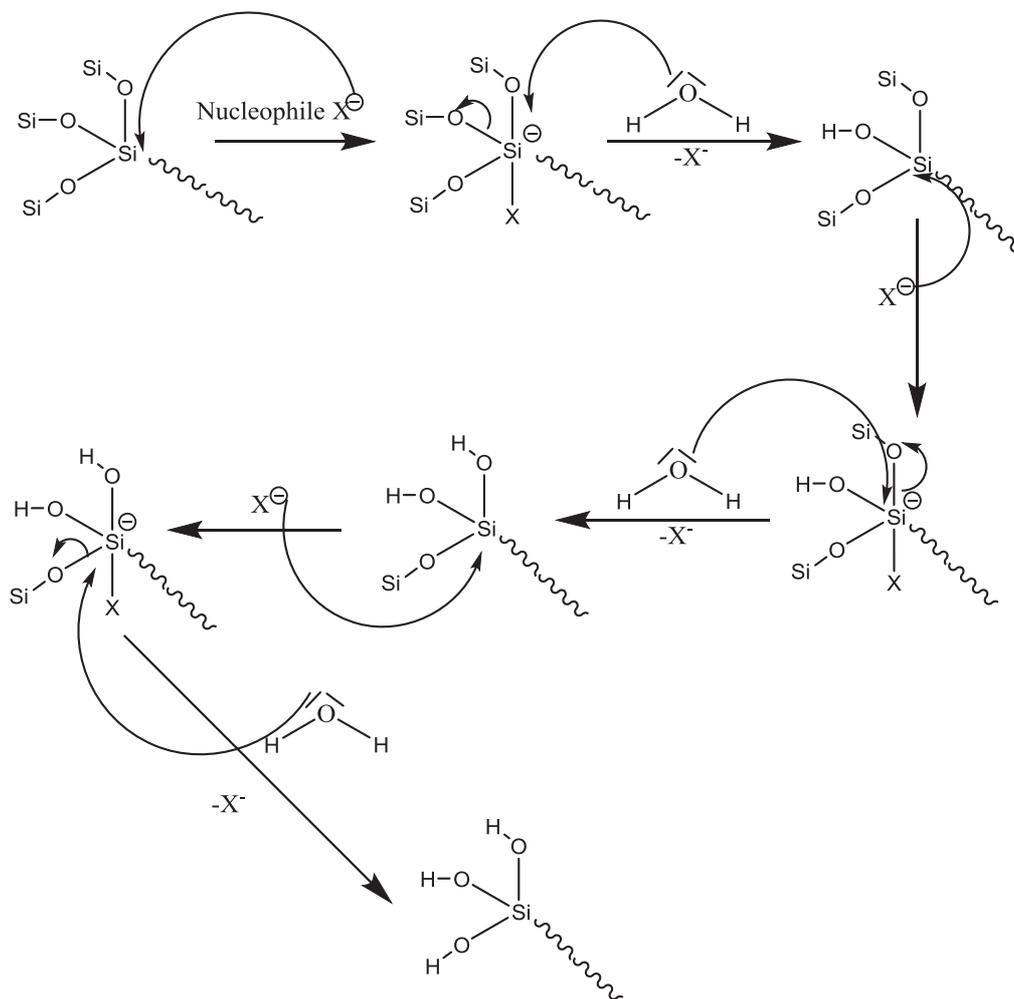


Figure 30: Mécanisme général de la dépolymérisation de la silice.

Le spectre d'absorption UV-Visible à l'état solide du matériau obtenu après dépolymérisation est présenté dans la figure ci-dessous. Une absorption large avec un maximum autour de 520 nm est notée, comparable à celle des poly(3-alkylthiophènes) à l'état solide. Comparé au matériau polymérisé ($\lambda_{max} \sim 400$ nm), le maximum est déplacé vers le rouge indiquant une extension de la longueur de conjugaison. Cette extension de la longueur de conjugaison peut être expliquée par une meilleure planéarisation du squelette π -conjugué due à une mobilité accrue des chaînes alkyles comparée au matériau polymérisé. Cependant, aucune structure vibronique n'est notée ce qui indique un plus faible degré d'organisation dans ce polymère comparé aux poly(3-alkylthiophènes) non fonctionnalisés.

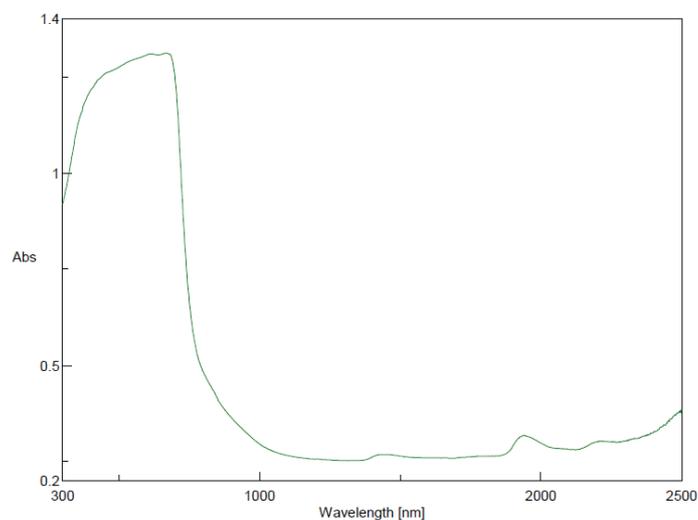


Figure 31: Spectre d'absorption UV-Visible à l'état solide du matériau obtenu après dépolymérisation.

II.G. Conclusion

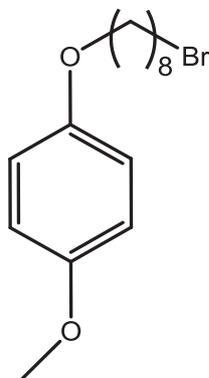
L'objectif de cette partie consistait à synthétiser un nouveau matériau hybride silice/polythiophène par polymérisation chimique (FeCl_3) de thiophènes immobilisés dans une matrice de silice. Afin de garantir une bonne organisation à l'état solide du matériau avant polymérisation, de liaisons de Van der Waals entre les chaînes alkyles (octyles) et des liaisons hydrogènes entre les fonctions urées ont été utilisées. Le précurseur organosilylé incorporant ces spécificités a ensuite été hydrolysé et polycondensé pour aboutir à un matériau hybride thiophène/silice présentant une structure lamellaire.

Les unités thiophènes ont ensuite été polymérisées par FeCl_3 pour conduire à un matériau hybride polythiophène/silice. Les études par diffraction des rayons X ont permis de montrer que la structure lamellaire du matériau original était conservée. Le succès de la polymérisation a été confirmée par spectroscopie d'absorption UV-Visible où un maximum d'absorption aux environs de 400 nm, caractéristique de transition interbande π - π^* du squelette π -conjugué du polythiophène.

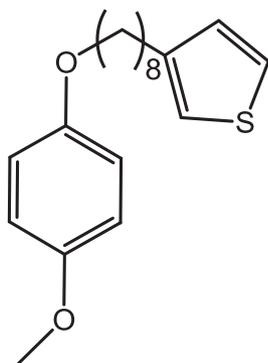
Enfin, dans une dernière partie, une dépolymérisation de la partie minérale a été réalisée permettant l'obtention de groupements silanols, très utiles pour la fonctionnalisation d'oxydes métalliques tels que le TiO_2 . Après dépolymérisation, dû à la mobilité accrue des chaînes alkyles, une meilleure organisation du polymère à l'état solide a été notée. Des études par spectrométrie de masse MALDI-ToF et RMN solide sont actuellement en cours pour vérifier la nature du polymère obtenu. Une perspective à ce travail consistera à greffer le polymère obtenu sur du TiO_2 pour des applications photovoltaïques.

III. Protocole expérimentale

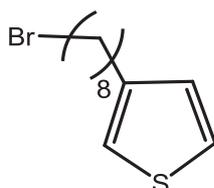
Réactifs. Les produits commerciaux suivants ont été utilisés sans purification supplémentaire : le 1,6-dibromooctane (Acros, 98%), le 4-méthoxyphénol (Aldrich, 98%), l'éther 18-couronne-6 (Acros, 99%), le 3-bromothiophène (Fluorochem, 97%), le [1,3-Bis(diphénylphosphino)-propane]dichlorure de nickel(II) ($\text{NiCl}_2(\text{dppp})$) (Aldrich, 97%), l'acide bromhydrique (HBr) (Aldrich, 99%), l'anhydride acétique (Aldrich, 99%), l'acide acétique (Aldrich, 99,7%), l'azoture de sodium (Acros, 99%), le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4 , 1M dans le THF, Acros) et l'3-isocyanatopropyltriéthoxysilane ().



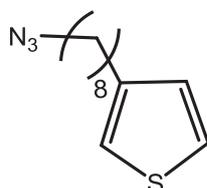
Synthèse du (bromooctyloxy)-4-méthoxybenzène (I). Une solution contenant 9,1 g de 4-méthoxyphénol (75 mmol), 375 mmol de 1,8-dibromooctane, 20,7 g de carbonate de potassium (150 mmol) et 1,97 g d'éther 18-couronne-6 (7,4 mmol) dans 450 mL d'acétone est mis à reflux pendant deux jours. Après refroidissement à température ambiante, l'acétone est éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un résidu jaune est obtenu sur lequel 450 mL d'eau sont ajoutés. La phase organique est extraite avec de l'éther diéthylique (3 x 100 mL) puis lavée successivement avec une solution aqueuse de HCl 1M et de l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur MgSO_4 anhydre, filtrée et concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu huileux obtenu est ensuite distillé sous pression réduite afin d'éliminer l'excès de 1,6-dibromooctane. Le solide obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant un mélange dichlorométhane/pentane (1:4). La polarité du mélange est augmentée au fur et à mesure. Rdt = 67 %, Rf (pentane/dichlorométhane (75/25)) : 0,20. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : δ = 1,45 (m, 8H, CH_2), 1,82 (m, 4H, CH_2), 3,48 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz), 3,80 (s, 3H, OCH_3), 3,98 (t, 2H, O-CH_2 , $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz), 6,86 (s, 4H, Ph) ppm.



Synthèse du 3-[(méthoxyphénoxy)octyl]thiophène (2). 1,80 g de tournures magnésium (73,00 mmol) sont placés dans un ballon tricol de 250 mL sous atmosphère inerte et est recouvert par un minimum d'éther diéthylique anhydre. Le 8-bromooctyl-4-méthoxybenzène (17,64 g, 56,00 mmol) est introduit dans une ampoule isobare puis est dissout dans 50 mL d'éther anhydre. 1 mL de cette solution est introduit sur le magnésium jusqu'au démarrage de la réaction (trouble blanchâtre) puis l'ajout se poursuit par un goutte à goutte. À la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 5 heures. Le magnésien ainsi formé est transféré dans une ampoule isobare par canule puis est ajouté goutte à goutte sur une solution contenant 303 mg de NiCl₂(dppp) (0,56 mmol), 4,55 mL de 3-bromothiophène (48,00 mmol) et 5 mL d'éther anhydre préalablement placé à 0°C. Le mélange est maintenu à 0°C pendant une heure puis est porté à reflux pendant 15 heures. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé avec 40 mL de HCl 1M et 150 mL d'eau froide. La phase organique est extraite avec de l'éther diéthylique (3 x 100 mL) et lavée avec de l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ anhydre puis filtrée et enfin, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le composé est ensuite purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant un mélange pentane/dichlorométhane (90/10) puis (75/25). Le composé est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rdt = 67 %, R_f (pentane/dichlorométhane (75/25)) : 0,20. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 1,46 (m, 8H, CH₂), 1,75 (m, 4H, CH₂), 2,66 (t, 2H, CH₂-Th, ³J_{H-H} = 6,8 Hz), 3,81 (s, 3H, OCH₃), 3,93 (t, 2H, O-CH₂, ³J_{H-H} = 6,8 Hz), 6,87 (s, 4H, H_{ar}), 6,98 (m, 2H, Th), 7,27 (m, 1H, Th).

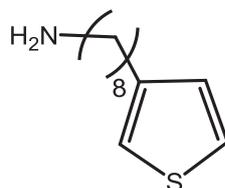


Synthèse du 3-(bromoocetyl)thiophène (3). 11,95 g de 3-[(métoxyphénoxy)ocetyl]thiophène (37,50 mmol) sont introduits dans un ballon bicol de 100 mL sous atmosphère inerte. Un mélange de 14,33 g de HBr 48 % (176,90 mmol) et de 29,50 g d'anhydride acétique (290,00 mmol) est préparé et est ensuite ajouté sur le 3-[(métoxyphénoxy)hexyl]thiophène. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 100°C pendant 25 heures puis ramené à température ambiante. Après dilution dans 150 mL d'eau, la phase organique est extraite avec de l'éther diéthylique (3 x 50 mL). Ces dernières sont regroupées et lavées avec une solution saturée de NaHCO₃ jusqu'à neutralité puis séchées sur MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, une huile de couleur brune est obtenue. 20 mL d'éther diéthylique y sont ajoutés puis 150 mL d'hexane afin de précipiter l'hydroquinone qui sera éliminée par filtration. Le solvant est évaporé de nouveau pour répéter cette opération plusieurs fois. Le résidu obtenu est ensuite purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant du pentane. Le produit obtenu est une huile incolore. Rdt = 68 %, Rf (éter de pétrole) : 0,34. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ = 1,38 (m, 8H, CH₂), 1,63 (m, 2H, CH₂), 1,86 (m, 2H, CH₂), 2,67 (t, 2H, CH₂-Ph, ³J_{H-H} = 8 Hz), 3,45 (t, 2H, Br-CH₂, ³J_{H-H} = 7 Hz), 6,97 (m, 2H, Th), 7,28 (m, H, Th) ppm.

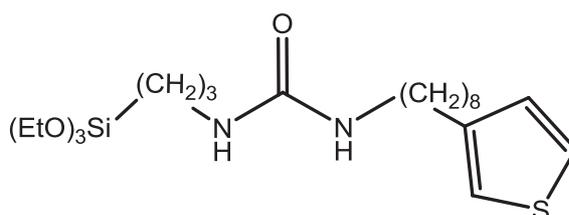


Synthèse du 3-(azidoocetyl)thiophène (4). Dans un ballon bicol de 250 mL, 6,34g (23,00 mmol) de 3-bromoocetylthiophène sont introduits dans 120 mL de DMF sous atmosphère inerte. 3,00 g d'azoture de sodium (1,50 équivalents) sont ensuite insérés dans le ballon. Le montage est chauffé à 80 °C sous atmosphère inerte pendant une nuit. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué dans 50 mL de chloroforme puis lavé 3 fois avec 50 mL d'eau. Après séchage sur MgSO₄ anhydre et filtration, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Aucune purification supplémentaire n'est réalisée. Rdt = 94 %, IR (ATR) : 2092 cm⁻¹ (νN₃). RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ= 1,36 ppm (m, 12H, CH₂), 2,68 ppm (t, 2H, CH₂, ³J_{H-H} = 7,6 Hz), 3,30 ppm (t, 2H, CH₂-N, ³J_{H-H} = 6,7 Hz), 6,96 ppm (m, 2H, Thiophène), 7,28 ppm (s, 1H,

Thiophène). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, CDCl_3) : $\delta = 143,0, 128,7, 125,5, 120,2$ (Th), 51,9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 30,9, 30,6, 29,7, 29,6, 29,5, 29,2, 27,1 (CH_2) ppm. ESI-MS (m/z): 239 ($\text{M}+\text{H}^+$)

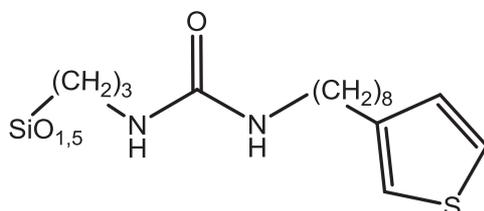


Synthèse du 3-(aminooctyl)thiophène (5). Dans un ballon bicol de 100 mL équipé d'un réfrigérant, 4,91 g de 3-azidooctylthiophène (20,00 mmol) sont introduits sous atmosphère inerte avec 40 mL de THF anhydre. Après avoir placé le ballon à 0°C et sous agitation, 4 mL d'une solution 1 M de LiAlH_4 préparée dans le THF (40,00 mmol) sont introduits très lentement. L'avancement de la réaction est suivie par CCM (éluant : pentane/dichlorométhane (50/50)). Quand la réaction est terminée, 1,6 mL de NaOH 15% sont ajoutés lentement sous agitation à 0°C, puis successivement trois fois 1,6 mL d'eau glacée. Les sels d'aluminium précipités sont filtrés. Enfin, le filtrat est séché sur sulfate de magnésium anhydre puis débarrassé de son solvant par évaporation sous pression réduite. Rdt = 65 %, IR (ATR) : 3400, 3300 cm^{-1} (νNH_2). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1,46$ (m, 12H, CH_2), 2,67 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Th} + \text{CH}_2\text{-NH}_2$), 6,96 (m, 2H, Th), 7,28 ppm (s, 1H, Th). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 143,0, 128,7, 125,5, 120,2$ (Th), 51,9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 30,9, 30,6, 29,7, 29,6, 29,5, 29,2, 27,1 ppm (CH_2) ESI-MS (m/z): 212 ($\text{M}+\text{H}^+$).

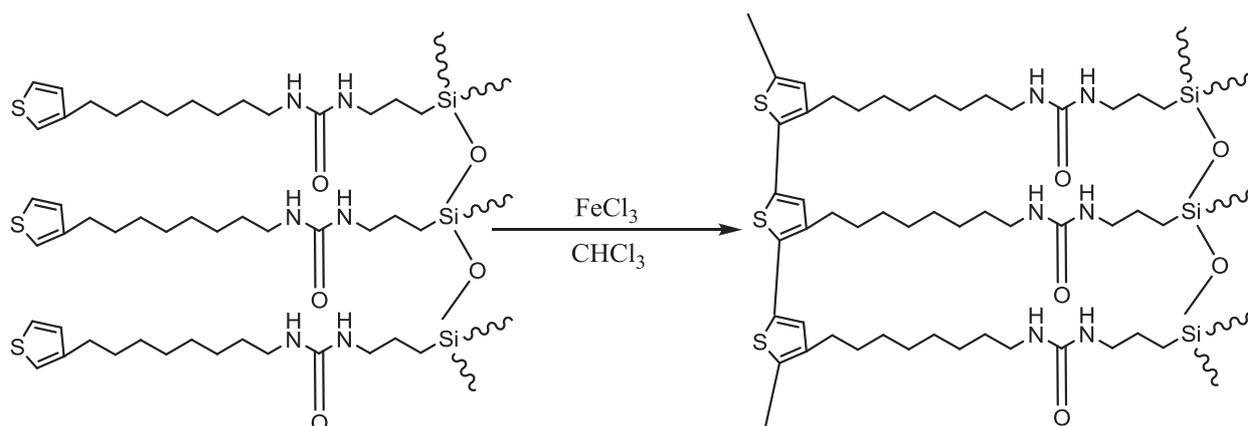


Synthèse de 6. 2,89 g (14 mmol) de 8-aminooctylthiophène sont introduits dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte puis 35 mL de THF anhydre sont ajoutés. 3,8 mL de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (15 mmol) sont alors ajoutés lentement au mélange réactionnel et sous agitation. Un réfrigérant est ajouté et le mélange réactionnel est chauffé à 60 °C sous atmosphère inerte pendant deux heures. Le THF est évaporé sous pression réduite

jusqu'à l'obtention d'une huile très visqueuse. 50 mL de pentane sont alors ajoutés au mélange afin de faire précipiter le produit. Le liquide surnageant (contenant l'excès de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane) est éliminé et le précipité est lavé trois fois avec du pentane. Le produit est ensuite séché sous vide. Rdt = 94%, IR (ATR) : 3312 cm^{-1} (νNH), 1628 cm^{-1} ($\nu\text{CO}_{\text{amide}}$). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ = 0,62 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 1,22 (t, 9H, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz), 1,26-1,70 (m, 14H, CH_2), 2,60 (t, 2H, CH_2), 3,10 (m, 4H, N-CH_2), 3,76 ppm (q, 6H, O-CH_2 , $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz), 5,00 (m, 2H, NH-CO-NH), 6,90 ppm (m, 2H, Th), 7,20 ppm (s, 1H, Th). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, CDCl_3) : δ = 159,0 (CO), 143,0, 128,6, 125,4, 120,1 (Th), 58,4, 43,2, 40,8, 30,9, 30,8, 30,6, 29,8, 29,7, 29,6, 27,0, 24,4, 24,0, 18,8, 18,7, 15,0, 9,1, 8,0 ppm (CH_2). RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ = -45,3 ppm.



*Synthèse des matériaux hybrides **M6_x** (x étant la température où les réactions d'hydrolyse et de polycondensation ont été réalisées).* 4,58 g (0,01 moles) de **6** sont placés dans un tube de Schlenk et 30 mL d'eau à pH 1,5 sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant deux jours. Le solide ainsi obtenu est ensuite filtré puis séché sous vide (Rdt : 95 %). La moitié de ce solide (**M6₂₅**) est conservée. L'autre moitié du solide récupéré est placé dans un tube de Schlenk avec 30 mL d'eau à pH 1.5 sous agitation à 110°C durant une nuit. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré et le solide obtenu (**M6₁₁₀**) est séché sous vide (Rdt = 94 %).



Synthèse de M7. 800 mg de FeCl_3 (4,92 mmol) sont placés dans un tube de schlenk puis dissouts dans 10 mL de CHCl_3 sous atmosphère inerte. 0,3 g de M6_{110} (0,86 mmol) sont ensuite ajoutés et le mélange réactionnel est agité pendant 3 jours. Le mélange est ensuite filtré puis le solide est lavé plusieurs fois de l'eau (2 x 10 mL) et du méthanol (2 x 10 mL) jusqu'à ce que tout le fer adsorbé soit éliminé. Le produit est récupéré sous la forme d'un solide rouge-orangé (**Rdt** = 88%).

Après la synthèse des matériaux polymérisés des tests de *dépolymérisation minérale* ont commencés. La dépolymérisation a été faite en pesant 0,1g du matériau polymérisé et en y ajoutant dans un tube quelques ml d'acide fluorhydrique HF. Après quelques secondes d'agitation, l'allure du matériau change et alors le tube est laisse reposer en position verticale. Le lendemain le liquide surnageant est décanté. Les cristaux ainsi formés sont caractérisés et puis un test de solubilisation a été fait avec plusieurs solvants : Chloroforme, méthanol, DMSO, DMF, chlorobenzène, heptafluoroisopropanol. Le solide non dissout est récupéré sous forme de poudre marron-noir et sécher sous vide.

Chapitre 2 : Matériaux hybrides structurés et fonctionnalisés pour l'extraction d'ions

I. Introduction

I.A. La Pollution des eaux : Présence des métaux lourds

La disponibilité de l'eau et sa qualité doivent être maintenues pour assurer la vie sur notre planète. En raison de l'accès ou de ressources limitées, près de 1,2 milliard de personnes boivent, tous les jours, de l'eau souillée provenant de diverses sources.[171] Ces sources sont exposées à une variété de conditions qui peuvent contaminer l'eau. Les métaux lourds peuvent être présents dans les eaux de ruissellement industriel, municipal et urbain, et par définition, sont nocifs pour les humains et le biote aquatique. L'urbanisation croissante et l'industrialisation ont augmenté les niveaux de métaux traces, dans les cours d'eau. Ces contaminants comprennent les insecticides, les pesticides, les herbicides, les détergents, les produits de combustion de l'essence et des produits pharmaceutiques, y compris les perturbateurs endocriniens. Les processus naturels peuvent également conduire à une contamination de l'eau, par exemple, l'arsenic peut être transporté de minéraux sulfurés primaires. Les programmes de développement durable nécessitent un suivi rigoureux et régulier des ressources en eau pour les différents contaminants connus. Toutefois, les contaminants inconnus provenant de sources diffuses (conduits souterrains, agriculture,...) demeurent une préoccupation majeure. La surveillance de ces contaminants exige une vigilance extraordinaire, et une analyse avec une instrumentation de pointe. En outre, les méthodes de remise en état économique qui peut aider à utiliser l'eau contaminée doivent être trouvées.[172]

Il y a plus d'une cinquantaine d'éléments qui peuvent être classés comme des métaux lourds, mais seulement dix-sept sont considérés être à la fois très toxiques et relativement accessibles[173]. En effet, le mercure, le plomb, l'arsenic, le cadmium, le sélénium, le cuivre, le zinc, le nickel et le chrome, ont une attention particulière en termes de pollution de l'eau et les effets du ruissellement / décharge. Les niveaux de toxicité dépendent ainsi de la nature du métal, et du type d'organismes qui y sont exposés.

La figure 32 illustre la manière dont l'urbanisation et l'industrialisation l'utilisent pour polluer l'eau.

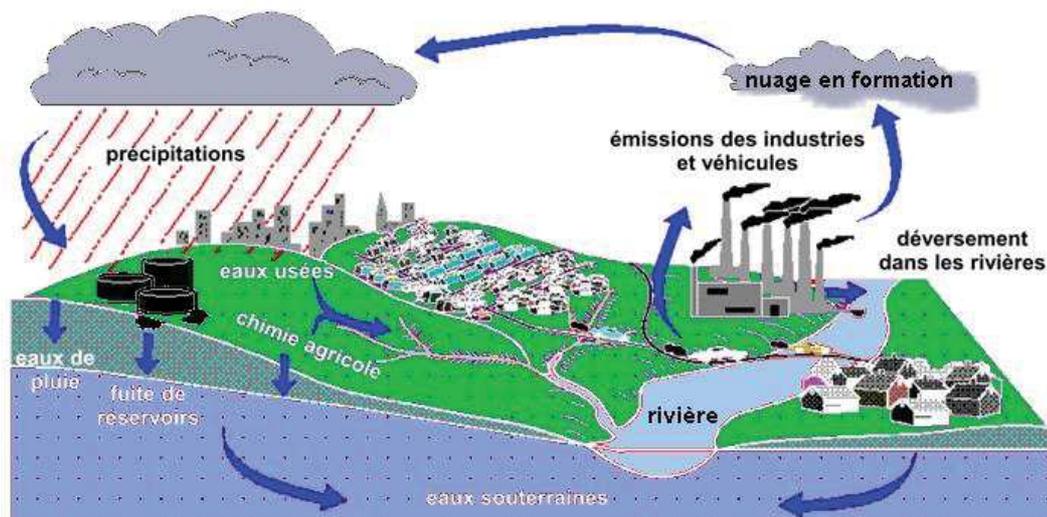


Figure 32 : pollution par les métaux lourds présents dans l’environnement. [174]

Cette pollution nuit gravement à l’homme ainsi qu’à l’environnement. Elle peut causer des maladies et de nombreux malaises. En effet, la présence des métaux lourds peut être la source de plusieurs maladies (figure 33) telles que:

- Des atteintes nerveuses
- Des atteintes cutanées (changement de la pigmentation,...)
- Une augmentation du risque de cancer (dans la vessie, les poumons, les reins et le foie,...)
- Des problèmes vasculaires
- Des intoxications chroniques (quotient intellectuel diminué, troubles de l’attention, défaut de croissance, difficultés d’apprentissage, surdité et autres effets sur la santé et le comportement)
- Et des intoxications aiguës (retard mental, coma, convulsions et mort).

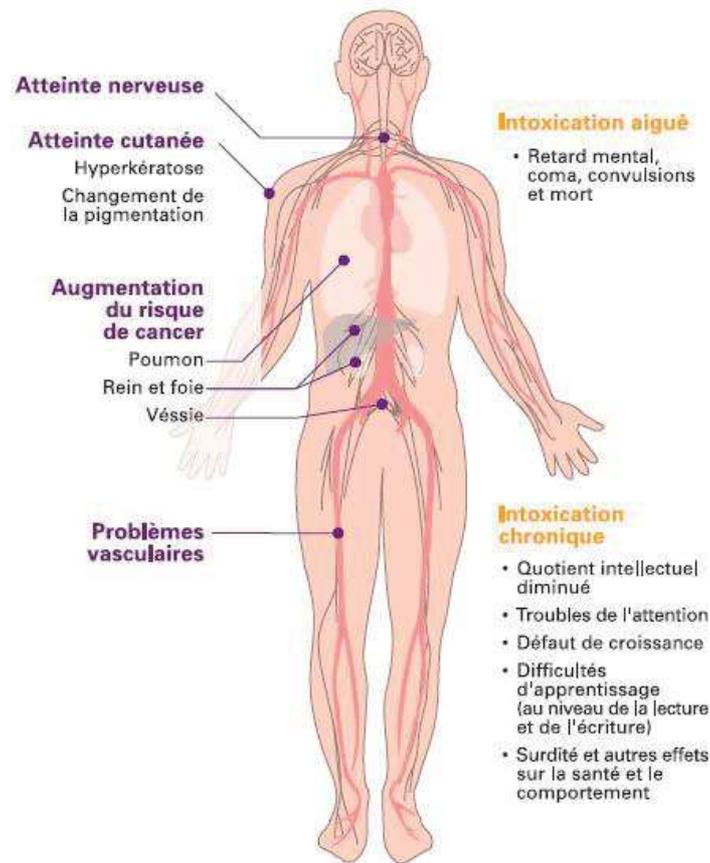


Figure 33 : exemples de maladies causées par les métaux lourds [175]

De plus, les effets toxiques les plus connus du Plomb sont les suivants :

Effets sur le système nerveux : Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès.

Effets sur la moelle osseuse et le sang : Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

Cancer : L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez de petits rongeurs.

I.B. Présence des nitrates

Selon les normes de l'Union Européenne, la concentration en nitrate des eaux potables ne doit pas dépasser 50 mg.L^{-1} , Pour les eaux de table embouteillées, la valeur limite tolérable est de 10 mg.L^{-1} . L'actualité a mis en évidence de nombreux cas de dépassement de cette norme. [176]

Les nitrates proviennent essentiellement de l'activité humaine, ce sont des éléments de base dans les matières employées comme engrais soit sous forme d'amendement «chimiques» ou «naturels» (lisier de porc, fumier et purins). Ces nitrates traversent les sols par percolation, atteignent les nappes phréatiques et les cours d'eau, puis finissent sur notre table. Si la toxicité pour l'homme semble nulle, les taux élevés traduisent une pratique agricole peu respectueuse de l'environnement [177]. Afin d'évaluer les effets de la toxicité des nitrates sur la santé humaine, une étude a été réalisée sur 45 employés d'un complexe de stockage et distribution des engrais agricoles, exposés aux dérivés nitrates [178]. Les résultats biochimiques et hématologiques sur les employés ont montré qu'aucune intoxication n'a été signalée au sein de ce complexe, malgré l'observation d'inflammations urinaires chez environ 50 % de la population. Ils ont conclu que l'organisme vivant peut s'adapter aux faibles doses de nitrates pendant une longue durée, ceci est observé chez les travailleurs exposés aux différents dérivés de nitrates [178].

En effet, le principal risque des nitrates est lié à la faculté de l'organisme humain de transformer les nitrates (NO_3^-) en nitrites (NO_2^-), qui réduisent les capacités de transport de l'oxygène par l'hémoglobine du sang. L'hémoglobine, oxydée en méthémoglobine, n'a plus la capacité de transporter l'oxygène. Si le risque chez l'adulte est très faible, il n'en est pas de même chez le nourrisson de moins de quatre mois en raison d'une faible acidité gastrique permettant la prolifération de bactéries capables de réduire les nitrates en nitrites et par la moindre présence d'une enzyme permettant de régénérer l'hémoglobine à partir de la méthémoglobine. Cette cyanose, ou maladie bleue du nourrisson, représente un effet aigu très important ou un effet aigu grave [179]. A noter aussi que les nitrates ne sont pas bons pour l'environnement, en effet, les eaux polluées par les nitrates provoquent, en présence des rejets de phosphore, l'acidification et l'eutrophisation de l'eau, ainsi que le rejet, chaque année, sur les côtes de plus de 50 000 tonnes d'algues [180].

D'après ce qui est déjà présenté ci-dessus, et suite à la pollution de nos eaux nous avons pensé au grand intérêt de l'extraction d'ions de l'eau et alors voila notre travail résumé dans ce chapitre qui concerne la préparation de différents matériaux hybrides qui ont les propriétés d'échangeurs d'ions. Deux types de matériaux seront synthétisés, les matériaux mésoporeux (figure 34 a) et les matériaux lamellaires (figure 34 b) et puis fonctionnalisés avec du triéthylamine ou de l'acétylacétonate sodium afin d'obtenir les propriétés d'échangeurs cationiques ou anioniques.

Ce travail a donc pour objectif de proposer une nouvelle méthode de synthèse des matériaux hybrides organique inorganiques structurés et fonctionnels afin de les tester dans l'extraction des métaux lourds et des anions via des échanges, cationique et anionique, respectivement.

La figure 35 ci-dessous montre à gauche les matériaux mésoporeux qui ont été testés dans l'extraction des cations comme le plomb et le cadmium présents dans l'eau et à droite les matériaux lamellaires. Les 2 premiers matériaux lamellaires ont été testés et comparés à ceux mésoporeux dans l'extraction des cations et le 3^{ème} type cité a été testé dans l'extraction des anions comme les nitrates présents dans l'eau.

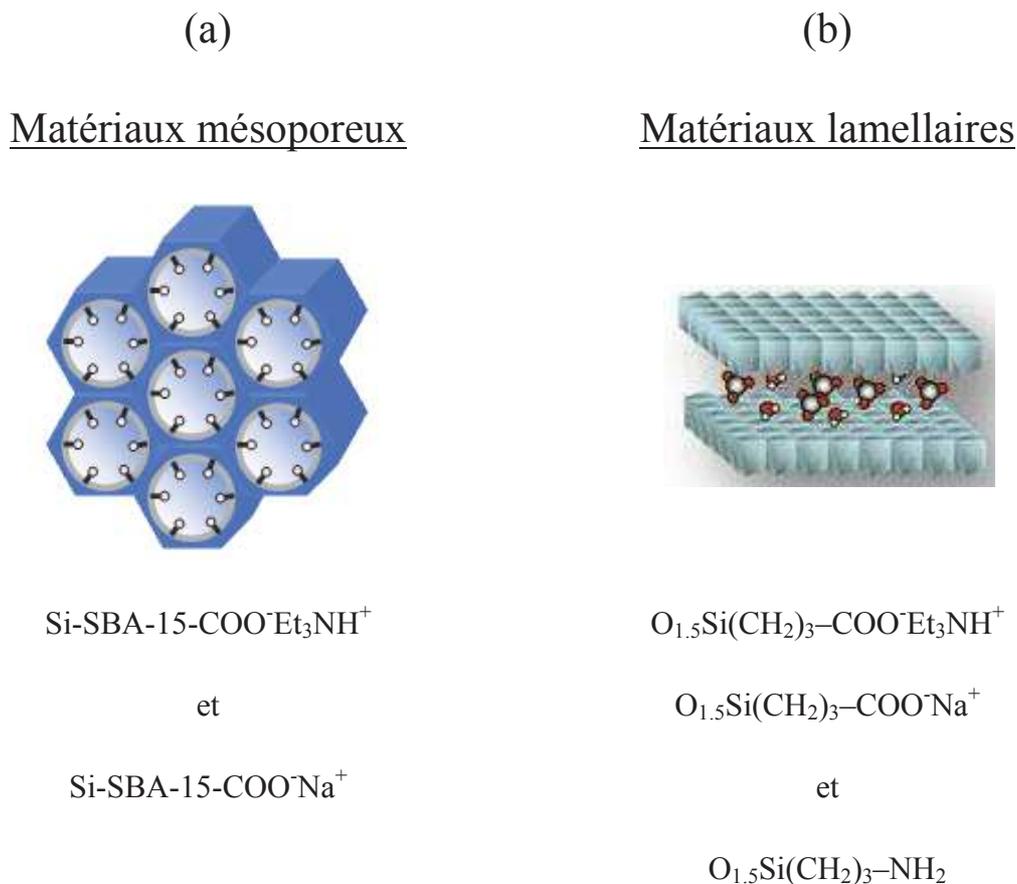


Figure 34 : (a) à gauche la structure des matériaux hybrides mésoporeux ; (b) à droite la structure des matériaux hybrides lamellaires.

I.C. Les solides microporeux : Les Zéolithes

Tout au long des trente dernières années, les zéolithes ont occupé une place centrale dans les domaines de l'adsorption, la séparation et la catalyse[181].

Ces solides cristallisés aux propriétés acides sont dotés d'une grande stabilité thermique. Caractérisés par l'existence de réseaux de cavités et de canaux interconnectés, ils peuvent induire une sélectivité de forme dans des processus catalytiques, c'est-à-dire la rétention préférentielle d'un composant d'un mélange donné et la séparation des gaz.

Les zéolithes sont des aluminosilicates, naturels ou synthétiques, constitués d'un enchainement de tétraèdres SiO₄ et AlO₄⁻ à sommets oxygénés communs, leur assemblage constitue un réseau tridimensionnel (figure 35).

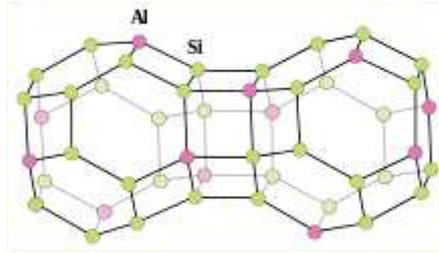


Figure 35 : répartition des atomes Al et Si dans une zéolithe de type Y (2 cavités β reliées par une cavité γ)

Sur le plan structural, les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates, et sont distinguées notamment des autres (tels que les feldspaths) par la création d'une microporosité au sein du cristal.

Dans les canaux et/ou les cages viennent se loger des molécules d'eau et des cations tels Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ compensant les charges négatives portées par les tétraèdres AlO_4^- .

Les cations de compensation peuvent être facilement échangés avec ceux de la solution environnante, en particulier par des protons, induisant ainsi des propriétés acides[181, 182].

Les zéolithes peuvent être utilisées industriellement comme additifs aux catalyseurs de craquage catalytique, comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air[181].

Les zéolithes trouvent aussi des applications dans l'industrie papetière, dans les ciments et les bétons, dans les engrais et comme compléments alimentaire pour le bétail. Elles font également l'objet de nombreuses applications en pétrochimie et dans l'extraction des métaux.

I.D. Passage aux solides mésoporeux et lamellaires

Pour atteindre les sites actifs dans les zéolithes, les molécules doivent diffuser dans des cavités et des canaux de diamètre allant de 0,4 à 1,2 nm environ. L'utilisation de ces matériaux caractérisés par des micropores est donc limitée aux molécules de petites tailles, d'où l'investissement en recherche pour déceler de nouveaux matériaux, afin de résoudre le problème d'accessibilité ou de diffusion des molécules de tailles modérées aux sites.

Afin de résoudre ce problème, les scientifiques se sont intéressés à la synthèse de matériaux mésoporeux et lamellaires déjà expliqués dans l'introduction générale.

I.E. Matériaux hybrides et environnement

Les métaux lourds (Pb^{2+} , Hg^{2+} , ...) et les anions (NO_3^- , ClO_4^- , As^{3-} , ...) sont présents en grande quantité et en particulier dans l'eau. Pour cela, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'élaboration de matériaux hybrides pour l'extraction d'ions.

Plusieurs recherches ont été menées sur l'optimisation de la synthèse de ces matériaux. Ce travail vise à comparer l'efficacité des matériaux mésoporeux par rapport aux matériaux lamellaires.

Selon Rabiul Awuala et al. [183] la silice mésoporeuse fonctionnalisée a été développée en tant qu'adsorbant pour l'extraction des métaux lourds (Pb^{2+}) présents dans les eaux usées. Sa capacité d'extraction a été étudiée et discutée. La conception d'un tel adsorbant est basée sur un protocole simple sans l'aide de la haute technologie ou d'instruments sophistiqués.

En effet, une durée de 40 minutes est suffisante pour extraire tous les ions Pb^{2+} d'un volume de 20mL d'une solution aqueuse de concentration initiale de 5mg/L.

Dans un autre travail, Brown et al.[184] explique que les silices mésostructurées fonctionnalisées type MCM « Mobil Composition of Matter » et HMS « mesoporous molecular sieve » ont récemment gagné la reconnaissance d'être les adsorbants exceptionnels pour l'extraction d'ions de métaux lourds et en particulier le mercure [185].

De plus, des matériaux SBA-15 fonctionnalisés avec le 3-aminopropyltriméthoxysilane ont été testés en tant qu'adsorbants potentiels pour les ions suivants Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} et Cr^{3+} . Les résultats étaient encourageants lors de l'application sur des eaux potables, des eaux souterraines et des eaux usées [186].

D'autres supports mésoporeux SBA-15 fonctionnalisés par des groupements amines (Amino-SBA-15) [187] et préparés par co-condensation pour l'extraction des ions Cu^{2+} , à partir de solutions aqueuses, ont été testés. Ces expériences ont été effectuées dans différentes conditions en variant la température, le pH, la concentration initiale et la vitesse d'agitation. Les résultats obtenus étaient très satisfaisants. En effet, l'équilibre a été obtenu en moins de

30 min à température ambiante. A noter que le rendement est plus efficace si ces matériaux sont traités avec de l'EDTA ou de l'acide sulfurique[188].

Ces mêmes matériaux fonctionnalisés ont aussi été testés, ultérieurement, par des autres chercheurs pour l'extraction des ions Pb^{2+} [189].

Enfin, il est à noter que les matériaux mésoporeux SBA-15 ont trouvé leurs rôles dans l'adsorption des produits pharmaceutiques et d'autres produits toxiques comme les herbicides et les colorants en plus des métaux lourds [190-192].

Toutefois ces matériaux mésoporeux ont leur limite d'extraction. En effet le taux de fonctions organiques introduits dans ces supports, ne dépassent pas les 20% molaires. C'est dans ce contexte, et en pensant à l'hypothèse que pour les matériaux lamellaires les fonctionnalités sont beaucoup plus nombreuses, nous avons décidé d'étendre l'étude sur un autre support (lamellaire) afin d'améliorer le rendement.

II. Résultats et discussions

II.A. Matériau purement silicique SBA-15

Le matériau purement silicique Si-SBA-15 est préparé selon le protocole décrit par Zhao et al. [193]. Ce dernier est utilisé comme référence. Après chaque transformation chimique, les propriétés structurales et texturales des matériaux fonctionnalisés obtenus sont comparées à celles du solide Si-SBA-15 afin de mettre l'accent sur la conservation de la structure hexagonale des pores aux différents stades de préparation.

Le diffractogramme des rayons X (figure 36) aux petits angles de la silice mésoporeuse (SBA-15) présente trois pics caractéristiques correspondant aux plans de diffraction (100); (110) et (200). Ces trois pics sont caractéristiques de la structure hexagonale des solides de type Si-SBA-15.

Notre but dans ce qui suit est de fonctionnaliser ces matériaux mésoporeux avec des fonctions amines –CN et ensuite transformer les fonctions amines en fonctions –COOH. Ceci fait, les matériaux fonctionnalisés avec des fonctions acides carboxyliques seront utilisés dans des applications pour la dépollution de l'eau.

II.B. Matériaux mésoporeux fonctionnalisés : Le solide SBA-15-CN

Les matériaux de départ SBA-15-CN sont préparés par co-condensation du (4-butynitrile)triéthoxysilane (BNTES) et du tétraéthoxysilane (TEOS) selon les conditions décrites par Folch et al [194]. Le schéma suivant montre le mode de synthèse du SBA-15-CN.

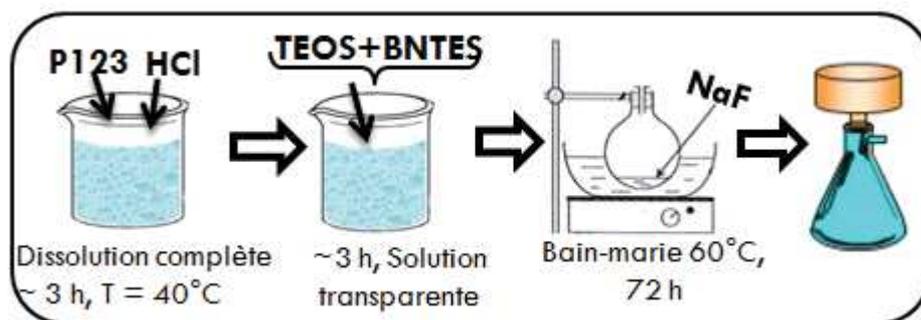


Schéma 15 : résumé sur le mode de synthèse du Si-SBA-15-CN

La structure des solides fonctionnalisés obtenus est examinée par diffraction des rayons X. La figure 36 présente les diffractogrammes aux petits angles des solides Si-SBA-15-CN et du solide mésoporeux Si-SBA-15 utilisé comme référence.

L'échantillon Si-SBA-15-CN présente les trois pics caractéristiques des plans de diffraction (100), (110) et (200) ce qui montre que le solide est aussi organisé que la silice Si-SBA-15.

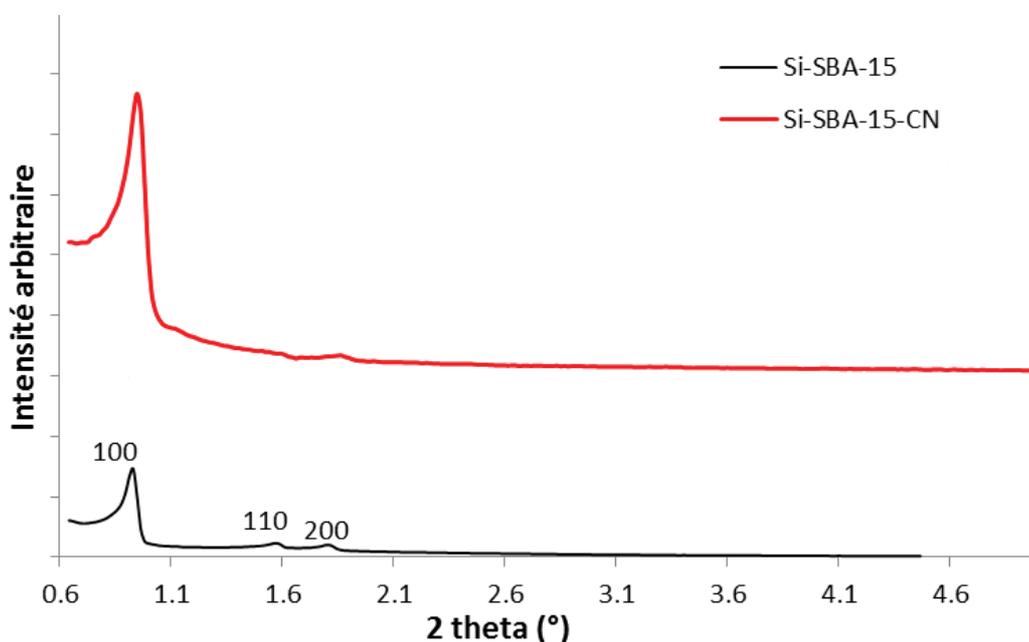


Figure 36 : Diffraction des rayons X aux petits angles des solides : Si-SBA-15 et Si-SBA-15-CN

Les analyses élémentaires montrent que les matériaux Si-SBA-15-CN contiennent 3,39 % d'azote lorsque les calculs théoriques impliquent 3,8% d'azote. Ces résultats soulignent que les fonctions –CN sont bien présentes et greffées à l'intérieur des pores du support mésoporeux SBA-15.

II.C. Transformations des solides SBA-15-CN en SBA-15-COOH

Les matériaux SBA-15-CN sont convertis en SBA-15-COOH. Cette conversion est réalisée en présence de l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 50%), selon les conditions décrites par Folch et al. En effet, les solides contenant les fonctions amines sont chauffés à reflux pendant 3 heures avec de l'acide afin que les fonctions CN soit converties en fonction acides COOH [194]. Les structures des solides obtenus après conversion sont examinées par diffraction des rayons X.

La figure suivante montre les diffractogrammes aux petits angles du matériau Si-SBA-15-COOH.

Celui-ci présente les trois pics caractéristiques des plans de diffractions (100), (110) et (200). Ces pics sont similaires à ceux de la silice Si-SBA-15.

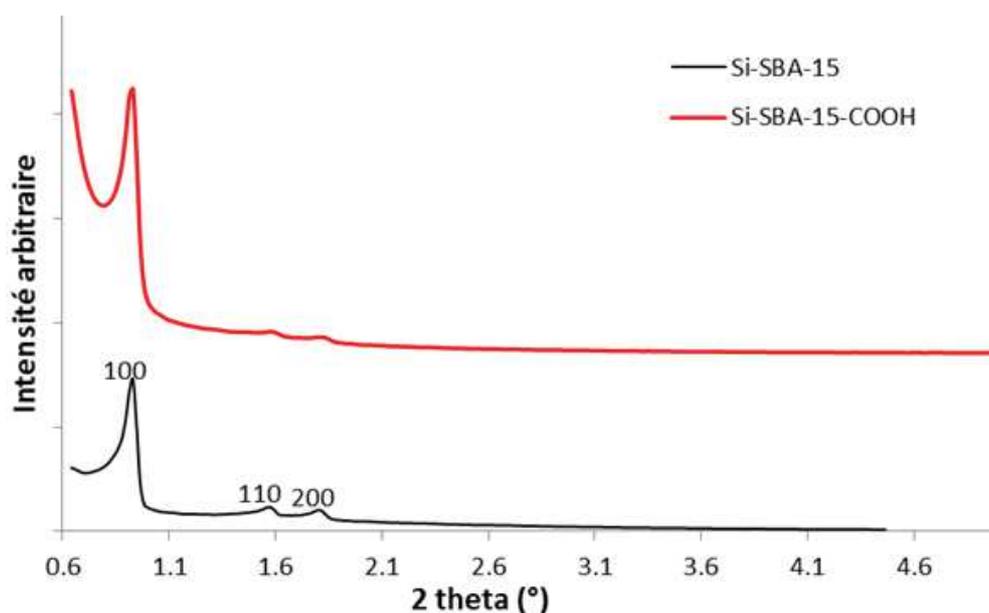


Figure 37 : Diffraction des rayons X aux petits angles des solides : Si-SBA-15 et Si-SBA-15-COOH

D'après l'Adsorption-désorption de N_2 notre solide est poreux avec une surface spécifique de Brunauer-Emmet-Teller (S_{BET}) qui est égale à $443 \text{ m}^2/\text{g}$, et un volume poreux de $0,51 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les analyses élémentaires montrent la disparition totale de la teneur en azote dans les matériaux Si-SBA-15-COOH. Ce résultat confirme que les fonctions -CN sont totalement hydrolysées en fonctions acides carboxyliques -COOH.

Il ne faut pas oublier de noter, que comme déjà attendu et démontré par d'autres analyses, les spectres RMN ^{13}C montrent des pics caractéristiques des fonctions -COOH lorsque les pics caractéristiques des fonctions CN ne sont pas détectés.

II.D. Transformations chimiques des solides Si-SBA-15-COOH en Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺

Les matériaux obtenus de la synthèse nommée Si-SBA-15-COOH sont convertis en Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺. Cette conversion est réalisée en présence de triéthylamine qui permet de convertir les fonctions -COOH en -COO⁻Et₃NH⁺. Ci-dessous le schéma qui montre le mode de déroulement de cette transformation.

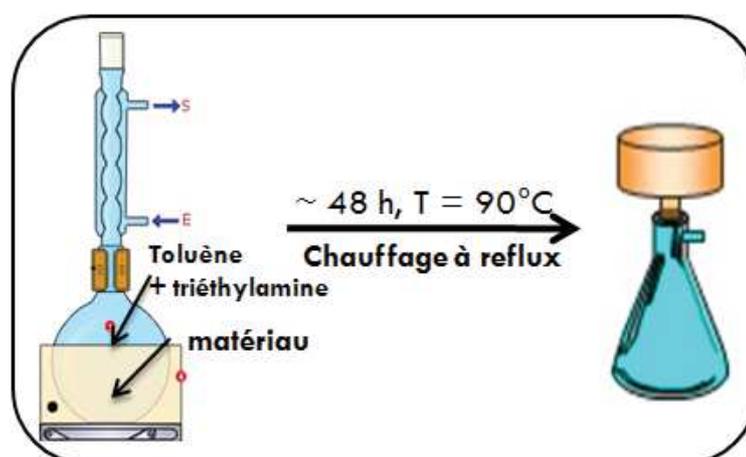


Schéma 16 : Résumé sur le mode de synthèse du Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺

Les structures des solides obtenus après conversion sont examinées par diffraction des rayons X.

La figure ci-dessous montre les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles du solide Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺ et Si-SBA-15 (utilisé comme référence).

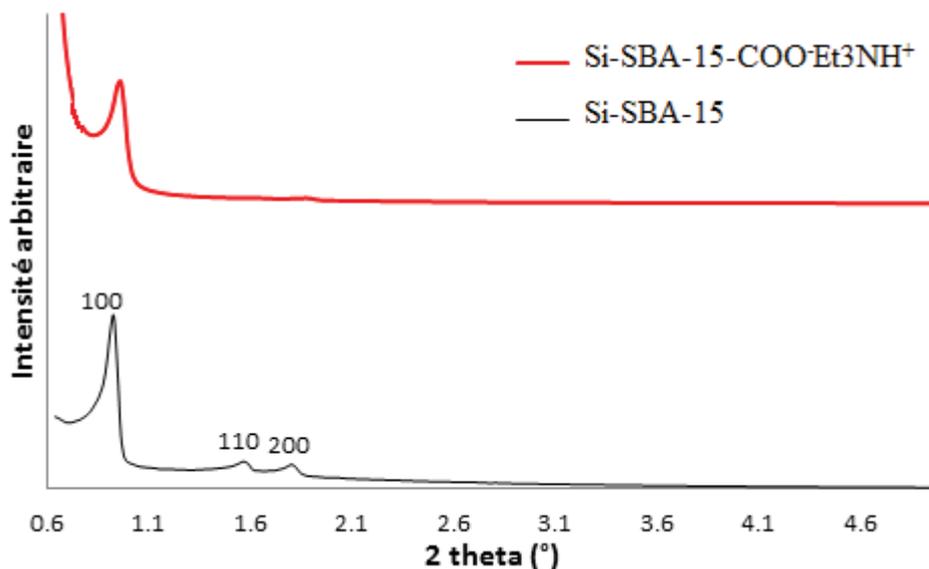


Figure 38 : Diffraction des rayons-X aux petits angles des solides : Si-SBA-15 et Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺

Le matériau Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺ présente toujours le premier pic caractéristique du plan de diffraction (100). Les pics relatifs aux plans de diffraction (110) et (200) sont présents mais avec une faible intensité. D'après ces résultats, on peut donc déduire que le support mésoporeux présente toujours un ordre à longue distance après différentes transformations chimiques.

Les analyses élémentaires indiquent la présence d'azote dans l'échantillon Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺ (3% en azote du matériau fonctionnalisé). Il paraît donc que les fonctions COOH sont bien transformées en fonctions -COO⁻Et₃NH⁺. En effet, c'est tout simplement une réaction entre un acide et une base.

En ce qui concerne l'adsorption-désorption d' N_2 , il nous a été démontré que la surface spécifique de Brunauer-Emmet-Teller (S_{BET}) est égale à 191 m²/g lorsque le volume poreux est de 0,32 cm³/g.

II.E. Matériaux lamellaires $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COOH$

Récemment, des matériaux organiques-inorganiques hautement fonctionnalisés à structure lamellaire ont été préparés par une approche simple décrite par Mouawia et al. [106]

Ces matériaux sont obtenus par hydrolyse et polycondensation de précurseurs monosilylé dans l'eau dans des conditions acides sans un agent structurant. La polycondensation et l'organisation ont été induites par auto-assemblage grâce à des interactions hydrophobes entre les chaînes (van der Waals) [108].

Le mode opératoire détaillé dans la partie expérimentale peut être représenté selon la réaction suivante :

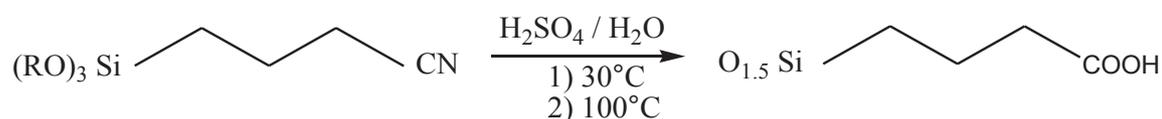


Figure 39: Synthèse de matériau $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COOH$

Le diffractogramme de rayons X sur le matériau lamellaire fonctionnalisé (Figure ci-dessous) présente un pic (100) bien défini à $q = 4.6 \text{ nm}^{-1}$ et à une distance entre les couches de 1,36 nm. Un second pic faible (200) est présent à $q = 8,40 \text{ nm}^{-1}$. En effet, ces deux pics sont caractéristiques d'une structure lamellaire [106].

Un autre pic est observé à $q = 15,70 \text{ nm}^{-1}$. Ce pic (à une distance entre les couches de 0,4nm) est attribué à la distance inter chaînes d'alkyles [108].

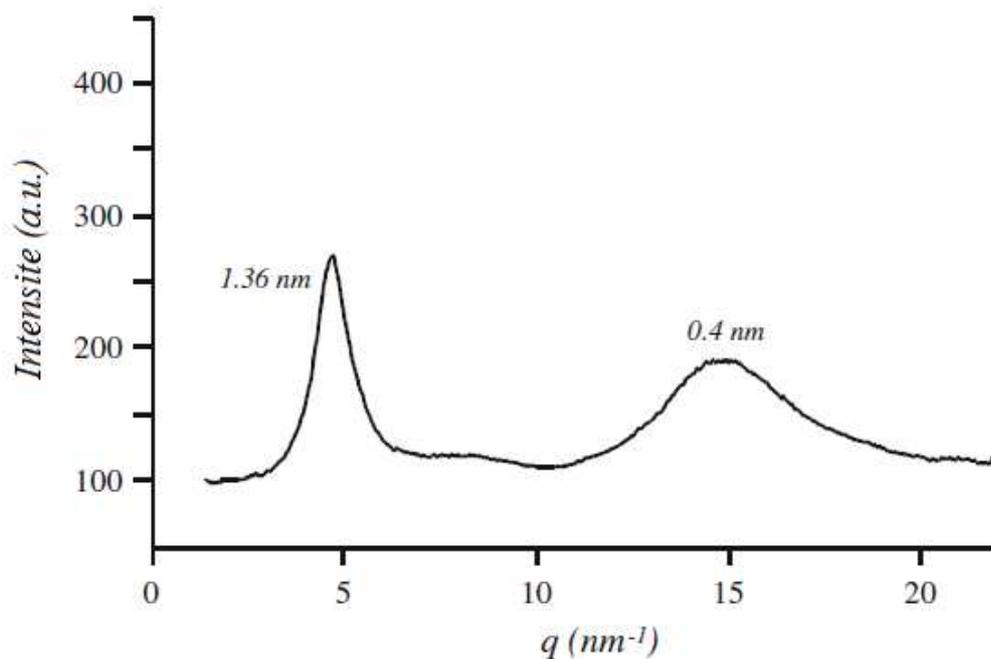


Figure 40 : Diffractogramme RX du matériau lamellaire $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COOH$

Le spectre RMN ^{29}Si (figure 41) du matériau $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COOH$ montre un signal à -68,8 ppm attribué au groupe T^3 caractéristique d'un silicium lié à trois OSi [$C-Si(OSi)_3$], ce qui confirme un haut degré de polycondensation.

L'absence de résonance près de -100 ppm indique qu'il n'y a pas de clivage de liaisons Si-C au cours du procédé sol-gel et du traitement hydrothermal.

Le spectre RMN ^{13}C de ce même matériau, présente trois signaux à 14,4, 19,9 et 37,3 ppm attribués au groupement propyle. Un signal à 61,1 ppm est dû à la formation d'une petite quantité d'ester qui vient de la réaction entre les groupes acides et l'éthanol restant. De plus, un signal additionnel à 179,4 ppm est attribué à la résonance du carbonyle des groupements d'acide carboxylique. L'absence d'un signal à 120 ppm montre clairement que le groupe CN est totalement converti en COOH.

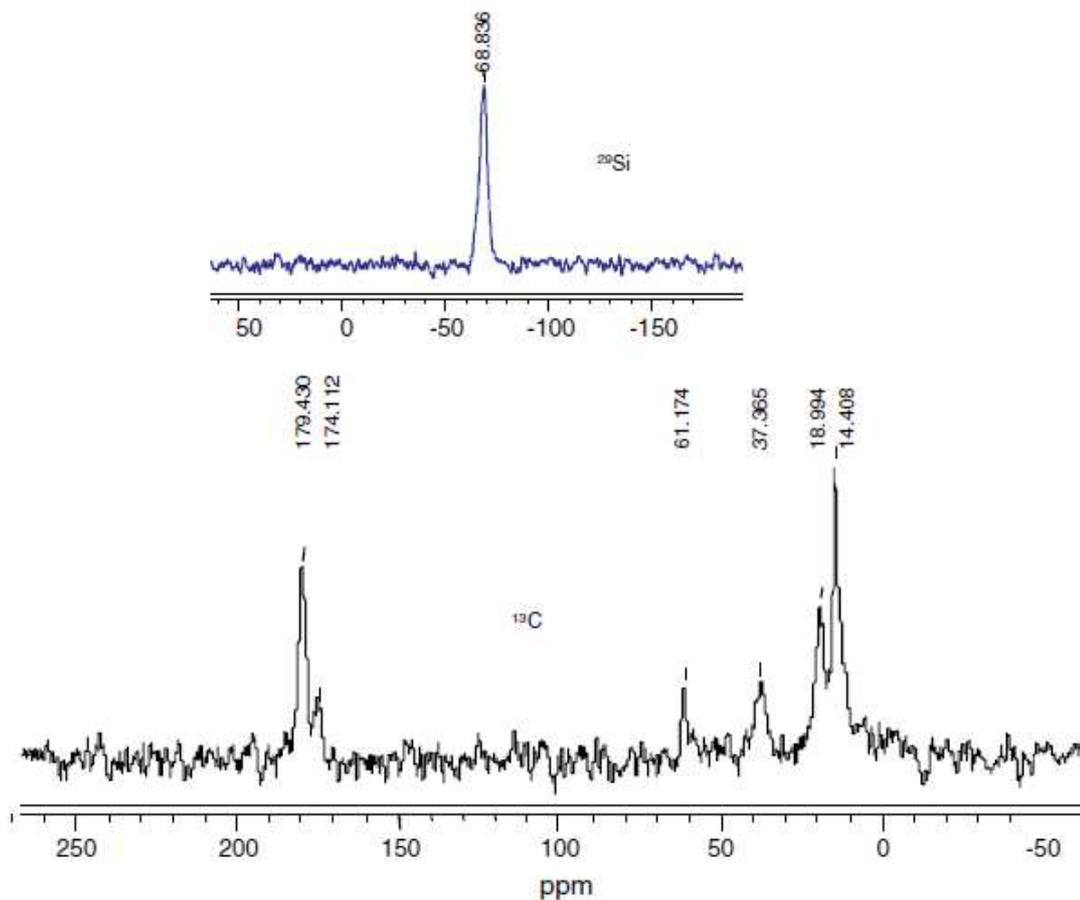


Figure 41 : spectres RMN ^{29}Si et ^{13}C du matériau $\text{O}_{1.5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$

La microscopie électronique à balayage (MEB) (figure ci-dessous) montre que la taille des particules des matériaux lamellaires est très similaire à celle des mésoporeux ($\sim 5\mu\text{m}$).

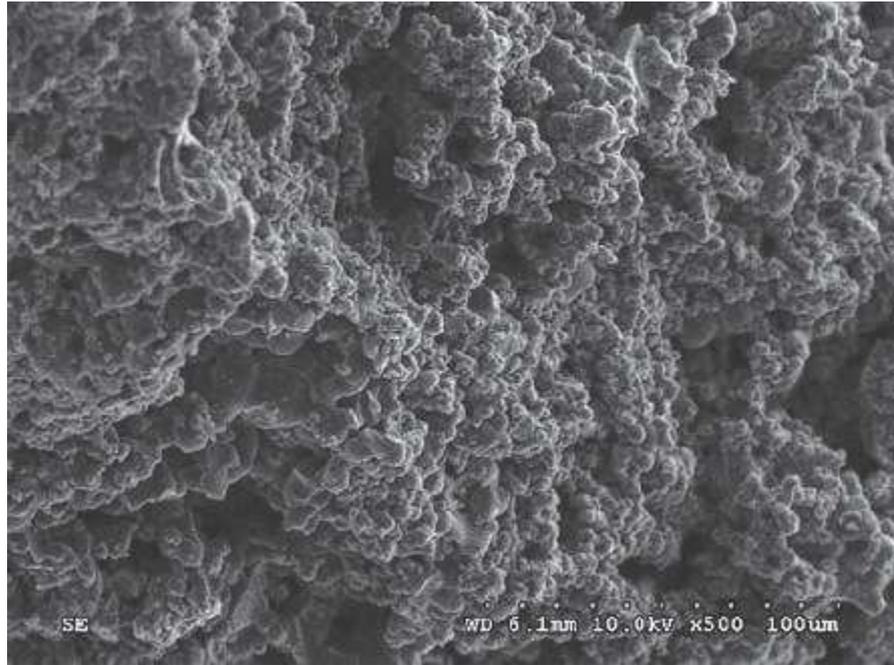


Figure 42 : Image par microscopie électronique à balayage du matériau $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COOH$

II.F. Matériaux lamellaires $O_{1.5}Si(CH_2)_3-NH_2$

Ces matériaux ont été synthétisés puis fonctionnalisés suivant des modes opératoires détaillés dans la partie expérimentale.

La synthèse peut être décrite selon le schéma ci-dessous :

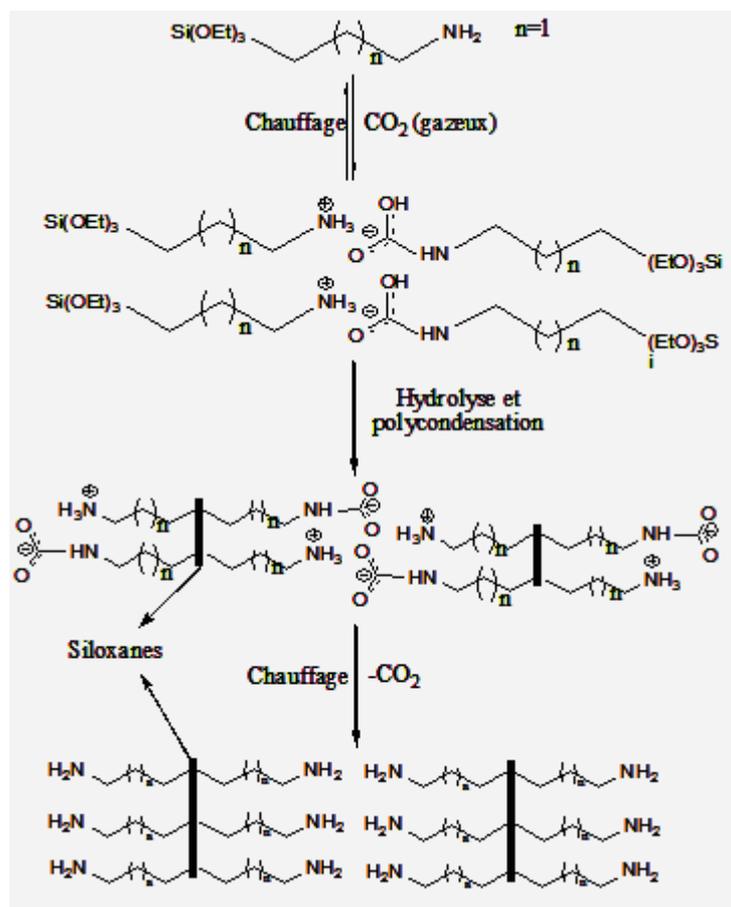


Schéma 17 : Schéma de synthèse de matériau lamellaire à base d'amine

Le spectre RMN ^{29}Si (figure 43) du matériau fonctionnalisé par des groupements amines, $\text{O}_{1,5}\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$, confirme un haut degré de polycondensation des matériaux grâce à un signal à $-68,8$ ppm attribué au groupe T_3 qui correspond au $[\text{C-Si(OSi)}_3]$.

En plus, il est visible qu'il n'y a pas de clivage de liaisons Si-C au cours du procédé sol-gel et du traitement hydrothermal grâce à l'absence de résonance près de -100 ppm.

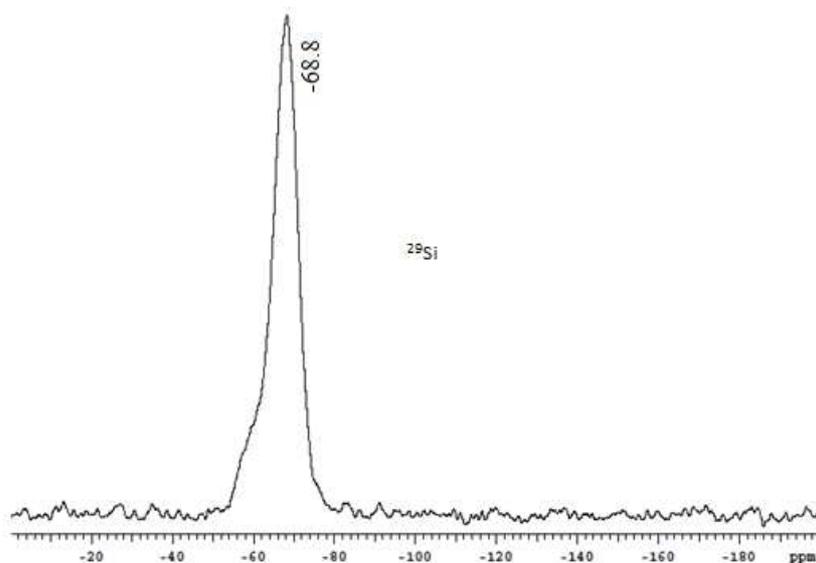


Figure 43 : Spectre RMN ^{29}Si du solide lamellaire $\text{O}_{1.5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$

Le spectre RMN ^{13}C de ce même matériau lamellaire, présente trois signaux. Ces trois signaux entre 0 et 50 ppm sont attribués au groupe propyle.

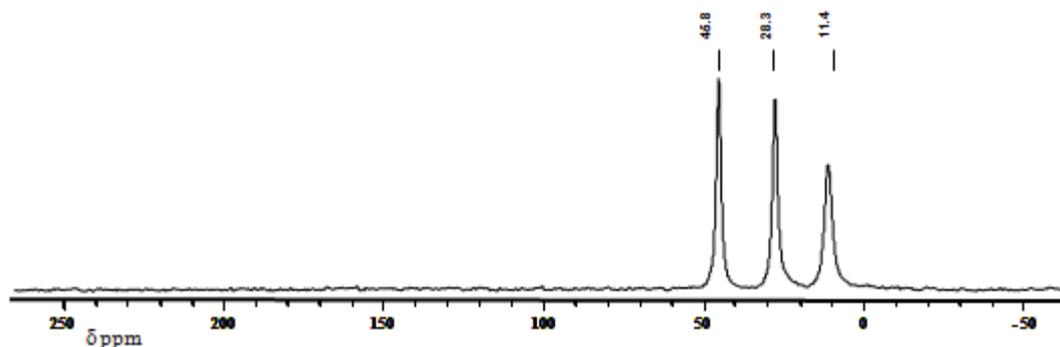


Figure 44 : Spectre RMN ^{13}C du solide $\text{O}_{1.5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$

II.G. Application

L'objectif de cette partie est de tester les différents matériaux hybrides mésoporeux et lamellaires obtenus, dans l'extraction du plomb (Pb^{2+}) et du cadmium (Cd^{2+}) afin de pouvoir comparer les deux genres de matériaux vis-à-vis de l'extraction des métaux lourds de l'eau.

Cette extraction est effectuée par un échange cationique. En effet les ions Pb^{2+} présents en solution seront échangés par la fonction Et_3NH^+ ou l'ion Na^+ selon le matériau utilisé. La figure suivante explique cet échange.

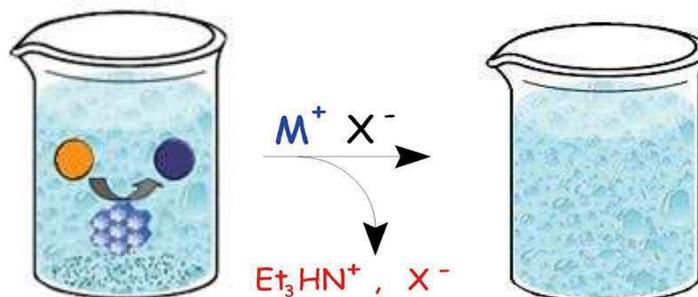


Figure 45 : représentation schématique de l'échange dans l'eau

Dans cette partie, le mode opératoire consistait à préparer une solution de concentration connue en Pb^{2+} et de la diviser en des portions de 10 ml chacune pour y ajouter les matériaux et les doser après filtration (figure ci-dessous). La méthode de dosage est déjà présentée dans la partie expérimentale.



Figure 46 : Procédure de préparation des échantillons dopés en métaux lourds

Une étude cinétique a été menée sur tous les échantillons (figure 47). De cette étude, il en ressort qu'une durée de 10 minutes est le temps adéquat qui correspond à la capacité d'extraction maximale.

Variation de la concentration en plomb en fonction du temps

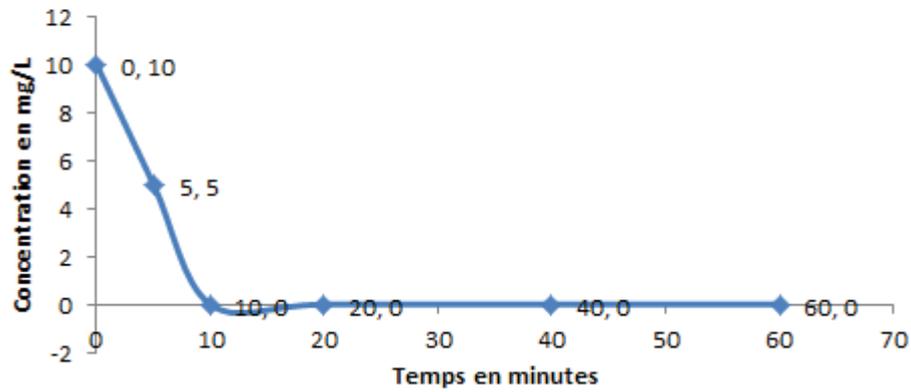


Figure 47 : Variation de la concentration du plomb en fonction du temps

Il faut bien noter que chaque échantillon a été régénéré. En effet la poudre a été récupérée, traitée à l'acide et au triéthylamine, séchée et réutilisée. Malheureusement, le mode de filtration utilisé ne permet pas la récupération totale de l'échantillon.



Figure 48 : représentation schématique de la régénérescence du matériau mésoporeux

II.H. Matériaux mésoporeux et lamellaires fonctionnalisés par le triéthylamine SBA-15-COO-Et₃NH⁺ et O_{1,5}Si(CH₂)₃-COO-Et₃NH⁺

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus:

	Matériaux mésoporeux : Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺	Matériaux lamellaires : O_{1.5}Si(CH₂)₃-COO⁻Et₃NH⁺
Masse d'absorbant utilisée	0,1287 g	0,1261 g
Masse molaire du matériau	480,19 g/mol	226,19 g/mol
Nombre de moles du matériau	$2,68 \cdot 10^{-4}$ mol	$5,57 \cdot 10^{-4}$ mol
Concentration initiale en Plomb	11,02 mg/L	34,98 mg/L
Masse de Plomb initial	0,1102 mg	0,3498 mg
Concentration en Plomb de la solution après traitement	0 mg/L	0 mg/L
Masse de Plomb extraits pour 1 mole de matériaux	411,19 mg	628,01 mg

Tableau 2 : Comparaison des résultats d'extraction du plomb pour les matériaux mésoporeux et lamellaires fonctionnalisés par le triéthylamine.

Nous pouvons donc conclure que pour une durée de 10 minutes, 1 mole de matériaux mésoporeux peut extraire 411,19 mg de Plomb tandis que 1 mole de matériaux lamellaires peut extraire 628,01 mg de Plomb, soit 216 mg en plus des matériaux mésoporeux. Cela est dû à la structure des matériaux en question. En effet, la forme en feuillets fait que les matériaux lamellaires ont des fonctions COO⁻ plus en contact avec les cations que les formes

cylindriques sans oublier aussi qu'il peut y avoir de l'adsorption dans les solides mésoporeux. Il faut noter qu'à un temps plus long nous avons eu les mêmes résultats et à un temps plus petit l'extraction n'était pas complète ce qui nous a poussé à travailler à un temps de 10 minutes dans la suite des extractions en faisant à chaque changement de paramètres une vérification par une étude cinétique.

Des résultats similaires ont été obtenus avec les ions cadmium Cd^{2+} .

Les figures suivantes montrent le mode d'extraction des ions Pb^{2+} par les matériaux mésoporeux et lamellaires respectivement.

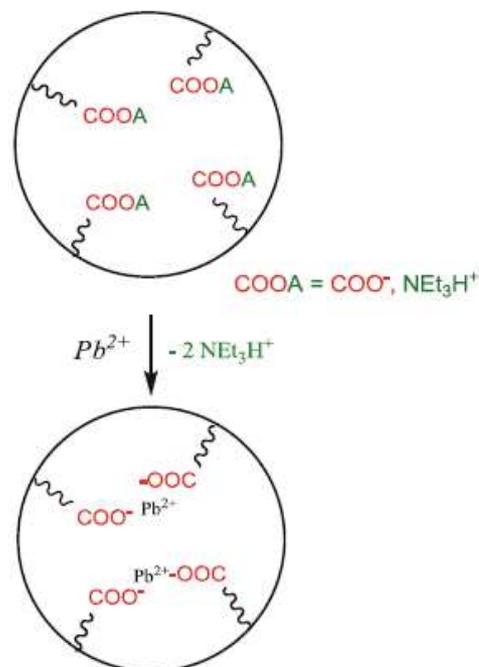


Figure 49 : Extraction du plomb par les matériaux mésoporeux.

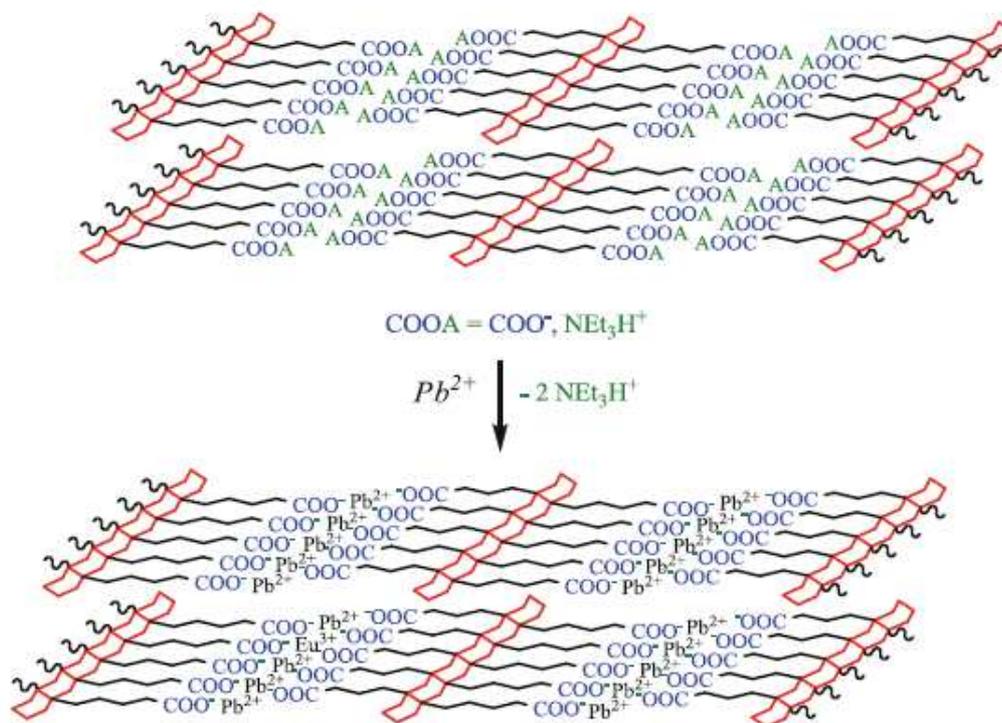


Figure 50 : Extraction du plomb par les matériaux lamellaires.

II.I. Résultats pour les matériaux mésoporeux et lamellaires fonctionnalisés par l'acac de sodium, $\text{Si-SBA-15-COO}^-\text{Na}^+$ et $\text{O}_{1.5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^-\text{Na}^+$

Dans cette partie, une introduction du sodium a été faite par réaction entre les matériaux mésoporeux ou lamellaires et le sodium. Les matériaux obtenus sont schématisés ci-dessous.

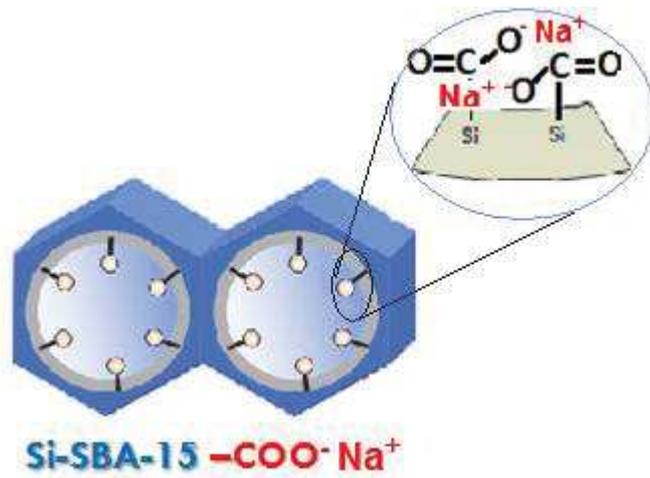


Figure 51 : Représentation schématique du matériau mésoporeux fonctionnalisé par l'acrylate de sodium

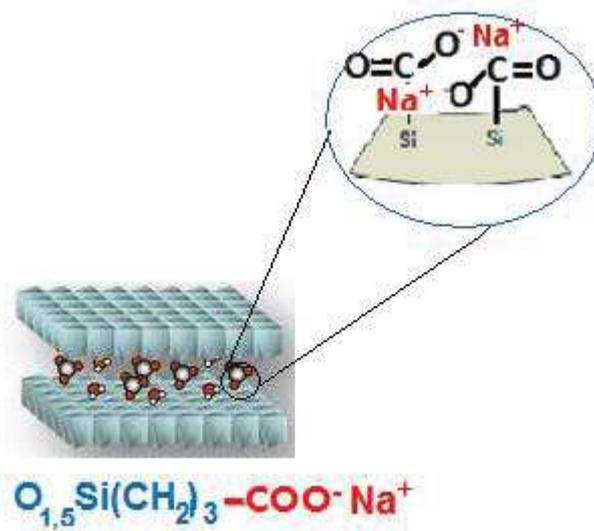


Figure 52 : Représentation schématique du matériau lamellaire fonctionnalisé par l'acrylate de sodium

Pour cela un nouveau protocole a été optimisé, détaillé dans la partie expérimentale et les nouveaux matériaux $\text{Si-SBA-15-COO}^-\text{Na}^+$ et $\text{O}_{1,5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^-\text{Na}^+$ ont été testés suivant les mêmes conditions citées ci-dessus.

La cinétique de la réaction a été étudiée de nouveau. Un temps de 10 minutes est adéquat pour atteindre la fin de la réaction.

Le tableau 3 résume les principaux résultats obtenus :

	Matériaux mésoporeux : Si-SBA-15-COO⁻Na⁺	Matériaux lamellaires : O_{1,5}Si(CH₂)₃-COO⁻Na⁺
Masse d'absorbant utilisée	0,1281 g	0,1254 g
Masse molaire du matériau	401 g/mol	161 g/mol
Nombre de moles du matériau	$3,19 \cdot 10^{-4}$ mol	$7,79 \cdot 10^{-4}$ mol
concentration initiale en Plomb	34,98 mg/L	119,32 mg/L
Masse de Plomb initiale	0,3498 mg	1,1932 mg
Concentration en Plomb de la solution après traitement	0 mg/L	0 mg/L
Masse de Plomb extraits pour 1 mole de matériaux	1096,55 mg	1531,71 mg

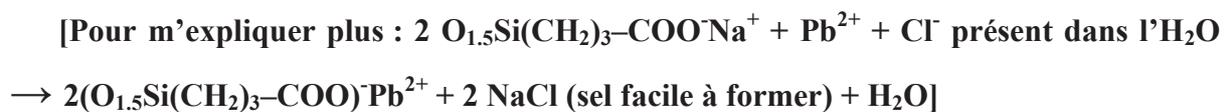
Tableau 3 : Comparaison des résultats d'extraction du plomb pour des matériaux mésoporeux Si-SBA-15-COO⁻Na⁺ et lamellaires O_{1,5}Si(CH₂)₃-COO⁻Na⁺

Les résultats des matériaux mésoporeux traités par l'acac de sodium **Si-SBA-15-COO⁻Na⁺** sont meilleurs que ceux des matériaux mésoporeux traités avec le triéthylamine. Nous

pouvons conclure que pour une durée de 10 minutes, 1 mole de matériaux mésoporeux traitée par sodium acac peut extraire 1096,55 mg de Plomb.

Par contre 1 mole de matériaux lamellaires traités par sodium acac $\text{O}_{1,5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^- \text{Na}^+$ peut extraire, pendant une même durée de 10 minutes, 1532 mg de plomb.

Ce résultat est le plus satisfaisant, soit 904 mg en plus des matériaux lamellaires traités avec le triéthylamine, ceci est probablement dû à la facilité de la formation d'un complexe (NaCl) dans l'eau avec le sodium en plus qu'avec le triéthylamine, ça sera donc plus facile au Na de céder sa place pour que le cation puisse le substituer.



Il ne faut pas oublier d'avouer que les masses extraites sont loin des masses attendues théoriquement dans chacun des cas, donc dans le futur nous pouvons encore améliorer nos recherches pour avoir des rendements encore plus grands.

De même, des manipulations ont été faites en dopant les eaux avec du Cadmium (Cd). Les résultats ont été comparables et satisfaisants ce qui implique que les résultats du plomb et cadmium peuvent être un exemple pour des applications sur n'importe quel cation semblable.

Les résultats des matériaux testés dans l'extraction des métaux lourds (extraction cationique) étaient très encourageants. Nous avons donc décidé d'étendre notre travail à l'extraction des anions, tel que les nitrates à cause de leur toxicité. A noter que nos matériaux peuvent être testés sur d'autres types d'anions aussi comme le perchlorate ou l'arsenic.

II.J. Résultats pour les matériaux lamellaires fonctionnalisés $\text{O}_{1,5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_3^+ \text{Cl}^-$

L'objectif de cette partie est de tester les matériaux hybrides lamellaires obtenus, dans l'extraction des nitrates (NO_3^-). Cette extraction est effectuée par un échange anionique. On a testé l'efficacité de nos matériaux sur les ions nitrates NO_3^- car ces derniers ont un effet toxique sur l'environnement (cf l'introduction de ce chapitre). En effet, les nitrates sont les sels de l'acide nitrique. La présence de nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle.

De même dans cette partie, une étude cinétique a été menée. Une durée de 5 minutes est avérée le temps adéquat pour cette extraction. La figure suivante schématise

l'extraction des ions nitrates de l'eau dans le cas des matériaux lamellaires fonctionnalisés $O_{1,5}Si(CH_2)_3-NH_3^+ Cl^-$.

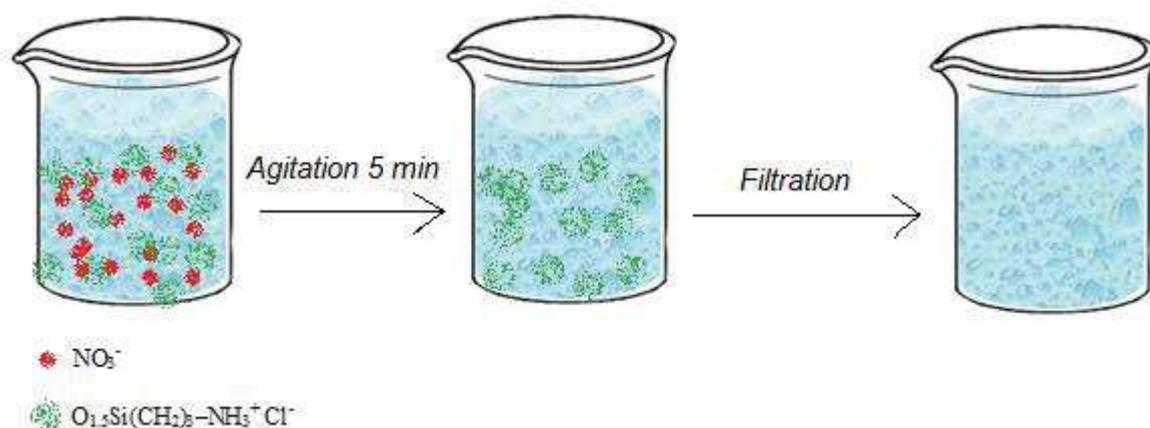


Figure 53 : Schéma de l'extraction des nitrates de l'eau

Le matériau est mis en présence de 50 mL d'une solution de nitrates de 2,4 ppm. Les résultats alors satisfaisants ont permis d'augmenter la concentration de la solution. En effet, le même matériau est mis en contact de 50 mL d'une solution 9,5 ppm.

Le tableau ci-dessous résume les principaux résultats obtenus :

	Matériaux lamellaires : $O_{1,5}Si(CH_2)_3-NH_3^+ Cl^-$	
Masse d'absorbant pesée	0,1091 g	0,1088 g
Masse molaire du matériau	146,6 g/mol	146,6 g/mol
Nombre de moles du matériau	$7,44 \cdot 10^{-4}$ mol	$7,42 \cdot 10^{-4}$ mol
Concentration initiale en nitrates	2,404 mg/L	9,598 mg/L

Masse de nitrate initiale	0,12 mg	0,47 mg
Concentration en nitrates de la solution après traitement	0 mg/L	0,427 mg/L

Tableau 4 : Résultats de l'extraction des nitrates avec les matériaux $O_{1,5}Si(CH_2)_3-NH_3^+ Cl^-$

Nous pouvons conclure qu'une mole de nos matériaux lamellaires à base d'amine fonctionnalisés avec de l'acide chlorhydrique peut extraire 613 mg de nitrates.

De même, une manipulation avec un matériau témoin est testée (voir partie expérimentale). Les résultats montrent que le témoin n'a aucune capacité d'extraction. La quantité de nitrates dans l'eau n'a pas diminuée après le contact avec la poudre.

En plus, des essais sur des matériaux fonctionnalisés avec différents acides ont été testés. Ce genre de fonction n'a pas réussi à extraire les nitrates de l'eau.

En effet, des travaux (non publiés) ont été effectués sur des matériaux mésoporeux Si-SBA-15- $NH_3^+Cl^-$ et lamellaires $O_{1,5}Si(CH_2)_3-NH_3^+ Cl^-$, les résultats comparés montrent encore une fois que les matériaux lamellaires l'emporte sur les matériaux mésoporeux.

Comme dans le cas des extractions des cations, les matériaux hybrides lamellaires ont donné dans le cas d'extraction des anions des rendements meilleurs que les mésoporeux.

III. Protocole expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire les méthodes de synthèse de nos matériaux ainsi que les protocoles relatifs aux applications.

III.A. Synthèse de Si-SBA-15

La méthode de synthèse est adaptée à celle de Zhao et al [193], le solide est synthétisé selon le protocole expérimental suivant :

- 4,0 g de Pluronic P123 [PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ avec PEO = poly(oxyde d'éthylène)] sont dissous dans un mélange de 20 mL de HCl (37%) et de 120 mL d'eau distillée à 40°C pendant environ 3 heures.
- A ce stade, on ajoute 9 mL (0,04 mmol) de TEOS puis la solution est agitée à la même température pendant 24 h.
- Le mélange est ensuite placé dans un flacon de polyéthylène pour un traitement hydrothermal de 24 h à 100°C.
- Après filtration, le produit solide lavé à l'eau distillée est séché à 60°C pendant 24h.
- L'agent surfactant est éliminé par extraction soxhlet dans l'éthanol chauffé à reflux pendant 24 h, puis séché à 50°C pendant 24 h (cette étape est répétée deux fois).

MATERIAUX SILICIQUES FONCTIONNALISES

III.B. Synthèse des matériaux Si-SBA-15-CN

- 4,10 g de Pluronic P123 [PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ avec PEO = Poly (oxyde d'éthylène) et PPO = Poly (oxyde de phénylène)] sont dissous dans 150 mL de HCl (pH = 1,5) à 40 °C pendant 3 h.
- Après dissolution complète, cette solution est ensuite ajoutée à une solution préparée au préalable de (4-butyronitrile)triéthoxysilane (BNTES) (2,08 g) et tetraethylorthosilicate (TEOS) (7,48 g).

- La solution résultante est agitée à température ambiante (pendant 3 h) jusqu'à l'obtention d'une solution transparente.
- A ce stade, 76 mg de NaF sont immédiatement ajoutés, puis la solution est agitée à 60 °C pendant 3 jours.
- Le solide résultant est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séché à 50 °C pendant 24 h.
- L'agent surfactant est éliminé par extraction dans l'éthanol (chauffage à reflux pendant 24 h), puis séché à 50 °C pendant 24 h.

Le produit obtenu est sous forme d'une poudre blanche (nommé Si-SBA-15-CN).

III.C. Synthèse des matériaux SBA-15-COOH

- 1,05 g du solide Si-SBA-15-CN sont ajoutés à 50 mL d'une solution H₂SO₄ (50 % en masse). Le mélange est chauffé à 160 °C pendant 6 h.
- Le solide obtenu est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, de l'éthanol et d'acétone. Enfin, il est séché à 50 °C pendant 24 h.

Le solide obtenu est sous forme d'une poudre blanche (nommé SBA-15-COOH).

Cette synthèse peut être résumée selon le schéma suivant :

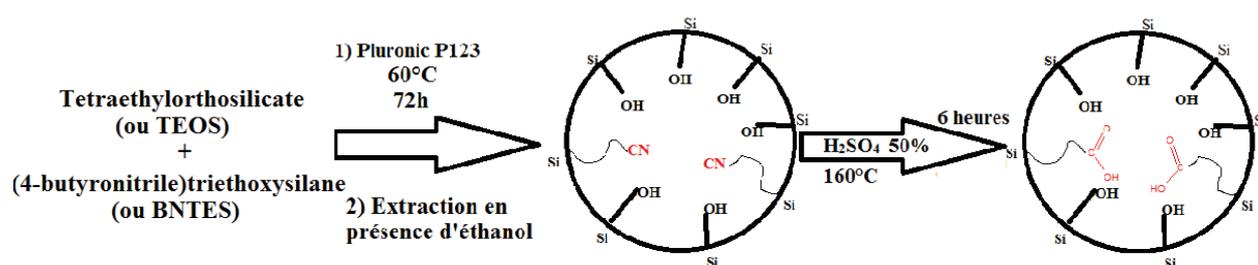


Schéma 18 : Schéma de synthèse des matériaux mésoporeux SBA-15-COOH

III.D. Synthèse des matériaux Si-SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺ (Traitement triéthylamine)

- 1,0 g du solide SBA-15-COOH sont ajoutés à un mélange de 20 mL du toluène et 20 mL de triéthylamine, puis chauffé à reflux pendant 48 h.

- Le solide obtenu est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec du toluène et d'acétone, puis séché à 50 °C pendant 24 h.

Le solide obtenu est sous forme d'une poudre blanche (nommé SBA-15-COO⁻Et₃NH⁺).

III.E. Synthèse des matériaux SBA-15-COO⁻Na⁺ (Traitement sodium acac)

1,0 g du solide Si-SBA-15-COOH sont ajoutés à 0,4 g d'acétylacétonate de sodium dans 28mL d'éthanol absolu.

Ce mélange est chauffé à reflux pendant 24 h à une température de 80 °C et le solide obtenu est récupéré par filtration et lavé avec de l'éthanol.

Le séchage est fait à 50 °C pendant 24 h.

Le solide obtenu est sous forme d'une poudre blanche (nommé SBA-15-COO⁻Na⁺)

III.F. Synthèse des matériaux lamellaires : O_{1,5}Si(CH₂)₃-COOH

- 65 mL d'une solution d'acide sulfurique 8,5 M sont ajoutés à 3,0 g de cyanopropyltriéthoxysilane dans un ballon à fond rond.
- Un robinet d'une pompe à vide est relié au ballon et une agitation sous vide à 30 °C est maintenue pendant 45 min.
- Le mélange est ensuite transvasé dans un flacon en téflon et mit à une température de 100 °C pendant 24 h.
- La solution est ensuite laissée refroidir pour plusieurs heures.
- Enfin, la poudre blanche résultante est filtrée et lavée avec 500 mL d'eau distillée puis avec 20 mL d'acétone et 20 mL d'éther.
- Le séchage est fait à 50 °C pendant 24 h.

III.G. Synthèse des matériaux Lamellaires $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COO^-Et_3NH^+$ (Traitement triéthylamine)

- 1,0 g du solide $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COOH$ sont ajoutés à un mélange de 20 mL du toluène et 20 mL de triéthylamine, puis chauffé à reflux pendant 48 h.
- Le solide obtenu est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec du toluène et d'acétone, puis séché à 50 °C pendant 24 h.

Le solide obtenu est sous forme d'une poudre blanche (nommé $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COO^-Et_3NH^+$)

III.H. Synthèse des matériaux Lamellaires $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COO^-Na^+$ (Traitement sodium acac)

- 0,5 g du solide $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COOH$ sont ajoutés à 0,6 g d'acétylacétonate de sodium dans 34ml d'éthanol absolu.
- Ce mélange est chauffé à reflux pendant 24 h à une température de 80 °C et le solide obtenu est récupéré par filtration et lavé avec de l'éthanol.
- Le séchage est fait à 50 °C pendant 24 h.

Le solide obtenu est sous forme d'une poudre blanche (nommé $O_{1.5}Si(CH_2)_3-COO^-Na^+$)

III.I. Synthèse des matériaux lamellaires amine $O_{1.5}Si(CH_2)_3-NH_2$

Dans cette partie, nous allons étendre les applications à l'extraction d'autres genres d'ions et plus particulièrement des anions. Pour cela nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation, par synthèse directe, des silices lamellaires de type $O_{1.5}Si(CH_2)_3-NH_2$.

La préparation de ces matériaux hybrides se déroule selon le mode opératoire suivant :

- Le dioxyde de carbone est barboté dans 6,17 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane.
- La solution devient alors chaude et puis revient à la température ambiante durant le barbotage.

- Alors une masse $m=2,43$ g de ce produit et un volume de 5 ml de pentane sont agités ensemble pendant 30 minutes à 30 °C.
- 0,27 ml d'HCl à pH 1,5 sont ensuite introduits et une agitation de 4 h à 30 °C est effectuée avant de laisser sous agitation à température ambiante pendant 12 heures.
- Ensuite la réaction est laissée à 30 °C pendant 24h et le solide obtenu est récupéré par filtration sous vide et puis lavé avec de l'acétone, de l'éthanol et enfin de l'éther.
- Le séchage de cette poudre est effectué sous vide à 25 °C et la décarboxylation à 80 °C sous vide pour une durée de 12 h.

III.J. Fonctionnalisation de l' $O_{1,5}Si(CH_2)_3-NH_2$

Les matériaux $O_{1,5}Si(CH_2)_3-NH_2$ sont fonctionnalisés afin de les utiliser dans l'extraction des nitrates. En effet, pour ce faire, les fonctions amines ont été quaternisées avec différents acides.

Le schéma 19 montre une amine quaternisée sachant que les fonctions R peuvent être identiques ou différentes.

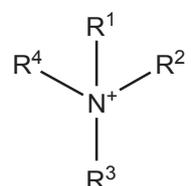


Schéma 19 : Schéma général d'une amine quaternisée.

Un mélange d'une mole de matériau, 1,5 mole d'acide (plusieurs acides ont été testés : l'acide oxalique, l'acide propionique, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide acétique et l'acide dodecanoïc) et 15 mL de tétrahydrofurane (THF) est chauffé à reflux pendant 24h. Le mélange est ensuite filtré et la poudre blanche récupérée et séchée sous vide pendant 24 heures.

De plus, la quaternisation a été également réalisée avec l'acide chlorhydrique dans l'éther. Le matériau ainsi obtenu est nommé $O_{1,5}Si(CH_2)_3-NH_3^+Cl^-$.

Dans cette synthèse, 1,0 g de matériau sont ajoutés à 22 mL d'acide chlorhydrique dans l'éther en présence d'un volume de 15 mL de diéthyle éther utilisé comme solvant. Ce mélange a été chauffé à reflux pendant 24 h, filtré, et séché à 50 °C sous vide.

De même, un échantillon témoin a été préparé en chauffant à reflux, une quantité de poudre en présence uniquement de solvant.

III.K. Applications sur les matériaux mésoporeux et lamellaires fonctionnalisés

Afin de tester les matériaux mésoporeux ($\text{Si-SBA-15-COO}^-\text{Et}_3\text{NH}^+$ et $\text{Si-SBA-15-COO}^-\text{Na}^+$) et lamellaires ($\text{O}_{1.5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^-\text{Et}_3\text{NH}^+$ et $\text{O}_{1.5}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-COO}^-\text{Na}^+$) vis-à-vis de l'extraction des cations d'une eau polluée, plusieurs expériences ont été menées.

Une certaine quantité d'eau distillée a été dopée en plomb et puis un volume connu de cette eau a été mis, sous agitation, en contact d'une masse pesée de matériaux pour plusieurs minutes.

Ensuite, ce mélange a été filtré sur seringue et l'eau restante a été analysée pour doser la quantité de plomb y restante.

III.L. Méthode de dosage du Plomb

Le dosage du Pb^{2+} est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique via la méthode d'étalonnage externe.

A partir d'une solution commerciale mère S_0 (dopée par Pb^{2+}) de concentration $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$, plusieurs solutions étalon S_i de concentrations allant de 1 à 70 mg.L^{-1} (S_1 à S_8) ont été préparées.

La préparation des solutions standards est résumée dans le tableau ci-dessous :

Solution S _i	S ₀ (blanc)	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
V _i (mL)	0	0,05	0,25	0,5	1
C _i (mg.L ⁻¹)	0	1	5	10	20
Volume final (ml)		50	50	50	50

Solution S _i	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₈
V _i (mL)	1,5	2	2,5	3	3,5
C _i (mg.L ⁻¹)	30	40	50	60	70
Volume final (ml)	50	50	50	50	50

Tableau 5 : Préparation des solutions étalons pour le dosage du plomb

La droite d'étalonnage est représentée ci-dessous, les absorbances étant déterminées par le spectromètre d'absorption atomique en mode flamme :

Solution S _i	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
C _i (mg.L ⁻¹)	0	1	5	10	20
Absorbance	0	0,00740	0,04971	0,1329	0,2429

Solution S _i	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₈
C _i (mg.L ⁻¹)	30	40	50	60	70
Absorbance	0,3361	0,4204	0,5049	0,5682	0,6190

Tableau 6 : Absorbances des solutions étalons pour le dosage du plomb

La droite d'étalonnage dressée à partir de ces valeurs est la suivante :

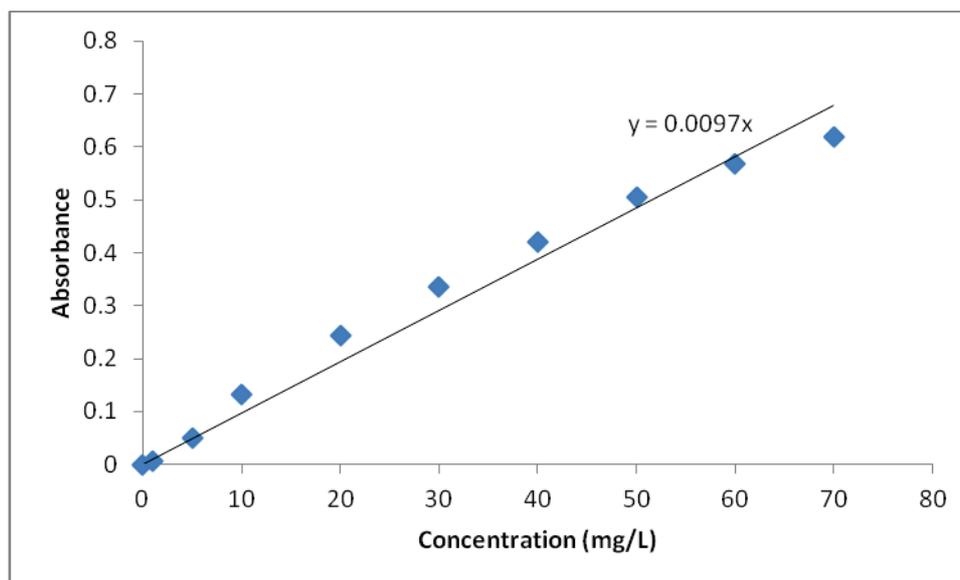


Figure 54 : Droite d'étalonnage du dosage du plomb

III.M. Applications sur les matériaux lamellaires fonctionnalisés $O_{1.5}Si(CH_2)_3-NH_3^+Cl^-$

Dans cette partie, il a fallu trouver une méthode pour l'extraction des ions nitrates de l'eau. En effet, le mode opératoire est optimisé de la même façon que dans le cas de l'extraction des métaux lourds mais la méthode de dosage des nitrates diffère.

Une eau distillée a été dopée de nitrates et une masse connue de matériaux a été mise en contact de cette eau pendant 10 minutes. Une filtration et une méthode analytique de dosage des nitrates ont alors suivi. Cette méthode de dosage est détaillée ci-dessous.

III.N. Méthode de dosage des nitrates

Le dosage des nitrates est réalisé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-VIS par la méthode d'étalonnage externe. L'objectif de cette manipulation est le dosage quantitatif des ions nitrates dans l'eau.

Dans un premier temps, une solution de nitrate de sodium à 25 mg/L a été préparée. Par la suite diluée à 5mg/L et une autre solution de salicylate de sodium à raison de 0,5 g dans 100 mL. En plus, une solution de tartrate double de sodium et de potassium et de NaOH est préparée (*Soit 60g de tartrate double et 400 g de NaOH pour 1L d'eau distillée*).

Les différentes solutions des deux droites d'étalonnages sont mélangées selon les tableaux ci-dessous :

	Solution stock de nitrate de Na 5mg/L (mL)	Eau distillée (mL)	Solution de salicylate de sodium (mL)	Concentration en ions nitrates en mg/L pour la droite entre 0 et 5 mg/L
Témoin	0	10	1	0
Etalon 1	2	8	1	1
Etalon 2	4	6	1	2
Etalon 3	6	4	1	3
Etalon 4	8	2	1	4
Etalon 5	10	0	1	5
Ensuite à 10 mL de l'échantillon nous ajoutons 1 mL de la solution de salicylate de sodium.				

	Solution stock de nitrate de Na 25mg/L (mL)	Eau distillée (mL)	Solution de salicylate de sodium (mL)	Concentration en ions nitrates en mg/L pour la droite entre 0 et 25 mg/L
Témoin	0	10	1	0
1	2	8	1	5
2	4	6	1	10
3	6	4	1	15
4	8	2	1	20
5	10	0	1	25
Ensuite à 10 mL de l'échantillon nous ajoutons 1 mL de la solution de salicylate de sodium.				

Tableau 7 : Tables de dilutions des droites d'étalonnages du dosage des nitrates

Ces solutions sont préparées dans des béchers et puis évaporées sur plaque chauffante. Après refroidissement, 2 mL d'acide sulfurique sont ajoutés et les solutions sont laissées au repos pendant 10 minutes.

Ajouter ensuite 15 mL d'eau distillée et 15 mL d'une solution de tartrate double et de NaOH.

Agiter les solutions pour homogénéisation des mélanges et lire leur absorbance sur spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 415 nm.

Déterminer l'équation de la droite et calculer la concentration de l'échantillon en nitrate en mg/L

Les concentrations des différentes solutions des deux gammes étalons utilisées ainsi que leurs absorbances sont regroupées dans le tableau suivant :

Solution n°	Concentration théorique de NO_3^- (mg/L)	Absorbance
Droite entre 0 et 5 mg/L		
0	0	0
1	1	0,035
2	2	0,073
3	3	0,094
4	4	0,188
5	5	0,199
Droite entre 0 et 25 mg/L		
0	0	0
1	5	0,199
2	10	0,437
3	15	0,590
4	20	0,717
5	25	1,010

Tableau 8 : Absorbances et concentrations des différentes solutions des deux gammes d'étalons pour le dosage des nitrates

Les deux droites d'étalonnage sont représentées ci-dessous :

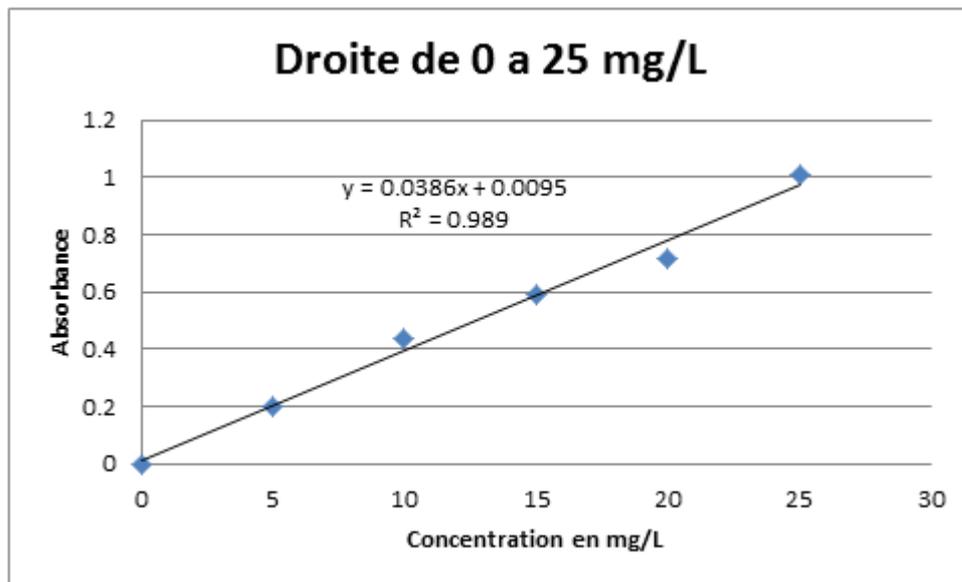
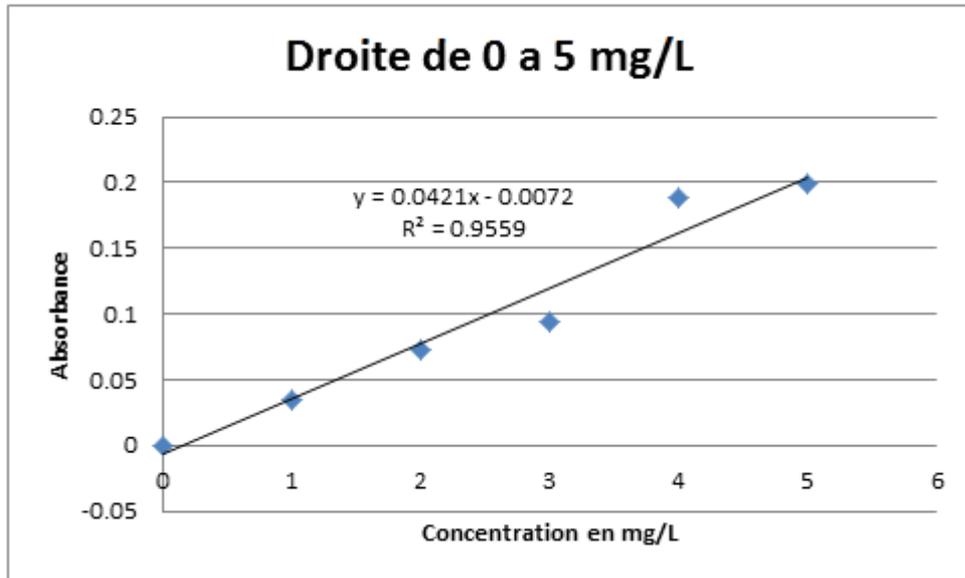


Figure 55 : Droites d'étalonnages du dosage des nitrates

IV. Conclusion

Dans cette partie de mes travaux de thèse, des matériaux mésoporeux à base de COOH ont été synthétisés. Ces matériaux ont été fonctionnalisés avec du triéthylamine et puis testés dans l'extraction des métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+} , ...) de l'eau.

Suite à des résultats satisfaisants mais avec un rendement minime en extraction de métaux lourds les recherches ont été poussées plus loin pour la synthèse des matériaux avec les mêmes fonctions mais sous une structure lamellaire.

Les résultats ont bien montré que les matériaux hybrides lamellaires présentent une capacité d'extraction plus élevée par rapport aux solides mésoporeux. Ceci est probablement dû à la grande surface spécifique des matériaux lamellaires et donc au plus grand nombre de sites actifs.

Pour aller plus loin dans notre étude les mêmes matériaux lamellaires et mésoporeux à base d'acide ont été traités au sodium acac et cette fois les résultats d'extraction sont devenus beaucoup plus satisfaisants. En effet les matériaux fonctionnalisés par le Na sont beaucoup plus capables d'extraire les métaux lourds que ceux traités par le triéthylamine.

Enfin, et comme les métaux lourds qui sont des cations contaminent nos eaux, les nitrates le font aussi. Il a fallu donc synthétiser des matériaux lamellaires fonctionnalisés par des amines quaternisées suite à un traitement à l'acide chlorhydrique afin d'extraire les anions de l'eau dont les nitrates étaient un bon exemple.

En se basant sur les résultats encourageants de ces extractions, l'une des perspectives dans le domaine de la purification de l'eau sera d'étendre l'étude vers les lanthanides.

Chapitre 3 : Perspectives sur l'application de matériaux hybrides en catalyse

I. Application des matériaux dans la catalyse

I.A. Introduction

Un catalyseur est une substance, habituellement utilisée en petites quantités par rapport aux réactifs, qui modifie et augmente la vitesse d'une réaction sans être consommée dans le processus.

Un catalyseur hétérogène est un matériau constitué d'un support et d'une phase active. Le support peut être de différentes natures, comme par exemple, le carbone (C), la silice d'alumine SiO_2/Al_2O_3 ou encore l'oxyde de cérium CeO_2 . Dans notre cas, nous travaillons avec un support en silice obtenu par hydrolyse et condensation de précurseurs moléculaires.

Les supports doivent être divisés le plus possible en petit grains pour maximiser la surface exposée. Plus cette dernière est importante, moins il y a de chance que les éléments de phase active se concentrent ce qui est en général source de désactivation. La dispersion de la phase active doit être optimale. L'inclusion des pores au sein des grains est un moyen d'accroître considérablement la surface spécifique des solides.

Après une étude bibliographique sur l'utilisation des matériaux en tant que catalyseurs dans différents réactions chimiques il est évident que des chercheurs ont déjà utilisé des matériaux fonctionnalisés et à base de silice en tant que catalyseurs dans des réarrangements de beckmann et d'estérifications[195].

En effet, les matériaux les plus utilisés sont à base d'acide sulfonique (SBA-SO₃H). Ces mêmes chercheurs ont utilisé les matériaux hybrides organiques-inorganiques dans la réaction représentée ci-dessous.[196]

Comme le « 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane » qui est utilisé dans la synthèse du (SBA-SO₃H) n'est pas trop facile à manipuler ni à transporter nous avons essayé de remplacer le catalyseur acide sulfonique déjà utilisé dans ce genre de réactions avec ceux -COOH synthétisés plus facilement.

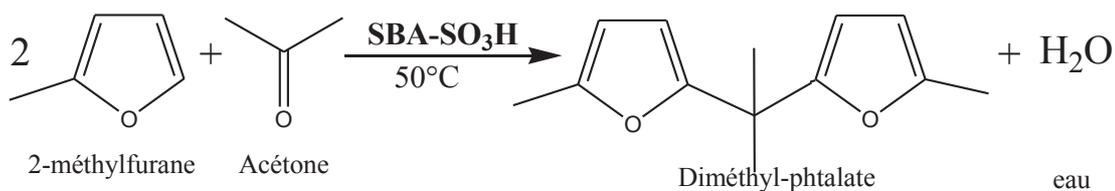


Figure 56 : réaction de formation du diméthyl-phthalate

I.B. Résultats et discussions

Après injection sur CG-SM les résultats sont venus négatifs, nous n'avons pas réussi à utiliser ces matériaux dans le domaine de la catalyse.

Les 3 graphes ci-dessous (figures 57, 58 et 59) qui expriment les résultats de 1 (sans catalyseur), 3 (matériaux lamellaires à base de COOH) et 4 (matériaux mésoporeux à base de COOH) respectivement se ressemblent trop. En effet il n'y a aucune réaction qui a eu lieu dans ces trois manipulations et ce sont les pics des réactifs qui ont uniquement apparu avec des traces de produits qui peuvent même être dues à l'effet de mémoire de l'appareil.

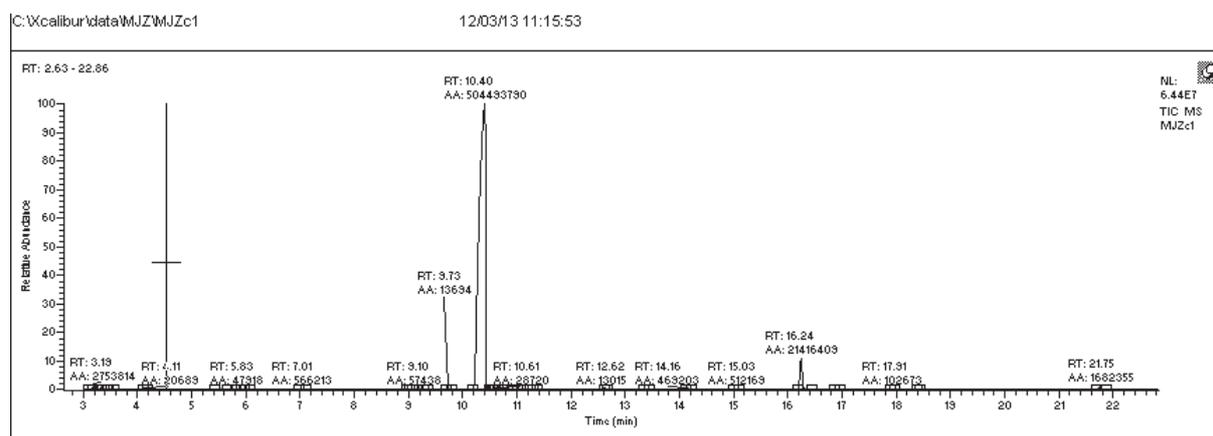
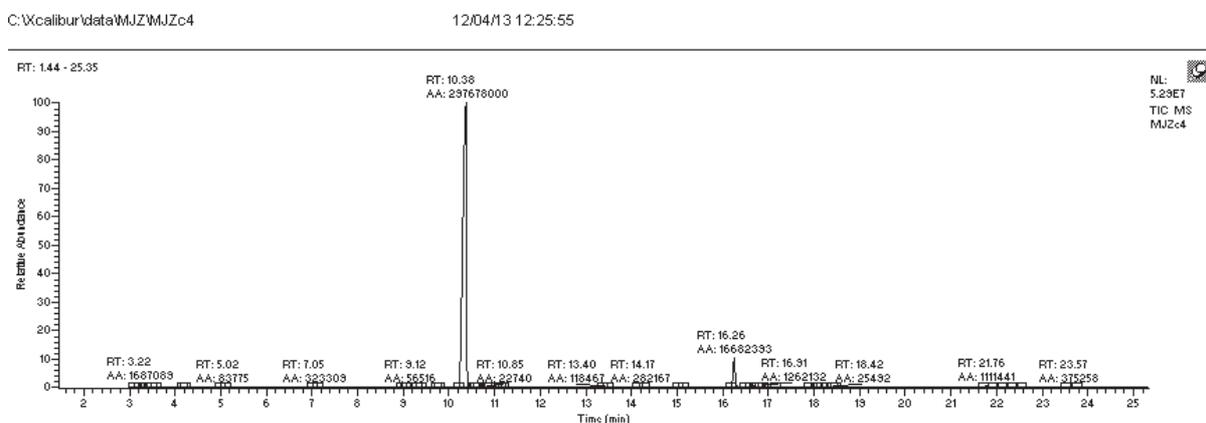
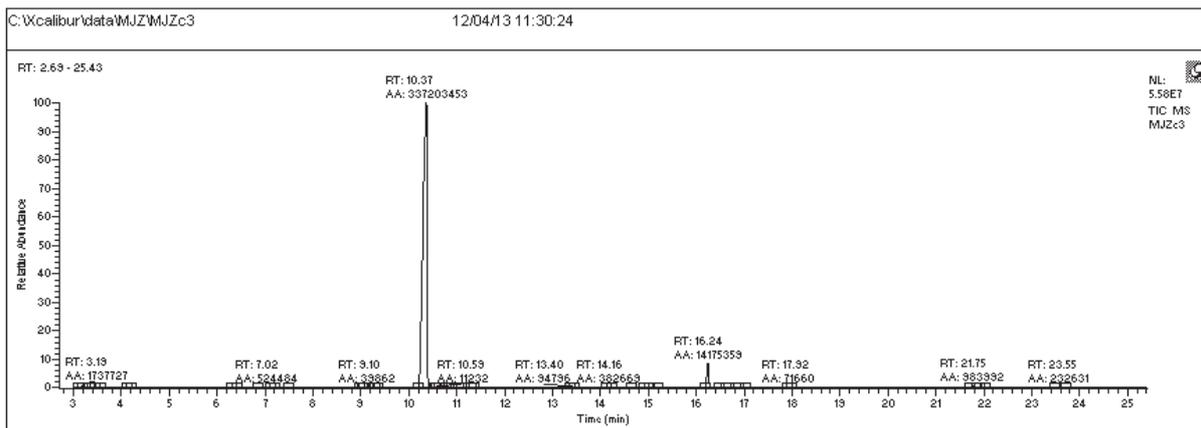


Figure 57 : graphe résultant de l'injection de la réaction 1



La figure 60 ci-dessous montre un pic entre 10 et 11 minutes ce qui caractérise la présence du réactif dans le milieu lorsque le pic entre 16 et 17 minutes caractérise le produit qui apparaît en grande quantité dans la réaction 2 en présence d'acide sulfurique.

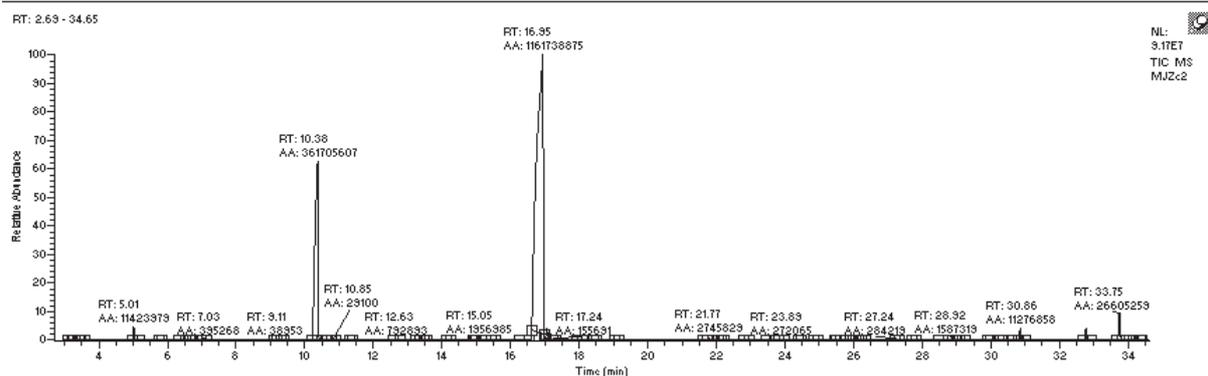


Figure 60 : graphe résultant de l'injection de la réaction 2

I.C. Matériels et méthodes

Quatre mélanges sont préparés :

- 1) 1,8g de 2-méthylfurane avec 3,2g d'acétone et 100 μ l de undécane (étalon interne) sont mélangés sans catalyseur.
- 2) 1,8g de 2-méthylfurane avec 3,2g d'acétone et 100 μ l de undécane (étalon interne) sont additionnés a 0,4 μ l d' H_2SO_4 96% (catalyseur, acide fort).
- 3) 1,8g de 2-méthylfurane avec 3,2g d'acétone et 100 μ l de undécane (étalon interne) et 100 mg de matériaux lamellaires à base de COOH (catalyseur, acide faible) sont mis en contact.
- 4) 1,8g de 2-méthylfurane avec 3,2g d'acétone et 100 μ l de undécane (étalon interne) sont ajoutés à 100 mg de matériaux mésoporeux à base de COOH (catalyseur, acide faible).

Ces mélanges sont chauffés à 50°C dans un montage à reflux pendant une nuit et puis sont laissés décanter avant que le surnageant soit injecté sur CG-SM.

I.D. Conclusion

Dans cette partie nous avons essayé d'utiliser les matériaux synthétisés à base de silice et fonctionnalisés par des fonctions acides dans des réactions chimiques en tant que catalyseurs.

Nous pouvons alors conclure que comme nos matériaux sont des acides faibles et non des acides forts, ce genre de réaction ne va pas réussir et il faut penser à d'autres réactions dans le domaine de la catalyse donc c'est l'une des perspectives pour de prochaines recherches.

Nous passons alors à la deuxième partie qui a donné des résultats plus intéressants et qui est la réaction d'époxydation.

II. Application des matériaux dans l'époxydation

II.A. Introduction : Définition d'un époxyde

Un époxyde est un composé organique en forme d'anneau constitué par un atome d'oxygène lié à deux autres atomes habituellement de carbone qui sont déjà liés les uns aux autres.

Le procédé classique pour la préparation des époxydes est la réaction des oléfines avec des peroxyacides organiques. Cette méthode est encore largement utilisée à la fois en laboratoire comme à l'industrie.

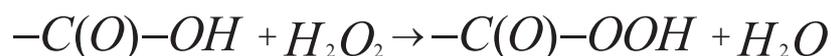
L'importance des époxydes [197] en tant que produits intermédiaires synthétiques polyvalents et des produits de base a incité la recherche active sur les procédures alternatives pour effectuer cette réaction étant donné que certaines propriétés des peroxyacides organiques, tels que le prix et le risque de décomposition incontrôlée, limite leur utilisation en tant qu'oxydants.

Pour avoir pensé à ce genre de réactions nous nous sommes inspirés par plusieurs publications en essayant de changer plusieurs modes opératoires qui seront résumés dans les pages suivantes.[198-202]

En effet, nous nous sommes intéressés d'étudier deux genres de matériaux à base de COOH le premier mésoporeux et le second lamellaire qui a été déjà utilisé pour l'extraction des métaux lourds.

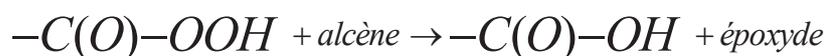
II.B. Réactions d'époxydation avec des peracides supportés.

Dans cette partie, la silice mésoporeuse ou lamellaire portant des groupements $-C(O)-OH$ sera utilisée afin de former des groupements $-C(O)-OOH$ par contact des premiers avec H_2O_2 selon:



Equation 4 : réaction de formation du -C(O)-OOH

Ensuite, les matériaux porteurs de -C(O)-OOH vont oxyder les alcènes. La réaction de formation d'un époxyde serait alors :



Equation 5: réaction de formation d'un époxyde

Dans ces conditions, les solides acides utilisés pourraient faire office de catalyseurs. Ils peuvent être potentiellement utilisés en défaut par rapport à H₂O₂ et leur récupération aisée en fin de test est simple.

Dans ce contexte nous avons testé différents protocoles expérimentaux aboutissant à une masse en époxyde plus ou moins intéressante. Notre perspective étant de modifier et d'améliorer encore le protocole afin d'augmenter le rendement en époxyde.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec l'UPMC, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, au laboratoire délocalisé sur Ivry sur seine afin d'initier des manipulations pour utiliser les matériaux synthétisés dans la deuxième partie de ce manuscrit dans de nouvelles applications telles que dans le domaine de la catalyse chimique et l'époxydation.

II.C. Résultats et discussion

La technique d'analyse qui a été utilisée lors de toutes les manipulations est la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Cela nous a permis

de déterminer la quantité de réactif (cyclooctène) et de produit (époxyde) formés à la fin des expériences.

Suite à l'étalonnage qui a été fait, et après traitement des surfaces des pics des différents étalons injectés sur la même méthode, l'équation de la droite du rapport d'époxyde / décane est $y=0,9152x$ avec y le rapport des aires et x le rapport des masses.

Le premier graphe ci-dessous est celui que nous avons eu avec un exemple de la manipulation des matériaux mésoporeux et le second c'est celui des matériaux lamellaires.

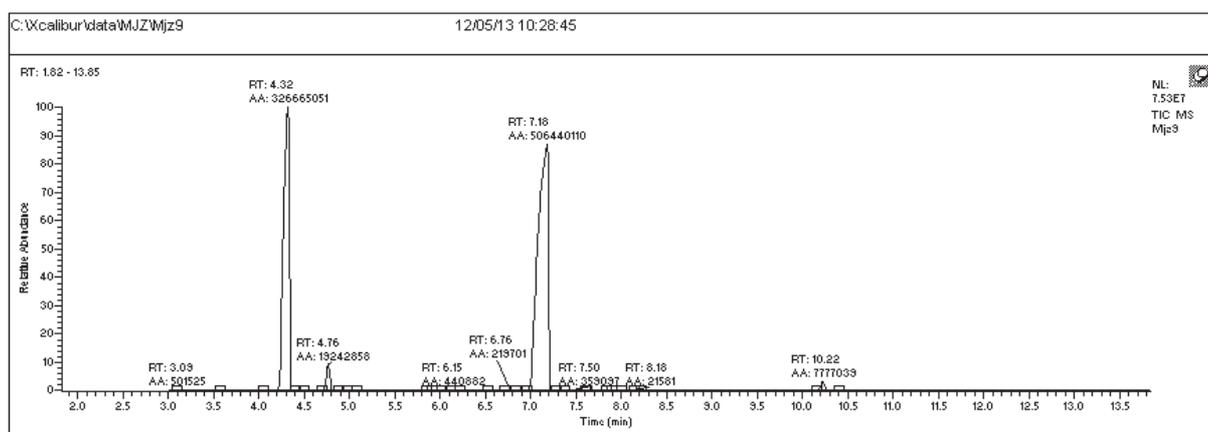


Figure 61 : graphe d'un exemple de l'injection de la manipulation réussite contenant les matériaux mésoporeux.

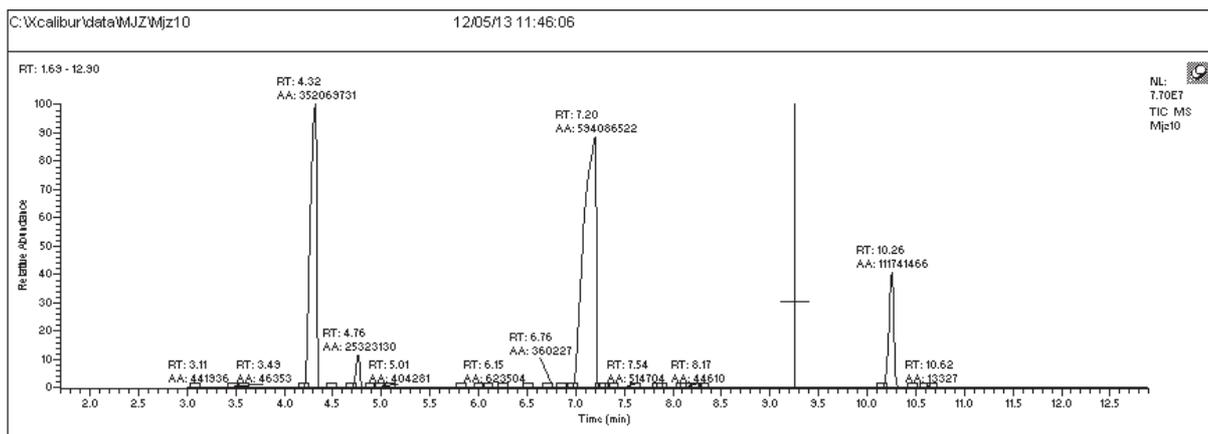


Figure 62 : graphe d'un exemple de l'injection de la manipulation réussite contenant les matériaux lamellaires.

Le calcul du mésoporeux donne alors après injection et traitement des résultats proches de 1,225 mg d'époxyde formés, lorsque celui du lamellaire donne 27 mg d'époxyde formés en fin de réaction pour la meilleure répétition. Ce qui montre que les lamellaires donnent un résultat beaucoup plus satisfaisant et intéressant que le mésoporeux.

Enfin, pour faire un test à blanc et s'assurer que nous n'interprétons pas des résultats faussés nous avons fait une manipulation sans poudre, en présence seulement de réactifs. Les résultats étaient de 0,01598 mg ce qui est trop petit même nul (ca peut être l'effet de mémoire de la colonne chromatographique) en comparant avec les 27 mg d'époxyde dans notre meilleure manipulation citée ci-dessus.

Le graphe ci-dessous montre le résultat de l'injection à blanc.

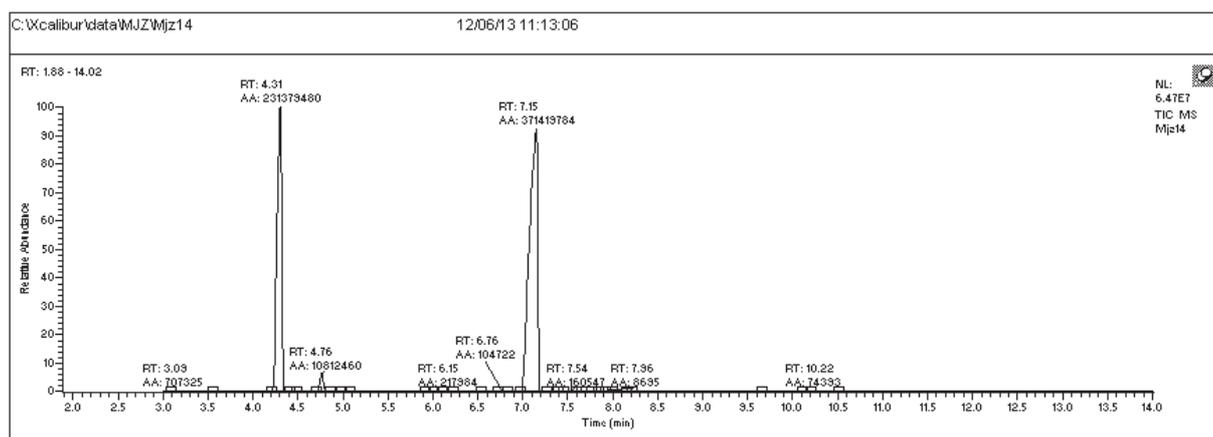


Figure 63 : graphe résultant de l'injection de la manipulation à blanc

II.D. Matériel et méthodes

II.D.1. Protocole expérimental de référence

La silice SBA-15 que j'ai utilisée principalement durant ce stage était fonctionnalisée par des groupements $-COOH$ et déjà caractérisée et testée dans le second chapitre. Les mêmes manipulations sont testées sur des matériaux lamellaires $-COOH$ afin de comparer les résultats.

La SBA-15-COOH (ou SBA acide) comprend 0,00264 mol d'acide carboxylique pour 1 g de matériau. Les matériaux lamellaires (Lam acide) sont plus riches avec 0,008 mol pour 1 g.

II.D.2. Peroxydation

Disperser sous agitation 0,25 g de matériau fonctionnalisé par des groupements acides carboxyliques ($6,6 \cdot 10^{-4}$ mol de fonctions -COOH pour SBA acide, $2 \cdot 10^{-3}$ mol pour l'équivalent lamellaire, Lam acide) dans un ballon de 10 mL avec 3,5 mL d'acide sulfurique 8 M à 5°C pendant 30 min.

Ajouter ensuite 0,7 mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène 30% à 0°C (soit $6,853 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2O_2) et laisser agiter toute la nuit à température ambiante.

Filtrer sur fritté de porosité 4 et laisser sécher un peu sous vide ou à l'air libre.

II.D.3. Epoxydation

Mettre 0,2 g du précédent matériau (ce qui est équivalent à un maximum de $5,3 \cdot 10^{-4}$ mol de fonctions -COOOH pour le mésoporeux et $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol pour l'équivalent lamellaire) sous agitation dans 3,5 mL de dichlorométhane.

Ajouter 80 μ L de cyclooctène ($6,14 \cdot 10^{-4}$ mol) et 100 μ L de décane (étalon). Laisser agiter toute la nuit.

Centrifuger ensuite à 8000 tours par minute pendant 10 minutes.

Enfin injecter 0,2 μ L de la solution sur une colonne chromatographique en phase gazeuse liée à la spectroscopie de masse (CG-SM).

Durant les manipulations nous avons utilisé ce protocole tout en le modifiant pour en améliorer le rendement. Ces modifications proposées seront résumées dans les points suivants afin de pouvoir continuer ce travail au futur :

- Les matériaux mésoporeux et lamellaires sont traités dans les mêmes conditions et suivants le même mode opératoire.
- Le passage au lyophilisateur de l'échantillon peroxydé ait un mauvais impact sur l'étape d'époxydation. Le séchage a l'air libre a été choisit pour un meilleur rendement.
- Les résultats d'époxydation dans le cas des expériences utilisant H₂O₂ aqueux montrent que le lavage à l'eau en fin de peroxydation a un impact plus favorable que le lavage à l'acide sulfurique 1.8 M sur le résultat de l'époxydation.
- Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ aq (9,79 mol/L) est la solution commerciale à 30% et H₂O₂ ACN (0,38 mol/L) correspond au peroxyde d'hydrogène-urée (solide) mis en contact avec l'acétronitrile. En effet, l'urée en excès n'est pas très soluble dans ce solvant mais la manipulation avec du peroxyde d'hydrogène dissout dans un solvant organique donne un meilleur rendement que celle utilisant le peroxyde d'hydrogène aqueux.
- L'idée était de minimiser la présence d'eau pendant la phase de peroxydation. L'eau peut en effet compromettre la réaction de peroxydation en favorisant le processus inverse d'hydrolyse. En effet, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène commercial à 30% possède 70% d'eau. Dans ces expériences, H₂O₂ dissout dans l'acétonitrile a été utilisé au lieu de H₂O₂ aqueux. La solution de H₂O₂ en milieu organique a été préparée par extraction de H₂O₂ contenu dans le peroxyde d'hydrogène-urée commercial qui est sous forme de solide. La solution résultante présente une concentration bien plus faible en H₂O₂ (0.38 mol/L) évaluée par dosage avec le permanganate de potassium.

« Annexe pour la préparation et le dosage de l'H₂O₂ :

Préparer une solution d'H₂O₂ en pesant 0,47g d' « urea hydrogen peroxide » et les mettre sous agitation pendant 3 heures dans une fiole de 50ml avec de l'acetonitrile.

Prendre 0,5ml du surnageant de la solution d' H₂O₂ dans l'ACN déjà préparée et y ajouter 9,5ml d'eau et puis 5ml d'une solution d'acide sulfurique 2M.

Titrer avec une solution de permanganate de potassium 0,02M (cette solution doit être étalonnée avant l'utilisation avec une solution de sel de Mohr de concentration connue). »

- En utilisant du peroxyde d'hydrogène en milieu organique (issu de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène-urée) sans laver les matériaux lors de la filtration en fin de peroxydation, nous n'observons aucun pic significatif sur le chromatogramme aux alentours du temps de rétention de l'époxyde ($t_R \approx 6.5$ min). Le résultat est tout autre en lavant la poudre lors de la filtration avec de l'acétonitrile, à $t_R = 6.57$ min, un beau pic apparaît correspondant à une masse en époxyde de 0.027 g.
- La récupération du solide s'est effectuée par un lavage sur fritté de porosité 4 soit avec de l'eau, de l'acide sulfurique ou de l'acétonitrile.
- La récupération du liquide s'est faite par un lavage au dichlorométhane pour la première manipulation puis par centrifugation pour les manipulations restantes.

III. Conclusions et perspectives

Notre but dans cette partie du travail était de dessiner une piste pour de nouvelles perspectives d'applications pour les matériaux que nous avons synthétisé et appliqué dans d'autres domaines des sciences chimiques.

Ce stage a permis de faire avancer notre recherche. Très clairement et pour pouvoir poursuivre le travail au futur, il faut noter que l'acide sulfurique apporté pour faciliter d'un point de vue théorique la formation du peracide reste adsorbé sur le support et peut occasionner des réactions parasites lorsqu'il est mis en contact avec l'alcène (catalyse acide). En plus, les matériaux lamellaires, de par leur forte teneur en fonctions acides et leur moindre hydrophilie, sont à priori plus adaptés pour limiter l'adsorption de l'acide sulfurique. Il faudra vérifier aussi à l'avenir si la quantité d'acide ne peut pas être diminuée.

S'agissant du traitement du matériau récupéré après filtration, nous avons mis le point sur la lyophilisation. Il semble malheureusement que le chauffage léger des « étagères » ait été préjudiciable à la stabilité des matériaux peroxydés. A l'avenir, ce point devra être mieux étudié et contrôlé. En même temps, nous avons constaté que les matériaux lamellaires sèchent beaucoup plus facilement. Nous devrions pouvoir les réutiliser immédiatement sans séchage. A noter que le lavage préalable avec de l'acétonitrile semble approprié. Parfois, les solides récupérés après peroxydation ont été conservés plusieurs heures, il faudrait à l'avenir les réemployer sans attendre.

La quantification des fonctions peracides devrait pouvoir être réalisée par titrage d'I₂ formé au contact d'I⁻. On pourra par ailleurs tenter de caractériser les matériaux issus de la peroxydation par spectrométrie infrarouge afin de détecter la liaison O-O signalant la présence de peracide supporté.

Une quantité de matériaux lamellaires et mésoporeux à base d'acide a été stockée au laboratoire de l'UPMC pour des tests ultérieurs plus poussés et en effet nous collaborons avec nos collègues à Paris pour la possibilité de continuer ces manipulations pour obtenir des meilleurs résultats.

Conclusion générale

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques jouent un rôle primordial dans le développement et l'avancement de la science des nanomatériaux fonctionnalisés. Ce domaine a beaucoup intéressé les chimistes, physiciens et spécialistes des matériaux afin de pouvoir trouver des combinaisons entre les différentes propriétés des matériaux et créer un progrès dans les domaines de l'inorganique, organique et biologie...

En effet, les matériaux hybrides organiques-inorganiques ne sont pas constitués uniquement de mélanges physiques mais ils sont défini comme molécules ou nano-composites avec des fonctions organiques et inorganiques mélangées de la sorte d'avoir un matériau qui a une dimension qui va de l'Angström à plusieurs nanomètres. Par conséquent, les propriétés de ces matériaux ne se limitent pas aux propriétés de chaque composant seul mais au rôle dominant de leurs interfaces internes. La nature de ces interfaces a été étudiée afin de diviser les matériaux en 2 classes déjà expliquée dans le manuscrit.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ne représentent pas seulement des nouvelles idées et créations pour des nouveaux matériaux pour la recherche académique mais leurs propriétés promettent beaucoup de progrès dans plusieurs domaines comme l'optique, l'électronique, l'ionique, la mécanique, l'énergie, l'environnement, la biologie et la médecine. De nos jours, ce potentiel devient réalité. En effet, plusieurs matériaux entrent dans le marché d'une façon très satisfaisante à cause de la demande qu'ils achèvent dans l'harmonie entre l'environnement, la consommation d'énergie et la possibilité de recyclage. C'est juste une question de scientifiques qui montrent les avantages et travaillent à diminuer les inconvénients dans ce domaine.

Dans ce travail de thèse, deux genres de familles de matériaux sont choisis afin de les tester dans des applications relatives à la photovoltaïque et d'autres qui concernent l'environnement en général. En effet, la photovoltaïque et la dépollution de l'eau étaient les deux sous-domaines traités. La catalyse et l'époxydation sont aussi deux pistes intéressantes à continuer à étudier dans le proche futur.

Des matériaux mésoporeux et lamellaires ont été synthétisés et polymérisés et ensuite traités chacun selon son rôle pour le bien de la vie humaine.

Suite à ce travail judicieux, plusieurs idées de recherches peuvent se présenter dans le domaine de l'énergie, de l'environnement ainsi que dans celui de l'époxydation en sens de poursuite de nos travaux et optimisation de nos résultats.

Références

Références

- [1] Gomez-Romero, P. et Sanchez, C. **2004**. *functional hybrid materials*. Editor (Ed.). Wiley-VCH,
- [2] Nicole, L., Laberty-Robert, C., Rozes, L. et Sanchez, C. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. **2014**. *nanoscale*. Vol.6 (12) p.6267.
- [3] Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. et Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **2011**. *Chem. Soc. Rev.* Vol.40 (2) p.696.
- [4] KICKELBICK, G. **2007**. *Hybrid Materials*. Editor (Ed.). Wiley-VCH : Weinheim,
- [5] Mehdi, A., Reye, C. et Corriu, R. From molecular chemistry to hybrid nanomaterials. Design and functionalization. **2011**. *Chem. Soc. Rev.* Vol.40 (2) p.563.
- [6] Sanchez, C. **2012**. *chimie des matériaux hybrides*. Editor (Ed.). Paris:
- [7] Vinas, J. Matériaux hybrides polymères-particules de silice: Synthèse et caractérisation. **2008**. Université de Provence Aix-Marseille I.
- [8] Choi, Y. K. Realisation et caractérisation de composites hybrides verre/epoxy/ni-ti adaptatifs. **2002**. L'école centrale de Lyon Lyon.
- [9] Mickael Huard, F. R., Stéphan Rouzière, Stéphanie Patel, Mathieu Pinault, Martine Mayne-L'Hermite, Pascale Launois. Vertically aligned carbon nanotube-based composite: Elaboration and monitoring of the nanotubes alignment. **2014**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.131 p.39730.
- [10] W. Widiyastuti, Iva Maula, Tantular Nurtono, Fadlilatul Taufany, Siti Machmudah, Sugeng Winardi et Panatarani, C. Preparation of zinc oxide/silica nanocomposite particles via consecutive sol-gel and flame-assisted spray-drying methods. **2014**. *chemical engineering journal*. Vol.254 p.252-258.
- [11] Noguera, C. **1995**. *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*. Editor (Ed.). Eyrolles,
- [12] Park, G. H. Composite ceramic prepared by using sol-gel method, thin film coating material with ultra-high temperature heat resistance and high corrosion resistance, containing same, and preparation method therefor. **2015**. *PCT Int. Appl.*
- [13] Ebelmann, M. **1846**. *Ann. Chim. Phys.* Vol.16 p.129.
- [14] M.Ebelmann. **1847**. *C.R.Acad. Sci.* Vol.25 p.854.
- [15] Collignon, F. **2008**. *Cahier technologique Sol-Gel*. Editor (Ed.). Centre de Ressources technologiques en chimie,
- [16] C.J., B. et G.W., S. **1990**. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Editor (Ed.). San Diego New York: Academic Press, inc,

- [17] Herman S Mansura, Wander L Vasconcelosa, Rúbia S Lenzaa, Rodrigo L Oréfrica, Elizabeth F Reisb et Lobatob, Z. P. Sol-gel silica based networks with controlled chemical properties. **2000**. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol.273 p.109-115.
- [18] Francis, L. F. Sol-gel methods for oxide coatings. **1997**. *Materials and Manufacturing Processes*. Vol.12 p.963.
- [19] *Dossier technique : le procede sol-gel*.
- [20] Jolivet, J.-p., Henry, M. et Livage, J. **1994**. *De la solution a l'oxyde*. Editor (Ed.).
- [21] Sanchez, C. et Ribot, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **1994**. *New Journal of Chemistry*. Vol.18 p.1007-1047.
- [22] Zhao, F. T., Zhiyong; Xu, Tianyu Preparation method of silica aerogel material. **2015**. *Industrial Inorganic Chemicals*. Vol.49
- [23] Jabbour, J. Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxysilane : Application à la réalisation de circuits photoniques. **2007**. Montpellier II.
- [24] BOUBEKKA, O. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique ». **2011**. MENTOURI-CONSTANTINE REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
- [25] TRABELSI, O. Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel. **2011**. Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [26] Achbi, M. F. et Jones, D. R. H. **2013**. *Matériaux. Propriétés, applications et conception cours et exercices*. Dunod, 4eme edition Editor (Ed.).
- [27] CNRS. *Focus, Les nanosciences*. **2005**.
- [28] Díaz, I., Mohino, F., Pérez-Pariente, J. et Sastre, E. Study by TG-MS of the oxidation of SH-MCM-41 to SO₃H-MCM-41. **2004**. *Thermochimica Acta*. Vol.413 p.201-207.
- [29] Díaz, I., Mohino, F., Blasco, T., Sastre, E. et Pérez-Pariente, J. Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids. **2005**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.80 p.33-42.
- [30] Díaz, I., Mohino, F., Pérez-Pariente, J. et Sastre, E. Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid. **2001**. *Applied Catalysis A: General*. Vol.205 p.19-30.
- [31] Rác, B., Molnár, Á., Forgo, P., Mohai, M. et Bertóti, I. A comparative study of solid sulfonic acid catalysts based on various ordered mesoporous silica materials. **2006**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol.244 p.46-57.
- [32] Díaz, I., Márquez-Alvarez, C., Mohino, F., Pérez-Pariente, J. et Sastre, E. Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica: Part 1. Synthesis and Characterization. **2000**. *Journal of catalysis*. Vol.193 p.283-294.

- [33] Alvaro, M., Corma, A., Das, D., Fornes, V. et Garcia, H. Single-step preparation and catalytic activity of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silicas functionalized with perfluoroalkylsulfonic acid groups analogous to Nafion. **2004**. *Chemical Communications*. p.956-957.
- [34] Mercier, L. et Pinnavaia, T. J. Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves: Factors Affecting Hg(II) Uptake. **1998**. *Environmental Science & Technology*. Vol.32 p.2749-2754.
- [35] M. Van Rhijn, W., E. De Vos, D., F. Sels, B. et D. Bossaert, W. Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions. **1998**. *Chemical Communications*. p.317-318.
- [36] Delacôte, C., Gaslain, F. O. M., Lebeau, B. et Walcarius, A. Factors affecting the reactivity of thiol-functionalized mesoporous silica adsorbents toward mercury(II). **2009**. *Talanta*. Vol.79 p.877-886.
- [37] Wang, X., Chen, C.-C., Chen, S.-Y., Mou, Y. et Cheng, S. Arenesulfonic acid functionalized mesoporous silica as a novel acid catalyst for the liquid phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam. **2005**. *Applied Catalysis A: General*. Vol.281 p.47-54.
- [38] Yeoh, F.-Y., Matsumoto, A., Iwase, Y. et Baba, T. Characterization of acidic property of sulfo-group functionalized microporous and mesoporous silica by adsorption microcalorimetry. **2008**. *Catalysis Today*. Vol.132 p.46-51.
- [39] Marschall, R., Bannat, I., Caro, J. et Wark, M. Proton conductivity of sulfonic acid functionalised mesoporous materials **2007**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.99 p.190-196.
- [40] Jackson, M. A., Mbaraka, I. K. et Shanks, B. H. Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase. **2006**. *Applied Catalysis A: General*. Vol.310 p.48-53.
- [41] Pérez-Pariante, J., Díaz, I., Mohino, F. et Sastre, E. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts. **2003**. *Applied Catalysis A: General*. Vol.254 p.173-188.
- [42] Feng, Y.-F., Yang, X.-Y., Di, Y., Du, Y.-C., Zhang, Y.-L. et Xiao, F.-S. Mesoporous Silica Materials with an Extremely High Content of Organic Sulfonic Groups and Their Comparable Activities with that of Concentrated Sulfuric Acid in Catalytic Esterification. **2006**. *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol.110 p.14142-14147.
- [43] Margolese, D., Melero, J., Christiansen, S., Chmelka, B. et Stucky, G. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. **2000**. *chemistry of materials*. Vol.12 p.2448-2459.
- [44] Grieken, R. v., Melero, J. A. et Morales, G. Fries rearrangement of phenyl acetate over sulfonic modified mesostructured SBA-15 materials. **2005**. *Applied Catalysis A: General*. Vol.289 p.143-152.

- [45] Shen, J. G. C., Herman, R. G. et Klier, K. Sulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Reaction of Alcohol Coupling to Ethers. **2002**. *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol.106 p.9975-9978.
- [46] Morales, G., Athens, G., Chmelka, B. F., van Grieken, R. et Melero, J. A. Aqueous-sensitive reaction sites in sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas **2008**. *Journal of catalysis*. Vol.254 p.205-217.
- [47] Melero, J. A., Stucky, G. D., van Grieken, R. et Morales, G. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups. **2002**. *Journal of materials chemistry*. Vol.12 p.1664-1670.
- [48] Mbaraka, I. K., Radu, D. R., Lin, V. S. Y. et Shanks, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **2003**. *Journal of catalysis*. Vol.219 p.329-336.
- [49] Yang, C.-m., Zibrowius, B. et Schuth, F. A novel synthetic route for negatively charged ordered mesoporous silica SBA-15 **2003**. *Chemical Communications*. p.1772-1773.
- [50] Zeidan, R. K., Dufaud, V. et Davis, M. E. Enhanced cooperative, catalytic behavior of organic functional groups by immobilization. **2006**. *Journal of catalysis*. Vol.239 p.299-306.
- [51] Yang, L. M., Wang, Y. J., Luo, G. S. et Dai, Y. Y. Functionalization of SBA-15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions. **2005**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.84 p.275-282.
- [52] Das, D., Lee, J.-F. et Cheng, S. Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for Bisphenol-A synthesis. **2001**. *Chemical Communications*. p.2178-2179.
- [53] Liu, A. M., Hidajat, K., Kawi, S. et Zhao, D. Y. A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions. **2000**. *Chemical Communications*. p.1145-1146.
- [54] Karimi, Z. et Mahjoub, A. R. Efficient epoxidation over cyanocobalamine containing SBA-15 organic-inorganic nanohybrids. **2010**. *Applied Surface Science*. Vol.256 p.4473-4479.
- [55] Das, D., Lee, J.-F. et Cheng, S. Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups. **2004**. *Journal of catalysis*. Vol.223 p.152-160.
- [56] Yu, P., He, J., Yang, L., Pu, M. et Guo, X. Stepwise fabrication and architecture of heterogeneous 9-thiourea epiquinine catalyst with excellent enantioselectivity in the asymmetric Friedel–Crafts reaction of indoles with imines. **2008**. *Journal of catalysis*. Vol.260 p.81-85.
- [57] Michaux, F. Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux. Application à la conception d'un bioréacteur. **2009**. Université Nancy.
- [58] Walcarius, A. Mesoporous materials and electrochemistry. **2013**. *Chem. Soc. Rev.* Vol.42 p.4098-4140.

- [59] Philippe, S.-C. R. Matériaux hybrides fonctionnels photoactifs: Stratégie d'élaboration, caractérisation et activité. **2009**. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- [60] Bhattacharya, A. K. et Thyagarajan, G. Michaelis-Arbuzov rearrangement. **1981**. *Chem. Rev.* Vol.81 p.415-430.
- [61] Loy, D. A. et Shea, K. J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials. **1995**. *chemical reviews*. Vol.95 p.1431-1442.
- [62] Judeinstein, P. et Sanchez, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. **1996**. *Journal of materials chemistry*. p.511-525.
- [63] Marcinko, S. et Fadeev, A. Y. Hydrolytic stability of organic monolayers supported on TiO₂ and ZrO₂. **2004**. *Langmuir*. Vol.20 p.2270-2273.
- [64] Boilot, J.-P., Chaput, F., Gacoin, T., Malier, L., Canva, M., Brun, A., Levy, Y. et Galaup, J.-P. Solides organo-minéraux par sol-gel et applications à l'optique **1996**. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics*. Vol.322 p.27-43.
- [65] Schubert, U., Huesing, N. et Lorenz, A. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. **1995**. *chemistry of materials*. Vol.7 p.2010-2027.
- [66] 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. et Sheppard, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **1992**. *Journal of the American Chemical Society*. Vol.114 p.10834–10843.
- [67] Kresge, C. T. L., M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism **1992**. *Nature (London, United Kingdom)*. Vol.359 p.710-712.
- [68] Baker, R. W., Roman, I. C. et Lonsdale, H. K. Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air : I. Introduction and passive liquid membranes. **1987**. *Journal of Membrane Science*. Vol.31 p.15-29.
- [69] Díaz, U., Brunel, D. et Corma, A. Catalysis using multifunctional organosiliceous hybrid materials. **2013**. *chem soc rev*. Vol.42 p.4083-4097.
- [70] Ryoo, R., Ko, C. H., Kruk, M., Antochshuk, V. et Jaroniec, M. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network. . **2000**. *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol.104 p.11465-11471.
- [71] Taguchi, A. et Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **2005**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.77 p.1-45.
- [72] Jun, S., Kim, J. M., Ryoo, R., Ahn, Y.-S. et Han, M.-H. Hydrothermal stability of MCM-48 improved by post-synthesis restructuring in salt solution. . **2000**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.41 p.119-127.

- [73] Soler-Illia, G. J. d. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. et Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **2002**. *chemical reviews*. Vol.102 p.4093-4138.
- [74] Linssen, T., C., K., Cool, P. et Vansant, E. F. 2003. **Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability**. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol.103 p.121-147.
- [75] Biz, S. et Occelli, M. L. Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials. **1998**. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. Vol.40 p.329 - 407.
- [76] Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **1997**. *chemical reviews*. Vol.97 p.2373-2420.
- [77] Sayari, A. Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. . **1996**. *chemistry of materials*. Vol.8 p.1840-1852.
- [78] Trong On, D., Desplandier-Giscard, D., Danumah, C. et Kaliaguine, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **2001**. *Applied Catalysis A: General*. Vol.222 p.299-357.
- [79] Hamdan, H., Endud, S., He, H., Muhid, M. N. M. et Klinowski, J. Alumination of the purely siliceous mesoporous molecular sieve MCM-41 and its hydrothermal conversion into zeolite Na-A. **1996**. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. Vol.92 p.2311-2315.
- [80] Kim, J. M., Kwak, J. H., Jun, S. et Ryoo, R. Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41 **1995**. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol.99 p.16742-16747.
- [81] Luan, Z., Cheng, C.-F., Zhou, W. et Klinowski, J. Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum. **1995**. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol.99 p.1018-1024.
- [82] Monnier, A., Schuth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R. S., Stucky, G. D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M. et Chmelka, B. F. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **1993**. *Science*. Vol.261 p.1299-1303.
- [83] Attard, N. R. B. C. a. G. S. Ordered mesoporous silicas prepared from both micellar solutions and liquid crystal phases. **2001**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.44-45 p.73-80.
- [84] Zhu, H., Jones, D. J., Zajac, J., Dutartre, R., Rhomari, M. et Rozière, J. Synthesis of Periodic Large Mesoporous Organosilicas and Functionalization by Incorporation of Ligands into the Framework Wall. **2002**. *Chem. Mater*. Vol.14 p.4886-4894.
- [85] Mercier, L. et Pinnavaia, T. J. Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. **2004**. *Advanced Materials*. Vol.9 p.500-503.

- [86] Cauvel, A., Renard, G. et Brunel, D. Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups. **1997**. *The Journal of Organic Chemistry*. Vol.62 p.749-751.
- [87] Price, P. M., Clark, J. H. et Macquarrie, D. J. Modified silicas for clean technology. **2000**. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. p.101-110.
- [88] Burkett, S. L., Sims, S. D. et Mann, S. Synthesis of hybrid inorganic–organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. **1996**. *Chemical Communications*. p.1367-1368.
- [89] Walcarius, A. et Delacôte, C. Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 3. Effect of Structure and Density of Functional Groups in Mesoporous Solids Obtained by the Co-Condensation Route. **2003**. *chemistry of materials*. Vol.15 p.4181-4192.
- [90] Macquarrie, D. J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl–MCM and 2-cyanoethyl–MCM **1996**. *Chemical Communications*. p.1961-1962.
- [91] Pinnavaia, Y. M. a. T. J. Optimizing Organic Functionality in Mesostructured Silica: Direct Assembly of Mercaptopropyl Groups in Wormhole Framework Structures. **2001**. *Chem. Mater.* Vol.13 p.2173-2178.
- [92] Lim, M. H., Blanford, C. F. et Stein, A. Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction. **1997**. *Journal of the American Chemical Society*. Vol.119 p.4090-4091.
- [93] Macquarrie, D. J., Jackson, D. B., Taillanda, S. et Utting, K. A. Organically modified hexagonal mesoporous silicas (HMS)—remarkable effect of preparation solvent on physical and chemical properties. **2011**. *Journal of materials chemistry*. Vol.11 p.1843-1849.
- [94] Kruk, M., Asefa, T., Jaroniec, M. et Ozin, G. A. Metamorphosis of Ordered Mesopores to Micropores: Periodic Silica with Unprecedented Loading of Pendant Reactive Organic Groups Transforms to Periodic Microporous Silica with Tailorable Pore Size. **2002**. *Journal of the American Chemical Society*. Vol.124 p.6383-6392.
- [95] Wang, Y., Zibrowius, B., Yang, C.-m., Spliethoffa, B. et Schüth, F. Synthesis and characterization of large-pore vinyl-functionalized mesoporous silica SBA-15 **2004**. *Chemical Communications*. p.46-47.
- [96] Mouawia, R., Mehdi, A., Reyé, C. et Corriu, R. Synthesis of bifunctionalized-pore mesoporous organosilica. Study of the accessibility and the distribution of functions in the pore channels. **2006**. *New Journal of Chemistry*. Vol.30 p.1077-1082.
- [97] Corriu, R. J. P., Hoarau, C., Mehdi, A. et Reyé, C. Study of the accessibility of phosphorus centres incorporated within ordered mesoporous organic–inorganic hybrid materials. **2000**. *Chemical Communications*. p.71-72.
- [98] Corriu, R. J. P., Embert, F., Guari, Y., Mehdi, A. et Reyé, C. A simple route to organic–inorganic hybrid materials containing Eu³⁺ complexes. **2001**. *Chemical Communications*. p.1116-1117.

- [99] Mouawia, R., Mehdi, A., Reyé, C. et Corriu, R. J. P. Bifunctional ordered mesoporous materials: direct synthesis and study of the distribution of two distinct functional groups in the pore channels. **2008**. *Journal of materials chemistry*. Vol.18 p.4193-4203.
- [100] Rosenholm, J. M. et Lindén, M. Wet-Chemical Analysis of Surface Concentration of Accessible Groups on Different Amino-Functionalized Mesoporous SBA-15 Silicas. **2007**. *chemistry of materials*. Vol.19 p.5023-5034.
- [101] Mehdi, A., Reyé, C., Brandès, S., Guillard, R. et Corriu, R. J. P. Synthesis of large-pore ordered mesoporous silicas containing aminopropyl groups. **2005**. *New Journal of Chemistry*. Vol.29 p.965-968.
- [102] Yang, Q., Liu, J., Yang, J., Kapoor, M. P., Inagaki, S. et Li, C. Synthesis, characterization, and catalytic activity of sulfonic acid-functionalized periodic mesoporous organosilicas. **2004**. *Journal of catalysis*. Vol.228 p.265-272.
- [103] Lim, M. H., Blanford, C. F. et Stein, A. Synthesis of Ordered Microporous Silicates with Organosulfur Surface Groups and Their Applications as Solid Acid Catalysts. **1998**. *chemistry of materials*. Vol.10 p.467-470.
- [104] Mercier, L. et Pinnavaia, T. J. Direct Synthesis of Hybrid Organic–Inorganic Nanoporous Silica by a Neutral Amine Assembly Route: Structure–Function Control by Stoichiometric Incorporation of Organosiloxane Molecules. **2000**. *chemistry of materials*. Vol.12 p.188-196.
- [105] Hodgkins, R. P., Garcia-Bennett, A. E. et Wright, P. A. Structure and morphology of propylthiol-functionalised mesoporous silicas templated by non-ionic triblock copolymers. **2005**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.79 p.241-252.
- [106] Mouawia, R., Mehdi, A., Reyé, C. et Corriu, R. J. P. From simple molecules to highly functionalised lamellar materials. **2008**. *Journal of materials chemistry*. Vol.18 p.2028-2035.
- [107] Aliev, A., Ou, D. L., Ormsby, B. et Sullivan, A. C. Porous silica and polysilsesquioxane with covalently linked phosphonates and phosphonic acids. **2000**. *Journal of materials chemistry*. Vol.10 p.2758-2764.
- [108] Alauzun, J., Mehdi, A., Reyé, C. et Corriu, R. J. P. Hydrophilic conditions: a new way for self-assembly of hybrid silica containing long alkylene chains. **2005**. *Journal of materials chemistry*. Vol.15 p.841-843.
- [109] Boury, B. et Corriu, R. Auto-Organization in Sol-Gel Type Polycondensation: A Door to the Nanosciences. **2003**. *The chemical record*. Vol.3 p.120-132.
- [110] Raciulete, M. Synthèse de matériaux nano structures dans des solvants non aqueux. **2010**. Université Claude Bernard - Lyon 1.
- [111] Alauzun, J., Mehdi, A., Mouawia, R., Reyé, C. et Corriu, R. J. P. Synthesis of new lamellar materials by self-assembly and coordination chemistry in the solids. **2008**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol.46 p.383-392.

- [112] Dubois, G., Corriu, R. J. P., Reyé, C., Brandès, S., Denat, F. et Guillard, R. First organic–inorganic hybrid materials with controlled porosity incorporating cyclam units **1999**. *Chemical Communications*. p.2283-2284.
- [113] Lingli Ni, A. C., Celine Croutxe-Barghorn, Celine Dietlin,, Jocelyne Brendle, S. R., Loic Vidal, Alain Dieterlen, Elie Maalouf et Haeberle, O. Photoinduced self-assembly of carboxylic acid terminated lamellar silsesquioxane: highly functional films for attaching and patterning amino-based ligands. **2015**. *RSC Adv*. Vol.5
- [114] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. et Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **2005**. *Journal of materials chemistry*. Vol.15 p.3559-3592.
- [115] Sanchez, C. B., C.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Durupthy, O.; Faustini, M.; Grosso, D.; Laberty-Robert, C.; Nicole, L.; Portehault, D.; Ribot, F.; Rozes, L.; Sassoie, C. . Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials. **2014**. *chemistry of materials*. Vol.26 p.221-238.
- [116] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. et Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x **1977**. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. p.578-580.
- [117] Chiang, C. K., Fincher, C. R., Jr., Y. W. P., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. et MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **1977**. *Physical Review Letters*. Vol.39 p.1098.
- [118] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L. et Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **1990**. *Nature*. Vol.347 p.539-541.
- [119] Heeger, A. J. Semiconducting polymers: the Third Generation. **2010**. *chemical society reviews*. Vol.39 p.2354-2371.
- [120] Facchetti, A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. **2011**. *chemistry of materials*. Vol.23 p.733-758.
- [121] Guo, X., Baumgarten, M. et Müllen, K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. **2013**. *Progress in Polymer Science*. Vol.38 p.1832-1908.
- [122] Park, Y. D., Kim, D. H., Jang, Y., Cho, J. H., Hwang, M., Lee, H. S., Lim, J. A. et Cho, K. Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors. **2006**. *Organic Electronics*. Vol.7 p.514-520.
- [123] Ewbank, P. C., Stefan, M. C., Sauvé, G. et McCullough, R. D. Ch 2. In: *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics* **2009**. I. F. Perepichka et D. F. Perepichka (Ed.).
- [124] **2006**. *Hybrid Materials*. Kickelbick Guido, Wiley-VCH, Weinheim 1st edition Editor (Ed.).

- [125] Kubo, M., Takimoto, C., Minami, Y., Uno, T. et Itoh, T. Incorporation of π -Conjugated Polymer into Silica: Preparation of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]/Silica and Poly(3-hexylthiophene)/Silica Composites. **2005**. Vol.38 p.7314–7320.
- [126] Yang, Y., Lu, Y., Lu, M., Huang, J., Haddad, R., Xomeritakis, G., Liu, N., Malanoski, A. P., Sturmayer, D., Fan, H., Sasaki, D. Y., Assink, R. A., Shelnutt, J. A., Swol, F. v., Lopez, G. P., Burns, A. R. et Brinker, C. J. Functional Nanocomposites Prepared by Self-Assembly and Polymerization of Diacetylene Surfactants and Silicic Acid. **2003**. *Journal of the American Chemical Society*. Vol.125 p.1269–1277.
- [127] Imai, Y., Naka, K. et Chujo, Y. Reversible Formation of Interpenetrating Polymer Network Structure in Organic-Inorganic Polymer Hybrids. **1998**. *Polymer journal*. Vol.30 p.990-995.
- [128] Imai, Y., Itoh, H., Naka, K. et Chujo, Y. Thermally Reversible IPN Organic-Inorganic Polymer Hybrids Utilizing the Diels-Alder Reaction. **2000**. *Macromolecules*. Vol.33 p.4343–4346.
- [129] Tamaki, R., Samura, K. et Chujo, Y. Synthesis of polystyrene and silica gel polymer hybrids via π - π interactions. **1998**. *Chemical Communications*. p.1131-1132.
- [130] Tamaki, R. et Chujo, Y. Synthesis of IPN polymer hybrids of polystyrene gel and silica-gel by an in-situ radical polymerization method. **1998**. *Journal of materials chemistry*. Vol.8 p.1113 - 1115
- [131] Yang, Z., Kou, X., Ni, W., Sun, Z., Li, L. et Wang, J. Fluorescent Mesostructured Polythiophene-Silica Composite Particles Synthesized by in Situ Polymerization of Structure-Directing Monomers. **2007**. *chemistry of materials*. Vol.19 p.6222–6229.
- [132] Li, G., Bhosale, S., Wang, T., Zhang, Y., Zhu, H. et Fuhrhop, J.-H. Gram-Scale Synthesis of Submicrometer-Long Polythiophene Wires in Mesoporous Silica Matrices. **2003**. *Angewandte Chemie International Edition*. Vol.42 p.3818-3821.
- [133] Yang, B., Xiao, M., Zhao, C., Zhang, S., Jiang, A. et Wang, J. Alignment Control of Polythiophene Chains with Mesostructured Silica Nanofibers Having Different Pore Orientations. **2012**. *Small*. Vol.8 p.2021–2026.
- [134] McCullough, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. **1998**. *Advanced Materials*. Vol.10 p.93-116.
- [135] Clément, S., Tizit, A., Desbief, S., Mehdi, A., Winter, J. D., Gerbaux, P., Lazzaroni, R. et Boury, B. Synthesis and characterisation of π -conjugated polymer/silica hybrids containing regioregular ionic polythiophenes **2011**. *Journal of materials chemistry*. Vol.21 p.2733-2739.
- [136] ATTIAS, A.-J. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, dossier E1862. **2002**. *Techniques de L'ingénieur*.
- [137] Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. **1992**. *chemical reviews*. Vol.92 p.711-738.

- [138] Yamamoto, T. et Abla, M. Synthesis of non-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its spectroscopic data. **1999**. *Synthetic Metals*. Vol.100 p.237-239.
- [139] Sugimoto, R., Takeda, S., Gu, H. B. et Yoshino, K. **1986**. *Chem. Express*. Vol.1 p.635.
- [140] Kreja, L., Czerwiński, W., Kurzawa, J. et Kurzawa, M. Structure and electrical properties of chemically modified poly(3-alkylthiophenes). **1995**. *Synthetic Metals*. Vol.72 p.153-158.
- [141] Hu, X. et Xu, L. Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature. **2000**. *Polymer journal*. Vol.41 p.9147–9154.
- [142] Andreani, F., Salatelli, E., Lanzi, M., Bertinelli, F., Fichera, A. M. et Gazzano, M. Synthesis and characterization of neutral newly substituted polyalkylthiophenes. **2000**. *Polymer journal*. Vol.41 p.3147–3157.
- [143] Niemi, V. M., Knuuttila, P., Österholm, J.-E. et Korvola, J. Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. **1992**. *Polymer journal*. Vol.33 p.1559–1562.
- [144] Andersson, M. R., Selse, D., Berggren, M., Jaervinen, H., Hjertberg, T., Inganaes, O., Wennerstrom, O. et Oesterholm, J.-E. Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl₃. **1994**. *Macromolecules*. Vol.27 p.6503–6506.
- [145] Barbarella, G., Zambianchi, M., Toro, R. D., Colonna, M., Iarossi, D., Goldoni, F. et Bongini, A. Regioselective Oligomerization of 3-(Alkylsulfanyl)thiophenes with Ferric Chloride. **1996**. *The Journal of Organic Chemistry*. Vol.61 p.8285–8292.
- [146] Maior, R. M. S., Hinkelmann, K., Eckert, H. et Wudl, F. Synthesis and characterization of two regiochemically defined poly(dialkylbithiophenes): a comparative study. **1990**. *Macromolecules*. Vol.23 p.1268–1279.
- [147] Jin, S.-H., Lee, H.-J., Sun, Y.-K., Kim, H.-D., Koh, K.-N., Gal, Y.-S. et Park, D.-K. Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymer with a polythiophene backbone. **1999**. *European Polymer Journal*. Vol.35 p.89–94.
- [148] Raimundo, J.-M., Levillain, E., Gallego-Planas, N. et Roncali, J. Steric effects on the reversible dimerization of short-chain oligothiophene cation radicals. **2011**. *Electrochemistry Communications*. Vol.2 p.211-215.
- [149] Sentein, C., Mouanda, B., Rosilio, A. et Rosilio, C. **1995**. *Journal de Chimie Physique*. Vol.92 p.983.
- [150] Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems. **1997**. *chemical reviews*. Vol.97 p.173-206.
- [151] Stein, P. C., Botta, C., Bolognesi, A. et Catellani, M. NMR study of the structural defects in poly(3-alkylthiophene)s: influence of the polymerization method. **1995**. *Synthetic Metals*. Vol.69 p.305-306.
- [152] Sato, M. et Morii, H. Nuclear magnetic resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene). **1991**. *Macromolecules*. Vol.24 p.1196–1200.

- [153] Osaka, I. et McCullough, R. D. **2010**. *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*, p.91. M. Leclerc and J.-F. Morin, Wiley-VCH, Weinheim Editor (Ed.).
- [154] Andersson, M. R., Mammo, W., Olinga, T., Svensson, M., Theander, M. et Inganäs, O. Synthesis of regioregular phenyl substituted polythiophenes with FeCl₃. **1999**. *Synthetic Metals*. Vol.101 p.11-12.
- [155] McCullough, R. D. et Lowe, R. D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). **1992**. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* p.70-72.
- [156] Chen, T. A., O'Brien, R. A. et Rieke, R. D. Use of highly reactive zinc leads to a new, facile synthesis for polyarylenes. **1993**. *Macromolecules*. Vol.26 p.3462–3463.
- [157] Loewe, R. S., Khersonsky, S. M. et McCullough, R. D. A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis. **1999**. *Advanced Materials*. Vol.11 p.250-253.
- [158] Yamamoto, T. π -Conjugated Polymers Bearing Electronic and Optical Functionalities. Preparation by Organometallic Polycondensations, Properties, and Their Applications. **2003**. *bulletin of the chemical society of japan*. Vol.72 p.621-638.
- [159] Osaka, I. et McCullough, R. D. Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. **2008**. *Accounts of chemical research*. Vol.41 p.1202-1214.
- [160] Ritter, S. K. et Nofle, R. E. Synthesis, characterization, and electropolymerization of thiophene derivatives of the Group IV elements. **1992**. *chemistry of materials*. Vol.4 p.872–879.
- [161] Guerrero, D. J., Ren, X. et Ferraris, J. P. Preparation and Characterization of Poly(3-arylthiophene)s. **1994**. *chemistry of materials*. Vol.6 p.1437–1443.
- [162] Ferraris, J. P., Eissa, M. M., Brotherston, I. D. et Loveday, D. C. Performance Evaluation of Poly 3-(Phenylthiophene) Derivatives as Active Materials for Electrochemical Capacitor Applications. **1998**. *chemistry of materials*. Vol.10 p.3528–3535.
- [163] Cong, H. N., Sene, C. et Chartier, P. **1995**. *journal of chemical physics*. Vol.92 p.979.
- [164] Leclerc, M., Diaz, F. M. et Wegner, G. Structural analysis of poly(3-alkylthiophene)s. **1989**. *macromolecular chemistry and physics*. Vol.190 p.3105–3116.
- [165] Bäuerle, P., Würthner, F. et Heid, S. Facile Synthesis of 3-(ω -Haloalkyl)thiophenes as Key Building Blocks for Functionalized Thiophenes and Polythiophenes. **1990**. *Angewandte Chemie International Edition in English*. Vol.29 p.419-420.
- [166] Besson, E., Mehdi, A., Reyé, C., Gaveau, P. et Corriu, R. J. P. Self-assembly of layered organosilicas based on weak intermolecular interactions. **2010**. *Dalton Transactions*. Vol.39 p.7534-7539.
- [167] Trznadel, M., Pron, A., Zagorska, M., Chrzaszcz, R. et Pielichowski, J. Effect of Molecular Weight on Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). **1998**. *Macromolecules*. Vol.31 p.5051–5058.

- [168] Chen, S. A. et Ni, J. M. Structure/properties of conjugated conductive polymers. 1. Neutral poly(3-alkythiophene)s. **1992**. *Macromolecules*. Vol.25 p.6081–6089.
- [169] Kakiage, K., Kyomen, T., Unno, M. et Hanaya, M. Molecular-selective adsorption property of chemically surface modified nanoporous alumina membrane by di(1-naphthyl)silanediol to anthracenes **2009**. *applied organometallic chemistry*. Vol.24 p.198-200.
- [170] Unno, M., Kakiage, K., Yamamura, M., Kogure, T., Kyomen, T. et Hanaya, M. Silanol dyes for solar cells: higher efficiency and significant durability **2010**. *applied organometallic chemistry*. Vol.24 p.247-250.
- [171] Valo, M. *2,4 milliards d'habitants privés d'eau potable, selon l'ONU*. **2013**. Le Monde.
- [172] Ahuja, S. Water sustainability and reclamation: Bringing stakeholders together to solve problems. **2013**. *246th ACS National Meeting&Exposition, indianapolis, IN, United States, American Chemical Society, Washington, D. C.*
- [173] Boisleve, J. B. Les metaux toxiques. **2010**. *Holosys*.
- [174] Carion, J. F. Bio-surveillance et évaluation du risque toxique en milieu aquatique. **2012**. *institut française de l'éducation*.
- [175] Brosselin, P. Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail. **2006**.
- [176] Hanon, M. et Rouelle, A. Qualite des eaux distribuees par le reseau public en Wallonie. **2014**. *Direction des eaux souterraines*
Direction de la Coordination des données.
- [177] Apfelbaum, M. *Nitrates : une norme aux pieds d'argile*. 11. **2001**. La recherche, l'actualite des sciences,. p.31.
- [178] Boukerche, S., W.A. et Saka, S. Les effets toxiques des nitrates : étude biologique chez l'homme et chez l'animal. **2007**. *Annales de Biologie Clinique*. Vol.65
- [179] Novince, E. Effets des nitrates sur la santé et l'environnement. **2008**. *portail de l'information environnementale en Bretagne*.
- [180] Aubert, C. et Lefebvre, A. Les nitrates, bons ni pour la santé, ni pour l'environnement, ni pour notre porte monnaie. **2013**. *Manger bio, c'est mieux*.
- [181] Nakajima, K., Hara, M. et Hayashi, S. Environmentally Benign Production of Chemicals and Energy Using a Carbon-Based Strong Solid Acid. **2007**. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.90 p.3725-3734.
- [182] Okuhara, T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. **2002**. *chemical reviews*. Vol.102 p.3641-3666.

- [183] Awal, M. R. et Hasan, M. M. A novel fine-tuning mesoporous adsorbent for simultaneous lead(II) detection and removal from wastewater **2014**. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol.202 p.395-403.
- [184] Brown, J., Richer, R. et Mercier, L. One-step synthesis of high capacity mesoporous Hg²⁺ adsorbents by non-ionic surfactant assembly **2000**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.37 p.41-48.
- [185] Machida, M., Fotoohi, B., Amamo, Y. et Mercier, L. Cadmium(II) and lead(II) adsorption onto hetero-atom functional mesoporous silica and activated carbon **2012**. *Applied Surface Science*. Vol.258 p.7389- 7394.
- [186] Da'na, E. et Sayari, A. Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples. **2012**. *Desalination*. Vol.285 p.62-67.
- [187] Da'na, E., Silva, N. D. et Sayaria, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Kinetics properties. **2011**. *chemical engineering journal*. Vol.166 p.454-459.
- [188] Da'na, E. et Sayari, A. Effect of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-modified SBA-15 for removal of copper from aqueous solutions: Composite surface design methodology. **2011**. *Desalination*. Vol.277 p.54-60.
- [189] Hernández-Morales, V., Nava, R., Acosta-Silva, Y. J., Macías-Sánchez, S. A., Pérez-Bueno, J. J. et Pawelec, B. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups **2012**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.160 p.133-142.
- [190] Buia, T. X., Phamb, V. H., Lec, S. T. et Choi, H. Adsorption of pharmaceuticals onto trimethylsilylated mesoporous SBA-15. **2013**. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.254- 255 p.345- 353.
- [191] Shieha, F.-K., Hsiaoa, C.-T., Wua, J.-W., Suea, Y.-C., Baoa, Y.-L., Liua, Y.-H., Wanb, L., Hsuc, M.-H., Dekaa, J. R. et Kaoa, H.-M. A bioconjugated design for amino acid-modified mesoporous silicas as effective adsorbents for toxic chemicals. **2013**. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.260 p.1083- 1091.
- [192] Valle-Vigón, P., Sevilla, M. et Fuertes, A. B. Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon composites as highly efficient adsorbents in liquid phase **2013**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.176 p.78-85.
- [193] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. et Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **1998**. *Journal of the American Chemical Society*. Vol.120 p.6024-6036.
- [194] Folch, B., Larionova, J., Guari, Y., Guerin, C., Mehdi, A. et Reye, C. Formation of Mn₃O₄ nanoparticles from the cluster [Mn₁₂O₁₂(C₂H₅COO)₁₆(H₂O)₃] anchored to hybrid mesoporous silica. **2004**. *Journal of materials chemistry*. Vol.14 p.2703-2711.

- [195] Zhao, W., Salame, P., Launay, F., Gédéon, A., Hao, Z. et Sulfonic acid functionalised SBA15 as catalysts for Beckmann rearrangement and esterification reaction. **2008**. *Journal of Porous Materials*. Vol.15 p.139-143.
- [196] Habib, S., Salamé, P., Launay, F., Semmer-Herledan, V., Marie, O., Zhao, W., Tušar, N. N. et Gédéon, A. Investigation of the catalytic activity of extracted and smoothly calcined arenesulfonic modified SBA-15 materials. **2007**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol.271 p.117-125.
- [197] Sienel, G., Rieth, R. et Rowbottom, K. T. in Ullmann's Encyclopedia of Organic Chemicals. Ed. Wiley-VCH., Weinheim., **1999**.
- [198] Mello, R., Alcalde-Aragonés, A., Olmos, A., González-Núñez, M. E. et Asensio, G. Epoxidation of Olefins with a Silica-Supported Peracid in Supercritical Carbon Dioxide under Flow Conditions. **2012**. *The Journal of Organic Chemistry*. Vol.77 p.4706–4710.
- [199] Mello, R., Alcalde-Aragonés, A., Núñez, M. E. G. I. et Asensio, G. Epoxidation of Olefins with a Silica-Supported Peracid. **2012**. *The Journal of Organic Chemistry*. Vol.77 p.6409–6413.
- [200] Mello, R., Olmos, A., Alcalde-Aragonés, A., Díaz-Rodríguez, A., Núñez, M. E. G. et Asensio, G. Oxidation of Sulfides with a Silica-Supported Peracid in Supercritical Carbon Dioxide under Flow Conditions: Tuning Chemoselectivity with Pressure. **2010**. *European journal of organic chemistry*. p.6200–6206.
- [201] Mello, R., Olmos, A., Parra-Carbonell, J., González-Núñez, M. E. et Asensio, G. Baeyer–Villiger oxidation of ketones with a silica-supported peracid in supercritical carbon dioxide under flow conditions. **2009**. *green chemistry*. Vol.11 p.994–999.
- [202] Filippis, P. D. et Scarsella, M. Functionalized Hexagonal Mesoporous Silica as an Oxidizing Agent for the Oxidative Desulfurization of Organosulfur Compounds. **2008**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol.47 p.973-975.

Annexe 1 : Méthodes de caractérisation et d'analyse

Différentes techniques sont utilisées dans ce travail afin de synthétiser, d'étudier les propriétés et de tester les applications des matériaux.

I. Purification des solvants et des matériaux

Le tétrahydrofurane (THF) et l'éther diéthylique ont été obtenus par distillation sur Na-benzophénone.

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur des plaques analytiques prêtes à l'emploi MERCK Gel de silice 60 avec indicateur de fluorescence UV 254.

Les chromatographies en phase liquide sur colonne ouverte ont été réalisées dans des colonnes en verre Pyrex (de diamètre compris entre 20 et 100 mm, et de longueur variant entre 0,2 et 1 m) garnies de Gel de silice 60 MERCK de granulométrie 70 / 230 mesh.

II. Analyse de la structure, texture et composition chimique

II.A. Diffraction des Rayons X (DRX)

La périodicité des matériaux synthétisés étant à l'échelle de quelques nm les diffractogrammes doivent être enregistrés aux petits angles.

L'analyse des diffractogrammes permet de calculer les valeurs des distances inter réticulaires et les paramètres de maille. Par exemple, sur la base d'une maille hexagonale (SBA-15, MCM-41, ...), le paramètre de maille a_0 peut être rattaché à la distance inter réticulaire d_{100} par la relation :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Le paramètre a_0 peut être considéré comme la somme du diamètre moyen des pores (D_p) et de l'épaisseur des murs (e). Connaissant D_p par le biais des isothermes de désorption de N_2 , il est donc possible de déterminer l'épaisseur du mur (w) : $w = a_0 - D_p$.

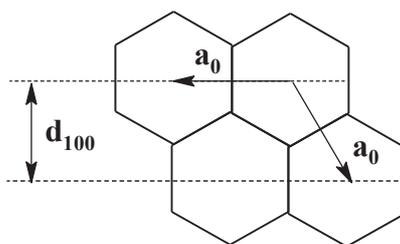


Figure 64 : Relation entre a_0 et d_{100} dans les matériaux mésoporeux de structure hexagonale.

Les diffractogrammes de rayons X sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.

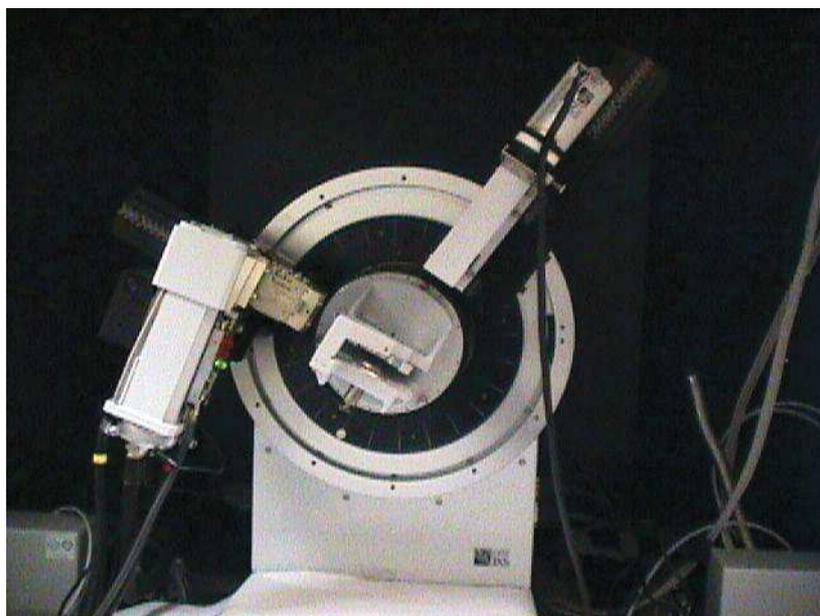


Figure 65 : Modèle du diffractomètre des rayons-X : Bruker D8 Advance.

Le rayonnement X est produit par une anti-cathode en cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). (Intervalle de mesure : $0,5 - 5^\circ$; pas : $0,02^\circ$, durée de pas : 6s/pas).

II.B. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été enregistrés avec soit un spectromètre Bruker Avance 600 MHz (600,13 MHz pour le ^1H , 150,90 MHz pour le $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et 242,937 MHz pour le $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), soit un spectromètre Bruker Avance 300 MHz (300,13 MHz pour le ^1H et 282,38 MHz pour le $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$) en utilisant le solvant comme standard, excepté pour la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ où les déplacements chimiques sont relatifs à une solution de H_3PO_4 85% dans D_2O . Tous les

déplacements chimiques et les constantes de couplage sont exprimés respectivement en ppm et en Hz. Le solvant dans lequel ont été dissous les produits est indiqué entre parenthèses dans le mode opératoire de chaque composé.

II.C. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse par électrobulisaison (ESI) ont été réalisés sur un spectromètre ESI-QTOF en mode positif avec l'échantillon en solution dans le CH₂Cl₂.

En effet, d'après cette technique et sous l'influence d'un champ électrique, il est possible de désolvater et d'ioniser les molécules d'échantillons dissoutes dans un solvant. C'est dans une source à la pression atmosphérique qu'elle a lieu.

II.D. Spectroscopie Infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour avoir une idée de la nature des liaisons à l'intérieur des matériaux.

En effet, des liaisons C-C vibrent à une longueur d'onde différente que celle des liaisons C-N, C-O ou C-H par exemple.

La poudre caractérisée a été mélangée avec du KBr anhydre et pressée sous forme de pastilles afin de les traiter ensuite dans un spectrophotomètre Infrarouge pour capter la nature de vibration des liaisons sous forme de pics sur un graphe. Chaque pic caractérise la présence d'une liaison définie.

II.E. Microscopie : microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET)

Afin de pouvoir produire des images de la structuration des matériaux, des microscopes ont été utilisés dans ce travail.

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux techniques utilisées.

Ce sont des techniques microscopiques qui utilisent le principe des interactions électron-matières et peuvent donner des images de haute résolution de la surface des matériaux.

II.F. Analyse élémentaire de la teneur en Azote, Carbone et Hydrogène

Cette technique est utilisée pour la détermination de la teneur en azote dans les différents matériaux hybrides.

L'analyse élémentaire des échantillons est réalisée avec le FlashEA™ 1112 CHN Analyzer.



Figure 66 : L'instrument FlashEA 1112 CHN Analyzer.

L'analyseur fonctionne selon le principe de la "méthode de Dumas", qui implique l'oxydation complète et instantanée de l'échantillon. Cette méthode trouve sa plus grande fonction dans la recherche, particulièrement pour la détermination du pourcentage d'azote, de carbone, d'hydrogène ou de soufre dans les composés organiques qui sont généralement combustible à 1800° C.

L'échantillon est pesé (masse = 3 - 5 mg) dans une capsule en étain et introduit dans le réacteur de combustion avec une quantité appropriée d'oxygène.

Après combustion, les produits gazeux de la réaction sont séparés par une colonne chromatographique (GC), et les composants sont élués sous forme de gaz (par exemple le NO₂ pour la dose en N et le CO₂ pour la dose en C).

Un détecteur de conductivité thermique (TCD) est utilisé. Ce dernier donne un signal de sortie proportionnel à la concentration en azote ou carbone présent dans l'échantillon.

Le standard utilisé pour calibrer l'appareil avant l'analyse est l'acétanilide dans notre cas.

Les mesures ont été effectuées au sein de la Plateforme d'Analyse et de Caractérisation (PAC) du Pôle Chimie Balard sur un Analyseur CHNS Thermo Finnigan FLASH EA 1112.

II.G. Spectroscopie d'absorption atomique SAA

Le spectromètre d'absorption atomique (ZEEnit 700) (figure 68) est utilisé pour doser le plomb (Pb^{2+}) contenu dans les eaux traitées par les différents matériaux hybrides.



Figure 67 : Spectromètre d'absorption atomique de modèle ZEEnit 700

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, dont l'énergie varie à cause du passage d'un de ses électrons externes d'une orbitale électronique à une autre. Ceci se passe lorsque la radiation caractéristique d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert.

L'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a , au trajet optique b et à la concentration c .

$$A = abc$$

où $A = \log I_0/I$.

I = intensité après absorption par les atomes

I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

L'appareil se compose d'une source, la lampe à cathode creuse ①, d'un brûleur et un nébuliseur ②, d'un monochromateur ③, d'un détecteur ④ relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition (figure 70).

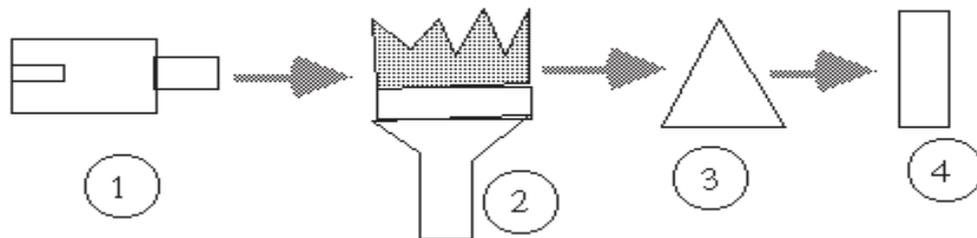


Figure 68 : Montage d'un spectromètre d'absorption atomique.

La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse contient une cathode creuse cylindrique et une anode.

La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. L'intérieur de l'ampoule contient un gaz rare (argon ou néon). Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes, le gaz rare est ionisé et ces ions bombardent la cathode, arrachant des atomes. Ces derniers s'excitent sous l'action de chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse, et des rayonnements spécifiques sont donc émis.

Le nébuliseur

L'échantillon en solution est aspiré au moyen d'un capillaire par le nébuliseur, puis elle est pulvérisée en un aérosol. Cet aérosol pénètre dans la chambre de nébulisation qui éclate les gouttelettes et élimine les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

La flamme - atomisation

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme, le solvant est éliminé, et seules les particules solides fondues, vaporisées puis atomisées, restent. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de

2500°C environ. A la place de la flamme, on peut utiliser un four en graphite pour atomiser l'échantillon.

II.H. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-VIS

Le spectrophotomètre UV-VIS (figure ci-dessous) est utilisé pour doser les ions nitrates (NO_3^-) présents dans les solutions contenant les différents matériaux hybrides synthétisés.

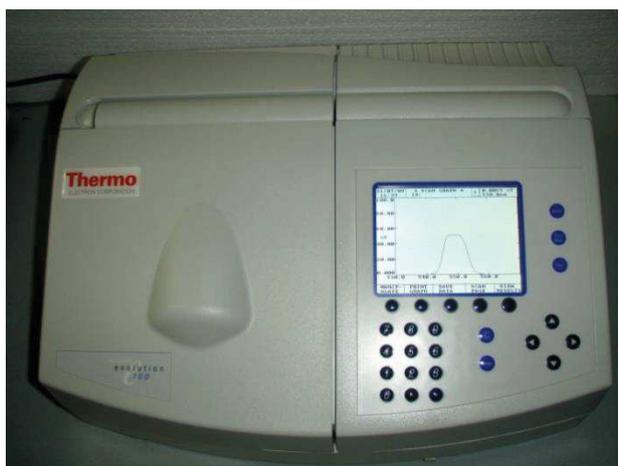


Figure 69 : Spectrophotomètre UV-VIS.

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le domaine UV (185 à 380 nm environ) et Visible (380 à 800 nm environ) est une technique courante de contrôle et d'analyse, en étudiant les transitions électroniques des groupements d'atomes (molécules, ions, polymères), qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-VIS. L'absorption du rayonnement UV-VIS par les molécules permet de mesurer la concentration de ces molécules présentes dans le trajet du rayonnement. On ne mesure pas directement ce nombre, mais on procède à un étalonnage en utilisant des mélanges d'étalons de concentrations connues des molécules que l'on veut doser. Ces étalons sont placés dans des cellules d'absorption traversées par le rayonnement UV-VIS.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert déjà expliquée dans la partie concernant l'SAA.

La Loi de Beer-Lambert (combinaison des deux lois), C'est la relation entre l'absorbance et la transmittance

$$A_{\lambda} = \log (I_0 / I) = \log (100 / T) = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

T=transmittance (souvent exprimée en %).

A_{λ} =Absorbance du milieu à la longueur d'onde λ

ϵ_{λ} =coefficient spécifique d'absorbance molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

C=concentration molaire des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ ($mol \cdot L^{-1}$).

l =trajet optique de la cellule (cm).

L'appareil se compose d'une source lumineuse, un porte échantillon (ou porte cuve), une unité de dispersion (monochromateur ou polychromateur), un détecteur (mesure de l'intensité de la radiation), divers composants optiques (lentilles, miroirs, filtres...) (figure 70).

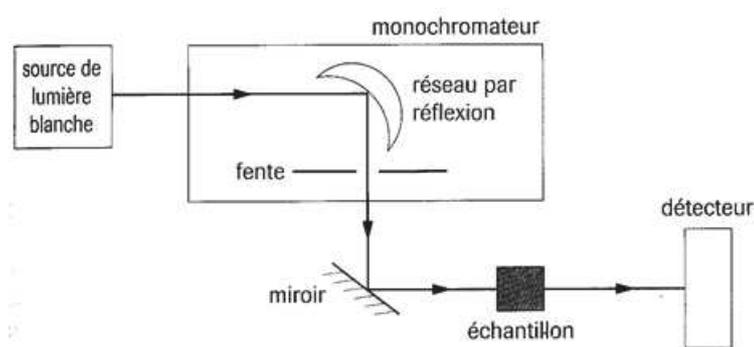


Figure 70 : Montage d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV-VIS.

Pour chaque analyse, une courbe d'étalonnage donnant un graphique de l'absorbance en fonction de la concentration d'étalons est à la base des résultats donnés par l'appareil.

Dans chaque série d'analyse, deux répétitions sont réalisées pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité de l'appareil et de s'assurer de la valeur mesurée.

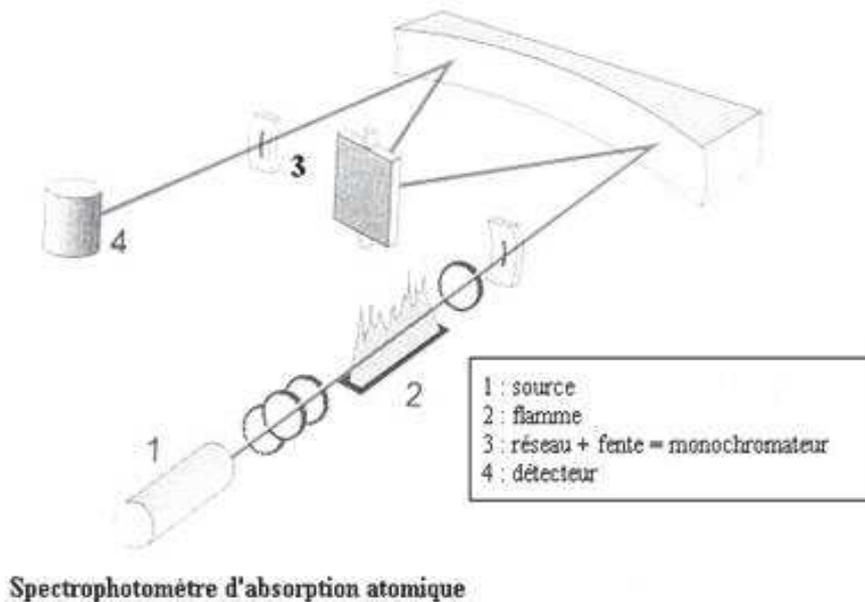


Figure 71 : Montage de base d'un spectromètre d'absorption atomique - flamme

Pour chaque analyse, une courbe d'étalonnage donnant un graphique de l'absorbance en fonction de la concentration d'étalons est à la base des résultats donnés par l'appareil. L'absorbance étant proportionnelle à la quantité d'atomes dans la flamme donc en solution. Dans chaque série d'analyse, deux répétitions sont réalisées pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité de l'appareil et de s'assurer de la valeur mesurée.

II.I. La chromatographie gazeuse CG-SM

La chromatographie gazeuse liée à la spectroscopie de masse a été utilisée pour tester les matériaux dans la catalyse et l'époxydation.

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les molécules ; le spectromètre de masse sert à les identifier une à une. Un faisceau d'électrons est envoyé sur la molécule de masse molaire M de telle sorte qu'elle va perdre un électron. L'entité résultante sera notée M^{+} et va ensuite se fragmenter en plusieurs cations ou radicaux cations dont les masses et la distribution mesurées par le spectromètre montrent une signature de la molécule de départ.

Ci-dessous le modèle de GCMS utilisé, la colonne et les détails de la méthode :

«Trace GC 2000 series –MS, thermo quest

Colonne optima 5MS (poly 5% diphenyl/95% diméthylsiloxane), longueur 30m, diamètre interne 0,025mm, épaisseur de la phase stationnaire 0,25 µm, t° limite 340°C.

Méthode : température initiale 70°C, « hold » 5min, rampe 5°C/min jusqu'à 250°C, « hold » 8minutes.

Température de l'injecteur : 200°C ; Débit du gaz vecteur : 1ml/min ; Température du détecteur MS : 200°C. »

Annexe 2: Publication

Ladder like *versus* hexagonal organic-inorganic hybrid materials in the extraction of Lead ions

John Hanna El-Nakat · Nancy Al-Hakim · Sami Habib · Pierre Obeid · Marie-José Zacca · Guillaume Gracy · Sébastien Clément · Ahmad Mehdi ·

Received: 20 September 2013 / Accepted: 15 December 2013
Springer Science Business Media New York 2013

Abstract Mesostructured and ladder organic-inorganic hybrid materials functionalized with ammonium carboxylate groups were prepared. These materials were obtained by the sol-gel process starting from cyanopropyltriethoxysilane precursor as a building block. Hydrolysis of CN to COOH groups followed by treatment with triethylamine gives rise to cationic exchange materials. These materials exhibit a high chelating capability towards cations and can be used for water treatment. Lead ions (Pb^{2+}) were tested as an example of cations and same tests were made on the mesostructured and ladder material for further comparison in efficacy of extraction.

Keywords Sol-Gel · hybrid materials · Pb^{2+} · water treatment · cation exchange

John Hanna El-Nakat · Nancy Al-Hakim · Sami Habib · Pierre Obeid

Department of Chemistry, University of Balamand, Deir El-Balamand, El-Koura, North Lebanon, Lebanon.

Marie-José Zacca · Guillaume Gracy · Sébastien Clément · Ahmad Mehdi

Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, Chimie Moléculaire et Organisation du Solide, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France E-mail: ahmad.mehdi@um2.fr

1 Introduction

Environmental pollution, particularly with heavy metals, and its impact on the human health is a complex issue. Such toxins are taken by the human through food, water and inhalation and are known to cause various chronic effects [1] in both adults and children such as cancer, anemia, hematological and neurological effects. Heavy metal pollution is also known to have severe effects on animals and plants as well.

The study of functionalized organic–inorganic materials is an expanding field of research offering new advanced materials with wide range of chemical or physical properties [2]. Hybrid materials based on silica and obtained by the sol–gel process [3] constitute a fascinating class of materials, which combine the properties of organic moieties and an inorganic matrix [4, 5]. Indeed, the sol–gel process is totally compatible with numerous aspects of chemistry such as molecular chemistry [6], polymers, soft matter, coordination chemistry and biomolecules. Thus, various covalent organic-silica materials have been developed with optical [7], catalytic [8, 9], adsorbent [10–12] and sensing properties [13, 14].

Organized mesoporous materials have been discovered by the Mobil Company in 1992 [15]. These solids are characterized by a high surface area (500–1200 m² g⁻¹) and large and tunable pore size (2–15 nm) with narrow distribution. Since their discovery, ordered mesoporous silicas have had considerable attention. In particular, many investigations have focused on their functionalization for suitable applications. Two main approaches have been used to anchor organic groups onto the inner pore surface of mesoporous silicas: grafting method (post-synthesis) and co-condensation method (direct synthesis). Post-synthesis grafting of an organotrialkoxysilane, RSi(OR')₃, onto the pore surface of the mesoporous silica was the first method established for functionalization [16, 17]. This method is generic and allows the incorporation of wide variety of R groups including bulky substituents. However, neither the loading control nor the distributions of the functional groups, which depend on several parameters such as the number of residual silanol (SiOH) groups at the surface as well as their accessibility, are possible [18]. The alternative strategy; i.e., direct synthesis, consists of copolymerization of tetraethylorthosilicate (TEOS) and an organotrialkoxysilane RSi(OR')₃ in the presence of a structure-directing agent [19]. This one-step method, more which is challenging and also more attractive than grafting, is often preferred. Indeed, this method allows for a regular R group distribution within the channel

pores as well as loading control within the limits of the content supported by the micelle [20]. Recently, highly functionalized organic – inorganic materials with lamellar structure have been prepared by a simple approach [21]. These materials were obtained by hydrolysis and polycondensation of monosilylated precursors in water under acidic conditions without any structure-directing agent. The polycondensation and organization were induced by self-assembly thanks to hydrophobic (van der Waals) interactions between alkylene chains [22]. This paper describes the preparation of mesoporous and lamellar organic–inorganic hybrid materials functionalized with ammonium carboxylate (COO⁻, Et₃NH⁺) groups and their use for the extraction of heavy metals from water. The extraction is performed by exchange of lead ions (Pb²⁺) with Et₃NH⁺ ions.

2 Experimental Sections

All chemicals mentioned below were purchased from Sigma Aldrich and were used as supplied.

2.1 Synthesis

2.1.1 Hexagonal Mesoporous Functionalized Silica SBA²⁰-COO⁻ N⁺ and SBA¹⁰-COO⁻ N⁺

Two mesoporous functionalized hybrid silica containing COOH groups in the pores with different amounts of organic groups were prepared: HOOC(CH₂)₃SiO_{1.5}/nSiO₂ with n = 4 (SBA²⁰-COOH, where SBA = mesoporous silica and 20 = % of organic groups and COOH functional groups), and n = 9 (SBA¹⁰-COOH). Materials SBA²⁰-COOH and SBA¹⁰-COOH were synthesized by the sol-gel process and inspired from the procedure described by Folch et al. [23]. For the synthesis of SBA²⁰-COOH, 4.0 g triblock copolymer [EO₂₀PO₇₀EO₂₀ with PEO [poly(ethylene oxide)] and PPO [poly(propyleneoxide)] and Pluronic P123 as surfactant were dissolved in aqueous HCl (160 ml, pH 1.5). This solution was poured into a mixture of TEOS (7.84 g, 36.0 mmol) and 3-cyanopropyltriethoxysilane (2.08 g, 9.0 mmol) at room temperature. The mixture was stirred for 2 h giving rise to a microemulsion. After heating the transparent solution at 60°C, a small amount of NaF (80 mg) was added with stirring to induce polycondensation. The mixture was left at 60°C with stirring for 48 h. The resulting

solid was filtered and washed with ethanol and ether. The surfactant was removed by hot ethanol extraction in a Soxhlet apparatus for 24 h. After filtration and drying at 60°C under vacuum, 3.10 g (95 %) of the nitrile functionalized material were obtained as a white solid. This solid was converted to carboxylic acid functionalized silica, SBA²⁰-COOH, by treatment with a H₂O/H₂SO₄ solution (50 ml, 1/1 v/v), stirred at 150°C for 5 h, filtered, washed with water and acetone and dried under vacuum.

SBA¹⁰-COOH was obtained with a similar yield but starting with 3-cyanopropyltriethoxysilane (1.04 g, 4.49 mmol) and TEOS (8.40 g, 40.41 mmol).

The carboxylic functions (-COOH) were chemically converted to ammonium salts -COO⁻,Et₃NH⁺ (represented COO⁻ N⁺) by mixing 1.0 g each of SBA¹⁰-COOH or SBA²⁰-COOH with toluene (20 mL) and triethylamine (20 mL) and heated under reflux for 48 h. The solid products, SBA¹⁰-COO⁻N⁺ or SBA²⁰-COO⁻N⁺, were recovered by filtration, washed several times with toluene, then acetone and dried at 50°C under vacuum for 24 h.

2.1.2 Functionalized Lamellar Material L-COO⁻N⁺

The COOH-functionalized lamellar material, O_{1.5}Si(CH₂)₃-COOH, was synthesized according to the procedure described by Mouawia et al. [21]. To 3-cyanopropyltriethoxysilane (3.02 g, 13.0 mmol), was added sulfuric acid solution (60 mL, 50 % molar) at 30°C. The resulting mixture was stirred at 30°C for 45 min. The produced ethanol was removed under vacuum from the resulting clear solution in order to avoid subsequent esterification. The solution was then placed into a Teflon bottle and kept in an oven at 150°C for 6 h without stirring. The solid product was recovered by filtration and washed successively with water (500 mL), acetone (20 mL) and ether (20 mL). After drying at 50°C under vacuum for 12 h, 1.75 g (97 %) of O_{1.5}Si(CH₂)₃-COOH (L-COOH, L = lamellar material and COOH is the functional group) were obtained as a white powder. ¹³C NMR (δ ppm, 75 MHz, CP-MAS): 14.40,18.99, 37.36 61.17 and 179.43. ²⁹Si NMR (δ ppm, 60 MHz, CP-MAS): -68.83 (T³).

The carboxylic groups (-COOH) were chemically converted to ammonium salts -COO⁻,Et₃NH⁺ (represented by COO⁻N⁺) groups by mixing L-COOH (1 g) with toluene (10 mL) and triethylamine (10 mL) followed by heated under reflux for 24 h. The solid was filtrated and washed to eliminate the excess of Et₃N. After drying under vacuum in oven at 50°C for 12 h, L-COO⁻N⁺ was obtained quantitatively as a white powder.

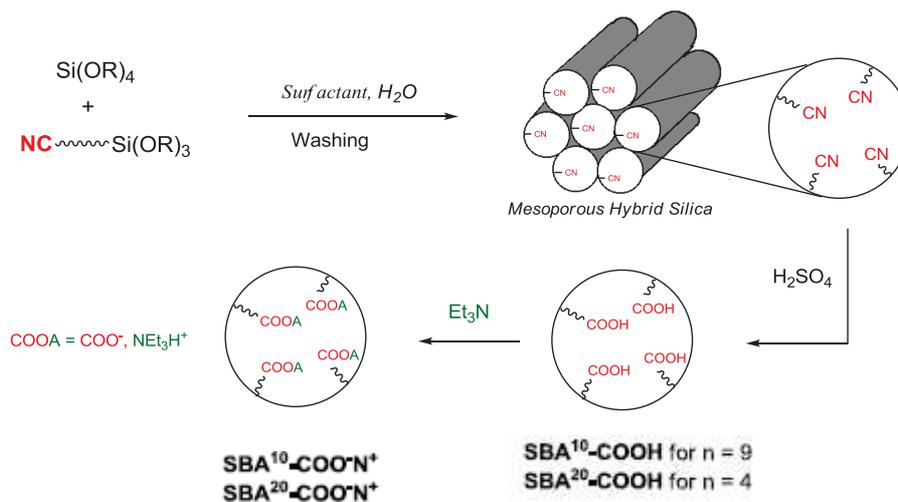


Fig. 1 General synthesis of mesoporous materials $\text{SBA}^{10}\text{-COO}^-\text{N}^+$ and $\text{SBA}^{20}\text{-COO}^-\text{N}^+$

2.1.3 Extraction Tests

First, a Pb^{2+} solution (5 ppb) was prepared by dilution from commercial aqueous solution (1,000 ppm) in 0.5 % HNO_3 . The mesoporous materials, $\text{SBA}^{20}\text{-COO}^-\text{N}^+$ and $\text{SBA}^{10}\text{-COO}^-\text{N}^+$, were tested as follows: 2.5 mL of Pb^{2+} Solution (5 ppb) were added to the hybrid material (0.125 g) and the resulting suspension was stirred at room temperature for different times intervals. After filtration, the filtrate was analyzed immediately by atomic absorption spectroscopy. The lamellar material, $\text{L-COO}^-\text{N}^+$, was tested by the same manner but using 10 mL of Pb^{2+} solution (10 ppm) for 0.125 g of material.

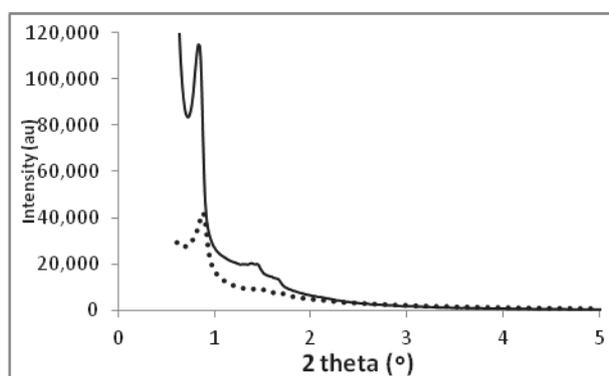


Fig. 2. Small angle XRD patterns of $\text{SBA}^{20}\text{-COO}^-\text{N}^+$ (dotted line) and $\text{SBA}^{10}\text{-COO}^-\text{N}^+$ (continuous line).

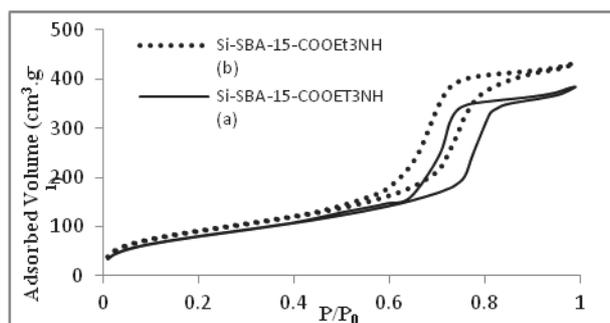


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of $SBA^{20}-COO^-N^+$ (dotted line) and $SBA^{10}-COO^-N^+$ (continuous line).

2.2 Physicochemical Measurements

Cross-polarization magic angle spinning (CP MAS) ^{29}Si and ^{13}C CP-MAS NMR spectra were recorded on a Bruker FTAM 300. For both nuclei, the repetition time was 5 s for ^{13}C and 10 s for ^{29}Si , with contact times of 2 ms for ^{13}C and 5 ms for ^{29}Si . Specific surface areas were determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method with a Micromeritics ASAP2010 analyzer. Elemental analyses were performed using the FlashEATM 1112 CHN analyzer. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained with a Hitachi S2600 N microscope. The IR spectra were recorded with a Perkin–Elmer 1600 spectrometer. Powder X-ray diffraction patterns were measured with a Bruker D5000 diffractometer equipped with a rotating anode. Atomic absorption spectroscopy was carried out using Thermo M series equipped with both a graphite furnace, flame AAS and a lead data-coded hollow cathode lamp.

3 Results and Discussion

Mesoporous-functionalized hybrid materials, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3 \text{SiO}_{1.5}/n\text{SiO}_2$ (Fig. 1), containing COOH groups in the pores with different amounts of silica were prepared. Two organic/silica ratios were chosen. For $n = 4$, the resulting material is called $SBA^{20}-\text{COOH}$, where SBA is the mesoporous silica, 20 indicates the % of organic groups and COOH is the functional group); for $n = 9$, the resulting material is symbolized $SBA^{10}-\text{COOH}$. The COOH groups were converted to their corresponding ammonium salts by treatment with an excess of triethylamine (Et_3N) to give respectively, $SBA^{10}-\text{COO}^-N^+$ and $SBA^{20}-\text{COO}^-N^+$ (Fig. 1).

3.1 Characterization

Hexagonal mesoporous functionalized silica SBA¹⁰-COO⁻N⁺ and SBA²⁰-COO⁻N⁺ were characterized by XRD and nitrogen adsorption. The X-ray diffraction patterns of the mesoporous materials clearly demonstrate the hexagonal arrangement of the silica network even after the chemical transformations as shown by the reflections 100, 110 and 200 (Fig. 2); the X-ray pattern for the mesoporous solid SBA-15 was taken as a Ref. [24]. The (100) plane is slightly offset for SBA¹⁰-COO⁻N⁺, which makes SBA²⁰-COO⁻N⁺ better organized. This difference has been already observed and can be explained by the amount of organic content in the mesopores [25].

The nitrogen adsorption–desorption isotherms of SBA²⁰-COO⁻N⁺ and SBA¹⁰-COO⁻N⁺ are shown in Fig. 3. Both solids show isotherms of type IV with an H1 hysteresis loop that is strongly similar to that observed for SBA-15. This reveals, once again, that the hexagonal structure of the hybrid materials is maintained after chemical modifications.

The textural properties of SBA²⁰-COO⁻N⁺ and SBA¹⁰-COO⁻N⁺ are presented in Table 1.

Material	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)
SBA ²⁰ -COOH	532	0.79
SBA ¹⁰ -COOH	444	1.06
SBA ²⁰ -COO ⁻ N ⁺	298	0.56
SBA ¹⁰ -COO ⁻ N ⁺	334	0.64

Table 1. Textural properties of the mesoporous hybrid materials.

Thus, the specific surface area is strongly reduced (SBET decreased from 444 to 298 m².g⁻¹ in SBA²⁰-COO⁻N⁺ and from 532 to 334 m².g⁻¹ in SBA¹⁰-COO⁻N⁺) (Table 1). Similarly, the pore volumes decrease from 1.06 to 0.56 cm³.g⁻¹ and from 0.79 to 0.64 cm³.g⁻¹ for SBA²⁰-COO⁻N⁺ and SBA¹⁰-COO⁻N⁺, respectively. This large diminution of the textural properties is

a good indication of the accessibility of the functional groups and their modified products; i.e. substitution of the small hydrogen atoms by Et_3NH^+ groups.

Finally, the elemental analysis results show that the amount of nitrogen present is 1.3 % in $\text{SBA}^{20}\text{-COO}^-\text{N}^+$ and 1.0 % in $\text{SBA}^{10}\text{-COO}^-\text{N}^+$. From these values, it can be deduced that the -COOH groups were fully converted to -COO^- , Et_3NH^+ .

In addition to the above materials, a COO^- , Et_3NH^+ functionalized lamellar material $\text{L-COO}^-\text{N}^+$ was prepared by hydrolysis and polycondensation of 3-cyanopropyl- triethoxysilane in the presence of concentrated sulfuric acid solution (Fig. 4). The details of the synthesis are described in the experimental section. The material was obtained quantitatively and recovered by filtration [L-COOH where L is the lamellar material and COOH is the functional groups]. L-COOH was converted into $\text{L-COO}^-\text{N}^+$ by treatment with triethylamine (Fig. 4).

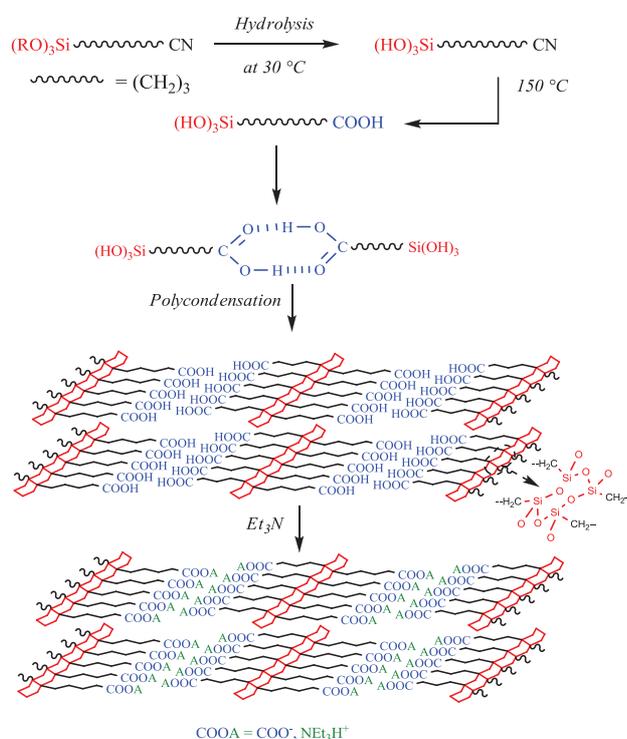


Fig. 4 General synthesis of lamellar material $\text{L-COO}^-\text{N}^+$.

Powder X-ray diffraction pattern (Fig. 5) of the functionalized lamellar material exhibits a well-defined (100) peak at $q = 4.6 \text{ nm}^{-1}$ and has an interlayer distance of 1.36 nm. A second weak peak (200) is present at $q = 8.40 \text{ nm}^{-1}$. Both peaks are characteristic of a lamellar structure [21]. Another peak is observed at $q = 15.70 \text{ nm}^{-1}$ and is attributed to the alkyl chains packing within the layers [22]. It is worth noting that the lamellar materials are nonporous in

comparison to the mesostructured materials; and, as expected, the surface areas are very low (SBET 10 m²g⁻¹) [26].

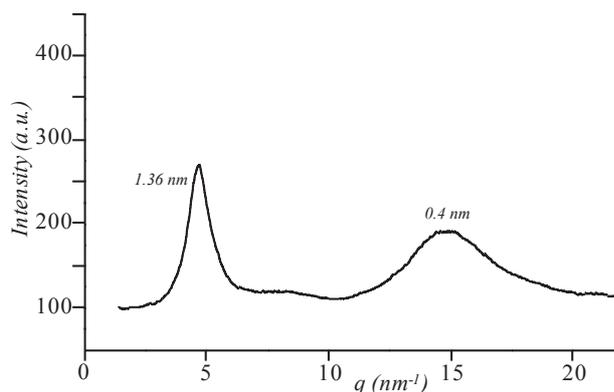


Fig. 5 XRD pattern of the functionalized lamellar material L-COOH

The ²⁹Si CP-MAS NMR spectrum (Fig. 6) of the functionalized lamellar material L-COOH displays one signal at -68.8 ppm attributed to the T³ group; i.e., [C-Si(OSi)₃], confirming the high degree of polycondensation of materials. The absence of resonance near -100 ppm indicates that there is no cleavage of Si-C bonds during the sol-gel process and hydrothermal treatment. The ¹³C CP-MAS NMR spectrum (Fig. 6) of the functionalized lamellar material L-COOH, displays three sets of signals. The three signals at 14.4 ppm, 19.9 ppm and 37.3 ppm are attributed to the propyl spacer unit. Another signal at 61.1 ppm is due to the formation of a small amount of ester by reaction between the acid groups and some remaining ethanol. Another peak at 179.4 ppm is attributed to the carbonyl resonance of the carboxylic acid groups. The absence of a peak at 120 ppm clearly shows that the CN group is totally converted to COOH.

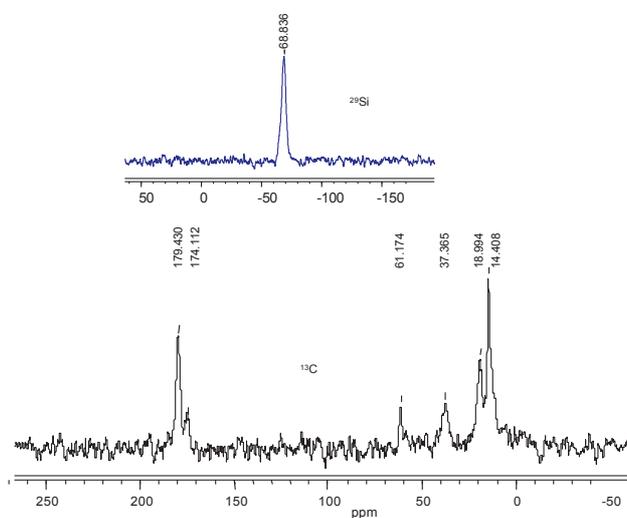


Fig. 6 ^{29}Si and ^{13}C CP-MAS NMR spectra of the lamellar material L-COOH.

3.2 Applications

The efficiency of all the hybrid materials containing the ammonium (Et_3NH^+) groups was tested for lead ion Pb^{2+} extraction in water (Fig. 7) following the procedure mentioned in the experimental section.

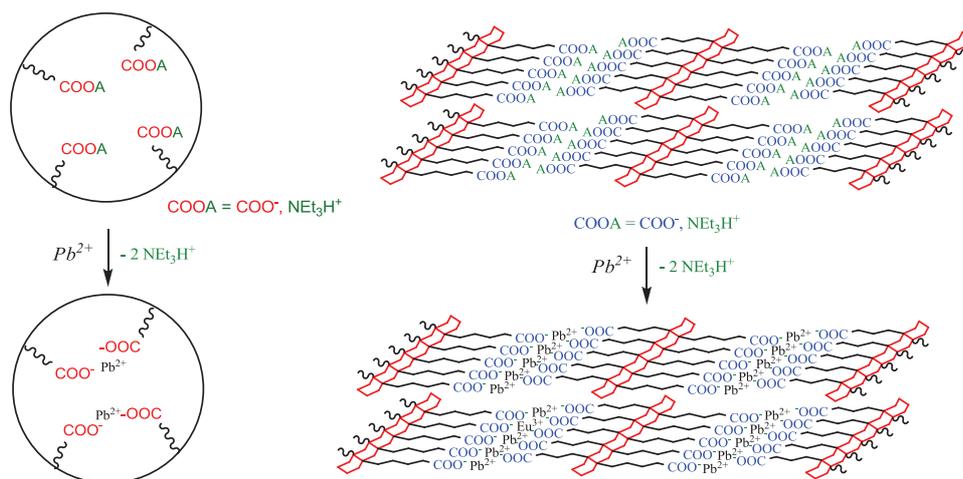


Fig. 7. Pb^{2+} extraction with $-\text{COO}^-$, Et_3NH^+ hexagonal and lamellar functionalized materials

For this study, hybrid materials were treated with an aqueous solution containing Pb^{2+} at a concentration of 1,000 ppm. The suspensions were filtrated after 10, 20, 30 and 40 min and the filtrates were immediately analyzed. The hybrid material $\text{SBA}^{20}-\text{COO}^-\text{N}^+$ extracted relatively large amounts of Pb^{2+} with exposure time (Fig. 8). The concentration of lead decreased significantly after 10 min and is almost zero after 40 min. The results obtained for $\text{SBA}^{10}-\text{COO}^-\text{N}^+$, although similar, demonstrate less efficiency in extracting lead when compared to $\text{SBA}^{20}-\text{COO}^-\text{N}^+$. Recyclability experiments were carried out at $t = 5$ min for each of the two compounds and repeated five times. It should be noted that both solids are recyclable. Their cationic exchange capacity remained constant after five successive tests at $t = 5$ min. Concerning the regeneration process, after being used to adsorb Pb^{2+} from a 5 ppb solution for 5 min, the powder was filtered, treated first with acidified water for a few minutes at room temperature and then with triethylamine solution (in toluene). After filtration, the material was reused in another 5 ppb solution for adsorption. It is important to note that the functionalized lamellar material $\text{L}-\text{COO}^-\text{N}^+$ extracts more of lead in a shorter time relative to the mesoporous material. Indeed, in 10 min, all the Pb^{2+} ions were extracted for lamellar hybrid material whereas 40 min are needed for the mesoporous materials.

Moreover, the lamellar material is recyclable; its cationic exchange capacity remains constant after two successive tests at $t = 5$ min. Finally, since both materials were obtained by precipitation, the sizes of particles estimated by scanning electron microscopy are very similar; e.g., $\sim 5\mu\text{m}$ (Fig. 9); and, the accessibility should be comparable. The most significant property of the functionalized lamellar materials is that they self-organization (proximity of COO^- units) better than the mesoporous solids $\text{SBA}^{20}\text{-COO}^-\text{N}^+$ and $\text{SBA}^{10}\text{-COO}^-\text{N}^+$. Thus the lamellar material allows an increased heavy metal uptake.

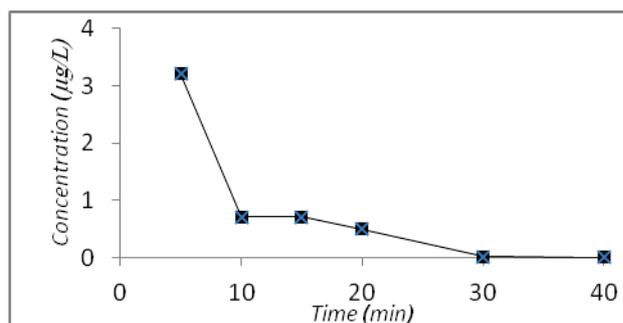


Fig. 8 Concentration of Pb^{2+} ($\mu\text{g/L}$) versus time after cationic exchange with $\text{SBA}^{20}\text{-COO}^-\text{N}^+$

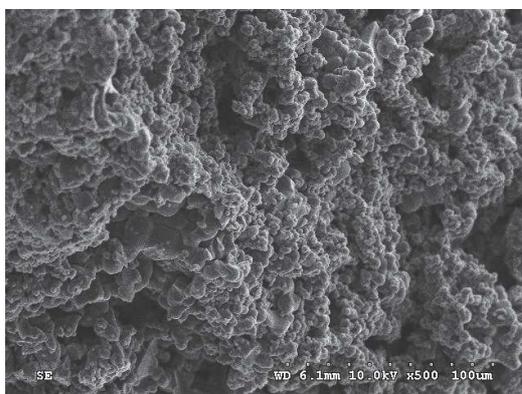


Fig. 9 SEM image of hybrid material L-COOH

4 Conclusions

Mesoporous ($\text{SBA}^{20}\text{-COO}^-\text{N}^+$ and $\text{SBA}^{10}\text{-COO}^-\text{N}^+$) and lamellar (L-COOH and L-COON^-) functionalized materials were prepared, characterized and their capacities to extract heavy metals from aqueous media were evaluated. The lamellar hybrid material shows a high capability by comparison to the mesoporous material, which indicates that the content of ions depends on the local- rather than long-range order. The results of this study, in terms of

efficiency, reproducibility and recyclability of materials are encouraging to extend their use on others ions and especially for lanthanides.

Acknowledgments

The authors thank Mrs. Christine Biolley, Dominique Granier (ICGM, Universite Montpellier II, France) for solid state NMR and XRD measurements, the CNRS and the Universite Montpellier II for financial support. The authors thank also Miss Mira Younis (Department of Chemistry, University of Balamand, Lebanon) for GF-AAS measurements.

References

1. G. Lockitch, Perspectives on lead toxicity. *Clin. Biochem.* 26, 371 (1993)
2. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* 15, 3559 (2005)
3. C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, 1st edn. (Academic Press, San Diego, 1990)
4. G. KICKELBICK, *Hybrid Materials* (Wiley, Weinheim, 2006)
5. A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, *Chem. Soc. Rev.* 40, 563 (2011)
6. C.O. Turrin, V. Maraval, A. Mehdi, C. Reye, A.M. Caminade, J.P. Majoral, *Chem. Mater.* 12, 3848 (2000)
7. E. Besson, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, *J. Mater. Chem.* 16, 146 (2006)
8. B. Karimi, M. Vafaezadeh, *Chem. Commun.* 48, 3327 (2012)
9. A.F. Grandsire, C. Laborde, F. Lamaty, A. Mehdi, *Appl. Organometal. Chem.* 24, 179 (2010)
10. A. Walcarius, L. Mercier, *J. Mater. Chem.* 20, 4478 (2010)
11. S. Tao, C. Wang, W. Ma, S. Wu, C. Meng, *Micropor. Mesopor. Mater.* 147, 295 (2012)
12. M. Berlin, J. Allen, V. Kailasam, D. Rosenberg, E. Rosenberg, *Appl. Organometal. Chem.* 25, 530 (2011)

13. A.B. Descallzo, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 5924 (2006)
14. Q. Zheng, Y. Zhu, J. Xu, Z. Cheng, H. Li, X. Li, *J. Mater. Chem.* 22, 2263 (2012)
15. J.L. Blin, C. Otjacques, G. Herrier, B. SU, *Int. J. Inorg. Mater.* 1, 75 (2001)
16. L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* 9, 500 (1997)
17. P.M. Price, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Dalton* 2, 101 (2000)
18. A. Walcarius, C. Delacôte, *Chem. Mater.* 15, 4181 (2003)
19. M. Kruk, T. Asefa, M. Joroniec, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6383 (2002)
20. R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, *J. Mater. Chem.* 18, 4193 (2008)
21. R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, *J. Mater. Chem.* 18, 2028 (2008)
22. J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, *J. Mater. Chem.* 15, 841 (2005)
23. B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, C. Gue'rin, A. Mehdi, C. Reye, *J. Mater. Chem.* 14, 2703 (2002)
24. D.Y. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024 (1998)
25. B. Blanco, A. Mehdi, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, C. Reye, *Tetrahedron Lett.* 45, 8789 (2004)
26. J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 11204 (2005)

Résumé / Abstract

Résumé : Le domaine des matériaux hybrides organiques-inorganiques prend beaucoup plus d'importance de jour en jour. Ce projet de thèse traite les avantages de ce genre de matériaux et synthétise des matériaux utilisés dans deux domaines, le premier celui de l'énergie et le second dans l'environnement.

Des matériaux π -conjugués à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de silice sont synthétisés, polymérisés par sol-gel, caractérisés et utilisés dans des applications concernant la photovoltaïque. Le principe est d'utiliser l'auto-assemblage des matériaux pour favoriser une polymérisation régiorégulière du thiophène.

D'un autre côté, des matériaux mésoporeux et d'autres lamellaires fonctionnalisés parfois par le triéthylamine et parfois par le sodium sont préparés et comparés lors de l'utilisation dans la dépollution de l'eau de cations et puis d'anions. Les résultats montrent que les matériaux lamellaires traités avec du sodium sont les plus efficaces dans ce genre d'extraction. Ces mêmes matériaux sont testés au niveau de la catalyse chimique et de l'époxydation qui a ouvert plusieurs perspectives sur le sujet.

Abstract: The field of organic-inorganic hybrid materials takes much more importance day by day. This thesis project addresses the benefits of such materials and summarizes the materials used in two areas, energy and environment.

π -conjugated materials based on poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and silica are synthesized polymerized by sol-gel, characterized and then used in applications for photovoltaics. The principle is to use the self-assembly of materials to promote polymerization of regioregular thiophene.

On the other hand, mesoporous materials and other lamellar functionalized sometimes by triethylamine and sometimes by sodium are prepared and compared in use in the depollution of water of cation. The results show that the layered materials treated with sodium are the most effective in this type of extraction. Other materials were synthesized and used for depollution of water from anions. These same materials were tested in terms of chemical catalysis and epoxidation which opened several perspectives on the subject.