



HAL
open science

Contrôle de la réactivité bio-inspirée de complexes de cuivre par des silices mésoporeuses fonctionnalisées pour de la production sélective de peroxyde d'hydrogène via activation du dioxygène

Charlotte Maia

► To cite this version:

Charlotte Maia. Contrôle de la réactivité bio-inspirée de complexes de cuivre par des silices mésoporeuses fonctionnalisées pour de la production sélective de peroxyde d'hydrogène via activation du dioxygène. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALV046 . tel-04397391

HAL Id: tel-04397391

<https://theses.hal.science/tel-04397391>

Submitted on 16 Jan 2024

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



LABORATOIRE
DE CHIMIE
ENS DE LYON



Université
Grenoble Alpes

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : CSV-Chimie et Sciences du Vivant

Spécialité : Chimie inorganique et Bio inorganique

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux

Contrôle de la réactivité bio-inspirée de complexes de cuivre par des silices mésoporeuses fonctionnalisées pour une production sélective de peroxyde d'hydrogène *via* activation du dioxygène

Control of the bio-inspired reactivity of copper complexes by functionalized mesoporous silica for the selective production of hydrogen peroxide through dioxygen activation

Présentée par : Charlotte MAIA

Direction de thèse :

Stéphane TORELLI

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Laurent BONNEVIOT

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ENS de Lyon

Rapporteurs :

Peter HESEMANN

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, ICGM, Institut Charles Gerhart, Montpellier

Frédéric BANSE

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Paris-Sud Orsay

Thèse soutenue publiquement le **19 septembre 2023**, devant le jury composé de :

Stéphane TORELLI

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, Université Grenoble Alpes

Peter HESEMANN

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, ICGM, Institut Charles Gerhart, Montpellier

Frédéric BANSE

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Paris-Sud Orsay

Fabrice THOMAS

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes, Président du jury

Catherine BELLE

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS, Université Grenoble

Yasmina MEKMOUCHE

CHARGÉE DE RECHERCHE, CNRS, ISM², Université de Marseille

Invités :

Belen ALBELA

MAÎTRE DE CONFÉRENCES, ENS de Lyon

Laurent BONNEVIOT

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ENS de Lyon



Remerciements

Pour m'avoir accompagnée tout au long de cette aventure qu'auront été ces presque quatre années de thèse, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse Stéphane Torelli et Laurent Bonneviot.

Stéphane, merci pour nos nombreux échanges autour de café et à la paillasse, mais aussi pour ton aide avec les dernières expériences, cela m'a beaucoup appris.

Laurent, un grand merci pour ta pédagogie lors de nos nombreuses réunions j'ai beaucoup progressé grâce à cela et me suis prise d'affection pour les silices.

Il est aussi indispensable que je remercie Belèn, pour sa bienveillance, son professionnalisme, sans qui mes déplacements à l'ENS de Lyon n'auraient pas été aussi agréables, qui m'a été d'un grand soutien pendant cette thèse.

Un grand merci également au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux du CEA Grenoble de m'avoir accueilli pendant ma thèse. Plus particulièrement à pour son appui à à chacun de mes CSI, à Nicolas pour la séquence de ^{29}Si -RMN qu'il a optimisée pour mes échantillons, à Matthieu pour ses conseils dans le laboratoire et à Nathalie pour sa patience et son concours dans la gestion de mes avis de déplacement. Je remercie également l'ensemble de l'équipe BioCE pour son accueil pendant ces années.

En outre, je tiens à remercier le laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon pour son chaleureux accueil lors de mes nombreux allers-retours Grenoble-Lyon. Merci à Alla, Jianan, Zeina et Bruno d'avoir partagé le laboratoire avec moi, tout particulièrement à Zeina et Bruno pour leur aide précieuse dans ce laboratoire des silices.

Il est à mon sens essentiel que je remercie toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide lors de mes expériences, Jacques pour les nombreuses masses et quelques cristaux, Christophe pour les voltamétries cycliques de mes silices et Julien pour l'ICP.

Un grand merci à Manel, ma collègue de bureau, sans qui cette aventure aurait été beaucoup moins drôle, à mes amis parisiens qui m'ont soutenue, remotivée et surtout à mes parents ainsi que ma petite sœur sans qui je n'aurais pas tenu.

Pour finir, merci à toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de cette thèse et qui en ont fait une aventure mémorable et passionnante.

Table des matières

Liste des abréviations et formules chimiques _____	11
Introduction générale _____	15
Chapitre 1 : Introduction bibliographique _____	19
1. Entre catalyse homogène et catalyse hétérogène _____	21
2. De la catalyse enzymatique à la bio-inspiration _____	24
3. Vers une catalyse hétérogène bio-inspirée supportée _____	31
4. Stratégie et articulation du projet _____	40
Chapitre 2 : Synthèse de dérivés de ferrocènes silylés _____	43
1. Généralités sur le ferrocène et ses dérivés _____	45
2. Synthèse de dérivés ferrocènes pour un ancrage sur les LUS. _____	53
2.1. Stratégies de synthèse _____	53
2.2. Substitutions de dérivés de ferrocènes avec un groupement triéthoxysilane _____	56
2.3. Incorporation du groupement aminopropylsilatrane sur des dérivés de ferrocènes carboxaldéhydes _____	62
3. Conclusion _____	69
Chapitre 3 : Préparation et fonctionnalisation de LUS _____	71
1. Nomenclature _____	73
2. Généralités sur la préparation des LUS _____	74
3. Fonctionnalisation des LUS avec les dérivés de ferrocène _____	75
3.1. Stratégie de préparation des surfaces _____	75
3.2. Stratégie de fonctionnalisation _____	77
3.3. Caractérisation des surfaces pré traitées _____	79
3.4. Comparaison de l'ancrage de l'aminopropylsilatrane et de l'aminopropyltriéthoxysilane _____	84
3.5. Approche A : Fonctionnalisation de la LUS-E _____	86
3.6. Approche B : fonctionnalisation de la LUS-Ep _____	90
3.7. Approche C : fonctionnalisation de la LUS-Cap _____	92
4. Conclusion _____	94
Chapitre 4 : Optimisation de la synthèse de silices mésoporeuses de type LUS à larges pores _____	97
1. Etat de l'art sur l'élargissement de la taille de pores de silices mésoporeuses de type MCM-41 _____	99
1.1. Quelques généralités sur les méthodes d'élargissement de la taille de pores _____	99
1.2. Élargissement de pores de silices en utilisant des agents et co-agents gonflants _____	101
1.3. Choix stratégique pour les synthèses rapides par micro-ondes _____	102
2. Élargissement de pores des LUS en synthèse rapide par micro-ondes _____	104
2.1. Paramètres ciblés et nomenclature _____	104
2.2. Optimisation des paramètres pour une adaptation du protocole des LUS _____	106

3. Conclusion sur la méthode d'optimisation et de synthèse des LUS à larges pores _____	113
Chapitre 5 : Réactions de réduction du dioxygène catalysées par un complexe de cuivre (II) mononucléaire à ligand bis[(2-quinoline)méthyle](4-méthyle-benzyl)amine _____	115
1. Généralités sur les réactions de réduction de l'oxygène (ORR) et les complexes bio-inspirés de cuivre activant O ₂ _____	117
1.1. Définitions des ORR _____	117
1.2. Propriétés et activation du dioxygène _____	118
1.3. État de l'art des catalyses d'ORR en présence de réducteurs sacrificiels _____	119
1.4. Complexes de cuivres bio-inspirés catalysant des ORR en présence de réducteurs sacrificiels _____	121
2. Évaluation de l'activité du nouveau complexe (6a) en ORR en présence des différents ferrocènes fonctionnalisés _____	129
2.1. Stratégie mise en place pour évaluer l'activité de catalyse en ORR _____	129
2.2. Synthèse du complexe mononucléaire de cuivre (6a) _____	130
2.3. Étude de l'activité de catalyse en ORR de (6a) en conditions homogènes avec les différentes sources de ferrocènes fonctionnalisés _____	133
3. Conclusion sur l'étude de l'activité catalytique en ORR de (6a) avec nos différents dérivés de Fc _____	148
Conclusion générale _____	149
Perspectives _____	151
Bibliographie _____	153
Partie expérimentale _____	165
1. Descriptions de quelques techniques d'analyse utilisées _____	167
1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) _____	167
1.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) _____	169
1.3. Infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR) _____	169
1.4. Analyse d'absorption et désorption de N ₂ _____	171
1.5. Résonance Magnétique Nucléaire du ²⁹ Si et ¹³ C du solide _____	175
1.6. Voltamétrie cyclique _____	176
1.7. Spectrophotométrie UV-Vis _____	177
1.8. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) _____	178
1.9. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) de systèmes S = 1/2 _____	180
2. Protocoles _____	181
2.1. Produits et instruments _____	181
2.2. Protocoles de synthèse des Fc _____	182
2.3. Protocoles de synthèse des LUS _____	192
2.4. Protocoles de synthèse du complexe (6a) _____	199
2.5. Protocoles de suivi des réactions de cinétiques et dosage de H ₂ O ₂ _____	200
Annexes _____	203

S1 : Données cristallographiques pour $^{8\text{Me}}\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$	204
S2 : Données cristallographiques pour $^{8\text{Me}}\text{Fc}(\text{COCH}_3)$	205
S3 : Données cristallographiques pour le bis(benzylméthyl)aminopropylsilatrane	208
S4 : Données cristallographiques pour Fc^{NHSi}	210
S5 : Données cristallographiques pour (6a)	213

Liste des abréviations et formules chimiques

ΔE : différence de potentiels
 $^{10}\text{MeFc}$: décaméthylferrocène
 $^{2}\text{MeFc}$: diméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFc}$: octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFc}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$: biséthyltriéthoxysilane octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFc}(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$: biséthan-2-ol octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFc}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$: monoéthyltriéthoxysilane octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFc}(\text{CHCH}_2)_2$: bisvinyl octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFc}(\text{COCH}_3)_2$: bisacétyle octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFcCH}(\text{OH})\text{CH}_3$: monoéthan-2ol octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFcCHCH}_2$: monovinyl octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFcCHO}$: carboxaldéhyde octaméthylferrocène
 $^{8}\text{MeFcCOCH}_3$: monoacétyle octaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{N}}$: iminopropyle nonaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{NBut}}$: iminobutyle nonaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$: aminobutyle nonaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$: aminopropylsilatrane nonaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$: N-méthyle aminopropylsilatrane nonaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$: N-acétyle aminobutyle nonaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$: N-acétyle aminopropylsilatrane nonaméthylferrocène
 $^{9}\text{MeFc}^{\text{NSi}}$: iminopropylsilatrane nonaméthylferrocène
 Al_2O_3 : alumine
 AlCl_3 : chlorure d'aluminium
 Ar : argon
 ATG : analyse de thermogravimétrie
 atm : atmosphère
 ATP : adénosine triphosphate
 BioCE : Bioinorganique, Catalyse et Environnement
 BJH : modèle de Barrett, Joyner et Halenda
 C_{10} : décane ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)
 CH_2Cl_2 : dichlorométhane
 CH_3CN : acétonitrile
 CHCl_3 : chloroforme
 CH_3COCl : chlorure d'acétyle
 CH_4 : méthane
 CTABr : bromure de cétyltétraméthylammonium
 CTATos : tosylate de cétyltétraméthylammonium
 d ; d_{pore} : diamètre de pores
 $d_{(100)}$: paramètre de maille
 DMF : N,N-diméthylformamide
 DRX : diffraction des rayons X
 $d\text{TG}$: dérivé du thermogramme
 DTP : distribution de taille de pores
 e^- : électrons
 EOS : fonction d'ancrage triéthoxysilane
 e_{paroi} : épaisseur de paroi
 SHE : électrode standard à hydrogène

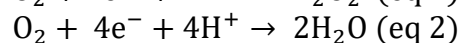
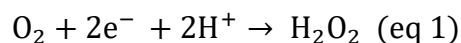
EtOAc : acétate d'éthyle
EtOH : éthanol
Fc : ferrocène
Fc^{(CH₂)₃Si(OEt)₃} : éthyltriéthoxysilane ferrocène
Fc⁺ : ferrocénium
Fc⁺⁰ : couple redox ferrocénium/ferrocène
Fc^{CHCH₂} : vinylferrocène
Fc^{CHO} : carboxaldéhyde ferrocène
Fc^{NSi} : iminopropylsilatrane ferrocène
Fc^{Si} : éthyltriéthoxysilane ferrocène
FeBr₂ : bromure de fer (II)
FT-IR : infrarouge à transformée de Fourier
GC : *Glassy carbon*, carbone vitreux
H⁺ : protons
H₂ : dihydrogène
H₂O : eau
H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène
HClOH : acide hypochloreux
HDMSO : hexaméthylsiloxane
HMDS : hexaméthylidisilazane
HSi(OEt)₃ : triéthoxysilane
ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
K₂CO₃ : carbonate de potassium
K-M : modèle Kubelka-Munck
LCBM : Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux
LiAlH₄ : tétrahydroaluminat de lithium
LPMO : *Lytic Polysaccharides Monoxygenases*
LUS : *Laval University Silica*
LutHBF₄, Lut : sel de lutidinium tétrafluoroborate, lutidine
MCM : *Mobil Composition of Matter*
MeBzQ : bis(4-méthylbenzyl)2-méthylquinoline)amine
MeI : iodure de méthyle
MeOH : méthanol
MeSiCl₃ : méthyltrichlorosilane
MLCT : *metal-to-ligand charge transfer*
MOF : *Metal Organic Framework*
MS-ESI : spectrométrie de masse en mode électrospray
MTS : *Micellar Template Silica*
MW : micro-ondes
N₂ : diazote
Na₂CO₃ : carbonate de sodium
NaBH₃CN : cyanoborohydrure de sodium
NaBH₄ : tétrahydroborate de sodium
NEt₃ : triéthylamine
N(EtOH)₃ : triéthanolamine
NTc : nanotube de carbone
O₂ : dioxygène
ORR : *Oxygen Reduction Reaction*, réaction de réduction du dioxygène
POCl₃ : trichlorure de phosphore
pTolSO₃H : acide para toluène sulfonique
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RPE : Résonance Paramagnétique Électronique

rpm : rotation par minute
salophen : 2,2'-éthylènebis(nitrilométhylidène)diphénol *N,N'*-phenylbis(salicylimine)
SAT : fonction d'ancrage silatrane
SBA: *Santa Barbara Amorphous*
 S_{BET} : surface spécifique
T.A : température ambiante
 t^{BuOK} : terbutylate de potassium
THF : tétrahydrofurane
TMA⁺ : ion tétraméthylammonium
TMB : triméthylbenzène
TOF : *turn over frequency*
TON : *turn over number*
V: volt
 V_{pore} : volume de pore

Introduction générale

Un grand nombre de procédés industriels restent aujourd'hui encore extrêmement énergivores et souvent polluants, particulièrement en chimie. Le contexte environnemental engage, fortement et inéluctablement, à leur trouver des alternatives dans le cadre de ce qui est appelé la « chimie verte ». À la fin des années 80, P. Anastas et J. C. Warner, ont introduit douze principes permettant de qualifier un procédé comme étant respectueux de l'environnement dans la perspective d'une économie durable.¹ Une des sources d'inspiration pour mettre en place ces alternatives est le monde vivant dans lequel l'activité métabolique, catalytique par nature, est essentiellement portée par des enzymes qui assurent une fonction biologique.

Parmi les procédés chimiques les plus polluants sont retrouvés ceux faisant intervenir des réactions d'oxydation. Ils sont souvent très énergivores et requièrent une intervention catalytique permettant à la fois de baisser les températures de réaction et d'en améliorer la sélectivité. La baisse des coûts énergétiques et la réduction des produits non désirés (déchets) sont en effet des points clefs dans le contexte de la chimie verte. Par ailleurs, les agents oxydants classiques sont souvent à base de métaux néfastes pour l'environnement et la santé comme les oxydes de chrome et de manganèse. En revanche, le dioxygène (O₂) et l'eau oxygénée (H₂O₂) dont le sous-produit est l'eau (H₂O) sont des oxydants verts par excellence. Les oxydations réalisées directement à partir de O₂ font intervenir de multiples étapes avec *in fine* la capture de quatre électrons, correspondant à la réduction du dioxygène selon les équations 1 et 2 appelées en anglais « *Oxygen Reduction Reactions* » (ORR):²



Une production sélective d'H₂O₂ pourrait permettre d'identifier une méthode alternative plus « verte » au procédé Anthraquinone. Ce procédé est très énergivore et polluant du fait de l'utilisation du couple redox hydroquinone-anthraquinone servant de relais à la transformation de O₂ en H₂O₂. Il fonctionne dans l'eau et ne peut donc produire que H₂O₂ aqueux dont la stabilité précaire nécessite l'ajout de stabilisants dont il faut se débarrasser à l'emploi.

Cet H₂O₂ aqueux est notamment utilisé pour la dépollution de l'eau ou encore pour tout procédé où la présence d'eau n'est pas problématique. De plus, la réduction efficace d'O₂ en H₂O s'inscrit parfaitement dans le domaine des énergies alternatives et plus particulièrement des piles à combustible. Cependant, en chimie fine où la valorisation d'un grand nombre de molécules organiques nécessite des oxydations régio voire énantiosélectives en milieu organique, la présence d'eau limite les rendements, la sélectivité et impose la gestion délicate de milieux multiphasiques.

Le contrôle délicat de ces ORR est opéré dans le vivant de façon très sélective grâce à des métalloenzymes spécifiques comme le cytochrome P450 ou encore la galactose oxydase à base de fer et de cuivre qui constituent deux exemples emblématiques.^{3,4} Il est donc logique de s'inspirer de la nature pour imaginer un procédé qui pourrait être appliqué à plus grande échelle. Cette démarche dite bio inspirée est en œuvre dans de multiples domaines. Elle est l'un des fondements du contenu de cette thèse.

L'utilisation de complexes métalliques bio-inspirés sera notre guide qui se base sur un travail exploratoire mené en amont au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (LCBM) et plus spécifiquement dans l'équipe Catalyse Bio-inorganique et Environnement (BioCE). Il a en effet été démontré dans la thèse de J. Mangué (2015-2018) qu'un contrôle des ORR pouvait être atteint en associant un système catalytique dinucléaire de cuivre avec des sources de protons et d'électrons sacrificiels. Elles sont, en effet, nécessaires à l'équilibre des réactions de réduction.⁵ En fonction des conditions de réaction, une sélectivité marquée envers la production d' H_2O_2 ou d' H_2O a été mise en évidence.

Néanmoins, le système actuel ne permet pas de récupérer H_2O_2 produit sans contamination par les réactifs. Pour pallier ce problème, une approche hétérogène est envisagée. L'hypothèse initiale est de proposer un système composé d'un catalyseur, d'une source de protons et d'une source d'électrons qui seraient greffés à la surface d'un matériau chimiquement inerte. Il serait alors possible de récupérer H_2O_2 produit en fin de réaction d'une manière plus facile et pratique (Figure 1). Parmi les supports existants, les silices mésoporeuses sont apparues comme des candidates parfaitement adaptées à cette problématique car elles présentent un réseau de pores et une surface spécifique fonctionnalisable.⁶ Pour source d'électrons nous avons choisi un des dérivés du ferrocène et pour source de protons un ammonium qui est le lutidinium tétrafluoroborate (LutHBF_4).

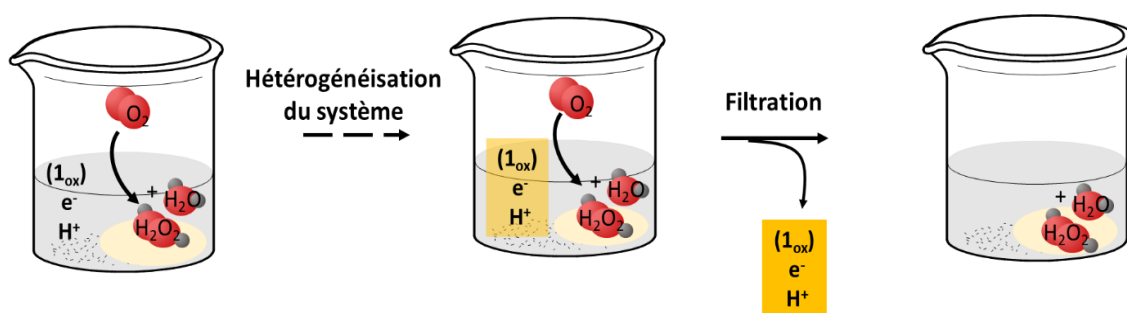


Figure 1. Représentation de l'objectif du projet : fonctionnalisation d'un matériau avec le système catalytique pour réduire O_2 en H_2O_2 et H_2O et pouvoir recycler le système catalytique supporté après filtration.

Au vu de la difficulté de pouvoir préparer et caractériser un matériau tri-fonctionnalisé, une approche ascendante (qui augmente en complexité) est apparue un choix judicieux. C'est pour cette raison que ce travail de thèse s'est focalisé sur l'étape de préparation de matériaux fonctionnalisés uniquement par diverses sources d'électrons ainsi que sur leurs utilisation en catalyse d'ORR. L'objectif est ici de pouvoir en maîtriser la synthèse et de le caractériser de manière non ambiguë avant de complexifier le système par intégration des autres partenaires (catalyseur et source de protons).

En conséquence, le premier chapitre de cette thèse consistera en une revue bibliographique non exhaustive sur les catalyseurs homogènes et hétérogènes bio-inspirés en lien avec la réaction étudiée. Quelques principes généraux de la catalyse seront également abordés avant d'arriver à la description de la stratégie mise en œuvre pour mener à bien ce projet.

Le deuxième chapitre présentera tout d'abord un l'état de l'art non exhaustif sur différents dérivés de la source d'électrons, que sont les dérivés du ferrocène puis les différentes stratégies de synthèse envisagées pour permettre leur intégration sur le support inorganique. Ce chapitre se conclura sur une étude de leurs propriétés électrochimiques.

Le troisième chapitre portera sur le support inorganique sélectionné, ici une silice mésoporeuse dite LUS. Il comportera en particulier un état de l'art ciblant la silice mésoporeuse choisie, sa préparation et fonctionnalisation de surface ainsi que les stratégies de synthèse pour incorporer des fonctions de type ferrocène.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'exploration de l'optimisation du diamètre de pores de cette silice mésoporeuse LUS. Il sera lui aussi constitué d'un état de l'art non exhaustif sur l'expansion de pores de silice suivit par les résultats de nos expériences sur les LUS.

Le cinquième chapitre, quant à lui, portera sur l'état de l'art de systèmes catalytiques bio-inspirés à base de cuivre visant à réduire O_2 . Ce dernier sera suivi par une description de la synthèse d'un complexe de cuivre, de la mise en place d'un système catalytique ainsi que l'évaluation de sa capacité de réduction d' O_2 en condition homogène et hétérogène.

Une conclusion ainsi que des perspectives sur ce projet seront apportées pour clôturer ce document.

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Préambule : les exemples sélectionnés dans ce chapitre servent essentiellement à illustrer les concepts nécessaires à l'introduction de ces travaux et sont de fait non exhaustifs.

1. Entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

Au cours du 19^{ème} siècle, le principe de catalyse est décrit pour la première fois par P. Sabatier, prix Nobel de chimie en 1912. Une réaction catalysée se définit comme une réaction accélérée par la présence d'un composant non consommé, le catalyseur. Ce dernier interagit avec les réactifs et favorise la transformation par abaissement de l'énergie d'activation. Cette diminution est aussi liée à une augmentation de la vitesse de réaction. Ces réactions peuvent se dérouler en milieu homogène ou en milieu hétérogène. L'étude et le développement de telles réactions ont permis l'essor de nombreux procédés industriels et de la chimie de synthèse.⁷⁻⁹

La catalyse en milieu homogène se définit comme la mise en présence de l'ensemble des réactifs et du catalyseur dans une même phase (essentiellement liquide).¹⁰ Ce type de catalyse est grandement exploité pour le développement de médicaments et dans l'industrie de la chimie fine.¹⁰ Le catalyseur peut alors être une molécule (in)organique appropriée. Dans le procédé Riedle-Pfleiderer par exemple, ce sont des dérivés d'antraquinone qui sont utilisés. Ce procédé est utilisé pour une production industrielle de H₂O₂. La forme hydroquinone est oxydée par O₂ en présence de protons, ce qui produit H₂O₂ et la quinone correspondante. Cette dernière est ensuite réduite par H₂ en initiant ainsi un nouveau cycle catalytique (Figure 2).

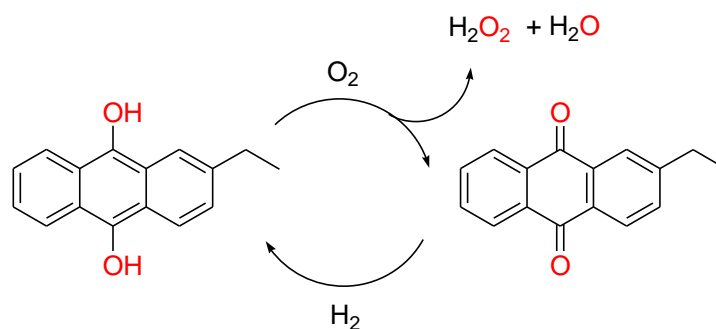


Figure 2. Réactions d'oxydation et hydrogénation des anthraquinones utilisées pour le procédé Riedle-Pfleiderer.

Le catalyseur peut aussi être inorganique, sous la forme de complexes organométalliques. Dans les réactions d'hydrogénation de Wilkinson (prix Nobel de chimie en 1973)¹¹, c'est un complexe de rhodium (Rh) (chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium(I)) qui s'avère être extrêmement efficace pour la réduction d'oléfines en alcanes avec une addition *syn*. La métathèse d'oléfines est aussi d'un intérêt majeur et a nécessité le développement de nombreuses formes de catalyseur de Grubbs¹², telle que celle dite de deuxième génération présentée en Figure 3.

Il est aussi possible de citer le catalyseur au titane (Ti) utilisé dans la réaction d'époxydation asymétrique d'alcènes décrite par Sharpless (prix Nobel de chimie en 2001)¹³. Celui-ci, associé à un énantiomère du diéthyle tartrate et en présence de peroxyde de tertibutyle, permet en effet de contrôler la nature de la stéréochimie du produit souhaité. Enfin, pour conclure avec cette liste non exhaustive, le procédé Monsanto peut aussi être cité. Il permet la production d'acide acétique à partir de méthanol et de monoxyde de carbone grâce à un complexe de rhodium ($\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2$) (Figure 3-D).

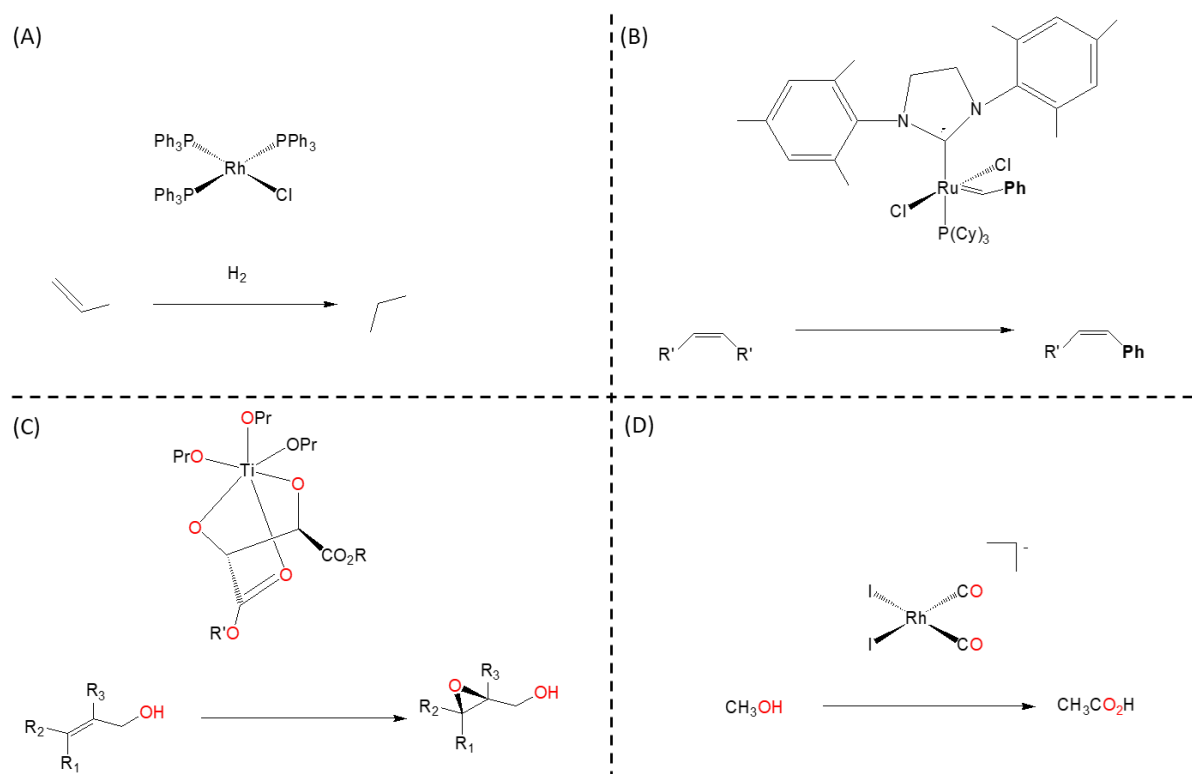


Figure 3. Exemples de catalyseurs inorganiques. (A) catalyseur de Wilkinson, (B) catalyseur de Grubbs (2^{ème} génération), (C) catalyseur de Sharpless et (D) catalyseur utilisé dans le procédé Monsanto.

Cette chimiosélectivité en catalyse homogène est favorisée par la présence dans une même phase du catalyseur et des réactifs. Néanmoins, les synthèses pour obtenir leurs ligands sont complexes et laborieuses. Les productions sont souvent limitées et les molécules synthétisées sont difficilement purifiables.

C'est un problème qui ne se retrouve pas pour l'autre catégorie de catalyse, dite hétérogène.¹⁴ Les réactifs et le catalyseur sont dans des phases distinctes. Le catalyseur peut, dans ce cas, se présenter sous différentes formes : un oxyde métallique ou encore un complexe organométallique supporté. Il est possible de citer plusieurs exemples de procédés largement industrialisés, comme la méthanation du CO_2 ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, Figure 4-A), connue sous le nom du procédé Sabatier et qui a de multiples applications tant dans l'aérospatial (recyclage du CO_2 émis par les spationautes en H_2O) que dans le stockage de l'énergie dans l'approche dite « *power-to-gas* ». Celle-ci permet la réduction de CO_2 par H_2 en CH_4 , qui est utilisé comme combustible. Les oxydes de métaux en jeu sont à base de nickel, de rhodium ou de ruthénium et sont supportés sur alumine (Al_2O_3).

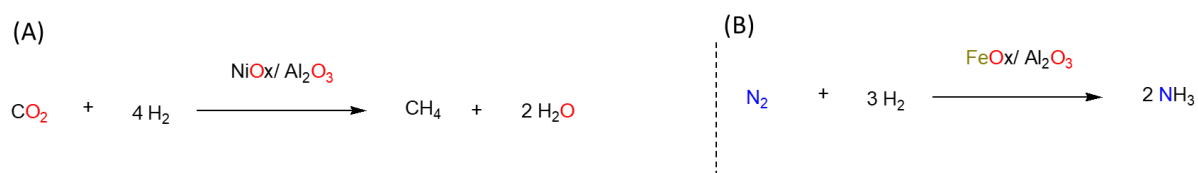


Figure 4. (A) exemple de réaction basée sur le procédé Sabatier avec un catalyseur d'oxyde de Ni supporté sur Al_2O_3 . (B) exemple de réaction réalisée d'après le procédé Haber-Bosch avec un catalyseur d'oxyde de Fe supporté sur Al_2O_3 .

Un autre exemple, qu'il est possible de citer, est le procédé Haber-Bosch qui permet la production d'ammoniac *via* réduction du diazote ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, Figure 4-B). L'ammoniac est un produit de base pour la production d'engrais pour l'agriculture et aussi pour la production d'acide nitrique. Ce procédé utilise un catalyseur constitué d'un oxyde de fer supporté sur Al_2O_3 .

Ces deux exemples illustrent l'utilisation d'oxyde de métaux pour des applications industrielles. D'autres types de réactions peuvent être effectuées en utilisant des métaux dans d'autres environnements par exemple l'hydrogénation sur palladium sur charbon (Pd/C), grandement utilisée pour le craquage des hydrocarbures (Figure 5-A) ou bien le procédé Wacker qui permet de l'oxydation d'alcènes terminaux par le biais d'une combinaison de Pd/C et de CuCl (Figure 5-B).

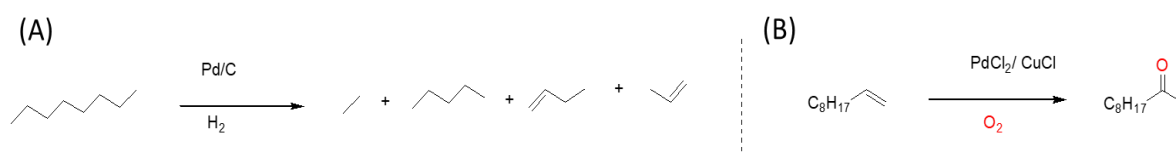


Figure 5. (A) exemple d'une réaction intervenant dans le craquage pétrolier faisant intervenir une molécule aliphatique (le n-octane). (B) exemple d'une réaction d'oxydation d'un alcène terminal en cétone selon le procédé Wacker basé sur le couple Cu/Pd.

La catalyse hétérogène présente, comme le montrent les exemples ci-dessus, l'avantage de s'appliquer à une production de masse. Les catalyseurs sont aussi plus facilement recyclés, limitant ainsi les coûts. Néanmoins, ces réactions sont complexes et se modélisent de façon statistique comme c'est le cas avec les mélanges de molécules obtenus après craquage du pétrole. Leur reproductibilité est reliée à un contrôle fin de l'ingénierie de la préparation du catalyseur.

Dans ce cadre, à l'instar des catalyseurs utilisés en condition homogène, les complexes organométalliques utilisés en condition hétérogène permettent de contourner les inconvénients comme le nombre indéterminé de sites de réaction ou l'absence de sélectivité retrouvé pour les systèmes hétérogènes d'oxydes de métaux. Il est possible à cet effet de citer l'hétérogénéisation de catalyseur de Wilkinson sur un support d' Al_2O_3 ou sur silice hexagonale 2D de type SBA-3 représentés respectivement en Figure 6 comme les systèmes (A) et (B).^{15,16} Cela montre la diversité des supports qu'il est possible d'utiliser, ces derniers devant être bien évidemment chimiquement inertes mais tout de même pouvoir être fonctionnalisable. En effet, en supportant ces complexes, il est possible d'en comparer l'activité avec celle en solution. Dans le cas du catalyseur (A), il a été montré que le système supporté favorise l'isomérisation d'alcènes disubstitués comme l'hex-1-ène ou le limonène contrairement au catalyseur libre et à l'inverse, il catalyse difficilement l'hydrogénation d'alcènes trisubstitués par rapport au catalyseur en condition homogène.

Le complexe (B) précurseur (Figure 6) modifié avec un groupement allyl-triéthoxysilane a été préparé par le groupe de Bonneviot avec une méthode différente. Le centre métallique de Rh (II) est

coordiné par trois groupements triéthoxysilane(éthyl)triphényl) phosphine et par un anion chlorure. Il est utilisé en synthèse directe de silice mésoporeuse hexagonale fonctionnalisée. La silice formée est fonctionnalisée par ce complexe, celui-ci est incorporé directement dans sa structure. Le catalyseur solide, ainsi formé, présente une activité d'hydrogénation du styrène similaire à celle du complexe libre. Une meilleure sélectivité est également observée en présence d'alcènes plus substitués.¹⁷

Des détails supplémentaires sur l'ancrage au support LUS cas qui nous intéresse seront donnés dans la partie 3 de ce chapitre.

Cette hétérogénéisation, comme mentionnée plus haut avec les catalyseurs de Wilkinson supportés, peut augmenter ou impacter leur sélectivité réactionnelle. Leur mode de synthèse permet aussi d'envisager une mise à l'échelle industrielle et d'éviter les difficultés de purification finale à l'instar des divers procédés cités plus haut. En effet, la récupération et la réutilisation du catalyseur limitent la pollution des produits cibles. Le recyclage du catalyseur diminue les déchets et le coût de synthèses.

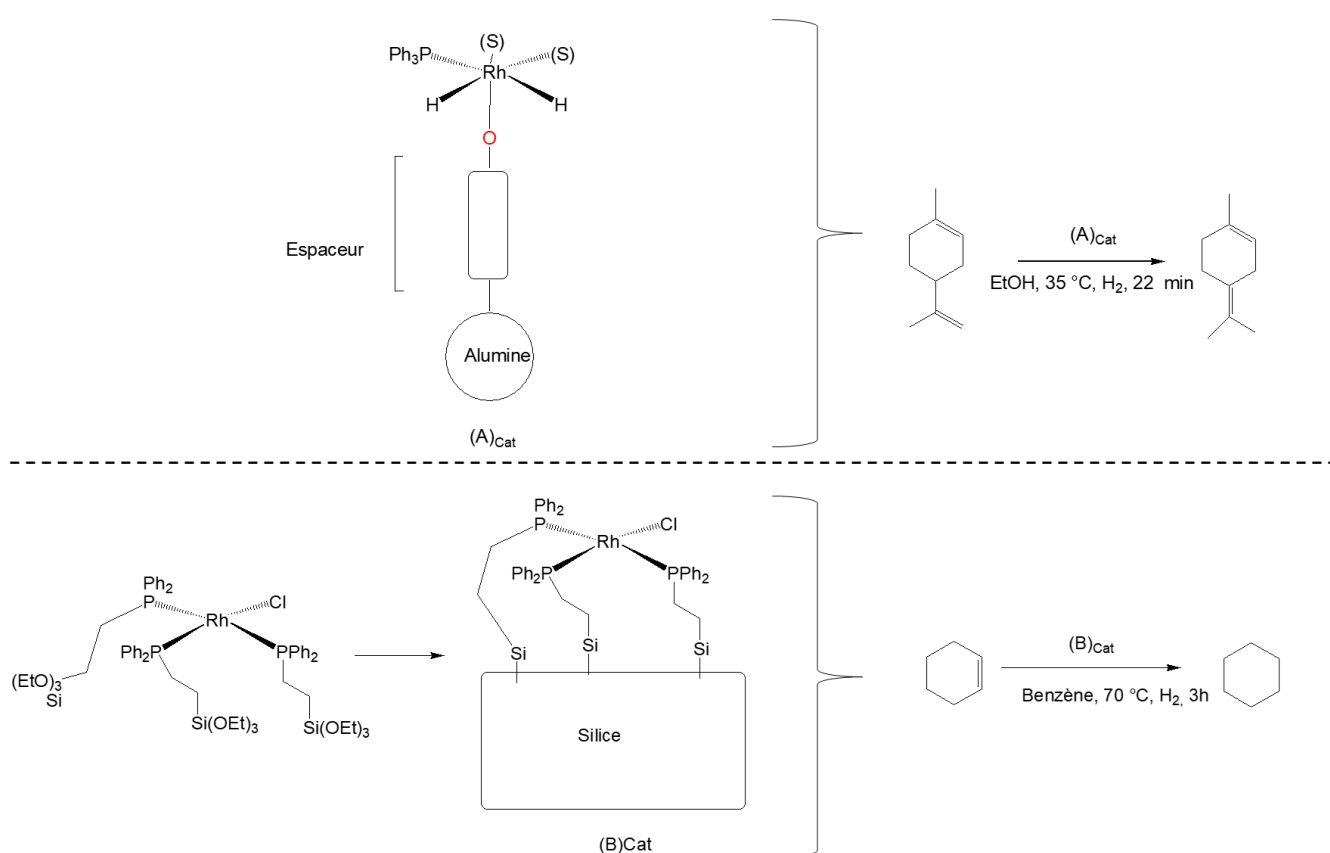


Figure 6. En haut, catalyseur de Wilkinson ancré à un support d'Al₂O₃ par un espaceur avec (S) correspondant au solvant, (A)_{cat}, et un exemple de réaction d'isomérisation catalysée.¹⁵ En bas, catalyseur de Wilkinson ((B)_{cat}) sous forme libre et ancré sur silice mésoporeuse hexagonale dite SBA-3 ainsi qu'un exemple de réactivité.¹⁷

2. De la catalyse enzymatique à la bio-inspiration

Dans le monde du vivant, les enzymes sont aussi capables de réaliser des réactions catalytiques. Elles sont caractérisées par un enchaînement d'acides aminés qui leur confère une structure 3D

spécifique. Cette dernière est obtenue et maintenue par des interactions entre les chaînes latérales des acides aminés ou de leurs fonctions terminales qu'elles soient impliquées ou non dans les liaisons peptidiques. Ces interactions peuvent être fortes dans le cas de ponts disulfures entre deux résidus cystéine (Cys) ou plus faibles comme pour les liaisons hydrogène entre des groupements hydroxyles de tyrosines (Tyr), amines de lysines (Lys) ou carboxylates d'aspartates (Asp), ou comme pour les interactions de Van der Waals entre groupements hydrophobes comme des résidus phénols de Tyr ou les chaînes aromatiques de tryptophane (Trp). Ils sont représentés en Figure 7.

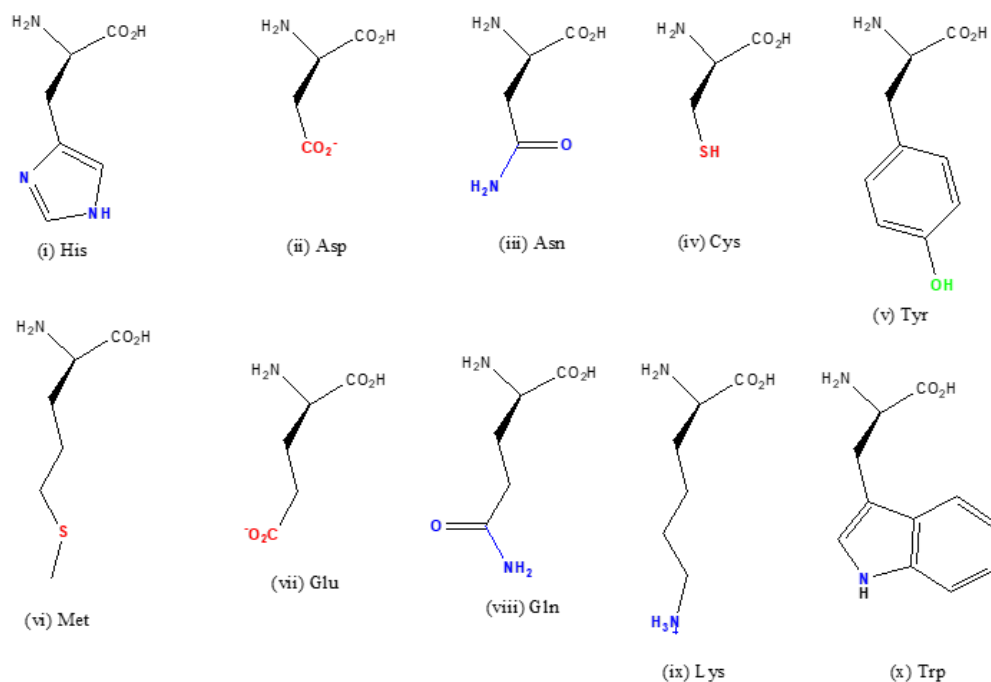


Figure 7. Représentation des dérivés d'acides aminés retrouvés dans les sites actifs : (i) histidine (His), (ii) aspartate (Asp), (iii) asparagine (Asn), (iv) cystéine (Cys), (v) tyrosine (Tyr), (vi) méthionine (Met) (vii) glutamate (Glu), (viii) glutamine (Gln), (ix) lysine (Lys) et (x) tryptophane (Trp).

L'organisation spatiale crée des cavités présentant des résidus d'acides aminés capables d'interagir et de reconnaître spécifiquement des substrats cibles. Ces cavités se déclinent de par leurs compositions en fonction des enzymes. Certaines présentent des sites actifs porteurs de cations métalliques qui font partie du bloc d de la classification périodique. Ils sont abondants dans l'environnement et ont aussi une grande réactivité. Ces différents cations peuvent être du nickel (Ni), du fer (Fe), du manganèse (Mn), du zinc (Zn), du molybdène (Mo) ou encore du cuivre (Cu). Elles sont alors appelées métalloenzymes. Au cœur de cette cavité, ces métaux sont coordonnés principalement par des résidus His, Met, Asp, Glu, Asn, Gln, Cys, Lys ou encore Tyr. Les sphères de coordination peuvent aussi être complétées par des molécules d'eau.

La stabilité des cations métalliques et leur réactivité sont assurées par des échanges acido-basiques, c'est-à-dire des échanges de protons (EP) ainsi que des réactions redox, à savoir des transferts d'électrons (ET). Ces derniers permettent à cette classe d'enzymes de fonctionner par activation de petites molécules qui sont des composés abondants et essentiels à la vie dans l'environnement de l'organisme en question.¹⁸ Il est possible de citer le CO₂ qui est le substrat de la monoxyde de carbone déshydrogénase, le H₂ utilisé par les hydrogénases ou encore O₂. L'activation de ce dernier par des

complexes de cuivre étant au cœur de ce travail, les exemples illustratifs présentés ci-dessous ne seront centrés que sur le couple Cu/O₂ en biologie.

Les sites actifs d'enzymes à cuivre présentent différentes structures qui permettent alors de les classer en fonction de leur nombre de centres métalliques et des résidus constituant leurs sphères de coordination (Tableau 1).¹⁹

Tableau 1. Récapitulatif des différents types de sites actifs d'enzymes à cuivre.¹⁹

	Type 1 (T1)	Type 2 (T2)	Type 3 (T3)	Cu _A	Autres
Nombre de centres métalliques	1	1	2	2	Mono à polynucléaires
Sphère de coordination	Cys (S), 2 His (N), Met (S)	3 His (N), position labile	3 His (N)	2 Cys (S), 2 His (N)	Variables His (N)
Géométrie du cuivre	Cu(I) : trigonale Cu (II) : bipyramide trigonale	Cu(I) : trigonale Cu (II) : pyramide à base carrée	Cu(I) : trigonale Cu (II) : bipyramide trigonale	Cu(I) : trigonale Cu (II) : bipyramide trigonale	/
Fonctions biologiques	Transfert d'électrons	Réaction redox et d'oxydation	Activation et transport d'O ₂ et oxydation	Transfert d'électrons	Réaction d'oxydation et de réduction
Exemples	Azurine (Bactéries)	Galactose oxydase, Superoxyde dismutase, Cu _B des cytochromes-c- oxydases	Hémocyanine (Mollusques), Tyrosinase, Catéchol oxydase	Cytochrome-c- oxydase	Laccases, Méthane monooxygénase particulière à cuivre (pMMO), Polysaccharides monooxygénases (LPMO), Réductase de l'oxyde nitreux

Les environnements sont tels qu'ils peuvent accommoder les degrés +I et +II. Le Tableau 1 propose un récapitulatif des différentes classes de type 1, 2, 3 et des sites actifs particuliers comme Cu_A ou encore présentant plus de deux centres à cuivre. La réactivité de ces différents sites actifs est diverse. Elles vont en effet du simple transfert d'électrons à des réactions de réduction ou d'oxydation (ici insertion d'atome d'oxygène) complexes. Dans ce dernier cas, différents types d'adduits Cu_n/O₂ (n = 1 ou 2) se forment à la suite de l'activation d'O₂. Ils (Figure 8) jouent un rôle déterminant pour établir les différents mécanismes réactionnels. Ils se déclinent en A) η¹-superoxo, possédant un caractère radicalaire organique ; B) η²-superoxo(Cu^{II}); C) η²-peroxo(Cu^{III}); D) *trans*-μ-1,2-peroxo(Cu^{II}); E) μ-η²-η²-peroxo(Cu^{II}) et F) bis-μ-oxo(Cu^{III}) qui est une forme tautomère de E.

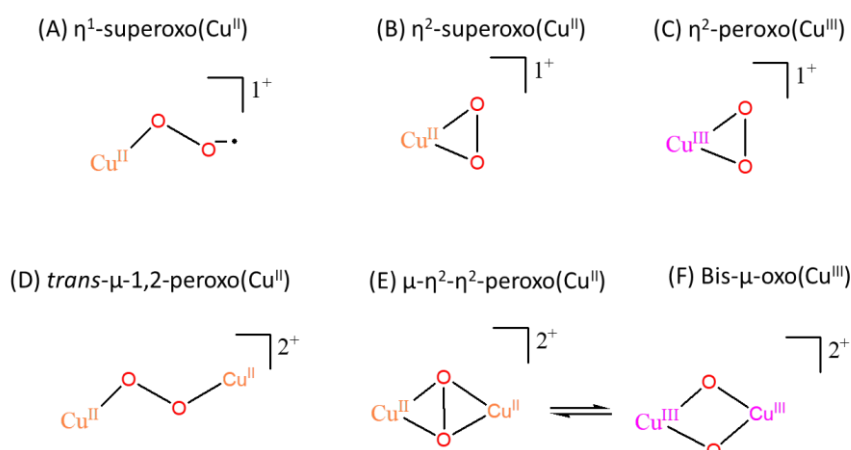


Figure 8. Types d'adduits Cu_x/O_2 ($x = 1$ ou 2) identifiés au sein de site actif ou par l'utilisation de modèles.²⁰⁻²²

Les cytochromes-c-oxydases que l'on retrouve au niveau de la chaîne respiratoire de la mitochondrie, sont un exemple intéressant car elles présentent la particularité de posséder des sites Cu_A , T2 et deux centres à fer hémiques (Fe_a et Fe_{a3}) dans la même enveloppe protéique (Figure 9).^{20,23}

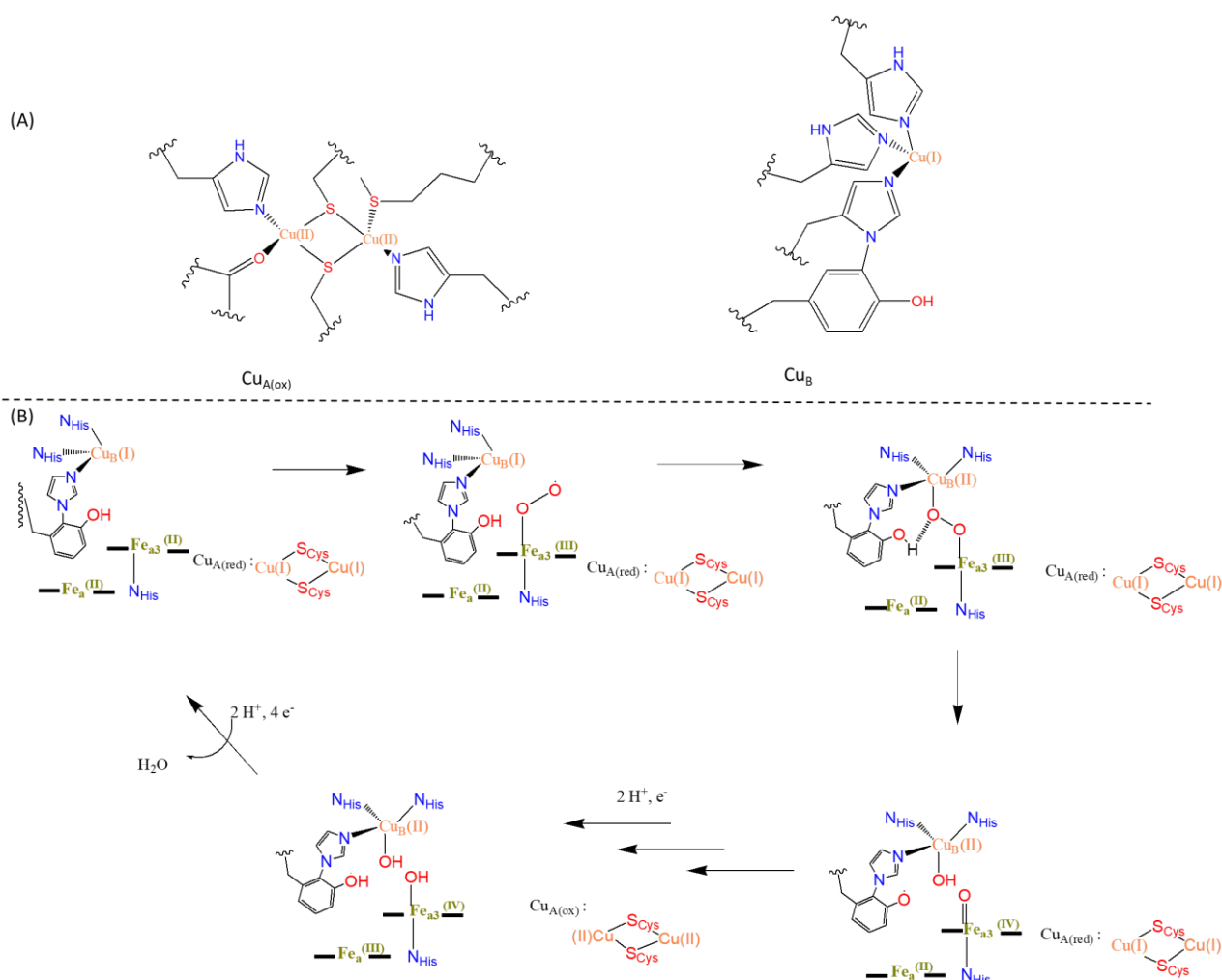
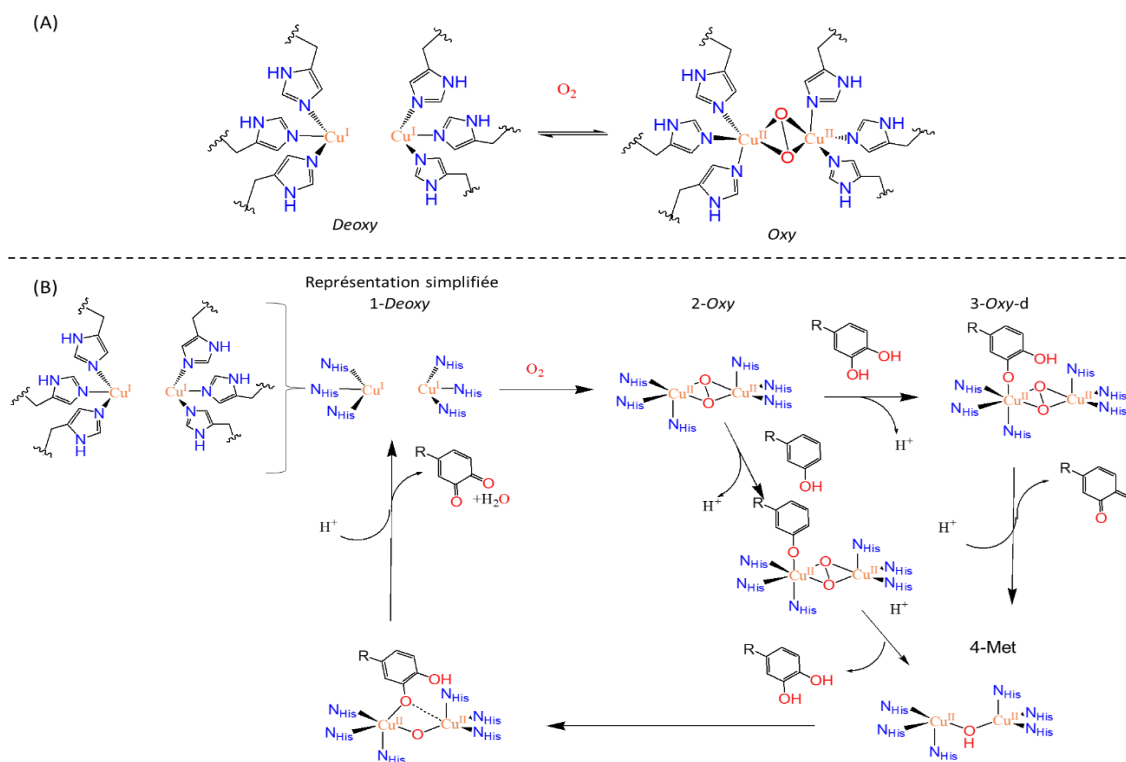


Figure 9. Représentation des centres Cu_B et Cu_A , dans l'encart. Mécanisme proposé du cycle catalytique des Cyt-c-oxydases, en dessous. Les sphères de coordination des cations métalliques ont été simplifiées pour plus de clarté.²⁰

Elles participent au mécanisme complexe de stockage d'énergie sous forme d'ATP en réalisant la réduction de O_2 en H_2O . Dans le mécanisme proposé, Cu_A et Fe_a jouent le rôle de relais d'électrons pour le couple Fe_{a3}/Cu_B qui participent à proprement parler à la réduction d' O_2 . Fe_a présente dans sa sphère de coordination deux atomes d'azote de résidus His axiaux alors que pour Fe_{a3} un seul résidu His est présent. L'ensemble des centres sont initialement à l'état réduit. Après coordination d' O_2 à Fe_{a3} , l'intermédiaire $Fe(III)$ -superoxo (état oxy) généré est successivement réduit par Cu_B puis protoné par le résidu Tyr de ce dernier. L'intermédiaire hydroperoxo pontant entre Fe_{a3} et Cu_B qui en résulte est relativement atypique.

Il est à noter également la présence cruciale, pour la suite de la réactivité, d'une molécule d'eau impliquée dans un jeu de liaisons hydrogène avec l'hydroperoxo d'une part et la fonction $-OH$ de la Tyr de Cu_B d'autre part. Cet intermédiaire subit alors une série de ruptures de liaisons homolytiques pour générer un centre à haut degré d'oxydation du fer (état oxo, $Fe_{a3}^{IV}=O$), un radical tyrosyle et une entité Cu_B-OH . Un transfert d'un électron de Fe_a vers le radical $Tyr^{\cdot+}$, puis une protonation assurent la formation d'un intermédiaire $Cu_B^{II}-OH/Tyr-OH/Fe_{a3}^{IV}=O$. Fe_a , alors réduit par Cu_A , devient alors à son tour assez réducteur envers $Fe_{a3}^{IV}=O$ dont la forme ferrique résultante peut être protonée et produire l'espèce hydroxy. Cette dernière est alors ultimement réduite et protonée ($4 e^- / 2 H^+$) pour libérer deux molécules d'eau.

La réactivité des centres à cuivre T3 est assez variée. Ils sont retrouvés par exemple comme transporteurs d' O_2 (hémocyanines) chez les mollusques et les arthropodes (Figure 10-A)^{24,25} mais aussi dans les tyrosinases (Tyr_{ox}) et catéchols oxydases (C_{ox}) qui interviennent dans la biosynthèse de pigments (mélanines) qui dérivent des formes quinones obtenues en fin de cycles (Figure 10-B).



La forme *deoxy* qui présente les cuivres sous forme réduite, constitue le point de départ de la réactivité (Figure 10-B1). En présence d'O₂, les cuivres s'oxydent en formant l'adduit μ-η²-η²-peroxy (Figure 10-A & B2) pouvant alors transporter O₂ dans le cas de Hc ou devenir une espèce active (Tyr_{ox} et C_{ox}). La forme Met générée au cours de la réactivité est aussi capable de coordonner le substrat.

Enfin, un exemple d'enzymes à cuivre n'entrant dans aucune des classes mentionnées précédemment sont les *Lytic Polysaccharides Monooxygenases* (LPMO).²⁶⁻²⁸ Les structures de leurs sites actifs ont été résolues plus récemment et leur activité de lyses de polysaccharides s'est révélée particulièrement intéressante dans le cadre d'application de recyclage de la biomasse (Figure 11).

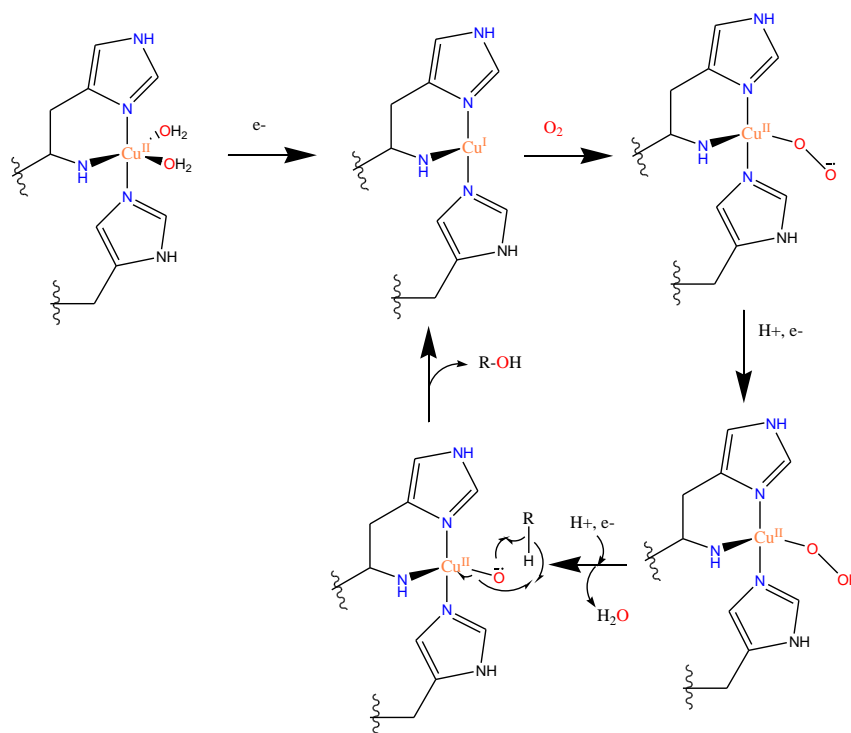


Figure 11. Représentation du site actif des LPMO et proposition d'un des mécanismes réactionnels décrit.²⁶⁻²⁸

Leur site actif comprend deux résidus His, un résidu Tyr et un groupement amine de la chaîne peptidique d'un des résidus His coordonnant un centre de cuivre mononucléaire. Le mécanisme réactionnel de ces enzymes a été proposé récemment (Figure 11). Le site actif est réduit lors d'un transfert d'électrons. Le centre de Cu(I) est alors coordonné par O₂ et prend une forme intermédiaire Cu^{II}-η¹-superoxyde. Le radical superoxyde est réduit puis protoné. Le centre de Cu(I) prend une forme de radical oxy et libère une molécule d'eau. Le substrat, alors présent à proximité du radical, est hydroxylé et le site actif retourne à son état initial.

Il est à noter que O₂ est un substrat de nombreuses enzymes, H₂O et H₂O₂ sont formés au cours de réactions de réduction d'O₂ mais ce ne sont pas toujours les produits principaux. Ils sont parfois considérés comme des cosubstrats. En effet, bien souvent H₂O₂ et ses dérivés radicalaires (HO·, HOO·, etc.) sont considérés comme des éléments de stress dit oxydatif et toxique pour les organismes vivants.²⁹

Les différentes structures et les mécanismes proposés ont pu être élucidés grâce au développement, au début du 20^{ème} siècle, des techniques de cristallographie ainsi qu'aux progrès de différentes spectroscopies comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Résonance

Paramagnétique Électronique (RPE), la spectroscopie Raman de résonance. Cependant, compte tenu de la courte durée de vie de ces intermédiaires réactionnels, les chimistes ont investigué pour appuyer certaines hypothèses par le biais d'exemples. Pour ce faire, ils ont proposé des modèles chimiques pouvant reproduire de manière assez proche l'environnement des cations métalliques, en remplaçant par des ligands adéquats plus simples à synthétiser que les polypeptides retrouvés dans les enzymes. Ces modèles sont dits biomimétiques. Un exemple de complexe inspiré des LPMO est proposé en Figure 12.

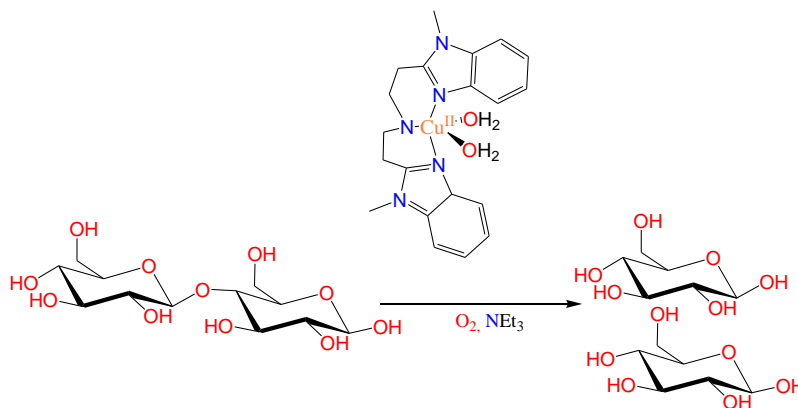


Figure 12. Complexe de Cu(II) bio-inspiré des LPMO et la réaction de clivage oxydatif d'un saccharide modèle.²⁶

Il a été synthétisé par le groupe de Castillo.²⁶ C'est un complexe mononucléaire de Cu(II). Le centre métallique est coordonné par trois atomes d'azote d'un ligand bis[(1-méthyl-2-benzimidazolyl)éthyl]amine et présente deux positions labiles occupées par des molécules d'eau. Il a aussi une activité catalytique de clivage oxydant de cellobiose.

Plus récemment, cette approche biomimétique a évolué vers une autre dite bio-inspirée. Ici, ce n'est pas la modélisation la plus fidèle possible d'un site actif qui est visée, mais plutôt la réaction qu'il catalyse. Par exemple, un modèle bio-inspiré de la réactivité d'une métalloenzyme à fer (hydrogénase) peut être obtenu avec des complexes de cobalt.³⁰ Il a aussi été imaginé des complexes de cuivre avec des atomes coordinant différents de ceux d'une métalloenzyme à Cu, mais doués d'une activité. À titre illustratif, en Figure 13, sont représentés des complexes à cuivre mono et dinucléaires capables de catalyser des réactions comme l'hydroxylation du toluène, des transferts d'atomes d'hydrogène ou encore de reproduire une activité enzymatique comme celle d'une C_{ox} ou Tyr_{ox} .³¹⁻³⁵

Le complexe (A), dans lequel le cuivre a une géométrie plan-carrée est capable de reproduire l'activité des C_{ox} et présente aussi des propriétés fongicides.³² Le complexe (B), quant à lui, est un centre de Cu(II) à structure bipyramide trigonale bio-inspirée des dopamines β -hydroxylases.³³ Il est capable de catalyser l'abstraction d'atome d'hydrogène sur des substrats porteurs de liaisons C-H activées. Le complexe (C), en présence d' O_2 , prend une forme de dimère de cuivre à sphère azotée sous forme *trans*- μ -1,2-peroxo. Il permet d'obtenir l'hydroxylation en alcool primaire ou l'oxydation en benzaldéhyde du toluène.³⁴

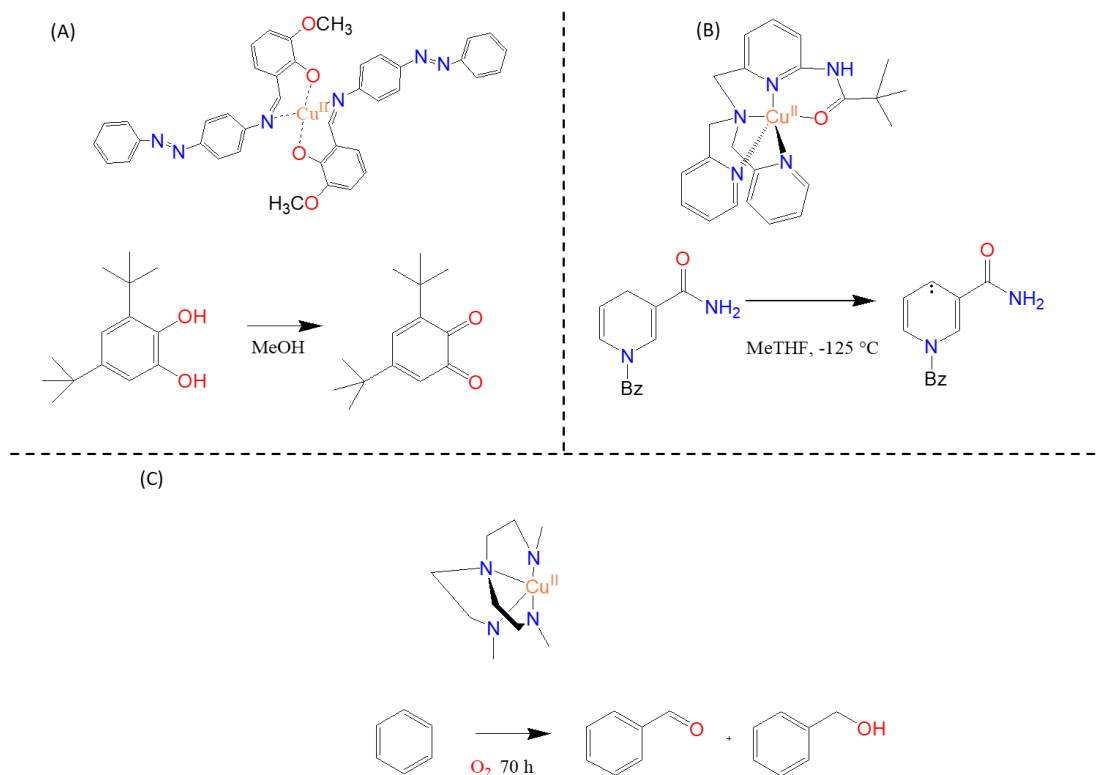


Figure 13. Représentation de complexes bio-inspirés à cuivre et leurs différentes réactivités.³²⁻³⁴

Ces exemples de complexes illustrent l'essor de ce domaine de la chimie inorganique. L'étude de tels systèmes catalytiques bio-inspirés a permis d'élucider de nombreux mécanismes catalytiques, mais aussi de développer des alternatives bio-inspirées pour le stockage d'énergie. Ils présentent en solution les mêmes désavantages que tout système homogène. La modification de leurs ligands pour les supporter est une option grandement explorée ces dernières années. De plus, certains systèmes nécessitent une source externe de protons et d'électrons, contrairement aux systèmes biologiques qui, par leur configuration, sont à proximité de ces sources. Il y aurait un avantage certain à supporter aussi ces éléments clés.

3. Vers une catalyse hétérogène bio-inspirée supportée

Ces dernières années, la chimie des matériaux a connu un grand essor. De nombreux composés ont été synthétisés et pour certains utilisés comme supports à des complexes bio-inspirés. La démarche bio-inspirée en catalyse, décrite dans la sous-partie 2 précédente, fait intervenir un concept analogue aux enzymes tant au niveau structural que fonctionnel. Cette chimie consiste à développer des modèles à l'échelle moléculaire de sites comportant un ou plusieurs métaux et permet ainsi l'amélioration de notre compréhension de leurs mécanismes catalytiques. La bio-inspiration, dans le cadre d'une chimie supportée, s'adresse au concept de poche enzymatique et va s'appuyer sur la chimie de synthèse de macromolécules organiques ou inorganiques en prenant en compte les contraintes imposées par l'application visée.

La matrice d'accueil, c'est-à-dire le support, ne requiert pas la sophistication moléculaire des protéines comme leur codage, mais plutôt une stabilisation du site d'ancrage dans le milieu réactionnel. Dans le contexte de l'étude ci-présente, le composé sera un complexe d'ions métalliques. La matrice doit alors être compatible avec les propriétés physico-chimiques des substrats à transformer comme leur polarité ou la nature de leurs fonctions (aliphatiques, aromatiques, fluorés, etc.).

Parmi les supports existants, certains sont organiques, c'est notamment le cas des polymères. Ils peuvent être solubles ou insolubles en fonction de leur unité primaire. Leur structure globale, qu'elle soit linéaire, réticulée ou dendritique, en est aussi dépendante. Ces supports présentent des avantages dans des applications de transports de molécules actives, le développement d'électrodes fonctionnalisées.^{36,37} Néanmoins, ils sont difficilement isolables en fin de réaction.

Une autre catégorie de supports, plus large, est dite inorganique. Ces derniers présentent une porosité servant d'après l'IUPAC de critère de classification. Celle-ci est répartie en quatre catégories de diamètre de pore :³⁸

- Macroporeuse, au-delà de 50 nm de diamètre de pores
- Mésoporeuse, entre 2 nm et 50 nm de diamètre de pores
- Microporeuse, entre 0,5 nm et 2 nm de diamètre de pores
- Nanoporeuse, en deçà de 0,5 nm de diamètre de pores

Leur présence crée une surface spécifique importante et permet l'accès à une chimie d'interface.³⁹ La nature de cette interface est modulable à volonté. Il s'agit de contrôler les paramètres suivants :

- Une capacité pour un grand nombre de sites
- La possibilité d'aménager la proximité entre les sites catalytiques et les sites protons pour favoriser les transferts d'électrons couplés à des transferts de protons (PCET)
- L'adaptation de la polarité de la surface
- La maîtrise du contrôle de taille du pores
- La capacité à rester stable et à être recyclé
- L'ouverture vers une mise à l'échelle industrielle

Les supports carbonés tels que le graphène et les nanotubes de carbones (NTc) en sont de bons exemples.⁴⁰ Ils sont conducteurs et sont stables thermiquement et leur surface est constituée d'oxyde de carbone. Elle est aussi fonctionnalisable par un large panel de liaisons covalentes et interactions de Van der Waals. Ce sont des matériaux clés pour des études électrochimiques et le développement d'électrodes.

Les NTC sont parfaitement adaptés à des applications plus électrochimiques, comme illustré par le système hétérogène bio-inspiré de cuivre développé par les groupes de Thomas et Le Goff.⁴¹ Il a été préparé *in situ* par adsorption d'un ligand chélate, donneur d'atomes d'oxygène et d'azote et porteur d'un groupement pyrène, à la surface du nanotube (interactions π -stacking) et auquel est ajouté un sel de Cu(II). Il est à noter que la complexation du métal induit une dimérisation à la surface (Figure 14). Le support par sa nature de conducteur favorise des transferts d'électrons directs et contrôlés. Il a donc été testé en réaction de réduction du dioxygène et a montré une bonne sélectivité en H_2O vs H_2O_2 .

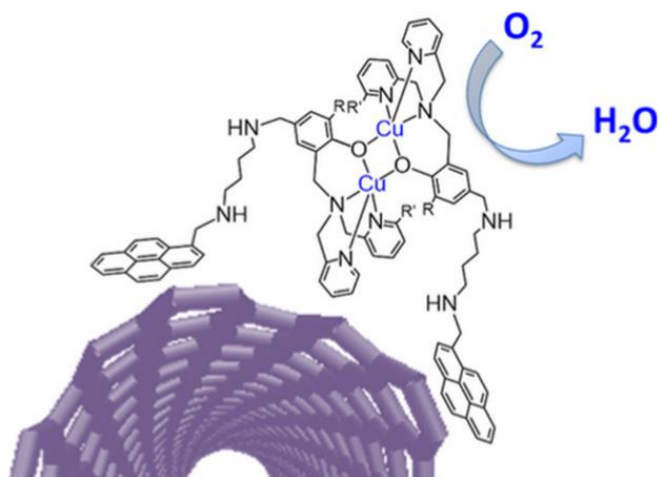


Figure 14. Nanotubes de carbone fonctionnalisés par un complexe de Cu(II) à groupement pyrène pour la catalyse d'ORR.⁴¹

Les zéolithes sont parmi les premiers supports mis en avant, et ce dès 1756 par A. Crönstedt. Ils se caractérisent par un réseau cristallin microporeux d'atomes d'oxygène, de silicium et d'aluminium. Ces solides présentent une structure en cage ordonnée et les dimensions de leurs pores ne sont pas modulables. Ils ont d'abord été utilisés comme tamis moléculaires, support de purification, mais aussi comme catalyseurs. Dans le cas de ZSM-5 par exemple, ils possèdent une haute acidité de Brönsted de surface et leur organisation structurale présentant deux types de microporosités (la première avec des anneaux à dix oxygènes et la seconde perpendiculaire à la première), ce qui favorise l'oligomérisation *in situ* de l'éthylène et l'isomérisation du xylène (Figure 15).⁴²

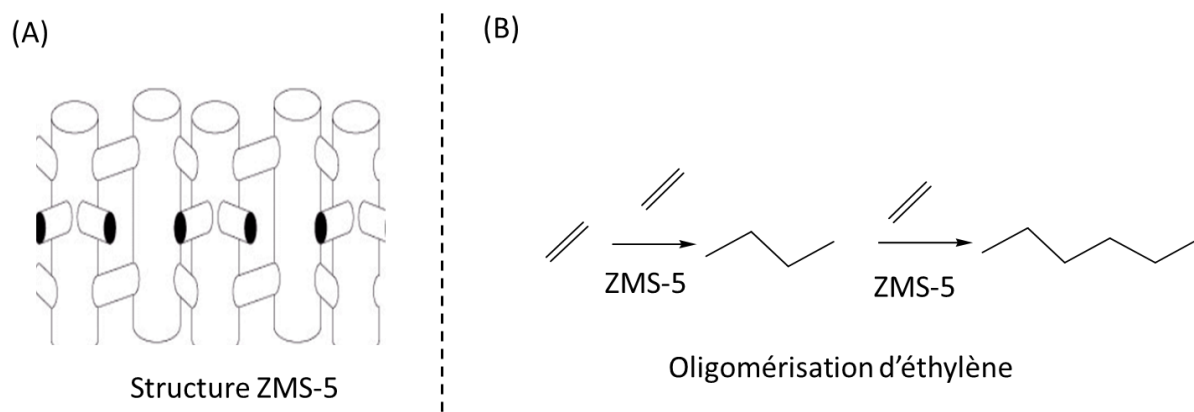


Figure 15. (A) Structure dite en zigzag de ZSM-5 et (B) exemple de réaction catalysée.

La présence d'une structure microporeuse est aussi un avantage. Elle permet l'encapsulation et la stabilisation par interactions de Van der Waals entre les cycles aromatiques hydrophobes du complexe

inorganique, comme pour les complexes de type Ru^{III}-salophen (Figure 16-A).⁴³ Cette approche de fonctionnalisation est dite « bateau en bouteille ». Le complexe est formé dans la cavité.

Il est aussi possible de coordiner les métaux directement en surface des pores, comme des sels de titanium en surface de zéolithe TS-1 pour catalyser des réactions de Baeyer-Villiger en présence d'H₂O₂ (Figure 16-B).⁴⁴

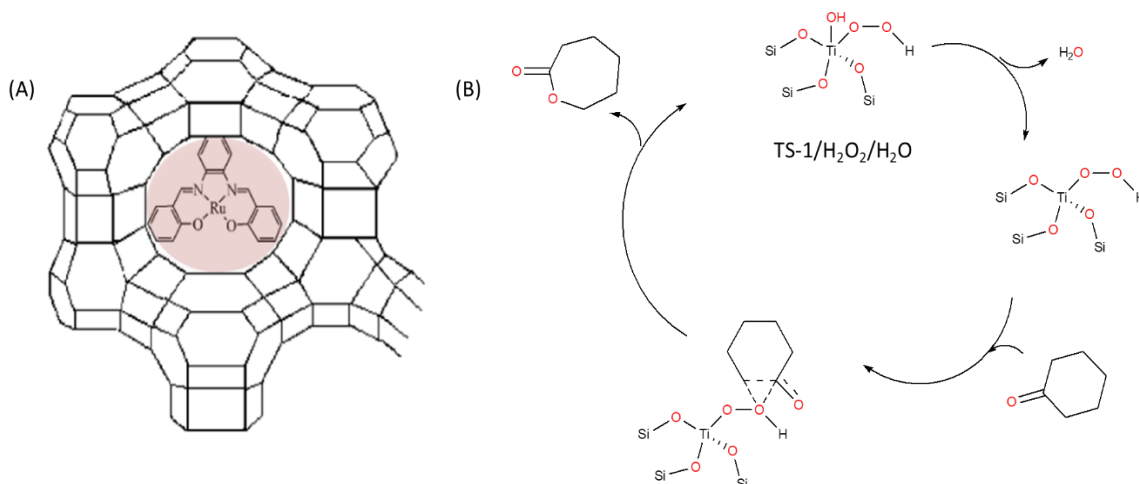


Figure 16. (A) Encapsulation dans la structure de zéolithe du complexe de Ru^{III}-salophen.⁴³ (B) Proposition de mécanisme de TS-1 en présence d'H₂O₂ et réaction de Baeyer-Villiger associée.⁴⁴

Ces zéolithes sont les précurseurs de dérivés dits « MOF » (*Metal Organic Framework*) qui eux aussi présentent des réseaux de polymères de coordination.⁴⁵ Ils sont de plus en plus utilisés en tant que catalyseurs ou systèmes d'encapsulation, comme illustrés par le système de nanocristaux de cuivre encapsulés dans une maille d'oxyde de zirconium (Zr) décrit par le groupe de Somorajai. Ce système est capable de catalyser la réduction du CO₂ en CH₃OH (Figure 17).⁴⁶

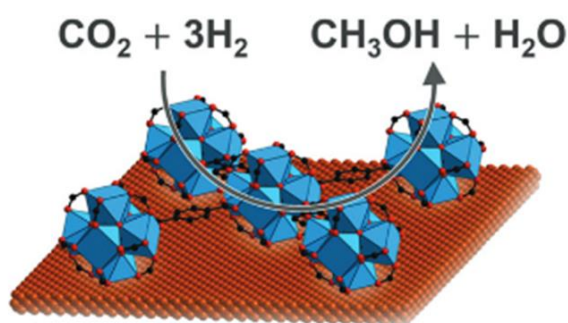


Figure 17. Système de MOF de Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆, avec BDC correspondant au 1,4-benzènedicarboxylate, encapsulant des nanocristaux de cuivre capable de catalyser la réduction du CO₂ en CH₃OH.⁴⁶ En rouge et noir sont représentés les atomes d'oxygène et de zirconium et en bleu, les nanocristaux de cuivre.

De manière générale, les MOF sont difficilement synthétisables, extrêmement réactifs et peu adaptés à des utilisations à grandes échelles, et ce contrairement aux zéolithes. Néanmoins, ces derniers sont aussi limités par leur dimension de pore facilement obturée et peu favorable à la diffusion de molécules organiques ou inorganiques volumineuses.⁴⁷

D'autres supports, constitués eux aussi d'une matrice ordonnée d'oxyde de silicium, sont les silices mésoporeuses. Il est possible de fonctionnaliser ces matériaux à plusieurs niveaux en contrôlant la position de la fonction introduite par rapport à la surface de pores. Pour plus de commodités, une nomenclature (InGase) a été introduite par le groupe de Bonneviot et est illustrée en Figure 18-A.⁴⁸ Chimiquement, la fonctionnalisation des silices mésoporeuses, quelle que soit sa position, est possible en exploitant la réactivité de la matrice d'oxyde de silicium. Celle-ci est composée de groupements silanols et siloxanes (Figure 18-B).⁴⁹ Plus précisément, les groupements silanols se déclinent sous trois formes : isolés, vicinaux et géminaux (ces derniers se retrouvent essentiellement au niveau des angles des pores, ils sont statistiquement peu nombreux). Le cœur de la matrice est constitué de réseau d'anneaux siloxanes. La caractérisation (par différentes techniques qui sont présentées en partie expérimentale) de ces groupements est nécessaire pour déterminer la structure de la silice mésoporeuse et ainsi confirmer la fonctionnalisation.

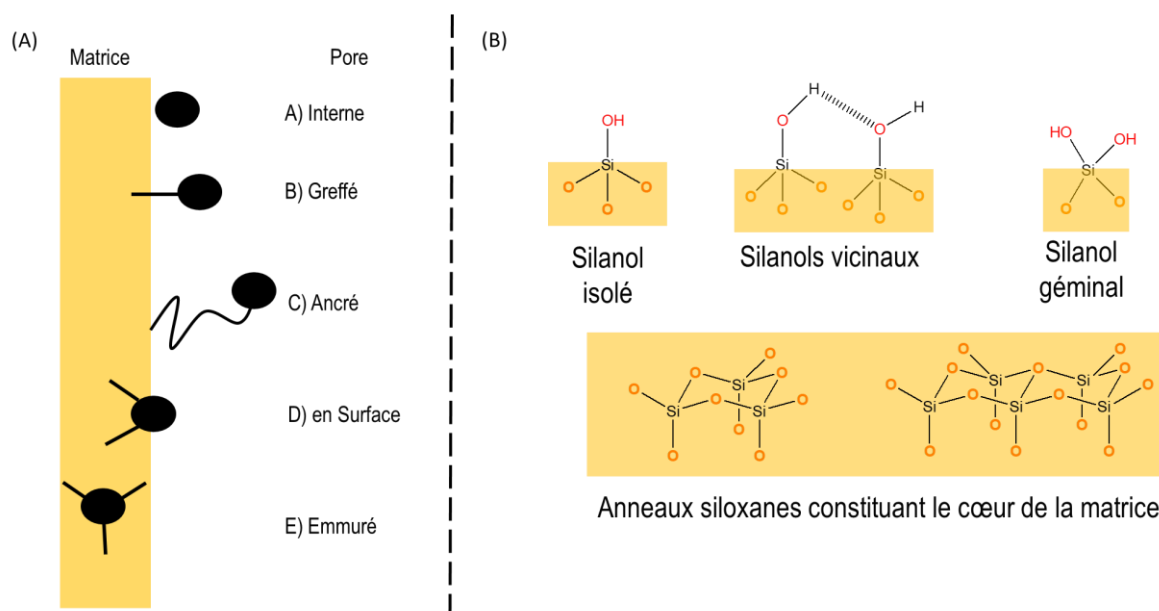


Figure 18. (A) Illustration de la nomenclature InGase pour l'incorporation d'une molécule cible ●. A) position interne, B) greffé, C) ancré, D) en surface et E) emmuré. (B) Représentation des différents groupements silylés (silanols et siloxanes) composant la matrice.⁴⁸

L'incorporation de composés d'intérêts se fait via une chimie centrée sur la réactivité des fonctions silanols. Ces derniers peuvent, en effet, être engagés dans des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogènes ou de coordination avec des métaux.

De manière générale, le composé à supporter peut être ajouté soit au cours de la synthèse du matériau soit après celle-ci.⁵⁰ Dans le premier cas, c'est une synthèse dite directe par co-condensation. La localisation des molécules ajoutées est difficilement contrôlée. Elles sont essentiellement fixées par condensation en surface (Figure 18-A-D) ou alors emmurées (Figure 18-A-E). Dans le second cas, c'est une fonctionnalisation post-synthèse. Les molécules sont retrouvées en position interne (par coordination, interactions électrostatiques ou encore liaisons hydrogènes (Figure 18-A-A), greffées (par liaisons covalentes directes (Figure 18-A-B) ou alors ancrées (par liaison covalente entre l'espaceur et la matrice de la silice (Figure 18-A-C).

En plus de ces modes d'interaction, l'ancrage covalent est une possibilité très attrayante au regard de sa stabilité. Il requiert cependant l'incorporation à la molécule cible de fonctions organosilanes, qui sont aptes à effectuer des réactions de condensation avec les silanols de surface. Ces fonctions peuvent être des siloxanes (silanes ou silatranes), chlorosilanes ou encore azasilanes (Figure 19).

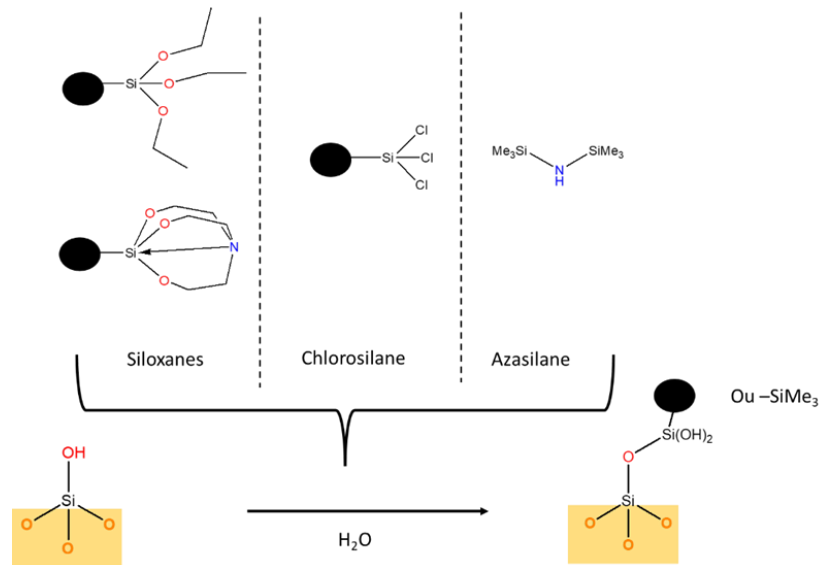


Figure 19. Dérivés d'organosilanes capables de se condenser à la surface des silices mésoporeuses.

Dans les deux cas, la synthèse de la matrice de silice non fonctionnalisée est nécessaire. C'est au cours de celle-ci que leur architecture globale est déterminée. La méthode la plus communément utilisée est dite à « gabarit doux », c'est-à-dire que la formation du réseau d'oxyde de silice et de ses pores est dirigée par des structures organiques organisées. Le processus s'effectue en plusieurs étapes illustrées en Figure 20.

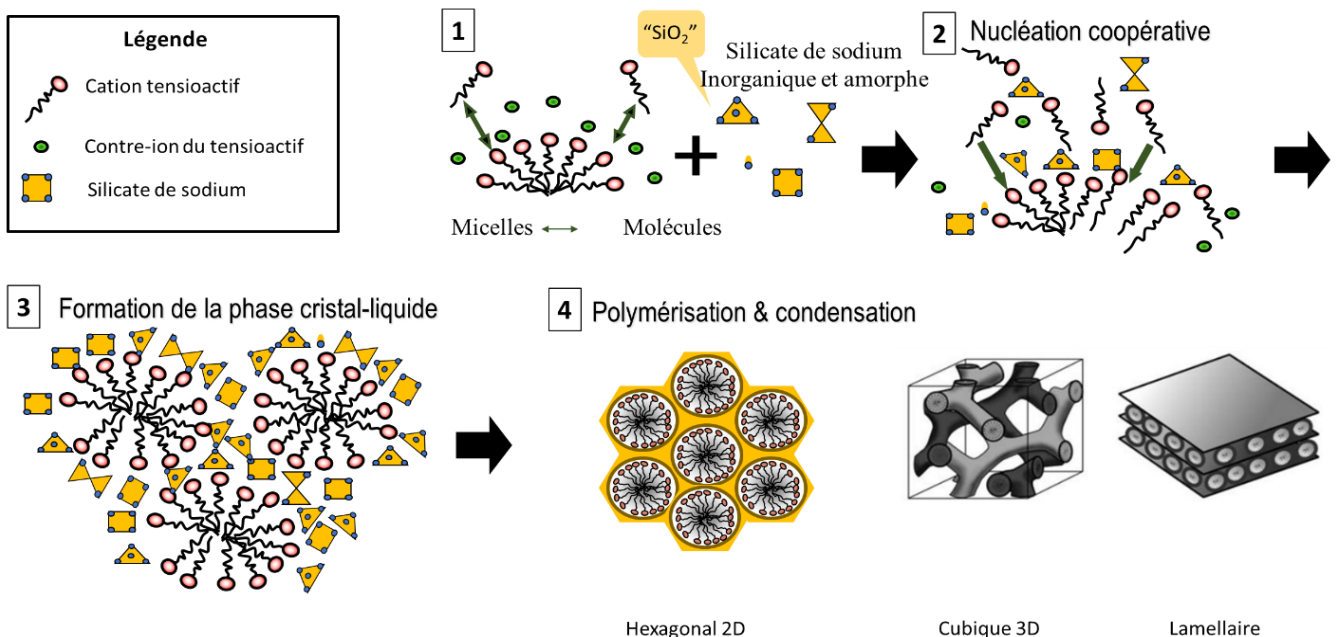


Figure 20. Représentation des étapes de formation de silices mésoporeuses : 1) préparation du gabarit et du précurseur inorganique d'oxyde de silicium, 2) nucléation coopérative, 3) formation de la phase cristal-liquide, 4) polymérisation et condensation.

- Étape 1 : préparation du guide d'assemblage (patron moléculaire)^{51,52}

Une solution micellaire est préparée dans laquelle les micelles sont composées de molécules organiques à caractère amphiphile. Elles possèdent une tête polaire, en interaction électrostatique avec un contre-ion, ainsi qu'une longue chaîne alkyle hydrophobe. Ces chaînes hydrophobes s'orientent vers l'intérieur et les têtes polaires vers l'extérieur. Le tensioactif est ajouté à une concentration dite micellaire critique (cmc) pour favoriser ces interactions. Cette concentration correspond à la quantité de tensioactif nécessaire en solution pour former ces micelles avec une organisation spécifique à donner à la silice finale. En effet, en variant celle-ci, l'architecture finale des silices est modifiée.

La stabilité de cette solution dépend de l'intégrité des micelles. Elle est maintenue par la tension de surface micellaire qui est présente à leur interface avec la solution. Ce sont les interactions électrostatiques entre la tête polaire et de son contre-ion qui en sont responsables. Le choix de ces deux éléments est essentiel. Il a été montré que plus un contre-anion est volumineux et hydrophobe par exemple Cl⁻, Br⁻, plus il favorise une meilleure organisation des micelles et assure donc un meilleur guide de structure pour les étapes futures.⁵³

- Étape 2 : phase de nucléation coopérative⁵²

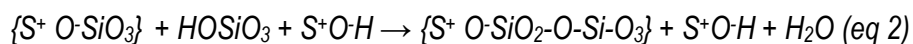
Les têtes polaires se lient par interactions électrostatiques aux précurseurs inorganiques d'oxyde de silicium et les organisent à la surface des micelles. Les molécules de tensioactif remplacent ainsi les contre-anions comme représentés en équation 1 (eq 1).



Avec X⁻ correspondant au contre-anion et S⁺ le tensioactif, Na⁺ correspondant au sodium chargé positivement lié au précurseur inorganique de silicium O·SiO₃ chargé négativement.

- Étape 3 : phase dite de cristal liquide

L'ensemble des surfaces des micelles sont couvertes de silicates. L'excès de sels de silicium crée un réseau siloxane qui est orienté autour des micelles. Ce réseau se forme par la condensation des molécules de précurseurs sous forme de liaisons siloxanes (Si-O-Si). La formation de ces liaisons suit un équilibre cinétique, elles se forment donc rapidement. Cette phase correspond à un mécanisme d'autoassemblage favorisé par la basicité du milieu. C'est le début de la polymérisation représentée par l'équation 2 (eq 2).



Avec S⁺ le tensioactif, Na⁺ correspondant au sodium chargé positivement lié au précurseur inorganique de silicium O·SiO₃ chargé négativement.

La vitesse de polymérisation et le maintien de la future homogénéité de l'architecture de pore dépendent de la stabilité des micelles au cours de cette phase.

- Étape 4 : phase de polymérisation et condensation

La matrice silylée finale est alors orientée et condensée. Les différentes organisations obtenues sont les suivantes : hexagonales 2D, cubique 3D ou encore lamellaire en fonction de la concentration micellaire initialement utilisée en étape 1 (Figure 20-4).

C'est la *Mobil Oil Company* qui a pour la première fois brevetée une silice à structure hexagonale 2D, la MCM-41.⁵¹ Les dérivés à structures différentes, que sont la MCM-48 à structure cubique 3D et la MCM-50 à la structure lamellaire, ont été décrites plus tard. Les silices MCM-41 sont les plus communément utilisées. Leur synthèse s'effectue en milieu aqueux basique. Leur « gabarit » micellaire leur confère leur structure organisée. Il est formé par les tensioactifs que sont des ammoniums à longues chaînes alkyles. De nombreux contre-ions ont été testés pour en optimiser la synthèse. Les anions tosylates se sont révélés de meilleurs stabilisateurs que les anions Br⁻ et Cl⁻.⁵⁴ La surface de pore obtenue est homogène et présente une acidité grâce aux silanols exposés. Leur surface spécifique est comprise entre 800 et 1000 m²/g avec des diamètres de pores compris entre 3 à 5 nm.

Une silice présentant une structure similaire a été préparée par le groupe de Stucky, elle est nommée SBA-15 (Santa Barbara -15).⁵⁵ Elle est aussi obtenue à partir d'un « gabarit », mais dans ce cas à base de trois blocs de polymères. Sa synthèse s'effectue en milieu acide. La surface spécifique obtenue est moins définie que pour celles des MCM-41. Elle est comprise entre 700 et 900 m²/g avec des diamètres de pores allant jusqu'à 10 nm.

Ce sont les MCM-41 qui sont d'un intérêt particulier dans nos travaux. Elles présentent l'avantage d'une surface spécifique plus grande. Elles présentent néanmoins des limites de diffusion dans leurs pores liées à leur dimension plus petite. Un état de l'art de méthodes d'optimisation de synthèse visant à contourner cette limitation sera présenté dans le Chapitre 4.

Les MCM-41 sont utilisées comme support de complexes bio-inspirés dans de nombreux cas. Leurs silanols de surfaces offrent plusieurs possibilités de fonctionnalisation.^{56,57} Dans certains cas, le complexe est ancré par liaisons covalentes comme pour le complexe de Fe (II) polyazadente avec une chaîne latérale triéthoxysilane, présenté en Figure 21. Ce complexe est encapsulé dans le pore. Il présente une activité moindre après greffage. Néanmoins certains de ces sites fonctionnalisés catalysent toujours l'oxydation de dérivés comme le 2,3,6 trichlorophénol (Figure 21).⁵⁸

D'autres méthodes de fonctionnalisation, quant à elles, passent par une réaction *in situ* sur une silice déjà fonctionnalisée. C'est notamment le cas du catalyseur de ruthénium (II) bis(2,9 diméthyl-1,10-phénantroline) coordonné par une fonction pyridine ancrée par un groupement urée triméthylsilyl (Figure 21). Ce catalyseur supporté présente à l'instar du catalyseur en solution une activité d'oxydation de dérivés soufrés en sulfoxydes.⁵⁹

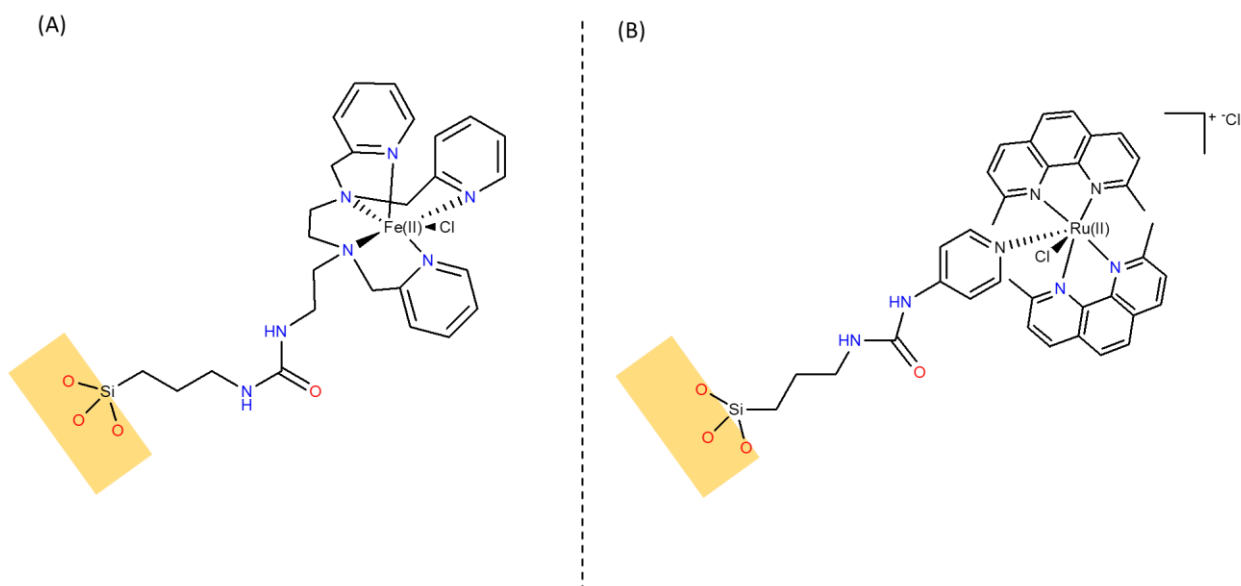


Figure 21. Exemples de complexes de Fe(II) (A) et de Ru(II) (B) ancrés à la silice.^{58,59}

Dans ces deux exemples, la problématique de fonctionnaliser un nombre défini de silanols surfaciques, a été contournée par une préparation préalable de la surface de la silice avec des groupements dits capants. Ils recouvrent certains silanols de surface. C'est une technique dite du **pochoir moléculaire** qui permet d'isoler un nombre fixe de silanols de surface et donc de positions fonctionnalisables.⁵⁶ Le pochoir peut, par exemple, être constitué de groupements triméthylsilane condensés à la surface à partir d'un dérivé azasilane comme l'hexaméthylsilazane (HMDSA, Figure 22).

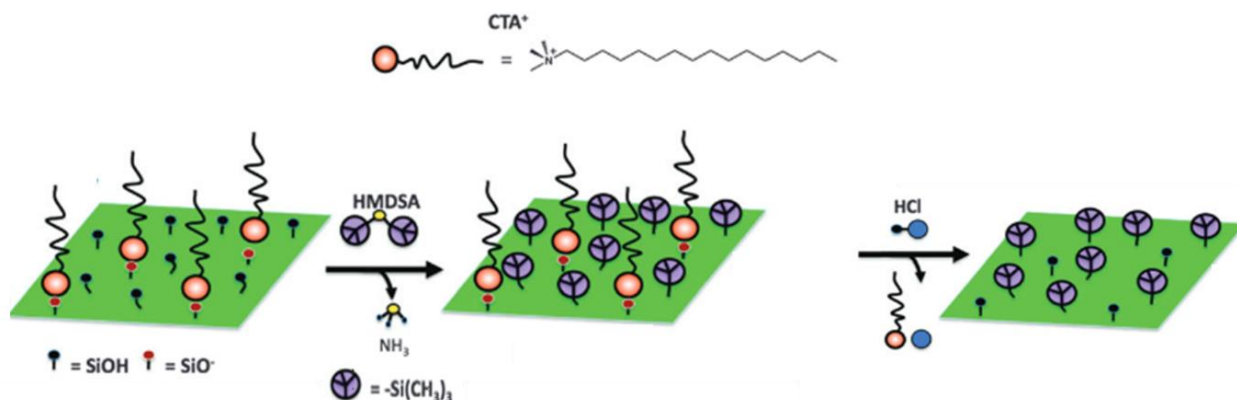


Figure 22. À gauche, une surface de silice présentant des groupements silanols et silanolates en interactions avec des CTA⁺. Au milieu, la surface de silice aux silanols capés par le HMDSA. À droite, la silice capée prête à être fonctionnalisée.^{48,56}

Les sites capés sont répartis homogènement sur l'ensemble de la surface de la silice en respectant un encombrement stérique minimal. Ils sont ajoutés en quantités contrôlées. Le pochoir peut aussi être labile, c'est-à-dire n'être constitué que des restes des tensioactifs de synthèses (CTA⁺ sur la Figure 22). C'est-à-dire que seul un nombre contrôlé de silanols sont présents en fin de synthèse du matériau. Il est aussi possible de fonctionnaliser les silices sans contrôler l'accessibilité à leur surface. Cette approche permet de maximiser les sites de fonctionnalisation sans toutefois contrôler la diffusion et la répartition des groupements fixés.

Les différentes approches de fonctionnalisation ont été explorées dans le cadre de ces travaux de thèse avec, comme support de silice mésoporeuse, un dérivé de la famille des MCM-41, dit Laval Université Silica (LUS).⁵⁴ Leur surface spécifique et leur réactivité d'interface en font des supports de choix pour ce projet. Les caractéristiques propres de ce dérivé seront présentées plus en détail en Chapitre 3.

4. Stratégie et articulation du projet

Ce projet de thèse est basé sur la mise en évidence dans l'équipe de Catalyse bioinorganique et environnement (BioCE) de l'efficacité d'un complexe dinucléaire de cuivre bio-inspirés (**(1_{ox})**)^{60,61} pour les réactions de réduction du dioxygène (ORR, Figure 23).⁶²

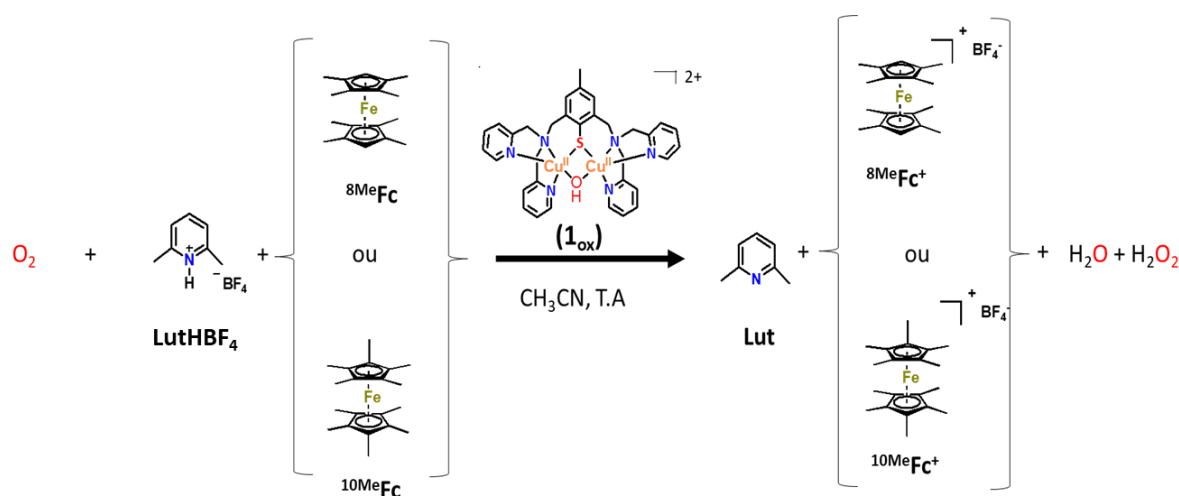


Figure 23. Réaction bilan du système catalytique constitué de **(1_{ox})**, de $LutHBF_4$, et xMeFc ($x=8$; $x=10$) capable de réduire O_2 .

En conditions homogènes et en solution saturée en O_2 (CH_3CN et température ambiante), **(1_{ox})** est en effet capable de catalyser des ORR. La présence d'une source de protons et d'une source d'électrons est bien sûr nécessaire. La source de protons est le sel de lutidinium tétrafluoroborate ($LutHBF_4$ forme acide et Lut forme basique) qui est soluble en solvants organiques. Des dérivés du ferrocène comme l'octaméthyle ou le décaméthylferrocène (xMeFc , $x=8$ ou 10), jouent quant à eux le rôle de source d'électrons. Ce système a montré une grande sélectivité pour H_2O_2 ou H_2O en fonction du rapport molaire ${}^xMeFc/(1_{ox})$.⁶²

Néanmoins, les conditions expérimentales homogènes conduisent à avoir, en fin de catalyse, un milieu réactionnel se trouvant « pollué » par les différents réactifs. De fait, par exemple, le H_2O_2 formé ne peut être utilisé en l'état pour une application dédiée (pile à combustible ou réaction d'oxydation). Les limites de la catalyse homogène sont en quelque sorte atteintes. Une réflexion est alors nécessaire pour proposer une alternative permettant de surmonter cette difficulté.

Cette dernière nous a amené à décider d'évoluer vers une hétérogénéisation de notre système initial. Cet objectif est à l'origine de ce travail de thèse et il correspond à une partie d'un projet plus global s'inscrivant sur du long terme. Il est donc proposé de préparer une version supportée de notre système.

En effet, si tous les composants du système sont ancrés sur un support, il sera alors possible de les éliminer par simple filtration et de récupérer la solution finale exempte de toute contamination.

Parmi les supports usuels, c'est une silice mésoporeuse qui a été choisie, la LUS. Les LUS, à l'instar des MCM-41, possèdent une grande surface active qui peut être préparée chimiquement pour permettre le greffage covalent de molécules d'intérêt.

L'objectif final de ce projet consiste à obtenir une silice mésoporeuse fonctionnalisée par l'ensemble du système catalytique (Figure 24). Compte tenu de la complexité de concevoir et de caractériser un matériau trifonctionnalisé (Figure 24-2) une approche dite ascendante a été mise en place. La stratégie consiste donc en la préparation de trois silices modifiées distinctes (Figure 24-1) :

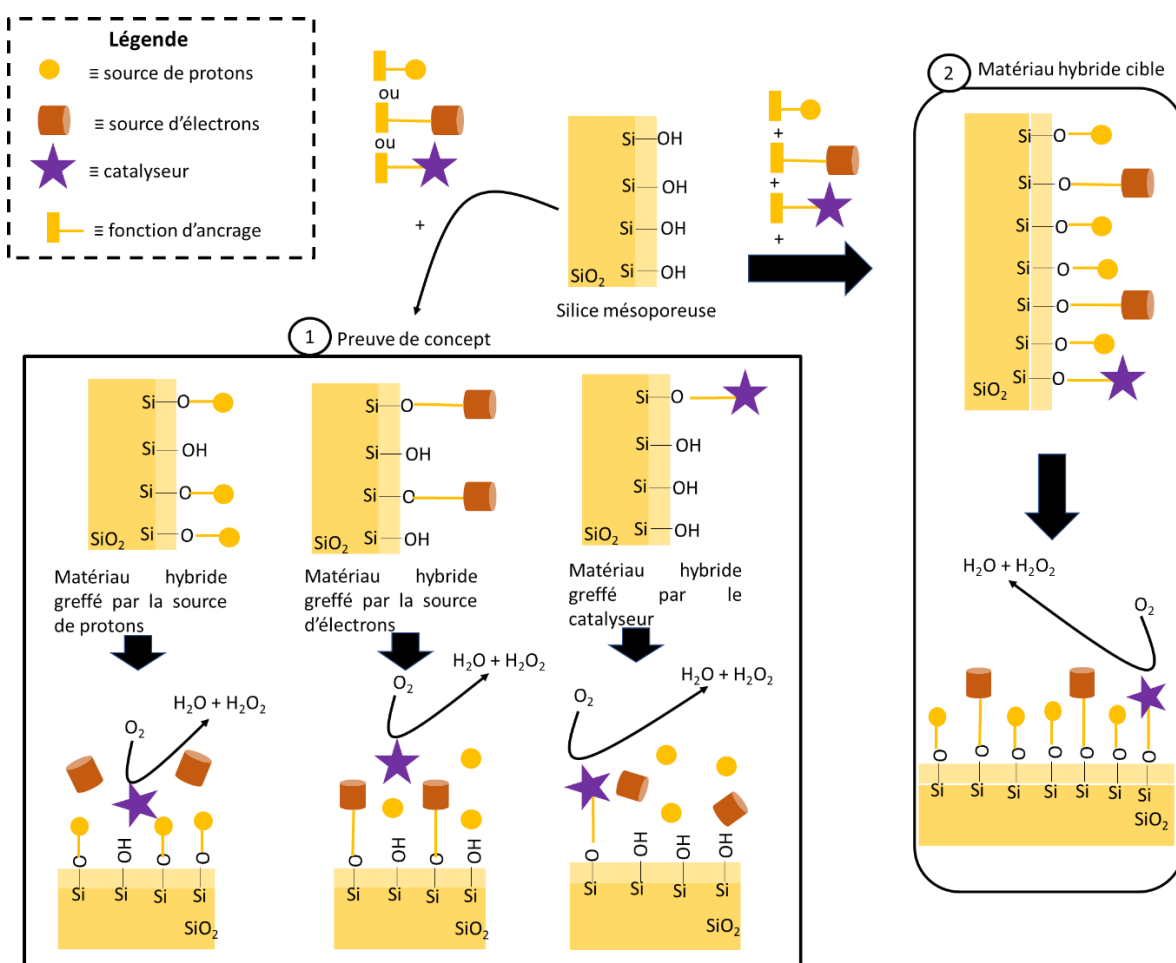


Figure 24. 1) Représentation de l'approche de fonctionnalisation ascendante de silice mésoporeuse soit par les sources d'électrons modifiées, soit par la source de protons modifiée et soit par le catalyseur modifié. 2) Représentation d'une silice fonctionnalisée par l'ensemble du système catalytique.

- Silice greffée avec la source de protons, c'est-à-dire par un dérivé du LutHBF₄.
- Silice greffée avec la source d'électrons. Pour préparer ce support, il est nécessaire de fonctionnaliser un dérivé du ferrocène. Il a été choisi de travailler avec ⁸MeFc. Celui-ci présente à l'inverse de ¹⁰MeFc, deux positions de fonctionnalisations sur chacun de ses anions cyclopentadiènes. Ils sont porteurs d'un proton labile.
- Silice greffée avec le catalyseur (**1_{ox}**)

Cette approche nous est apparue nécessaire pour pouvoir mettre au point les conditions de greffage qui peuvent être différentes pour chaque partenaire. De plus, cela permettra de disposer des caractéristiques propres à chaque composé greffé et facilitera les analyses pour les matériaux plus complexes.

Une fois isolée, leur activité catalytique pourra être évaluée avec l'ensemble des autres constituants en solution, par exemple la silice fonctionnalisée par la source d'électrons en présence de (**1_{ox}**) et LutHBF₄ en solution. Si ces preuves de concepts sont validées, il est possible d'imaginer préparer un matériau hybride mixte combinant sources de protons et d'électrons qui agirait comme réservoir unique et d'effectuer des tests avec le catalyseur en solution. Ultiment, une silice trifonctionnalisée permettrait d'atteindre notre objectif final.

Ces travaux de thèse seront centrés, comme évoqué en introduction générale, sur la synthèse, la caractérisation et l'évaluation de l'activité catalytique de silices fonctionnalisées par différentes sources d'électrons, ces dernières étant toutes dérivées de ferrocènes. Ces silices, riches en électrons, peuvent présenter un intérêt particulier pour des applications nécessitant un fort apport d'électrons. De plus, de par la nature des dérivés de ferrocène utilisés, différentes valeurs de potentiels redox sont atteignables, ce qui offre un plus large champ d'utilisation pour ces systèmes électro-actifs.

La première étape sera décrite dans le Chapitre 2. Celle-ci consistera à modifier ⁸MeFc qui possède un potentiel redox adapté avec l'activité de (**1_{ox}**) (cf Chapitre 5). Ce chapitre sera dédié à la synthèse de tels dérivés et d'autres plus simples qui serviront de modèles pour optimiser les conditions de greffage. Il comprendra aussi un état de l'art non exhaustif de la diversité chimique atteignable dans ce domaine vaste des dérivés de ferrocène fonctionnalisés.

La deuxième étape sera décrite dans le Chapitre 3. Elle correspond au greffage sur la silice par des dérivés de ⁸MeFc. Elle comprendra aussi la caractérisation de ces matériaux. Pour introduire ce chapitre, un état de l'art sur les LUS ainsi que sur les différentes stratégies de fonctionnalisation envisagées sera proposé. L'étude des différentes surfaces de silices préparées en vue de la fonctionnalisation puis celles des matériaux hybrides d'intérêt sera alors présentée. Au cours de cette deuxième étape, il a aussi été étudié l'optimisation de synthèse de LUS à larges pores qui sera l'objet du Chapitre 4.

La troisième étape quant à elle sera développée dans le Chapitre 5. Cette étape s'est révélée dépendante des propriétés physico-chimiques des dérivés de ⁸MeFc obtenus. Leurs potentiel redox s'est avéré incompatibles avec (**1_{ox}**), il a alors été nécessaire de synthétiser un complexe de cuivre alternatif afin de tester la silice enrichie en électrons en ORR. Ce chapitre débutera par un état de l'art dédié aux complexes bio-inspirés de cuivre actifs en ORR. C'est ensuite une étude de l'influence, en condition homogène, des dérivés de ferrocène préparés sur l'activité catalytique en ORR du nouveau complexe qui sera présentée.

Une conclusion et des perspectives seront présentées pour finaliser ce document.

Chapitre 2 : Synthèse de dérivés de ferrocènes silylés

1. Généralités sur le ferrocène et ses dérivés

La découverte et l'étude des métallocènes, plus spécifiquement du ferrocène (Fc) et de ses dérivés, ont révolutionné la chimie de coordination.⁶³ Historiquement, le Fc est le premier métallocène découvert par hasard en 1930 par l'Union Carbide, puis par Miller, Tebboth et Tremaine en 1948. Il est publié pour la première fois en 1951 par Keally et Pauson sous forme de complexe σ .⁶⁴ C'est en 1952, que la structure en sandwich, basée sur une interaction orbitale π , est proposée par Wilkinson, Rosenblum, Whiting et Woodward. La même année, Wilkinson et Fisher mettent en évidence sa structure cristallographique particulière qui leur a valu le prix Nobel en 1973. Dans ce complexe organométallique le cation Fe(II) coordine deux ligands anioniques cyclopentadiènes. Sa structure est formée par des interactions entre les orbitales π^* et d, respectivement des cycles aromatiques et du Fe(II). Ce recouvrement orbitalaire met en jeu dix-huit électrons, ce qui confère une grande stabilité au Fc. Les cycles de ses ligands peuvent se mouvoir librement l'un par rapport à l'autre, en position décalée ou éclipsée. Les deux formes sont équivalentes (Figure 25-A).

La réactivité du Fc est similaire à celle de dérivés benzyles, comme le montre la réaction d'acylation de Friedel-Crafts décrite par le groupe de Woodward dès 1952 (Figure 25-B). De plus, le Fc possède des propriétés redox, il peut être oxydé en présence d'acide nitrique par exemple. Un sel de ferrocénium (Fc⁺) est alors formé (Figure 25-C). Le Fc est soluble dans de nombreux solvants organiques à l'inverse du Fc⁺ qui lui est majoritairement soluble dans des solvants polaires. Ces caractéristiques font du Fc et de ses dérivés des objets essentiels pour de nombreuses applications.

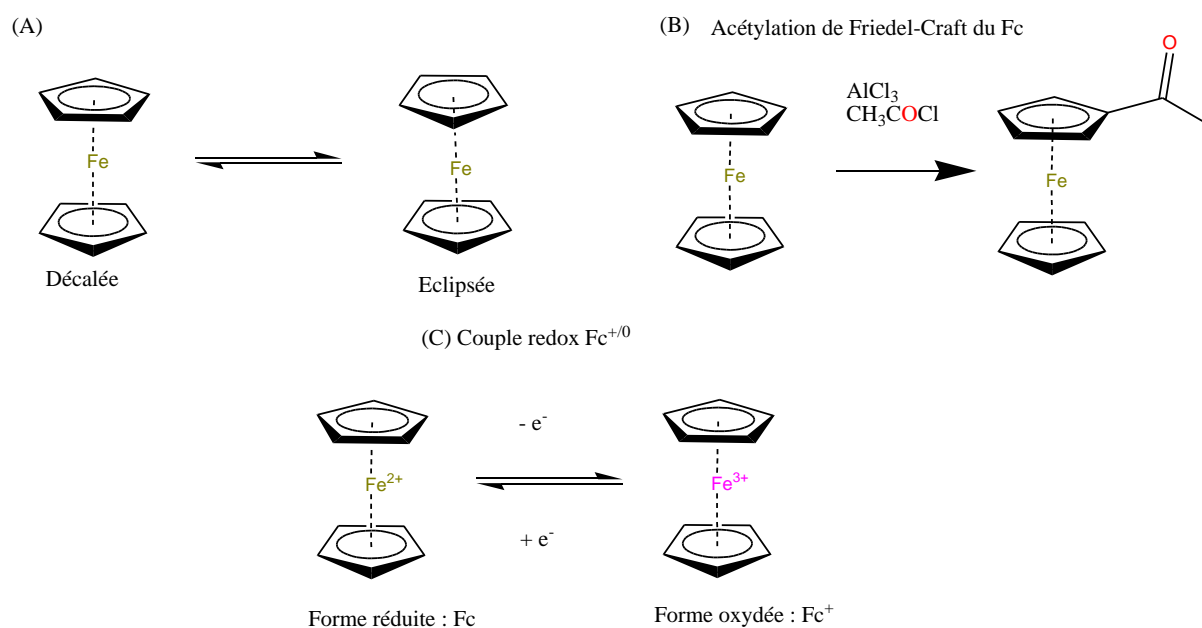


Figure 25. (A) Équilibre entre les formes décalées et éclipsées du Fc, (B) réaction d'acétylation de Friedel-Crafts proposée par le groupe de Woodward, (C) couple redox ferrocénium/ ferrocène (Fc⁺⁰).

Certaines de ces applications sont biologiques.^{2,3} Des études ont mis en avant la faible cytotoxicité et la lipophilie du Fc et de certains de ses dérivés. Ces deux propriétés en font un candidat idéal pour pénétrer les cellules. Sa combinaison avec des molécules à principes actifs a permis l'obtention de composés plus stables avec des propriétés antitumorales, de régulation hormonale ou plus récemment encore, d'inhibition du SARS-Cov-2. Des exemples de tels composés sont décrits ci-dessous.

Parmi les dérivés de Fc à activité antitumorale, il est possible de citer ceux issus des travaux de synthèse des analogues de la famille des ferrocifens comme le ferrociphénol du groupe de Jaouen (Figure 26).^{67,68} Ce dérivé est fonctionnalisé par un groupement succinimide qui a été reconnu récemment comme pharmacophore (fonction d'une molécule reconnue comme ayant des propriétés actives spécifiques).

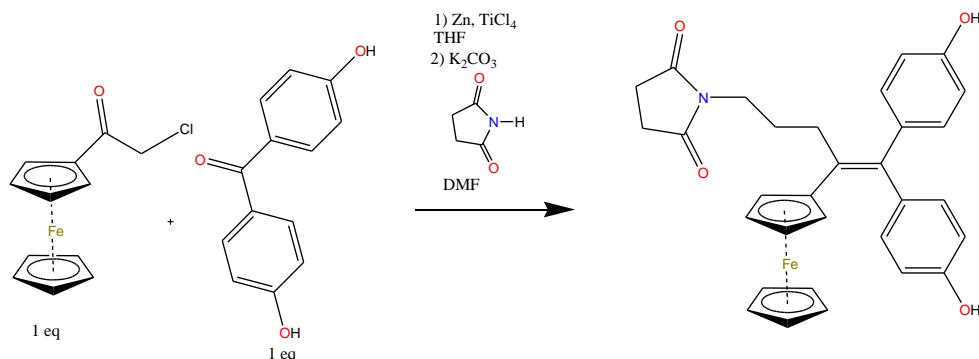


Figure 26. Synthèse du dérivé ferrociphénol à groupement succinimide du groupe de Jaouen.⁶⁷

Ici, cet ajout lui confère des propriétés d'antiprolifération de cellules cancéreuses. Ce groupement, après pénétration dans la cellule, induit son apoptose. De nombreux dérivés ont été synthétisés et testés pour des applications similaires.

Depuis les prémices de la réactivité des dérivés de Fc à aujourd'hui, il existe de nombreux exemples de fonctionnalisation avec des dérivés stéroïdes comme le 2(4-ferrocénylméthyl)-estra-1,2,5(10)triène-13,17- β -diol (Figure 27) qui présente une meilleure activité anticancéreuse que la doxorubicine (molécule de référence pour le traitement du cancer).⁶⁹ La synthèse s'effectue par condensation d'un précurseur d'iodure de triméthylammonium(méthyl)ferrocène sur le dérivé de stéroïde cible avec un rendement de 63 %.

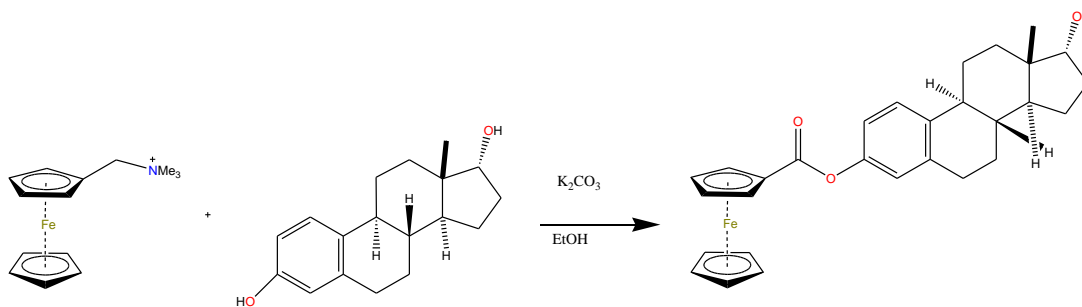


Figure 27. Synthèse du 2(4-ferrocénylméthyl)-estra-1,2,5(10)triène-13,17- β -diol.⁶⁹

Un autre exemple récent d'application de dérivés de Fc dans le domaine médical est la synthèse d'une famille d'inhibiteurs de la protéase 6LU7 propre au virus du SARS-Cov-2 (Figure 28).⁷⁰ Le motif de ce dérivé de Fc est une imine-phénol obtenue par amination d'un précurseur de Fc carboxaldéhyde et du 2-amino-4-phénylphénol.

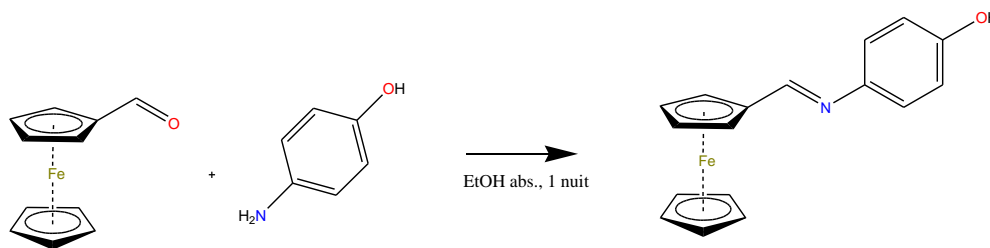


Figure 28. Synthèse du dérivé ferrocène inhibiteur des protéases du SARS-Cov-2.⁷⁰

Les dérivés de Fc sont aussi utilisés dans le domaine des énergies, qu'elles soient alternatives par exemple en tant qu'oxydant dans des batteries au lithium, ou plus classiquement en tant que comburant.⁷¹ En 2008, le groupe de Masuda a décrit le premier polymère à base de poly(vinylferrocène) utilisé comme support de cathode pour une batterie au lithium.⁷² Il propose une synthèse de leur polymère en utilisant du 2,2'-azobis(isobutyronitrile) comme initiateur de polymérisation sur les vinylferrocènes illustré en Figure 29. Ce dernier s'est montré efficace avec une large capacité de charge et décharge électrique, reproductible jusqu'à 300 cycles de réduction.

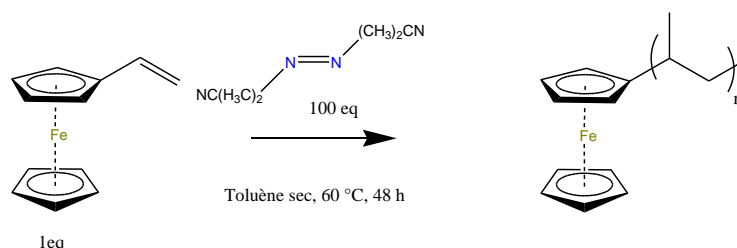


Figure 29. Préparation de poly(vinylferrocène) proposée par le groupe de Matsuda.⁷¹

Depuis, de nombreux polymères similaires ont été testés pour de telles activités. Ces derniers ont été combinés à des supports comme le nanocomposite d'oxyde de graphène fonctionnalisé avec un polymère de poly(vinylferrocène) préparé par le groupe de Walder en 2016.⁷³ L'association du polymère de Fc à l'oxyde de graphène est due à des interactions électrostatiques comme représenté en Figure 30.

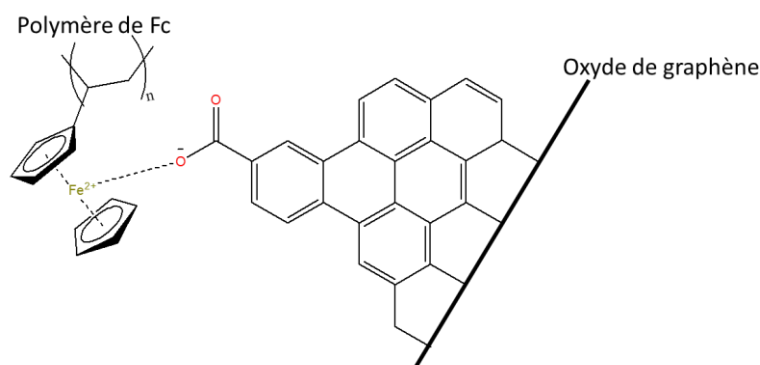


Figure 30. Représentation du nanocomposite préparé par le groupe de Walder.⁷³

Les propriétés physico-chimiques des dérivés de Fc se sont révélées utiles pour augmenter la stabilité de l'ignition et diminuer la sensibilité à la température et à la pression des comburants.^{74,75} L'ajout de polymères comportant des unités Fc permet également d'en améliorer le taux de combustion. Ces dernières années, de nombreux groupes ont élaboré des matrices différentes pour les supporter dans le but d'en accroître encore l'efficacité. Il est possible de citer le groupe de Gu qui a préparé un

polymère de Fc à porphyrine ou encore le groupe de Saravanakumar qui a développé un polymère de Fc poly(butadiène), tous deux représentés en Figure 31.^{76,77}

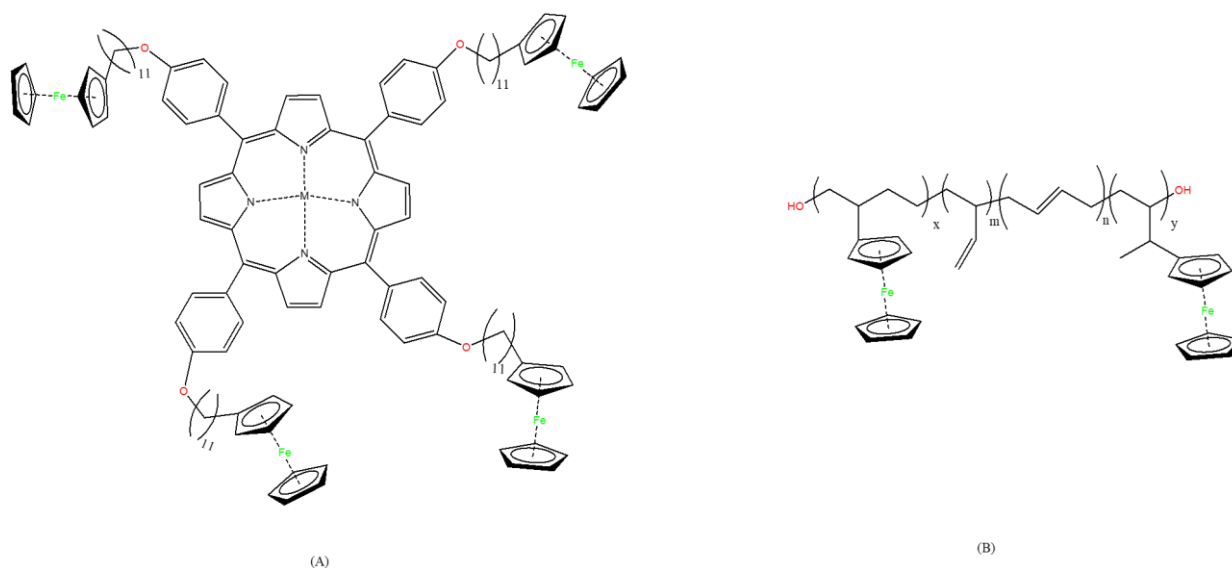


Figure 31. (A) Représentation du polymère de Fc-porphyrine préparé par le groupe de Gu. (B) Représentation du polymère de Fc poly(butadiène) préparé par le groupe de Saravanakumar avec x, m, n, y représentant les différentes unités à longueur variable du polymère.^{76,77}

Les dérivés de Fc ont aussi montré une grande utilité en tant que catalyseurs pour des réactions classiques de chimie organique.⁷⁸ Plusieurs exemples non exhaustifs tels que des réactions de Baylis-Hillmann, d'annulation de cétones et d'esters ou encore comme acides de Brønsted pour des réactions d'Aza Friedel-Crafts sont présentés ci-après.

Le groupe de Carretero a synthétisé un Fc fonctionnalisé par un groupement diphenylphosphine (Figure 32-A).

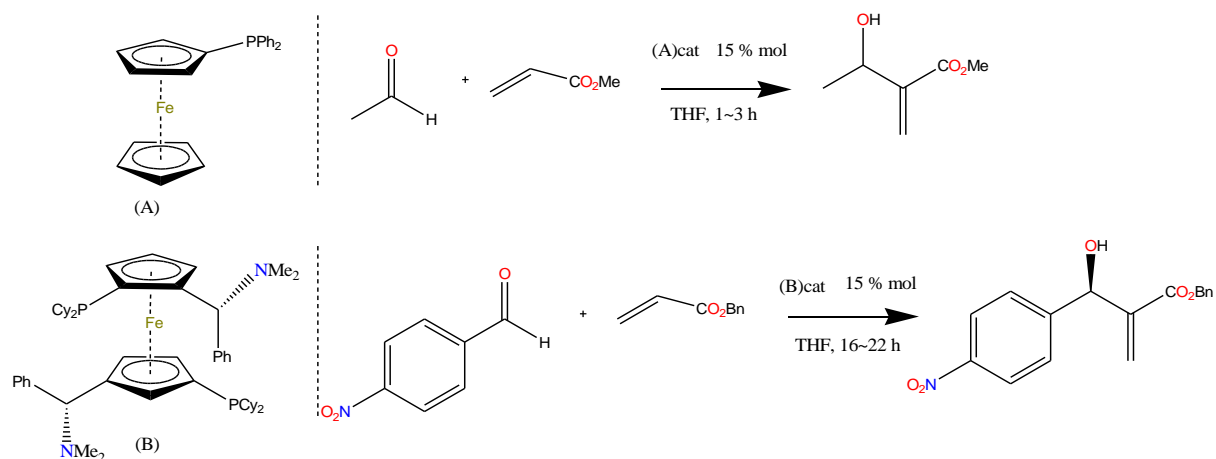


Figure 32. Dérivés de Fc (A) et (B) catalysant respectivement deux réactions de Baylis-Hillmann, avec Cy représentant un cyclohexane et Bn un groupement benzyle.⁷⁹

Le dérivé (A) catalyse une réaction de Baylis-Hillmann avec un rendement compris entre 62-82 %.⁷⁹ Ce groupe a aussi élaboré des analogues de ce dérivé de Fc porteurs de centres asymétriques. Ces derniers ont eux aussi une activité similaire et conduisent un excès énantiomérique de 65 %. L'un de ces

analogues, (B), est représenté en Figure 32-B. Il est substitué sur chaque noyau cyclopentadiène par un groupement tri(phénylphosphine) et un groupement (S)-(diméthyl)amine-méthyl-phényl.

Le groupe de Scheidt en 2015 a, quant à lui, préparé un dérivé de Fc chiral (Figure 33-C).⁸⁰ Il est obtenu par réaction en un chlorure d'imidazopyridinium mésitylé avec un anion cyclopentadiène qui coordine en sandwich le cation de Fe avec un anion pentaméthylcyclopentadiène. (C) et ses analogues catalysent des réactions d'annulation de cétones en esters cycliques avec des excès énantiomériques allant de 70 % (*cis*) à 50 % (*trans*).

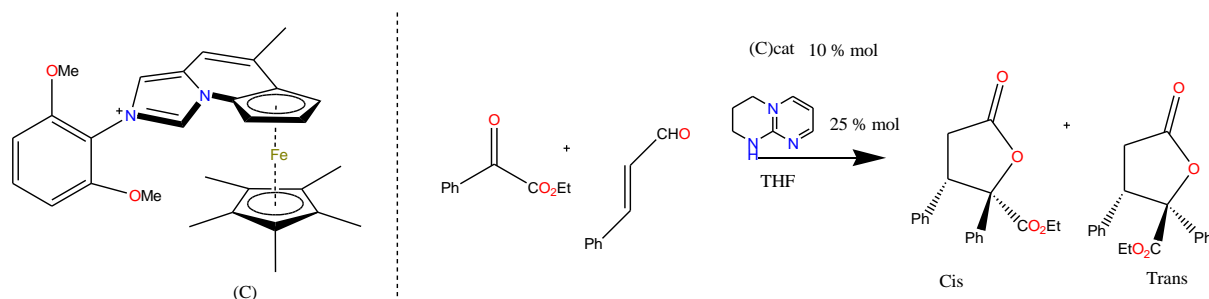


Figure 33. Dérivé de Fc (C) catalysant un exemple de réaction d'annulation d'une cétone en ester cyclique.⁸⁰

En 2013, le groupe de Marinetti a synthétisé un acide de Brønsted à base de Fc (Figure 34-D). Celui-ci s'est révélé capable de catalyser avec un excès énantiomérique de 92 % des réactions d'Aza-Friedel-Crafts. Le dérivé (D) est bifonctionnalisé par un groupement pontant acide phosphorique bis(bis(triphénylesilyl)phényl).⁸¹

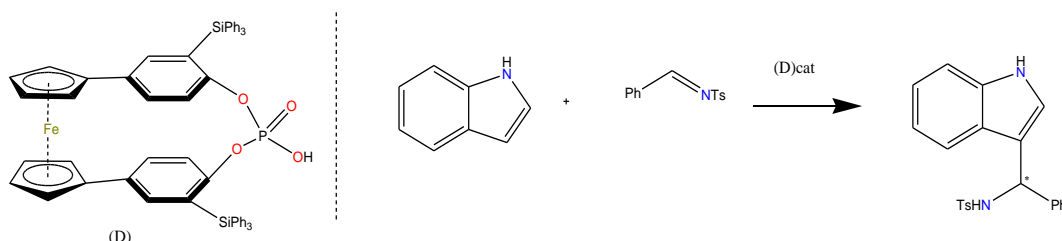


Figure 34. Dérivé de Fc (D) catalysant une réaction d'Aza-Friedel-Crafts.⁸¹

Il est à noter que les exemples, ci-dessus, ne sont pas exhaustifs des dérivés de Fc ayant des propriétés de catalyseurs de réactions en chimie organique. Ils permettent néanmoins d'en souligner la diversité.

La substitution du Fc s'est aussi révélée essentielle pour des applications plus analytiques, comme le développement de systèmes à propriétés optiques exploitant leurs caractéristiques spectroscopiques comme leurs absorbances en spectrophotométrie UV-Vis.⁸² Le groupe de Jin a, notamment, synthétisé un dérivé du ferrocène lié par une fonction bis(carboxy)hydrazine à une bipyridine (Figure 35). Cette fonction complète alors la sphère de coordination du complexe de Ru(II) bis(bipyridine).⁸³ Ce système est une sonde optique destinée à détecter la présence cellulaire d'acide hypochloreux (HClO) lysosomal. Le groupement Fc est lié, sous l'effet d'un photon un transfert d'électrons (PET), à une plus faible absorbance de la bande MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*) que celle normalement obtenue pour un tel complexe de Ru. Seules de faibles bandes d'émission sont observées à $\lambda = 465$ nm et $\lambda = 626$ nm. En présence de HClO, à différentes concentrations, il a été réalisé un clivage

du bras peptidique. La libération du groupement ferrocène a alors pour effet de permettre au complexe de Ru(II) de retrouver sa luminescence attendue avec une bande MLCT à $\lambda = 626$ nm plus intense. Ce système s'est révélé utile en imagerie et a déjà été utilisé chez des modèles vivants.

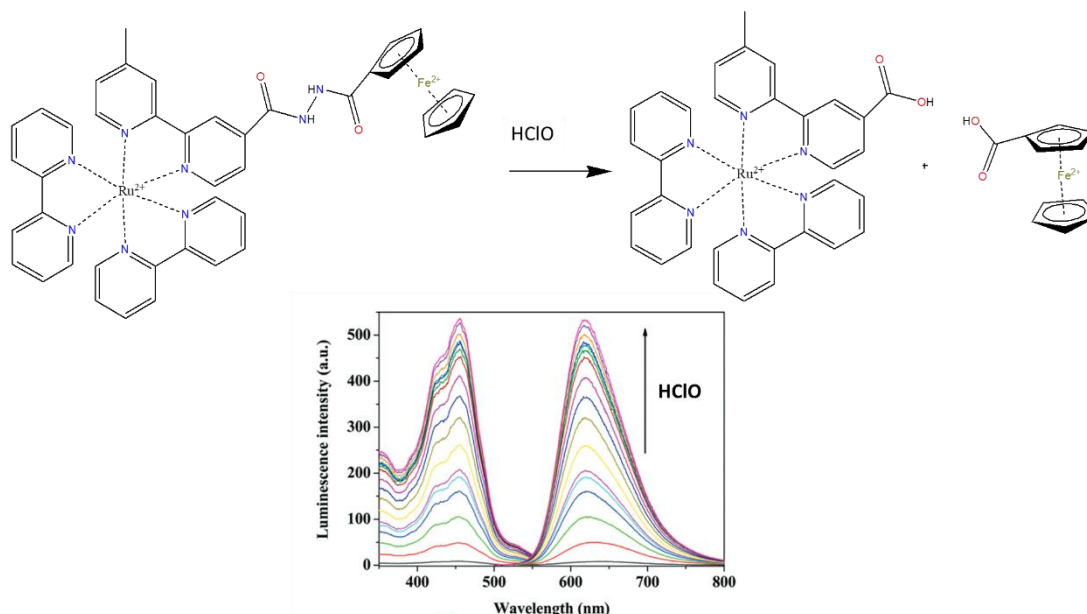


Figure 35. (En haut) réaction d'intérêt pour la détection d'acide hypochloreux par la dyade de RuFc ; (En bas) évolution des spectres d'excitation et émission en présence de concentration croissante de HClO correspondant.⁸²

Le couple redox $Fc^{+/0}$ est aussi très utilisé en tant que référence dans des analyses électrochimiques simples. Les deux états d'oxydation du centre métallique se traduisent sur des analyses de voltampérométrie cyclique par un système totalement réversible traduisant un processus monoélectronique ($E_a - E_c = \Delta E = 0,04$ V vs $Fc^{+/0}$).⁸⁴

De plus, les valeurs des potentiels redox ($E_{1/2}$) des dérivés Fc sont fonction des substitutions présentes sur les ligands cyclopentadiènes. De nombreux groupes se sont penchés sur l'effet des substituants. Le groupe de Sauvage s'est particulièrement intéressé à leur substitution par des groupements méthyles.⁸⁵ Ils ont mis en avant le lien entre l'augmentation du nombre de ces groupements inductifs donneurs et le potentiel du dérivé Fc correspondant. Celui-ci devient de plus en plus réducteur comme illustré, dans le Tableau 2, en allant du diméthylferrocène ($2MeFc$) au décamméthylferrocène ($10MeFc$) et en passant par l'octaméthylferrocène ($8MeFc$). Les valeurs de $E_{1/2}$ sont données en mV par rapport à $Fc^{+/0}$. Il est observé une diminution de potentiel redox de -50 mV pour chaque méthyle ajouté au cycle comme observé pour $E_{1/2}(2MeFc) \sim -100$ mV vs $Fc^{+/0}$, $E_{1/2}(8MeFc) \sim -400$ mV vs $Fc^{+/0}$ et $E_{1/2}(10MeFc) \sim -500$ mV vs $Fc^{+/0}$. Leurs travaux ont aussi permis de montrer que le tétra(ter-butyle) ferrocène ($4(tBu)Fc$) avec $E_{1/2}(4(tBu)Fc) \sim -230$ mV vs $Fc^{+/0}$ répond à la tendance des variations observées pour les $E_{1/2}$. Le $4(tBu)Fc$ est fonctionnalisé par deux groupements alkyles supplémentaires par rapport à $2MeFc$. En considérant que la substitution d'un groupement méthyle équivaut à une perte de 50 mV de $E_{1/2}$, le potentiel redox de $4(tBu)Fc$ suggère un effet similaire entre une substitution par un groupement méthyle et un groupement plus encombré.

D'autres groupes, comme celui du groupe de Marken, ont aussi mis en évidence l'effet de la substitution de dérivés de Fc polyméthylés. Leur objectif initial était d'évaluer les différences entre des transferts de protons induits par électrochimie et induits par variation du pH.⁸⁶ Néanmoins, les valeurs de

$E_{1/2}$ de leurs intermédiaires de synthèse ont aussi été déterminées, respectivement des (carboxaldéhyde)nonaméthylferrocène (${}^9\text{MeFcCHO}$) et imino(butyle)décaméthylferrocène (${}^{10}\text{MeFc}^{\text{NBut}}$), en plus de leur dérivé de Fc cible : N,N-butyl-décaméthylferrocène amine (${}^{10}\text{MeFc}^{\text{NHBu}}$).

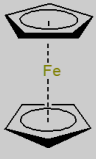
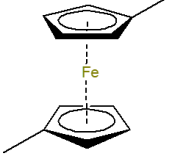
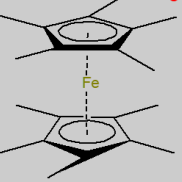
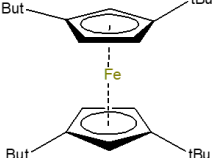
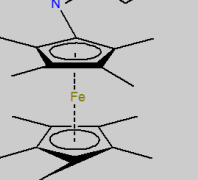
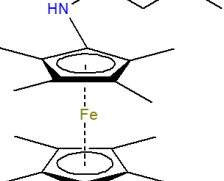
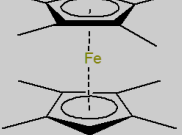
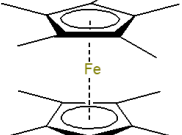
L'effet de la présence de groupements avec des électronégativités différentes, comme une fonction cétone ou amine, est aussi présenté dans le Tableau 2. La variation des $E_{1/2}$ tend à montrer que l'ajout d'un groupement électroattracteur sur un dérivé de Fc polyméthylé augmente son $E_{1/2}$, le rendant moins réducteur. Sa forme oxydée est déstabilisée comparativement au dérivé uniquement polyméthylé. Cette variation de potentiel redox est proportionnelle à la déstabilisation provoquée par le groupement ajouté. Le dérivé avec la fonction aldéhyde présente un potentiel de -110 mV vs $\text{Fc}^{+/0}$ soit 390 mV supplémentaires par rapport au ${}^{10}\text{MeFc}$ et le dérivé porteur du groupement imine à un potentiel de +150 mV par rapport au ${}^{10}\text{MeFc}$. Ces deux dérivés sont donc moins réducteurs que le ${}^{10}\text{MeFc}$.

Le potentiel redox du ${}^{10}\text{MeFc}^{\text{NHBu}}$ montre que l'ajout d'un groupement inductif attracteur à 2 carbones des ligands cyclopentadiènes augmente son potentiel, le rendant moins réducteur. Il présente un potentiel réducteur de -365 mV vs $\text{Fc}^{+/0}$ soit +130 mV par rapport au potentiel du ${}^{10}\text{MeFc}$.

Les dérivés de Fc sont, en résumé, des objets aux utilisations variées qu'il est possible de fonctionnaliser spécifiquement et finement en fonction d'un besoin particulier.

Chapitre 2 : Synthèse de dérivés de ferrocènes silylés

Tableau 2. Potentiel redox ($E_{1/2}$) de certains dérivés de ferrocènes reportés contre le couple $Fc^{+/0}$, ΔE la différence de potentiel entre les potentiels d'oxydation et de réduction.^{85,86}

Dérivé de ferrocène	Nom	$E_{1/2}$ (mV vs $Fc^{+/0}$)	ΔE (mV)
	Fc	0	40
	2MeFc	-100	55
	9MeFcCHO	-110	165
	4(tBu)Fc	-230	55
	10MeFcNBut	-350	95
	10MeFcNHBut	-370	100
	8MeFc	-410	40
	10MeFc	-500	50

2. Synthèse de dérivés ferrocènes pour un ancrage sur les LUS.

2.1. Stratégies de synthèse

2.1.1. Choix du groupement d'ancrage

Pour ancrer les greffons en surface des LUS, deux groupements ont été envisagés : triéthoxysilane et silatrane (Figure 36). Ils sont, tous deux, compatibles avec l'objectif d'une fonctionnalisation post-synthèse des LUS.

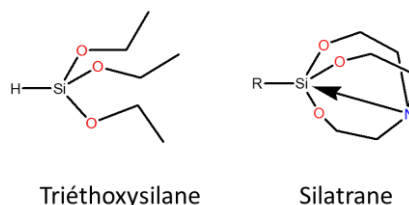


Figure 36. Représentation des groupements triéthoxysilane et silatrane d'intérêt.

La fonction triéthoxysilane est communément décrite pour des ancrages sur de nombreux supports silylés dont les LUS. La silylation de Fc fonctionnalisé par de multiples groupements allyles a été décrite par le groupe de Jutzi dès 1996 ainsi que pour de nombreuses réactions impliquant des dérivés de vinylFc.^{87-89,90} Pour cela, ils ont utilisé un catalyseur connu pour sa réactivité d'hydrosilylation, le catalyseur de Karstedt (Figure 37-A).⁹¹

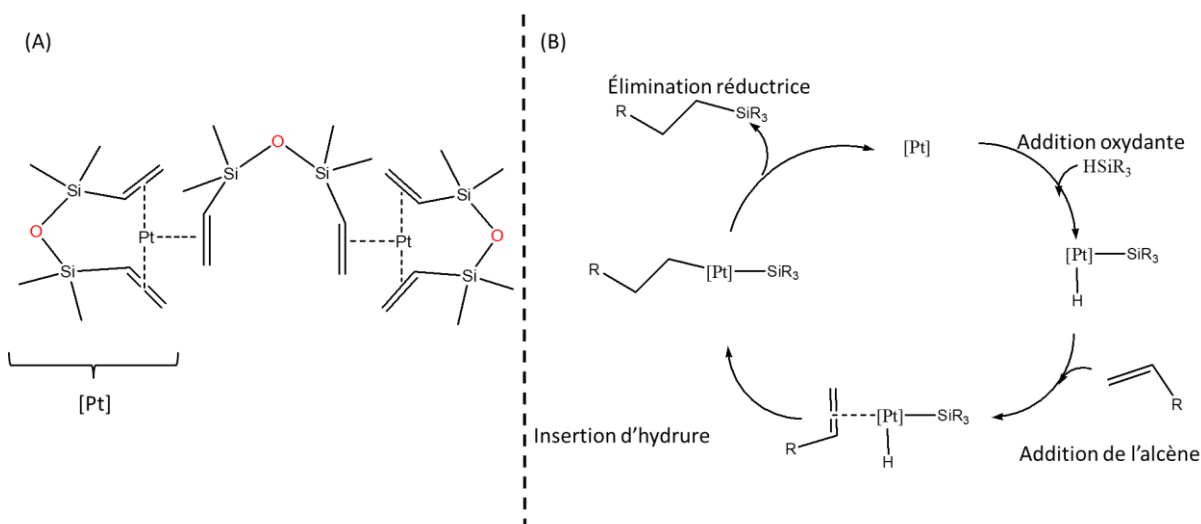


Figure 37. (A) Représentation du catalyseur de Karstedt. (B) Proposition du mécanisme du cycle catalytique d'hydrosilylation par le catalyseur de Karstedt.^{91,92}

Il nécessite la présence d'une fonction oléfine et une liaison H-Si. Son cycle catalytique a été tout d'abord proposé par Chalk et Harrod puis complété par le groupe de Meister comme présenté en Figure 37-B.⁹² En s'inspirant de ces réactions, notre premier objectif a donc été la préparation d'un dérivé ⁸MeFc porteur d'une fonction alkyle triéthoxysilane.

Le groupement silatrane a été revisité pour la fonctionnalisation de surface d'oxyde de métaux et ses applications en biologie.⁹³ Il a été décrit par M.G Voronkov en 1983. Il présente une liaison transannulaire entre l'atome d'azote et de silicium (Figure 36). Cette liaison lui confère une plus grande stabilité face au risque d'hydrolyse par rapport au triéthoxysilane,⁹⁴ ce qui a rendu ce groupement intéressant pour des fonctionnalisations de surface plus contrôlées. De nombreuses études récentes ont montré que le groupement silatrane réagit de manière analogue aux alcoxysilanes et est compatible avec des surfaces d'or, de silice ou d'autres encore.⁹⁵⁻⁹⁹ Bien qu'il n'ait jamais été testé sur les LUS, le groupement silatrane a déjà été utilisé dans des exemples récents de substitution de Fc pour diverses applications biologiques ou de synthèse comme présentées en Figure 38.¹⁰⁰⁻¹⁰²

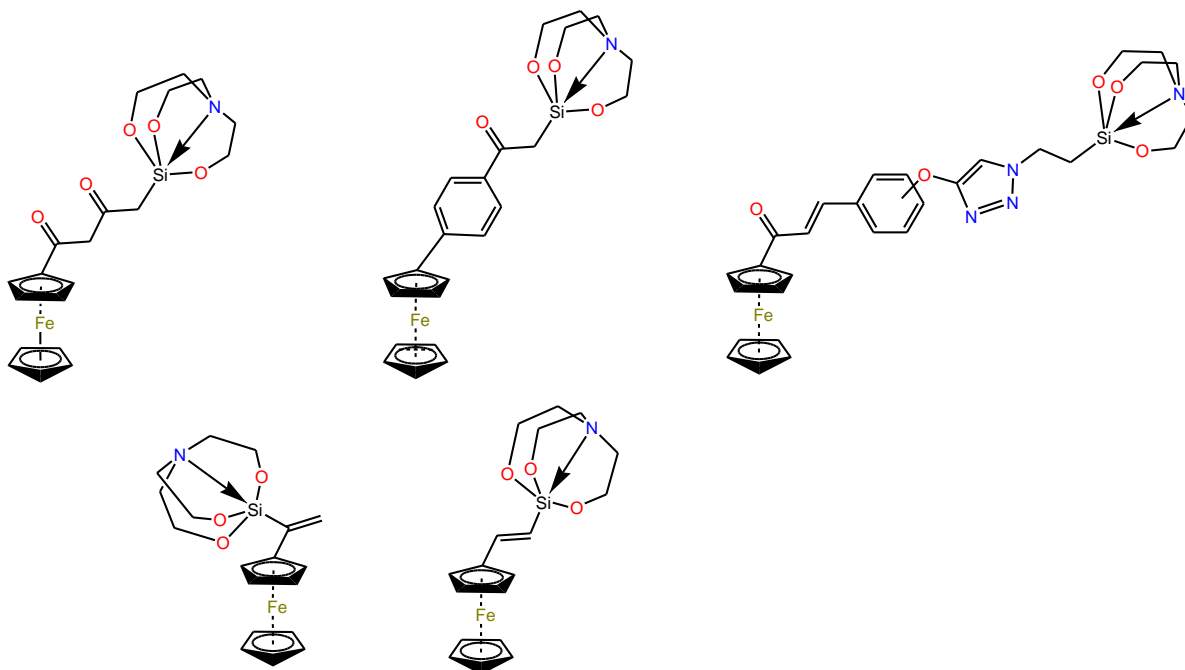


Figure 38. Représentations de quelques dérivés de Fc à groupement silatrane.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Le groupement aminopropylsilatrane est un dérivé silatrane particulièrement intéressant pour deux raisons : 1) sa synthèse est décrite et facile à mettre en place (Figure 39) et 2) il a déjà été utilisé dans des études de fonctionnalisation de surface pour ancrer un complexe de Ru.⁹⁸ C'est donc un groupement de choix pour une alternative aux groupements alcoxysilanes.⁹⁶

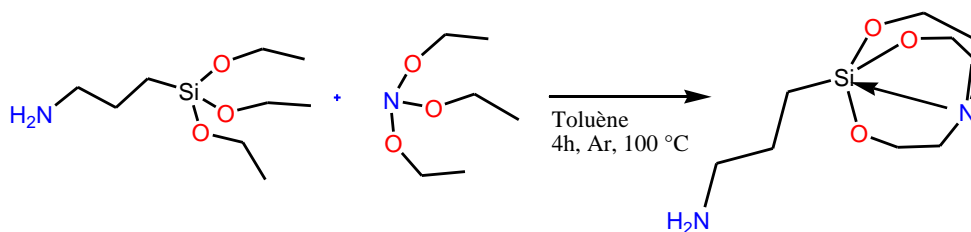


Figure 39. Synthèse de l'aminopropylsilatrane.

Pour réaliser notre objectif de fonctionnalisation de surface avec des dérivés de Fc, il est nécessaire de vérifier la compatibilité des potentiels redox des différents dérivés avec (1), complexe dinucléaire de cuivre choisi (Figure 40).

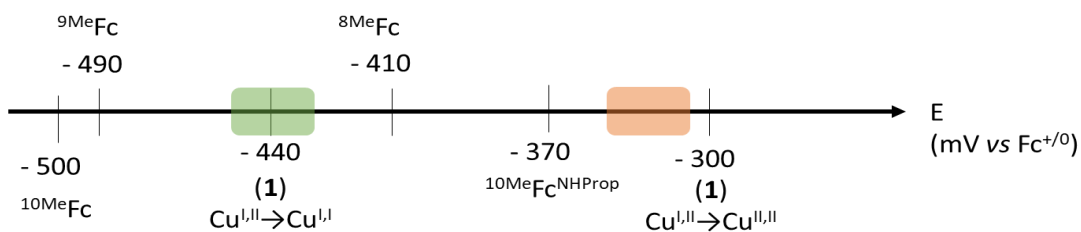


Figure 40. Représentation des potentiels redox des dérivés Fc d'intérêt et du complexe **(1)**.^{62,86,103,104} En vert est indiquée la région de potentiel redox attendue pour le dérivé Fc fonctionnalisé avec le groupement alkyl triéthoxysilane et en orange le potentiel redox attendu pour le dérivé Fc fonctionnalisé avec le groupement aminopropylsilatrane.

Une synthèse de dérivés de Fc avec une fonction triéthoxysilane devrait au vu des études présentées en Tableau 2 rendre le potentiel redox du dérivé plus réducteur de 50 mV par rapport à ⁸MeFc. En supposant que cette observation s'applique dans notre cas, nos dérivés de Fc ainsi fonctionnalisés présenteront alors des potentiels redox compatibles avec **(1)** (rectangle vert, Figure 40).

À l'inverse, le potentiel redox des dérivés de Fc fonctionnalisés avec l'aminopropylsilatrane risque d'augmenter d'environ 150 mV par rapport au ⁹MeFc.⁴⁰ Cette variation est estimée en se basant sur l'étude du groupe de Kelly qui a rapporté qu'après fonctionnalisation de ¹⁰MeFc par une fonction amine secondaire le potentiel redox est moins réducteur de cet ordre de grandeur (rectangle orange, Figure 40).⁸⁶ Une telle différence de potentiel, bien que restant théoriquement dans le domaine de compatibilité de potentiel redox de **(1)**, pourrait engendrer des problèmes de réactivité et nécessiter de faire évoluer le système catalytique initial.

Dans le cadre de nos travaux, ⁸MeFc a été fonctionnalisé par ces groupements. Le choix de ce dérivé de Fc comme précurseur est détaillé dans le Chapitre 1. Il a été choisi de travailler dans un premier temps avec le groupement aux variations de potentiels redox compatibles avec celui de **(1)** et déjà testé sur la surface des LUS, le triéthoxysilane. Le second groupement, aminopropylsilatrane, est considéré comme une alternative de synthèse. Néanmoins, il n'a jamais été testé sur les surfaces de LUS et les variations des potentiels redox supposées par rapport à la littérature laissent entrevoir la nécessité de devoir imaginer un catalyseur à cuivre différent.

2.1.2. Méthode de substitutions l'octaméthylferrocène

⁸MeFc s'obtient par déprotonation du tétraméthylcyclopentadiène au ⁿBuLi et complexation par FeBr₂ (Figure 41-A).¹⁰⁵

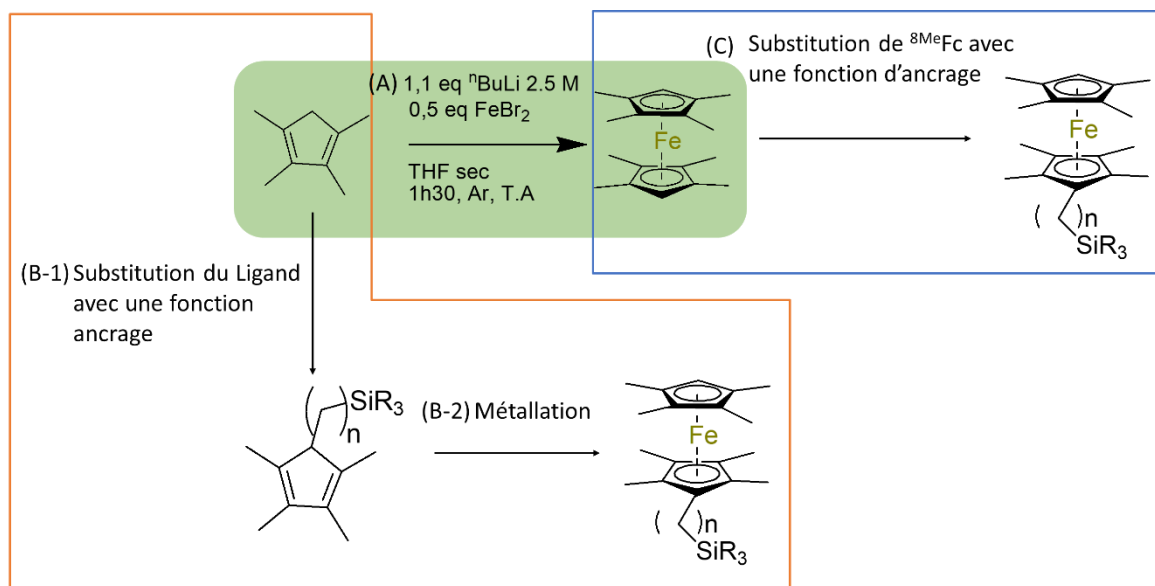


Figure 41. Représentation des stratégies de fonctionnalisation envisagées à partir de la synthèse du $^8\text{MeFc}$ avec en (A) la synthèse du $^8\text{MeFc}$, en (B-1&2) une fonctionnalisation du ligand suivie d'une métallation et en (C) une fonctionnalisation directe de $^8\text{MeFc}$.

En s'inspirant de cette synthèse, deux approches ont été envisagées. Elles fonctionnalisent le précurseur ou directement le $^8\text{MeFc}$ comme illustré en Figure 41-B&C.

Dans la littérature, des dérivés du ligand cyclopentadiène ont été décrits avec des fonctions allyles compatibles avec une hydrosilylation ou directement alkylées par un groupement triéthoxysilane.^{106–108} Ces synthèses ont permis d'envisager une première approche de silylation du ligand avant la métallation en dérivés Fc (Figure 41-B-1&2). Cette approche permettrait l'obtention de plusieurs dérivés de Fc silylés au cours de la métallation.

Des synthèses sont décrites pour des substitutions des dérivés Fc comme celles du groupe de Roemer qui permet d'obtenir le vinylferrocène et de bisacycloctaméthylferrocène.^{90,109–111} C'est la seconde approche de fonctionnalisation envisagée (Figure 41-C). Cette approche offre un plus grand contrôle de la fonctionnalisation des dérivés Fc.

2.2. Substitutions de dérivés de ferrocènes avec un groupement triéthoxysilane

2.2.1. Substitution du ligand avant métallation

Trois voies de synthèse, détaillées en Figure 42, ont été explorées avec pour objectif l'obtention d'un dérivé de $^8\text{MeFc}$ porteur de groupement triéthoxysilane.

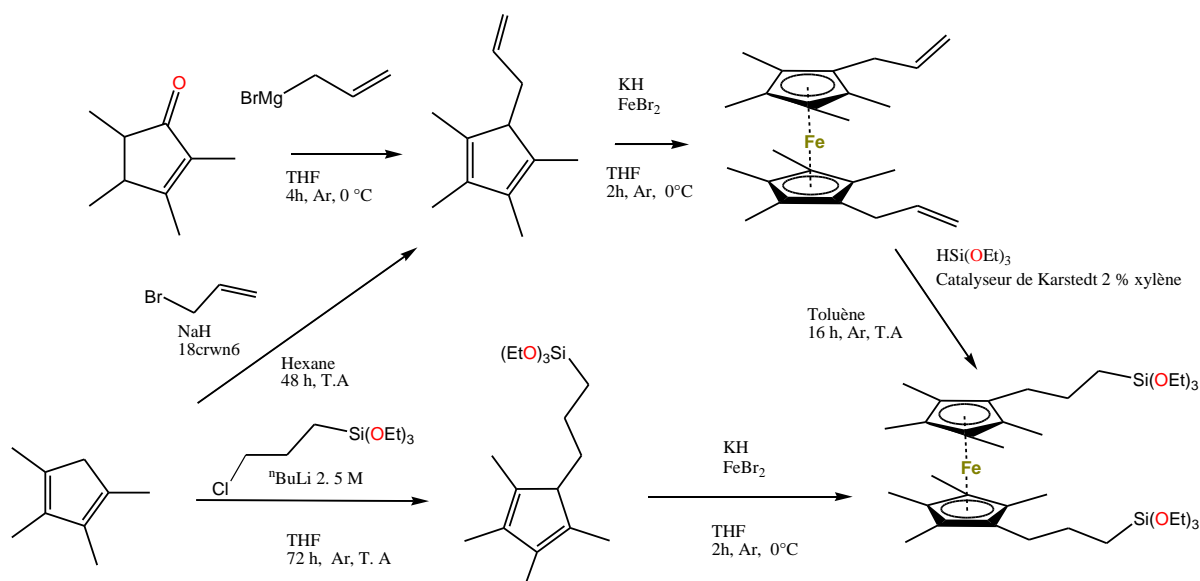


Figure 42. Voies A, B et C de synthèse envisagées pour la préparation du bis(propyltriéthoxysilane)octaméthylferrocène.

Les voies A et B visent à obtenir le prop-1-énététraméthylcyclopentadiène et de le métaller avec FeBr_2 pour former le bis(prop-1-ène)octaméthylferrocène. Ce dernier sera engagé dans une ultime étape d'hydrosilylation avec le catalyseur de Karstedt en s'inspirant de la synthèse proposée par le groupe de Jutzi.¹¹²

La voie A est une réaction d'addition/élimination sur la tétraméthylcyclopentenone par du bromure d'allylmagnésium.¹⁰⁶ Cette réaction, comme décrite dans la littérature, conduit à la synthèse de plusieurs isomères de conformation qui se sont montrés peu stables sur colonne. La voie de synthèse A a donc été abandonnée au profit de la voie B.

La voie B, quant à elle, consiste en une réaction de substitution nucléophile entre le tétraméthylcyclopentadiène et le bromure prop-2-ène en présence d'hydrure de sodium (NaH).¹¹³ Cette réaction n'a malheureusement pas permis d'obtenir le dérivé tétraméthylcyclopentadiène cible.

La voie C, à l'instar de la voie B, se base sur la réactivité de l'anion cyclopentadiényl pour une substitution nucléophile avec le 1-chloro-propyltriéthoxysilane.¹¹⁴ Le produit final obtenu est le triéthoxypropyltétraméthyle cyclopentadiène. Ce dernier, après déprotonation, est engagé dans une réaction de métallation avec FeBr_2 . Cette étape n'a malheureusement pas donné les résultats escomptés et le produit final attendu n'a pas pu être isolé.

Ces trois voies de synthèse ont tour à tour été abandonnées en raison du temps nécessaire à une possible optimisation de ces conditions de réaction et la faible stabilité des intermédiaires obtenus.

2.2.2. Substitution du complexe après métallation

C'est l'approche de substitution du $^8\text{MeFc}$ qui a été poursuivie plus avant. Trois stratégies ont été envisagées et sont rassemblées en Figure 43.

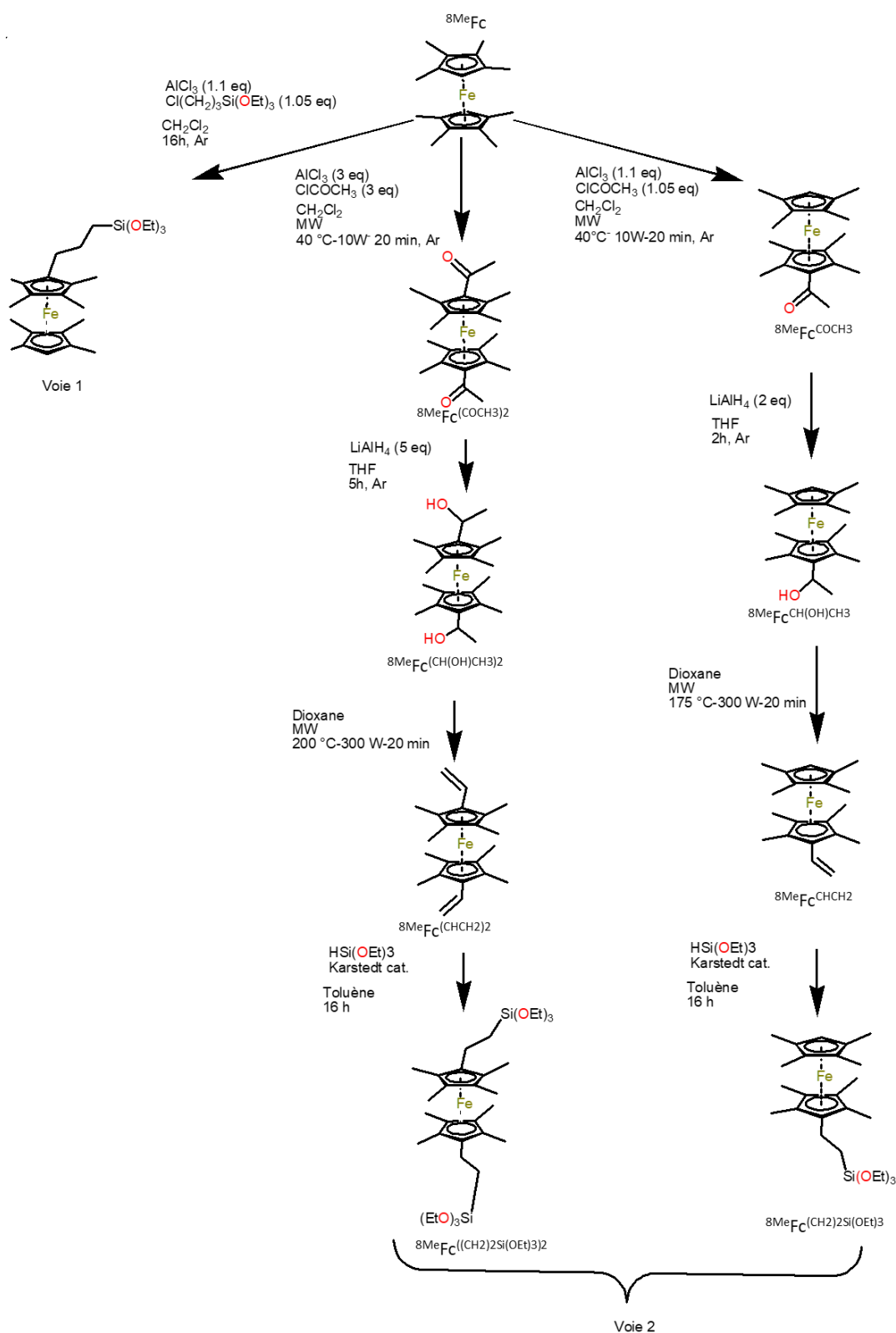


Figure 43. Voies de synthèse envisagées pour obtenir différents dérivés triéthoxysilanes à partir de 8MeFc. Les réactions réalisées aux micro-ondes sont indiquées par des paramètres de synthèse précédés de « MW ».

La voie 1 dont l'objectif est la synthèse du triéthoxypropyloctaméthylferrocène (8MeFc(CH₂)₃Si(OEt)₃) a été testée sans succès.¹⁰⁹ Cette réaction, basée sur une alkylation de Friedel-Crafts, n'a formé qu'un solide vert décrit dans la littérature comme un adduit entre l'acide Lewis utilisé et le dérivé Fc.

La voie 2, dont la première étape est décrite par le groupe de Roemer, a permis l'obtention de dérivés mono et bis substitués, ce qui favorise plusieurs options de greffage sur les LUS.¹¹⁰ Les premiers intermédiaires formés sont respectivement l'acyloctaméthylferrocène (${}^8\text{MeFc}^{\text{COCH}_3}$) et le bisacyloctaméthylferrocène (${}^8\text{MeFc}^{\text{(COCH}_3)_2}$). La synthèse de ces deux dérivés décrite par ce groupe a été dans notre cas optimisée aux micro-ondes. L'utilisation de cette méthode permet d'accélérer, par application d'une faible puissance et à température modérée, la réaction d'acylation. Le temps de synthèse passe d'une nuit à 20 min que ce soit pour obtenir ${}^8\text{MeFc}^{\text{COCH}_3}$ ou ${}^8\text{MeFc}^{\text{(COCH}_3)_2}$. Des structures cristallographiques ont été résolues à partir de mono cristaux obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans du CH_2Cl_2 . (Figure 44).

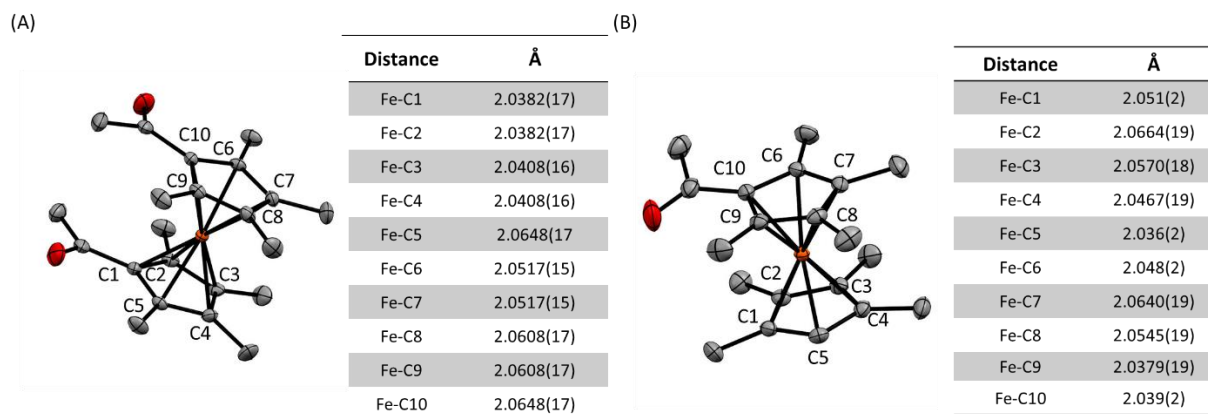


Figure 44. Représentation ORTEP de ${}^8\text{MeFc}^{\text{(COCH}_3)_2}$ en (A) (structure résolue $R = 4,1\%$) et de ${}^8\text{MeFc}^{\text{COCH}_3}$ en (B) (structure résolue avec $R = 4,74\%$). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. En gris sont représentés les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène et en orange les atomes de fer.

En (A), les groupements acyles sont positionnés l'un au-dessus de l'autre et les liaisons Fe-C sont toutes du même ordre de grandeur. Ces liaisons sont à des distances équivalentes en (B) pour la structure de l'acyloctaméthylferrocène.

De plus, il a aussi été observé qu'un contrôle fin de la stœchiométrie est nécessaire pour accumuler le dérivé monoacyle. En effet, aucune trace de ce dernier n'est détectée dans la synthèse aux micro-ondes optimisée du dérivé bisacyle. À l'inverse lors de la synthèse du dérivé monoacyle, il reste 25% de ${}^8\text{MeFc}$ et 5% de dérivé bisacyle sont formés. Cette observation est aussi conforme à la littérature.¹¹⁰ L'utilisation du micro-ondes n'a pas d'effet sur l'intégrité de ces complexes métalliques et a permis de reproduire les résultats de la littérature en optimisant les temps de synthèse.

Les dérivés acyles sont ensuite réduits en alcool secondaire (LiAlH_4) avec un rendement de 90% avant d'être directement engagés dans une déshydratation.¹¹¹ Cette étape de synthèse n'a été décrite que pour un dérivé éthan-2-ol-ferrocène en utilisant un catalyseur à base de sel de cuivre.¹¹⁵ Ces conditions de déshydratation ne sont malheureusement pas compatibles avec les dérivés mono et bis-éthan-2-ol de ${}^8\text{MeFc}$. En s'inspirant d'un changement de coloration au cours d'un test de sublimation de biséthan-2-ol-octaméthylferrocène, il a été mis en place des conditions de déshydratation aux micro-ondes en travaillant à haute température sur un temps court. Les dérivés mono et bisvinyl respectivement ${}^8\text{MeFc}^{\text{(CHCH}_2)}$ et ${}^8\text{MeFc}^{\text{(CHCH}_2)_2}$ ont alors été obtenus avec des rendements de 60-70%. La dernière étape consiste à réaliser la réaction d'hydrosilylation avec le catalyseur de Karstedt.^{112,116}

Contrairement aux différentes synthèses décrites dans la littérature, il n'a pas été possible d'isoler les dérivés mono et biséthyltriéthoxysilane octaméthylferrocène respectivement $^8\text{MeFc}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ et $^8\text{MeFc}((\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$.^{112,117} Il a de plus été identifié par cristallographie un produit secondaire, lors de la bis hydrosilylation, le biséthyl-octaméthylferrocène. La présence de ce dérivé témoigne d'une réaction de réduction (Figure 45).

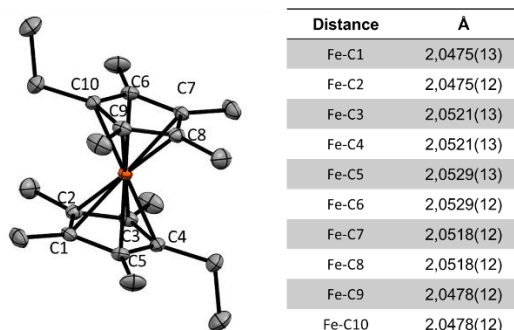


Figure 45. Représentation ORTEP du biséthyl-octaméthylferrocène (structure résolue avec $R = 3,13\%$). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. En gris sont représentés les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène et en orange les atomes de fer.

Il est à noter que les groupements éthyles semblent induire une conformation décalée contrairement aux groupements acyles du bisacyloctaméthylferrocène. Néanmoins, les liaisons entre le centre métallique et les atomes de carbone des deux anions tétraméthylcyclopentadiyls ont toujours des distances similaires à celles précédemment observées. De plus, aucun dérivé réduit analogue n'est décrit dans la littérature pour des conditions de synthèse similaires.^{88,90,118} Une étude du groupe de Shin sur l'hydrosilylation d'oléfine avec ce catalyseur et avec $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ comme agent d'hydrosilylation a mis en évidence une réaction secondaire d'hydrogénation. Cette réaction secondaire semble, dans le cas de leur étude, être favorisée par une forte concentration de leur substrat et d'agent de silylation dans le milieu réactionnel.¹¹⁹ Cette observation pourrait aussi expliquer la réduction de la fonction vinyle en présence de $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ qui serait trop concentré pour favoriser son hydrosilylation.

Pour pallier ce premier problème de sélectivité, il a été choisi de travailler avec un dérivé du catalyseur de Karstedt porteur d'une fonction carbène et dont la synthèse est facilement réalisable au laboratoire.^{120,121} D'autres alternatives existent dans la littérature bien qu'elles n'aient pas été explorées.¹²² Ce catalyseur de Karstedt modifié avec un groupement carbène est représenté en Figure 46.

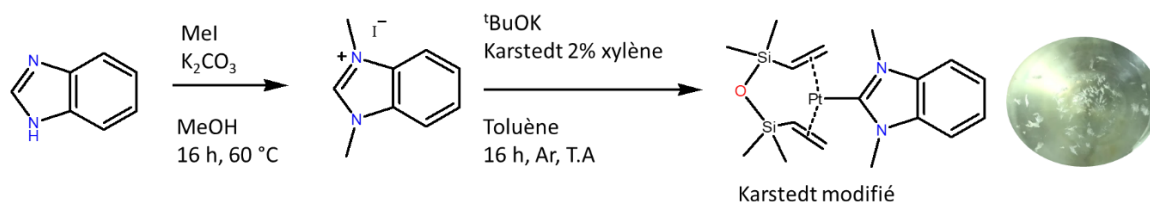


Figure 46. Réaction de synthèse du catalyseur de Karstedt modifié et une photographie du précipité final.

Ce nouveau catalyseur ne convertit pas tout le vinylferrocène initial comme illustré sur les différents spectres $^1\text{H-RMN}$ présentés en Figure 47. Néanmoins, il semble qu'un seul produit majoritaire soit formé dans les conditions à 0,1 eq. de catalyseur. À l'inverse, à 0,4 eq., des signaux supplémentaires

sont observés et s'expliqueraient par la formation de produits secondaires en lien avec l'augmentation de la quantité de catalyseur dans la solution.

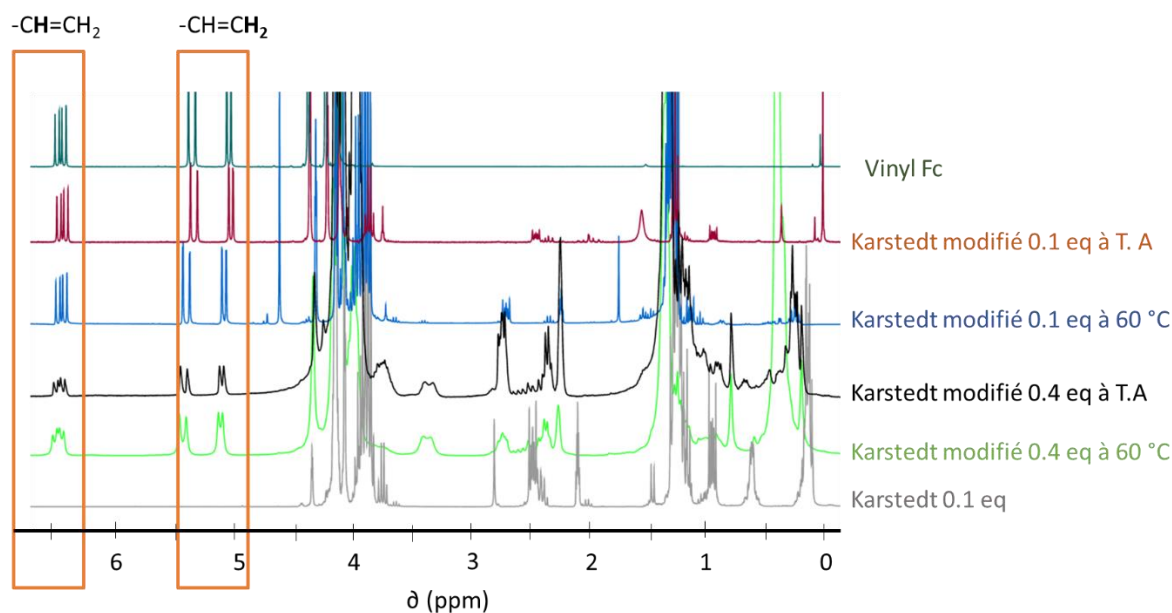


Figure 47. Spectres ^1H -RMN des tests d'hydrosilylation avec le catalyseur modifié de Karstedt.

En comparant les différents signaux des produits obtenus avec le nouveau catalyseur à ceux obtenus en présence du catalyseur classique, il est possible de remarquer qu'aucun signal ne correspond totalement. Les produits secondaires obtenus ne sont donc pas identiques. La présence des dérivés silylés a néanmoins été confirmée par spectrométrie de masse. L'utilisation du catalyseur modifié a permis d'obtenir une fraction de dérivés silylés mais la réaction s'est révélée incomplète. Pour chacune des conditions testées, il reste du vinylFc.

Les produits obtenus ne sont pas purs. Les purifications classiques sur silice n'ayant pas été concluantes (il est envisageable qu'ils se soient ancrés à la colonne). Pour pallier ce problème, une tentative de purification par gel filtration (Sephadex©) a été effectuée. Cette technique permet une purification par différence de taille. Malheureusement, ces résultats n'ont pas été concluants. Une nouvelle alternative a alors été mise en place, qui utilise une colonne de silice préalablement capée par un agent méthylant (limite le risque d'interaction entre nos produits silylés et les silanols de la colonne). Cette expérience aussi n'a elle aussi pas donné de résultats probants. Il n'a pas été possible d'isoler le produit silylé et une partie des agents capant ont été retrouvés dans les fractions d'élution. En parallèle, une approche de purification par ancrage du produit sur le support LUS a aussi été envisagée et est détaillée dans le Chapitre 3.

Cette approche de synthèse a, dans notre cas, été grandement limitée par la quantité de catalyseur disponible dont la préparation est longue et coûteuse. Le produit final obtenu correspond à un mélange et il est disponible en faible proportion. Pour ces raisons, la voie de synthèse alternative visant à fonctionnaliser le $^8\text{MeFc}$ avec des groupements silatranses a été examinée et priorisée en vue d'obtenir des produits purifiables et en quantité suffisante pour poursuivre le projet.

2.3. Incorporation du groupement aminopropylsilatrane sur des dérivés de ferrocènes carboxaldéhydes

2.3.1. Test de réactivité de l'aminopropylsilatrane

Afin de s'assurer de la stabilité de la fonction silatrane dans des conditions classiques de substitutions nucléophiles, nécessaire par la suite, un premier test a été effectué entre l'aminopropylsilatrane et le chlorométhylbenzène (Figure 48). Le produit final bis-phénylméthylaminopropylsilatrane obtenu avec un rendement de 80% a été caractérisé et a pu être cristallisé par diffusion lente d'éther éthylique. Il est possible d'observer sur cette structure la liaison intra-annulaire entre l'atome de silicium et l'atome d'azote. Cette liaison est de 2,207(4) Å, une distance cohérente avec une liaison covalente et avec les liaisons Si-N d'autres dérivés silatrans décrits dans la littérature.^{100–102}

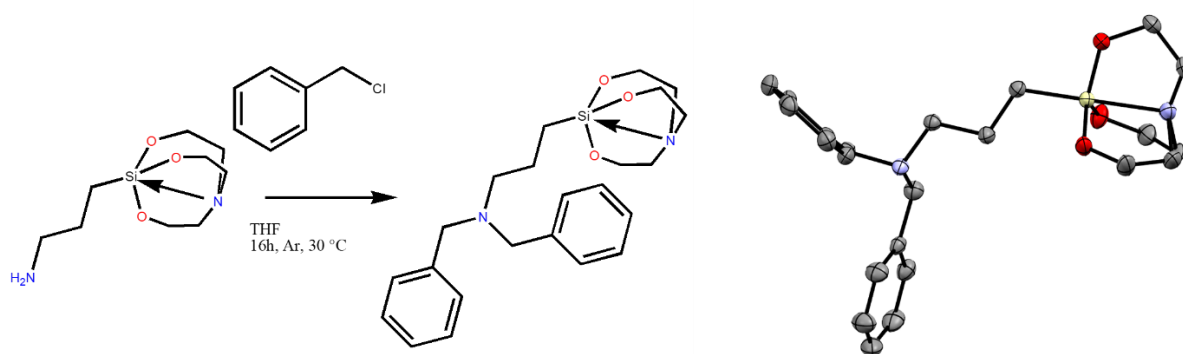


Figure 48. Réaction de substitution nucléophile entre l'aminopropylsilatrane et le chlorométhylbenzène et représentation ORTEP du produit final (structure résolue avec $R = 5,82\%$). En bleu sont représentés les atomes d'azote, en rouge les atomes d'oxygène, en gris les atomes de carbone et en jaune l'atome de silicium.

2.3.2. Réaction d'amination réductrice entre le carboxaldéhydeferrocène et l'aminopropylsilatrane

Un deuxième test de réactivité de l'aminopropylsilatrane a été effectué avec du Fc carboxaldéhyde, disponible commercialement, avec pour objectif d'optimiser les conditions d'amination réductrice qui seront également utilisées pour le dérivé cible. La synthèse de l'aminopropylsilatrane méthylferrocène (Fc^{NHSi}) a été mise au point comme illustré en Figure 49.

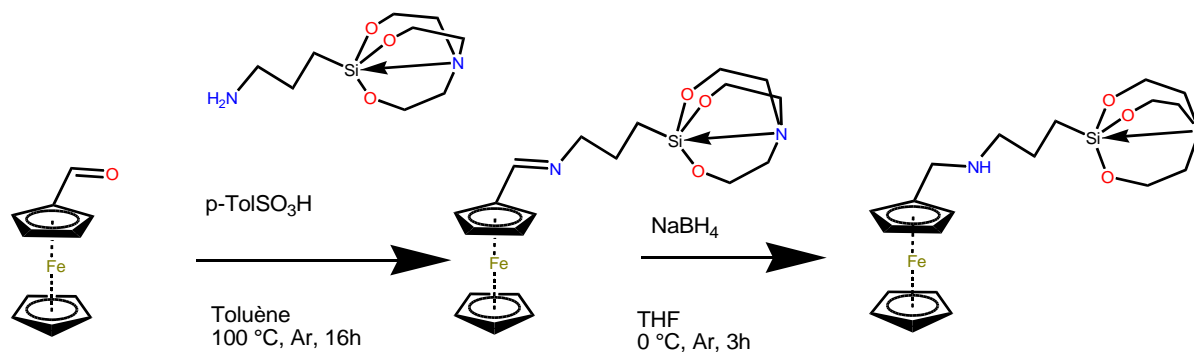


Figure 49. Préparation de Fc^{NHSi} .

Il a été possible de purifier le produit final sur colonne d'alumine neutre. La synthèse de ce dérivé silatrane permet d'obtenir un composé pur greffable avec un rendement global de 70 %. La première étape est limitante. Le produit final a pu être cristallisé (Figure 50). L'intégrité du complexe ferrocène est confirmée par les liaisons entre le cation Fe(II) et les anions cyclopentadiényles. La présence du groupement silatrane en fin de synthèse a donc été confirmée.

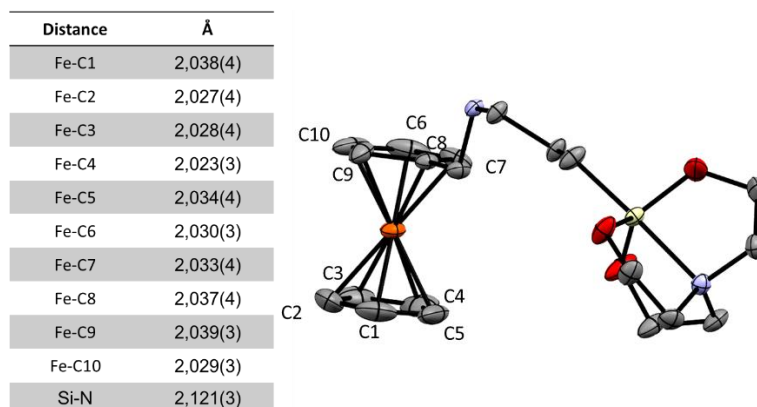


Figure 50. Représentation ORTEP du Fc^{NHSi} (structure résolue avec $R = 3,50\%$). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. En gris sont représentés les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en orange l'atome de fer, en jaune l'atome de silicium et en bleu les atomes d'azote.

2.3.3. Fonctionnalisation de l'octaméthylferrocène par l'aminopropylsilatrane

Les conditions de l'amination réductrice mises au point précédemment ont donc été appliquées avec quelques ajustements au carboxaldéhyde octaméthylferrocène (${}^8\text{MeFcCHO}$) synthétisé d'après les conditions proposées par le groupe de Marken.⁸⁶ L'aminopropylsilatrane nonaméthylferrocène (${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$) a été obtenu (Figure 51).

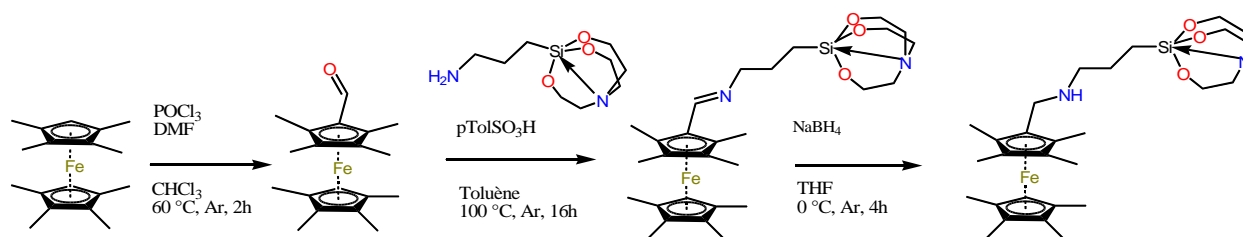


Figure 51. Voie de synthèse de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$.

La présence d'un groupement silatrane a été confirmée par ${}^{29}\text{Si}$ -RMN mais aucune structure cristallographique n'a pu être obtenue (Figure 52). Les spectres ${}^{29}\text{Si}$ -RMN présentent tous deux une référence interne à 7,3 ppm correspondant au méthyltrichlorosilane ainsi que le bruit de fond correspondant au verre du tube à -110,0 ppm. Le signal du silicium de l'aminopropylsilatrane est détecté à -65,4 ppm et celui du ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ est détecté à -71,3 ppm. La présence du groupement ${}^8\text{MeFc}$ semble exercer une influence sur le signal du groupement silatrane, celui-ci est blindé.

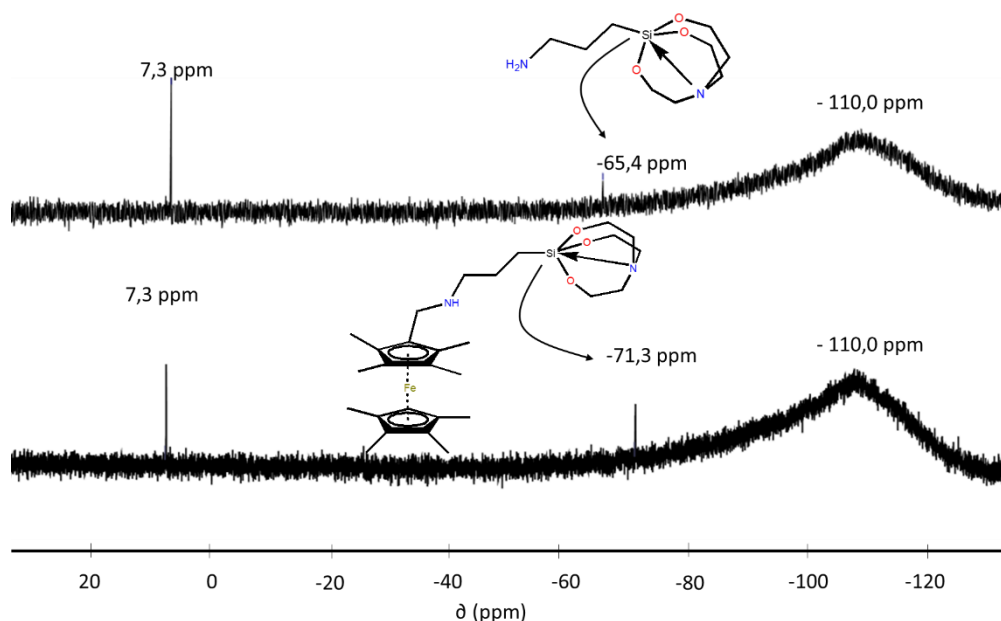


Figure 52. Spectres ^{29}Si -RMN de l'aminopropylsilatrane et de $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ dans du CDCl_3 , avec comme référence interne MeSiCl_3 à 7,3 ppm.

2.3.4. Synthèse de dérivés ferrocènes pour étudier l'effet des fonctions amine secondaire et silatrane sur les potentiels redox

La présence du groupement silatrane ayant été confirmée, la question de son influence sur le potentiel redox se pose. Pour y répondre, il a été décidé de préparer, comme décrit en Figure 53, le dérivé aminobutyle nonaméthylferrocène ($^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$).⁸⁶ Pour ce faire, le groupement aminopropylsilatrane a été remplacé par une fonction aminobutyle. Les conditions de synthèse précédemment choisies se sont révélées adaptées à cette synthèse.

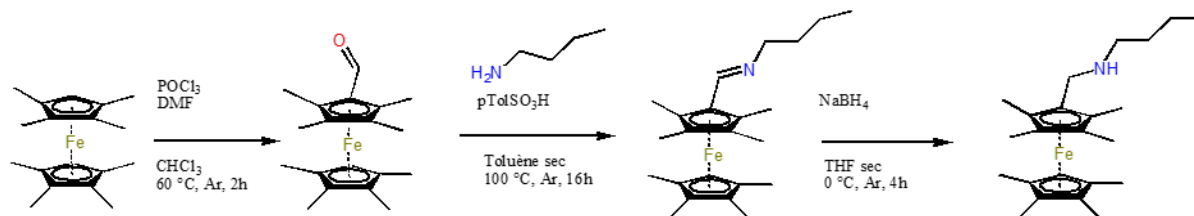
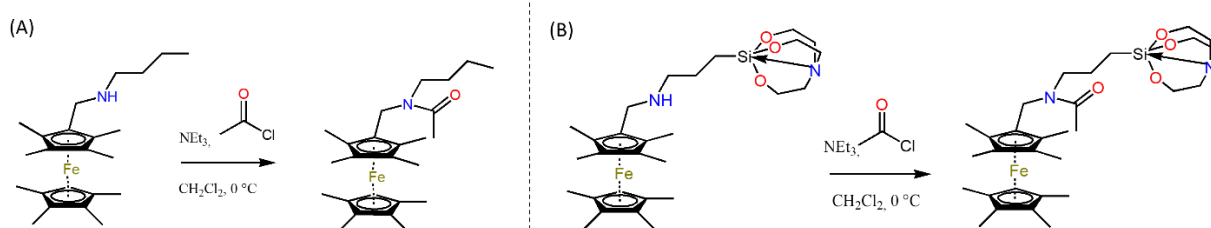


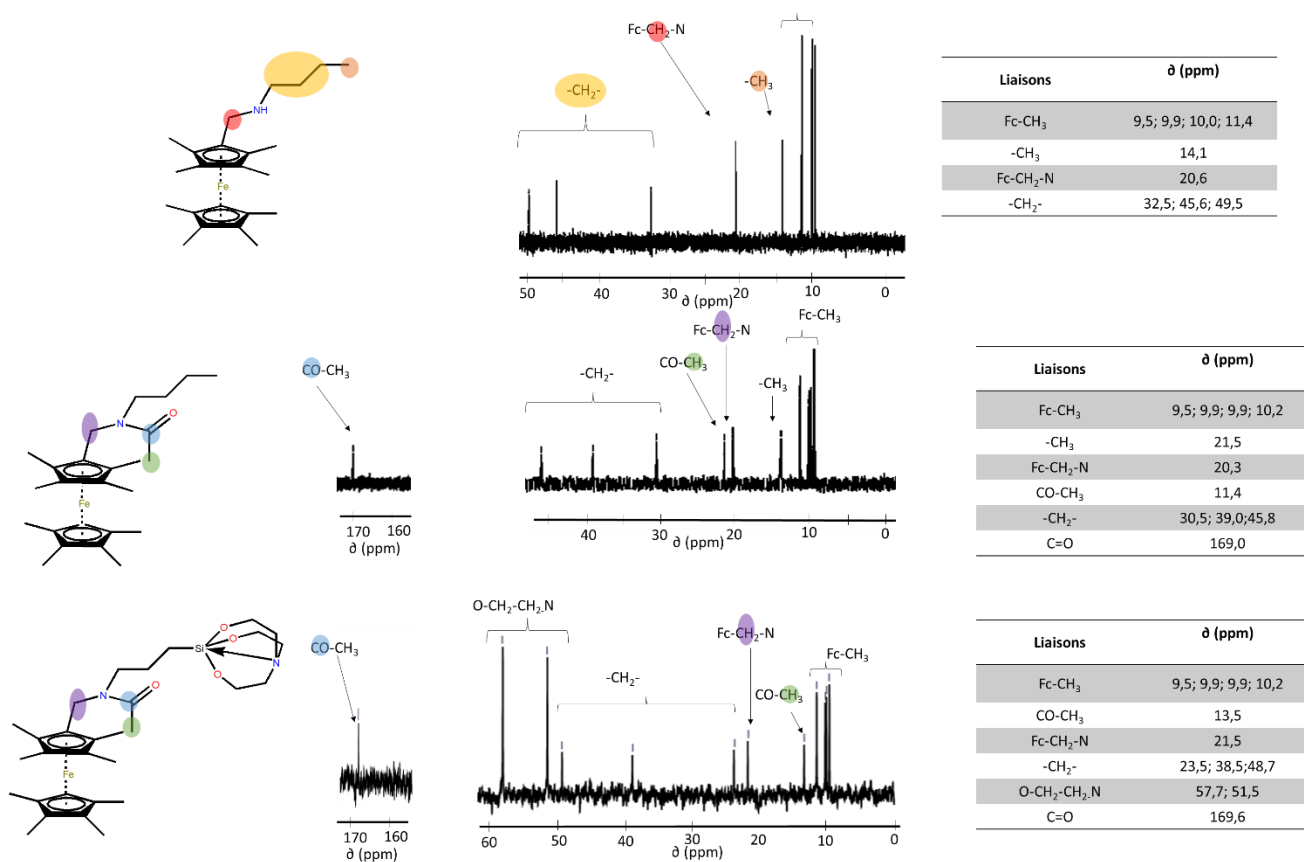
Figure 53. Voie de synthèse de $^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ à partir de $^8\text{MeFc}$.

L'atome d'azote de cette fonction présente toujours un doublet non liant accessible et peu encombré, ce qui le rend potentiellement nucléophile et pourrait lui aussi jouer un rôle dans la modification du potentiel redox.

Pour évaluer l'influence de cette fonction sur la réactivité de $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$, des dérivés N-acétylés avec et sans groupement silatrane ont été préparés selon les synthèses décrites en Figure 54.¹²³


 Figure 54. Voie de synthèse en (A) de ${}^9\text{MeFcNOAcBut}$, en (B) de ${}^9\text{MeFcNOAcSi}$.

La caractérisation du dérivé ${}^9\text{MeFcNOAcBut}$ par spectroscopie ${}^{13}\text{C}$ -RMN confirme la présence du groupement acyle avec des signaux caractéristiques de CH_3 à 21,5 ppm et de CO à 170,0 ppm (Figure 55).


 Figure 55. Spectres ${}^{13}\text{C}$ -RMN dans CDCl_3 de ${}^9\text{MeFcNHBut}$, ${}^9\text{MeFcNOAcBut}$ et ${}^9\text{MeFcNOAcSi}$.

En comparant les signaux communs des groupements butyle entre ${}^9\text{MeFcNOAcBut}$ et ${}^9\text{MeFcNHBut}$, il est possible de noter que ces signaux des CH_2 et CH_3 sont blindés de $\sim 4,0$ ppm après ajout du groupement N-acyl. Cette variation de déplacement chimique n'est pas observée au niveau du groupement CH_2 lié directement au complexe métallique, détecté à $\sim 20,5$ ppm dans les deux cas.

Cette absence de variation suggère que la présence du doublet non liant de la fonction amine secondaire à un effet inductif attracteur fort sur la chaîne butyle. En effet, une fois N-acylé, la fonction amide formée possède plusieurs formes mésomères impliquant ce dernier. Les déplacements chimiques attendus pour les protons du groupement N-acylé sont aussi retrouvés dans les signaux de ${}^9\text{MeFcNOAcSi}$.

De plus, l'ajout de ce groupement n'a pas eu d'effet sur les signaux RMN de la fonction silatrane (Figure 56). En effet, sur le spectre ^1H -RMN, il est toujours possible d'identifier les signaux caractéristiques des CH_2 à 3,80 ppm, déblindés par la présence des atomes d'oxygène et à 2,80 ppm à proximité de l'atome d'azote.

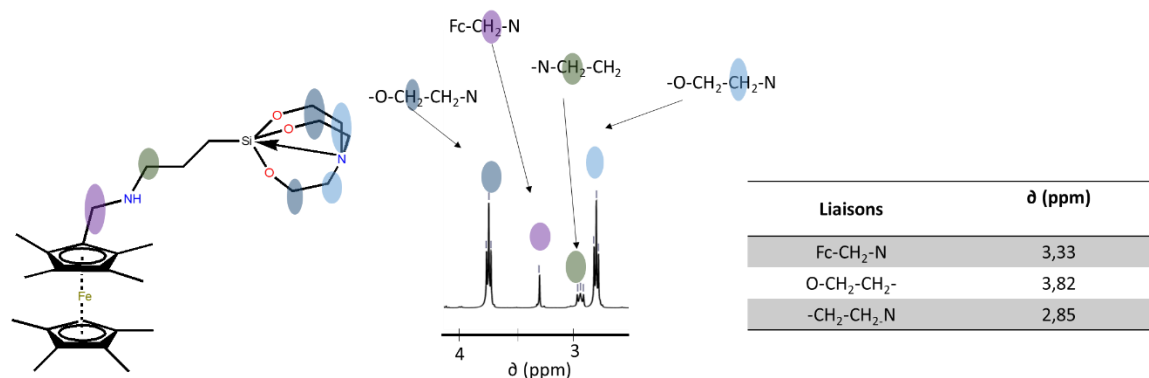


Figure 56. Spectre ^1H -RMN dans CDCl_3 de $^9\text{MeFcNOAcSi}$.

Quatre dérivés Fc silatrane sont alors disponibles pour répondre aux questions de compatibilité avec le complexe cible (**1**). Ils offrent aussi la possibilité d'évaluer l'influence supposée de la fonction silatrane et des fonctions amines secondaires et amides sur les potentiels redox.

L'ensemble des dérivés préparés a donc été étudié par voltammétrie cyclique (Figure 57) et les valeurs des potentiels déterminés sont rassemblées dans le Tableau 3.

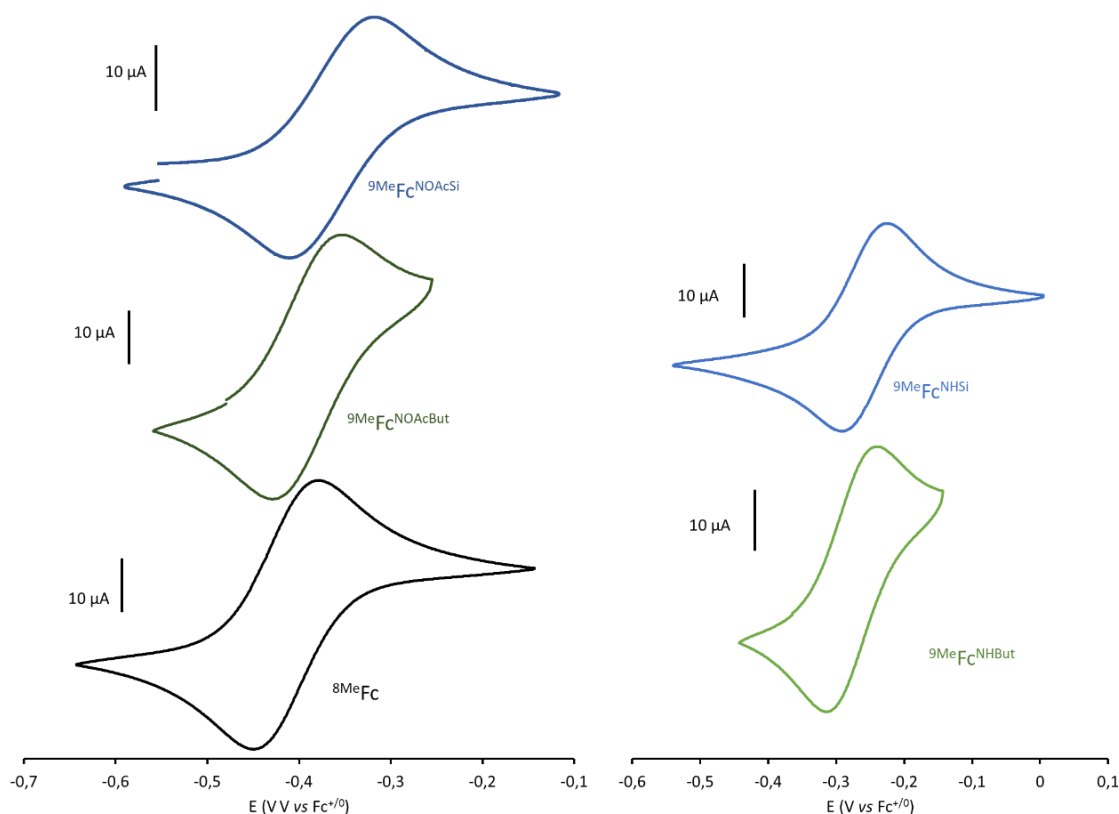


Figure 57. Voltammogrammes cycliques des différents dérivés de ferrocène enregistrés dans l'acétone (0,1 M TBAPF₆) sur une électrode de GC, un fil de platine comme contre électrode et une électrode de référence d'Ag/AgNO₃ (0,01 M) et avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Les potentiels sont référencés par rapport à Fc⁺⁰.

Tableau 3. Potentiels redox des différents dérivés de Fc déterminés d'après les voltammogrammes cycliques de la Figure 57

Dérivés	E _{1/2} (mV vs Fc ⁺⁰)	ΔE (mV)
9MeFcNHSi	-230	70
9MeFcNHBut	-270	80
9MeFcNOAcBut	-360	110
9MeFcNOAcSi	-370	80
8MeFc	-410	60

Il est intéressant de noter que certains voltammogrammes présentent une réversibilité totale et d'autres une quasi-réversibilité (ΔE compris entre 60 mV et 110 mV). Les dérivés à fonction amine secondaire 9MeFcNHSi et 9MeFcNHBut ont des potentiels redox moins réducteurs de respectivement 180 mV et 140 mV par rapport à celui 8MeFc. Les dérivés à fonction N-acyle ont tous deux des potentiels redox équivalents et moins réducteurs par rapport à 8MeFc de seulement 50 mV.

Pour se rapprocher de l'étude du groupe de Kelly qui a rapporté qu'après fonctionnalisation par une fonction amine secondaire le potentiel redox de 10MeFc est moins réducteur de 140 mV, il a été décidé de comparer les potentiels de nos dérivés Fc au 9MeFc.⁸⁶ Dans notre cas, l'ajout d'une fonction amine secondaire a rendu le potentiel redox moins réducteur de 220 mV alors que l'ajout d'une fonction N-acyle ne l'a fait varier que de 130 mV.

Les potentiels redox de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ sont compatibles avec celui de (1), ce qui n'est pas le cas de ceux de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ comme illustré en Figure 58.

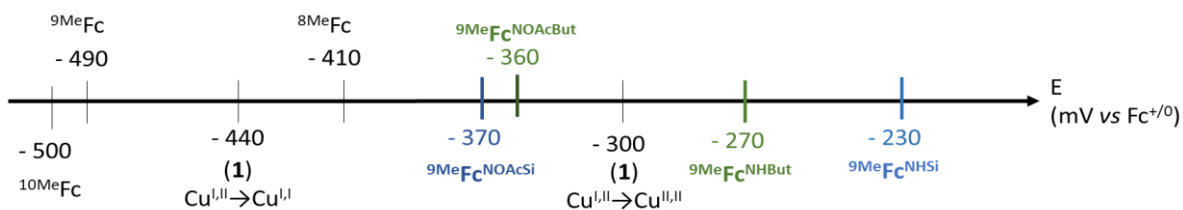


Figure 58. Comparaison des potentiels redox des dérivés ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$, ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$, ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$ par rapport au complexe dinucléaire de cuivre (1).

En prenant en compte ces variations de potentiels, un dérivé silatrane supplémentaire, ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$, a été préparé à partir du ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ pour évaluer la différence de réactivité entre une fonction amine tertiaire et une fonction amide. La fonction amine secondaire du ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ a été N-méthylée par animation réductrice inspirée par les protocoles des groupes de Nolan et Nagaoka comme illustré en Figure 59.^{124,125}

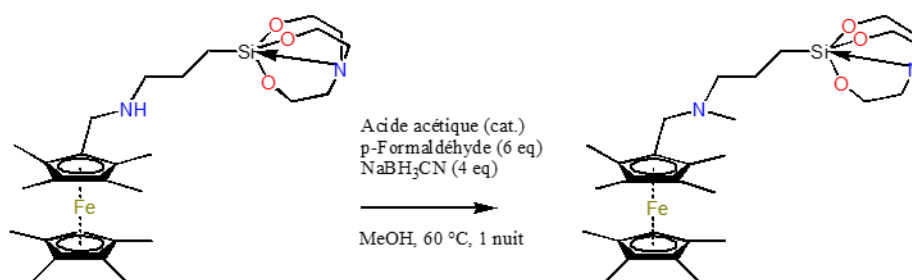


Figure 59. Synthèse de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$ à partir de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$.

Bien que caractérisé par les techniques classiques, le potentiel redox de ce dérivé n'a pas été mesuré. Ce dernier est supposé se situer entre celui du ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$. La fonction amine tertiaire est considérée comme une alternative intéressante pour évaluer les limites de l'influence des fonctions amine par rapport à une fonction amide sur l'activité en ORR de ces dérivés de Fc. ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$ a donc, malgré tout, été testé dans le Chapitre 5.

L'incompatibilité de potentiel de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ avec (1) est levée après ancrage sur silice comme cela sera montré dans le Chapitre 3. Néanmoins, il n'a pas été possible d'obtenir une LUS fonctionnalisée exploitable en catalyse hétérogène.

De ce fait, ces différences de potentiels pour les dérivés de Fc en solution vont nécessiter la préparation d'un nouveau complexe de cuivre compatible avec l'ensemble des potentiels redox. Ce complexe devrait donc être moins réducteur que (1) pour réaliser une étude de l'effet de ces différents dérivés de Fc sur l'activité catalytique des ORR. Ce complexe alternatif sera décrit dans le Chapitre 5. Il a été sélectionné pour son potentiel redox, mais sans informations permettant de présager de sa sélectivité pour les ORR.

3. Conclusion

La voie de synthèse finalement retenue est celle des dérivés silatranes. Elle présente l'avantage d'obtenir une grande quantité de produit pur contrairement à la stratégie initiale mettant en jeu la fonction triéthoxysilane. Ce sont donc les dérivés Fc^{NHSi} , ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$, ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$, ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$, ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ qui seront utilisés pour la suite de nos travaux.

Néanmoins la fonctionnalisation par groupement aminopropylsilatrane de ${}^8\text{MeFc}$ a fortement influencé les potentiels redox des dérivés Fc préparés. Tous ne sont plus compatibles avec (1) initialement choisi. Pour valoriser l'ensemble des composés préparés et purifiés, il a été décidé de travailler avec un système de catalyse d'ORR différents. À cet effet, il a été préparé un complexe de cuivre alternatif. Les détails de la sélection de ce complexe, de sa caractérisation et de son activité catalytique en présence de nos dérivés de Fc sont entièrement présentés dans le Chapitre 5.

Des tests de greffages ont été effectués et sont décrits dans le Chapitre 3. Le Fc^{NHSi} sert de modèle pour s'assurer de l'ancrage de dérivés Fc à groupements silatranes sur la LUS. ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ ont quant à eux été greffés et il a été mis en évidence un effet réducteur du greffage sur les potentiels redox. L'utilisation de ces matériaux hybrides est envisagée pour comparer l'influence d'une source d'électrons supportée en catalyse d'ORR par rapport à des catalyses similaires, mais utilisant la forme libre de cette source d'électrons.

Chapitre 3 : Préparation et fonctionnalisation de LUS

1. Nomenclature

Les silices mésoporeuses LUS choisies comme support des greffons que nous allons étudier sont caractérisées à chaque étape de leur élaboration. Il convient donc de leur donner un nom selon une nomenclature adaptée et parlante basée sur le principe suivant $XX@LUS-YY$: 1) LUS-YY pour les surfaces avant fonctionnalisation comme illustré en Figure 60 ; 2) par $XX@LUS-YY$ pour les surfaces fonctionnalisées comme illustré en Figure 61.

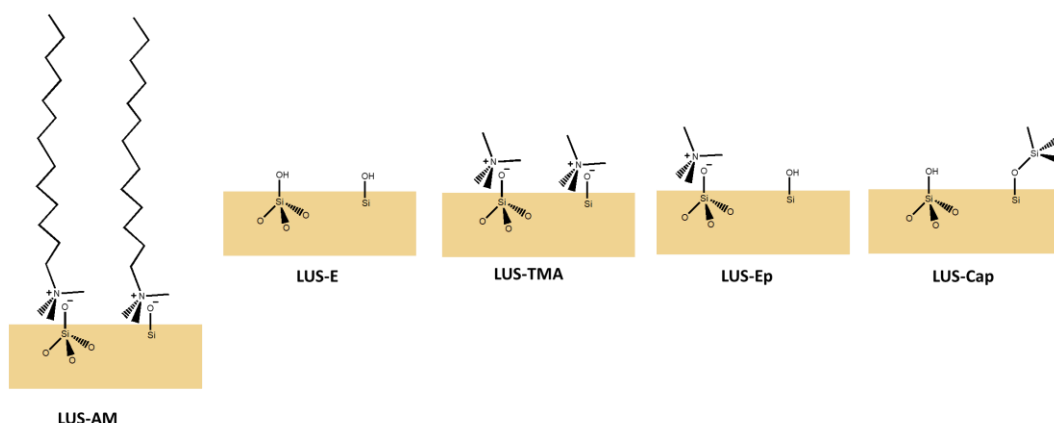


Figure 60. Représentation de différentes surfaces de LUS obtenues lors de la synthèse et des prétraitements de surfaces : LUS-AM, LUS à la surface couverte de silanolates en interaction électrostatique avec CTA^+ ; LUS-TMA, LUS à la surface couverte de silanolates en interaction électrostatique avec TMA^+ ; LUS-E, LUS à la surface couverte de silanols ; LUS-Ep, LUS à la surface partiellement couverte de silanols et de silanolates en interaction avec TMA^+ ; LUS-Cap, LUS à la surface partiellement couverte de silanols et de groupement capant triméthylsilyl $[-Si(Me)_3]$.

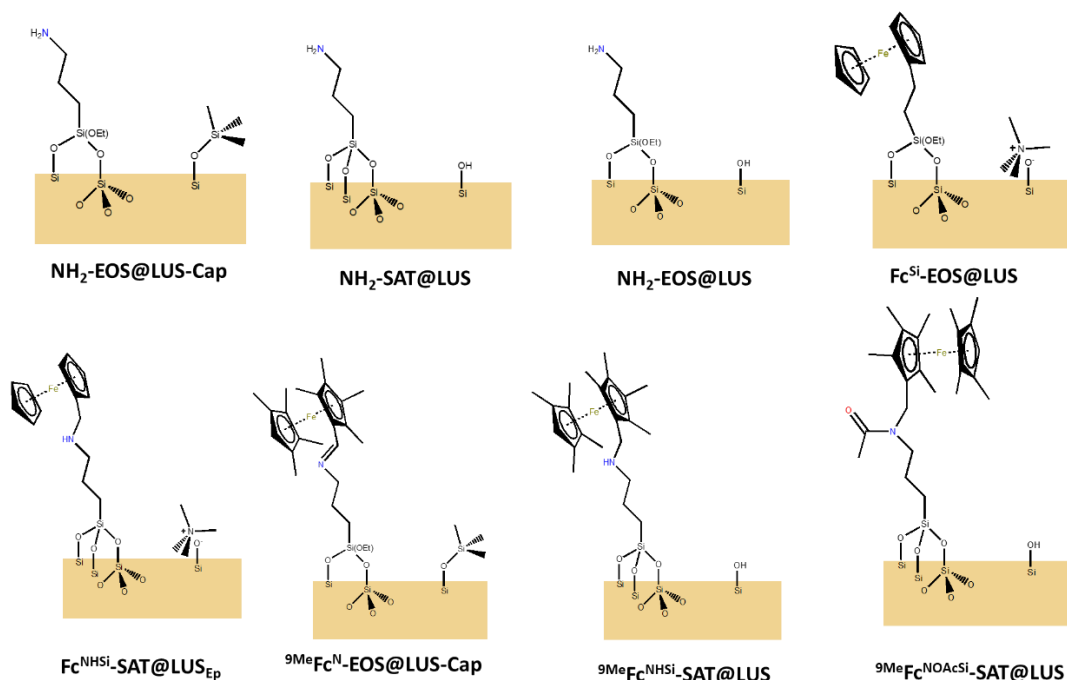


Figure 61. Représentation de différentes surfaces de LUS fonctionnalisées. $NH_2-EOS@LUS-Cap$, LUS-Cap fonctionnalisée par l'aminopropyltriéthoxysilane ; $NH_2-SAT@LUS$ et $NH_2-EOS@LUS$, LUS-E fonctionnalisée respectivement avec l'aminopropylsilatrane et l'aminopropyltriéthoxysilane ; $Fc^{Si}@LUS$, LUS-Ep fonctionnalisée par le dérivé Fc^{Si} ; $Fc^{NHSi}-SAT@LUS_{Ep}$, LUS-Ep fonctionnalisée par le dérivé Fc^{NHSi} ; $9MeFc^N@LUS-Cap$, $NH_2-EOS@LUS-Cap$ ayant réagi avec le dérivé $8MeFcCHO$; $9MeFc^{NHSi}-SAT@LUS$ et $9MeFc^{NOAcSi}-SAT@LUS$, LUS-E fonctionnalisée respectivement avec les dérivés $9MeFc^{NHSi}$ et $9MeFc^{NOAcSi}$.

2. Généralités sur la préparation des LUS

Les LUS sont, comme cela est mentionné dans le Chapitre 1, des silices mésoporeuses à structure hexagonale 2D appartenant à la famille des silices de type MCM-41. Elles sont synthétisées par un processus d'autoassemblage guidé par des micelles de tensioactifs à l'instar des MCM-41. Les LUS ne s'en distinguent que par des variations de paramètres de synthèse.¹⁶

Le choix du tensioactif et de son contre anion sont de ces paramètres et ils ont une influence directe sur la phase micellaire. Dans la synthèse des LUS, il a été montré que l'utilisation de contre-ions hydrophobes, comme le tosylate (Tos), stabilise les micelles et permet de diminuer la quantité de tensioactifs.¹²⁶ Les phases micellaires des MCM-41 sont préparées avec des tensioactifs en interaction électrostatique avec majoritairement des contre-ions Br⁻ et Cl⁻. Ces derniers sont moins hydrophobes que le Tos. Ils nécessitent d'être présents en plus grande concentration pour assurer la même stabilité des surfaces externes des micelles.

Les autres paramètres sont le temps et la température imposés à la suspension des micelles ainsi qu'aux précurseurs inorganiques de silice. Les premières synthèses des LUS ont montré qu'avec un contre-ion tosylate (Tos) et une température de 130 °C, la durée de la synthèse est d'un jour alors qu'elle s'étend sur plusieurs jours avec les contre-ions Br⁻ et Cl⁻.

En 2015, au cours de ses travaux de thèse, J. Chaignon, étudiant au sein de l'équipe de l'ENS de Lyon, a mis au point une synthèse de LUS utilisant une activation thermique par micro-ondes.¹²⁷ Le temps de polymérisation est alors spectaculairement réduit à 15 min grâce à une hausse de température très courte, 2 à 3 minutes, jusqu'à 180 °C qui est ensuite maintenue pendant environ 10 minutes (Figure 62).

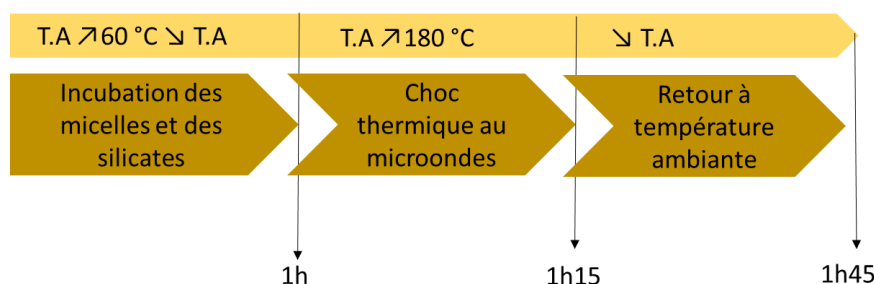


Figure 62. Représentation des différentes étapes de préparation pour la synthèse des silices LUS.¹²⁷

L'application très brève d'une température si élevée permet de condenser et de consolider le réseau de silice en une structure hexagonale mésoporeuse très régulière (matrice de LUS) et d'éviter ainsi la décomposition du tensioactif. Les silices LUS ainsi formées sont mieux ordonnées que leurs homologues obtenues par chauffage classique à plus basse température et leur synthèse est très reproductible. De plus, l'utilisation du four micro-ondes commercial dédié à la digestion des solides organiques à des fins analytiques, disponible au laboratoire, permet de préparer en une seule fois ~10 g, fournissant alors la possibilité de produire une grande série d'échantillons à partir de la même base de synthèse.

Ces variations des paramètres de synthèse ne modifient pas la nature des groupements silanols de surface. Les LUS présentent, comme les MCM-41, une surface basique de silanolate en interactions électrostatiques avec les tensioactifs de type ammonium. La caractérisation des LUS est réalisée par la combinaison de nombreuses techniques d'analyse (cf. Partie expérimentale) :

- Spectroscopie infrarouge (FT-IR) : analyse des vibrations des liaisons présentes
- Analyse thermogravimétrique (ATG) : quantification des proportions de composants organiques et inorganiques
- Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ : informations sur la surface active et les dimensions de pores
- Diffraction de rayons X à bas angle (DRX) : détermination de la structure de la matrice
- Résonance magnétique nucléaire du ²⁹Si (²⁹Si-RMN) : identification et quantification des différentes fonctions silanols du réseau silicique et de la surface externe comme interne.

L'utilisation de ces techniques d'analyse a permis de déterminer, de façon reproductible, que les LUS ont une surface spécifique comprise entre 900 et 1000 m²/gr et des pores de diamètres compris entre 3 et 4 nm. La fonctionnalisation des LUS a largement été étudiée au sein du groupe, par des approches de co-condensation ou encore par greffage post-synthèse directes ou indirectes.^{58,59,128,129}

Il est à noter que la fonctionnalisation de silice mésoporeuse par des complexes de dérivés de Fc, a déjà été décrite sur des SBA-15 ainsi que sur des MCM-41 par une étape de greffage post-synthétique.¹³⁰⁻¹³² C'est en s'inspirant de ces exemples que dans le cadre de ce projet cette méthode a été choisie et adaptée selon des variantes détaillées plus bas.

3. Fonctionnalisation des LUS avec les dérivés de ferrocène

3.1. Stratégie de préparation des surfaces

En premier lieu, il est utile de rappeler que dans le cas des silices de type LUS ou MCM-41 la surface interne (~ 900 m²/g) captera de loin la majorité des fonctions à greffer car elle est largement prépondérante par rapport à la surface externe (~ 40 m²/g). Deuxièmement, la fixation des fonctions a été envisagée sur des silices mésoporeuses pré synthétisées, limitant au cours des étapes post-synthétiques la perte de contrôle sur la surface initiale disponible ainsi que le diamètre des pores. Une synthèse directe ne permet pas d'assurer la stabilité de la surface initiale. Troisièmement, l'étape de modification de la surface dite post-synthétique sera effectuée sur des LUS dont la surface sera traitée selon trois options (Figure 63).

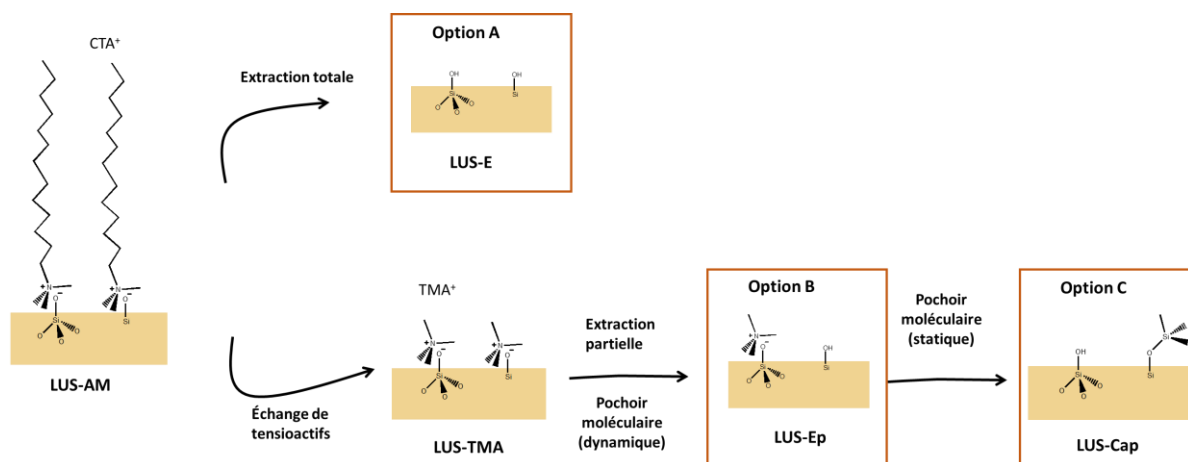


Figure 63. Représentation des trois options de préparations de surfaces : (option A) par échange total du tensioactif, puis mise en place d'un pochoir moléculaire dynamique ; (option B) par extraction partielle suivie de la fixation de ce pochoir ; (option C) par méthylation de silanols accessibles.

L'option A repose sur l'élimination des molécules tensioactives obturant les pores. Cela permet d'optimiser la quantité de complexes à greffer. En effet, la surface est en principe totalement accessible. Cependant, la petite taille des pores risque de créer une limitation de diffusion dans les canaux. Ce qui engendre la formation d'un gradient de concentration allant de l'entrée des pores à leur centre. Par ailleurs, le dépôt des greffons sur la surface se produit de manière statistique et ne garantit aucun contrôle sur la distance entre les fonctions ancrées. Les silices impliquées dans cette variante sont dénommées LUS-E (Figure 63).⁶ L'avantage de cette approche est sa simplicité expliquant qu'elle soit très largement utilisée.

L'option B est envisagée dans le but d'imposer un espacement plus ou moins contrôlé entre les fonctions à greffer. Il s'agit alors de laisser une couverture organique partielle à espacement contrôlé par répulsion électrostatique. Pour ce faire l'ion tétraméthylammonium (TMA^+) est introduit par échange ionique total du tensioactif CTA^+ puis le taux de recouvrement est contrôlé par extraction partielle acide. Après cette dernière étape d'extraction, une partie de la surface est composée de silanols et l'autre de silanolates. Cette méthode relève du principe du pochoir moléculaire dit dynamique, car les ions TMA^+ se déplacent d'un groupement silanolate à l'autre au rythme de l'échange des protons de surface entre groupement silanolate et silanol. Cette méthode plus complexe (en deux étapes) est peu utilisée bien qu'elle permette une répartition plus homogène des fonctions sur la surface que l'approche décrite en A.⁶

L'option C consiste à fixer le pochoir dynamique obtenu selon le principe précédent en captant les groupements silanols laissés accessibles (non recouverts par les ions TMA^+). Ce pochoir correspond au négatif du pochoir précédent et possède l'avantage d'être statique. Les ions TMA^+ encore présents sont ensuite éliminés par extraction acide afin de libérer les groupements silanols qu'ils protégeaient. Cette méthode développée au Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon permet l'ancrage de la fonction désirée là où se trouvaient les ions TMA^+ (Figure 63).^{56,133}

Il est à noter que les fonctions capantes et les ions TMA^+ recouvrent conjointement la totalité de la surface. Comme les ions TMA^+ se repoussent mutuellement sous contrôle électrostatique, ces derniers forment un « pattern » ou « pochoir » régulier assurant une distance contrôlée par leur taux d'occupation partielle de la surface.¹² Remplacer les ions TMA^+ par une autre fonction, par échange ou par greffage, revient à placer ces fonctions à la distance imposée par le pochoir de TMA^+ . C'est l'avantage de cette

méthode qui permet de contrôler l'isolement en surface de fonctions de taille comparable au TMA⁺ à des taux d'ancrage relativement élevés, par exemple des complexes de cuivre ou d'euporium.^{4,12} Pour des fonctions plus petites comme des clusters TiO_x, l'option C est plus avantageuse que l'option B, bien qu'elle nécessite une étape supplémentaire de synthèse.⁴

3.2. Stratégie de fonctionnalisation

3.2.1. Choix du greffon

L'ancrage de plusieurs greffons décrits dans le Chapitre 2 a été envisagé sur des surfaces modifiées selon les trois options de surface décrites plus haut et permet une fixation par lien covalent non réversible. Pour cela, le greffon doit posséder une fonction d'ancrage de type alcoxyde capable de réagir avec les groupements silanols de surface (Figure 64).

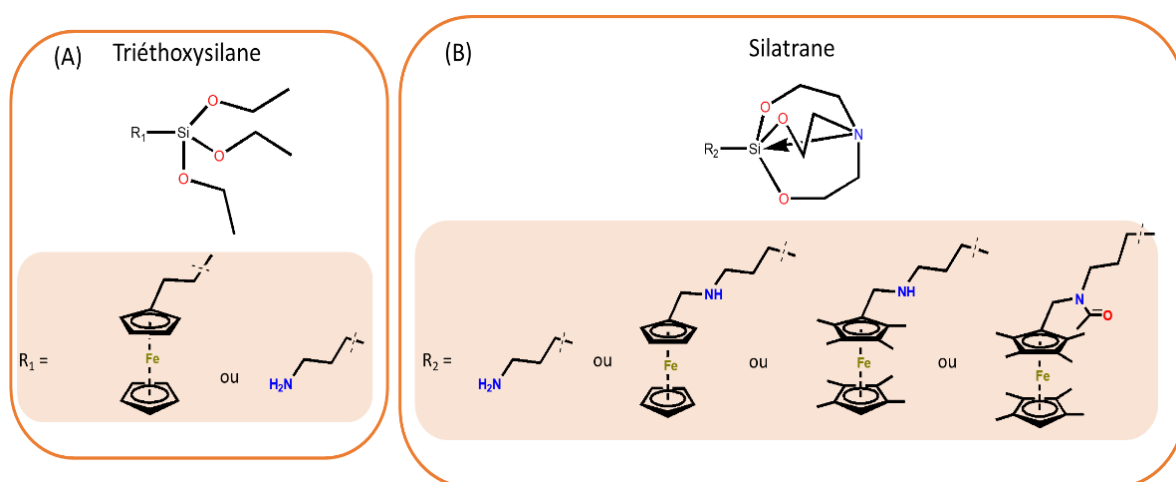


Figure 64. Représentation des greffons à groupement triéthoxysilane (gauche) et à groupement silatrane (droite).

La préparation et caractérisation de ces greffons sont décrites au Chapitre 2. Ceux qui ont été utilisés pour nos expériences d'ancrage sont représentés sur la Figure 64. Les fonctions de greffage triéthoxysilane (Figure 64-A) et silatranes (Figure 64-B) présentent l'avantage d'avoir déjà été utilisées pour la fixation covalente de greffons sur des supports comme les silices MCM-41.^{94,98}

Dans notre cas, c'est la première fois que le groupement silatrane est testé pour fonctionnaliser une silice de type LUS. Pour se familiariser et évaluer l'efficacité de greffage de dérivés silatranes, une étude comparative a été effectuée entre l'aminopropylsilatrane et son analogue triéthoxysilane. Ces composés ont été choisis par souci d'économie de nos greffons dérivés de Fc qui sont issus de synthèses multi-étapes plus délicates.

3.2.2. Choix de la surface de LUS : approches A, B et C

En combinant les différentes surfaces de LUS prétraitées des options A, B et C et les greffons à dispositions, trois grandes approches ont été élaborées (Tableau 4).

Tableau 4. Récapitulatif des différentes approches de fonctionnalisation de surface envisagées avec les différents greffons à disposition.

Approche	Fonctionnalisation	Surface de LUS prétraitée/pré-fonctionnalisée	Greffons
(A)	Directe	LUS-E	<p> FcNH_2Si, $9\text{MeFcNH}_2\text{Si}$, 9MeFcNOAcSi, aminopropyltriéthoxysilane, aminopropylsilatrane </p>
(B)	Directe à pochoir moléculaire dynamique	LUS-Ep	<p> FcSi, FcNH_2Si (mélange réactionnel) </p>
(C)	Directe à pochoir moléculaire statique	LUS-Cap	<p>aminopropyltriéthoxysilane</p>
(C)	Indirecte	NH ₂ -EOS@LUS-Cap	<p>8MeFcCHO</p>

L'approche A (Tableau 4-A) consiste à libérer au mieux toute la surface de la silice, qu'elle soit externe ou interne. Cela devrait permettre d'évaluer la quantité maximale de dérivés Fc greffés qu'il est possible d'atteindre expérimentalement sur la surface de LUS-E.

Les approches de pochoirs moléculaires dynamique (approche B) et statique (approche C) mettent en jeu respectivement les matériaux LUS-Ep et LUS-Cap. Si la surface est fonctionnalisée directement par le greffon à la fonction cible (ici, nos dérivés de Fc), c'est la LUS-Ep qui est utilisée (approche B, Tableau 4-B).

Si la surface est fonctionnalisée dans un premier temps par une fonction intermédiaire inhibant la réactivité des groupements silanols de surface et qui est capable de réagir à son tour avec un dérivé de Fc, c'est la LUS-Cap qui est utilisée (approche C, Tableau 4-C).

Ces trois approches ont été successivement explorées au cours de ces travaux de thèse et seront développées. Les approches B et C ont été essentiellement utilisées lors des tests préliminaires de familiarisation avec la préparation et fonctionnalisation de différentes surfaces de LUS. Elles ont été délaissées au profit de l'approche A qui présente l'avantage d'être plus rapide à mettre en place et donne accès à un taux de fonctionnalisation de surface plus important bien que moins contrôlé que ceux attendus pour les approches B et C.

3.3. Caractérisation des surfaces pré traitées

3.3.1. Stratégie de caractérisation et contraintes

La caractérisation physico-chimique des LUS prétraitées selon les approches A, B et C (Tableau 4) est essentielle pour l'étude des futures fonctionnalisations de surfaces avec nos dérivés de Fc. L'équipe du Laboratoire de l'ENS Lyon a une grande expérience dans la préparation de ces surfaces. Bien que ces modifications soient maîtrisées et les surfaces obtenues déjà caractérisées, il est nécessaire de les contrôler à chaque étape pour chaque matériau.

Un suivi est réalisé systématiquement à la fois qualitatif et quantitatif. Les premières analyses réalisées à cet effet sont facilement accessibles au sein du Laboratoire : FT-IR, ATG, porosimétrie par isotherme d'adsorption et désorption de N₂ et spectroscopie UV-Vis de réflectance diffuse (cf. Partie expérimentale). Comme mentionné plus haut, la spectroscopie infrarouge permet d'identifier la présence de fonctions organiques à éliminer comme les tensioactifs (CTA⁺, TMA⁺), les fonctions de blocage fixes des silanols (-SiMe₃) ou même l'évolution des fréquences liées directement aux groupements silanols et silanolates. En ce qui concerne notre étude, nous nous focaliserons sur trois zones caractéristiques de spectres :

- 650-900 cm⁻¹ qui couvrent la plage des modes de vibrations symétriques des entités tétraédriques [SiO₄] et [SiO₃C].
- 1400-1600 cm⁻¹ qui permet de s'assurer de la présence ou absence du groupement TMA⁺ dont le mode vibrationnel asymétrique de l'entité [NC₄] est observé à 1480 cm⁻¹.^{56,128,129}
- 2700-3000 cm⁻¹ qui permet d'observer les modes vibrationnels des groupements -CH₃- et -CH₂- caractéristiques de la présence de fonctions organiques comme nos greffons de dérivés Fc ou de la présence de tensioactifs.

L'analyse ATG est, quant à elle, essentielle pour évaluer la quantité d'eau absorbée (T>100°C) et la présence de fonction organique (120°C <T<200°C). Il est aussi à noter que dans le cas des LUS-Cap, les groupements -SiMe₃ se décomposent à T~300 °C.

Les autres techniques font appel à des plateformes localisées à l'Université Claude Bernard (Lyon). Leur accessibilité restreinte et le délai des retours d'analyses sont des contraintes incompressibles pouvant retarder l'avancement de l'étude de ces matériaux. Par exemple, les analyses DRX à bas angles sont disponibles après 15 à 21 jours et celles des mesures RMN ne sont disponibles qu'un mois plus tard. Les enregistrements de spectres RMN du ²⁹Si-RMN notamment sont les plus chronophages. Ils nécessitent 48 h d'accumulation et pour des raisons pratiques sont réalisées par L'IRCELyon durant les week-ends. Cela nous a conduit, dans le cadre de notre étude, à travailler avec des mesures qualitatives plus sensibles : CP-MAS (cf. Partie expérimentale). Cette analyse RMN permet d'obtenir un excellent rapport signal sur bruit sur une plage de 12 à 18 heures, pour un délai moyen d'analyse de 1 mois.

La spectroscopie ²⁹Si-RMN du solide est un élément clé pour confirmer le greffage de fonction siloxane et/ ou silatrane en suivant la disparition d'une partie des groupements silanols (δ ~-100 ppm) sur

le spectre et l'apparition d'un signal de silicium porteur de fonctions organiques liées deux ou trois fois à la surface (T^2 , $\delta \sim -56$ ppm, et T^3 , $\delta \sim -63$ ppm)⁶

Enfin, la diffraction des rayons X à bas angles permet de s'assurer de la conservation de la structure hexagonale des LUS modifiées. Le diamètre apparent des pores tout comme le volume poreux doit logiquement varier selon l'épaisseur de la couche de fonctions retirées ou fixées à la surface interne des pores.^{56,133}

3.3.2. Surface de LUS traitée selon l'approche A

Comme illustré en Figure 63, il s'agit ici d'extraire l'ensemble du tensioactif CTA⁺ de LUS-AM et de libérer les canaux de la LUS pour obtenir LUS-E. Il faut alors s'assurer que l'ensemble des fonctions organiques a disparu dans l'intégrité de la structure et déterminer la surface disponible pour de futures fonctionnalisations.

Après extraction en présence d'un excès de protons, les spectres FT-IR présentent un effondrement des signaux caractéristiques des ions CTA⁺ à 1480 cm⁻¹ et 2950 cm⁻¹ et aucun changement significatif dans la zone des groupements [SiO₄] (Figure 65). L'extraction est alors considérée comme quasi-totale. Il est toutefois nécessaire de considérer la limitation de diffusion d'une telle molécule dans les canaux de la silice et de supposer qu'il puisse rester quelques molécules de tensioactif.

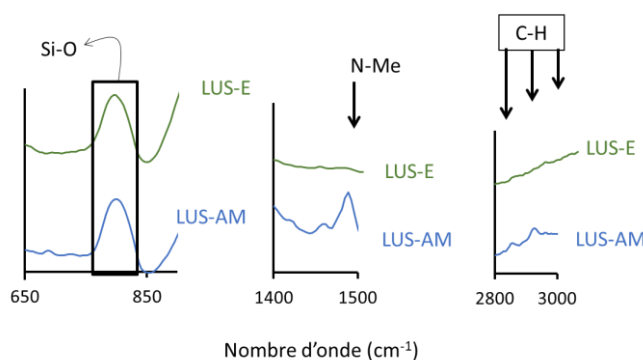


Figure 65. Zones représentatives de spectres FT-IR des pastilles de LUS-AM en bleu et de LUS-E en vert.

Les caractéristiques structurales de la LUS-E sont aussi retrouvées avec une surface spécifique de 980 cm²/g et avec un diamètre de pore de $3,0 \pm 0,2$ nm. Ces valeurs sont conformes à celle d'une silice LUS obtenue par micro-ondes (Tableau 5).¹²⁷

Tableau 5. Récapitulatif de l'ensemble des caractérisations spectrales et structurales des LUS prétraitées et fonctionnalisées.

LUS	Masse résiduelle de SiO (%)	Rapport massique C/Si (eq)	S _{BET} (cm ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	d _{pore} (nm)	% massique de C	% massique de N	% massique de Fe
LUS-AM	48	0,2	/	/	/	/	/	/
LUS-E	100	0	958	1,0	3 ± 0,23	/	/	/
LUS-TMA	65	0,2	/	/	/	/	/	/
LUS-Ep	81	0,06	/	/	/	/	/	/
LUS-Cap	90	0,02	/	/	/	/	/	/
NH ₂ -EOS@LUS	74	0,016	810	0,6	2,6 ± 0,40	9,78	2,40	/
NH ₂ -SAT@LUS	87	0,036	767	0,5	2,6 ± 0,45	12,5	2,98	/
NH ₂ -EOS@LUS-Cap	87	0,009	/	/	/	/	/	/
⁹ MeFc ^N -EOS@LUS	77	0,012	/	/	/	/	/	0,3
Fc ^{Si} -EO@LUS	71	0,027	750	0,5	2,5 ± 0,30	/	/	0,6
Fc ^{NH₂Si} -SAT@LUS _{Ep}	65	0,027	462	0,3	1,9 ± 0,23	/	/	2,5
Fc ^{NH₂Si} -SAT@LUS	65	0,035	675	0,5	2,5 ± 0,25	17,8	1,97	/
⁹ MeFc ^{NH₂Si} -SAT@LUS	/	/	/	/	/	/	/	/

La structure hexagonale 2D est aussi conservée comme le révèle le profil obtenu par DRX (Figure 66). Le diagramme présente quatre pics de diffraction fins avec des intensités cohérentes pour ce type de silice mésoporeuse à canaux hexagonaux. Les plans (100), (110), (200), (210) sont à respectivement 2,1°, 3,7°, 4,1° et 5,7°. Le paramètre de maille $d_{(100)}$ est calculé à partir de la loi de Braggs (voir partie expérimentale) et vaut $4,0 \pm 0,2$ nm. Cette valeur est attendue pour la LUS synthétisée à partir du CTA⁺.

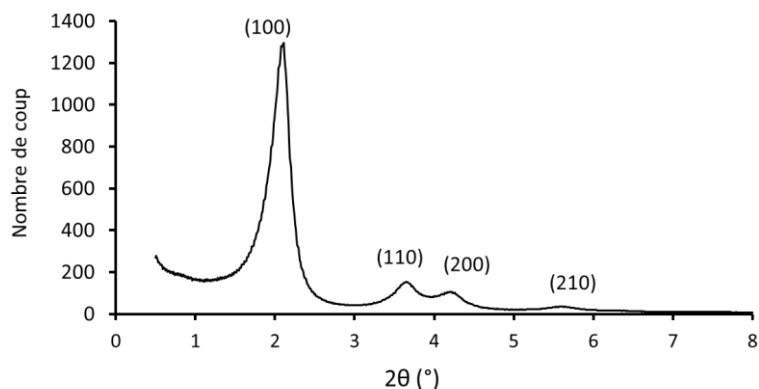


Figure 66. Profil DRX à bas angle de LUS-E.

Finalement, une analyse des signaux ²⁹Si-RMN enregistrés par CP-MAS permet de vérifier la présence de silanols de surface avec les signaux Q², Q³ et Q⁴, respectivement à -90,7 ; -99,7 et -100,4 ppm (Figure 67). La déconvolution des signaux offre une bonne précision sur la valeur du déplacement chimique. Leur quantification ne donne néanmoins pas accès au rapport réel entre les espèces présentes. En effet, la technique de polarisation croisée (cross-polarisation, CP) a pour effet de transférer l'aimantation des protons sur le carbone à proximité et d'amplifier le signal des Q² plus que ceux des Q³ et que ceux des Q⁴. Il est toutefois raisonnable de penser que la tendance observée dans la variation

relative entre les signaux en CP-MAS suit celle de la concentration relative réelle de chacune des espèces correspondantes, comme cela sera exploité ultérieurement lors des greffages successifs.

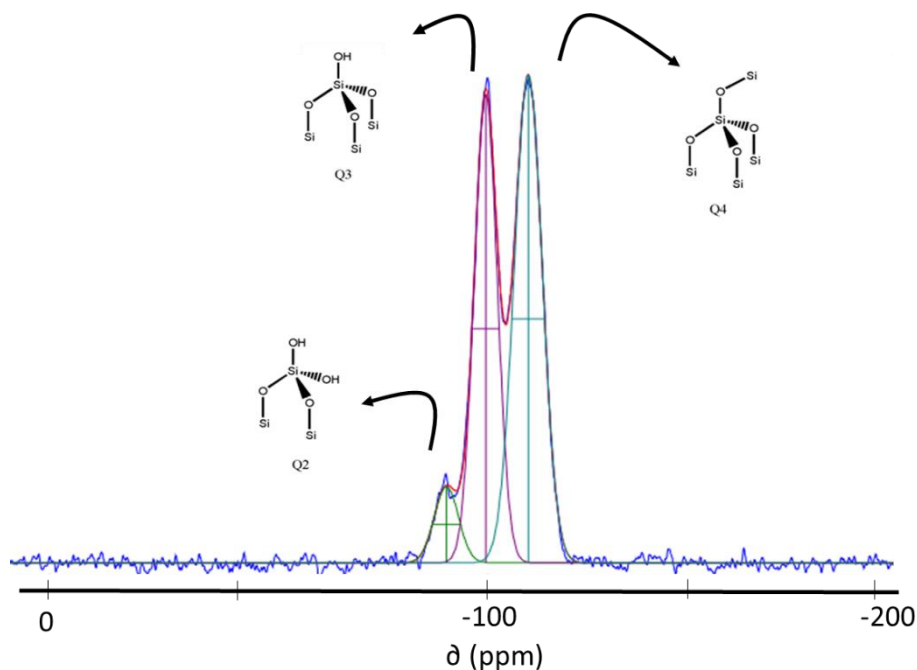


Figure 67. Spectre RMN du ^{29}Si en CP-MAS de la LUS-E, déconvolution et attribution des espèces Q², Q³ et Q⁴ schématisées sur la figure.

Les silices extraites LUS-E sont donc conformes aux caractéristiques visées et le panel de techniques d'analyse choisies est lui aussi cohérent avec un suivi des étapes nécessaires aux approches B et C.

3.3.3. Modification de surface selon les approches B et C

Comme mentionné plus haut, l'approche B consiste à créer en surface un pochoir moléculaire dynamique (Figure 61, Tableau 4-B) et l'approche C à créer en surface un pochoir moléculaire fixe (Figure 61, Tableau 4-B). Le pochoir moléculaire, comme détaillé dans le Chapitre 1, est une technique basée sur un recouvrement contrôlé de surface afin d'isoler des fonctions les unes des autres. À cet effet, la taille et les interactions électrostatiques potentielles entre les espèces chargées sont à prendre en compte. Le laboratoire de l'ENS de Lyon a documenté cette technique.^{6,128,133} Dans cette étude, il a été déterminé que le greffage de $[-\text{Si}(\text{Me})_3]$ atteint un maximum à 0,22 fonction par silicium de la silice. Il a été considéré que ces fonctions possèdent un diamètre de Van der Waals de 0,43 nm. En combinant cette valeur au nombre de fonction Si de surface cela correspond à une monocouche recouvrant totalement une surface proche de 1000 m²/g, ce qui est cohérent avec les surfaces des LUS étudiées. Par ailleurs, cette approximation correspond au rapport d'environ 0,33 eq de Si de groupements silanols obtenus par mesure RMN ^{29}Si en conditions quantitatives (il est à noter que cette valeur est effectivement inférieure à celle calculée à partir des signaux mesurés par déconvolution des spectres CP-MAS comme discuté plus haut, Chapitre 1, Figure 22).^{6,133} Un calcul montre qu'une fonction $[-\text{Si}(\text{Me})_3]$ recouvre en moyenne 1,1 OH (silanols) dont un seul est utilisé pour la formation du pont Si-O-Si fixant cette fonction.

En appliquant cette analyse à nos résultats, il est supposé que le recouvrement est partiel et qu'il correspond à un tiers de la surface LUS, soit 0,12 eq de CTA⁺ interagissent avec les silanolates de surface

après lavage. De ce fait, pour obtenir un « pochoir » régulier de TMA⁺, il est nécessaire d'en déplacer au maximum 0,06 eq sachant qu'il faut un proton par cation CTA⁺ à déplacer.

Pour la préparation de la LUS-Ep (approche B), nous avons alors ajouté 0,05 eq de HCl par Si. Après l'étape de capage, deux tiers des silanols sont laissés accessibles par le « pochoir » de TMA⁺. Le TMA⁺ restant doit alors être extrait de la LUS-Cap obtenue (approche C) pour que celle-ci puisse être fonctionnalisée avec nos dérivés de Fc ou autre greffon.

La caractérisation des LUS-TMA, LUS-Ep et LUS-Cap nécessaire aux approches B et C est détaillée ci-dessous. Les spectres FT-IR mesurés sur pastilles donnent de meilleurs résultats pour la caractérisation des fonctions organiques (Figure 68).

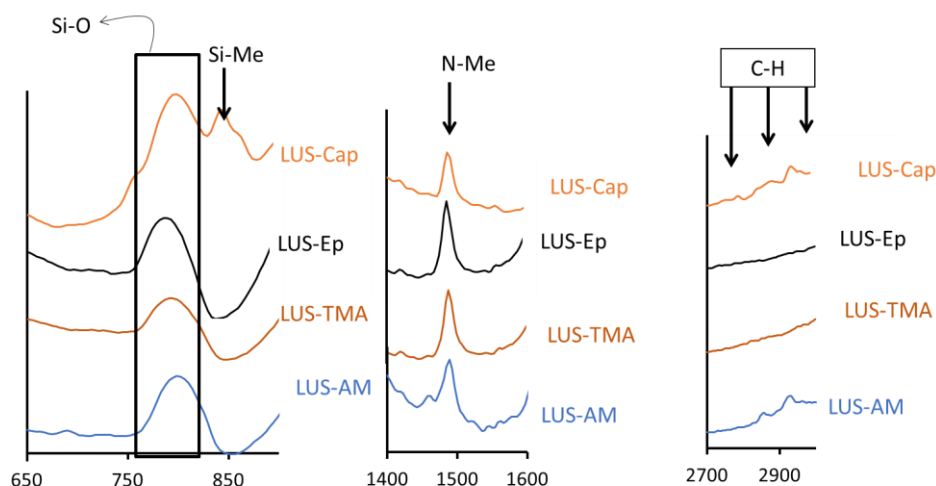


Figure 68. Zones représentatives de spectres FT-IR de pastilles de LUS-AM en bleu, de LUS-TMA en marron, de LUS-Ep en noir et de LUS-Cap en orange.

En effet, aucune modification de signal n'est observée pour les différentes LUS dans la région caractéristique des groupements [SiO₄] à 800 cm⁻¹. Dans le cas de la LUS-Cap, un signal supplémentaire à 850 cm⁻¹ caractéristique des groupements de capage est observé. De même, les pics caractéristiques des liaisons -CH- entre 2700 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ des tensioactifs sont présents sur tous les spectres des LUS-AM, LUS-Cap et LUS-TMA (très peu intenses pour cette dernière).

Les variations des pics des différents profils FT-IR sont conformes avec les états de surfaces attendus pour chaque LUS. Les LUS-Ep et LUS-TMA sont caractérisées par la présence de leurs tensioactifs. Les LUS-AM et LUS-Cap présentent, en plus, des pics caractéristiques de fonctions alkyles (-CH-).

À ces premières constatations s'ajoutent les données ATG qui montrent aussi la tendance de perte de masse organique (120°C < T < 200°C) entre les LUS-AM, LUS-TMA et LUS-Ep ainsi que la reprise de masse organique pour la LUS-Cap. Il est à noter que les variations reportées dans le Tableau 5 portent sur une fraction massique faible du matériau, ce qui limite grandement la précision de ces données. Les tendances de variations de masse observées restent cohérentes avec les caractéristiques spectrales.

Les LUS-Cap (approche C) et LUS-Ep (approche B) sont donc bien conformes aux caractéristiques spectrales et structurales évaluées par nos différentes techniques d'analyse.

3.4. Comparaison de l'ancrage de l'aminopropylsilatrane et de l'aminopropyltriéthoxysilane

La comparaison des modes de fixation des entités triéthoxysilane et propylsilatrane est réalisée sur la LUS-E (approche A). L'objectif est de s'assurer que le mode de fixation du groupement silatrane est semblable à celui du groupement triéthoxysilane. Pour ce faire, il a été décidé de se focaliser sur l'analyse des spectres ^{29}Si -RMN. Dans cette étude, les LUS obtenues sont notées respectivement $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS}$ et $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$ pour une LUS fonctionnalisée par la fonction aminopropyltriéthoxysilane (EOS = ancrage par l'entité triéthoxysilane) et une LUS fonctionnalisée par la fonction aminopropylsilatrane (SAT = ancrage par l'entité silatrane) comme illustré en Figure 69.

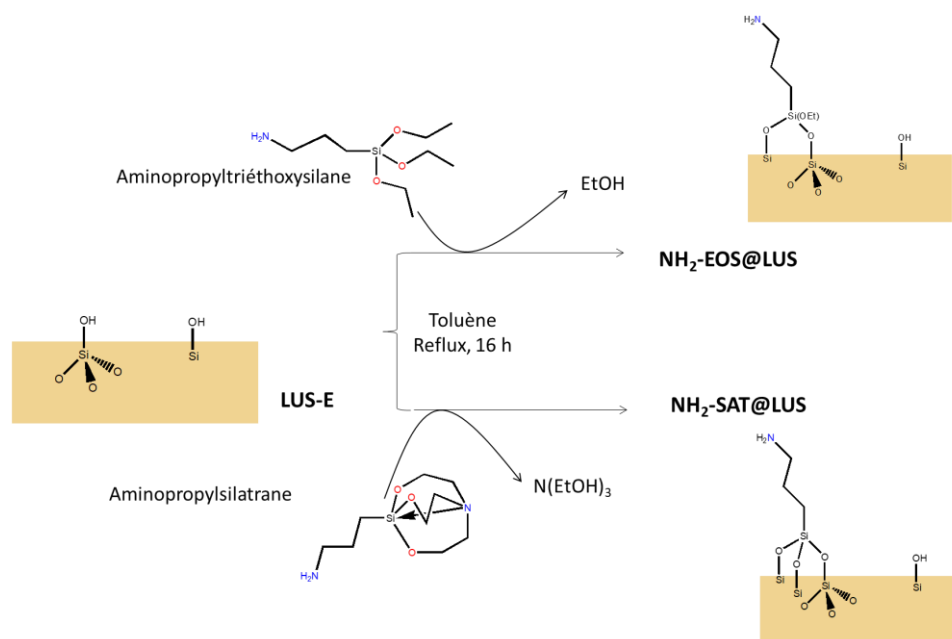


Figure 69. Conditions de fonctionnalisation de $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS}$ et $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$.

Les spectres ^{29}Si RMN de $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS}$ et $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$ présentent, à l'instar de celui de LUS-E, des résonances à -91, -100 et -109 ppm bien qu'en proportions différentes, mais ils se distinguent aussi par l'apparition de deux nouvelles résonances à -59 et -66 ppm. Ces deux dernières correspondent respectivement aux espèces T^2 et T^3 représentées en Figure 70.

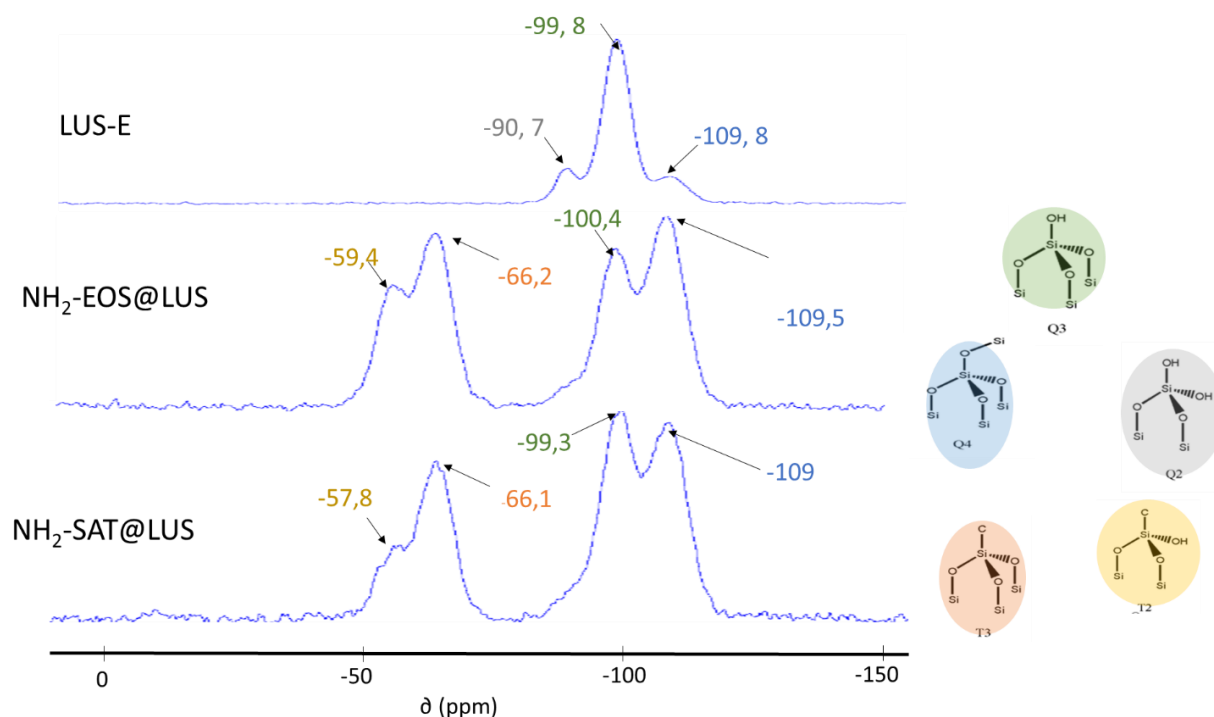


Figure 70. Spectre RMN du ^{29}Si en MAS des LUS-E, $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS}$ et $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$ et illustration des entités Q², Q³, Q⁴, T² et T³.

Ces résonances caractérisent le mode de liaisons à la surface respectivement par deux (entités T²) et par trois (entités T³) ponts siloxanes, Si-O-Si. Il apparaît clairement à partir de l'intensité relative de ces deux modes de liaisons de surface que la fonction silatrane favorise un greffage par trois ponts siloxanes plus robustes qu'un greffage par deux ponts siloxanes. Cependant, le signal Q³ semble plus intense dans le matériau $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$, ce qui pourrait suggérer un greffage moins important ou la présence de greffons libres.

Les données d'ATG présentent des incohérences apparentes de masse résiduelle qui sont vraisemblablement dues à des traces de tensioactifs ou de précurseurs silylés. Elles présentent des rapports molaire C/Si avec environ 30% de matière organique en plus dans le cas du silatrane (Tableau 5). Cependant, Il est difficile de conclure à un taux de greffage plus élevé. Il est à noter que la triéthanolamine libérée lors du greffage par le silatrane pourrait aussi être retenue dans le solide.

Les isothermes d'adsorption et désorption de diazote fournissent aussi des informations intéressantes sur la présence des fonctions dans les pores (Tableau 5). En effet, une diminution claire du diamètre de pore de 3,0 à 2,6 nm est une indication forte du dépôt de matière sur les parois des pores. La diminution de la surface spécifique de 960 à 767 m²/g n'est donc pas étonnante pour le greffon à base de silatrane. Il en est de même pour la diminution observée pour $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS}$ qui passe à 810 m²/g. Dans les deux cas, le volume poreux varie en proportion quasi égale, il passe de 1 cm³/g pour la LUS-E à 0,6 cm³/g dans $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS}$ et pour $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$ à 0,5 cm³/g. Cette variation suggère une fonctionnalisation de surface en proportion similaire pour les deux greffons.

Ces observations nous confortent dans l'idée que l'utilisation de greffons à fonction d'ancrage de type silatrane est un avantage. Cette fonction d'ancrage est sélectionnée en raison de la facilité de purification des greffons. Dans cette partie, nous avons montré qu'elle permet d'accéder à un taux de

greffage équivalent à ceux obtenus pour les éthoxysilanes commerciaux et qu'elle favorise un ancrage robuste en surface.

3.5. Approche A : Fonctionnalisation de la LUS-E

Cette approche permet de se concentrer sur les conditions d'ancrage des greffons Fc^{NHSi} , ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ sans se soucier du contrôle du voisinage des fonctions de surface. Dans ce cas, la capacité de greffage peut être assimilée à une monocouche moléculaire. Elle dépend de l'encombrement stérique engendré par la taille de la fonction d'ancrage, mais aussi plus globalement de la taille du greffon. Un dérivé de Fc comme ${}^8\text{MeFc}$ occupe un espace d'environ 0,85 nm (hauteur). En considérant comme précédemment qu'il faut 0,22 eq de $[-\text{Si}(\text{Me})_3]$ pour couvrir la surface d'une LUS de 1000 m^2/g , nous supposons alors que le recouvrement maximal obtenu par un dérivé de Fc ne sera que de 0,1 à 0,05 eq par Si à l'instar de CTA^+ .

Ce postulat est à l'origine de nos différents essais. Néanmoins, il est nécessaire de considérer que l'épaisseur de la monocouche des greffons fixés à la surface est susceptible de créer un encombrement des pores. Cette épaisseur est aussi dépendante de la longueur de la chaîne d'ancrage à la surface du pore. Il a été observé pour un greffage d'isopropoxyde de titane une fonctionnalisation de seulement 20 % de la surface interne.¹²⁸ Pour évaluer ce potentiel encombrement de pores, il est intéressant de considérer un suivi par des analyses de taille de pores, du volume poreux et de la teneur en fonctions organiques.

L'ancrage d'une forte concentration de greffons à la surface de la LUS est limité par le rendement de sa synthèse (cf. Chapitre 2 : Synthèse de dérivés de ferrocènes silylés) qui dicte la quantité de LUS-E à fonctionnaliser. Dans le cas des essais avec le greffon modèle Fc^{NHSi} , ce sont 2 g de LUS-E qui ont pu être engagés et pour les greffons cibles ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$, 1 g de LUS-E a été utilisé.

Trois surfaces hybrides ont été préparées : la première avec l'objectif de mettre en place et tester les conditions de greffage avec un greffon disponible en large quantité, $\text{Fc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$ et les deux autres surfaces avec les greffons cibles pour obtenir des sources d'électrons solides à comparer à leurs analogues libres en condition de catalyse (cf. Chapitre 5), ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}\text{-SAT@LUS}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$.

Dans un premier temps, l'efficacité et le mode de greffage de $\text{Fc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$ ont été vérifiés par spectroscopie ${}^{29}\text{Si}$ -RMN CP-MAS (Figure 71).

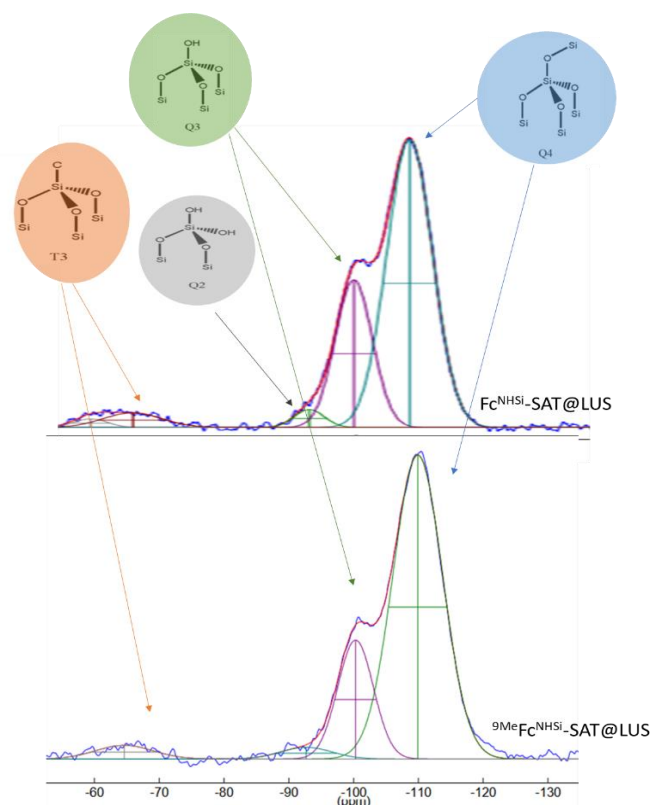


Figure 71. Spectre RMN du ^{29}Si en CP-MAS de $\text{Fc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$ et $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$. L'attribution aux entités Q^2 , Q^3 , Q^4 et T^3 schématisées dans la figure est déterminée par la position du signal calculé à partir de la déconvolution du spectre.

Les spectres de $\text{Fc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$ et $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$ présentent des pics à des déplacements chimiques correspondant aux entités Q^2 , Q^3 , Q^4 et T^3 détectés à 0,5 ppm près (Tableau 6).

Tableau 6. Récapitulatif des déplacements chimiques des spectres RMN du ^{29}Si en CP-MAS de $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$, $\text{Fc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$ et $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$. L'attribution aux entités Q^2 , Q^3 , Q^4 , T^2 et T^3 schématisées dans la figure est déterminée par la position des signaux calculés à partir de la déconvolution de spectre.

LUS	Q^2 (intensité relative)	Q^3 (intensité relative)	Q^4 (intensité relative)	T^1 (intensité relative)	T^2 (intensité relative)	T^3 (intensité relative)
$\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$	/	-99,3	-109,0	/	-66,1	-57,8
$\text{Fc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$	-92,4 (2,6)	-99,7 (27)	-108,9 (64,9)	/	-56,4 (1,4)	-63,3 (4,2)
$^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}\text{-SAT@LUS}$	-92,7 (2,9)	-100,3 (20,4)	-109,9 (72,9)	/	/	-64,6 (3,8)

Ces déplacements chimiques sont semblables à ceux observés pour $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$, ils permettent de supposer que des liaisons di et tripointantes sont présentes en surface de la LUS après ancrage. Une grande distinction des intensités relatives est à noter et plus spécifiquement la faible intensité des signaux T^2 et T^3 qui est directement dépendante du greffage des fonctions silatranes.

Deux hypothèses peuvent être proposées : 1) un faible taux de greffage ; 2) un signal affecté par la proximité d'une molécule paramagnétique (ici, la potentielle formation de la forme oxydée des greffons Fc^{NHSi} et $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$). Dans le cas de cette deuxième hypothèse, le signal devrait être fortement élargi et risquerait de ne plus être observable.

Si cette seconde hypothèse explique les spectres obtenus pour nos LUS, il est possible d'attribuer les faibles signaux T^2 et T^3 aux ancrés moléculaires dont la fonction $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ du greffon n'est pas oxydée.

Les signaux manquants correspondraient aux fonctions paramagnétiques, soit la forme oxydée du greffon. Pour évaluer s'il y a bien eu ancrage, il est alors nécessaire d'analyser les autres signaux des spectres. La diminution marquée du signal Q^3 indique qu'une fraction significative des groupements silanols a été consommée et transformée en entité Q^4 . Elle est détectée en proportion semblable pour $Fc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ et ${}^9MeFc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ (Tableau 6), ce qui suggère la formation de liaisons siloxane Si-O-Si supplémentaires avec les silanols de surface de la LUS.

Ces trois échantillons n'ont pu être entièrement caractérisés structurellement. Néanmoins un changement de couleur après fonctionnalisation a été observé à chaque fois. La couleur orange de $Fc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ est cohérente avec celle du greffon libre Fc^{NHSi} . Le spectre UV-Vis de réflectance diffuse de $Fc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ se caractérise par une bande à 460 nm correspondant au greffon libre Fc^{NHSi} (Figure 72). À l'inverse, ${}^9MeFc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ et ${}^9MeFc^{NOAcSi}\text{-SAT@LUS}$ sont rapidement devenues vertes après le greffage. Cette altération suggère la présence de la forme oxydée des greffons soit ${}^9MeFc^{NHSi+}$ et ${}^9MeFc^{NOAcSi+}$.

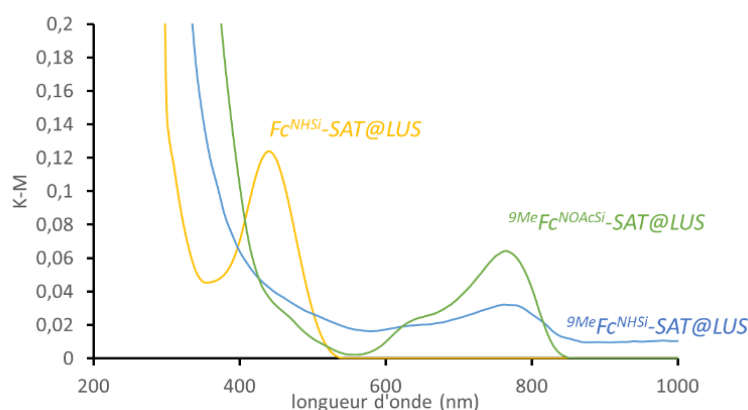


Figure 72. Spectres UV-Vis de réflectance diffuse de $Fc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ (jaune), de ${}^9MeFc^{NOAcSi}\text{-SAT@LUS}$ (vert) et ${}^9MeFc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ (bleu) après dilution dans du $BaSO_4$ et traités selon la formule de Kubelka-Munck (K-M).

Les spectres de ${}^9MeFc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$ et de ${}^9MeFc^{NOAcSi}\text{-SAT@LUS}$ confirment par la présence des absorptions aux alentours de 760 nm caractéristiques de la forme oxydée des greffons (cf. Chapitre 5). Ces oxydations pourraient être induites par l'acidité de surface des LUS ainsi que par leurs potentiels redox très réducteurs mesurés par voltampérométrie cyclique (Figure 73).

Deux techniques d'enregistrement de voltampérométrie cyclique ont été utilisées pour $Fc^{NHSi}\text{-SAT@LUS}$, cela permet de plus de comparer les valeurs obtenues pour une même LUS. La première consiste à utiliser une électrode modifiée à base de pâte de carbone contenant 20 % de l'échantillon avec du Nujol® et la seconde à déposer directement sur l'électrode de travail une émulsion de l'échantillon (cf. Partie expérimentale).

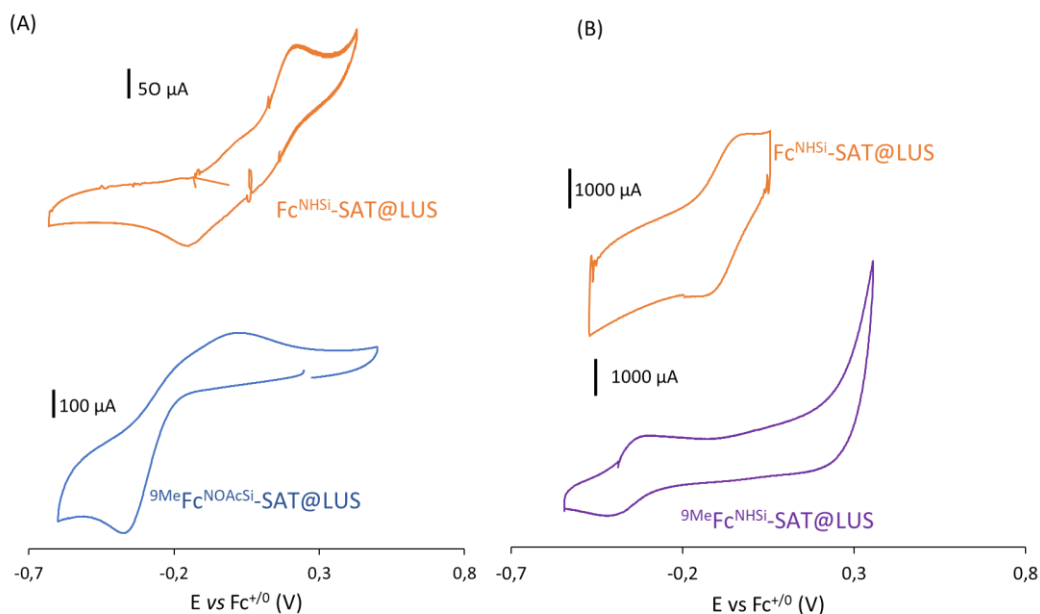


Figure 73. (A) Voltamogrammes cycliques de ${}^9\text{MeFcNOAcSi-SAT@LUS}$ et de $\text{FcNHSi-SAT@LUS}_{\text{mod}}$ enregistrés dans de l'eau distillée (0,1 M LiClO_4) avec une électrode de travail modifiée, une contre-électrode en fil de platine et une électrode de référence de calomel. (B) Voltamogrammes cycliques de ${}^9\text{MeFcNHSi-SAT@LUS}$ et de $\text{FcNHSi-SAT@LUS}_{\text{GC}}$ enregistrés dans de l'eau distillée (0,1 M TBAPF_6) par déposition sur une électrode de travail GC, une contre-électrode en fil de platine et une électrode de référence de Ag/AgNO_3 (0,01 M). Les voltamogrammes sont reportés par rapport au couple $\text{Fc}^{+/0}$ (détail des préparations des électrodes de travail : partie expérimentale). Avec $_{\text{mod}}$ correspondant à un enregistrement avec un électrode modifiée et $_{\text{GC}}$ à un enregistrement par déposition.

Les valeurs des potentiels redox obtenues par ces LUS fonctionnalisées sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Récapitulatif des potentiels redox déterminés pour ${}^9\text{MeFcNOAcSi-SAT@LUS}$, $\text{FcNHSi-SAT@LUS}_{\text{mod}}$, ${}^9\text{MeFcNHSi-SAT@LUS}$ et de $\text{FcNHSi-SAT@LUS}_{\text{GC}}$ sur les voltamogrammes enregistrés dans différentes conditions décrites en Figure 73. Avec $_{\text{mod}}$ correspondant à un enregistrement avec un électrode modifiée et $_{\text{GC}}$ à un enregistrement par déposition.

LUS	E_a (mV vs $\text{Fc}^{+/0}$)	E_c (mV vs $\text{Fc}^{+/0}$)
$\text{FcNHSi-SAT@LUS}_{\text{mod}}$	235	-125
$\text{FcNHSi-SAT@LUS}_{\text{GC}}$	60	-50
${}^9\text{MeFcNHSi-SAT@LUS}$	-325	-390
${}^9\text{MeFcNOAcSi-SAT@LUS}$	-370	-745

Le voltamogramme de ${}^9\text{MeFcNHSi-SAT@LUS}$ se caractérise par deux demi-vagues avec un potentiel anodique de -325 mV vs $\text{Fc}^{+/0}$ et cathodique de -390 mV vs $\text{Fc}^{+/0}$. Ils sont tous les deux plus réducteurs que les potentiels de demi-vagues du greffon libre ${}^9\text{MeFcNHSi}$ de -120 ± 50 mV (cf Chapitre 2). Le voltamogramme de ${}^9\text{MeFcNOAcSi-SAT@LUS}$, quant à lui, présente aussi deux demi-vagues avec des potentiels anodique de -370 mV vs $\text{Fc}^{+/0}$ et cathodique de -745 mV vs $\text{Fc}^{+/0}$ soit de -200 mV par rapport aux potentiels de demi-vagues du greffon libre, ${}^9\text{MeFcNOAcSi}$.

Pour ces trois matériaux, les potentiels redox anodiques et cathodiques de l'espèce électroactive (le greffon) après greffage sont abaissés de 120 à 200 mV. Cet abaissement ne peut pas être entièrement attribué au pH réel des canaux, les protons exercent une influence légère sur les potentiels redox de FcNHSi et ${}^9\text{MeFcNHSi}$ qui diminuent peu en milieu basique (cf. Chapitre 5).

L'étude de ces différents matériaux a mis en évidence que l'exploitation des spectres de ^{29}Si -RMN n'est pas aussi concluante que pour l'étude comparative précédente de l'ancrage de l'aminopropylsilane et aminopropyltriéthoxysilatrane et cela en raison de l'oxydation du greffon pendant l'ancrage (formation d'une espèce paramagnétique).

La forme des espèces électro-active de surface de $^{9\text{Me}}\text{Fc}^{\text{NOAcSi-SAT@LUS}}$; $^{9\text{Me}}\text{Fc}^{\text{NHSi-SAT@LUS}}$ et $\text{Fc}^{\text{NHSi-SAT@LUS}}$ a été déterminée par l'analyse des spectres UV-Vis et leur potentiel redox enregistré par voltamétrie cyclique. En outre, la comparaison de ces potentiels redox à ceux des greffons libres montre une différence entre -120 à -200 mV qui rend ces matériaux plus réducteurs. Dans le cas de $^{9\text{Me}}\text{Fc}^{\text{NHSi-SAT@LUS}}$, ce potentiel redox est compatible (pour la forme réduite du matériau) avec les complexes **(1_{ox})** et **(6a)** contrairement à sa forme libre (cf. Chapitre 2).

Nous avons poursuivi ces travaux par des études relatives aux approches B et C utilisant la technique du pochoir moléculaire respectivement dynamique et statique. Ces deux approches visent à obtenir des surfaces fonctionnalisées en contrôlant la répartition à l'échelle moléculaire des greffons à ancrer.

3.6. Approche B : fonctionnalisation de la LUS-Ep

Cette approche repose sur un « pochoir » moléculaire dynamique mis en place par la répulsion électrostatique des TMA^+ qui sont en interaction avec les silanolates de surface. Ces ions peuvent facilement être échangés entre différentes positions voisines en concomitance aux échanges de protons des fonctions silanols. Ces échanges de surface sont à l'origine du caractère dynamique de ce « pochoir ».

Ces ions TMA^+ forment un réseau régulier dans lequel ils sont en moyenne équidistants les uns des autres tout en couvrant une partie des silanols de surface. Pour une surface recouverte à un tiers de TMA^+ , les greffons vont se fixer autour de ces cations qui protègent des îlots de groupements silanols du fait de leur taille (~0,43 nm). Il est possible de conserver ou de retirer ces cations, ce qui permet de mettre en contact toutes les fonctions greffées avec les ions TMA^+ ou les fonctions silanols. Il serait alors possible d'aller plus loin en fonctionnalisant la surface avec une deuxième fonction chimiquement réactive.

Dans le cadre de notre projet, il a été envisagé de poly-fonctionnaliser la surface des LUS avec nos greffons dérivés de Fc (source d'électrons) puis d'y ajouter une source de protons porteuse d'une fonction d'ancrage, dérivé de la LutHBF_4 ainsi que le catalyseur (cf. Chapitre 5). Il s'agit ici d'évaluer la première phase de fonctionnalisation de la LUS avec la source d'électrons. Deux greffons, Fc^{Si} et Fc^{NHSi} , ont été sélectionnés pour l'ancrage sur la LUS-Ep.

Chronologiquement, Fc^{Si} porteur d'une fonction triéthoxysilane (Tableau 4) nous a permis d'obtenir le matériau $\text{Fc}^{\text{Si-EOS@LUS}}$. Fc^{Si} correspond au mélange réactionnel non purifié, contenant comme impuretés les divers réactifs nécessaires à sa synthèse (cf. Chapitre 2). Fc^{NHSi} porteur d'une fonction d'ancrage silatrane a été greffé sur LUS-Ep dans les mêmes conditions formant $\text{Fc}^{\text{NHSi-SAT@LUS}_{\text{Ep}}}$. L'avantage de ce greffon est sa pureté. Ces matériaux ont été caractérisés par spectroscopie UV-Vis de réflectance diffuse, ICP-AES et ATG.

Dans le Tableau 5, il est possible d'observer par rapport à la LUS-E que la surface spécifique diminue de 958 m²/g à 750 cm²/g et les diamètres de pores varient de 3,0 ± 0,2 nm à 2,5 ± 0,2 nm pour **Fc^{Si}-EOS@LUS**. Une tendance similaire est observée pour **Fc^{NHSi}-SAT@LUS_{Ep}** avec une surface spécifique de 462 m²/g et un diamètre de pore de 1,9 ± 0,2 nm. Cette évolution est accompagnée pour les deux matériaux de l'apparition d'une masse organique conséquente mesurée par ATG et de la présence de fer, par ICP-AES, indiquant la présence de dérivés de Fc (Tableau 5). De plus, la fraction de masse organique (rapport molaire C/Si) est de 0,027 % et est similaire dans les deux matériaux alors que la teneur en fer est quatre fois plus importante dans **Fc^{NHSi}-SAT@LUS_{Ep}**. Cette observation est cohérente avec une large quantité d'impuretés dans le greffon Fc^{Si} qui s'adsorberait en surface et bloquerait les sites d'ancrages.

Le spectre UV-Vis de réflectance diffuse de Fc^{Si} montre une bande caractéristique de dérivés de Fc (forme réduite) à 460 nm (Figure 74). Le matériau **Fc^{Si}-EOS@LUS** présente un épaulement dans la zone 400-500 nm. À l'inverse, le matériau **Fc^{NHSi}-SAT@LUS_{Ep}** présente une bande à λ_{\max} = 450 nm bien définie.

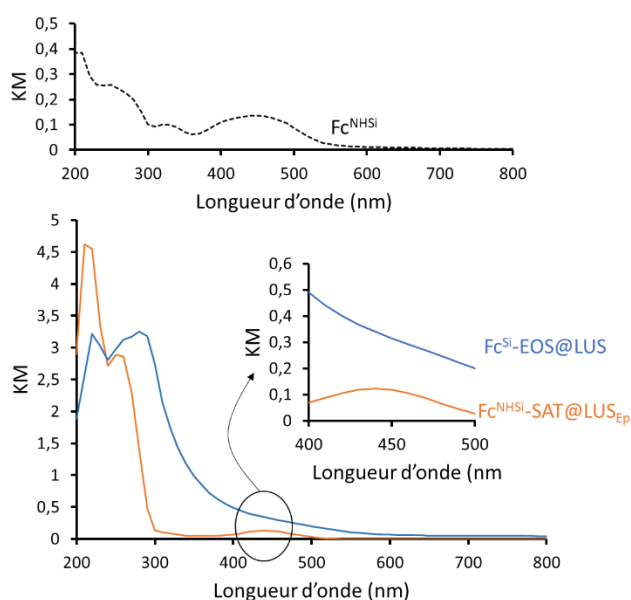


Figure 74. Spectres UV-Vis de réflexion diffuse traités par le modèle Kubelka-Munck du greffon Fc^{NHSi} en noir, de **Fc^{Si}-EOS@LUS** en bleu et de **Fc^{NHSi}-SAT@LUS_{Ep}** en orange.

De plus, la teneur en fer est de 0,026 eq de Si correspondant à un recouvrement de 50% de la surface (Tableau 5). Ce recouvrement n'est pas équivalent à l'ensemble de la surface laissée accessible par le pochoir qui est de 66 % de la surface. Ces résultats sont indicatifs de l'efficacité du greffon Fc^{NHSi} à se fixer à la surface partiellement recouverte de LUS-Ep.

Pour conclure, la caractérisation de **Fc^{Si}-EOS@LUS** présente des preuves indirectes d'ancrage des fonctions dérivées du Fc. Cependant, il n'a pas été possible de se séparer des impuretés par le biais de l'ancrage sur LUS-Ep. Une purification préalable du greffon Fc^{Si} aurait été nécessaire malheureusement ces conditions n'ont pas été trouvées lors de nos travaux de synthèse (cf. Chapitre 2). Le greffon silatrane a permis d'obtenir un matériau **Fc^{NHSi}-SAT@LUS_{Ep}** qui présente des caractéristiques spécifiques d'un greffage réussi, notamment la signature UV-Vis de la bande à 450 nm du greffon libre

Fc^{NHSi} . L'efficacité de l'ancrage du dérivé de Fc à fonction silatrane en présence d'un pochoir moléculaire couvrant un tiers de la surface de la silice a donc pu être validée.

3.7. Approche C : fonctionnalisation de la LUS-Cap

Parmi les nombreux essais de fonctionnalisation de surface effectués, nous avons aussi étudié les possibilités de l'approche C. La fonction à ancrer et à isoler grâce à un pochoir moléculaire « statique » est imposé par le capage des deux tiers de la surface de la silice. Selon les taux de recouvrement décrits dans l'approche B, cela revient à recouvrir totalement avec 0,22 eq de fonction par Si dont 0,15 [-Si(Me)₃] et 0,07 eq de fonction visée par Si. Cette approche consiste à suivre le protocole de l'approche B puis à retirer les ions TMA⁺ par traitement acide doux.

La LUS-Cap obtenue peut alors être fonctionnalisée. Pour ces essais, il a été supposé que greffer une fonction commercialement disponible (EOS) permettrait d'ancrer plus efficacement mais indirectement par réaction *in silica* un dérivé de Fc.

L'essai a porté sur le greffon ${}^8\text{MeFc}^{\text{CHO}}$ dont la fonction aldéhyde est activée par amination *in silica* avec la fonction amine du groupement aminopropyltriéthoxysilane greffé sur LUS-Cap (NH₂-EOS@LUS-Cap). Ce matériau après condensation de sa fonction amine avec la fonction aldéhyde de notre greffon ${}^8\text{MeFc}^{\text{CHO}}$ devient ${}^9\text{MeFc}^{\text{N}}$ -EOS@LUS-Cap. Ces deux nouveaux matériaux ont été caractérisés par IR, UV-Vis de réflectance diffuse et RMN ²⁹Si-MAS.

En RMN du ²⁹Si-MAS de ${}^9\text{MeFc}^{\text{N}}$ -EOS@LUS-Cap et de NH₂-EOS@LUS-Cap présentent un signal à -13 ppm caractéristique de fonction [-Si(Me)₃] entre les deux (Figure 75). Il s'agit d'un signal de type M¹ qui est accompagné d'un affaiblissement du signal Q³ par rapport au Q⁴ observés respectivement à -100 ppm et -109 ppm.

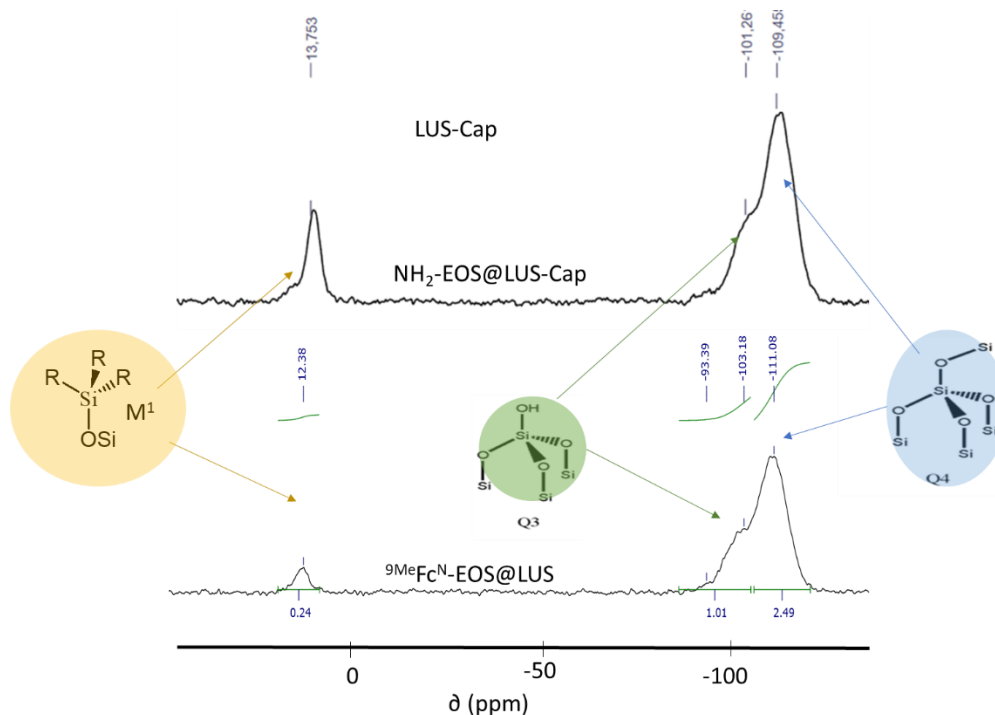


Figure 75. Spectre RMN du ^{29}Si en MAS de $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS-Cap}$ et $^9\text{MeFcN-EOS@LUS-Cap}$.

Ces derniers semblent peu varier en intensité relative alors que le signal M1 est affaibli dénotant une perte de fonction lors de l'opération de greffage du groupement $^8\text{MeFcCHO}$. Toutefois, l'observation qui soulève de lourdes questions est l'absence des signaux T2 et T3 attendus pour $^9\text{MeFcN-EOS@LUS}$.

En outre, des fréquences caractéristiques de greffage des fonctions capantes sont visibles sur le spectre FT-IR à 800 cm^{-1} pour $^9\text{MeFcN-EOS@LUS-Cap}$. Cette observation suggère un clivage partiel des ponts de greffage. Entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} , l'affaiblissement des signaux attribués aux liaisons N=C est cohérent avec cette interprétation (Figure 76).

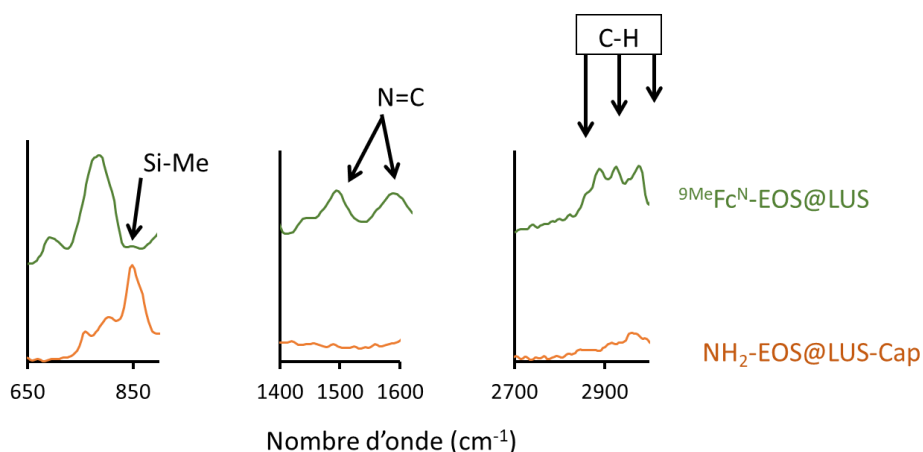


Figure 76. Zones représentatives de spectres FT-IR des pastilles de $^9\text{MeFcN-EOS@LUS-Cap}$ en vert et de $\text{NH}_2\text{-EOS@LUS-Cap}$ en orange (avec N=C correspondant à une liaison imine)

Le domaine des modes de vibration -CH- varie entre les deux spectres et correspond à des fonctions méthylènes $-\text{CH}_2-$ suggérant que la perte des fonctions capantes $[-\text{Si}(\text{Me})_3]$ est plus prononcée

que celle des ancres aminopropyls. Cela suggère que les conditions de la réaction d'amination provoque un clivage de ces fonctions $[-Si(Me)_3]$.

L'analyse élémentaire indique néanmoins que la masse organique augmente après la réaction d'amination et la présence en fer atteste la présence de 8MeFcCHO dans ${}^9MeFc^N-EOS@LUS-Cap$ (Tableau 5). La teneur en fer est relativement faible (0,3 %) ce qui suggère ce faible taux de fixation *in silica* à la fonction amine de $NH_2-EOS@LUS-Cap$ est lié à une faible présence en surface de groupements aminopropyl qui n'auraient pas pu se fixer à la surface de LUS-Cap.

Le spectre UV-Vis de réflectance diffuse de ${}^9MeFc^N-EOS@LUS-Cap$ diffère de celui du greffon libre 8MeFcCHO (Figure 77). Ce dernier possède une large bande à 260 nm qui est déplacée à 350 nm après greffage. Celle-ci peut être attribuée à la formation de la fonction imine directement liée au cycle aromatique de l'anion cyclopentadienyl du produit attendu.

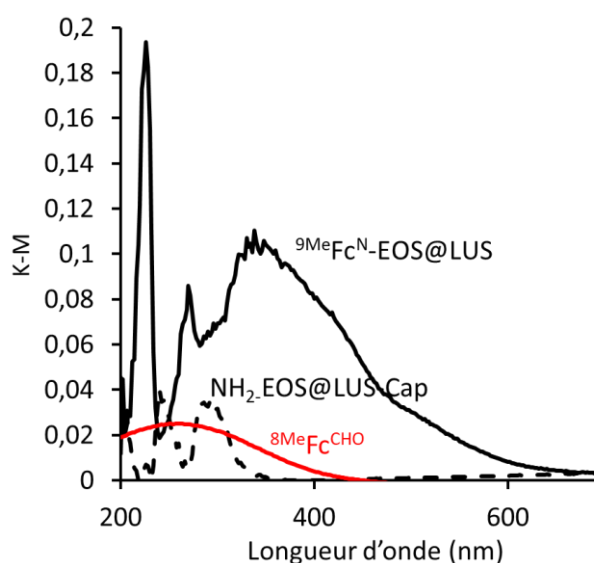


Figure 77. Spectres UV-Vis de réflectance diffuse traités par le modèle K-M de ${}^9MeFc^N-EOS@LUS-Cap$ (trait plein), $NH_2-EOS@LUS-Cap$ (trait pointillé) et de 8MeFcCHO (trait rouge).

Enfin, il a été montré que le matériau ${}^9MeFc^N-EOS@LUS-Cap$ contient effectivement l'imine formée avec greffon 8MeFcCHO . Son large spectre UV est caractéristique des fonctions imines couplées à des cycles aromatiques comme pour notre greffon. Néanmoins, peu d'informations directes ont été obtenues par RMN dû à l'élargissement provoqué par le groupement ferrocénium paramagnétique. Par ailleurs, la quantité de fer retenue à la surface montre clairement que la réaction d'amination n'a pas bien fonctionné. De plus, le groupement imine formé est hydrolysable et nécessiterait une réduction *in situ* qui ajouterait une étape complexe et peu attractive. Au vu de ces résultats peu concluants, cette voie longue en termes de préparation de surface et aux taux de greffage peu significatifs n'a pas été retenue.

4. Conclusion

Ce chapitre dédié à la recherche des meilleures conditions de greffage de nos dérivés de Fc a porté sur trois approches A, B et C correspondant à une préparation de la surface présentant des intérêts divers.

Nous nous sommes focalisés sur la caractérisation mettant en œuvre un panel de techniques physico-chimiques permettant de contrôler non seulement la structure de la silice mésoporeuse (ATG, DRX, isothermes d'adsorption-désorption d'azote) mais aussi de confirmer le greffage de groupements aminopropyls et de dérivés de Fc à la surface de sa porosité interne (IR, RMN ^{29}Si , UV-vis de réflectance diffuse et voltampérométrie cyclique).

L'approche C, la plus complexe, qui visait à isoler chaque fonction d'ancrage par des silanols capés avec des groupements hydrophobes de type triméthylsilyles, $[-\text{Si}(\text{Me})_3]$, s'est avérée infructueuse.

L'approche B basée sur l'ancrage de dérivés de fonction Fc (polyméthylés ou non) sur une surface partiellement masquée par un pochoir moléculaire « dynamique » permet d'atteindre un recouvrement par les greffons de la moitié de la surface, ce qui est comparable à ceux répertoriés dans la bibliographie.

La méthode A qui consiste à exposer toute la surface disponible au greffage s'est avérée très intéressante avec un taux de recouvrement élevé qu'il reste à déterminer, mais qui ne peut qu'être supérieure à celui de l'approche B (certainement $> 0,5$).

Ces dernières expériences ont permis de comparer par voltampérométrie cyclique les propriétés redox de $\text{Fc}^{\text{NH}_2\text{Si}}$, ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ et de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NH}_2\text{Si}}$ greffés ou libres. Une variation des potentiels redox (potentiels anodique et cathodique) après greffage de -120 à 200 mV a été observée. Les potentiels de demies vagues de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NH}_2\text{Si}}\text{-SAT@LUS}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAc}}\text{-SAT@LUS}$ sont même devenus suffisamment réducteurs pour être compatibles avec (1). Néanmoins, l'utilisation en catalyse d'ORR de ces deux silices modifiées a été limitée par l'oxydation des Fc après ancrage. La limitation de diffusion des électrons dans les silices LUS reste à aborder. Elle pourrait être contournée par élargissement des pores de la LUS, une étude traitée en parallèle est abordée dans le chapitre suivant.

Toutefois, il est possible de souligner que ce chapitre décrit, à notre connaissance, la première étude portant sur des dérivés de Fc polyméthylés à groupement silatranes greffés.

Chapitre 4 : Optimisation de la synthèse de silices mésoporeuses de type LUS à larges pores

1. Etat de l'art sur l'élargissement de la taille de pores de silices mésoporeuses de type MCM-41

1.1. Quelques généralités sur les méthodes d'élargissement de la taille de pores

Le contrôle du diamètre des pores de silices mésoporeuses est une problématique essentielle pour leur application. Pour les silices mésoporeuses de type MCM-41 qui nous intéressent dans le cadre de ce projet, l'efficacité de leur fonctionnalisation avec des complexes métalliques est bien souvent limitée par la diffusion moléculaire au sein des pores du fait de leur taille très faible ($d_{\text{pore}} \sim 3,0 \pm 0,2 \text{ nm}$). Cette diffusion peut être améliorée par augmentation de la taille des pores. Le défi consiste à maintenir la structure hexagonale 2D de la silice. La question de l'optimisation du diamètre des pores s'est en effet posée dès les premières synthèses de ces matériaux. Augmenter la taille de pores de ces silices est essentiel pour élargir leurs champs d'application, comme leurs utilisations pour une meilleure séparation sur colonne ou encore en termes de diffusion pour des réactions supportées.

Il existe une grande variété de méthodes d'élargissement de pores des silices MCM-41 reportées dans la littérature. Elles s'appliquent soit directement dans les conditions initiales de synthèse (synthèses directes), soit lors d'une étape post-synthétique (Tableau 8).

Dans le cas de l'approche par synthèse directe, l'une des solutions pour une synthèse à pH basique (pH = 11-13), spécifiques aux silices de type MCM-41, consiste à faire varier la longueur des chaînes alkyles des tensioactifs.¹³⁴ En effet, une chaîne alkyle plus longue entraîne un remplissage plus important du volume interne de la micelle qui est hydrophobe. L'augmentation de volume a alors pour conséquence un élargissement du diamètre micellaire. Cette méthode pose le problème de la disponibilité commerciale de ces tensioactifs à longues chaînes et de leurs coûts de préparation. Elle est peu adaptée à une mise à l'échelle pour des applications éventuelles.

Une alternative plus simple consiste à intervenir au niveau de l'interface micelle-solution en contrôlant le pH. Il a été montré qu'un léger abaissement de pH (pH = 11,5-10) conduit à une augmentation de diamètre de pores.¹³⁵ Cet effet est attribué à une diminution de la densité de charges négatives portées par la silice en formation. Celle-ci se développant à la surface de la micelle remplace une quantité moins grande de contre-ions, qui peuvent être des halogénures ou des tosylates (Figure 78). Cette variation de charges entraîne une interaction et une courbure plus faibles à l'interface.¹³⁵

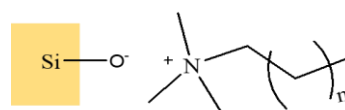


Figure 78. Représentation de l'interface micellaire d'une silice MCM-41. En jaune, le précurseur de silice.

L'expansion de diamètres de pores avec cette méthode reste cependant limitée et ce comme la méthode utilisant des tensioactifs à chaînes alkyles plus longues. Les valeurs maximales de diamètres de pores atteintes sont autour de 4,6-4,8 nm (Tableau 8).

Tableau 8. Résumé des différentes approches d'expansion de pores.

Modification	Type de silice	Paramètres variables	Diamètres maximums (nm)	Limitation	Groupe (date)	Réf.
Synthèse directe	MCM-41	Longueur de la chaîne des tensioactifs	4,8	Structure du tensioactif	Park (1999)	134
	MCM-41	pH de la solution micellaire	4,6	Basicité (pH = 11,5-10)	Wang (1999)	135
	MCM-41	Rapport molaire de tensioactifs et cation	6,6	Échange de cation	Corma (1997),	136
	MCM-41	Rapport molaire amine/tensioactif	7,7	Solubilité amine	Sayari (1999)	137
	MCM-41 ; MTS (Micelle Template Silica)	Additifs (Triméthylbenzène (TMB), triisopropylbenzène, amine (DHAA), TAA ⁺ , décane (C10))	5-9	Concentration limite des composés organiques	Blin (2002), Galarneau (2005), Gong (2011),	138-140
Post-synthèse	MCM-41	Émulsion amine/eau	11	Architecture du matériau	Jaroniec (1999), Kiricsi (2002), Sayari (2007)	141-143

Une méthode plus radicale pour augmenter le diamètre de pores consiste à rajouter dans la solution de synthèse un gros cation hydrophile comme l'ion tétraméthyle ammonium (TMA⁺) qui vient s'intercaler entre la silice en formation et la micelle dont le diamètre peut ainsi atteindre jusqu'à 6,6 nm.¹³⁶ Bien que plus astucieuse, cette approche a toutefois le désavantage d'être très sensible aux conditions expérimentales et difficilement reproductible. Par ailleurs, elle nécessite l'ajout d'anions toxiques qui sont difficiles à séparer des tensioactifs. Cette alternative est peu compatible avec une logique de recyclage.

Une autre méthode plus simple encore est basée sur l'augmentation de la température. Elle peut aller beaucoup plus loin qu'une simple dilatation thermique de la micelle comme l'ont démontré conjointement les groupes de Sayari et de Jaroniec.^{141,143} En effet, les tensioactifs de type ammonium quaternaires se décomposent en produisant des alcènes par dégradation d'Hoffmann ou des amines par déméthylation. Cette méthode excluant tout recyclage n'est pas adaptée pour une application réelle. Cependant, elle conduit ces mêmes chercheurs à introduire directement des amines à longues chaînes en début de synthèse, ce qui leur a permis de déterminer que ce type d'amines agit comme un agent de

gonflement. De plus, ces additifs ont aussi l'avantage de diminuer la densité de charge au niveau de l'interface eau-micelle favorisant la diminution de la tension de surface et l'augmentation de courbure nécessaire à l'expansion du diamètre micellaire.¹³⁸

En considérant les méthodes décrites précédemment, il apparaît que le diamètre des micelles et la courbure de la surface dépendent directement de la tension de surface. Elle joue un rôle déterminant sur le volume micellaire et donc des diamètres de pores, à condition de pallier le problème de la limitation induite par la longueur des chaînes alkyles. Ce qui est possible par ajout de molécules annexes remplissant la micelle appelées agents « gonflants ». La tension de surface dépend en partie des contre-ions du tensioactif assurant l'intégrité de la micelle.¹³⁸

1.2. Élargissement de pores de silices en utilisant des agents et co-agents gonflants

La méthode d'expansion de pores par gonflement des micelles utilisant des agents dits « gonflants » repose sur le principe du remplissage de leur volume par des molécules hydrophobes de grande taille. Les plus simples peuvent être des alcanes de poids moléculaires importants ou encore d'autres agents comme des composés aromatiques tel que le triméthylbenzène (TMB). Cette dernière molécule est d'ailleurs citée comme agent « gonflant » dans la référence initiale décrivant la découverte des MCM-41 et 48.¹⁴⁴

Seules les deux études parentes publiées par les groupes de Galarneau et de Blin seront détaillées. Elles reprennent l'ensemble des dernières avancées utiles dans le domaine de la synthèse de silices mésoporeuses de type MCM-41 avec des agents gonflants.^{138,140}

La série de synthèses réalisées par le groupe de Blin est mise en place en milieu basique typique pour la préparation de MCM-41 et l'ajout d'un agent organique, le décane (C10), a été testée seul et en présence de TMB. Le choix du ratio de C10/TMB par CTABr s'est avéré essentiel pour obtenir des diamètres plus importants ($d_{\text{pore}} \sim 7,6 \text{ nm}$).¹⁴⁰ La synthèse s'est révélée optimale avec 1,5 eq de TMB et 2 eq de C10 par CTABr. Les silices mésoporeuses ainsi obtenues présentent une structure hexagonale 2D avec des diamètres de pores compris entre 5 et 7,6 nm avec des rapports molaires $\text{SiO}_2 : \text{CTABr} : (\text{C10/TMB}) : \text{H}_2\text{O}$ de 0,63:1:(1,33-0,40):102.

En s'inspirant de ces travaux, le groupe de Galarneau a reproduit ces expériences pour obtenir des silices de type MTS à larges pores (*Micelle Template Silica*) non poreuses et pseudomorphiques qui appartiennent aussi à la famille des silices mésoporeuses de type MCM-41. Elles ont été préparées avec des temps longs en conditions douces et avec un gabarit micellaire (CTABr) favorisant la croissance de la silice à leur surface. Pour étudier leur expansion de pores, des agents de gonflement ont été ajoutés au cours de la synthèse : dans un premier temps avec différents rapports molaires de CTABr:TMB puis avec un rapport molaire de CTABr:(C10/TMB). Ces deux séries d'expériences ont été mises en place pour évaluer ces paramètres avec des rapports molaires complets de $\text{SiO}_2 : \text{CTABr} : (\text{C10/TMB}) : \text{H}_2\text{O}$ de 1:0,075:(0,225/0,112):40. Les résultats de ces expériences indiquent que sous l'effet de la température et du temps de réaction, les micelles se distendent. Ce phénomène est dû à l'abaissement de la tension de surface permettant ainsi d'incorporer les agents gonflants. La rétention de ces agents est alors

possible grâce aux interactions de Van Der Waals hydrophobes avec les chaînes alkyles du tensioactif CTABr.

Si cela est très favorable pour un alcane comme le décane, ça l'est moins pour les molécules aromatiques comme le TMB. En conséquence, le TMB se concentre d'abord à la périphérie des micelles entre les têtes cationiques des ions ammonium CTABr avant de remplir le volume au milieu des chaînes. Ce résultat est aussi montré dans les travaux du groupe de Galarneau par la faible variation de tailles des pores pour un rapport molaire TMB:CTABr inférieur à 2, qui est suivi d'une forte augmentation au-dessus de cette valeur. L'augmentation du diamètre de pores correspond au remplissage de ce volume et de sa saturation pour un rapport supérieur à 4 pour un diamètre de pores s'approchant de 9 nm (Figure 79).¹³⁸

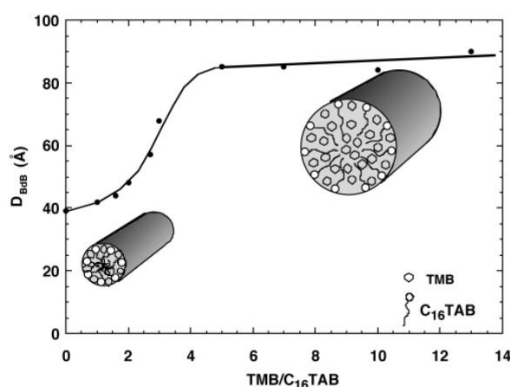


Figure 79. Évolution du diamètre de pores en Å en fonction du nombre d'équivalents de TMB par CTABr pour un rapport molaire de 1 : 0,25 : 0,1 : 0,035 : 20 SiO₂ : NaOH : CTABr : NaAlO₃ : H₂O.¹³⁸

Seules les deux études parentes publiées par les groupes de Galarneau et de Blin seront détaillées. Elles reprennent l'ensemble des dernières avancées utiles dans le domaine de la synthèse de silices mésoporeuses de type MCM-41 avec des agents gonflants. C'est une expansion de pores par synthèse directe basée sur une augmentation du volume des micelles par des agents gonflants qui a été mise en place. De plus, cette approche semble compatible avec l'utilisation de protocoles rapide utilisant l'assistance aux micro-ondes. Pour décrire cette étude, le protocole des LUS modifiées sera détaillé. Les différentes variables et leurs impacts sur les dimensions finales des LUS seront aussi présentés et discutés. Ce chapitre se conclura par un bilan des résultats obtenus.

1.3. Choix stratégique pour les synthèses rapides par micro-ondes

Ces protocoles de synthèse sont très similaires à celui mis en place pour les LUS. L'exploitation de ces différents ratios d'agents de gonflement a donc été explorée pour optimiser la synthèse rapide de LUS utilisant les micro-ondes. Ce sont plus spécifiquement les conditions expérimentales détaillées par la suite qui ont été adoptées avec un rapport molaire de réactifs (x-y-z) par exemple dans une première série 1-1,5-2 pour CTABr-TMB-C10. Ce rapport molaire a été sélectionné, car il se rapproche des paramètres limites mis en évidence dans les travaux des groupes de Blin et Galarneau.

De plus, dans la synthèse des LUS, le CTABr est remplacé par le CTATos permettant d'utiliser moins de tensioactifs par rapport à la quantité de précurseurs de silice et dans le cas d'une expansion, moins de composés organiques. En effet, les rapports molaires SiO₂ : CTABr : (C10/TMB) en conditions

optimales utilisées dans les travaux des groupes de Blin et Galarneau respectivement 1:1,58:(2,11) et 1:0,075:(2) sont plus importants que celui déterminé pour nos synthèses de LUS soit 1:0,065:(1,3) correspondant à SiO_2 :CTATos :(C10/TMB).

Les réactifs sont alors maintenus à 60°C avant leur mélange pour atteindre une bonne solubilisation du CTATos et une température homogène. Il est à noter que l'originalité de l'étude proposée repose dans la démonstration que l'élargissement de la taille des pores peut être réalisé dans les conditions de synthèse rapide sous activation thermique par irradiation aux micro-ondes (Figure 80).¹²⁷

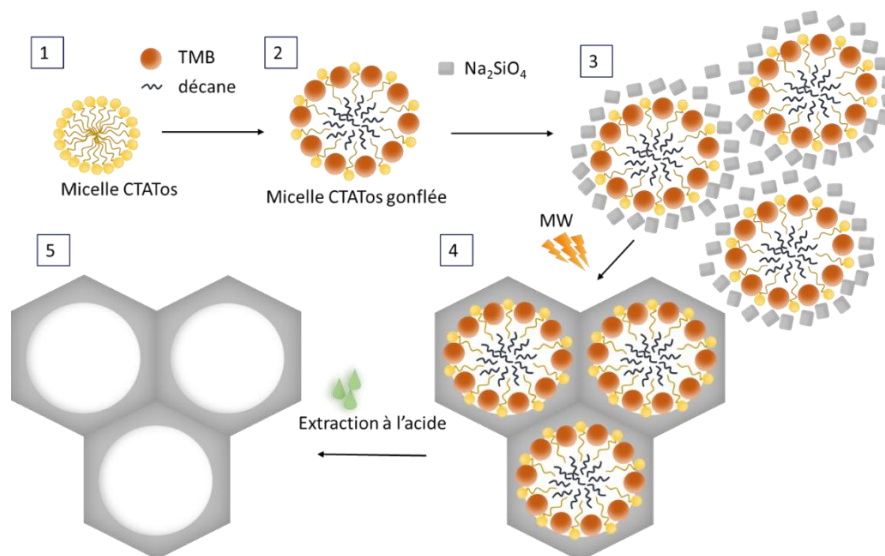


Figure 80. Synthèse adaptée des LUS pour une expansion de pores. En 1 :préparation de la solution micellaire ; en 2 : gonflement micellaire ; en 3 : formation de la phase cristal-liquide après ajout des précurseurs de silice ; en 4 :étape de polymérisation et de condensation par micro-ondes (MW) et en 5 :'étape d'extraction totale à l'acide.

Les modifications du protocole concernent uniquement la préparation de la solution micellaire. Les rapports molaires variables d'agents de gonflement sont ajoutés avant la mise en contact avec le précurseur de silice qui dans notre cas ne sera pas un alcoxyde, mais une solution de silice colloïdale (Ludox).

Pour étudier l'impact du protocole des LUS sur cette méthode d'expansion de pores, plusieurs paramètres de synthèse ont été modifiés. Dans un premier temps, ce sont les conditions d'agitation de la solution micellaire en présence des agents gonflants qui ont été explorés. Elles se déclinent par le choix de la vitesse et le type d'agitation (magnétique ou mécanique) utilisé. De plus, ces paramètres permettent d'évaluer l'importance de l'homogénéité de la phase micellaire en présence de composants organiques. Ces variations consistent à comparer les LUS gonflées obtenues avec agitation mécanique ou magnétique de leur phase micellaire. Dans un deuxième temps, c'est l'effet des proportions de TMB:CTATos puis des rapports molaires de C10/TMB avec pour référence la quantité de CTATos qui ont été investigués. La variation de ces rapports molaires permet d'identifier le rôle de chacun de ces agents dits de « gonflement ».

2.Élargissement de pores des LUS en synthèse rapide par micro-ondes

2.1. Paramètres ciblés et nomenclature

2.1.1. Distribution de tailles et volume de pores

La qualité des matériaux obtenus sera discutée à partir de trois propriétés physico-chimiques principales : le volume poreux total, la taille moyenne des pores et la largeur de la distribution de la taille des pores. L'objectif de cette étude consiste à obtenir des silices de grande porosité, avec une taille de pores la mieux définie possible. Elle est parfaite si le matériau se caractérise strictement par une seule taille de pores comme dans le cas des zéolithes ou des MOFs (*Metal Organic Framework*) qui sont deux familles de matériaux poreux cristallins.

Dans le cas de silices mésoporeuses obtenues par synthèse colloïdale de type sol-gel, la taille de pores peut varier selon une distribution mono ou polymodale de pores. Le concept pour définir la taille de pores repose sur une distribution de tailles étroites autour de valeurs définies. Une distribution bimodale correspondra alors à deux populations centrées sur deux valeurs bien distinctes.

Dans le cas des silices mésoporeuses synthétisées en présence d'un gabarit micellaire comme les MCM-41 et les LUS, une distribution monomodale étroite est attendue. Le modèle de distribution idéal est une forme gaussienne dont la largeur est prise à mi-hauteur. La dispersion de tailles de pores (DTP, cf. partie expérimentale) peut être quantifiée à partir du rapport de la largeur à mi-hauteur sur la taille de pores au maximum de la population $\Delta d/d = \Delta r/r$. Lorsque le rapport est inférieur à 0,2, la distribution étroite est qualifiée de monodisperse.

Cette valeur, parfois discutable en cas de population large et dissymétrique, prend tout son sens dans le cas d'une distribution en cloche se rapprochant par exemple d'une forme gaussienne, comme c'est le cas dans notre étude (Figure 81). Ce critère se définit par le calcul du rapport de la largeur de la distribution à mi-hauteur sur la valeur moyenne de pores estimée au centre de la distribution. Cette mesure nous permettra aussi d'estimer la largeur des parois siliciques qui est de l'ordre du nanomètre avant gonflement.

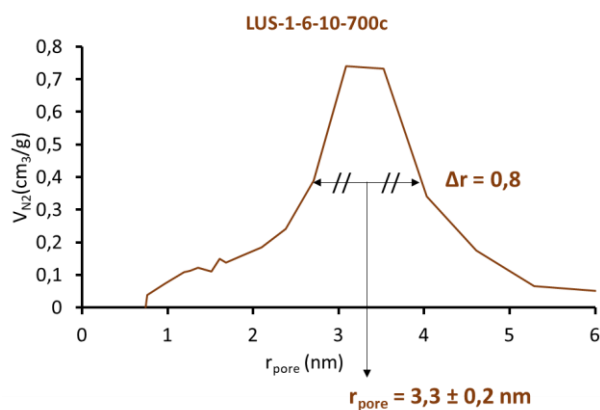


Figure 81. Répartitions des rayons de la LUS-1-6-10-700c d'après le modèle BJH et application de la méthode de détermination du rayon moyen de pores. La distribution de tailles de pores n'est pas considérée comme étroite et monodisperse ($\Delta r/r = 0,23$) bien que monomodale.

Ces informations seront tirées des courbes d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote réalisées sur les échantillons maintenus à la température de l'azote liquide. Le volume rapporté aux conditions standards ($P = 1$ atm et 25°C) sera dans notre cas compris entre 300 et 1000 cm³/g. Les discussions porteront sur le volume équivalent au liquide de ce gaz à 77 K qui se situe entre 0,4 et 1,0 cm³/g. C'est effectivement celui occupé dans l'échantillon.

De plus, la régularité de l'arrangement des canaux monodimensionnels, bien qu'accessoire au regard de la diffusion moléculaire, reste un critère intéressant à vérifier. Elle dénote de la capacité à maintenir un ordre à grande distance de pores malgré la température élevée en fin des synthèses micro-ondes. Elle est de 180°C à comparer à 130°C par activation thermique classique.

2.1.2. Nomenclature des échantillons

Dans ce chapitre, différentes conditions expérimentales ont été testées en vue d'augmenter les dimensions des pores LUS. Pour des raisons de simplifications, il ne sera pas ajouté de suffixes à leur nomenclature. En effet, les LUS caractérisées dans cette partie sont toutes totalement extraites afin de mesurer la taille de leurs pores à partir de leurs isothermes d'adsorption-désorption de N₂.

La nomenclature de ces matériaux dits « gonflés » fait apparaître les rapports molaires des composants organiques nécessaires à l'expansion de pores. Ainsi, LUS-x-y-z représente une LUS préparée avec x équivalent de CTATos, y équivalent de triméthylbenzène (TMB) et z équivalent de décane (C10) avec pour référence la quantité de CTATos. À cela, s'ajoutent les suffixes se rapportant aux paramètres de vitesse d'agitations, v, et au mode d'agitations, m. La vitesse sera indiquée par la valeur en rotation par minute (rpm) et une agitation mécanique sera précisée par la lettre c et magnétique par la lettre g (Figure 82).

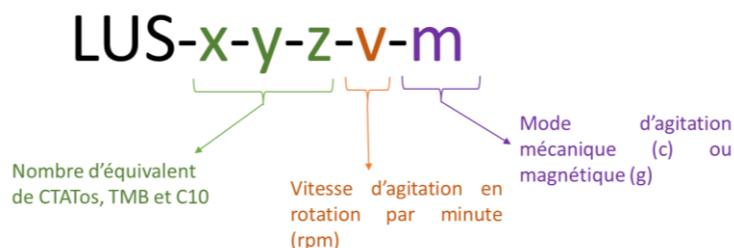


Figure 82 : Détail de la nomenclature choisie pour cette étude d'expansions de pores.

2.2. Optimisation des paramètres pour une adaptation du protocole des LUS

Dans la synthèse classique hydrothermale des silices MCM-41, le temps de réaction est suffisamment long (environ 20 heures) pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les micelles gonflent avec l'agitation thermique des molécules de tensioactifs et des précurseurs de silice dans le milieu réactionnel. Le volume augmente au détriment de la régularité de surfaces des micelles étant ainsi à l'origine de la problématique du maintien de l'architecture hexagonale 2D.

Un protocole de synthèse rapide par micro-ondes, tel que celui adopté pour les LUS, ne devrait pas permettre d'observer de gonflement dû à l'augmentation de la température. Cette synthèse favorise une formation très rapide des parois de silice enfermant les micelles avant leur expansion induite par l'agitation thermique.

2.2.1. Étude du mode d'agitation

Pour obtenir une incorporation complète d'agents gonflants hydrophobes dans les micelles et éviter une démixtion partielle entre l'émulsion et la phase organique, il est indispensable d'appliquer une agitation forte et efficace.

L'objectif est d'obtenir un gonflement maximal pour atteindre une taille maximale ainsi qu'une répartition homogène des agents gonflants d'une micelle à l'autre. Pour cette raison, il a été décidé d'utiliser une vitesse d'agitation la plus élevée possible. Toutefois, une vitesse excessive entraîne l'incorporation d'air et la formation d'une mousse abondante provoquant des débordements. La vitesse de 700 rpm s'est avérée optimale pour rester dans des conditions contrôlées dans l'ensemble de nos expériences. Il restait malgré tout à comparer l'agitation magnétique, mieux adaptée aux liquides idéaux, à l'agitation mécanique reconnue plus efficace et souvent employée pour les milieux complexes et visqueux comme ceux de nos synthèses.

Cette étude a été appliquée à deux types de mélange : l'un faiblement chargé en agent gonflant (x-y-z) = 1-1,5-2 et l'autre beaucoup plus chargé (x-y-z) = 1-6-10 (Figure 83).

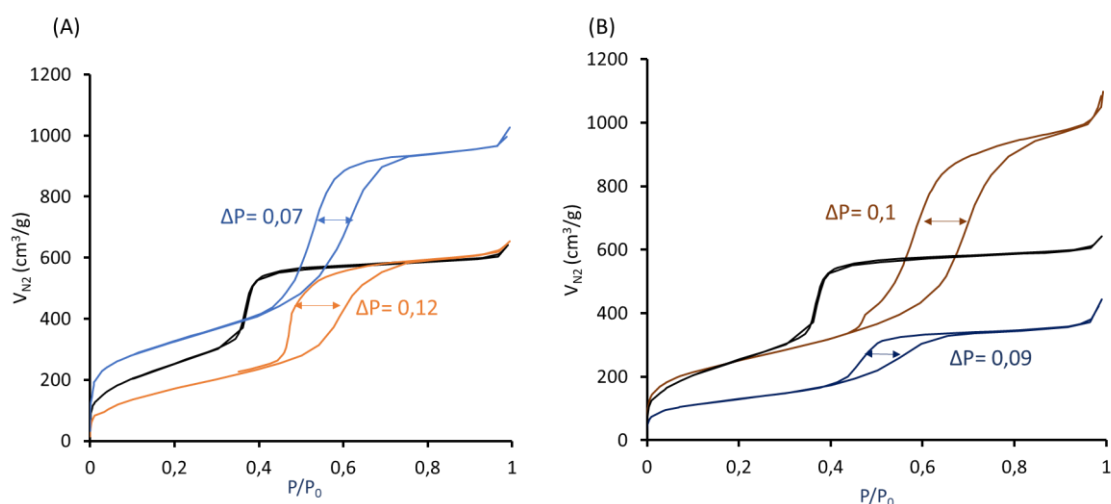


Figure 83. (A) Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour un rapport de réactifs (x-y-z) = 1-1,5-2 et sous agitation magnétique (g, bleu) ou mécanique (c, orange) comparées à la LUS de référence (ratio (x-y-z) = 1-0-0 en noir). (B) Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour un rapport de réactifs (x-y-z) = 1-6-10 et sous agitation magnétique (g, bleu foncé) ou mécanique (c, orange foncé) comparées à la LUS de référence (ratio (x-y-z) = 1-0-0 en noir).

Considérant les isothermes des trois silices de la Figure 83-A, il apparaît clairement dans cette série d'expériences que l'agitation magnétique (LUS-1-1,5-2-700g, courbe bleue) permet d'obtenir une isotherme montant plus haut et cohérente avec un volume de pores plus important par unité de masse passant de 1,0 à 1,4 cm^3/g (Tableau 9). Par ailleurs, le saut retardé à l'adsorption à 0,6 au lieu de 0,35 P_0/P marque un élargissement net de la porosité correspondant effectivement à $4,6 \pm 0,2$ nm au lieu de $3,0 \pm 0,2$ nm pour une LUS non gonflée (Tableau 9). Parallèlement, il est à noter que la surface spécifique a augmenté de 20 % environ. Ceci indique que la paroi des pores est légèrement plus étroite.

La synthèse menée avec l'agitation mécanique (LUS-1-1,5-2-700c, courbe orange) présente aussi un décalage du saut d'adsorption correspondant au même élargissement de diamètre de pores à $4,6 \pm 0,2$ nm. Cependant, la vidange des pores à la désorption s'effectue à plus basse pression avec une hystérese $\Delta P = 0,12$ au lieu de 0,07. Cette observation révèle la présence d'irrégularités dans les connexions et la taille des pores attribuées à des rétrécissements retardant la vidange de l'azote liquide à plus basse pression. Finalement, nous avons aussi constaté une diminution de volumes poreux (0,8 cm^3/g , Tableau 9) qui peut indiquer soit un problème d'accessibilité à une partie de la porosité soit à un épaissement de la paroi des pores.

Avant d'aller plus loin, dans cette série d'expériences, il apparaît que l'agitation mécanique conduit à une mauvaise répartition des agents gonflants dans les micelles, cette tendance pourrait empirer à charge élevée de ces additifs.

Tableau 9. Données physico-chimiques tirées des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K (voir figure 83 à 84) : S_{BET} pour la surface spécifique, V_{pore} pour le volume total à $P/P_0 = 0,9$, ΔP pour la largeur de l'hystérèse verticale, d pour le diamètre moyen de pores, $\Delta d/d$ rapport évaluant la dispersion des rayons de pores.

LUS	S_{BET} (cm^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	ΔP	d (nm)	$\Delta r/r$
LUS-1-0-0-700g	947	1,0	0,0	$3,0 \pm 0,2$	0,23
LUS-1-1,5-2-700g	1165	1,4	0,07	$4,6 \pm 0,2$	0,52
LUS-1-1,5-2-700c	652	0,8	0,12	$4,6 \pm 0,2$	0,52
LUS-1-6-10-700g	459	0,5	0,09	$4,2 \pm 0,2$	0,54
LUS-1-6-10-700c	890	1,3	0,1	$6,6 \pm 0,2$	0,69
LUS-1-1,5-0-700c	727	0,7	0,0	$2,8 \pm 0,2$	0,28
LUS-1-6-0-700c	582	0,5	0,0	$2,7 \pm 0,2$	0,30

Or avec un rapport de réactifs 1-6-10, les silices présentent des isothermes démontrant plutôt l'inverse (LUS-1-6-10-700g et LUS-1-6-10-700c, Figure 83-B). Cette fois-ci, c'est avec l'agitation mécanique (LUS-1-6-10-700c) que l'isotherme la plus haute est obtenue avec un volume de pores atteignant $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tableau 9). La surface spécifique de $890 \text{ m}^2/\text{g}$ à peine moins élevée que celle des LUS non gonflées est cohérente avec une épaisseur similaire de parois des pores. La largeur de l'hystérèse, intermédiaire entre celles des deux exemples précédents, révèle une structure de l'arrangement des pores de qualité intermédiaire qui se rapporte toutefois à un élargissement beaucoup plus conséquent amenant le diamètre à $6,6 \pm 0,2 \text{ nm}$.

En comparaison, l'agitation magnétique (LUS-1-6-10-700g) qui ne permet même pas un gonflement optimal avec un diamètre moyen de pores à $4,2 \pm 0,2 \text{ nm}$ produit un solide faiblement poreux avec un volume poreux deux fois inférieur à celui de la silice non gonflée (Tableau 9). De plus, la largeur de l'hystérèse montre que la régularité de l'arrangement de pores n'est pas meilleure pour ce gonflement.

Pour comparer plus finement la répartition des agents gonflants entre les micelles, la dispersion de tailles de pores (DTP), rapport adimensionnel entre la largeur de la distribution et la valeur moyenne de la taille, est un critère plus précis. Il révèle une dispersion de taille qui est de 0,23 est proche de la perfection ($\leq 0,2$) pour la LUS-1-0-0-700g de référence, mais toujours moins bonne après gonflement (0,52 à 0,69, Tableau 9, Figure 84-B).

Cela signifie également qu'en présence d'une forte charge d'agents gonflants, la dispersion est un paramètre extrêmement sensible. L'agitation mécanique montre alors toute son utilité (Figure 84-A).

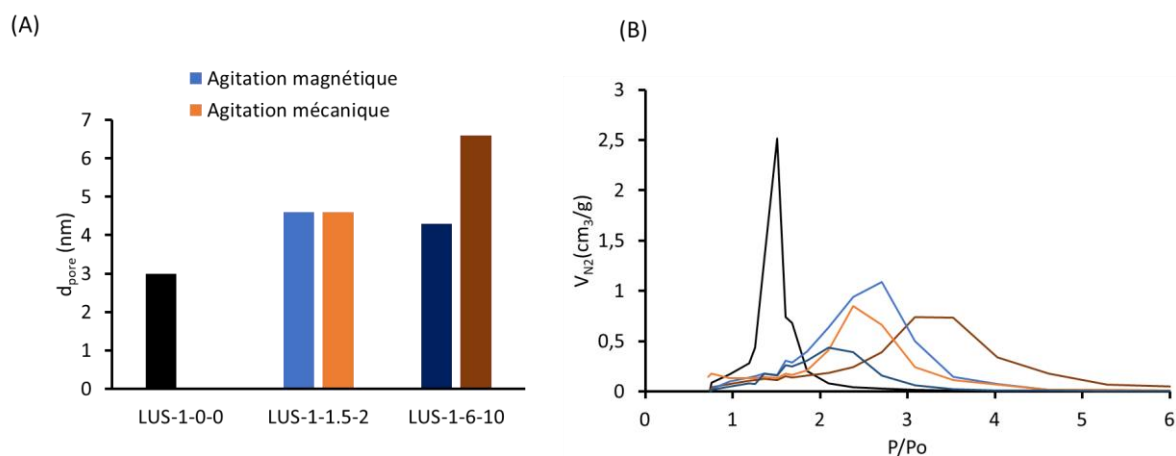


Figure 84. (A) Répartition moyenne de l'évolution des diamètres de pores en fonction de l'agitation magnétique (g, bleu et bleu foncé) et de l'agitation mécanique (c, orange et orange foncé). (B) Répartition des rayons de pores d'après le modèle BJH pour en noir LUS-1-0-0-700g, en bleu LUS-1-1,5-2-700g, en orange LUS-1-1,5-2-700c, en bleu foncé LUS-1-6-10-700g et en orange foncé LUS-1-6-10-700c.

La largeur de la distribution est révélatrice de la difficulté à ramener les tailles autour d'une valeur précise et d'une redistribution de la matière gonflante entre les micelles. Elle pourrait dépendre de la cinétique, si le temps de l'expérience est inférieur au temps nécessaire à atteindre une répartition homogène de cette matière entre les micelles, mais elle pourrait aussi dépendre de la température, si la variation de stabilité micellaire est fonction de la taille et est proche de l'énergie thermique.

Pour conclure, l'utilisation d'une agitation mécanique est favorable à une meilleure répartition de pores ainsi qu'à une meilleure expansion de ces derniers en présence d'une large quantité d'agents de gonflement.

2.2.2. Effet spécifique des agents de gonflements

2.2.2.1. Variation de la quantité de TMB en absence de décane

L'étude de l'effet du TMB est revisitée dans nos conditions de synthèse rapide utilisant les micro-ondes. La quantité de TMB est variable pour comparer les LUS-1-y-0 avec $y = 0, 2, 6$. La Figure 85-A permet la comparaison de leurs isothermes d'adsorption-désorption de N_2 .

Avant toute extraction de données, l'allure de l'isotherme des deux silices préparées en présence de TMB permet de réaliser au premier regard que le volume de pores diminue et que le saut de seuil apparaît à la même pression partielle P/P_0 . Il est donc évident que l'élargissement par le TMB est inopérant avec un effet délétère sur le volume poreux qui passe de $1,0 \text{ cm}^3/g$ sans TMB à $0,7 \text{ cm}^3/g$ (LUS-1-1,5-0-700c) voire $0,5 \text{ cm}^3/g$ (LUS-1-6-0-700c) en augmentant la quantité de TMB (Tableau 9).

Cet effet délétère se reflète aussi par une perte très significative de la surface spécifique qui passe de $947 \text{ cm}^2/g$ à $727 \text{ cm}^2/g$ et $582 \text{ cm}^2/g$ respectivement pour les échantillons LUS-1-0-0-700g, LUS-1-1,5-0-700c, LUS-1-6-0-700c (Tableau 9).

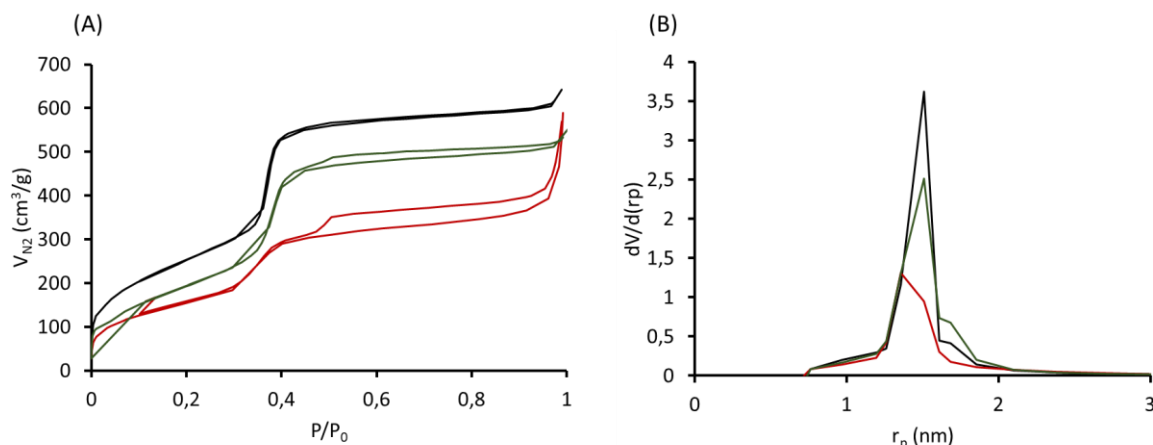


Figure 85. (A) Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K des LUS en fonction du nombre d'équivalents de TMB par rapport à CTATos. En noir, la LUS avec un ratio 1-0-0, en vert avec un ratio 1-1,5-0 et en rouge avec un ratio 1-6-0. (B) Répartitions des diamètres de pores de ces LUS d'après le modèle BJH.

Une variation plus tenue est révélée pour LUS-1-1,5-0-700c et LUS-1-6-0-700c par leurs courbes de désorptions généralement collées à la courbe d'adsorption. Cela correspond à un effet dit « goulot de bouteille » correspondant à l'apparition de certaines fenêtres de sortie de pores dont la taille est plus étroite que le diamètre d'un certain nombre de pores.

L'absence de gonflement des micelles par le TMB est contraire aux observations relatives aux synthèses de silices mésoporeuses par voie thermique classique. Cela nous ramène aux conditions des synthèses rapides par micro-ondes dont la particularité est de figer l'état de la structure et la taille des micelles telles qu'ils ont dans le mélange initial à 60°C avant échauffement.¹²⁷

Dans ces conditions particulières, l'impact sur la structure sous l'action du TMB serait limité à l'interface polaire eau-micelle propice à leur répartition inhomogène au milieu des têtes d'ammoniums des tensioactifs. La tension de surface a donc toutes les chances d'être inhomogène comme la courbure conduisant à des déformations voire au mieux à une ovalisation de la section des pores. Ceci pourrait expliquer l'effet de goulot mis en évidence à la désorption et responsable de l'hystérèse horizontale. La diminution de volume serait alors associée à une baisse de la section des canaux dont l'explication est à relier à une augmentation de la courbure là où s'accumule le TMB par rapport au CTA⁺, où l'interface eau-micelle est moins courbée.

Pour en revenir au succès du gonflement par activation thermique classique, il apparaît que la montée lente que procure cette synthèse permet d'arriver à une température suffisamment élevée à laquelle le TMB peut alors s'infiltrer entre les chaînes alkyles du décane. Le mélange de TMB, de C10 et de n-dodécane est toutefois connu comme substitut de kérosène pour l'aviation.¹⁴⁵ Ceci suggère que cette miscibilité ne doit pas être assez grande et que la pression interne exercée par la tension de surface d'une micelle nanométrique est suffisante pour l'inhiber au moins jusqu'à 60°C. Il faut atteindre une température de 110 à 130°C qui permet d'abaisser suffisamment cette contrainte et de favoriser le gonflement avant de solidifier la paroi des pores de la silice mésoporeuse.

Il est possible de conclure que le TMB seul ne peut pas provoquer le gonflement de pores si la synthèse est réalisée très rapidement sous assistance de micro-ondes. Toutefois, un effet moindre est

observé sur la modification de la porosité que l'on associe à une déformation des cylindres micellaires et qui peut être attribuée à une distribution inhomogène du TMB à l'interface eau-micelle.

2.2.2.2. Intérêt du décane comme agent gonflant auxiliaire

En reprenant l'étude de l'élargissement des pores avec la combinaison C10/TMB, il apparaît clairement que l'ajout de C10 permet un gonflement net des micelles à la température de mélange de 60°C que le TMB ne permet pas d'obtenir (Figure 86-A).

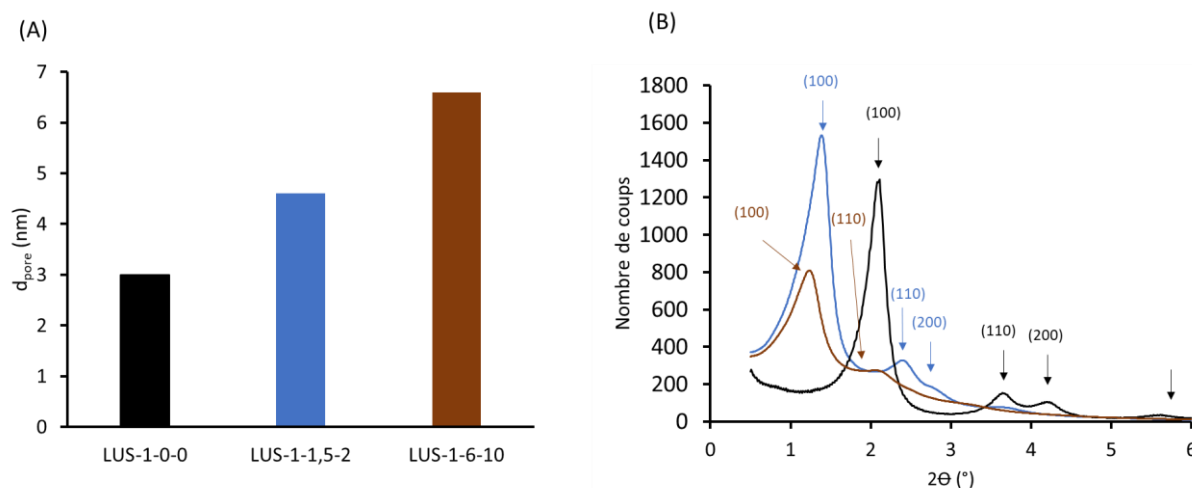


Figure 86. (A) Comparaison des diamètres de pores selon les proportions de CTATos, TMB et C10. (B) Profils DRX associés aux LUS à différents rapports molaires (x-y-z) soit la LUS-1-0-0-700g en noir, la LUS-1-1,5-2-700g en bleu et la LUS-1-6-10-700c en orange foncé.

Ce résultat est cohérent avec une très grande affinité des chaînes alkyles du n-décane avec les chaînes n-hexadécyles du CTA⁺ du fait de leur similitude, contrairement au TMB dont la structure aromatique s'apprête plus au π -stacking.

L'élargissement maximal obtenu dans notre étude avec le rapport molaire de CTATos-TMB-C10 de 1-6-10 reste toutefois inférieur ($\sim 6,6 \pm 0,2$ nm) à celui affiché dans la littérature (~ 9 nm).^{138,140} Il serait utile d'optimiser ce rapport, pour évaluer la capacité des synthèses rapides par micro-ondes à développer des silices à larges pores aussi grand (ou voir plus grand) que les synthèses classiques plus longues basées sur une activation thermique.

L'information concernant la distribution de la taille des pores (DTP) et l'ordre à longue distance des structures des silices à larges pores de type MCM-41 n'est pas toujours rapportée dans la bibliographie. Elle se limite au mieux à la taille moyenne des pores associée à une caractérisation locale par microscopie électronique de haute résolution. Dans le cas où les diagrammes de diffraction des rayons X sont fournis, ils ne présentent généralement qu'un seul pic pouvant provenir d'une simple diffusion, n'assurant aucunement la preuve d'un agencement ordonné des pores.

Dans le cadre de notre étude, nous avons quantifié la DTP de nos échantillons, mais nous avons aussi la preuve de la conservation d'un agencement ordonné avec la présence d'au moins trois des quatre pics de diffraction attendus pour la structure hexagonale de la silice (Figure 86-B). C'est particulièrement évident avec l'échantillon LUS-1-1,5-2-700g pour lequel les pics (100), (110), (200) et (210) sont

clairement identifiés à 1,4 ; 2,3 ; 2,8 et 3,8° en 2θ , malgré une largeur 1,5 fois plus grande par rapport au profil de la LUS-1-0-0-700g standard.

Pour la LUS-1-6-10-700c, ayant une meilleure dispersion de la taille des pores (Tableau 9), les deux pics les plus intenses (100 et 110) sont eux aussi aisément identifiés à 1,2 et 2,0°. L'un des deux autres moins intenses, le 200, reste visible vers 3,2° en 2θ malgré sa largeur assez élevée.

La diminution des angles de diffraction permet d'affirmer que la structure hexagonale est d'autant plus dilatée que la quantité d'agents gonflants est importante.

En complément, le Tableau 10 compare le paramètre de maille, $d_{(100)}$, calculé grâce à la formule de Bragg qui passe de la valeur de référence de 4,0 pour la LUS 1-0-0 à respectivement 6,4 et 7,1 nm pour les échantillons LUS-1-1,5-2 et LUS-1-6-10.

Tableau 10. Récapitulatif des diamètres de pores (d_{pore}) et des paramètres de maille ($d_{(100)}$) pour obtenir les épaisseurs des murs (e_{paroi}).

LUS	d_{pore} (nm)	$d_{(100)}$ (nm)	e_{paroi} (nm)
LUS-1-0-0-700g	3,0 ± 0,2	4,0	1,0
LUS-1-1,5-2-700g	4,6 ± 0,2	6,4	1,4
LUS-1-6-10-700c	6,6 ± 0,2	7,1	0,5

Il ne nous reste plus qu'à vérifier si le paramètre de maille ($d_{(100)}$) est cohérent avec la taille moyenne des pores en calculant l'épaisseur moyenne de leur paroi. L'épaisseur calculée varie entre 1,4 et 0,5 nm. La précision relative de 0,2 nm semble confirmer cette variation.

Il faut toutefois rappeler que la mesure BJH de tailles de pores est d'autant plus surestimée que les pores sont petits jusqu'à 7 à 8 nm. Par exemple, un pore mesuré à 3,0 nm par BJH est plutôt estimé à 3,7 nm.⁵⁶

Nous nous contenterons alors d'affirmer que l'épaisseur des murs de la silice reste de la taille du nanomètre et confirme la cohérence entre le paramètre de maille et l'élargissement de pores.

2.2.2.3. Augmentation de la quantité de décane à quantité constante de TMB

Pour réaliser l'imbrication de cette étude avec les avancées de notre laboratoire, je rapporte les résultats obtenus en parallèle par Zeina Youssef, au cours de ces travaux de thèse défendus en fin 2022. L'une de ses études a porté sur des conditions de synthèse utilisant une vitesse d'agitation plus élevée et des variations de rapports molaires différents qui lui ont permis d'augmenter la tailles de pores jusqu'à $8 \pm 0,2$ nm dans le Tableau 11.

Tableau 11. Présentation des différentes variations de décane (C10) en présence de TMB constant, soit un rapport molaire de 1-1,5 :CTATos-TMB avec une agitation mécanique de 1000 rpm. d en nm représente le diamètre de pores.

LUS	CTATos (eq)	TMB (eq)	C10 (eq)	d (nm)
1-1,5-1-1000-c	1	1,5	1	5,4
1-1,5-2-1000-c	1	1,5	2	6,2
1-1,5-4-1000-c	1	1,5	4	7,1
1-1,5-10-1000-c	1	1,5	10	8,0

L'agitation mécanique à 1000 rpm semble optimale dans cette étude. La condition la plus efficace de gonflement de pores (1-1,5-10-1000c) permet une économie d'agents gonflants avec un élargissement plus important de ~1 nm avec moins de TMB (1,5 au lieu de 6) pour la même quantité de C10 (10 eq).

De plus, les diamètres ont augmenté avec le nombre d'équivalents de C10 par rapport au TMB constant. C10 semble être l'acteur principal de gonflement. Il est soluble à basse température et à haute concentration dans les micelles, contrairement à ce qui a été observé pour le TMB. Ce dernier aurait un unique rôle de perméabilisation de la micelle pour le C10 qui agirait en tant qu'agent de gonflement unique.

3. Conclusion sur la méthode d'optimisation et de synthèse des LUS à larges pores

Dans ce chapitre, nous avons donc pu mettre en place un protocole d'expansion micellaire adapté à la synthèse des LUS en répertoriant les résultats obtenus dans la littérature comme présentés dans le Tableau 8. La comparaison des résultats obtenus, soit des diamètres de pores maximaux compris entre $6,6 \pm 0,2$ nm et $8,0 \pm 0,2$ nm, à la littérature permet de considérer ce protocole comme viable et efficace pour une synthèse assistée par micro-ondes de LUS modifiée.

Dans un premier temps notre étude a montré que l'utilisation d'une agitation mécanique permet de favoriser une meilleure répartition des tailles des micelles et de conserver leurs intégrités en présence de grande concentration d'agents de gonflements.

Dans un deuxième temps, il a été démontré que contrairement à des conditions de synthèse à basse température sur des temps longs, le TMB n'est que peu miscible dans nos conditions de synthèse à basse température sur des temps courts. Il ne joue qu'un rôle secondaire, mais essentiel de perméabilisation et de maintien de l'intégrité des micelles.

Dans un troisième temps, les expériences menées en parallèle au sein du laboratoire ont montré que l'augmentation du C10 avec une faible quantité constante de TMB permettait d'obtenir des diamètres de pores jusqu'à $8,0 \pm 0,2$ nm. Le C10 est considéré comme soluble à haute concentration dans nos conditions de synthèse et il est l'acteur principal du gonflement de pores.

Les rendements n'ont pas pu être calculés, les pourcentages de silices par ATG n'ayant pas été mesurés. Cette information permettrait de corroborer de manière plus approfondie les observations obtenues avec les analyses des isothermes et des profils DRX.

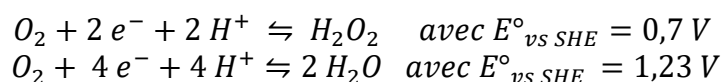
Pour conclure, cette optimisation de synthèse peut être considérée comme compétitive car les diamètres de pores obtenus sont de l'ordre de grandeur de ceux reportés dans la littérature et les structures DRX observées sont relativement fines et définies. Ces LUS à large pores sont, de plus, obtenues rapidement avec une consommation de composés organiques limitée. Cela élargit le champ des applications pour ces matériaux.

Chapitre 5 : Réactions de réduction du dioxygène catalysées par un complexe de cuivre (II) mononucléaire à ligand bis[(2-quinoline)méthyle](4-méthyle-benzyl)amine

1. Généralités sur les réactions de réduction de l'oxygène (ORR) et les complexes bio-inspirés de cuivre activant O₂

1.1. Définitions des ORR

Les réactions décrites par les demi-équations ci-dessous jouent un rôle essentiel pour de nombreuses applications de stockage d'énergie, que ce soit dans des systèmes biologiques ou industriels. Ces derniers nécessitent, dans la plupart des cas, une sélectivité pour le produit final, H₂O ou H₂O₂.



Dans le vivant, la réduction d'O₂ à 4 électrons et 4 protons est essentielle au niveau de la chaîne respiratoire mitochondriale (Figure 87-A).¹⁴⁶ Les électrons sont amenés par le Cyt-c au complexe IV. Ils réduisent O₂ en H₂O en créant un gradient de protons nécessaire au bon fonctionnement de l'ATP synthase qui produit l'ATP, molécule de stockage d'énergie principale du vivant. La réduction d'O₂ en H₂O est favorisée, car H₂O ne provoque pas d'effet néfaste sur l'organisme contrairement à H₂O₂, considéré comme agent de stress oxydant.

Cette réduction à 4 électrons et 4 protons est aussi utilisée dans le développement de sources d'énergie alternative aux énergies fossiles comme les piles à combustible (Figure 87-B).³⁷ Dans ces conditions, la production d'H₂O ne présente pas de risque de dégradation des électrodes (voir des cellules) contrairement à H₂O₂.

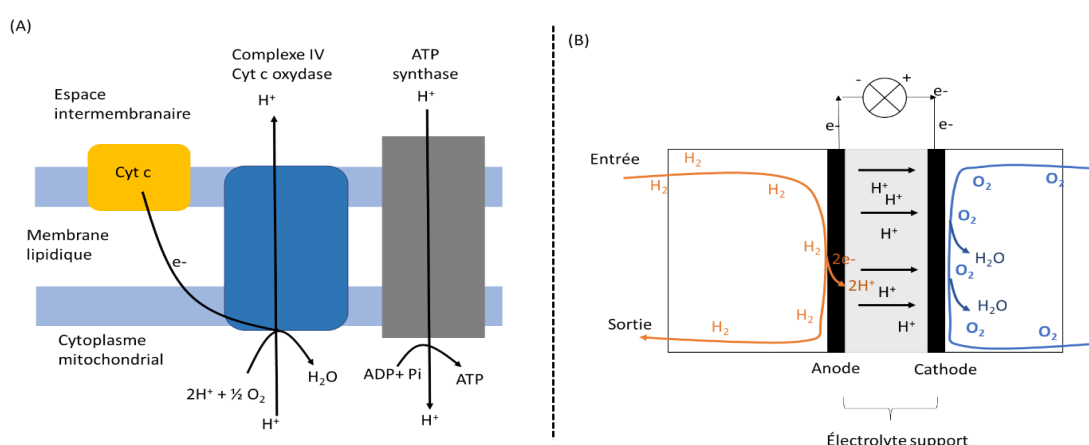


Figure 87. (A) Représentation de la fin de la chaîne respiratoire mitochondriale. (B) Représentation simplifiée du fonctionnement d'une pile à combustible.

H₂O₂ est utilisé pour des applications énergétiques par exemple dans le cas des piles à combustible monocompartimentées (Figure 88).¹⁴⁷ Dans ce cas, elle permet l'oxydation d'H₂O₂ à l'anode

et sa réduction à la cathode dans une même cellule. Cette production est aussi essentielle pour des applications en chimie organique.¹⁴⁸ H_2O_2 est communément utilisé dans de nombreux traitements en milieu aqueux comme le blanchiment du papier (dégradations des encres) ou encore le traitement des eaux tout en restant respectueux de l'environnement.^{149,150}

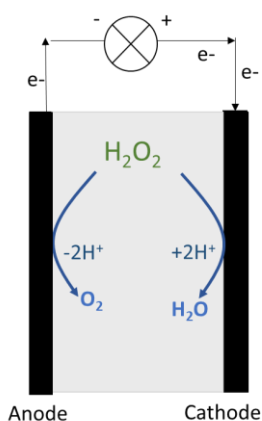


Figure 88. Représentation d'une pile à combustible monocapillaire.

1.2. Propriétés et activation du dioxygène

L'ensemble des applications mentionnées plus haut peuvent être mises en place dans des conditions homogènes ou hétérogènes. La disponibilité d' O_2 en solution n'est pas équivalente à celle de l'atmosphère. Elle est variable d'un solvant à l'autre. Par exemple dans de l'eau pure et à pression atmosphérique O_2 est soluble jusqu'à 1,2 mM. Sa solubilité à 298 K a aussi été déterminée dans différents solvants comme présenté en Tableau 12.

Tableau 12. Solubilité d' O_2 dans différents solvants à 298 K.

Solvant	Solubilité (mM)
Eau	1,2
Acétone	11,4
Méthanol	10,3
Éthanol	10,0
Acétonitrile	8,1
N,N-Diméthylformamide	4,8

C'est dans l'acétone que O_2 présente la meilleure solubilité à 11,4 mM et c'est dans le N,N-diméthylformamide que sa solubilité est moindre à 4,8 mM. De plus, O_2 est plus soluble en milieu organique que dans l'eau pure. La disponibilité d' O_2 dans le milieu réactionnel est un premier paramètre à prendre en compte pour ces réactions. Il est donc déterminé en partie par le choix du solvant mais aussi par la solubilité des réactifs et les applications envisagées.

Un deuxième paramètre essentiel est l'activation d' O_2 . En effet, O_2 est dans l'atmosphère sous forme dite de triplet ($S = 1$). Ses orbitales π^* sont chacune occupées par un électron de spin $S = +1/2$. O_2

est donc inerte pour des transformations chimiques ($S=0$). De ce fait, pour que les ORR aient lieu, il est nécessaire de l'activer au préalable.

Pour cela, comme mentionné dans le Chapitre 1, la Nature a servi de modèle pour la synthèse de complexes métalliques bio-inspirés capables d'activer O_2 .

1.3. État de l'art des catalyses d'ORR en présence de réducteurs sacrificiels

Pour que ces complexes métalliques bio-inspirés catalysent les ORR, un apport externe d'électrons et de protons est nécessaire. Il existe plusieurs formes de sources d'électrons comme illustrées en Figure 89. Elles déterminent la nature des conditions du système catalytique.

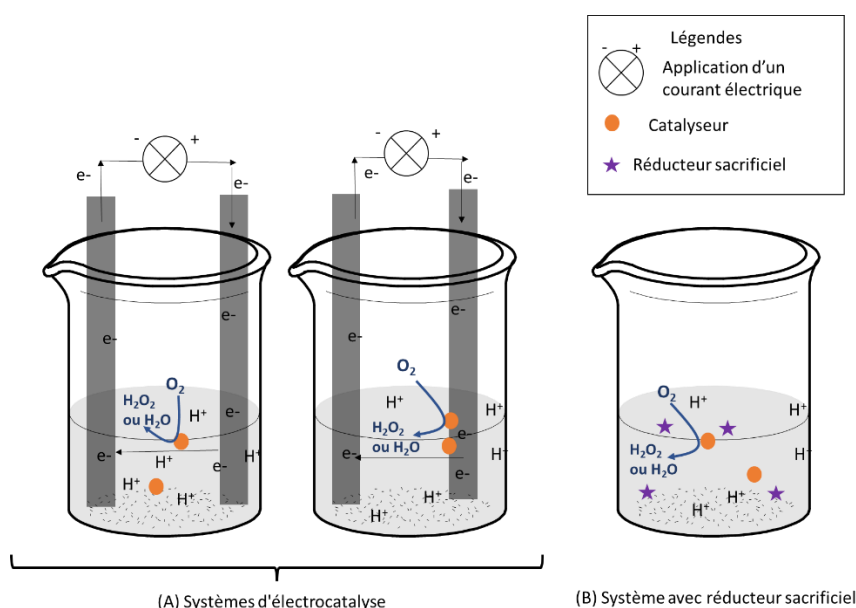


Figure 89. (A) Systèmes d'électrocatalyse avec le catalyseur en solution ou fixé à l'électrode. (B) Système de catalyse homogène en présence de réducteur sacrificiel.

Les électrons peuvent être amenés sous la forme d'un courant. La réaction est alors dite d'électrocatalyse (Figure 89-A).^{151,152} Le catalyseur peut être en solution, le transfert sera alors dépendant de son gradient de diffusion à l'électrode. Il peut aussi être fixé à l'électrode, le transfert d'électron sera direct et la réaction sera limitée par le gradient de diffusion du substrat, ici, O_2 . Cette catégorie de catalyseurs est en plein essor. C'est une alternative bio-inspirée aux piles à combustibles traditionnelles qui a montré une grande compétitivité avec des cinétiques de réactions largement supérieures aux systèmes biologiques.^{153–155}

Les électrons peuvent aussi être apportés par des réducteurs chimiques transformés en cours de réactions. Ils sont dits sacrificiels (Figure 89-B) et constituent une source limitée mais répartie de façon homogène dans le milieu catalytique. Les sources d'électrons communes sont le ferrocène (Fc) et ses dérivés.

Pour chaque système, ils sont choisis en fonction de leur compatibilité de potentiel redox avec le catalyseur ($E^\circ(\text{source d'électrons}) < E^\circ(\text{catalyseur})$). Ces notions sont régies par l'énergie libre de Gibbs de la réaction (eq. 1) et la loi de Nernst (eq. 2) qui lient les concentrations de produits et réactifs des deux espèces à leur potentiel redox.

$$\Delta G = -nF\Delta E \text{ en kJ.moles (eq. 1)}$$

$$E_{1 \text{ ou } 2} = E^\circ_{1 \text{ ou } 2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]_{1 \text{ ou } 2}}{[\text{Red}]_{1 \text{ ou } 2}} \right) \text{ en V (eq 2)}$$

Avec n le nombre d'électrons impliqués, la constante de Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ et $\Delta E = E_1 - E_2$ en V et E_1 et E_2 les potentiels redox des deux couples Ox/Red impliqués dans la réaction. $E^\circ_{1 \text{ ou } 2}$ le potentiel du couple redox en V, R la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T est la température absolue en K, et $[\text{Ox}]_{1 \text{ ou } 2}$ et $[\text{Red}]_{1 \text{ ou } 2}$ respectivement les concentrations en mol.L^{-1} des espèces du couple redox en solution.

Les systèmes avec une source d'électrons sacrificielle sont peu compétitifs par rapport aux systèmes électrocatalytiques. Leurs capacités de conversion sont plus faibles. Néanmoins, les propriétés spectrophotométrique et électrochimique permettent un suivi de réaction plus facile et dans certains cas l'étude d'intermédiaires réactionnels. La spectrophotométrie UV-Vis est une méthode parfaitement adaptée dans le cas de dérivés du Fc. En effet, les formes réduites sont de couleur orange et les formes oxydées vertes (Figure 90-A).

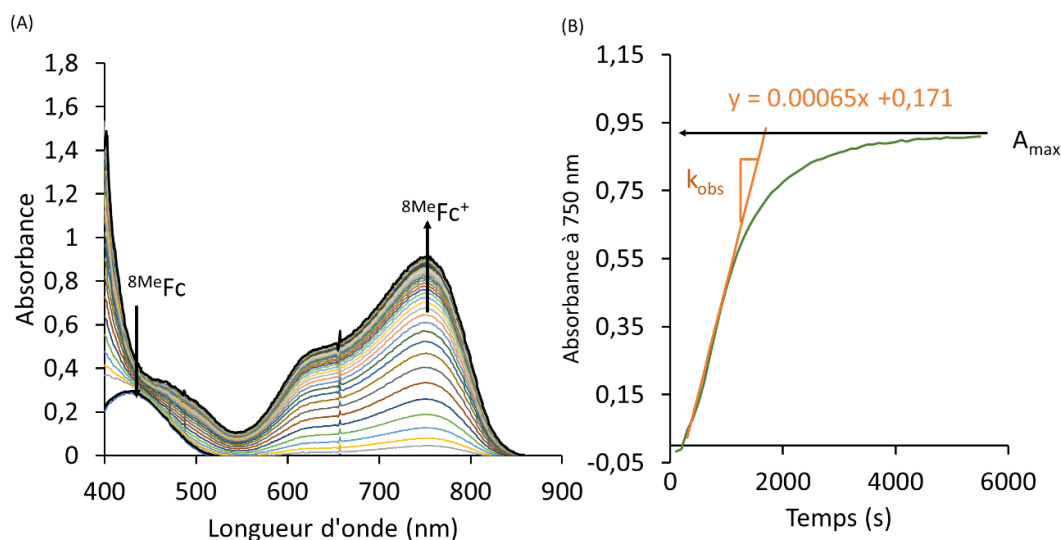


Figure 90. Exemple d'un suivi de la cinétique d'une réaction d'ORR en présence de 8MeFc comme réducteur sacrificiel. (A) Accumulation des spectres UV-Vis de la réaction de au cours du temps. (B) Évolution de l'absorbance à 750 nm correspondant au 8MeFc^+ .

Comme illustré en exemple, les espèces 8MeFc^+ et 8MeFc absorbent à des longueurs d'onde distinctes respectivement à $\lambda_{\text{max}}(\text{Me}8\text{Fc}^+) = 750 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}}(\text{Me}8\text{Fc}) = 430 \text{ nm}$. Sous réserve de connaître la valeur du coefficient d'extinction molaire de 8MeFc^+ , il est possible de quantifier à tout moment la concentration de ce dernier en solution. De plus, en traçant l'évolution de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}}(\text{Me}8\text{Fc}^+)$ au

cours du temps, il est possible de déterminer la fin de réaction (Figure 90-B). Celle-ci se traduit par une valeur d'absorbance qui ne varie quasiment plus au cours du temps (plateau) traduisant la concentration maximale de $^{8Me}Fc^+$ atteinte. Cette concentration se détermine d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda_{max}} = \varepsilon l [^{8Me}Fc^+]_{max}$$

Avec $A_{\lambda_{max}}$ correspondant à l'absorbance à la longueur d'onde de $^{8Me}Fc^+$, ε le coefficient d'extinction molaire du dérivé de ferrocénium en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, l la longueur du trajet optique dans la cuve en cm, et $[^{8Me}Fc^+]_{max}$ en $mol.L^{-1}$ la concentration en espèce oxydée en fin catalyse.

Il est à noter que cette méthode est valable pour tous les dérivés de Fc. À partir de la tangente à cette courbe (Figure 90-B), il est aussi possible de déterminer les paramètres cinétiques propres à cette réaction. La constante de cinétique k_{obs} se lit comme le coefficient directeur de cette tangente, ici, $k_{obs} = 0,00065 s^{-1}$. Elle permet de calculer le nombre de cycles catalytiques réalisés (TOF). Le nombre de cycles de catalyse (TON) dépend des concentrations finales d'espèces oxydées. Ces paramètres sont calculés par les équations ci-dessous :

$$TOF = \frac{k_{obs}}{\varepsilon \times [cat.]} \text{ en } s^{-1}$$

$$TON = \frac{[Ox]}{[cat.]}$$

Ces paramètres sont dépendants des conditions expérimentales des catalyses et donc permettent une comparaison entre différents systèmes catalytiques.

Dans le Chapitre 1, la diversité des cations métalliques au sein de complexe bio-inspiré capables de catalyser des ORR a déjà été évoquée. Dans la suite de ce document, les complexes de cuivre constitueront les seuls exemples abordés puisqu'ils sont au cœur de ce projet.

1.4. Complexes de cuivres bio-inspirés catalysant des ORR en présence de réducteurs sacrificiels

Le couple redox des centres de cuivre communément impliqués dans les ORR est Cu(II)/Cu(I).^{33,156} Le nombre impair d'électrons du Cu(II) permet d'étudier les interactions spin-noyaux et spin-électron des différents intermédiaires par RPE. Ces informations permettent avec l'obtention d'une structure cristallographique d'identifier la géométrie de ces complexes. Cette dernière peut être tétraédrique ou plan carré pour le Cu(I). Pour Cu(II) des géométries dépendantes du nombre d'atomes coordinant dans sa sphère de coordination peuvent être obtenues (octaédrique, bipyramide à base trigonale ou pyramide à base carrée, Figure 91).

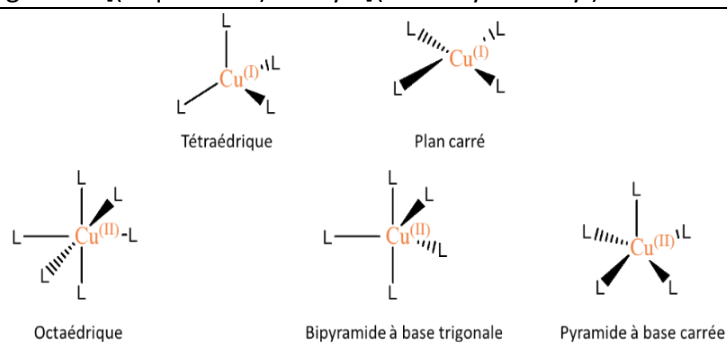


Figure 91. Représentation des différentes géométries observées pour les centres à Cu.

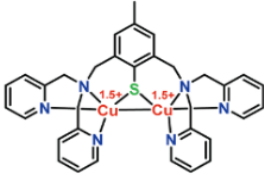
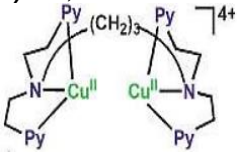


Ces différentes organisations structurales sont observées pour chacun des exemples de complexes métalliques bio-inspirés présentés dans le Tableau 13. La comparaison de ces différents systèmes est difficile à cause des conditions expérimentales disparates. Une tentative sera faite en utilisant les informations disponibles de sélectivité et de mesure des TOF et TON.

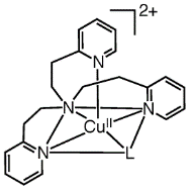
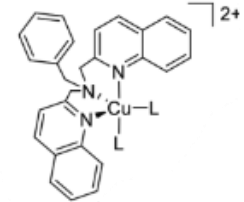
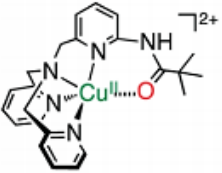
De manière générale, les sphères de coordination des complexes de cuivre sont principales composées d'atomes d'azote pouvant provenir d'hétérocycles comme des pyridines, imidazoles ou encore quinolines mais aussi d'amine secondaires ou tertiaire aliphatiques.

Parmi les catalyseurs mononucléaires décrits, le complexe **(4)** est pentacoordiné avec dans sa sphère de coordination 5 atomes d'azote et une géométrie de type pyramide à base carrée. Ce complexe présente le plus petit TON. Le complexe **(7)** est aussi pentacoordiné avec dans sa sphère de coordination 4 atomes d'azote, un atome d'oxygène et une géométrie similaire à **(4)**. Il est décrit avec un TON de 50. Ces deux complexes sont sélectifs pour une réduction d'O₂ à 4 électrons et 4 protons en H₂O. Le complexe **(5)** a une sphère de coordination et une géométrie similaire à celle de **(4)** et est décrit avec TON à 250 mais à l'inverse de **(4)** et **(7)**, il est sélectif pour H₂O₂. Les TON sont à confronter aux nombres d'équivalents d'électrons impliqués dans la catalyse. Le catalyseur **(4)** ne consomme pas entièrement sa source d'électrons contrairement aux complexes **(5)** et **(7)**. Le complexe **(6)** a une structure pentacoordinée avec une sphère de coordination identique à **(4)** mais avec une géométrie de type bipyramide triangulaire. Il est théoriquement sélectif pour une réduction à 2 électrons et 2 protons en présence d'un acide de Lewis, mais aucune donnée de TOF ou TON ne permet d'en comparer les paramètres cinétiques.

Les **(2)** et **(3)** sont quant à eux dinucléaires et leurs TON traduisent tous deux une consommation totale de leur source d'électrons. Le complexe **(3)** peut aussi sélectivement produire H₂O₂ à basse température contrairement à **(2)** qui lui réduit sélectivement O₂ en H₂O. **(1)** est comme le complexe **(3)** sélectif pour la production d'H₂O₂. Néanmoins, cette sélectivité est dépendante de la quantité d'électrons sacrificiels par rapport au catalyseur. Ces deux complexes présentent aussi une similitude au niveau de leur sphère de coordination. Ils possèdent tous les deux des groupements pontant, un groupement phénolate pour **(3)** et un groupement thiophénolate pour **(1)** ce qui pourrait expliquer les différences de cinétique et de sélectivité. **(1)** est le catalyseur le plus efficace et sélectif à température ambiante de ces trois exemples de complexes dinucléaires décrits à ce jour dans la littérature.

Tableau 13. Complexes bio-inspirés de cuivre catalysant des ORR en conditions homogènes avec des sources d'électrons sacrificielles.

Catalyseur	Solvant	Source de H ⁺	Source d'e ⁻	Ratio Cat/e ⁻ /H ⁺	TON	t (s)	TOF (s ⁻¹)	Sélectivité H ₂ O vs H ₂ O ₂	Réf .
<p>1) 0,05 mM</p> 	CH ₃ COCH ₃	LutHBF ₄ 20 mM	¹⁰ MeFc 0,5 mM 5 mM	1/10/400 1/100/400	10 100	4,1 41	- -	95 % H₂O₂ 100 % H₂O	62
<p>2) 0,1 mM</p> 	CH ₃ COCH ₃	CF ₃ COOH 10 mM	¹⁰ MeFc 3,0 mM	1/30/100	30	1000	-	H ₂ O	157
<p>3) 0,04 mM</p> 	CH ₃ COCH ₃	CF ₃ COOH 3,0 mM	¹⁰ MeFc 1,0 mM	1/25/75	273 K : 25	273 K : 2800	-	273 K : 100% H ₂ O ₂ 298 K : 55 % H ₂ O ₂	158
<p>4) 0,09 mM</p> 	CH ₃ COCH ₃	HClO ₄ 0,18-1,44 mM	¹⁰ MeFc 1,5 mM	1/17/2-17	5	-	17	H ₂ O	159

Catalyseur	Solvant	Source de H ⁺	Source d'e ⁻	Ratio Cat/e ⁻ /H ⁺	TON	t (s)	TOF (s ⁻¹)	Sélectivité H ₂ O vs H ₂ O ₂	Réf .
5) 0,04 mM 	CH ₃ COCH ₃	HClO ₄ 40 mM	² MeFc 10,0 mM	1/250/1000	250	6000	-	H ₂ O ₂	160
6) 0,04 mM 	CH ₃ COCH ₃	HOTf 2- 10 mM	² MeFc 2,0-10,0 mM	1/50/50	-	-	-	ScO ₂ ⁺ (équivalent de H ₂ O ₂)	161
7) 0,04 mM 	CH ₃ COCH ₃	AcOH 25 mM	¹⁰ MeFc 2,0 mM	1/50/625	50	~40	-	H ₂ O	33

1.4.1. Cas particulier : effet des ligands sur la réactivité des complexes mononucléaires de cuivre

Dans cette sous-partie, seule l'influence de l'architecture des ligands sur la sélectivité de réduction d'O₂ sera commentée. Pour ce faire, deux complexes testés dans des conditions de catalyses homogènes et hétérogènes seront évoqués (Figure 92).

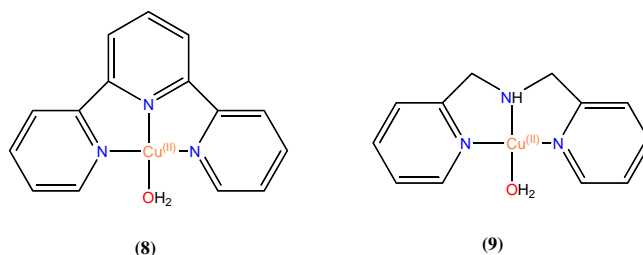


Figure 92. Complexes mononucléaires de cuivre étudiés pour leur architecture par le groupe de Smits.¹⁶²

Des différences de réactivités en fonction de la rigidité des ligands ont été en partie explorées par le groupe de Smits. Ils ont comparé en conditions électrocatalytiques le complexe (4) aux complexes (8) et (9).¹⁵³ Ces ligands peuvent imposer au centre de cuivre une géométrie octaédrique déformée, de pyramide à base carrée ou encore de plan carré plus rigide que (4). Elle est associée à une absence de labilité de ces ligands lors de la réduction en Cu(I). De plus, ces complexes semblent favoriser la production d'H₂O₂.

À l'inverse, le complexe (4) sous sa forme réduite de Cu(I) a une géométrie tétraédrique. Le centre de Cu(I) est coordonné par les 3 atomes d'azote des pyridines et à O₂ avec la distance entre le centre de cuivre et l'amine tertiaire qui augmente indiquant qu'elle n'est plus coordonnée. Cette elongation favorise par la suite la coordination à l'O₂ et favoriserait une réduction à 4 électrons et 4 protons. Elle modifie donc la stabilité du complexe, mais aussi possiblement l'efficacité des transferts d'électrons possibles avec les intermédiaires réactionnels.

Une géométrie plus rigide comme celle des complexes (8) et (9) serait un paramètre pour une réduction à 2 électrons et 2 protons de l'oxygène contrairement à un ligand plus labile comme celui de (4).

1.4.2. Cas particulier : mécanisme réactionnel proposé pour une réaction de catalyse d'ORR par le complexe (5)

Le groupe de Karlin propose un mécanisme passant par un intermédiaire dinucléaire μ - η^2 - η^2 -peroxo, qu'ils sont parvenus à caractériser.^{159,163} Leur étude s'est basée sur un système catalytique en présence d'un réducteur sacrificiel, le Fc, dans de l'acétone saturée. Les données des cinétiques analysées leur ont permis d'identifier leur étape limitante, qui est la formation de ce dimère associé à un transfert d'électrons plus rapide. Le mécanisme proposé est représenté en Figure 93.

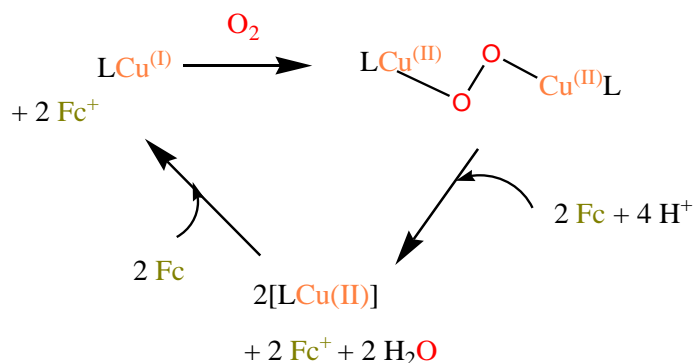


Figure 93. Mécanisme réactionnel du complexe (5) proposé par le groupe de Karlin (Tableau 13).^{159,163}

Un mécanisme similaire a également été proposé en condition d'électrocatalyse en milieu aqueux par le groupe de Dutta dans le cadre d'une étude de réactivité bidirectionnelle de réduction d'O₂ et de décomposition d'H₂O.¹⁶⁴

La proposition de mécanisme du groupe de Karlin peut être une perspective intéressante sur laquelle se baser pour l'étude d'un système mononucléaire de cuivre complexant un ligand similaire.

1.4.3. Cas particulier : complexe dinucléaire de cuivre au centre du projet

Le complexe (**1_{ox}**) (Figure 94) décrit en fin du Chapitre 1 qui sera utilisé pour ce projet est une espèce dinucléaire de Cu(II) dans lequel les centres métalliques sont dans un environnement identique de type N₃SO apporté par les atomes d'azote et de soufre du ligand et un hydroxo exogène. Il correspond à la forme oxydée du complexe parent (**1**) initialement isolé dans l'équipe BioCe qui est un composé à valence mixte Cu(II)Cu(I). Tout comme (**1**), (**1_{ox}**) s'est montré très réactif en ORR avec une sélectivité proche de 100% en H₂O₂ en conditions contrôlées.⁶² Compte tenu de sa stabilité à l'air qui le rend plus facilement manipulable que son homologue réduit, il a été logiquement sélectionné pour la suite de ce travail.

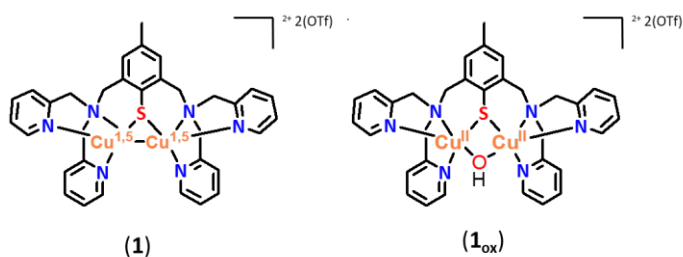


Figure 94. Représentations des complexes (**1**) et (**1_{ox}**).

Comme décrit dans le Chapitre 1, le système catalytique mis en place est composé de :

- (**1_{ox}**), complexe dinucléaire de cuivre
- LutHBF₄, comme source de protons soluble en milieu organique dont la base conjuguée présente la particularité de ne pas être coordinante.

- Une source d'électrons sacrificielle à base de dérivés du Fc, qui sera le réactif limitant. Elle est sélectionnée directement en accord avec les potentiels redox de (**1_{ox}**) (Figure 95). Ces réducteurs sacrificiels seront le ⁸MeFc ou le ¹⁰MeFc, qui présentent l'avantage d'avoir une bonne solubilité en milieu organique.

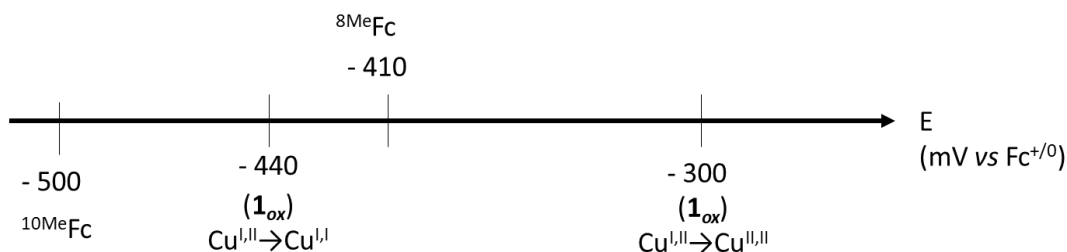


Figure 95. Échelles des différents potentiels redox mesurés par rapport au couple Fc^{+/0}

Il est à noter que bien que l'ensemble des potentiels redox de (**1_{ox}**) et ⁸MeFc ne semblent pas thermodynamiquement favorables, ils sont toujours compatibles avec le couple redox Cu^{I/II}/Cu^{II,II}.

Le suivi de la cinétique de la réaction se fait par spectrophotométrie UV-Vis pour différentes conditions de réactions. Par exemple pour un rapport molaire de 1/10/400 de (**1**)⁸MeFc/LutHBF₄, il y a une accumulation immédiate de ⁸MeFc⁺ après à l'ajout du catalyseur (Figure 96).

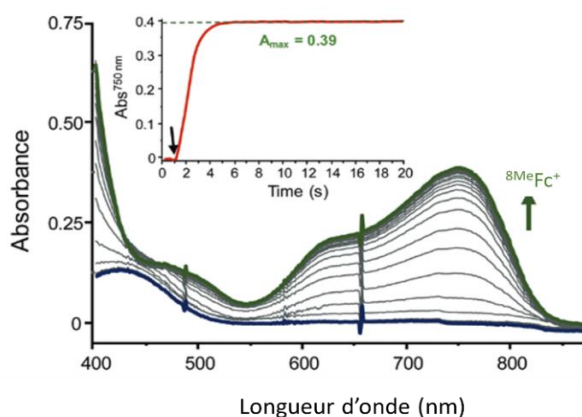


Figure 96. Suivi de la cinétique de formation de ⁸MeFc⁺ à 750 nm en rouge et accumulation des spectres UV-Vis du milieu réactionnel au cours du temps en bleu, t_0 , en vert t_{final} en présence de $1,25 \times 10^{-7}$ moles (0,05 mM) de (**1_{ox}**), $1,25 \times 10^{-6}$ moles (0,5 mM) de ⁸MeFc et 5×10^{-5} moles (20 mM) de LutHBF₄.

Cette dernière est observable à 750 nm et l'ensemble du ⁸MeFc ajouté est consommé comme cela est montré par le plateau atteint dès 4,1 s pour lequel la valeur de l'absorbance déterminée correspond à celle théoriquement atteignable pour 100 % de conversion

Pour étudier la sélectivité de réduction de O₂ en H₂O₂, le dosage des milieux réactionnels des différentes catalyses a été effectué. La méthode de dosage de la concentration de H₂O₂ mise en place pour ce projet est basée sur la réaction d'H₂O₂ et d'une porphyrine d'oxyde de titane (IV), TiOTpyP (Figure 97).¹⁶⁵ Cette méthode est plus précise qu'un dosage par titration avec des ions iodures ($2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$) qui nécessite de travailler sous atmosphère inerte pour ne pas fausser la mesure.¹⁶⁶

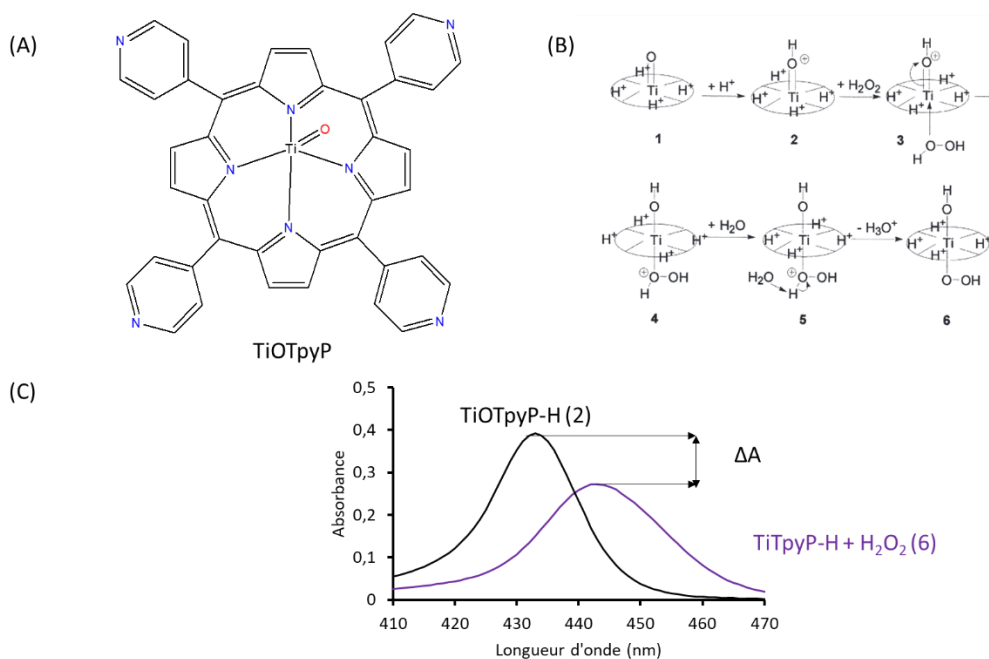


Figure 97. (A) Complexe de TiOTpyP en milieu protique ; (B) le mécanisme proposé en présence de H₂O₂ et (C) Spectres UV-Vis nécessaires au calcul de l'accumulation de H₂O₂ avec ΔA associé.

La condition *sine qua none* pour l'utilisation d'un dosage avec le complexe TiOTpyP est la consommation totale de la source d'électrons. En effet, si elle n'est pas oxydée totalement elle est capable de réagir avec le complexe TiOTpyP et donc de fausser la mesure. En présence de H₂O₂, et en milieu protique, TiOTpyP-H (2) évolue séquentiellement vers une nouvelle espèce (6) qui est stable et possède une signature en UV-Vis différente de (2, Figure 97). Cette différence mesurée entre le complexe en absence et en présence d'H₂O₂ est liée à la concentration d'H₂O₂ dans le milieu. Il est alors possible de déterminer cette concentration en reportant la différence d'absorption ΔA sur une courbe de calibration préalablement tracée avec différentes concentrations connues de H₂O₂.

La source de protons et O₂ étant en excès dans le milieu réactionnel, ils n'ont pas d'influence directe sur la sélectivité de formation d'H₂O ou H₂O₂. En revanche, la source d'électrons, quant à elle, est testée à différentes concentrations (Tableau 14). Il est possible d'observer des variations significatives de sélectivité en fonction du rapport molaire (1_{ox})/⁸Me⁸Fc. En effet, dans le cas du rapport molaire 1/10, il y a 90 % d'H₂O₂ formés (et 10% d'H₂O). À l'inverse, en condition 1/100 ce sont 90 % d'H₂O qui sont formés contre 10% d'H₂O₂.

Tableau 14. Résultats des dosages des milieux réactionnels des catalyses en présence de (1_{ox}), de diverses concentrations de ⁸Me⁸Fc comme source d'électrons et de 2,5 M en LutHBF₄ comme source de protons dans de l'acétonitrile saturée en O₂.

[⁸ Me ⁸ Fc] en mM	Rapport molaire de catalyseur/ source d'électron/ source de proton (eq)	% H ₂ O ₂	% H ₂ O
0,5	1/10/400	90	10
2	1/40/400	83	17
5	1/100/400	10	90

La quantité d' H_2O_2 obtenue est donc inversement proportionnelle au ratio molaire d'électrons par catalyseur. Cet exemple constitue à ce jour le seul reporté dans la littérature pour un contrôle des ORR avec un même complexe moléculaire.

Un mécanisme (Figure 98) a pu être proposé pour expliquer la réactivité de **(1)** et **(1_{ox})** et ce en combinant des études UV-Vis, RPE et de spectrométrie de masse.⁶²

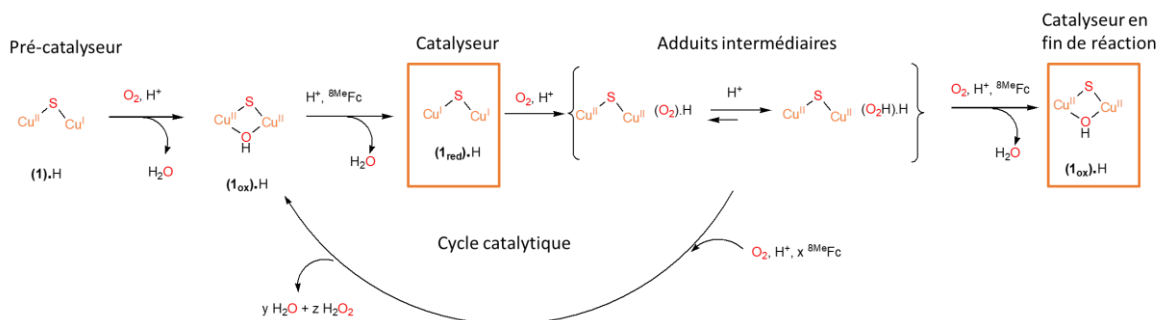


Figure 98. Mécanisme proposé pour l'activité de **(1)** et de **(1_{ox})** en ORR.

(1) et **(1_{ox})** sont des pré-catalyseurs dont la forme active est **(1_{red})**. Celle-ci, est protonée dans les conditions de catalyse et présente une sélectivité pour une réduction à $2e^-$ et 2H^+ d' O_2 . De plus, les temps de réaction de **(1_{ox})** en ORR en présence 8MeFc sont courts et compétitifs par rapport aux autres systèmes décrits en solution.

2. Évaluation de l'activité du nouveau complexe **(6a)** en ORR en présence des différents ferrocènes fonctionnalisés

2.1. Stratégie mise en place pour évaluer l'activité de catalyse en ORR

L'incompatibilité des valeurs des potentiels redox déterminés dans le Chapitre 2 (Figure 58) ne permet pas une étude de la réactivité de **(1_{ox})** en conditions homogènes. Il n'est alors pas possible de disposer en l'état d'une étude de référence pour une comparaison de la réactivité en présence d'une source d'électrons libre ou greffée.

Compte tenu de ces résultats, la stratégie initiale a dû être modifiée pour identifier un nouveau système à cuivre compatible avec nos dérivés de Fc. Le complexe **(6)** décrit dans le Tableau 13 a été considéré en raison de sa sélectivité pour H_2O_2 ainsi que pour son ligand compatible avec l'introduction de fonction d'ancrage sur silice (Figure 99).^{160,161}

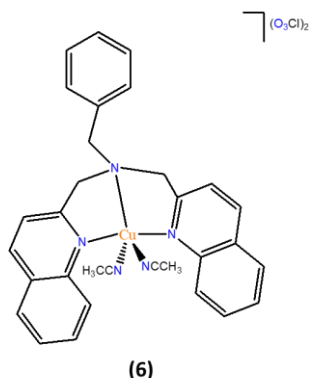


Figure 99. Représentation du complexe **(6)**.

À cet effet, un complexe analogue porteur d'un groupement 4-méthyle-benzyl **(6a)** a été préparé, caractérisé et testé pour étudier les réactions d'ORR avec les différentes sources d'électrons synthétisées. La présence d'un groupement méthyle a été imaginée en prévision d'un futur greffage sur silice qui faciliterait ainsi l'addition d'un groupement d'ancrage. La structure et la caractérisation de ce complexe seront présentées ci-dessous.

2.2. Synthèse du complexe mononucléaire de cuivre **(6a)**

Le complexe **(6a)** illustré en Figure 100 est obtenu par complexation du ligand bis[(2-méthylquinoline)]4-méthyle-benzène (^{Me}BzQ) par un équivalent de sel de triflate de cuivre (II) dans l'acétonitrile. Le ligand a été synthétisé d'après le protocole décrit par le groupe de Que.¹⁶⁷ **(6a)** diffère de **(6)** par son groupement 4-méthyle-benzène, mais aussi par la présence de ligands labiles triflates dans la sphère de coordination.

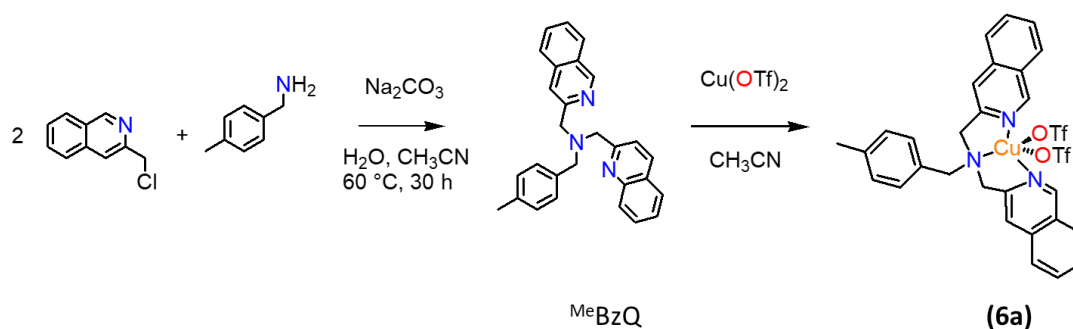


Figure 100. Synthèse de ^{Me}BzQ à partir des deux précurseurs commerciaux et du complexe **(6a)**.

Des monocristaux de **(6a)** ont pu être obtenus par diffusion lente d'éther éthylique dans une solution de complexe dans l'acétonitrile et la structure obtenue par diffraction à rayon X a été résolue (Figure 101). Comme attendu **(6a)** est une entité mononucléaire de Cu(II). Le centre métallique est pentacoordiné par les trois atomes d'azote du ligand d'une part, et par deux atomes d'oxygène provenant des ligands triflates d'autre part. La géométrie autour du cuivre peut être décrite comme bipyramide trigonale ($\tau = \frac{(N_2\widehat{Cu}N_3)-(O_1\widehat{Cu}O_2)}{60} \sim 1$). De plus, les liaisons Cu-N et Cu-O décrites dans la littérature

pour **(6)** sont aussi de l'ordre de 2 Å et les angles correspondants sont, eux aussi, de même ordre de grandeur.¹⁶¹

La présence du groupement méthylbenzène et des ligands triflates n'ont aucune influence sur la géométrie de **(6a)** qui est identique à celle de **(6)**.

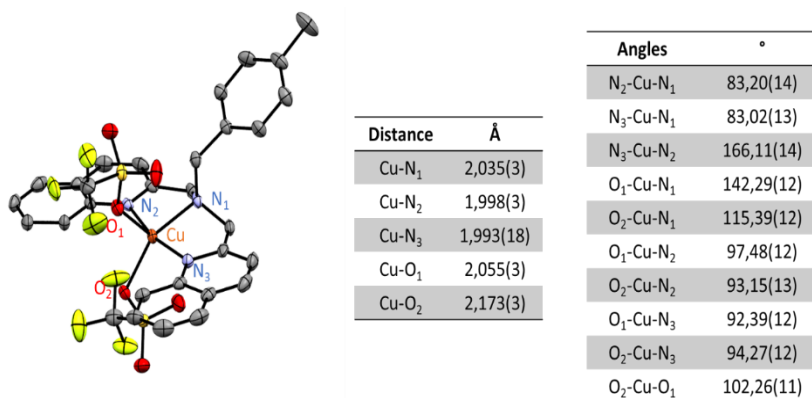


Figure 101. Diagramme ORTEP de **(6a)** avec une résolution R= 4,85 %. En orange est représenté le centre de cuivre, en bleu les atomes d'azote, en rouge les atomes d'oxygène, en vert les atomes de fluor, en jaune l'atome de soufre et en gris les atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Pour le caractériser, son spectre UV-Vis est enregistré à 0,5 mM dans le solvant qui sera utilisé pour les études de cinétiques : l'acétone. Il présente une bande d'absorption à 700 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 170 M⁻¹cm⁻¹ (Figure 102).

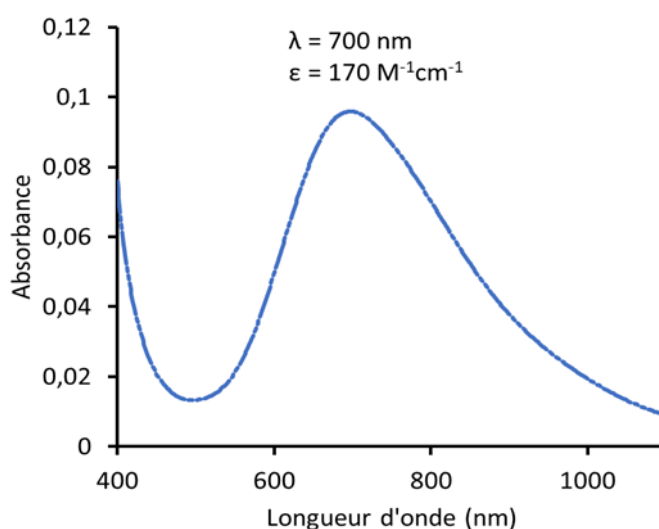


Figure 102. Spectre UV-Vis de **(6a)** à 0,5 mM dans l'acétone.

Cette faible valeur de coefficient d'extinction molaire est cohérente avec des transitions électroniques d-d interdites qui sont attendues pour la configuration électronique attribuée à un complexe mononucléaire de Cu(II).¹⁶⁸ Pour compléter ces analyses cristallographique et UV-Vis, le spectre RPE en bande X a été enregistré à 20 K dans l'acétone à 1 mM (Figure 103).

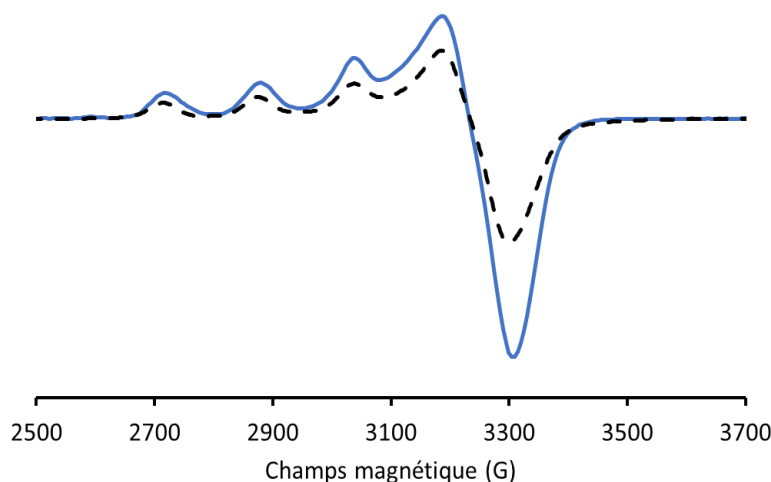


Figure 103. (Trait plein) Spectre RPE à bande X de **(6a)** à 1 mM dans l'acétone enregistré à 20 K avec une puissance de 10 μ W en 1 scan. (Trait pointillé) Spectre simulé avec les valeurs des tenseurs suivantes : $g_{\perp} = 2,04$, $g_{\parallel} = 2,08$ et $g_3 = 2,264$ et des couplages hyperfins $A_{\perp} = A_{\parallel} = 20$ G et $A_3 = 161$ G ont été déterminées par cette simulation.

Le spectre de **(6a)** est caractéristique d'un système mononucléaire de Cu(II) à symétrie axiale ($I_{Cu} = 3/2$, $2nI+1 = 4$ raies). De plus, la simulation du spectre a permis de déterminer les valeurs de $g_{\perp} = 2,06$ et $g_{\parallel} = 2,264$ et $A = 20 ; 20 ; 161$ G. **(6)** est décrit avec des valeurs de $g_{\perp} = 2,27$ et de couplage hyperfin $A = 152$ G.¹⁶¹

Les valeurs de g_{\perp} entre ces deux complexes varient de 0,2 et celles de A_{iso} de 11 G. La nature des positions échangeables entre **(6)** et **(6a)** a donc un effet très limité sur les propriétés magnétiques de ces deux complexes.

Le comportement électrochimique de **(6a)** a aussi été étudié en enregistrant son voltamogramme cyclique dans l'acétone à 0,5 mM (Figure 104).

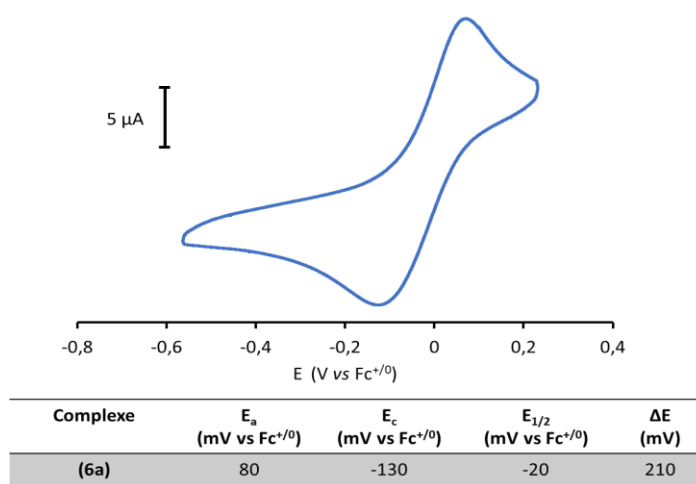


Figure 104. Voltamogramme cyclique de **(6a)** à 0,5 mM dans l'acétone avec pour électrolyte 0,1 M de TBAPF₆ enregistré avec une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de GC de diamètre de 3 mm, un fil de platine comme contre électrode et une électrode de référence d'Ag/AgNO₃ (0,01 M). Le voltamogramme est référencé au le couple $Fc^{+/0}$.

Ce voltamogramme est quasi réversible avec un $E_{1/2} = -20$ mV vs $Fc^{+/0}$. Ce potentiel est plus réducteur que celui de **(6)** décrit à $E_{1/2} = 60$ mV vs $Fc^{+/0}$.^{161,169}

Tout comme **(6)**, **(6a)** a été entièrement caractérisé et possède en particulier un potentiel redox compatible avec l'ensemble des dérivés de Fc décrits dans le Chapitre 2. Il est également beaucoup moins réducteur que **(1_{ox})**. Si sa réactivité de catalyse en ORR en conditions homogènes s'avère être compatible avec la source de protons choisie, ce complexe sera le candidat idéal pour réaliser notre étude cible.

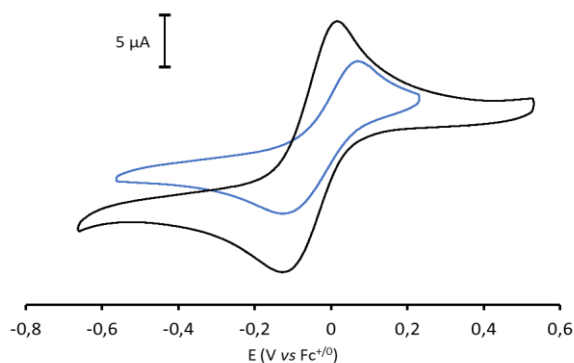
2.3. Étude de l'activité de catalyse en ORR de **(6a)** en conditions homogènes avec les différentes sources de ferrocènes fonctionnalisés

2.3.1. Influence des conditions expérimentales sur les éléments du système catalytique

2.3.1.1. Effet de la source de protons sur **(6a)**

Le maintien de l'intégrité chimique de **(6a)** en milieu protique a été étudié par électrochimie et RPE. Ces deux techniques vont en effet permettre d'appréhender de possibles modifications structurales et redox sur le complexe.

En présence d'un large excès de protons (50 équivalents, le maximum atteignable pour des raisons de solubilité), une légère modification de $E_{1/2}$ est observée (Figure 105).



Complexe	E_a (mV vs $Fc^{+/0}$)	E_c (mV vs $Fc^{+/0}$)	$E_{1/2}$ (mV vs $Fc^{+/0}$)	ΔE (mV)
(6a)	80	-130	-20	210
(6a) + LutHBF ₄	10	-130	-60	140

Figure 105. Voltammogrammes cycliques de **(6a)** à 0,5 mM dans l'acétone en absence (bleu) et en présence (noir) de LutHBF₄ enregistrés dans l'acétone (0,1 M de TBAPF₆) avec une vitesse de balayage à 100 mV/s sur une électrode de GC de diamètre 3 mm, avec un fil de platine pour contre électrode et avec une électrode de référence Ag/AgNO₃ (0,01 M). Les voltammogrammes sont référencés au couple $Fc^{+/0}$.

En Figure 106 est représenté le spectre RPE de **(6a)** enregistré avec un large excès de protons.

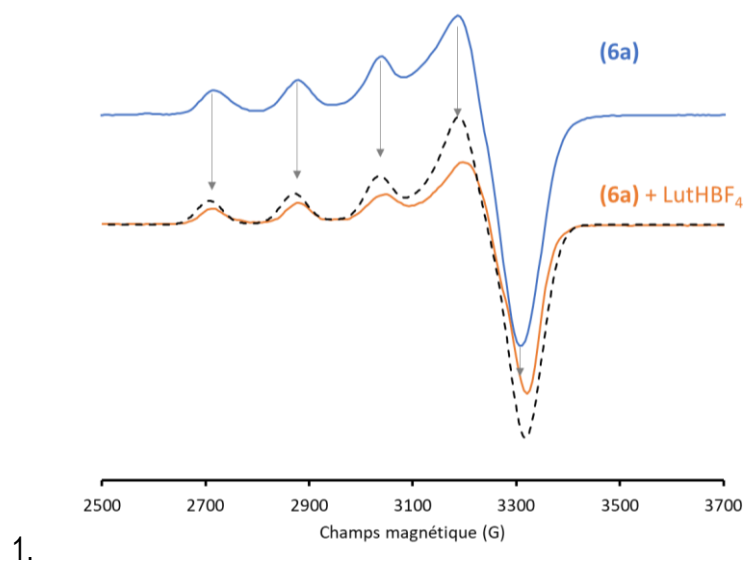


Figure 106. Spectre RPE en bande X de **(6a)** 1 mM (bleu) et à 0,5 mM en présence de 0,5 M de LutHBF₄ (orange) avec son spectre stimulé ($g_1 = 2,051$, $g_2 = 2,071$, $g_3 = 2,266$, $A_1 = A_2 = 20$ G et $A_3 = 163$ mT) en pointillés noir dans l'acétone enregistré à 20 K avec une puissance 10 μ W en 1 scan.

La simulation du spectre de **(6a)** en présence de protons a permis de déterminer des valeurs de tenseurs $g_{\perp} = 2,06$ et $g_{\parallel} = 2,266$ et A_{\parallel} de 163 mT qui sont très proche de celles obtenues pour **(6a)**. En présence de protons, l'environnement du centre Cu(II) ne subit donc pas de modifications notables.

À la lumière de ces résultats, il apparaît que **(6a)** reste stable et conserve son intégrité chimique dans les futures conditions de catalyse. Il est en particulier toujours compatible avec les sources d'électrons préparées. Ce complexe est le candidat idéal dans les conditions expérimentales choisies.

2.3.1.2. Influence de la source de protons sur les dérivés de Fc

Une expérience similaire a été effectuée avec les dérivés Fc synthétisés. Leurs voltammogrammes cycliques en présence d'un excès de protons ont été enregistrés dans l'acétone à 0,5 mM (Figure 107).

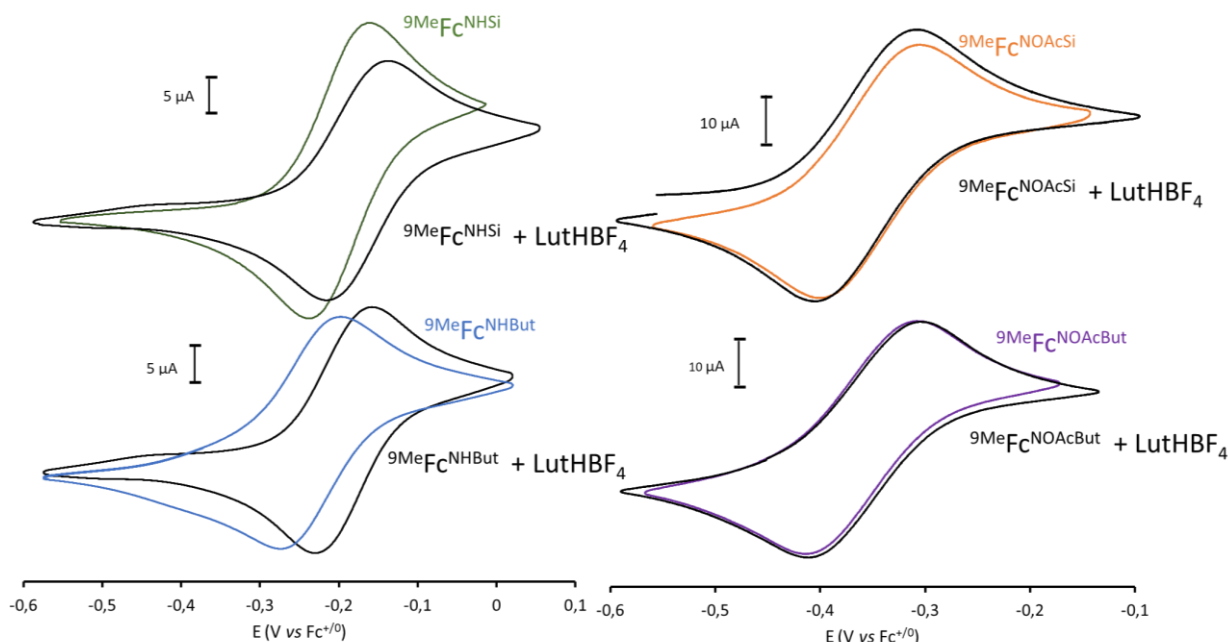


Figure 107. Voltammogrammes cycliques en absence (couleur) de protons de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ (vert), ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ (bleu), ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ (violet), ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$ (orange) à 0,5 mM dans l'acétone et en présence (noir) de LutHBF_4 à 10 mM. Electrolyte 0,1 M de TBAPF_6 enregistré avec une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de GC de diamètre de 3 mm, un fil de platine comme contre électrode et avec une électrode de référence d'Ag/AgNO₃ (0,01 M). Les voltammogrammes sont référencés avec le couple $\text{Fc}^{+/0}$.

L'ensemble des voltammogrammes cycliques présentent un ΔE de même ordre qui ne varie pas de plus de 20 mV en présence de la source de protons. Ils ont tous conservé leur quasi-réversibilité (Tableau 15).

Tableau 15. Potentiels redox des dérivés de Fc en présence et absence de LutHBF_4 déterminés d'après les voltammogrammes représentés en Figure 107.

Dérivés de Fc	E_a (mV vs $\text{Fc}^{+/0}$)	E_c (mV vs $\text{Fc}^{+/0}$)	$E_{1/2}$ (mV vs $\text{Fc}^{+/0}$)	ΔE (mV)
${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$	-175	-250	-210	75
${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}} + \text{LutHBF}_4$	-155	-225	-190	70
${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$	-210	-270	-240	60
${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}} + \text{LutHBF}_4$	-150	-225	-190	70
${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$	-310	-410	-360	100
${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}} + \text{LutHBF}_4$	-300	-410	-350	110
${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$	-315	-410	-360	100
${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}} + \text{LutHBF}_4$	-320	-400	-360	80

Les potentiels redox des dérivés ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ augmentent en présence de LutHBF_4 de respectivement 20 mV et 50 mV. Ils restent compatibles avec (6a). Ces deux dérivés possèdent en commun un groupement amine secondaire qui semble être le site de protonation préférentiel. Cette supposition est cohérente avec l'absence de variation de potentiel des dérivés ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$. Ces deux dérivés sont fonctionnalisés avec des groupements N-acyles non protonables.

En milieu protique, il y a protonation des fonctions amines secondaires des groupements ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$, ce qui augmente légèrement leur potentiel redox. Ils restent néanmoins, compatibles avec **(6a)**. Dans ces mêmes conditions, les potentiels des dérivés ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$ ne sont pas influencés par la présence des protons et eux aussi restent compatibles avec le complexe.

2.3.1.3. Préparation des dérivés ferrocéniums pour assurer le suivi des cinétiques

Pour effectuer le suivi des réactions de catalyse en ORR, il est nécessaire de pouvoir quantifier les dérivés ferrocénium formés. Ces composés ont été préparés d'après le protocole décrit par le groupe de Ford.¹⁷⁰ En condition stœchiométrique, les dérivés de ferrocènes ont été oxydés par le triflate d'argent dans du THF à 0°C et précipités par ajout d'éther diéthylique. Leurs spectres UV-Vis respectifs ont été enregistrés dans l'acétone et leur coefficient d'extinction molaire déterminés (Tableau 16).

Les longueurs d'onde caractéristiques des dérivés Fc^+ préparés sont toutes à 765 nm. Les coefficients d'extinctions molaires sont du même ordre de grandeur que celui de ${}^2\text{MeFc}$ et jusqu'à deux fois plus faibles que celui de ${}^8\text{MeFc}$.

Tableau 16. λ_{max} et coefficients d'extinctions molaires des différents dérivés de ferrocéniums préparés et comparés aux dérivés ${}^2\text{MeFc}^+$ et ${}^8\text{MeFc}^+$ décrits dans la littérature.

Ferrocénium	λ_{max}	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Réf.
${}^2\text{MeFc}^+$	650	342	29
${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}+}$	765	232	/
${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}+}$	765	240	/
${}^9\text{MeFc}^{\text{NMetSi}+}$	765	240	/
${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}+}$	765	321	/
${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}+}$	765	287	/
${}^8\text{MeFc}^+$	750	410	30

2.3.2. Étude des réactions de catalyse en ORR avec **(6a)** en présence des différentes sources d'électrons préparées

Les conditions de catalyses ont été mises en place en s'inspirant de celles initialement utilisées pour le complexe **(1ox)** et qui sont facilement transposables à un système entièrement supporté. Les conditions testées sont les suivantes :

- 1/10/400 pour ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$ soit à 0,5 mM ($1,25 \times 10^{-6}$ mol)
- 1/50/400 pour ${}^8\text{MeFc}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ soit à 2,5 mM ($6,25 \times 10^{-6}$ mol)

avec **(6a)** à 0,05 mM ($1,25 \times 10^{-7}$ mol) et LutHBF_4 à 20 mM (5×10^{-4} mol).

Une première étape avant d'évaluer la réactivité de **(6a)** en ORR consiste à vérifier que les différents dérivés de Fc ne s'oxydent pas à l'air en présence de la source de protons (Figure 108).

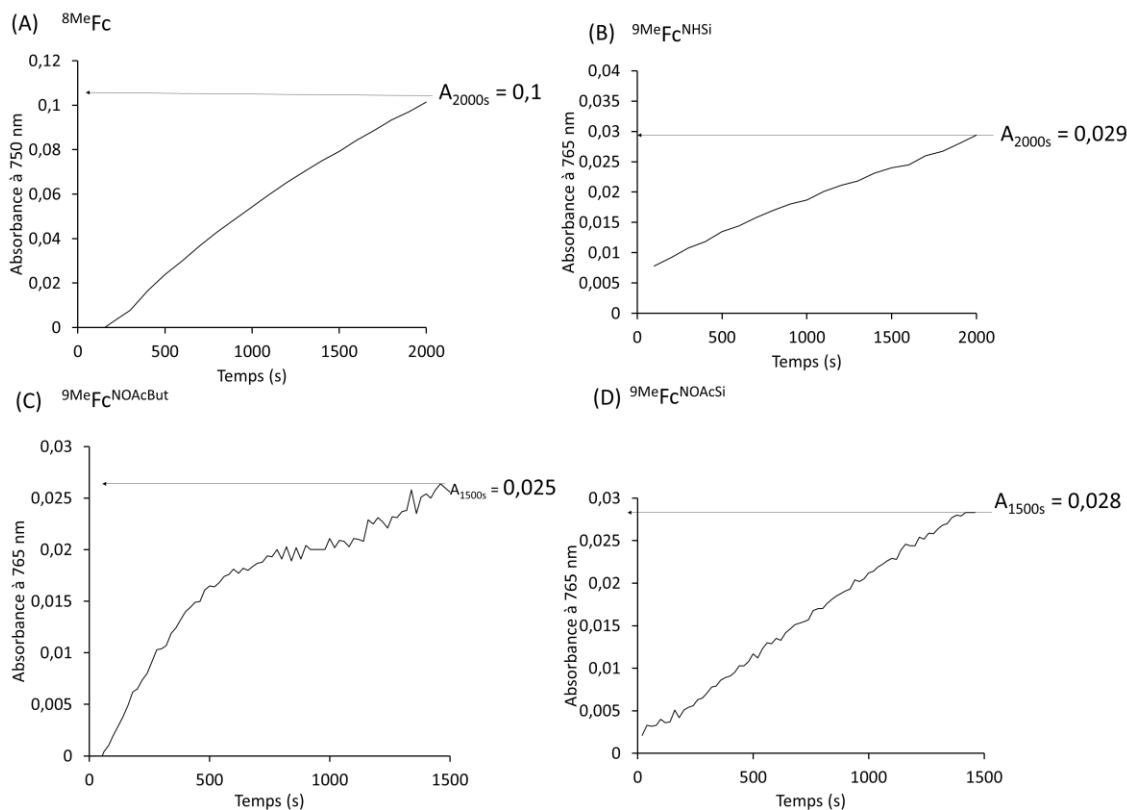


Figure 108. Évolution au cours du temps des absorbances des milieux catalytiques en présence de 20 mM de LutBF₄ dans de l'acétone saturée en O₂ avec en (A) à 750 nm pour une solution de ⁸MeFc à 2,5 mM, en (B) à 765 nm pour une solution de ⁹MeFc^{NHSi} à 2,5 mM, en (C) à 765 nm pour une solution de ⁹MeFc^{NOAcBut} à 0,5 mM et en (D) à 765 nm pour une solution de ⁹MeFc^{NOAcSi} à 0,5 mM.

À cet effet, ce sont des cinétiques sur 2000 s qui ont été enregistrées. ⁸MeFc a une légère sensibilité à l'air en condition protique et son absorbance mesurée A_{2000s} = 0,1 correspond à 5 eq oxydés. Il faudra donc considérer dans les résultats de catalyse une oxydation « parasite » à l'air de l'ordre de 10 %. Pour le dérivé ⁹MeFc^{NHSi}, une oxydation légère est aussi observée. Elle correspond à une absorbance A_{2000s} = 0,029 soit à 2,5 eq de ⁹MeFc^{NHSi} oxydés. Ce qui correspond à une oxydation à l'air en milieu protique de 5 % sur le temps de catalyse. Pour les dérivés ⁹MeFc^{NOAcBut} et ⁹MeFc^{NOAcSi}, une oxydation légère est observée et correspond dans les deux cas à 2 équivalents, soit 20 % des dérivés de Fc introduits.

L'ensemble de ces dérivés sont compatibles avec les tests de catalyse envisagés en considérant que les résultats qui seront obtenus représenteront majoritairement l'activité de **(6a)**. Les contrôles des ²MeFc, ⁹MeFc^{NMeSi} et ⁹MeFc^{NHBut} n'ont pas été réalisés, mais au vu de leurs structures, une oxydation à l'air comprise entre 5 % et 20 % peut être attendue.

2.3.2.1. Étude préliminaire des cinétiques d'ORR de **(6a)** en présence de ²MeFc et ⁸MeFc.

Le comportement en ORR de **(6a)** en présence de $^8\text{MeFc}$ et $^2\text{MeFc}$ a été étudié. Ces deux expériences correspondent à l'utilisation de dérivés de Fc possédant des potentiel redox le moins et le plus réducteur. Les conditions expérimentales choisies sont : 1/50/400 pour **(6a)**/ $^8\text{MeFc}$ ou $^2\text{MeFc}$ /LutHBF₄ (Figure 109).

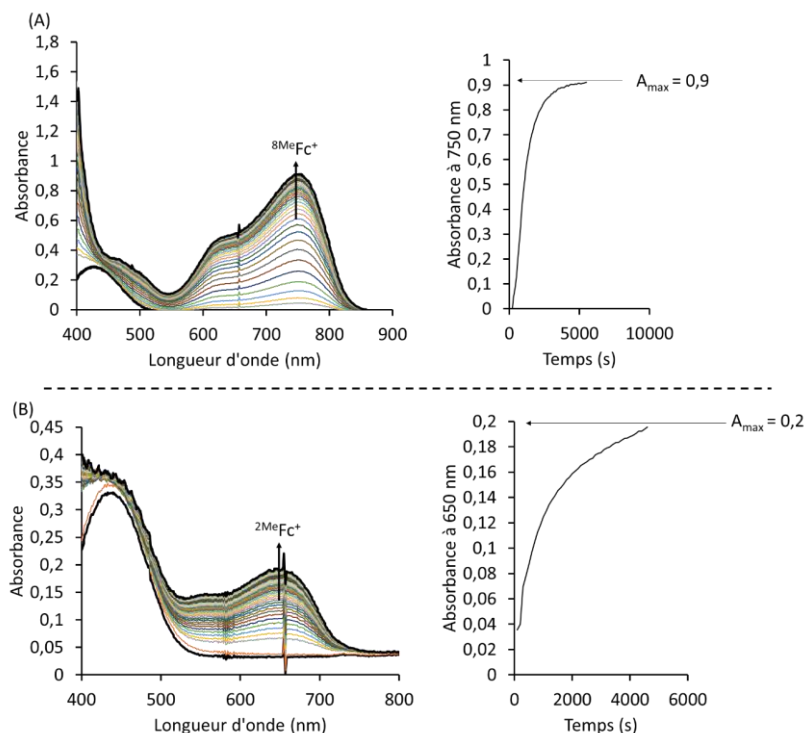


Figure 109. Accumulation des spectres UV-Vis de la réaction en ORR au cours du temps du système catalytique à 0,05 mM en **(6a)**, et 20 mM en LutHBF₄ dans de l'acétone saturée en O₂ à température ambiante et l'évolution de l'absorbance en (A) pour 2,5 mM de $^8\text{MeFc}$ à 750 nm, en (B) pour 2,5 mM de $^2\text{MeFc}$ à 650 nm.

En présence de $^8\text{MeFc}$ et $^2\text{MeFc}$, **(6a)** catalyse des réactions d'ORR. En effet, il y a une évolution des absorbances à 650 nm en présence de $^2\text{MeFc}$, caractéristique de la formation de $^2\text{MeFc}^+$ et à 750 nm en présence de $^8\text{MeFc}$, signe de la formation de $^8\text{MeFc}^+$. Les absorbances théoriques attendues sont $A_{\text{th}}(^8\text{MeFc}^+) = 1$ à 750 nm et $A_{\text{th}}(^2\text{MeFc}^+) = 0,85$ à 650 nm. À 4000 s quasiment tous les équivalents de $^8\text{MeFc}$ sont consommés. À l'inverse, l'accumulation de $^2\text{MeFc}^+$ est lente : à 5000 s, elle correspond à $A_{5000\text{s}} = 0,2$ soit uniquement 10 eq de $^2\text{MeFc}$ consommés.

Il n'y a donc pas de consommation totale de $^2\text{MeFc}$ contrairement à $^8\text{MeFc}$ bien que les potentiels redox standards soient thermodynamiquement compatibles. De plus $^2\text{MeFc}$, à l'instar de $^8\text{MeFc}$, ne peut pas empoisonner **(6a)**. Une hypothèse, consiste à envisager que **(6a)** au cours de la catalyse d'ORR forme une nouvelle espèce n'ayant plus un potentiel redox compatible thermodynamiquement avec $^2\text{MeFc}$, mais toujours avec $^8\text{MeFc}$.

Pour tenter de répondre à cette question, il a été décidé d'ajouter 50 eq de $^8\text{MeFc}$ en fin de la catalyse en présence de $^2\text{MeFc}$ (Figure 110). En Figure 110-B, à 650 nm il est possible d'observer la bande d'absorption du $^2\text{MeFc}^+$ obtenue en fin de catalyse et à 750 nm l'augmentation au cours du temps de l'absorbance de $^8\text{MeFc}^+$ se formant dès l'ajout de $^8\text{MeFc}$. Les 50 eq ajoutés de $^8\text{MeFc}$ correspondent à $A_{\text{th}}(^8\text{MeFc}^+) = 1$. L'absorbance maximale est obtenue à 4000 s après ajout du $^8\text{MeFc}$. Celui-ci est donc totalement consommé par **(6a)**. La réaction d'ORR est à nouveau catalysée par **(6a)**. En revanche, cela veut dire que le nouveau **(6a)** a lui un potentiel plus bas que $^2\text{MeFc}$ et plus haut que $^8\text{MeFc}$.

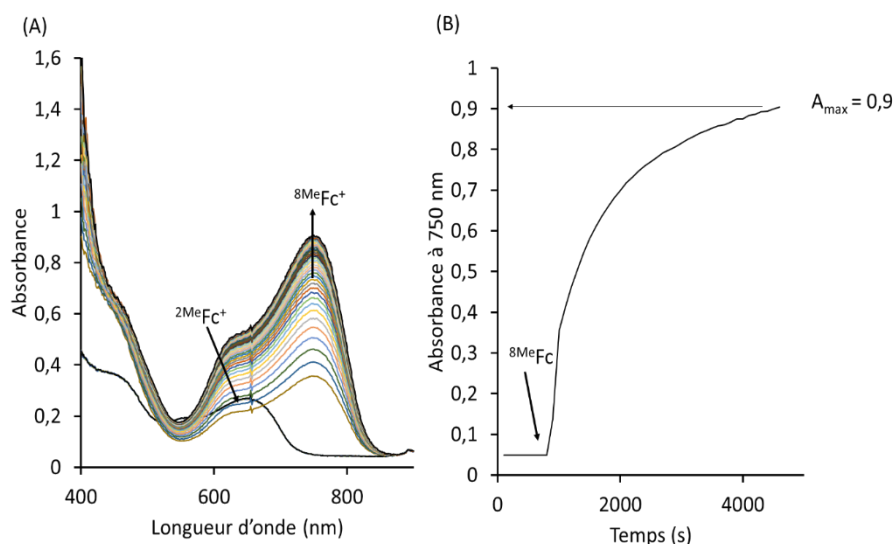


Figure 110. (A) Évolution des spectres UV-Vis de la réaction en ORR au cours du temps du système catalytique à 0,05 mM de **(6a)** 2,5 mM en $^2\text{MeFc}$ et 20 mM en LutHBF_4 avec ajout de 2,5 mM de $^8\text{MeFc}$ dans l'acétone saturée en O_2 à température ambiante. (B) Évolution de l'absorbance à 750 nm.

Faute de temps, cette hypothèse n'a pas été explorée plus en détail. La prochaine étape de cette étude consiste à évaluer l'influence sur l'activité de catalyse en ORR de **(6a)** en présence d' O_2 des sources d'électrons cibles.

2.3.2.2. Influence des différentes fonctions présentes sur les dérivés de ferrocènes synthétisés (amine secondaire/silatrane) sur la réactivité de **(6a)** en ORR

Les cinétiques de catalyse en ORR en présence des dérivés $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et $^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ préparés et décrits dans le Chapitre 2 sont comparées à celles obtenues en présence de $^8\text{MeFc}$. Il a été décidé d'évaluer ces réactions avec le rapport molaire /10/400 pour **(6a)**/ $^8\text{MeFc}$ ou $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ ou $^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ / LutHBF_4 dans l'acétone saturée en O_2 (Figure 111). Dans les trois cas, les valeurs d'absorbance théoriques attendues à 750 nm pour $^8\text{MeFc}^+$ et 765 nm pour $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}+}$ et $^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}+}$ en considérant les réactions totales sont toutes de 0,1.

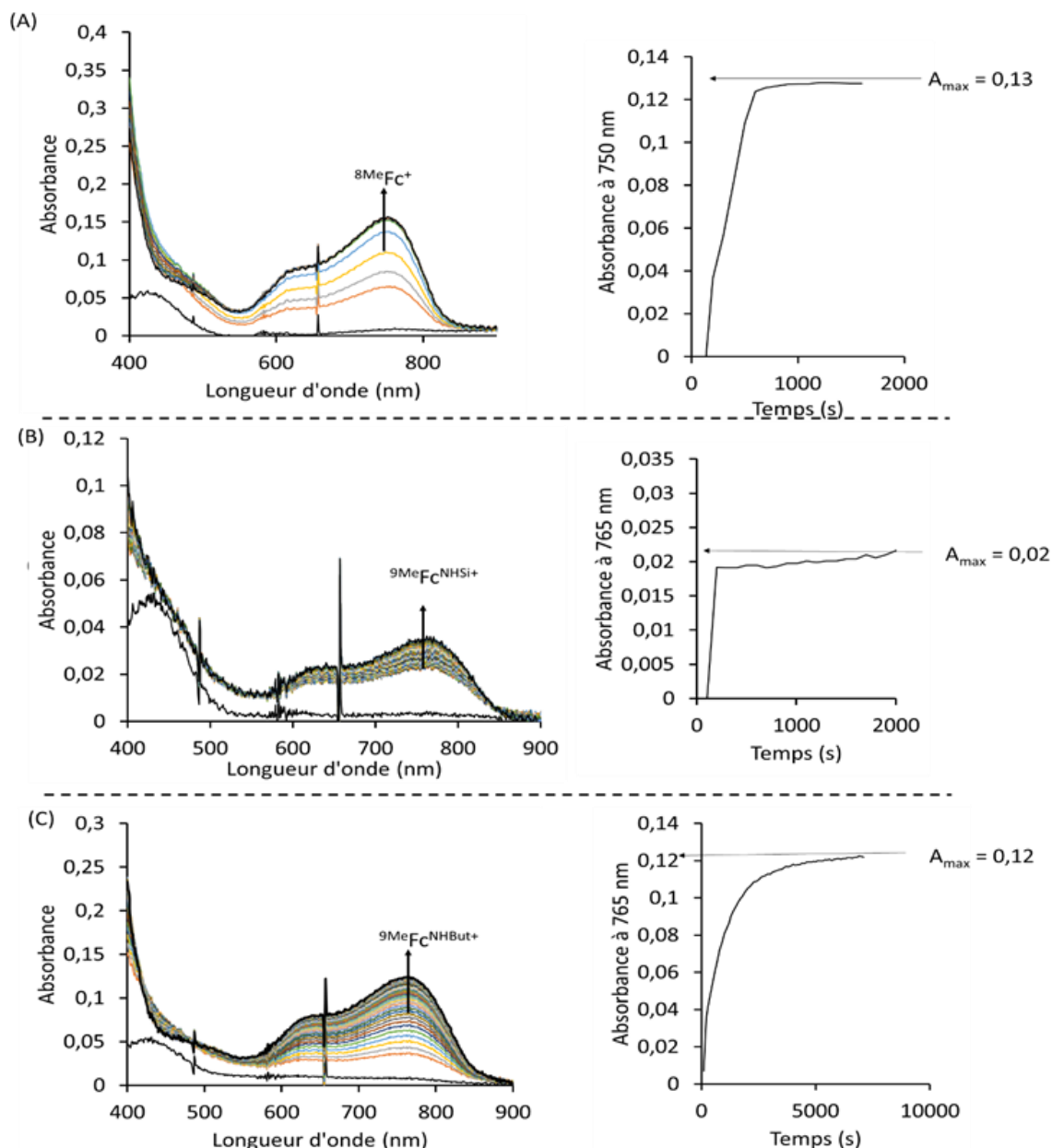


Figure 111. Évolution des spectres UV-Vis de la réaction en ORR au cours du temps avec 0,05 mM en **(6a)**, et 20 mM en LutHBF₄ dans de l'acétone saturée en O₂ à température ambiante et l'évolution de l'absorbance en (A) pour 0,5 mM en ⁸MeFc à 750 nm, en (B) 0,5 mM en à 765 nm et en (C) 0,5 mM en ⁹MeFcNHBut à 765 nm.

Cette valeur est atteinte pour ⁸MeFc dès 1000 s. En présence ⁹MeFcNHSi l'absorbance à 2000 s $A_{2000s} = 0,02$ correspond à seulement 3 eq consommés, indiquant que le complexe de cuivre ne catalyse pas de réaction d'ORR. Il est alors possible de supposer que les fonctions amine secondaire et silatrane ont une influence sur la réactivité de **(6a)**. Néanmoins, l'ensemble des équivalents de ⁹MeFcNHBut en solution est consommé. La valeur $A_{th}(\text{9MeFcNHBut}) = 0,1$ est atteinte dès 7000 s. La cinétique d'ORR est beaucoup plus longue que celle obtenue en présence de ⁸MeFc. Cette série d'expériences permet d'émettre plusieurs hypothèses en se basant sur l'observation que la présence de la fonction amine secondaire a une influence sur la réactivité du catalyseur. Il est possible de supposer que comme pour ²MeFc le potentiel redox de ⁹MeFcNHSi n'est pas compatible soit avec un intermédiaire réactionnel, soit avec une autre forme de **(6a)** qui pourrait être formée en solution. En effet, la réaction est totale mais plus lente

pour ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ dont le potentiel redox est plus réducteur que ${}^2\text{MeFc}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$. Une autre alternative consisterait à envisager que la fonction amine secondaire ralentirait l'activité catalytique de **(6a)** en interagissant avec le centre de cuivre. Dans les deux cas en présence de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ il y a modification de l'activité catalytique de **(6a)** mais en présence de la fonction silatrane, il y a un empoisonnement total.

Pour tester l'hypothèse d'un possible « empoisonnement » total ou partiel du catalyseur par ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$, l'expérience réalisée avec ${}^2\text{MeFc}$ est reproduite et 50 eq de ${}^8\text{MeFc}$ sont ajoutés en fin de chacune de ces deux catalyses (Figure 112).

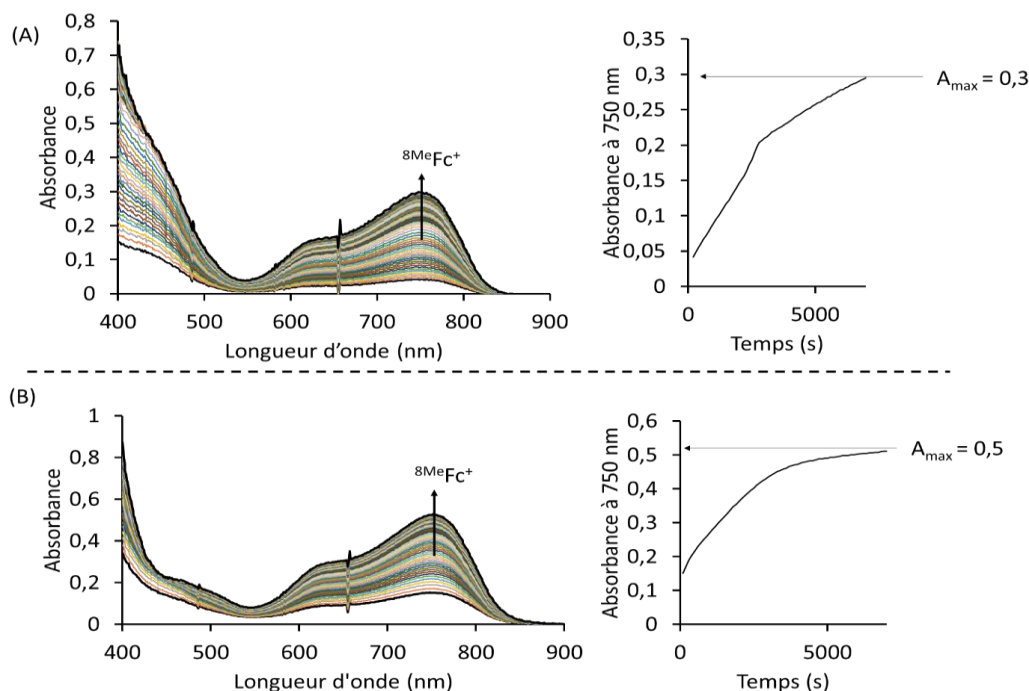


Figure 112. Évolution des spectres UV-Vis enregistrés au cours du temps de la réaction en ORR du système catalytique à 0,05 mM en **(6a)**, et 20 mM en LutHBF_4 avec ajout de 2,5 mM en ${}^8\text{MeFc}$ dans de l'acétone saturée en O_2 à température ambiante et l'évolution de l'absorbance à 750 nm en (A) pour 0,5 mM en ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et en (B) pour 0,5 mM en ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$.

Après l'ajout de ${}^8\text{MeFc}$, les deux réactions de catalyse évoluent à nouveau. En effet, une variation de l'absorbance à 750 nm est observée dans les deux cas. L'absorbance théorique attendue après ajout de 50 eq de ${}^8\text{MeFc}$ qui est $A_{\text{th}} = 1$. La valeur n'est obtenue dans aucun des cas. En présence de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$, il y a oxydation de 6 eq de ${}^8\text{MeFc}$ à 6000 s et en présence de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$, il y a oxydation de 10 eq de ${}^8\text{MeFc}$ à 6000 s.

Il y a une récupération non totale de l'activité en ORR contrairement à ce qui a été obtenu en présence de ${}^2\text{MeFc}$. Dans le cas du ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$, l'ajout de ${}^8\text{MeFc}$ ne permet pas au catalyseur de réagir à nouveau alors qu'il semble que la réaction de catalyse initiale avant ajout de ${}^8\text{MeFc}$ ait été complète. En présence de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$, il n'y a pas non plus de récupération de l'activité.

Ces différences ne permettent pas d'infirmer ou confirmer la compatibilité des potentiels redox des sources d'électrons avec de possibles intermédiaires réactionnels. Néanmoins, ces résultats semblent cohérents avec une interaction entre la fonction amine secondaire des sources d'électrons et

(6a). De plus, les réactivités différentes entre ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ pourraient s'expliquer par un encombrement du groupement silatrane qui limiterait l'accessibilité au centre de cuivre.

La présence de la fonction amine secondaire semble affecter partiellement l'activité catalytique d'ORR de (6a). De plus, en présence de la fonction silatrane, la réactivité est même totalement inhibée.

2.3.3. Influence sur la cinétique d'ORR de (6a) d'une fonction N-méthyle amine

La fonction amine secondaire des dérivés Fc a été méthylée pour l'inactiver partiellement et en suivre sont effet sur l'activité de (6a). Faut de temps, seul le dérivé ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$ a été préparé et testé dans la conditions 1/50/400 (6a)/ ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$ /LutHBF₄. L'évolution UV-Vis est reportée en Figure 113.

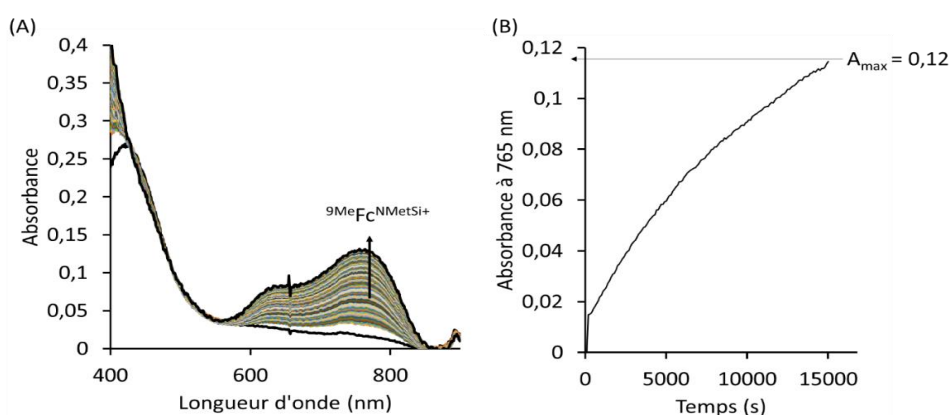


Figure 113. (A) Évolution des spectres UV-Vis enregistrés au cours du temps de la réaction en ORR du système catalytique à 0,05 mM de (6a), 2,5 mM de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$ et 20 mM de LutHBF₄ dans de l'acétone saturée en O₂ à température ambiante (B) Évolution de l'absorbance à 765 nm.

Il est observée une variation de l'absorbance à 765 nm qui témoigne de la formation de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi+}}$. L'absorbance théorique attendue, $A_{\text{th}} = 0,6$, n'est pas atteinte même après un enregistrement sur un temps long. À 15000 s, il a été consommé ~ 7eq de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$. En considérant l'oxydation des dérivés de Fc observée précédemment entre 5 et 20 % du nombre d'équivalents introduits, il n'y a pas de catalyse avec ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMeSi}}$. La présence de la fonction amine tertiaire n'améliore pas la réactivité par rapport à ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$.

La présence de fonctions amines secondaires ou tertiaires empêchent donc toute réactivité, et ce indépendamment de la fonction silatrane. L'effet de la disponibilité de doublet non liant de l'atome d'azote sur l'activité de catalyse reste donc une piste privilégiée et doit donc être étudié plus en détail (cf ci-dessous).

2.3.4. Influence sur la cinétique d'ORR de (6a) d'une fonction N-acétyl amine

La catalyse de (6a) a été évaluée avec les rapports molaires de 1/10/400 pour (6a)/ ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ ou ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcBut}}$ /LutHBF₄ dans un milieu saturé en O₂ (Figure 114).

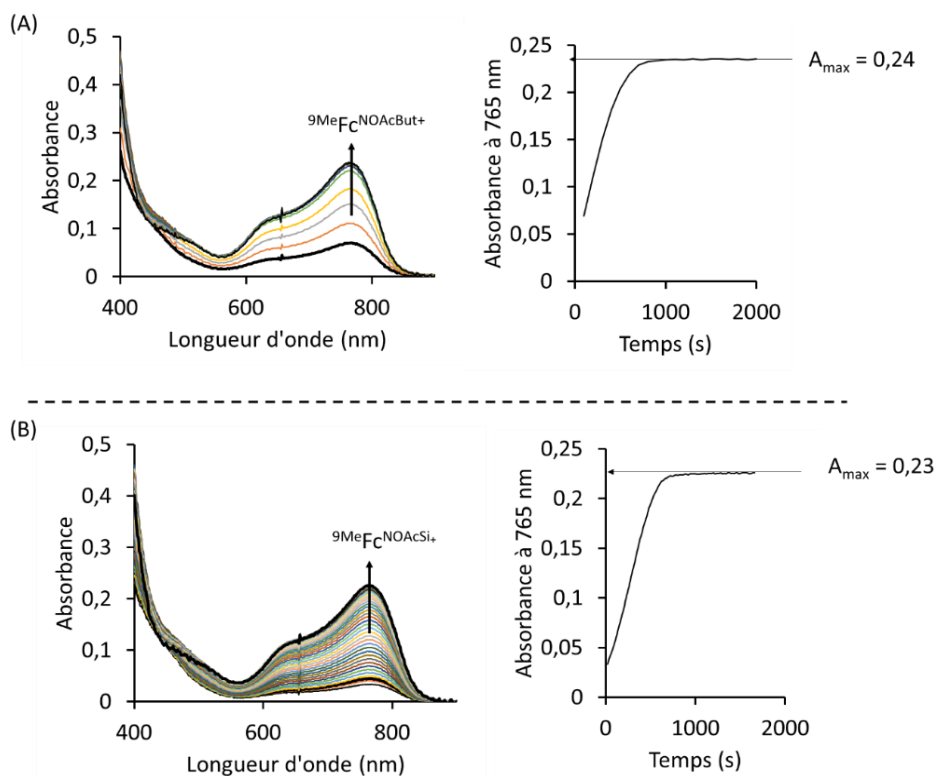


Figure 114. Évolution des spectres UV-Vis enregistrés au cours du temps de la réaction en ORR du système catalytique à 0,05 mM en (6a), 20 mM en LuthBF₄ dans de l'acétone saturée en O₂ à température ambiante et l'évolution de l'absorbance à 765 nm en (A) pour 0,5 mM en ⁹MeFcNOAcBut et en (B) pour 0,5 mM en ⁹MeFcNOAcSi.

Dans les deux cas, une évolution de l'absorbance à 765 nm est observée. L'absorbance théorique attendue pour ⁹MeFcNOAcSi⁺ et ⁹MeFcNOAcBut⁺ est $A_{th} = 0,2$ et est atteinte à ~700 s. **La présence de la fonction silatrane n'a donc pas d'influence sur la catalyse.** De plus, l'absence d'interaction possible avec la fonction amine expliquerait ces différences de réactivités avec ⁹MeFcNH₂Si et ⁹MeFcNH₂But.

Pour conclure, une des sources d'électrons porteuses d'un groupement d'ancrage présente une cinétique semblable à ⁸MeFc en solution, c'est le dérivé ⁹MeFcNOAcSi. Ce qui permet d'envisager l'étape suivante du projet qui consiste à étudier la sélective de réduction d'O₂ en H₂O₂ ou H₂O par (6a) en présence de ce dérivé de Fc.

2.3.5. Évaluation de la sélectivité de réduction d'O₂ en H₂O ou H₂O₂ en présence de ⁹MeFcNOAcSi, ⁹MeFcNOAcBut et ⁸MeFc

Pour évaluer cette sélectivité en fonction des différentes sources d'électrons, les dosages ont été effectués par la méthode basée sur l'utilisation de la porphyrine de titane décrite précédemment pour le complexe (1_{ox}). Les conditions 1/10/400 (6a)/⁸MeFc ou ⁹MeFcNOAcSi ou ⁹MeFcNOAcBut/LuthHBF₄ ont été choisies. **Dans ces conditions, des productions totales de H₂O en présence de ⁸MeFc et de 20 % d'H₂O₂ en présence de ⁹MeFcNOAcBut et ⁹MeFcNOAcSi ont été observées.**

La présence ou l'absence du groupement silatrane sur le dérivé Fc n'a pas modifié la sélectivité de réduction d'O₂ en H₂O ou H₂O₂. Une différence a été observée avec ⁸MeFc. Elle pourrait s'expliquer par un potentiel plus réducteur que celui de ⁹MeFcNOAcSi et qui influencerait directement la sélectivité.

2.3.6. Discussion sur la réactivité de **(6a)** en présence de $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et $^8\text{MeFc}$

Tout au long de cette étude, plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer la différence de réactivité de **(6a)** avec $^8\text{MeFc}$, $^2\text{MeFc}$ et $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$.

En présence de $^8\text{MeFc}$, la réaction est totale. L'utilisation de $^2\text{MeFc}$ entraîne une catalyse non complète, mais qui peut être « réactivée » en présence d'une source d'électrons plus réductrice comme $^8\text{MeFc}$. Il est alors envisageable qu'il y ait formation d'intermédiaires réactionnels aux potentiels redox non compatibles avec celui de $^2\text{MeFc}$. Avec $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$, aucune réactivité n'est observée, et ce même après ajout de $^8\text{MeFc}$. Il a donc été supposé la formation d'une espèce par interaction de la fonction amine secondaire avec **(6a)**. Pour tenter de préciser certains aspects du mécanisme réactionnel et d'appuyer certaines hypothèses, différentes expériences ont été réalisées.

Tout d'abord, une expérience a été réalisée pour contrôler $^8\text{MeFc}$ a été ajouté au complexe de cuivre en présence de la source de protons puis l'échantillon a été exposé à l'air (Figure 115).

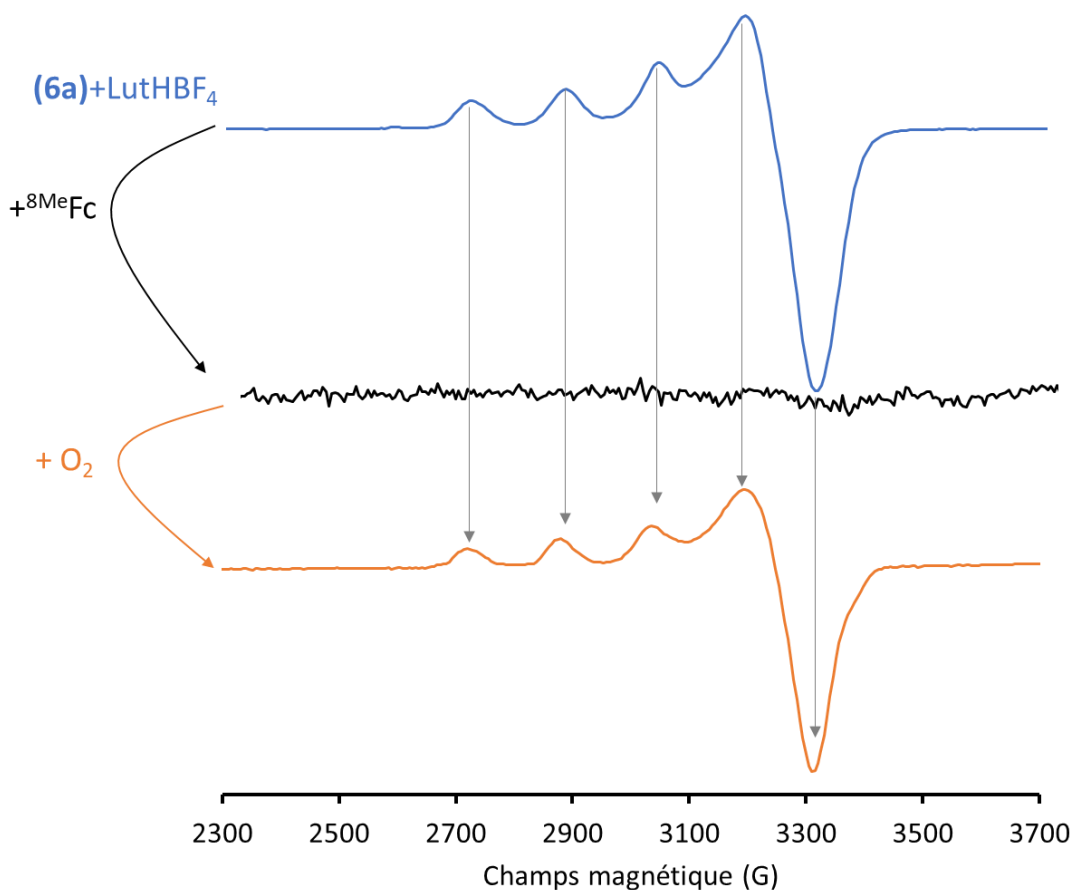


Figure 115. Évolution du spectre RPE en bande X avec une puissance à $10 \mu\text{W}$ de **(6a)** à $0,33 \text{ mM}$ en présence de $0,5 \text{ mM}$ en LutHBF_4 puis successivement $^8\text{MeFc}$ à $0,5 \text{ mM}$ et O_2 dans l'acétone à 20 K .

Le spectre RPE obtenu en présence de $^8\text{MeFc}$ en condition anaérobie est silencieux, ce qui confirme la réduction de Cu(II) paramagnétique en Cu(I) . Après exposition à l'air, un signal caractéristique d'une entité mononucléaire de Cu(II) à symétrie axiale est retrouvée. Ce nouveau spectre comprend lui

aussi 4 raies caractéristiques superposables à celles du spectre initialement enregistré. La quantification de spin effectuée avec un standard $(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ indique que plus de 90 % du spin est recouvert en fin de réaction. Il y a donc ré-oxydation de **(6a)** en présence de O_2 . Ce résultat est cohérent avec les réactions d'ORR suivies par cinétique avec $^8\text{MeFc}$.

Par la suite, la même expérience a été reconduite mais en utilisant cette fois-ci $^2\text{MeFc}$ en lieu et place de $^8\text{MeFc}$ (Figure 116). En présence de $^2\text{MeFc}$, 50 % de spin seulement sont perdus. Le spectre RPE enregistré est superposable à celui de **(6a)** + LutHBF_4 . Il y a donc une réduction partielle de **(6a)** dans ces conditions réactionnelles.

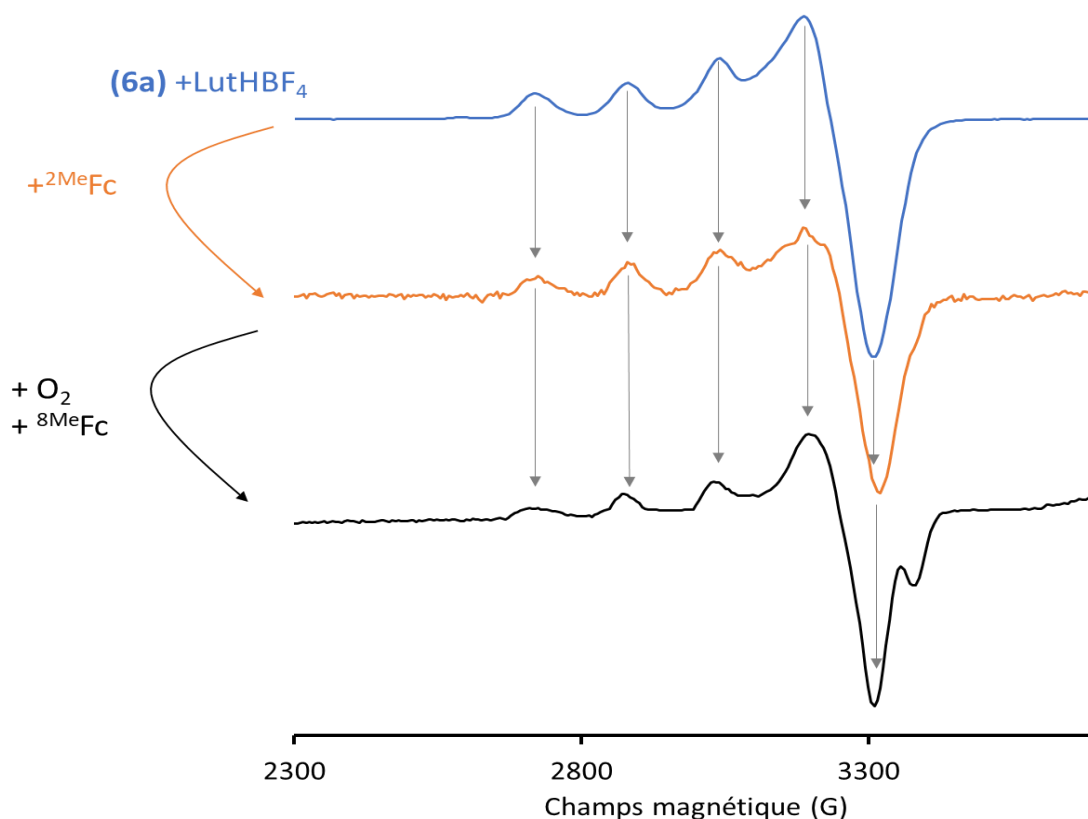


Figure 116. Évolution du spectre RPE en bande X à la puissance de $10 \mu\text{W}$ de **(6a)** à $0,33 \text{ mM}$ en présence de $0,5 \text{ mM}$ LutHBF_4 puis successivement $^2\text{MeFc}$ à $0,5 \text{ mM}$ avec O_2 et $^8\text{MeFc}$ à $0,5 \text{ mM}$ dans l'acétone à 20 K .

Après exposition à l'air et ajout de $^8\text{MeFc}$, le spectre RPE (Figure 116) est d'intensité comparable à **(6a)** + LutHBF_4 de départ et plus de 90% du spin sont retrouvés. Ce spectre correspond à la superposition de ce qu'il reste de **(6a)** non réduit et d'une nouvelle espèce. En effet, un dédoublement de la raie dans la zone perpendiculaire est présente. Pour préciser davantage le spectre de cette nouvelle espèce, il sera nécessaire d'effectuer des déconvolutions/soustractions spectrales.

Compte tenu de ces résultats, l'hypothèse précédemment formulée suggérant la formation d'intermédiaires réactionnels plus réducteurs que **(6a)** est d'autant plus envisageable. Ces intermédiaires semblent avoir des potentiels redox plus réducteurs de celui de $^2\text{MeFc}$, mais moins que $^8\text{MeFc}$. Enfin, $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ a été utilisé suivant la même procédure (Figure 117). Tout comme avec $^8\text{MeFc}$, une perte totale

du signal RPE est observée, ce qui confirme l'adéquation entre les potentiels redox. Après exposition à O_2 , le spectre enregistré correspond à un recouvrement de plus de 90 % du spin. Néanmoins, le signal obtenu reste caractéristique de centres mononucléaires de Cu(II) mais n'est plus indicatif de la présence du complexe de départ. De plus, sa complexité suggère fortement la présence de plus d'un composé en solution.

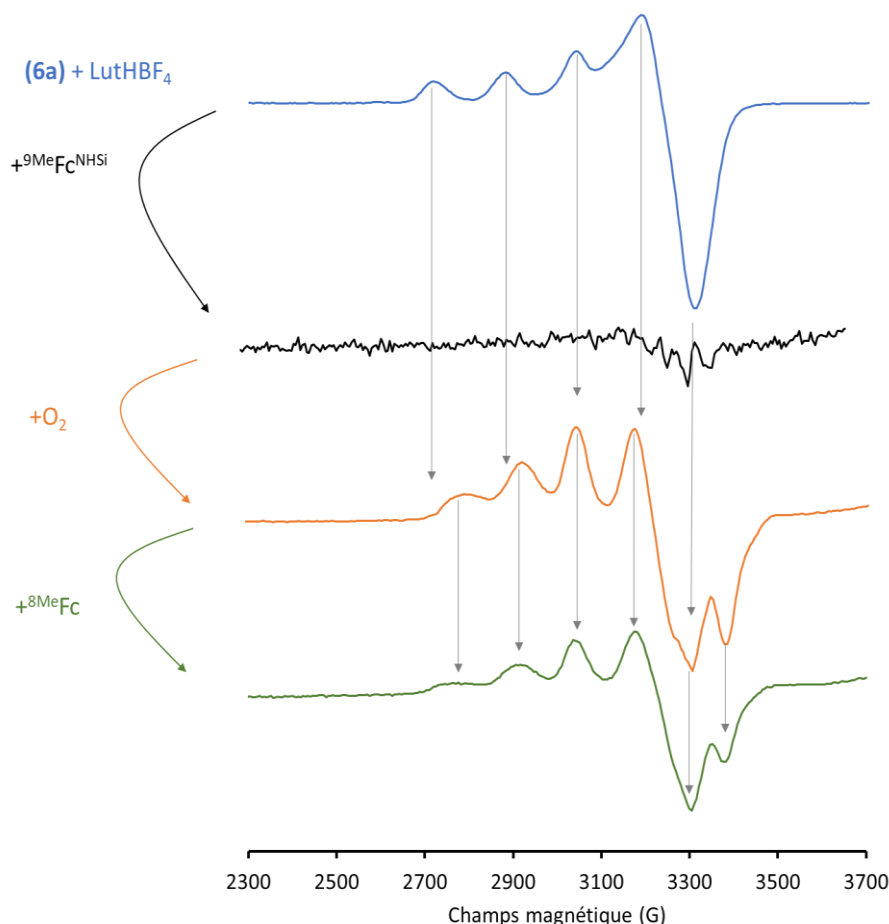


Figure 117. Évolution du spectre RPE en bande X à la puissance de $10 \mu W$ de **(6a)** à $0,33 \text{ mM}$ en présence de $0,5 \text{ mM}$ LutHBF₄ puis successivement $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ à $0,5 \text{ mM}$ et O_2 puis $^8\text{MeFc}$ à $0,5 \text{ mM}$ dans l'acétone à 20 K .

Des études plus poussées en faisant varier la température et/ou la puissance permettraient également d'aller plus avant dans cette analyse. L'addition de $^8\text{MeFc}$ n'a cette fois-ci aucun effet sur le spectre qui ne varie pas contrairement à ce qui a été observé en Figure 116. Les différents complexes de cuivre supposément formés sont donc stables en présence d'un réducteur plus fort.

Il est supposé que le complexe de cuivre forme en présence de $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ une ou plusieurs nouvelles espèces de complexe de cuivre stables (Figure 118). Ces informations sont cohérentes avec l'hypothèse d'un « empoisonnement » du catalyseur par le dérivé $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$.

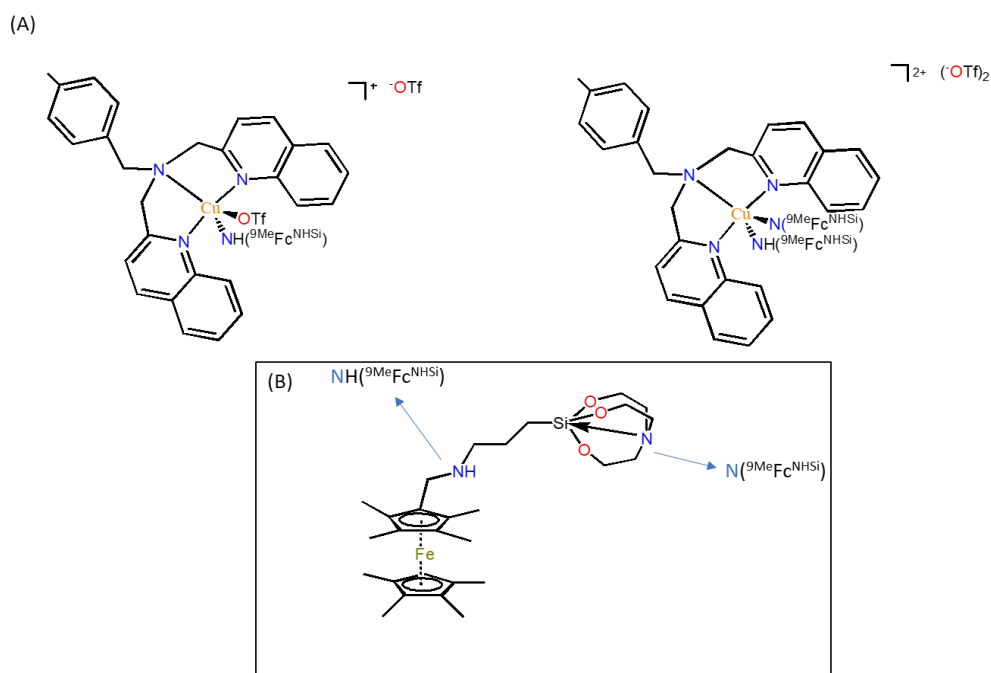


Figure 118. (A) Représentations des complexes de cuivre envisageables entre **(6a)** et ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$. (B) Représentation de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ et nomenclature simplifiant la représentation en (A).

À cela s'ajoute la comparaison des spectres RPE enregistrés pour chacune des expériences précédentes en présence de ${}^8\text{MeFc}$ qui montre que ces spectres RPE ne sont pas superposables entre eux (Figure 119).

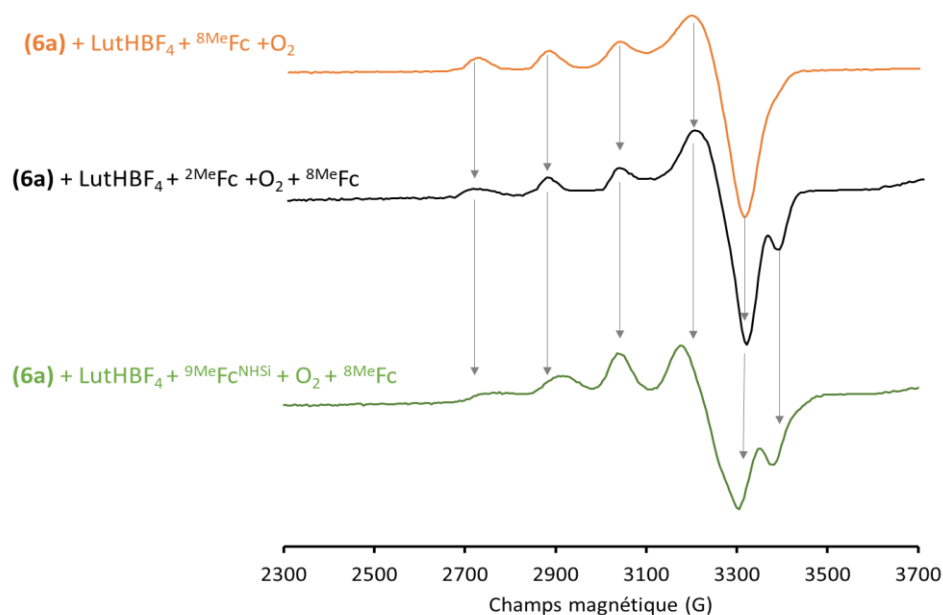


Figure 119. Comparaison des spectres RPE en bande X à la puissance de $10\ \mu\text{W}$ enregistrés en présence de ${}^8\text{MeFc}$ et précédemment décrits.

En effet, les spectres de l'expérience témoin et de celle réalisée avec ${}^2\text{MeFc}$ et ${}^8\text{MeFc}$ sont quasiment identiques et ne diffèrent qu'au niveau de leurs nombres de raies perpendiculaires et de leur intensité. Ce qui laisse supposer dans ces conditions, la formation d'intermédiaires ou de nouvelles

espèces de complexe de cuivre proches de **(6a)**. Une hypothèse cohérente avec la formation d'intermédiaires de réaction en présence d'O₂. Le spectre obtenu en présence de ⁹MeFc^{NHSi} et ⁸MeFc est non superposable aux deux autres spectres. Ce qui suggère la formation d'une espèce de cuivre différente de **(6a)**, mais aussi qu'il n'y a pas formation du même intermédiaire réactionnel supposé en présence de ²MeFc et ⁸MeFc. Les complexes obtenus sont donc bien des espèces différentes.

Les différents spectres RPE enregistrés ont permis de compléter les résultats obtenus par les suivis cinétiques et d'explorer succinctement les hypothèses proposées. Pour les confirmer ou les infirmer, il faudrait approfondir l'étude en essayant d'isoler les différents intermédiaires et espèces supposément formés.

3. Conclusion sur l'étude de l'activité catalytique en ORR de **(6a)** avec nos différents dérivés de Fc

Cette partie du travail a permis d'identifier un catalyseur mononucléaire de cuivre **(6a)** à activité d'ORR ayant un potentiel redox compatible avec les sources d'électrons synthétisées. **(6a)** a été synthétisé, cristallisé et caractérisé avant que son activité de catalyse d'ORR ne soit évaluée. Les conditions de catalyses mises en place se sont grandement inspirées de celles utilisées pour le complexe dinucléaire (**1_{ox}**). La réactivité en ORR de **(6a)** a été évaluée avec ⁸MeFc et nos dérivés. Il a alors été mis en avant des résultats suggérant la formation d'intermédiaires réactionnels entre **(6a)** et O₂ non réactifs avec ²MeFc. **(6a)** s'est aussi révélé inactif en présence de ⁹MeFc^{NHSi}, ce qui suggère la formation d'un nouveau complexe entre la fonction amine de cette source d'électrons et **(6a)** en présence d'O₂. Il serait intéressant de pouvoir isoler ce composé pour l'analyser.

Finalement **(6a)** est sélectif en catalyse d'ORR à 20 % pour H₂O₂ en présence de ⁹MeFc^{NOAcSi} sans traces d'empoisonnement, à l'inverse de ce qui a été observé en présence de ⁹MeFc^{NHSi}.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans une prospective à long terme visant à développer un support de silice mésoporeuse de type LUS fonctionnalisé avec l'ensemble des composants d'un système catalytique en ORR et sélectif pour H₂O₂. Ce système, constitué du complexe dinucléaire de cuivre (**1_{ox}**), de la source de protons LutHBF₄ et de la source d'électrons ⁸MeFc a préalablement été évalué en condition homogène au sein de l'équipe BioCE du LCBM. Compte tenu de la difficulté inhérente à la préparation inédite d'un matériau tri-fonctionnalisé, une approche ascendante a été privilégiée, qui passe par la préparation indépendante de silices sur lesquelles un seul acteur de la catalyse est ancré. Dans cette optique, notre objectif s'est recentré sur la préparation d'une source d'électrons sacrificiels dérivée de ⁸MeFc qui soit compatible avec un greffage sur silice et qui possède un potentiel redox adapté à l'activité de (**1_{ox}**).

La première étape a donc été la préparation de dérivés de Fc porteurs d'une fonction d'ancrage. Deux groupements ont alors été envisagés : le triéthoxysilane (EOS) et le silatrane (SAT). Plusieurs dérivés Fc silatranes ont pu être synthétisés et l'approche triéthoxysilane a dû être abandonnée du fait d'importantes difficultés de purification. Cinq dérivés se sont révélés particulièrement utiles pour la suite du projet, le dérivé référence Fc^{NH₂Si} et quatre autres: ⁹MeFc^{NH₂Si}, ⁹MeFc^{NMe₂Si} et ⁹MeFc^{NOAcSi}. Il a en particulier pu être mis en évidence l'influence des groupements amine et amide sur les valeurs des potentiels redox de ces dérivés de Fc. En effet, seul le ⁹MeFc^{NOAcSi} possède un potentiel redox ($E_{1/2} = -370$ mV vs Fc⁺⁰) thermodynamiquement compatible avec la réduction de (**1_{ox}**) alors que le potentiel redox de ⁹MeFc^{NH₂Si} ($E_{1/2} = -270$ mV vs Fc⁺⁰) s'est révélé plus oxydant.

Dans un second temps, la préparation et la caractérisation du support de silice de type LUS nous a amené à envisager plusieurs stratégies de greffages en contrôlant ou non la répartition sur la surface. Dans notre projet, les trois dérivés Fc^{NH₂Si}, ⁹MeFc^{NH₂Si} et ⁹MeFc^{NOAcSi} ont été greffés sur une surface totalement accessible, LUS-E, pour nous permettre d'obtenir une plus grande capacité de greffage. L'ancrage de ces dérivés silatranes (SAT) a été confirmé par FT-IR, ATG, ²⁹Si-RMN, ICP et voltamétrie cyclique. Après greffage, les potentiels redox de ⁹MeFc^{NH₂Si-SAT@LUS} ($E_a = -325$ mV ; $E_c = -390$ mV vs Fc⁺⁰) et ⁹MeFc^{NOAcSi-SAT@LUS} ($E_a = -370$ mV ; $E_c = -745$ mV vs Fc⁺⁰) se sont tous les deux révélés compatibles avec la réduction de (**1_{ox}**). C'est à notre connaissance, la première étude de fonctionnalisation de silice de type LUS par des dérivés de Fc polyméthylés et substitués par une fonction silatrane. Malheureusement, ces deux matériaux n'ont pu être utilisés dans la suite du projet, du fait de leur oxydation rapide et inattendue à l'air.

Pour valoriser la préparation de ces dérivés, un nouveau complexe de cuivre avec un potentiel redox moins réducteur a été préparé. Ce complexe mononucléaire (**6a**) a aussi été imaginé et préparé pour un futur ancrage sur silice. Il a été entièrement caractérisé avant que son activité de catalyse en ORR ne soit évaluée. Les conditions catalytiques ont été choisies pour être applicables à un système hétérogène. Des suivis cinétiques ont montré que ⁹MeFc^{NOAcSi} est compatible avec (**6a**) et favorise la formation de 20 % de H₂O₂ en ORR. Indépendamment, des études cinétiques et RPE suggèrent fortement un empoisonnement de (**6a**) par ⁹MeFc^{NH₂Si}.

L'objectif initial de préparation d'un support fonctionnalisé avec une source d'électrons a été partiellement atteint. En effet ce support, bien que totalement caractérisé, n'a pas pu être utilisé pour effectuer des tests de catalyses hétérogènes avec **(1_{ox})** ou **(6a)**. Ce travail nous a également permis de préparer et caractériser un nouveau complexe de cuivre (6a) et d'en tester la réactivité en ORR. Des tests préliminaires ont montré une sélectivité pour H₂O₂ de 20 % avec ⁹MeFc^{NOAcSi}

Perspectives

Pour répondre à l'objectif initial d'évaluation d'un système catalytique supporté avec le complexe (1_{ox}), une étude de la variation des potentiels redox de dérivés de Fc alternatifs présentés en Figure 120 pourrait être réalisée. (A) permettrait un greffage direct sur NH_2 -EOS@LUS, (B) et (D) devraient présenter des potentiels redox largement compatibles avec (1_{ox}). (C) serait intéressant pour une étude des influences des différentes fonctions sur les potentiels redox. Néanmoins, sa fonction carbamate risquerait de poser des problèmes de stabilité lors d'un greffage, car potentiellement hydrolysable.

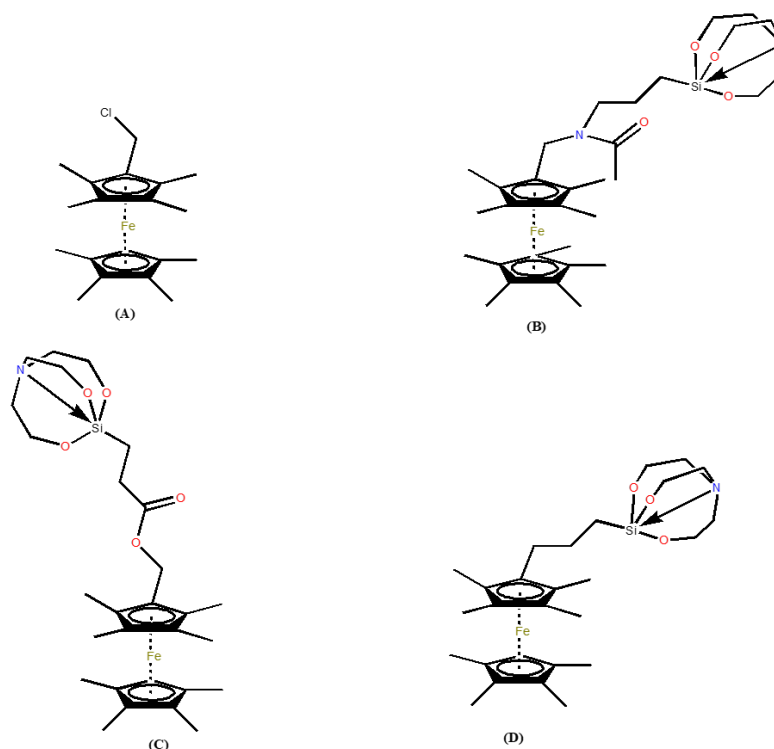


Figure 120. Différents dérivés de Fc envisageables pour une étude de compatibilité de potentiel redox avec (1_{ox}).

Toujours dans la continuité de cet objectif initial, l'activité catalytique de (1_{ox}) en ORR serait aussi à tester avec 9MeFcNOAcSi . De plus, cela permettrait de comparer l'influence sur l'activité catalytique de (1_{ox}) avec ${}^9MeFcNOAcSi-SAT@LUS$ et ${}^9MeFcNHSi-SAT@LUS$ en tant sources d'électrons qu'il faudrait préalablement réduire. Il serait envisageable de les mettre en suspension en présence de ${}^{10}MeFc$, plus réducteur, en large excès.

Une alternative à la réduction de ${}^9MeFcNOAcSi-SAT@LUS$ et ${}^9MeFcNHSi-SAT@LUS$ consisterait à préparer leurs analogues avec une silice partiellement fonctionnalisée par des groupements triméthysilyles, LUS-Cap (Figure 121). En diminuant le nombre de silanols de surface accessible, l'acidité de surface devrait aussi être réduites et ainsi limiter l'oxydation des dérivés de Fc greffés.

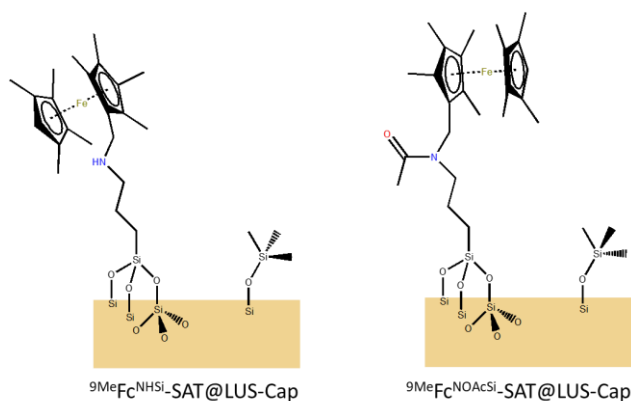


Figure 121. Représentation des surfaces attendues pour une fonctionnalisation par $9\text{MeFcNH}_2\text{Si}$ et 9MeFcNOAcSi de LUS-Cap.

Pour approfondir l'étude de la catalyse en ORR de **(6a)**, l'utilisation de 9MeFcNOAcSi@LUS et $9\text{MeFcNH}_2\text{Si@LUS}$ réduites serait aussi intéressante et compléterait l'étude en solution réalisée dans le Chapitre 5. Il serait aussi envisageable d'aller plus loin en greffant le complexe **(6a)**. Pour cela, des modifications chimiques du ligand initial (MeBzQ) seront à effectuer pour incorporer la fonction d'ancrage (Figure 122).

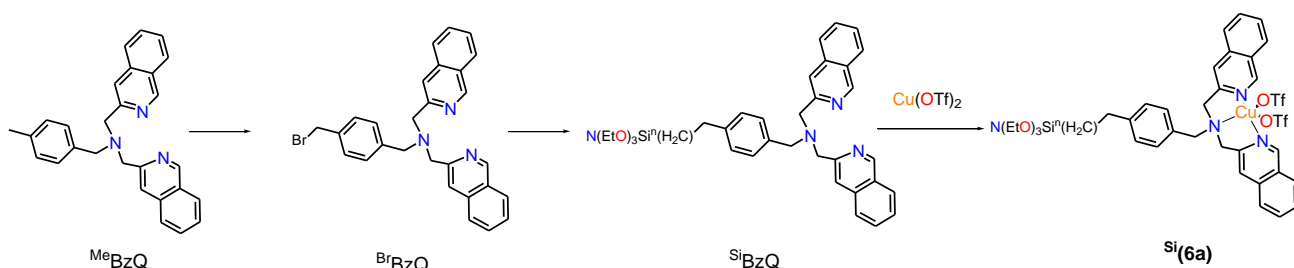


Figure 122. Approche de préparation du complexe **(6a)** pour un ancrage sur silice.

Dans un autre registre, une nouvelle étude entre la fonctionnalisation de LUS standards et LUS gonflées ainsi que l'influence de l'expansion de pores sur l'activité catalytique pourra aussi être une piste intéressante pour le développement du système catalytique supporté optimisé que ce soit avec **(1_{ox})** ou avec **(6a)**. En complément de l'étude de l'optimisation de la synthèse des LUS gonflées, il serait intéressant de faire varier le pH aux interfaces micellaires (en l'acidifiant dans le cas des LUS) pour évaluer l'impact sur l'expansion de ces LUS.

Plus généralement, il serait envisageable de simplifier encore la préparation du support en utilisant des nanoparticules de silices mésoporeuses. La surface de ces nanoparticules devrait à l'instar des LUS-Cap être moins acide et donc limiter le risque d'oxydation des dérivés de Fc.

Bibliographie

- (1) Anastas, P. T.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory And Practice*; 1998.
- (2) Pegis, M. L.; Wise, C. F.; Martin, D. J.; Mayer, J. M. Oxygen Reduction by Homogeneous Molecular Catalysts and Electrocatalysts. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (5), 2340–2391. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00542>.
- (3) Wang, Y.; Stack, T. D. P. Galactose Oxidase Model Complexes: Catalytic Reactivities. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (51), 13097–13098. <https://doi.org/10.1021/ja9621354>.
- (4) Albertolle, M. E.; Peter Guengerich, F. The Relationships between Cytochromes P450 and H₂O₂: Production, Reaction, and Inhibition. *J. Inorg. Biochem.* **2018**, *186*, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.05.014>.
- (5) Mangué, J.; Gondre, C.; Pécaut, J.; Duboc, C.; Ménage, S.; Torelli, S. Controlled O₂ Reduction at a Mixed-Valent (II,I) Cu₂S Core. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (67), 9636–9639. <https://doi.org/10.1039/D0CC03987J>.
- (6) Albela, B.; Bonneviot, L. Surface Molecular Engineering in the Confined Space of Templated Porous Silica. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4115–4131. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03437J>.
- (7) Naccache, C. Catalyse hétérogène dans les procédés industriels. **2005**, 15.
- (8) Guisnet, M. Introduction à la catalyse - Mécanismes et applications industrielles. **2012**, 11.
- (9) Genet, J.-P. Homogeneous Catalysis and Organic Synthesis. *ChemInform* **2004**, *35* (26). <https://doi.org/10.1002/chin.200426230>.
- (10) Leeuwen, P. W. N. M. van. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Kluwer Acad. Publ: Dordrecht, 2004.
- (11) Wilkinson's Catalyst. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; p conrr671. <https://doi.org/10.1002/9780470638859.conrr671>.
- (12) Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O'Leary, D. J.; Grubbs, R. H. Recent Advances in Ruthenium-Based Olefin Metathesis. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (12), 4510–4544. <https://doi.org/10.1039/C8CS00027A>.
- (13) Ager, D. 9.6 Industrial Applications of Asymmetric Oxidations. In *Comprehensive Chirality*; Elsevier, 2012; pp 104–128. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095167-6.00906-X>.
- (14) Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- (15) Tanielyan, S. K.; Augustine, R. L.; Marin, N.; Alvez, G. Anchored Wilkinson Catalyst. *ACS Catal.* **2011**, *1* (2), 159–169. <https://doi.org/10.1021/cs100069f>.
- (16) Bonneviot, L.; Morin, M.; Badiei, A. Oxydes Métalliques Ou Non-Métalliques Mésostructurés Et Leur Procédé De Fabrication. WO0155031A1, August 2, 2001.
- (17) Dufaud, V.; Beauchesne, F.; Bonneviot, L. Organometallic Chemistry Inside the Pore Walls of Mesoporous Silica Materials. *Angew. Chem.* **2005**, *117* (22), 3541–3543. <https://doi.org/10.1002/ange.200500454>.
- (18) Milani, B.; Licini, G.; Clot, E.; Albrecht, M. Small Molecule Activation. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (37), 14419–14420. <https://doi.org/10.1039/C6DT90140A>.
- (19) Rubino, J. T.; Franz, K. J. Coordination Chemistry of Copper Proteins: How Nature Handles a Toxic Cargo for Essential Function. *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *107* (1), 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2011.11.024>.
- (20) Quist, D. A.; Diaz, D. E.; Liu, J. J.; Karlin, K. D. Activation of Dioxygen by Copper Metalloproteins and Insights from Model Complexes. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22* (2–3), 253–288. <https://doi.org/10.1007/s00775-016-1415-2>.

- (21) Jacobson, R. R.; Tyeklar, Zoltan.; Farooq, Amjad.; Karlin, K. D.; Liu, Shuncheng.; Zubieta, Jon. A Copper-Oxygen (Cu₂-O₂) Complex. Crystal Structure and Characterization of a Reversible Dioxygen Binding System. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (11), 3690–3692. <https://doi.org/10.1021/ja00219a071>.
- (22) Liu, J. J.; Diaz, D. E.; Quist, D. A.; Karlin, K. D. Copper(I)-Dioxygen Adducts and Copper Enzyme Mechanisms. *Isr. J. Chem.* **2016**, *56* (9–10), 738–755. <https://doi.org/10.1002/ijch.201600025>.
- (23) Guengerich, F. P. Mechanisms of Cytochrome P450-Catalyzed Oxidations. *ACS Catal.* **2018**, *8* (12), 10964–10976. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03401>.
- (24) Collman, J. P.; Boulatov, R.; Sunderland, C. J.; Fu, L. Functional Analogues of Cytochrome *c* Oxidase, Myoglobin, and Hemoglobin. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (2), 561–588. <https://doi.org/10.1021/cr0206059>.
- (25) Halime, Z.; Kieber-Emmons, M. T.; Qayyum, M. F.; Mondal, B.; Gandhi, T.; Puiu, S. C.; Chufán, E. E.; Sarjeant, A. A. N.; Hodgson, K. O.; Hedman, B.; Solomon, E. I.; Karlin, K. D. Heme–Copper–Dioxygen Complexes: Toward Understanding Ligand-Environmental Effects on the Coordination Geometry, Electronic Structure, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (8), 3629–3645. <https://doi.org/10.1021/ic9020993>.
- (26) Neira, Andrea. C.; Martínez-Alanis, P. R.; Aullón, G.; Flores-Alamo, M.; Zerón, P.; Company, A.; Chen, J.; Kasper, J. B.; Browne, W. R.; Nordlander, E.; Castillo, I. Oxidative Cleavage of Cellobiose by Lytic Polysaccharide Monooxygenase (LPMO)-Inspired Copper Complexes. *ACS Omega* **2019**, *4* (6), 10729–10740. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00785>.
- (27) Chylenski, P.; Bissaro, B.; Sørli, M.; Røhr, Å. K.; Várnai, A.; Horn, S. J.; Eijsink, V. G. H. Lytic Polysaccharide Monooxygenases in Enzymatic Processing of Lignocellulosic Biomass. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 4970–4991. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00246>.
- (28) Wang, B.; Wang, Z.; Davies, G. J.; Walton, P. H.; Rovira, C. Activation of O₂ and H₂ O₂ by Lytic Polysaccharide Monooxygenases. *ACS Catal.* **2020**, *10* (21), 12760–12769. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02914>.
- (29) Jomova, K.; Valko, M. Advances in Metal-Induced Oxidative Stress and Human Disease. *Toxicology* **2011**, *283* (2–3), 65–87. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2011.03.001>.
- (30) Sun, L.; Adam, S. M.; Mokdad, W.; David, R.; Milet, A.; Artero, V.; Duboc, C. A Bio-Inspired Heterodinuclear Hydrogenase CoFe Complex. *Faraday Discuss.* **2022**, *234*, 34–41. <https://doi.org/10.1039/D1FD00085C>.
- (31) Trammell, R.; Rajabimoghadam, K.; Garcia-Bosch, I. Copper-Promoted Functionalization of Organic Molecules: From Biologically Relevant Cu/O₂ Model Systems to Organometallic Transformations. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2954–3031. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00368>.
- (32) Mukherjee, S.; Pal, C. K.; Kotakonda, M.; Joshi, M.; Shit, M.; Ghosh, P.; Choudhury, A. R.; Biswas, B. Solvent Induced Distortion in a Square Planar Copper(II) Complex Containing an Azo-Functionalized Schiff Base: Synthesis, Crystal Structure, in-Vitro Fungicidal and Anti-Proliferative, and Catecholase Activity. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1245*, 131057. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131057>.
- (33) Peterson, R. L.; Himes, R. A.; Kotani, H.; Suenobu, T.; Tian, L.; Siegler, M. A.; Solomon, E. I.; Fukuzumi, S.; Karlin, K. D. Cupric Superoxo-Mediated Intermolecular C–H Activation Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (6), 1702–1705. <https://doi.org/10.1021/ja110466q>.
- (34) Würtele, C.; Sander, O.; Lutz, V.; Waitz, T.; Tucek, F.; Schindler, S. *Aliphatic C–H Bond Oxidation of Toluene Using Copper Peroxo Complexes That Are Stable at Room Temperature*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ja902327s>.
- (35) Hoffmann, A.; Citek, C.; Binder, S.; Goos, A.; Rübhausen, M.; Troepfner, O.; Ivanović-Burmazović, I.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P.; Herres-Pawlis, S. Catalytic

- Phenol Hydroxylation with Dioxygen: Extension of the Tyrosinase Mechanism beyond the Protein Matrix. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (20), 5398–5401. <https://doi.org/10.1002/anie.201301249>.
- (36) Beňová, E.; Zeleňák, V.; Halamová, D.; Almáši, M.; Petruľová, V.; Psoťka, M.; Zeleňáková, A.; Bačkor, M.; Hornebecq, V. A Drug Delivery System Based on Switchable Photo-Controlled p-Coumaric Acid Derivatives Anchored on Mesoporous Silica. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5* (4), 817–825. <https://doi.org/10.1039/C6TB02040B>.
- (37) Kavanagh, P. On the Use of Surface-Confined Molecular Catalysts in Fuel Cell Development. *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *29*, 100765. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100765>.
- (38) Zdravkov, B.; Čermák, J.; Šefara, M.; Janků, J. Pore Classification in the Characterization of Porous Materials: A Perspective. *Open Chem.* **2007**, *5* (2), 385–395. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>.
- (39) Cecilia, J. A.; Moreno Tost, R.; Retuerto Millán, M. Mesoporous Materials: From Synthesis to Applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20* (13), 3213. <https://doi.org/10.3390/ijms20133213>.
- (40) Chadha, U.; Selvaraj, S. K.; Ashokan, H.; Hariharan, S. P.; Mathew Paul, V.; Venkatarangan, V.; Paramasivam, V. Complex Nanomaterials in Catalysis for Chemically Significant Applications: From Synthesis and Hydrocarbon Processing to Renewable Energy Applications. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2022**, *2022*, 1–72. <https://doi.org/10.1155/2022/1552334>.
- (41) Gentil, S.; Molloy, J. K.; Carrière, M.; Gellon, G.; Philouze, C.; Serre, D.; Thomas, F.; Le Goff, A. Substituent Effects in Carbon-Nanotube-Supported Copper Phenolato Complexes for Oxygen Reduction Reaction. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (10), 6922–6929. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00157>.
- (42) Yamamura, M.; Chaki, K.; Wakatsuki, T.; Okado, H.; Fujimoto, K. Synthesis of ZSM-5 Zeolite with Small Crystal Size and Its Catalytic Performance for Ethylene Oligomerization. *Zeolites* **1994**, *14* (8), 643–649. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90121-X](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90121-X).
- (43) Moosavifar, M.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I. Host (Nanocavity of Zeolite Y)-Guest (Ruthenium(III) Salophen Complex) Nanocomposite Materials: An Efficient and Reusable Catalyst for Shape-Selective Epoxidation of Linear Alkenes with Sodium Periodate. *J. Mol. Catal. Chem.* **2013**, *377*, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.034>.
- (44) Xia, C.; Ju, L.; Zhao, Y.; Xu, H.; Zhu, B.; Gao, F.; Lin, M.; Dai, Z.; Zou, X.; Shu, X. Heterogeneous Oxidation of Cyclohexanone Catalyzed by TS-1: Combined Experimental and DFT Studies. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36* (6), 845–854. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60859-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60859-2).
- (45) Liu, J.; Goetjen, T. A.; Wang, Q.; Knapp, J. G.; Wasson, M. C.; Yang, Y.; Syed, Z. H.; Delferro, M.; Notestein, J. M.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. MOF-Enabled Confinement and Related Effects for Chemical Catalyst Presentation and Utilization. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (3), 1045–1097. <https://doi.org/10.1039/D1CS00968K>.
- (46) Rungtaweevoranit, B.; Baek, J.; Araujo, J. R.; Archanjo, B. S.; Choi, K. M.; Yaghi, O. M.; Somorjai, G. A. Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-Based Metal–Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7645–7649. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03637>.
- (47) Moosavifar, M.; Alemi, A.; Marefat, M. R.; Nouruzi, N.; Mahmoodi, H. The Effect of Synthesis Method and Post-Synthesis Treatment on the Formation of Neutral Mn(II) Complex into Anionic Zeolite Structure and Investigation of Its Catalytic Activity in the Epoxidation of Alkenes. *J. Iran. Chem. Soc.* **2014**, *11* (6), 1561–1567. <https://doi.org/10.1007/s13738-014-0427-5>.

- (48) Albela, B.; Bonneviot, L. Surface Molecular Engineering in the Confined Space of Templated Porous Silica. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4115–4131. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03437J>.
- (49) Chen, J.; Li, Q.; Xu, R.; Xiao, F. Distinguishing the Silanol Groups in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34* (23–24), 2694–2696. <https://doi.org/10.1002/anie.199526941>.
- (50) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>.
- (51) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- (52) Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica. *Nature* **1995**, *378* (6555), 366–368. <https://doi.org/10.1038/378366a0>.
- (53) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature* **1994**, *368* (6469), 317–321. <https://doi.org/10.1038/368317a0>.
- (54) Reinert, P.; Garcia, B.; Morin, C.; Badiei, A.; Perriat, P.; Tillement, O.; Bonneviot, L. Cationic Tern Plating with Organic Counterion for Superstable Mesoporous Silica. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 2003; Vol. 146, pp 133–136. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(03\)80345-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(03)80345-2).
- (55) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- (56) Abry, S.; Zhang, P.; Albela, B.; Bonneviot, L. Site Isolation and Coordination Control of a Transition Metal Ion by Molecular Surface Engineering in Mesoporous Silica: The Case of a Bio-Inspired Copper–Polyamine Grafted Complex. *RSC Adv* **2014**, *4* (108), 62903–62911. <https://doi.org/10.1039/C4RA10109J>.
- (57) Pasricha, S.; Gahlot, P.; Mittal, K.; Rai, D.; Avasthi, N.; Kaur, H.; Rai, S. Functionalized MCM-41: Versatile Catalysts for Organic Transformations. *ChemistrySelect* **2022**, *7* (7), e202103674. <https://doi.org/10.1002/slct.202103674>.
- (58) Jollet, V.; Albela, B.; Sénéchal-David, K.; Jégou, P.; Kolodziej, E.; Sainton, J.; Bonneviot, L.; Banse, F. Confinement of a Bioinspired Nonheme Fe(II) Complex in 2D Hexagonal Mesoporous Silica with Metal Site Isolation. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (32), 11607. <https://doi.org/10.1039/c3dt50590a>.
- (59) Calmettes, S.; Albela, B.; Hamelin, O.; Ménage, S.; Miomandre, F.; Bonneviot, L. Multistep Anchoring of a Catalytically Active Ruthenium Complex in Porous Mesostructured Silica. *New J. Chem.* **2008**, *32* (4), 727. <https://doi.org/10.1039/b717190k>.
- (60) Torelli, S.; Orio, M.; Pécaut, J.; Jamet, H.; Le Pape, L.; Ménage, S. A Cu₂S₂⁺ Mixed-Valent Core Featuring a Cu–Cu Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (44), 8249–8252. <https://doi.org/10.1002/anie.201003411>.
- (61) Esmieu, C.; Orio, M.; Torelli, S.; Le Pape, L.; Pécaut, J.; Lebrun, C.; Ménage, S. N₂O Reduction at a Dissymmetric {Cu₂S}-Containing Mixed-Valent Center. *Chem Sci* **2014**, *5* (12), 4774–4784. <https://doi.org/10.1039/C4SC01487A>.

- (62) Mangué, J.; Gondre, C.; Pécaut, J.; Duboc, C.; Ménage, S.; Torelli, S. Controlled O₂ Reduction at a Mixed-Valent (II,I) Cu₂S Core. *Chem. Commun.* **2020**, 56 (67), 9636–9639. <https://doi.org/10.1039/D0CC03987J>.
- (63) Štěpnička, P. Forever Young: The First Seventy Years of Ferrocene. *Dalton Trans.* **2022**, 51 (21), 8085–8102. <https://doi.org/10.1039/D2DT00903J>.
- (64) Werner, H. At Least 60 Years of Ferrocene: The Discovery and Rediscovery of the Sandwich Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (25), 6052–6058. <https://doi.org/10.1002/anie.201201598>.
- (65) Snegur, L. V. Modern Trends in Bio-Organometallic Ferrocene Chemistry. *Inorganics* **2022**, 10 (12), 226. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120226>.
- (66) van Staveren, D. R.; Metzler-Nolte, N. Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (12), 5931–5986. <https://doi.org/10.1021/cr0101510>.
- (67) Jaouen, G.; Vessières, A.; Top, S. Ferrocifen Type Anti Cancer Drugs. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (24), 8802–8817. <https://doi.org/10.1039/C5CS00486A>.
- (68) Wang, Y.; Pigeon, P.; Top, S.; Sanz García, J.; Troufflard, C.; Ciofini, I.; McGlinchey, M. J.; Jaouen, G. Atypical Lone Pair– π Interaction with Quinone Methides in a Series of Imido-Ferrociphenol Anticancer Drug Candidates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (25), 8421–8425. <https://doi.org/10.1002/anie.201902456>.
- (69) Raičević, V.; Radulović, N.; Jovanović, L.; Rodić, M.; Kuzminac, I.; Jakimov, D.; Wrodnigg, T.; Knedel, T.; Janiak, C.; Sakač, M. Ferrocenylmethylation of Estrone and Estradiol: Structure, Electrochemistry, and Antiproliferative Activity of New Ferrocene–Steroid Conjugates. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, 34 (10). <https://doi.org/10.1002/aoc.5889>.
- (70) Abbas, G.; Irfan, A.; Ahmed, I.; Al-Zeidaneen, F. K.; Muthu, S.; Fuhr, O.; Thomas, R. Synthesis and Investigation of Anti-COVID19 Ability of Ferrocene Schiff Base Derivatives by Quantum Chemical and Molecular Docking. *J. Mol. Struct.* **2022**, 1253, 132242. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132242>.
- (71) Jha, B. N.; Singh, N.; Sahay, A. N.; Raghuvanshi, A. Scope of Ferrocene in Cathodic Materials of Lithium-Ion Batteries (LIBs): A Review. *J. Electron. Mater.* **2021**, 50 (11), 6073–6086. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09176-0>.
- (72) Tamura, K.; Akutagawa, N.; Satoh, M.; Wada, J.; Masuda, T. Charge/Discharge Properties of Organometallic Batteries Fabricated with Ferrocene–Containing Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29 (24), 1944–1949. <https://doi.org/10.1002/marc.200800526>.
- (73) Beladi-Mousavi, S. M.; Sadaf, S.; Walder, L.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Eigler, S.; Halbig, C. E. Poly(Vinylferrocene)–Reduced Graphene Oxide as a High Power/High Capacity Cathodic Battery Material. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6 (12), 1600108. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600108>.
- (74) Usman, M.; Wang, L.; Yu, H.; Haq, F.; Haroon, M.; Summe Ullah, R.; Khan, A.; Fahad, S.; Nazir, A.; Elshaarani, T. Recent Progress on Ferrocene-Based Burning Rate Catalysts for Propellant Applications. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 872, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.015>.
- (75) Amin, B. U.; Yu, H.; Wang, L.; Nazir, A.; Fahad, S.; Haq, F.; Mahmood, S.; Liang, R.; Uddin, M. A.; Lin, T. Recent Advances on Ferrocene-Based Compounds and Polymers as a Burning Rate Catalysts for Propellants. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 921, 121368. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121368>.
- (76) Gu, H.; Mu, S.; Qiu, G.; Liu, X.; Zhang, L.; Yuan, Y.; Astruc, D. Redox-Stimuli-Responsive Drug Delivery Systems with Supramolecular Ferrocenyl-Containing Polymers for Controlled Release. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 364, 51–85. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.013>.
- (77) Saravanakumar, D.; Sengottuvelan, N.; Narayanan, V.; Kandaswamy, M.; Varghese, T. L. Burning-Rate Enhancement of a High-Energy Rocket Composite Solid Propellant

- Based on Ferrocene-Grafted Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Binder. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119* (5), 2517–2524. <https://doi.org/10.1002/app.32859>.
- (78) Zhu, J.-C.; Cui, D.-X.; Li, Y.-D.; Jiang, R.; Chen, W.-P.; Wang, P.-A. Ferrocene as a Privileged Framework for Chiral Organocatalysts. *ChemCatChem* **2018**, *10* (5), 907–919. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701362>.
- (79) Pereira, S. I.; Adrio, J.; Silva, A. M. S.; Carretero, J. C. Ferrocenylphosphines as New Catalysts for Baylis–Hillman Reactions. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (24), 10175–10177. <https://doi.org/10.1021/jo051701n>.
- (80) Check, C. T.; Jang, K. P.; Schwamb, C. B.; Wong, A. S.; Wang, M. H.; Scheidt, K. A. Ferrocene-Based Planar Chiral Imidazopyridinium Salts for Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (14), 4264–4268. <https://doi.org/10.1002/anie.201410118>.
- (81) Stemper, J.; Isaac, K.; Duret, V.; Retailleau, P.; Voituriez, A.; Betzer, J.-F.; Marinetti, A. [3,3]Paracyclophanes as Planar Chiral Scaffolds for the Synthesis of New Phosphoric Acids. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (54), 6084–6086. <https://doi.org/10.1039/C3CC41496E>.
- (82) Sahoo, S. K. Fluorescent Chemosensors Containing Redox-Active Ferrocene: A Review. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (34), 11681–11700. <https://doi.org/10.1039/D1DT02077C>.
- (83) Cao, L.; Zhang, R.; Zhang, W.; Du, Z.; Liu, C.; Ye, Z.; Song, B.; Yuan, J. A Ruthenium(II) Complex-Based Lysosome-Targetable Multisignal Chemosensor for in Vivo Detection of Hypochlorous Acid. *Biomaterials* **2015**, *68*, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.07.052>.
- (84) Batterjee, S. M.; Marzouk, M. I.; Aazab, M. E.; El-Hashash, M. A. The Electrochemistry of Some Ferrocene Derivatives: Redox Potential and Substituent Effects. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17* (5), 291–297. <https://doi.org/10.1002/aoc.414>.
- (85) Paul, A.; Borrelli, R.; Bouyanfif, H.; Gottis, S.; Sauvage, F. Tunable Redox Potential, Optical Properties, and Enhanced Stability of Modified Ferrocene-Based Complexes. *ACS Omega* **2019**, *4* (12), 14780–14789. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01341>.
- (86) Kelly, A. M.; Katif, N.; James, T. D.; Marken, F. N,N-Butyl-Decamethylferrocenyl-Amine Reactivity at Liquid | Liquid Interfaces: Electrochemically Driven Anion Transfer vs. pH Driven Proton Transfer. *New J. Chem.* **2010**, *34* (7), 1261. <https://doi.org/10.1039/c0nj00166j>.
- (87) Bruña, S.; González-Vadillo, A. M.; Nieto, D.; Pastor, C.; Cuadrado, I. Vinyl-Functionalized Silanes and Disiloxanes with Electronically Communicated Ferrocenyl Units. *Organometallics* **2010**, *29* (12), 2796–2807. <https://doi.org/10.1021/om1002733>.
- (88) Wrackmeyer, B.; Klimkina, E. V. Vinylsilylferrocenes and Ethynyl(Vinyl)Silylferrocenes. Synthesis, Multinuclear Magnetic Resonance Study and DFT Calculations. *Z. Für Naturforschung B* **2014**, *69* (6), 704–714. <https://doi.org/10.5560/znb.2014-4020>.
- (89) Naga, N.; Saito, Y. Synthesis and Properties of Poly(Ferrocenylsilane)s Containing Si-Vinylene Units in the Main Chain. *Int. J. Chem.* **2016**, *8* (2), 86. <https://doi.org/10.5539/ijc.v8n2p86>.
- (90) Jutzi, P.; Batz, C.; Neumann, B.; Stammli, H.-G. Maximum Functionalization of Metallocenes: Decaallylferrocene and Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (18), 2118–2121. <https://doi.org/10.1002/anie.199621181>.
- (91) Pan, Y.; Mague, J. T.; Fink, M. J. Stable Bis(Silyl)Palladium Complexes: Synthesis, Structure, and Bis-Silylation of Acetylenes. *Organometallics* **1992**, *11* (11), 3495–3497. <https://doi.org/10.1021/om00059a005>.
- (92) Meister, T. K.; Riener, K.; Gigler, P.; Stohrer, J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Platinum Catalysis Revisited—Unraveling Principles of Catalytic Olefin

- Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 1274–1284. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02624>.
- (93) Voronkov, M. G.; Baryshok, V. P. Metallatranes. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239* (1), 199–249. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94113-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94113-5).
- (94) Huang, K.-W.; Hsieh, C.-W.; Kan, H.-C.; Hsieh, M.-L.; Hsieh, S.; Chau, L.-K.; Cheng, T.-E.; Lin, W.-T. Improved Performance of Aminopropylsilatrane over Aminopropyltriethoxysilane as a Linker for Nanoparticle-Based Plasmon Resonance Sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *163* (1), 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.037>.
- (95) Chen, S.-W.; Hong, T. T. A.; Chiang, C.-T.; Chau, L.-K.; Huang, C.-J. Versatile Thiol- and Amino-Functionalized Silatranes for in-Situ Polymerization and Immobilization of Gold Nanoparticles. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2022**, *132*, 104129. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.10.029>.
- (96) Adamovich, S. N.; Oborina, E. N.; Nalibayeva, A. M.; Rozentsveig, I. B. 3-Aminopropylsilatrane and Its Derivatives: A Variety of Applications. *Molecules* **2022**, *27* (11), 3549. <https://doi.org/10.3390/molecules27113549>.
- (97) Heinig, M. F.; Bastos da Silva Fanta, A.; Wagner, J. B.; Kadkhodazadeh, S. Aminopropylsilatrane Linkers for Easy and Fast Fabrication of High-Quality 10 Nm Thick Gold Films on SiO₂ Substrates. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3* (5), 4418–4427. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00531>.
- (98) Materna, K. L.; Brennan, B. J.; Brudvig, G. W. Silatranes for Binding Inorganic Complexes to Metal Oxide Surfaces. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (47), 20312–20315. <https://doi.org/10.1039/C5DT03463A>.
- (99) Troiano, J. L.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Optimization of Surface Loading of the Silatrane Anchoring Group on TiO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (5), 6582–6589. <https://doi.org/10.1021/acсами.1c20678>.
- (100) Singh, G.; Arora, A.; Kalra, P.; Maurya, I. K.; Ruizc, C. E.; Estebanc, M. A.; Sinha, S.; Goyal, K.; Sehgal, R. A Strategic Approach to the Synthesis of Ferrocene Appended Chalcone Linked Triazole Allied Organosilatranes: Antibacterial, Antifungal, Antiparasitic and Antioxidant Studies. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, *27* (1), 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.11.038>.
- (101) Chen, L.; Xie, Q.; Sun, L.; Wang, H. Synthesis and Characterization of 1-Ferrocenecarboxysilatranes and Crystal Structures of FcC(CH₃)₂CHCOOSi(OCH₂CH₂)₃N and p-FcC₆H₄COOSi(OCH₂CH₂)₃N. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *678* (1–2), 90–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00449-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00449-2).
- (102) Pedersen, B.; Wagner, G.; Herrmann, R.; Scherer, W.; Meerholz, K.; Schmäzlin, E.; Bräuchle, C. Ferrocenylethenylsilatranes and a Cymantrenylsilatrane. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *590* (2), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00440-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00440-4).
- (103) Lansing, J. C.; Camara, J. M.; Gray, D. E.; Rauchfuss, T. B. Hydrogen Production Catalyzed by Bidirectional, Biomimetic Models of the [FeFe]-Hydrogenase Active Site. *Organometallics* **2014**, *33* (20), 5897–5906. <https://doi.org/10.1021/om5004013>.
- (104) Esmieu, C.; Orio, M.; Ménage, S.; Torelli, S. Influence of Copper Coordination Spheres on Nitrous Oxide Reductase (N₂ Or) Activity of a Mixed-Valent Copper Complex Containing a {Cu₂S} Core. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (17), 11649–11655. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01594>.
- (105) Zou, C.; Wrighton, M. S. Synthesis of Octamethylferrocene Derivatives via Reaction of (Octamethylferrocenyl)Methyl Carbocation with Nucleophiles and Application to Functionalization of Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (21), 7578–7584. <https://doi.org/10.1021/ja00177a020>.
- (106) Bensley, D. M.; Mintz, E. A.; Sussangkarn, S. J. Synthesis of [C₅(CH₃)₄H]CH₂CH₂CH₂P(C₆H₅)₂: A Novel Heterodifunctional Ligand Possessing

- Both a Tetramethylcyclopentadiene and a Remote Diphenylphosphine Functionality. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (18), 4417–4419. <https://doi.org/10.1021/jo00253a048>.
- (107) Ogasa, M.; Mallin, D. T.; Macomber, D. W.; Rausch, M. D.; Rogers, R. D.; Rollins, A. N. Synthetic and Structural Studies on New Vinylcyclopentadienyl Derivatives of Titanium, Iron and Thallium. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405* (1), 41–52. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)83154-V](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)83154-V).
- (108) Okuda, J.; Zimmermann, K. H. Synthese von 1-(but-3-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-komplexen des eisens und cobalts. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344* (1), C1–C4. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(88\)80219-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)80219-5).
- (109) Ahn, S.; Song, Y.-S.; Yoo, B. R.; Jung, I. N. Lewis Acid-Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Ferrocene with Allylchlorosilanen. *Organometallics* **2000**, *19* (14), 2777–2780. <https://doi.org/10.1021/om0000865>.
- (110) Roemer, M.; Skelton, B. W.; Piggott, M. J.; Koutsantonis, G. A. 1,1'-Diacetyloctamethylferrocene: An Overlooked and Overdue Synthone Leading to the Facile Synthesis of an Octamethylferrocenophane. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (47), 18817–18821. <https://doi.org/10.1039/C6DT03820D>.
- (111) Hobi, M.; Ruppert, O.; Gramlich, V.; Togni, A. Stepwise Synthesis of Octamethylferrocene-1,1'-Dicarbaldehyde. Preparation of New Electron Donors for Charge-Transfer Complexes. *Organometallics* **1997**, *16* (7), 1384–1391. <https://doi.org/10.1021/om9609978>.
- (112) Jutzi, P.; Heidemann, T.; Neumann, B.; Stammler, H. G. Funktionalisierte siliciumverbindungen mit ω -tetramethyl- und ω -pentamethylcyclopentadienylalkyl-liganden: Molekulare bausteine zur darstellung von metall-haltigen polymeren. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472* (1), 27–38. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)80190-8](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)80190-8).
- (113) Tejo, C.; See, Y. F. A.; Mathiew, M.; Chan, P. W. H. Synthesis of 1,4-Amino Alcohols by Grignard Reagent Addition to THF and N-Tosyliminobenzylidiodinane. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (3), 844–848. <https://doi.org/10.1039/C5OB02302E>.
- (114) Booth, B. L.; Ofunne, G. C.; Stacey, C.; Tait, P. J. T. Silica-Supported Cyclopentadienyl-Rhodium(I), -Cobalt(I), and -Titanium(IV) Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315* (2), 143–156. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(86\)80433-8](https://doi.org/10.1016/0022-328X(86)80433-8).
- (115) Deriabin, K. V.; Lobanovskaia, E. K.; Kirichenko, S. O.; Barshutina, M. N.; Musienko, P. E.; Islamova, R. M. Synthesis of Ferrocenyl-Containing Silicone Rubbers via Platinum-Catalyzed Si–H Self-Cross-Linking. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34* (1), e5300. <https://doi.org/10.1002/aoc.5300>.
- (116) P. D'Amelia, R.; Mancuso, J.; F. Nirode, W.; Singh, S. Characterization and Synthesis of Functionalized Polysilalkylene Siloxane Monomers by Hydrosilylation Reaction. *World J. Org. Chem.* **2019**, *7* (1), 5–13. <https://doi.org/10.12691/wjoc-7-1-2>.
- (117) Broadnax, A. D.; Lampert, Z. A.; Scharmann, B.; Jurchescu, O. D.; Welker, M. E. Ferrocenealkylsilane Molecular Rectifiers. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *856*, 23–26. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.019>.
- (118) Garg, B.; Bisht, T.; Ling, Y.-C. A Hydrosilylation Approach to Silicon-Bridged Functional Dipyrromethanes: Introducing Silicon to A New Arena. *Chem. – Asian J.* **2020**, *15* (1), 66–71. <https://doi.org/10.1002/asia.201901424>.
- (119) Shin, H.; Moon, B. Careful Investigation of the Hydrosilylation of Olefins at Poly(Ethylene Glycol) Chain Ends and Development of a New Silyl Hydride to Avoid Side Reactions. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2018**, *56* (5), 527–536. <https://doi.org/10.1002/pola.28924>.
- (120) Maliszewski, B. P.; Tzouras, N. V.; Guillet, S. G.; Saab, M.; Beliš, M.; Van Hecke, K.; Nahra, F.; Nolan, S. P. A General Protocol for the Synthesis of Pt-NHC (NHC = N-

- Heterocyclic Carbene) Hydrosilylation Catalysts. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (41), 14673–14679. <https://doi.org/10.1039/D0DT03480K>.
- (121) Skander, M.; Retailleau, P.; Bourrié, B.; Schio, L.; Mailliet, P.; Marinetti, A. N-Heterocyclic Carbene-Amine Pt(II) Complexes, a New Chemical Space for the Development of Platinum-Based Anticancer Drugs. *J. Med. Chem.* **2010**, 53 (5), 2146–2154. <https://doi.org/10.1021/jm901693m>.
- (122) Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation Reaction of Olefins: Recent Advances and Perspectives. *RSC Adv.* **2015**, 5 (26), 20603–20616. <https://doi.org/10.1039/C4RA17281G>.
- (123) Joshi, M. S.; Pigge, F. C. Construction of 1,2,4-Triazole Derivatives via Cyclocondensation of Alkylidene Dihydropyridines and Aryldiazonium Salts. *Org. Lett.* **2016**, 18 (22), 5916–5919. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03019>.
- (124) Nolan, E. M.; Ryu, J. W.; Jaworski, J.; Feazell, R. P.; Sheng, M.; Lippard, S. J. Zinspy Sensors with Enhanced Dynamic Range for Imaging Neuronal Cell Zinc Uptake and Mobilization. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (48), 15517–15528. <https://doi.org/10.1021/ja065759a>.
- (125) Nagaoka, Y.; Maeda, T.; Kawai, Y.; Nakashima, D.; Oikawa, T.; Shimoke, K.; Ikeuchi, T.; Kuwajima, H.; Uesato, S. Synthesis and Cancer Antiproliferative Activity of New Histone Deacetylase Inhibitors: Hydrophilic Hydroxamates and 2-Aminobenzamide-Containing Derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, 41 (6), 697–708. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.02.002>.
- (126) Cagnol, F.; Grosso, D.; Sanchez, C. A General One-Pot Process Leading to Highly Functionalised Ordered Mesoporous Silica Films. *Chem. Commun.* **2004**, No. 15, 1742–1743. <https://doi.org/10.1039/B403753G>.
- (127) Chaignon, J.; Bouizi, Y.; Davin, L.; Calin, N.; Albela, B.; Bonneviot, L. Minute-Made and Low Carbon Fingerprint Microwave Synthesis of High Quality Templated Mesoporous Silica. *Green Chem.* **2015**, 17 (5), 3130–3140. <https://doi.org/10.1039/C5GC00038F>.
- (128) Fang, L.; Albela, B.; Yang, B.; Zheng, Y.; Wu, P.; He, M.; Bonneviot, L. Size-Dependent Catalytic Activity of Oxo-Hydroxo Titanium Sub-Nanoislets Grafted on Organically Modified Mesoporous Silica. *Langmuir* **2018**, 34 (43), 12713–12722. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01932>.
- (129) Abry, S.; Lux, F.; Albela, B.; Artigas-Miquel, A.; Nicolas, S.; Jarry, B.; Perriat, P.; Lemercier, G.; Bonneviot, L. Europium(III) Complex Probing Distribution of Functions Grafted Using Molecular Stencil Patterning in 2D Hexagonal Mesostructured Porous Silica. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (12), 2349–2359. <https://doi.org/10.1021/cm802752r>.
- (130) Li, L.; Shi, J.; Yan, J.; Zhao, X.; Chen, H. Mesoporous SBA-15 Material Functionalized with Ferrocene Group and Its Use as Heterogeneous Catalyst for Benzene Hydroxylation. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, 263 (2), 213–217. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.015>.
- (131) Delacote, C.; Bouillon, J.-P.; Walcarius, A. Voltammetric Response of Ferrocene-Grafted Mesoporous Silica. *Electrochimica Acta* **2006**, 51 (28), 6373–6383. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.042>.
- (132) Habibi, D.; Faraji, A. R.; Arshadi, M.; Fierro, J. L. G. Characterization and Catalytic Activity of a Novel Fe Nano-Catalyst as Efficient Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Ethylbenzene, Cyclohexene, and Benzylalcohol. *J. Mol. Catal. Chem.* **2013**, 372, 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.02.014>.
- (133) Abry, S.; Albela, B.; Bonneviot, L. Toward Dual Function Patterning onto Surface of As-Made Mesostructured Silica. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, 8 (3), 741–752. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.12.008>.

- (134) Ryoo, R.; Ko, C. H.; Park, I.-S. Synthesis of Highly Ordered MCM-41 by Micelle-Packing Control with Mixed Surfactants. *Chem. Commun.* **1999**, No. 15, 1413–1414. <https://doi.org/10.1039/a904355a>.
- (135) Wang, A.; Kabe, T. Fine-Tuning of Pore Size of MCM-41 by Adjusting the Initial pH of the Synthesis Mixture. *Chem. Commun.* **1999**, No. 20, 2067–2068. <https://doi.org/10.1039/a906275k>.
- (136) Corma, A.; Kan, Q.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente, J.; Rey, F. Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (10), 2123–2126. <https://doi.org/10.1021/cm970203v>.
- (137) Sayari, A.; Yang, Y.; Kruk, M.; Jaroniec, M. Expanding the Pore Size of MCM-41 Silicas: Use of Amines as Expanders in Direct Synthesis and Postsynthesis Procedures. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (18), 3651–3658. <https://doi.org/10.1021/jp984504j>.
- (138) Lefèvre, B.; Galarneau, A.; Iapichella, J.; Petitto, C.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Bayram-Hahn, Z.; Skudas, R.; Unger, K. Synthesis of Large-Pore Mesoporous Silicas as Discrete Spheres. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (3), 601–607. <https://doi.org/10.1021/cm048481z>.
- (139) Wang, S.; Shi, Y.; Ma, X.; Gong, J. Tuning Porosity of Ti-MCM-41: Implication for Shape Selective Catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (6), 2154–2160. <https://doi.org/10.1021/am200380a>.
- (140) Blin, J. L.; Su, B. L. Tailoring Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas Using One or Two Organic Auxiliaries as Expanders. *Langmuir* **2002**, *18* (13), 5303–5308. <https://doi.org/10.1021/la020042w>.
- (141) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. A Unified Interpretation of High-Temperature Pore Size Expansion Processes in MCM-41 Mesoporous Silicas. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (22), 4590–4598. <https://doi.org/10.1021/jp9844258>.
- (142) Méhn, D.; Kónya, Z.; Halász, J.; Nagy, J. B.; Rác, B.; Molnár, A.; Kiricsi, I. Flexibility of the MCM-41 Structure: Pore Expansion and Wall-Thickening in MCM-41 Derivatives. *Appl. Catal. Gen.* **2002**, *232* (1), 67–76. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00080-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00080-7).
- (143) Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 7. Adsorption of Volatile Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (13), 4761–4766. <https://doi.org/10.1021/es0627996>.
- (144) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- (145) Yang, X.; Tao, J.; Liu, Q.; Zhang, X.; Cao, B. Molecular Dynamics Simulation of Thermophysical Properties of Binary RP-3 Surrogate Fuel Mixtures Containing Trimethylbenzene, n-Decane, and n-Dodecane. *J. Mol. Liq.* **2022**, *359*, 119258. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119258>.
- (146) Sousa, J. S.; D’Imprima, E.; Vonck, J. Mitochondrial Respiratory Chain Complexes. In *Membrane Protein Complexes: Structure and Function*; Harris, J. R., Boekema, E. J., Eds.; Subcellular Biochemistry; Springer: Singapore, 2018; pp 167–227. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7757-9_7.
- (147) Miglbauer, E.; Wójcik, P. J.; Głowacki, E. D. Single-Compartment Hydrogen Peroxide Fuel Cells with Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Cathodes. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (84), 11873–11876. <https://doi.org/10.1039/C8CC06802J>.
- (148) Targhan, H.; Evans, P.; Bahrami, K. A Review of the Role of Hydrogen Peroxide in Organic Transformations. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *104*, 295–332. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.024>.
- (149) Pan, H.; Gao, Y.; Li, N.; Zhou, Y.; Lin, Q.; Jiang, J. Recent Advances in Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide System for Water Treatment. *Chem. Eng. J.* **2021**, *408*, 127332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127332>.

- (150) Prat, C.; Vicente, M.; Esplugas, S. Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Water Res.* **1988**, *22* (6), 663–668. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90176-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90176-5).
- (151) Chan, R. J. H.; Su, Y. O.; Kuwana, T. Electrocatalysis of Oxygen Reduction. 5. Oxygen to Hydrogen Peroxide Conversion by Cobalt(II) Tetrakis(N-Methyl-4-Pyridyl)Porphyrin. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (23), 3777–3784. <https://doi.org/10.1021/ic00217a017>.
- (152) Li, Y.; Li, Q.; Wang, H.; Zhang, L.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications. *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2* (4), 518–538. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00052-4>.
- (153) Artero, V. Bioinspired Catalytic Materials for Energy-Relevant Conversions. *Nat. Energy* **2017**, *2* (9), 17131. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.131>.
- (154) Le, J. M.; Bren, K. L. Engineered Enzymes and Bioinspired Catalysts for Energy Conversion. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (9), 2168–2180. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b01308>.
- (155) Zhao, Y.; Yu, G.; Wang, F.; Wei, P.; Liu, J. Bioinspired Transition-Metal Complexes as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25* (15), 3726–3739. <https://doi.org/10.1002/chem.201803764>.
- (156) Solomon, E. I.; Ginsbach, J. W.; Heppner, D. E.; Kieber-Emmons, M. T.; Kjaergaard, C. H.; Smeets, P. J.; Tian, L.; Woertink, J. S. Copper Dioxygen (Bio)Inorganic Chemistry. *Faraday Discuss* **2011**, *148*, 11–39. <https://doi.org/10.1039/C005500J>.
- (157) Tahsini, L.; Kotani, H.; Lee, Y.-M.; Cho, J.; Nam, W.; Karlin, K. D.; Fukuzumi, S. Electron-Transfer Reduction of Dinuclear Copper Peroxo and Bis- μ -Oxo Complexes Leading to the Catalytic Four-Electron Reduction of Dioxygen to Water. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (4), 1084–1093. <https://doi.org/10.1002/chem.201103215>.
- (158) Fukuzumi, S.; Tahsini, L.; Lee, Y.-M.; Ohkubo, K.; Nam, W.; Karlin, K. D. Factors That Control Catalytic Two- versus Four-Electron Reduction of Dioxygen by Copper Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (16), 7025–7035. <https://doi.org/10.1021/ja211656g>.
- (159) Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Lucas, H. R.; Doi, K.; Suenobu, T.; Peterson, R. L.; Karlin, K. D. Mononuclear Copper Complex-Catalyzed Four-Electron Reduction of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (20), 6874–6875. <https://doi.org/10.1021/ja100538x>.
- (160) Das, D.; Lee, Y.-M.; Ohkubo, K.; Nam, W.; Karlin, K. D.; Fukuzumi, S. Temperature-Independent Catalytic Two-Electron Reduction of Dioxygen by Ferrocenes with a Copper(II) Tris[2-(2-Pyridyl)Ethyl]Amine Catalyst in the Presence of Perchloric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (7), 2825–2834. <https://doi.org/10.1021/ja312523u>.
- (161) Kakuda, S.; Rolle, C. J.; Ohkubo, K.; Siegler, M. A.; Karlin, K. D.; Fukuzumi, S. Lewis Acid-Induced Change from Four- to Two-Electron Reduction of Dioxygen Catalyzed by Copper Complexes Using Scandium Triflate. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (9), 3330–3337. <https://doi.org/10.1021/ja512584r>.
- (162) Smits, N. W. G.; van Dijk, B.; de Bruin, I.; Groeneveld, S. L. T.; Siegler, M. A.; Hettterscheid, D. G. H. Influence of Ligand Denticity and Flexibility on the Molecular Copper Mediated Oxygen Reduction Reaction. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (22), 16398–16409. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02204>.
- (163) Davydov, R.; Herzog, A. E.; Jodts, R. J.; Karlin, K. D.; Hoffman, B. M. End-On Copper(I) Superoxo and Cu(II) Peroxo and Hydroperoxo Complexes Generated by Cryoreduction/Annealing and Characterized by EPR/ENDOR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (1), 377–389. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10252>.
- (164) Ali, A.; Prakash, D.; Majumder, P.; Ghosh, S.; Dutta, A. Flexible Ligand in a Molecular Cu Electrocatalyst Unfurls Bidirectional O₂/H₂O Conversion in Water. *ACS Catal.* **2021**, *11* (10), 5934–5941. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01542>.

- (165) Takamura, K.; Matsubara, C.; Matsumoto, T. Reaction Specificity of a Titanium(IV)-Porphyrin Complex to Hydrogen Peroxide in View of an Ab Initio Study. *Anal. Sci.* **2008**, *24* (3), 401–404. <https://doi.org/10.2116/analsci.24.401>.
- (166) Mair, R. D.; Graupner, A. J. Determination of Organic Peroxides by Iodine Liberation Procedures. *Anal. Chem.* **1964**, *36* (1), 194–204. <https://doi.org/10.1021/ac60207a061>.
- (167) Sergey V. Kryatov; Sonia Taktak; Ivan V. Korendovych, and; Rybak-Akimova*, E. V.; József Kaizer; Stéphane Torelli; Xiaopeng Shan; Sanjay Mandal; Vicki L. MacMurdo; Antoni Mairata i Payeras, and; Lawrence Que, J. *. *Dioxygen Binding to Complexes with FeII2(μ -OH)2 Cores: Steric Control of Activation Barriers and O2-Adduct Formation*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ic0485312>.
- (168) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Pousse, A.; Fischer, J. *Chimie inorganique*; De Boeck: Paris Bruxelles, 1996.
- (169) Wei, N.; Murthy, N. N.; Chen, Q.; Zubieta, J.; Karlin, K. D. Copper(I)/Dioxygen Reactivity of Mononuclear Complexes with Pyridyl and Quinolyl Tripodal Tetradentate Ligands: Reversible Formation of Cu:O₂ = 1:1 and 2:1 Adducts. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (9), 1953–1965. <https://doi.org/10.1021/ic00087a036>.
- (170) Ford, C. L.; Park, Y. J.; Matson, E. M.; Gordon, Z.; Fout, A. R. A Bioinspired Iron Catalyst for Nitrate and Perchlorate Reduction. *Science* **2016**, *354* (6313), 741–743. <https://doi.org/10.1126/science.aah6886>.
- (171) Kryatov, S. V.; Taktak, S.; Korendovych, I. V.; Rybak-Akimova, E. V.; Kaizer, J.; Torelli, S.; Shan, X.; Mandal, S.; MacMurdo, V. L.; Mairata i Payeras, A.; Que, L. Dioxygen Binding to Complexes with FeII2(μ -OH)2 Cores: Steric Control of Activation Barriers and O₂-Adduct Formation. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (1), 85–99. <https://doi.org/10.1021/ic0485312>.

Partie expérimentale

1. Descriptions de quelques techniques d'analyse utilisées

1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG consiste en une mesure de variation de masse d'un échantillon soumis à un gradient de température croissant, allant en général de 25 °C à 1000 °C et sous un flux de gaz.¹ Cette technique, bien que destructrice, consomme peu de produit (entre 5 à 20 mg).

Le schéma de décomposition d'un composé lui est propre. Il comporte plusieurs étapes de décomposition à différentes températures créant un profil de perte de masse caractéristique. Celle-ci correspond à la masse dite de perte au feu à 1000°C. Pour certains matériaux hybrides, cela peut devenir un inconvénient. Ils sont constitués de plusieurs espèces qui coexistent.

Pour les matrices inorganiques, la masse résiduelle est celle de cette matrice à laquelle s'ajoutent tous les éléments non volatils. Cet ensemble est oxydé à l'instar des métaux. Dans notre cas, il s'agit de la silice (SiO_2) et du fer (Fe_2O_3) qui contribueront à cette masse.

Ces analyses ont été réalisées autant que possible à chaque étape de fonctionnalisation organique ou d'élimination de tensio-actif pour vérifier que la prise ou la perte de masse correspondait à nos attentes. Ces analyses ont été appliquées en particulier à des matériaux silylés mésoporeux. Notons que pour mieux identifier les zones de perte de masse caractéristiques, il faut s'appuyer sur la courbe dérivée. La courbe dérivée est qualifiée de dérivée du Thermogramme (dTG).

Les silices mésoporeuses que nous avons préparées, dites LUS, présentent des profils types.² Le thermogramme présenté ci-dessous est celui d'une LUS-TMA dans laquelle les molécules tensio-actives de cétyltriméthylammonium, (CTA^+) ont été substituées par du tétraméthylammonium, TMA^+ (Figure 123). Quatre zones de températures caractéristiques se retrouvent sur ce graphique :

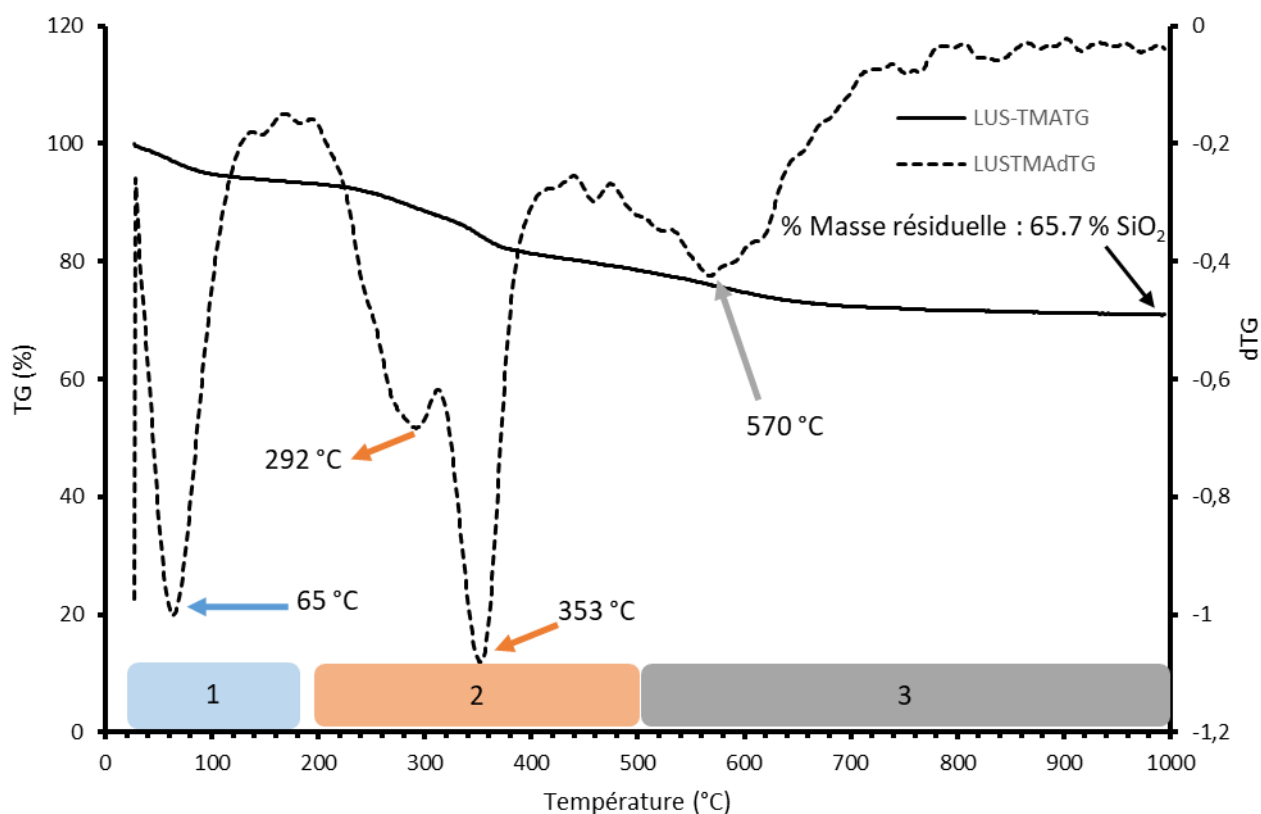


Figure 123. Thermogramme d'un matériau de type LUS-TMA, (trait plein) et sa dérivée (traits pointillés). En 1 (zone bleue) zone de phénomène de désorption des solvants, en 2 (zone orange), zone des phénomènes de désorptions et décompositions des composés organiques liés fortement à la surface, en 3 (zone grise) zone des phénomènes d'oxydation des métaux et de condensation des silanols.

1) 25 à 120 °C : zone des phénomènes de déshydratation (désorption des molécules d'eau de surface) et de désorption des solvants. L'étude de cette région offre une indication sur l'hygroscopie des LUS (plus le pourcentage de variation de masse sera grand, plus la surface de la LUS sera hydrophile). Sur la Figure 123, cette première perte pointée grâce à la dTG à 63°C s'étend de 25 à 120 °C (en pointillés, zone 1). À 120 °C, cette perte repérée sur le tracé TG (trait plein) correspond à 5.2 % de la masse totale de l'échantillon.

2) 180 à 500 °C : zone des phénomènes de désorptions et décompositions des composés organiques interagissant fortement avec les surfaces des LUS (liaisons électrostatiques et liaisons covalentes). L'étude de cette région offre une indication sur la nature des composés organiques présents en surface de la LUS. Ces phénomènes se retrouvent en zone 2 de la Figure 123, respectivement à 292 °C et 353 °C. Dans notre cas, les composants organiques sont des tensio-actifs. Ces derniers subissent dans un premier temps une désorption (rupture de leur liaison électrostatique avec les silanols de surfaces (292 °C)) puis dans un second temps ils commencent à se décomposer avec la hausse de température (353 °C). La somme de ces deux événements correspond à une variation de masse de 15.8 %.

3) 500 à 1000 °C : zones des phénomènes de condensations des groupements silanols et de l'oxydation des métaux (Figure 124). L'étude de cette zone donne une mesure précise de la masse résiduelle d'oxyde de silice composant la LUS.

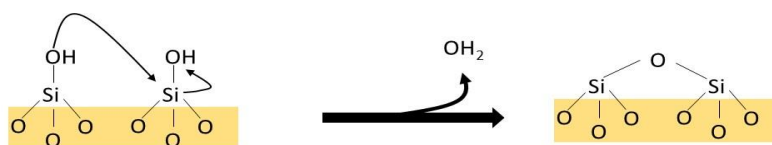


Figure 124. Représentation de la condensation des groupements silanols de surface à haute température.

Cette condensation est visible en zone 3 de la Figure 123 dès 450 °C et correspond à une variation de masse de 7,6 % de la masse totale de l'échantillon. La masse résiduelle de l'échantillon est lue quant à elle à 1000 °C. Elle correspond, ici, à 65,7 % de la masse totale de l'échantillon, soit à la quantité de SiO₂ totale présente dans celui-ci.

1.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Ces analyses sont réalisées en compléments des ATG. Elles permettent de déterminer la teneur massique des différents éléments constituant le matériau.

Ces analyses permettent de quantifier en pourcentage massique la teneur en C, N, S, Si, et différents métaux, dont le Fe. Pour nos échantillons, ce sont les pourcentages massiques en C, N et Fe qui ont été mesurés.

Chaque échantillon a été pesé et soumis à une étape de minéralisation dans 600 µL de l'acide nitrique à 30 % pendant une nuit. Après centrifugation, (3 min à 6000 rpm), 600 µL de surnageant sont prélevés puis mis en solution dans 6 mL d'acide nitrique à 30 % à différentes concentrations pour un dosage en fer par rapport à une solution standard à 1001 mg/L.

1.3. Infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR)

C'est une analyse dite spectrophotométrique. Elle est basée sur le principe de transmittance d'un rayon lumineux de type γ à travers un échantillon. En se basant sur ce principe, cette technique permet dans notre cas d'identifier les vibrations spécifiques des liaisons chimiques de surface excitées par le rayon émis.

Les spectres sont tracés par mesure de l'intensité du rayon transmit (I) traversant l'échantillon par rapport à l'intensité du rayon émis (I_0) et en fonction du nombre d'onde du rayon (Figure 125). Les vibrations de liaisons sont induites par le rayon lumineux traversant l'échantillon. Elles sont retranscrites en signaux d'absorbance ou transmittance sur le spectre puis converties directement par le logiciel par la transformée de Fourier. La transmittance (T) est directement liée à l'absorbance (A) selon $T = \frac{1}{\ln(A)}$ et $A = \frac{I}{I_0}$.

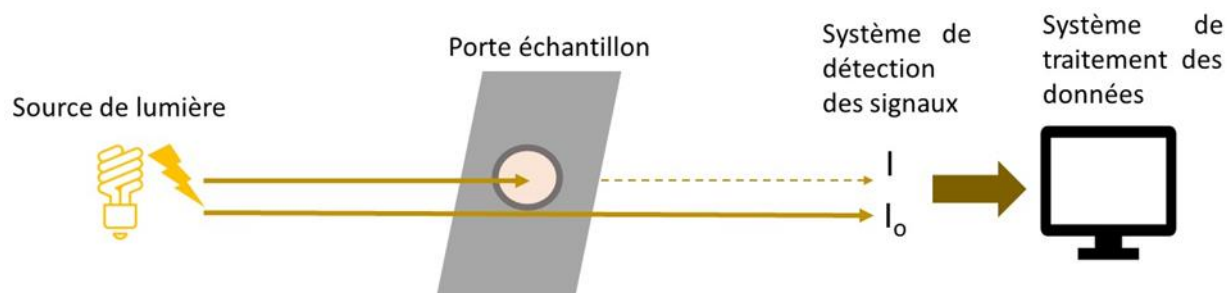


Figure 125. Représentation du principe de mesure de spectre FT-IR. I correspond à l'intensité transmise et I_0 correspond à l'intensité émise.

Dans le cas des LUS, les spectres sont enregistrés sur des pastilles de KBr et présentent des vibrations caractéristiques des groupements de surface compris typiquement entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le spectre enregistré pour une LUS-TMA (Figure 126) en est une illustration.

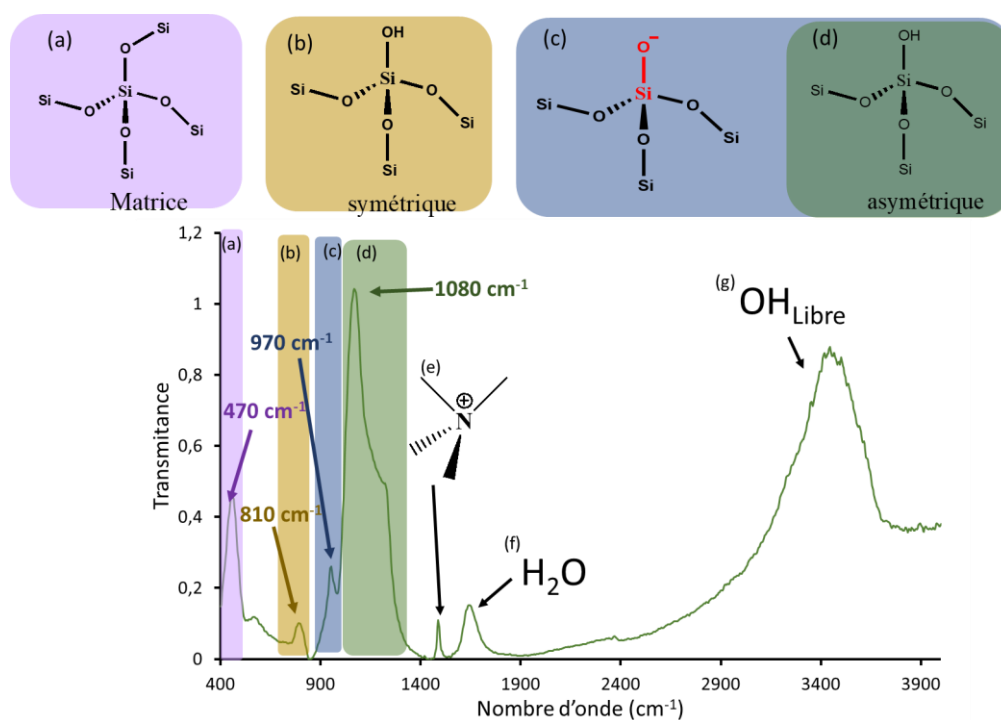


Figure 126. Spectre FT-IR d'une LUS-TMA. (a) la zone rose correspond aux vibrations de la matrice SiO_2 , (b) la zone jaune aux vibrations symétriques des groupements silanols, (c) la zone bleue aux groupements silanolates, (d) la zone verte aux groupements silanols asymétriques

- 470 cm^{-1} : SiO_4 (cisaillement SiO_2) : cette fréquence de vibration est choisie comme signal de référence pour normaliser les spectres, car exclusivement due à la silice.
- 810 cm^{-1} : liaison Si-O fréquence de vibrations symétriques (SiO)
- 970 cm^{-1} : SiO^-
- 1080 cm^{-1} : liaison Si-O fréquence de vibrations asymétriques (SiOa)
- 1492 cm^{-1} : N-CH_3 fréquence de vibrations caractéristiques du TMA^+ (TMA)

- 1658 cm^{-1} : bande large caractéristique des groupements **OH** de l'eau sur la silice
- 3490 cm^{-1} : bande large caractéristique des groupements **OH et SiOH libres**

1.4. Analyse d'absorption et désorption de N_2

Ces analyses sont des mesures volumétriques. Cette technique étudie l'évolution de la pression relative dans un échantillon en fonction de l'ajout d'un volume de diazote (N_2) à 77 K. Les courbes obtenues sont dépendantes de la nature de la surface du matériau. Une surface microporeuse présentera une courbe distincte d'une surface mésoporeuse ou encore macroporeuse. Ces différentes formes sont classifiées par l'IUPAC (Figure 127)

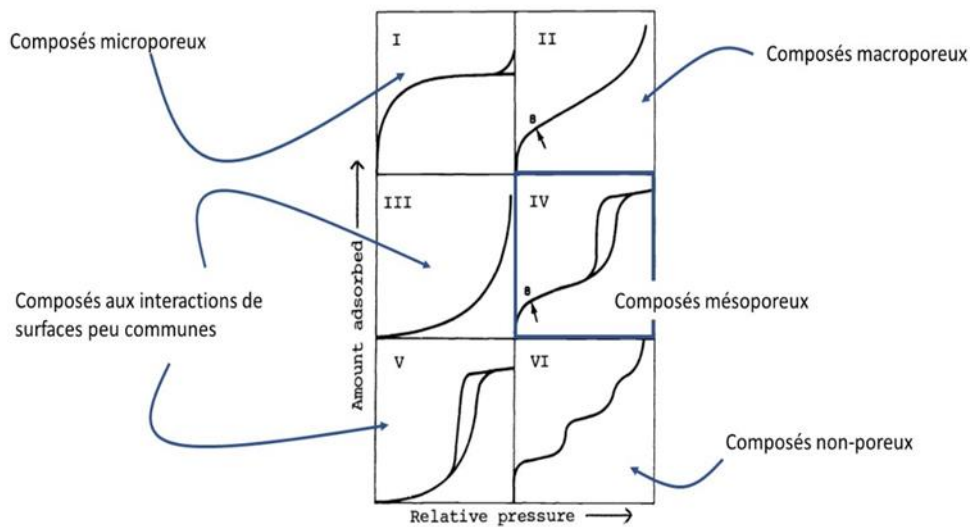


Figure 127. Allures des différentes classes d'isothermes d'adsorption et désorption, selon l'IUPAC.

Dans notre cas, les LUS qui sont des silices mésoporeuses présentent des isothermes dits de types IV de forme sigmoïdale. La lecture de ces isothermes donne des informations sur les propriétés texturales de l'échantillon (volume de pore, surface spécifique, diamètre de pore, homogénéité structurale). L'isotherme présenté en Figure 128 correspond à une isotherme de LUS-E. Sur cet isotherme se distinguent différents événements avec des pressions relatives spécifiques.

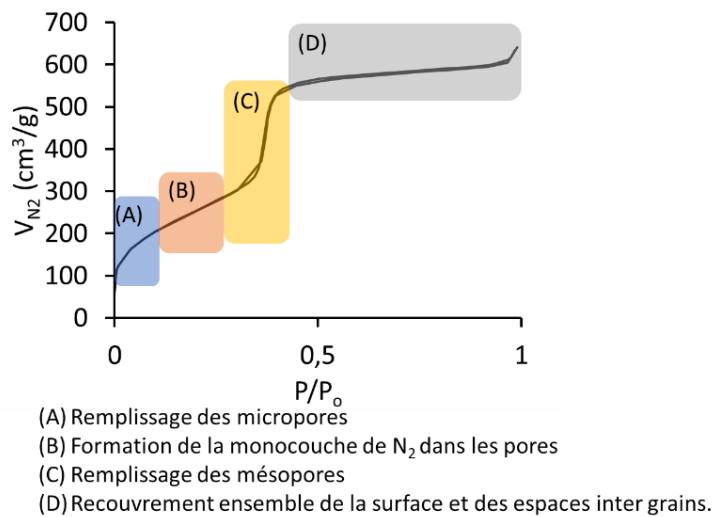


Figure 128. Isotherme d'adsorption et désorption de LUS-E. (A) en bleu zone de remplissage des micropores, (B) en orange zone de formation de la monocouche de N₂, (C) en jaune zone de remplissage des pores, (D) zone de remplissage intergrain et des volumes externes avec V_{N_2} correspond au volume de N₂ introduit dans l'échantillon et P/P_0 correspond à la pression relative.

- **$0 < P/P_0 < 0,05$** : zone de remplissage des micropores.
- **$0,05 < P/P_0 < 0,25$** : formation d'une monocouche de N₂ qui peut-être observée dans les matériaux présentant une porosité. Cette zone est la zone d'application du modèle dit BET décrit en 1.4.1.
- De **$0,25 < P/P_0 < 0,5$** : valeur de pression relative se trouve la zone de croissance de la sigmoïde. Cette zone correspond au remplissage de pores par N₂.

Dans certains cas, une hystérèse (décalage entre la courbe d'adsorption et désorption du N₂) peut-être observée. Cette dernière donne une information sur l'hétérogénéité des mécanismes de remplissage et d'expulsion du N₂. Cette région renseigne sur le volume et le diamètre de pore.

À partir de **P/P_0 0,5**, un plateau de saturation est atteint et correspond au volume de N₂ nécessaire pour recouvrir l'ensemble de la surface externe de l'échantillon. De plus, aux alentours de **$P/P_0 = 0,95$** , le volume observé correspond à un remplissage interparticule.

Ces isothermes sont traitées par différents modèles physico-chimiques pour obtenir des informations sur la structure du matériau. Des modèles mathématiques permettent d'approximer les mesures des diamètres et volumes de pores, la détermination de la surface interne des pores et de l'hydrophilie du matériau.

1.4.1. Déterminer la surface spécifique : modèle BET

Parmi ces modèles, le plus usité est celui de Brunauer-Emmett et Teller, dit BET. Ce modèle se base sur le principe de remplissage de Langmuir. Une monocouche de gaz adsorbé est d'abord formée avant d'être progressivement recouverte par d'autres couches. La formation de cette monocouche correspond au segment linéaire de l'isotherme (encart, Figure 128). Ce segment est modélisé par une droite d'équation :

$$\frac{p}{V_a(p - p_0)} = \frac{1}{V_m C} + (C - 1) \frac{P}{P_0} (V_m C)$$

Avec p la pression dans l'échantillon ; p_0 la pression de saturation, V_a le volume adsorbé, V_m le volume de la monocouche de N_2 et C la constante BET.

À partir de cette équation, il est possible de calculer la surface spécifique de l'échantillon (S_{BET} en cm^2/g).

$$S_{BET} = V_m A_m \frac{N_a}{V_{N_2}} \text{ en } cm^2/g^{-1}$$

Avec A_m la surface recouverte pour une molécule de diazote, N_a le nombre d'Avogadro et V_{N_2} le volume molaire d'une molécule d'azote.

De plus, le facteur C permet de mesurer qualitativement l'hydrophile de la surface. Ce terme prend en compte l'énergie d'adsorptions du diazote à la surface de l'échantillon. L'exemple de l'analyse d'une LUS-E est représenté sur la Figure 129. Il est à noter que la surface spécifique obtenue est de $958 \text{ cm}^2 \cdot g^{-1}$, que la constante C est de 47,9.

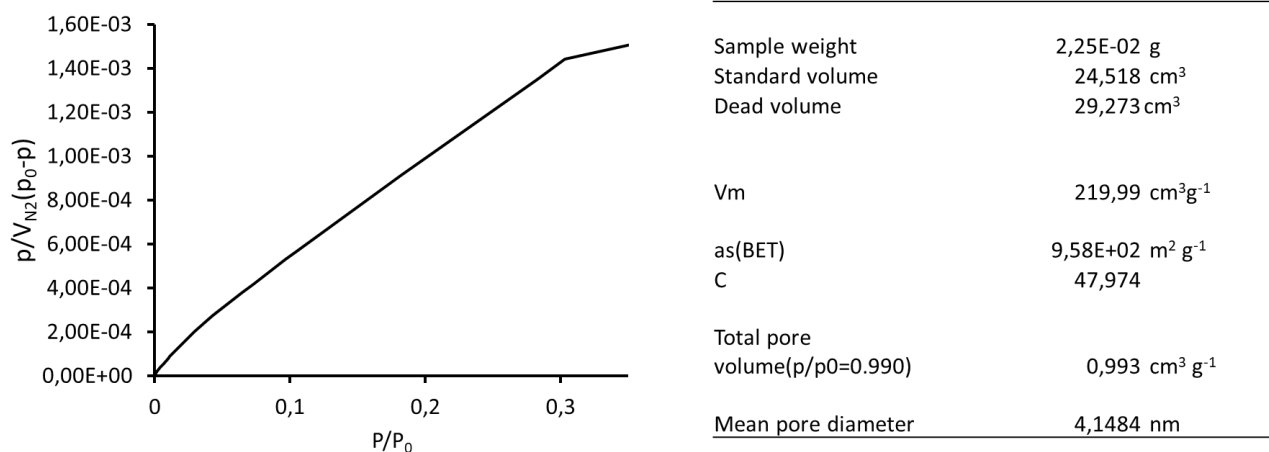
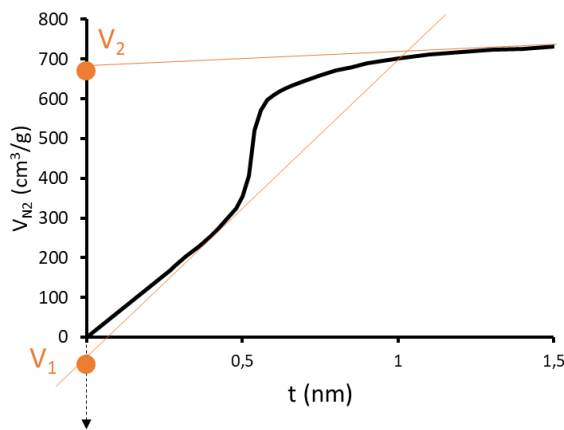


Figure 129. Application du modèle BET sur une isotherme d'adsorption-désorption de N_2 de LUS-E

1.4.2. Déterminer le volume de pore (V_p) : modèle du t-plot

Ce modèle permet de déterminer le volume de pore à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 . Il convertit les mesures de P/P_0 en épaisseur (Figure 130).



V_1	-3.5671E-02	cm ³ /g
V_2	1.0298	cm ³ /g
$2t$	2.0531	nm

Figure 130. Application du modèle t-plot à l'isotherme de la LUS-E.

Pour ce faire t , l'épaisseur de l'échantillon, est calculée comme suit :

$$t = \frac{V_a}{V_m} t_{N_2} \text{ en nm, avec } t_{N_2} = 0.354 \text{ nm l'épaisseur de la monocouche d'azote.}$$

La courbe obtenue, typique de nos LUS-E, présente différente zone d'intérêt.

En dessous de $t = 0,5$ nm la courbe donne une information sur la microporosité de l'échantillons. Au-delà de $t = 1$ nm, la courbe donne une information sur le volume externe. Ici, il est à observer que le volume externe est largement inférieur aux volume de pore. Le volume V_1 correspond non pas à de la microporosité mais plus à des rugosités de surface et le volume V_2 quant à lui correspond au volume de pore. En Figure 130. Application du modèle t-plot, le volume de pore est calculé tel que $V_p = 1,03$ cm³/g.

1.4.3. Déterminer la distribution de diamètre de pore (DTP) modèle BJH

Le modèle Barrett-Joyner-Halenda est basé sur le principe de condensation dans les capillaires : N₂ condense dans les pores et forme un ménisque. L'épaisseur de ce ménisque est ajoutée à celle de l'épaisseur t , épaisseur de N₂ adsorbé, calculé avec le t-plot (1.4.2) pour donner une approximation du rayon de pore. Ce modèle est plus adapté pour les matériaux présentant des diamètres supérieurs à 4 nm. L'analyse de la répartition de la taille de ces diamètres donne une information sur la distribution de la taille de pore (DTP) de l'échantillon. Dans notre cas, la distribution est monomodale comme illustrée sur la Figure 131. La valeur du rayon moyen de pore est de $r = 1,4$ nm soit un diamètre de pore de 3 nm. Sur la courbe, il est aussi à noter que la distribution du rayon a une largeur de pic $\Delta r = 0,25$ nm, qui est quasi-idéale par rapport à une répartition considérée comme étroite ($\Delta r = 0,2$ nm).

Néanmoins, bien que le modèle BJH sous-estime la taille des pores, il est utilisé dans l'ensemble de nos travaux pour une contextualisation de la dimension de pore de nos matériaux par rapport à la littérature.

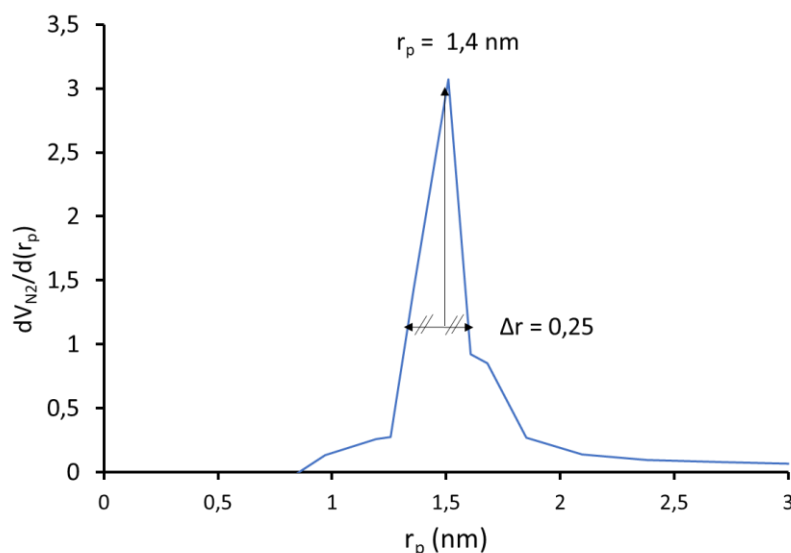


Figure 131. Modèle BJH appliqué à l'isotherme de la LUS-E.

1.5. Résonance Magnétique Nucléaire du ^{29}Si et ^{13}C du solide

La RMN du solide est une technique complexe à mettre en place. Elle est usuellement réservée aux composés non solubles tels que les composés silylés. Cette technique diffère de son analogue liquide. Elle nécessite la mise en place d'un système dit de rotation à l'angle magique combiné dans certains cas à une polarisation croisée.

Dans un premier temps, une rotation rapide à un angle de $54,74^\circ$ (l'angle magique) permet de ne pas prendre en compte les interactions dipolaires non homogènes. Dans un second temps, les protons présents dans les échantillons sont excités par une onde de radiofréquence spécifique. L'aimantation de ces atomes excités est alors transférée aux noyaux moins sensibles tels que le ^{13}C et le ^{29}Si .

Dans nos LUS, **la RMN du ^{29}Si** permet de suivre l'évolution des liaisons des atomes de Si dans l'échantillon. La formation de liaisons C-Si avec nos composants organiques peut aussi être détectée. La structure de ces différents groupements de silicium est classifiée en fonction du nombre et de la nature de ces liaisons (Si-O, Si-O-Alkyl, Si-O-Si, Si-C, Figure 132). Cette technique est quantitative car il est possible, après déconvolution, déterminer les rapports entre les différents groupements de surface.

De même, **la RMN ^{13}C** des LUS est réalisée avec une séquence CP-MAS. Cette séquence utilise une polarisation croisée. elle exploite le signal des protons au spin nucléaire abondant en le polarisant. Ce signal est alors transféré aux atomes de carbone (C^{13}) augmentant ainsi leur intensité. Cette technique peut être quantitative.

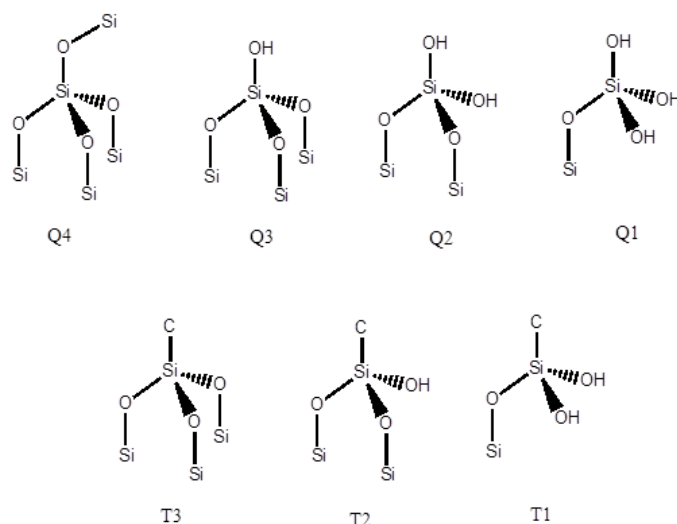


Figure 132. Représentation des différents groupements caractéristiques des surfaces de silices détectés en RMN du ^{29}Si .

1.6. Voltamétrie cyclique

Cette technique d'analyse non destructive qui permet d'étudier le comportement d'une espèce électroactive. L'échantillon est soumis en milieu conducteur à une variation linéaire de potentiel dans une fenêtre donnée et les variations de courant faradique produites sont mesurées. Un voltamogramme cyclique est alors obtenu.

Les transferts d'électrons entre les espèces oxydées et réduites se traduisent par la formation de vague. Ces mesures permettent d'obtenir des informations sur la stabilité de l'espèce sous forme oxydée et réduite.

Dans notre étude, le Fc et ses dérivés sont considérés comme des systèmes réversibles. La réversibilité d'un système est évaluée telle que $\Delta E = E_a - E_c$ (Figure 133). Un système est considéré comme réversible à un $\Delta E = \frac{0,06}{n}$ correspondant à la présence des espèces oxydées et réduites à des concentrations quasi-équivalentes. Les différentes vagues alors obtenues correspondent comme illustrées en Figure 133 au potentiel anodique (oxydation) E_a et au potentiel cathodique (réduction) E_c en V.

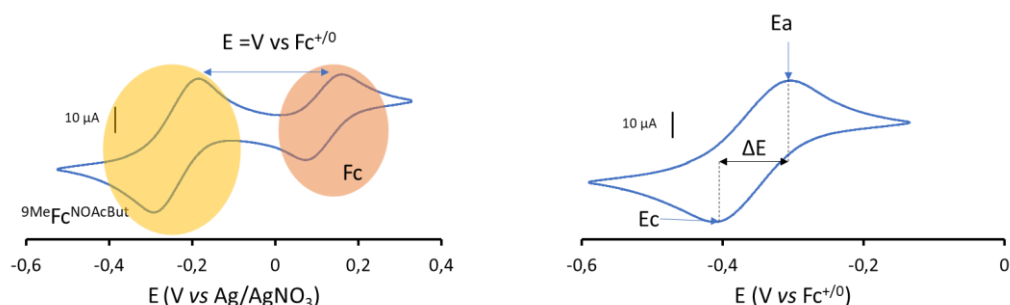


Figure 133. À Gauche, le voltamogramme de $^9\text{MeFcNOAcSi}$ à 0,5 mM enregistré dans l'acétone (0,1 M TBAPF₆) avec une électrode de travail en GC, une contre électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgNO₃ (0,01 M). À droite le voltamogramme référencé par rapport au couple Fc⁺⁰ utilisé comme référence interne.

À partir de ces mesures, il est aussi possible de calculer le potentiel réducteur du couple comme suit (pour un système considéré comme réversible) :

$$E_{1/2} = \frac{E_a + E_c}{2} \text{ en V}$$

Dans notre cas, les voltammogrammes des dérivés de Fc ont été mesurés dans l'acétone (0,1 M TBAPF₆) dans avec une électrode de travail de GC, une contre électrode de platine, une électrode de référence Ag/AgNO₃ (0,01 M) et reporté contre le couple Fc⁺⁰ utilisé comme référence interne.

Les voltammogrammes des LUS fonctionnalisées ont quant à eux été enregistrés par électrodéposition sur l'électrode de travail de GC dans l'acétone (0,1 M TBAPF₆) ou avec une électrode à cavité de diamètre 1,5 mm avec une pâte constituée de 30 % graphite puis mélangée à 5 % LUS et 67 % Nujol© (Figure 134) dans l'eau distillée (0,1 M LiClO₄), une contre électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturé.

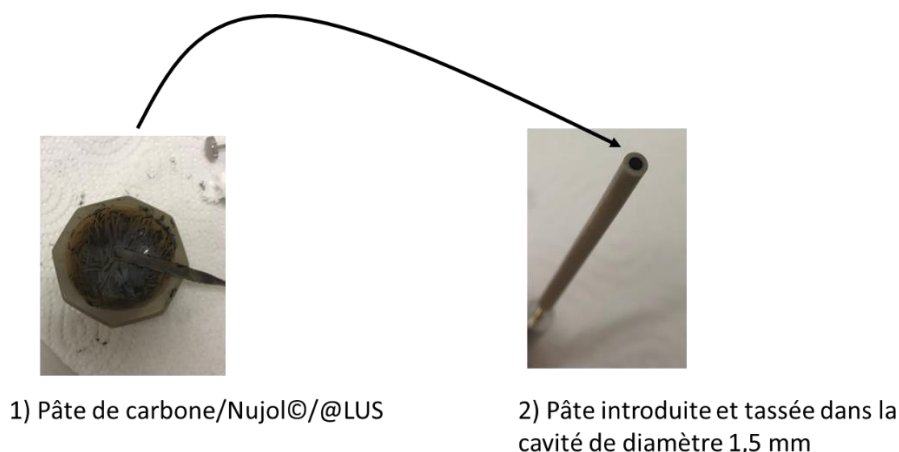


Figure 134. Préparation de l'électrode modifiée.

1.7. Spectrophotométrie UV-Vis

1.7.1. Suivit cinétique et dosage par UV-Vis

C'est une analyse de spectrophotométrie non destructive. Elle informe de la capacité d'un échantillon à absorber la lumière. L'absorbance A d'une solution est reliée au coefficient d'extinction molaire (ϵ en L.mol⁻¹.cm⁻¹), à la longueur du trajet optique (l en cm) et à la concentration en soluté ($[X]$ en mol.L⁻¹) par la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot [X]$. Plus particulièrement :

- des transitions π/π^* de systèmes conjugués de molécules organiques sont observées en deçà de $\lambda_{\max} = 300$ nm avec des ϵ élevés (100000 L.mol⁻¹.cm⁻¹)
- des transitions LMCT ou MLCT sont enregistrées à des λ_{\max} compris entre 300 et 600 nm.
- Des transitions particulières comme les transitions d-d retrouvées pour des complexes de Cu(II) sont observées pour des λ_{\max} supérieures à 500 nm avec des ϵ faibles (100- 500 L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Cette méthode d'analyse permet aussi d'effectuer des suivis de réactions au cours du temps. En reportant les variations d'absorbances à une longueur d'onde λ_{\max} spécifique. Elle permet aussi d'effectuer des dosages en comparant des variations d'absorbances d'un composé au coefficient d'extinction molaire et à la concentration initiale connue.

1.7.2. Analyse de réflectance diffuse

Cette technique est adaptée à l'étude de poudres. Elle permet d'étudier la capacité propre d'un échantillon solide à transmettre, réfléchir et absorber la lumière. L'absorbance A est aussi mesurée tel que $\ln(I_0/I)$ dans le solide.

Cette méthode permet de montrer que la surface a été fonctionnalisée. La présence de nouveaux groupements porteurs de complexes organométalliques permet de faire des comparaisons avec les synthons en solution pour retrouver leurs spectres caractéristiques.

Le traitement des spectres s'effectue après une correction par la théorie de Kubelka-Munk (KM)²⁹. Cette théorie permet de ne pas prendre en compte la diffusion non homogène de la lumière dans un solide. Pour une application optimale de cette théorie, la réflectance mesurée doit être comprise entre 0.2 et 0.8.

$$\text{Fonction de Kubelka – Munk: } F(KM) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R^2)}{2R}$$

Avec K l'épaisseur de l'échantillon, S l'épaisseur de la référence, et R la réflectance mesurée de l'échantillon. Les épaisseurs K et S sont considérées, pour cette approximation, comme étant suffisamment petites.

Pour tracer la fonction de KM, ce sont les valeurs de réflectance mesurées qui sont utilisées. Cette théorie peut-être grossièrement rapprochée de la loi de Beer-Lambert pour les échantillons liquides.

1.8. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

1.8.1. DRX sur des poudres

Cette technique d'analyse se base sur les principes physico-chimiques de solide cristallin. Le rayon X émis, ici, à la longueur d'onde d'une anode de cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) est diffracté d'un angle 2θ , avant d'être mesuré par la surface. Cette diffraction est traduite par la loi de Bragg ($n\lambda = 2d\sin(\theta)$) permet dans le cas des LUS, de calculer le paramètre d qui correspond à la distance entre deux pores adjacents (Figure 135).

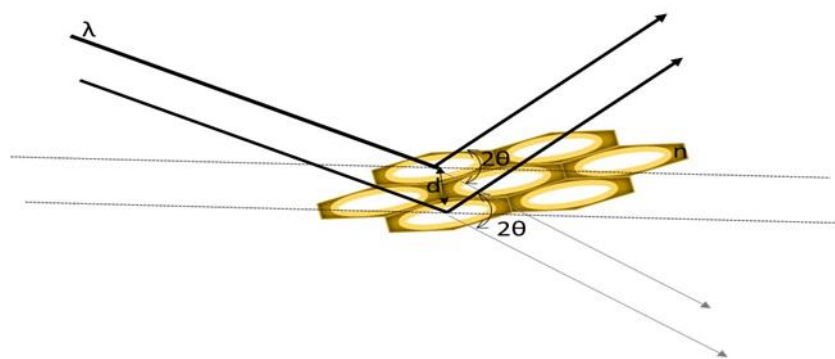


Figure 135. Représentation schématique du système d'application de la loi de Bragg. λ correspond à la longueur d'onde de l'anode de cuivre, n représente l'indice de diffraction du matériau, 2θ l'angle de diffraction et d la distance entre deux pores adjacents.

Dans notre cas, les LUS ont une signature structurale dite P6mm. Cette dénomination correspond à leur organisation hexagonale en 2D. En considérant leur maille d'après les indices de Miller (hkl), plusieurs pics caractéristiques des plans: (100), (110), (200), (210) sont typiquement retrouvés sur leur profil comme présenté ci-dessous en Figure 136.

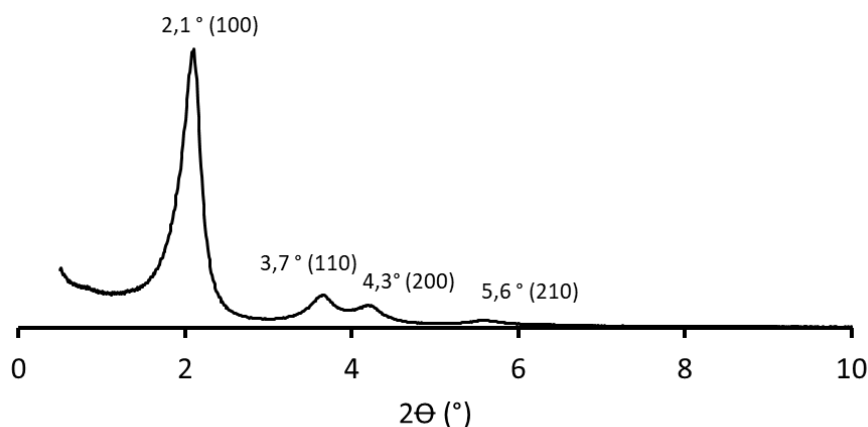


Figure 136. Exemple de spectre de diffraction DRX d'une LUS-E

1.8.2. DRX sur monocristaux

C'est le même principe que pour analyse de poudre qui est appliqué à un monocristal. Un diagramme est généré en utilisant le spectre de diffusion et permet d'obtenir une résolution spatiale des complexes étudiés.

Dans notre cas, les informations que l'on peut extraire concernent plus particulièrement le centre métallique et ses ligands. Pour des centres pentacoordinés, il est possible de déterminer le type de géométrie autour du cation par le calcul du paramètre τ selon $\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60}$ avec α et β les angles représentés en Figure 137. Il est considéré que τ est compris entre 0 et 1 :

- si $\tau \sim 0$ la géométrie sera de type pyramide à base carrée
- si $\tau \sim 1$ alors elle sera plutôt bipyramide trigonale.

Figure 137. Angles utilisés dans le calcul de τ .

1.9. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) de systèmes $S = 1/2$

C'est une technique d'analyse non destructive qui permet de caractériser des composés paramagnétiques comme dans notre cas des complexes à centre de Cu(II) à spin électronique $S = 1/2$. Les mesures RPE permettront alors d'obtenir des informations sur l'environnement de ce centre de Cu.

Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est introduit à basse température dans une cavité soumise à un champ magnétique. L'électron est alors excité par application d'une fréquence spécifique (~9,5 GHz, bande X).

Il y a interaction entre cet électron et le champs magnétique, ce qui provoque une levée de dégénérescence, pour un spin $1/2$, en deux niveaux d'énergie du système ($\pm 1/2$). C'est l'effet Zeeman électronique. Un phénomène de résonance a lieu lorsque, en balayant en champ, l'écart en énergie entre les deux niveaux Zeeman électronique correspond à l'énergie de la fréquence d'étude.

Le spectre obtenu est caractérisé par deux paramètres :

- Le(s) tenseur(s) g influencé(s) par l'environnement chimique du (des) centre(s) métallique(s). Une analogie peut être faite avec les valeurs de déplacements chimiques en RMN.
- Le couplage hyperfin A en lien avec l'interaction e-noyau. Il est mesuré directement sur le spectre en fonction du nombre de raies observées. Ce nombre peut être prédit selon :

$$\text{Nombre de raies} = 2nI + 1$$

avec n le nombre de noyaux et I le spin nucléaire du noyau

Ces mesures peuvent être quantitatives, par exemple en enregistrant un spectre « standard » par exemple de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce spectre enregistré pour des concentrations de cuivre connues permet de déterminer la concentration en composés de spin $1/2$ selon :

$$C_{\text{échantillon}} = \frac{I_{n(\text{échantillon})} \times C_{st}}{I_{n(st)}}$$

Avec $C_{\text{échantillon}}$ la concentration de spin de l'échantillon, C_{st} la concentration de spin du standard, $I_{n(\text{échantillon})}$ l'intensité normalisée de l'échantillon et $I_{n(st)}$ l'intensité normalisée du standard.

2. Protocoles

2.1. Produits et instruments

2.1.1. Solvants, gaz et réactifs

Les solvants et réactifs commerciaux proviennent de Sigma-Aldrich, Acros et Thermo-Fischer. Si nécessaire certains solvants ont été dégazés et séchés par une unité de distillation sur colonne de silice sous atmosphère inerte ou achetés chez Acroseal®. Les gaz utilisés pour les réactions et tests de catalyses ont été fournis par d'Air Liquide.

Les plaques de suivit chromatographique de silice ont été fournies par Macherey-Nagel (0.20 mm ; ALUGRAM Xtra SILC/UV₂₅₄) de même pour les plaques d'alumine neutre (Polygram ALOXN/UV₂₅₄). Les produits sont détectés sous lampe UV-Vis. La silice et l'alumine neutre utilisées pour les colonnes de séparation proviennent de chez Macherey-Nagel.

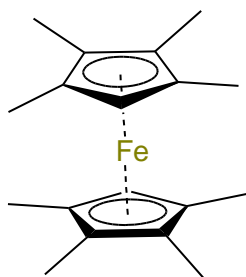
2.1.2. Instruments

- **Les spectres ATG** ont été enregistrées sur un appareil Netzsch STA 409 PC.
- **Les mesures d'absorption et désorption d'isothermes de N₂** ont été effectuées avec un appareil de mesure volumétrique de N₂ sur poudre BESLORP et les spectres analysés par le logiciel BESLORP *Data analysis software*.
- **Les spectres de DRX en poudre** ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant la raie KD du cuivre ($\lambda = 0,154184$ nm) à une puissance de 50 kV – 35 mA.
- **Les données cristallographiques** ont été enregistrées avec un diffractomètre Oxford-diffraction XCalibur S utilisant une radiation monochromatique du graphite MoK α ($\lambda=0,71073$ Å)
- **Les spectres RMN du solide** ont été obtenus dans les services spécialisés de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCE Lyon), à Villeurbanne avec un spectromètre Bruker DSXv400.
- **Les spectres RMN en solution** ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300 équipé d'une sonde QNP.
- **Les spectres de masse** ont été enregistrés au service SyMMES/INAC-CEA-Grenoble avec un spectromètre thermoquest Finnigan LCQ équipé d'un piège à ions par électrospray (ESI-MS).
- **Les spectres UV-Vis sur poudres** ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050 équipé d'une sphère d'intégration de 120 mm.
- **Les spectres UV-Vis en solution** ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800 dans des cellules en quartz de 3 mL avec un trajet optique de 1 cm.

- **Les cinétiques de réduction d'O₂** ont été suivies avec un spectrophotomètre Perkin Elmer à barrette de diodes Lambda 465.
- **Les voltamétries cycliques** ont été enregistrées avec un potentiostat Biologic SP-300.
- **Les spectres RPE** ont été enregistrés sur un appareil Bruker EMX équipé d'un cryostat Oxford ESR 910. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel **Simfonia**.

2.2. Protocoles de synthèse des Fc

2.2.1. Octaméthylferrocène (⁸MeFc)



2,5 mL de tétraméthylcyclopentadiène (16,3 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 40 mL de THF sec dans un tricol de 250 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. La solution est refroidie à 0 °C puis 7,1 mL de nBuli à 2.5 M dans l'hexane (17,9 mmol, 1.1 eq) sont ajoutés au goutte-à-goutte sur 30 min. Un précipité blanc se forme. 1,75 g de sels FeBr₂ (8,1 mmol, 0,5 eq) sont ajoutés. La solution est laissée à température ambiante pendant 1 h puis hydrolysée avec 100 mL d'eau distillée pendant 30 min. La phase organique est extraite avec 3 x 60 mL d'hexane et séchée sur Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés. Le produit final est recristallisé dans 60 mL de MeOH dégazé. 1,6 g de ⁸MeFc (5,6 mmol) de cristaux jaune sont obtenus (rendement r = 70 %)

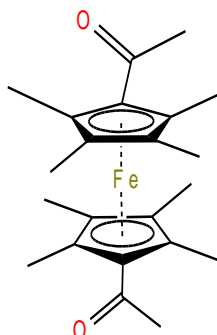
RMN ¹H- CDCl₃ (δ, ppm) : 3,4 (s, 2H); 1,8 (d, 24H)

RMN ¹³C- CDCl₃ (δ, ppm) : 9,8(Cp-CH₃); 11,7 (Cp-CH₃) ; 70,8 (Cp-H) ; 80,3 (Cp-CH₃) ; 80,4 (Cp-CH₃)

Voltamétrie cyclique (acétone (0,1 M TBAPF₆), GC, Ag/AgCl, fil de platine) : E_{1/2} = - 410 mV vs Fc⁺⁰

2.2.2. Mono et bis acylation de l'octaméthylferrocène au micro-ondes (⁸MeFc^{COCH₃} et ⁸MeFc^{(COCH₃)₂})

500 mg de ⁸MeFc (1,6 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 15 mL de CH₂Cl₂ dans un réacteur de 30 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. Le chlorure d'aluminium (mono-acylation : 212 mg (1,6 mmol, 1 eq) ; bis-acylation : 848 mg (6,3 mmol, 6 eq) et le chlorure d'acétyle (mono-acylation : 112 µg (1,6 mmol, ρ = 1,11 g/L, 1 eq) ; bis-acylation : 450 µL (6,4 mmol, ρ = 1,11 g/L, 6 eq) sont ajoutés. Les réacteurs sont installés et soumis au programme respectifs (Mono & Bis : 5 & 10W, 40 °C, 20 min). La solution est ensuite hydrolysée avec 60 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite au CH₂Cl₂. Elle est séchée sur Na₂SO₄ et les solvants sont évaporés. Le produit final est purifié sur colonne de silice et élué par CH₂Cl₂ pour ⁸MeFc^{COCH₃} et par un mélange de CH₂Cl₂/EtOAc (9/1) pour ⁸MeFc^{(COCH₃)₂}. 300 mg de ⁸MeFc^{COCH₃} (0,9 mmol, rendement r = 60 %) et 450 mg de ⁸MeFc^{(COCH₃)₂} (1,2 mmol, rendement r = 80 %) sont obtenus sous formes de poudres oranges et rouges. Des monocristaux de ⁸MeFc^{COCH₃} et ⁸MeFc^{(COCH₃)₂} ont été obtenus par évaporation lente de CH₂Cl₂.

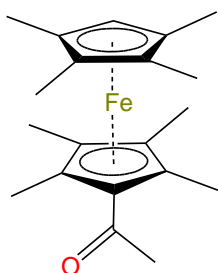
$8\text{MeFc}(\text{COCH}_3)_2$ 

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 1,76 (s, 12H) ; 1,96 (1s, 12H) ; 2,82 (s, 6H)

RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,3 (Cp- CH_3); 11,5 (Cp- CH_3); 32,6 (CO- CH_3); 83,2 (Cp- CH_3); 85,5 (Cp- CH_3); 204,0 (CO)

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 368$ m/z

Tables de données cristallographiques en Annexe S1

 8MeFcCOCH_3 

RMN ^1H - CD_2Cl_2 (δ , ppm) : 1,58 (s, 6H) ; 1,59 (1s, 6H) ; 1,64 (1s,6H); 2,01 (1s, 6H); 2,32 (s, 3H); 3,29 (s, 1H)

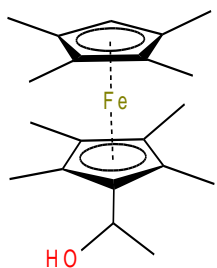
RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 8,6 (Cp- CH_3); 9,6(Cp- CH_3); 10,5 (Cp- CH_3);12,0 (Cp- CH_3); 31,7(CO- CH_3); 71,5 (Cp-H); 76,2 (Cp-CO); 80,7 (Cp- CH_3); 80,9 (Cp- CH_3); 82,0 (Cp- CH_3);84,8 (Cp- CH_3); 204,0 (CO)

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 354$ m/z

Tables de données cristallographiques en Annexe S2

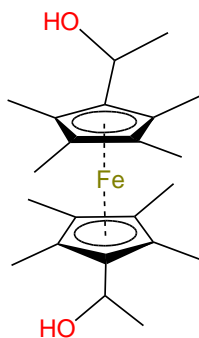
2.2.3. Synthèse des mono et bis éthan-2-ol octaméthylferrocène ($8\text{MeFcCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ et $8\text{MeFc}(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$)

100 mg de 8MeFcCOCH_3 (0,3 mmol, 1 eq) ou $8\text{MeFc}(\text{COCH}_3)_2$ (0,27 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 20 mL de THF sous agitation et sous atmosphère inerte. La solution est refroidie à 0 °C. 30 mg de LiAlH_4 (0,6 mmol, 2 eq) ou 60 mg de LiAlH_4 (1,5 mmol, 5 eq) sont ajoutés. La solution est laissée à température ambiante pendant 2 h ou 4 h. La solution est hydrolysée avec 60 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite au CH_2Cl_2 . Elle est séchée sur Na_2SO_4 et les solvants sont évaporés. 88 mg de $8\text{MeFcCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (0,27 mmol, rendement $r = 88$ %) ou 80 mg de $8\text{MeFc}(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$ (0,22 mmol rendement $r = 80$ %) sont obtenus sous forme de poudres jaunes. Ils sont utilisés sans purification.

 $8\text{MeFc}(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$ 

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,8 (t, 1H, $^3\text{J} = 7$ Hz); 1,29 (d, 3H, $^3\text{J} = 5,9$ Hz); 1,58 (s, 12H); 1,64 (s,6H); 1,66 (s, 6H); 3,1 (s, 1H)

RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,3 (Cp- CH_3); 9,7 (Cp- CH_3); 9,9 (Cp- CH_3); 11,2 (Cp- CH_3); 15,1 (CH(OH)- CH_3); 18,7(CH(OH)- CH_3); 64,8 (Cp-CH); 70,9 (Cp-H); 78,6(Cp- CH_3); 79,4 (Cp- CH_3); 80,0 (Cp- CH_3); 80,2 (Cp- CH_3); 85,0 (Cp- CH_3).

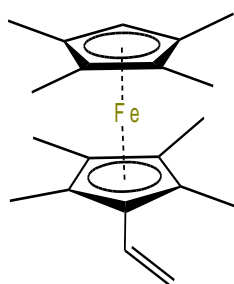
$8\text{MeFc}(\text{CH}(\text{OHCH}_3)_2)$ 

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 1,51 (s, 1H); 1,7 (s, 6H); 1,8 (s, 6H); 3,8 (q, 1H, $J = 5,9$ Hz); 6,40 (dd, 3H, $J = 9,6$ Hz; 20,2 Hz)

RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,3 (Cp- CH_3); 9,5 (Cp- CH_3); 9,7 (Cp- CH_3); 10,9 (Cp- CH_3); 10,9 (CH(OH)CH $_3$); 24,5 (CH(OH)CH $_3$); 24,7 (CH(OH)CH $_3$); 65,1 (Cp-H); 78,3 (Cp-CH(OH)); 79,7 (Cp-CH $_3$); 80,5 (Cp-CH $_3$)

2.2.4. Déshydratation des mono et bis éthan-2-ol octaméthylferrocène (8MeFcCHCH_2 et $8\text{MeFc}(\text{CHCH}_2)_2$)

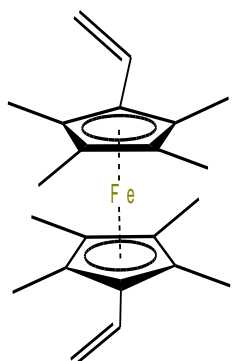
50 mg de $9\text{MeFcCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (0,15 mmol, 1 eq) ou 50 mg $10\text{MeFc}(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$ (0,14 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 5 mL de dioxane dans un réacteur de 10 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. Le réacteur est installé et soumis au programme respectif Mono : 175 °C-300 W-10 min ou Bis : 200 °C-300 W-10 min. La solution est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant évaporé. Le produit final est purifié sur colonne (CH_2Cl_2). 45 mg de 8MeFcCHCH_2 (0,14 mmol, rendement $r = 90$ %) ou 40 mg de $8\text{MeFc}(\text{CHCH}_2)_2$ (0,11 mmol, rendement $r = 80$ %) sont obtenus sous forme de poudres oranges

 $8\text{MeFc}(\text{CHCH}_2)$ 

RMN ^1H - CD_2Cl_2 (δ , ppm) : 1,68 (s,6H); 1,74 (s, 6H); 1,82 (s, 6H); 1,9 (s,6H); 3,28 (s,1H); 5,32 (d, 2H, $J = 15,6$ Hz); 6,5 (m, 1H)

RMN ^{13}C - CD_2Cl_2 (δ , ppm) : 9,1 (Cp- CH_3); 9,4 (Cp- CH_3); 10,9 (Cp- CH_3); 11,0 (Cp- CH_3); 64,9 (Cp-CH); 71,2 (Cp- CH_3); 78,4 (Cp- CH_3); 79,0 (Cp- CH_3); 80,1 (Cp- CH_3); 80,3 (Cp- CH_3); 81,2 (Cp- CH_3); 112,3(CH-CH $_2$); 133,9(CH-CH $_2$).

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 327$ m/z

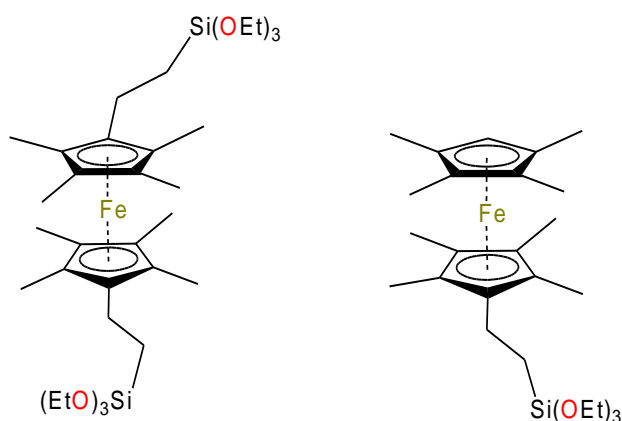
 $8\text{MeFc}(\text{CHCH}_2)_2$ 

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 1,50 (s,12H); 1,81 (s, 12H); 5,27 (d, 2H, $J = 9,2$ Hz); 6,37 (m, 1H)

RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,0 (Cp- CH_3); 10,1 (Cp- CH_3); 78,4 (Cp- CH_3); 79,1 (Cp- CH_3); 81,3 (Cp- CH_3); 111,9 (CH-CH $_2$); 133,9(CH-CH $_2$).

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 350$ m/z

2.2.5. Hydrosilylation des mono et bis-vinyloctaméthylferrocène (${}^8\text{MeFc}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ et ${}^8\text{MeFc}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$)



35 mg de ${}^8\text{MeFc}^{\text{CHCH}_2}$ (0,11 mmol, 1eq) ou de ${}^8\text{MeFc}^{\text{CH(OH)CH}_3)_2$ (0,1 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 5 mL de toluène dégazé dans un schlenk de 10 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 28 μL de $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ (mmol, 1,5 eq) et 1 mL de catalyseur de Karstedt à 2% dans le xylène sont introduits. Le mélange réactionnel est agité pendant 16 h. Les solvants sont évaporés. Une huile marron est obtenue (~ 50 mg).

2.2.6. Hydrosilylation du vinylferrocène avec NHC-Karstedt ($\text{Fc}^{\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$)

25 mg de $\text{Fc}^{\text{CHCH}_2}$ (0,11 mmol 1 eq) sont solubilisés dans 5 mL de toluène dégazé dans un schlenk de 10 mL sous atmosphère inerte. 15 μL de $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ (0,08 mmol, 0,8 eq) sont ajoutés. Les quantités de NHC-Karstedt sont introduites dans différentes proportions et dans des conditions variables comme détaillées dans le tableau ci-dessous.

Test n°	NHC-Karstedt	Température (°C)	Temps (h)
1	0,1	T.A	12h
2	0,1	60	12h
3	0,4	T.A	12h
4	0,4	60	12h

Les solvants sont évaporés. Des huiles orange sont obtenues et utilisées dans les différents tests de purification sur Sephadex® et silice capée.

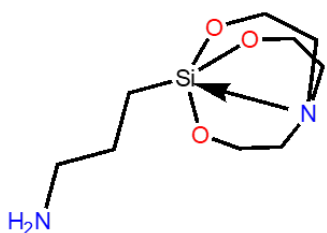
La colonne de Sephadex © a été préparé sur une hauteur de 40 cm et le gel solvato avec EtOAc. Entre chaque utilisation la colonne est nettoyée abondamment et stockée solvato. Il a été possible de séparer le vinylFc (élué en premier, 40 à 60 % des quantités engagés) des produits qui n'ont pu être séparés sur colonne (élués en mélange).

La colonne de silice capée est préparée par une mise en suspension dans un erlenmeyer de 1L de 137 g de silice (~2,3 mol) dans 500 mL de HMDSO (2,3 mol, 1eq). 15 mL de TMSCl (0,11 mol, 0,04 eq) sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit avant d'être filtré. La silice est abondamment rincée à l'acétone. Elle est ensuite séchée sous vide pendant une nuit. La silice capée est prête à être testée.

Les colonnes de silices capées sont conditionnées dans le cyclohexane pour 10 g de silice capée. 100 μL de mélange réactionnel ont été déposés et élués (gradients de cyclohexane/EtOAc de 1/0 à 0/1). Aucune séparation n'a été observée dans les différentes fractions récupérées, de plus des traces de TMS ont été observés sur les ^1H -RMN de ces mêmes fractions. Les expériences de purifications avec les silices capées ont alors été abandonnées.

2.2.7. Synthèse de l'aminopropylsilatrane

Ce protocole est reproduit à partir de celui proposé par le groupe Adamovich :⁹⁶



5 g d'aminopropyltriéthoxysilane (22 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 30 mL de toluène dans un ballon de 100 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 4 g de triéthanolamine (26 mmol, 1,2 eq) sont ajoutés. La solution est mise à reflux pendant 4h. 20 mL de toluène sont évaporés. 40 mL d'hexane sont ajoutés. Le précipité formé est filtré et rincé. 4 g d'aminopropylsilatrane (17 mmol, rendement $r = 80\%$) sont obtenus sous

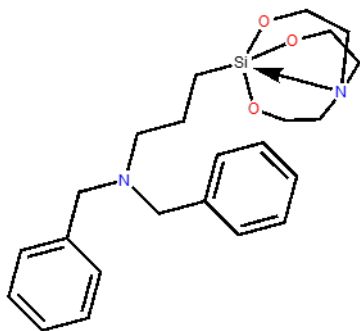
forme de poudre blanche.

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,38 (m, 2H); 1,5 (m, 2H); 2,6 (t, 2H, $J = 6,2$ Hz); 2,77 (t, 6H, $J = 6,6$ Hz); 3,73 (t, 6H, $J = 6,6$ Hz),

RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm): 13,1 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2); 29,9 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N); 45,8 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N); 51,30(O- CH_2 - CH_2 -N); 57,9 (CH_2 - C_{Bz})

RMN ^{29}Si - CDCl_3 (δ , ppm) : 7,29 (Cl_3SiMe): -65,43

2.2.8. Synthèse du bis(benzylméthyl)aminopropylsilatrane



100 mg d'aminopropylsilatrane (0,43 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 30 mL de THF dans un ballon de 100 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 114 mg de chlorure de benzyle (0,9 mmol, 2 eq) sont ajoutés. La solution est mise à reflux pendant 4 h puis hydrolysée avec 60 mL d'eau distillée. Les solvants sont évaporés. Le solide obtenu est cristallisé par évaporation à température ambiante d'éther diéthylique. 70 mg de bis(phénylméthyl)aminopropylsilatrane (0,16 mmol, rendement $r = 70\%$) sont obtenus sous forme de monocristaux

translucides.

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,14 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz); 1,1 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz); 1,2 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz) ; 1,5 (m,) ; 3,5 (m, 4H), 7,1 (m, 10H)

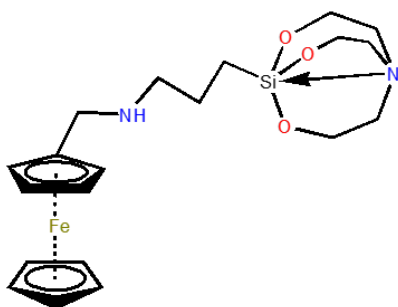
RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) :6,9 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2); 7,9 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2); 12,8 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2); 22,8 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N); 42,1 (N- CH_2 - C_{Bz}); 45,7 (N- CH_2 - C_{Bz}); 50,3 (O- CH_2 - CH_2 -N); 52,4 (CH_2 - C_{Bz}); 125,0-132,0 (C_{Bz} -H)

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 413,4$

Tables de structure cristallographique en Annexe S3

2.2.9. Synthèse de l'aminepropylsilatrane ferrocène (Fc^{NHSi})

2,5 g de Fc^{CHO} (12 mmol, 1, eq) sont solubilisés dans 60 mL de toluène dans un ballon de 250 mL sous agitation et atmosphère inerte. 5 g d'aminopropylsilatrane (21 mmol, 2 eq) et 250 mg d'acide de paratoluènesulfonique sont ajoutés (1,42 mmol, 0,1 eq). La solution est mise à reflux pendant 16 h puis décantée. Les solvants sont évaporés. 6 g d'imine sont obtenus et sont utilisés dans l'étape suivante sans purification.



3 g d'imine (1 eq) sont solubilisés dans 50 mL de THF dans un ballon de 250 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 800 mg de NaBH_4 (21,6 mmol, 2 eq) sont ajoutés à 0°C. La solution est agitée à température ambiante pendant 3h puis est hydrolysée 30 min avec 100 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite avec 100 mL de CH_2Cl_2 et séchée sur Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés et le produit final est purifié sur colonne d'alumine neutre (EtOAc/MeOH

9/1). 2,5 g de Fc^{NHSi} (5,8 mmol, rendement $r = 80\%$) sont obtenus sous forme de poudre jaune. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation à température ambiante de diéthyl éther.

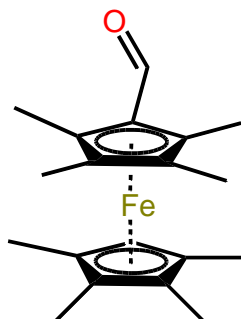
RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,34 (m, 2H); 1,72 (m, 2H); 2,89 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz); 3,32 (m, 2H); 3,36 (s, 1H); 3,72 (t, 6H, $J = 6,7$ Hz); 4,24 (s, 12H); 4,31 (t, 6H, $J = 6,1$ Hz); 4,42 (t, 6H, $J = 6,5$ Hz)

RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 12,8 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N); 21,4 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N); 49,2 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N); 50,2 (Si- CH_2 - CH_2 -N); 56,9 (Si- CH_2 - CH_2 -N); 68,7 (Cp- CH_2 -NH); 70,0 (Cp-H); 76,3 (Cp-H)

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 431$ m/z

Voltamétrie cyclique (acétone (0,1 M TBAPF₆), GC, Ag/AgNO₃ 0,01 M, fil de platine) : $E_{1/2} = 153$ mV vs $\text{Fc}^{+/0}$

Tables de structure cristallographique en Annexe S4

2.2.10. Synthèse du carboxaldéhyde octaméthylferrocène ($^8\text{MeFc}^{\text{CHO}}$)

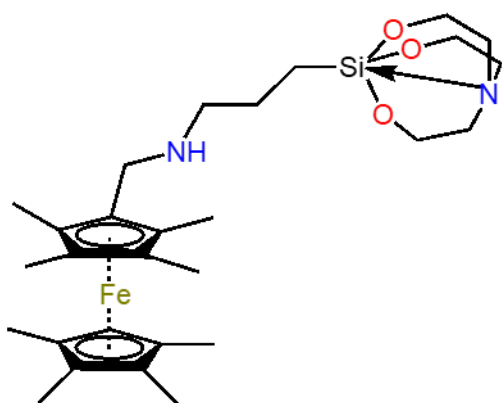
1 g de $^8\text{MeFc}$ (3 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 100 mL de CHCl_3 dans un bicol de 250 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 500 μL de DMF sont ajoutés. 1 mL de POCl_3 (3 mmol, 1 eq) est additionné aux goutte à goutte sur 30 min. La solution est chauffée à 50 °C pendant 2 h. La solution est hydrolysée avec 100 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite au CH_2Cl_2 et séchée sur Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés. Le produit est purifié sur colonne de silice et élué au CH_2Cl_2 . 700 mg de $^8\text{MeFc}^{\text{CHO}}$ (2 mmol, rendement $r = 70\%$) sont obtenus sous forme d'une poudre rouge

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 1,51 (s, 6H); 1,55 (s, 6H); 1,71 (s, 6H); 1,90 (s, 6H); 3,34 (s, 1H); 9,92 (s, H)

RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 8,3 (Cp-CH₃); 8,8 (Cp-CH₃); 9,2 (Cp-CH₃); 10,5 (Cp-CH₃); 71,2 (Cp-CO); 72,9(Cp-H); 81,3 (Cp-CH₃);81,5 (Cp-CH₃); 82,4 (Cp-CH₃); 85,7 (Cp-CH₃); 194,0 (CO)

2.2.11. Synthèse de l'aminopropylsilatrane nonaméthylferrocène ($^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$)

500 mg de $^8\text{MeFcCHO}$ (1,47 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 60 mL de toluène dans un ballon de 250 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 853 mg d'aminopropylsilatrane (3,7 mmol, 2,5 eq) et 50 mg d'acide de paratoluènesulfonique sont ajoutés (0,29 mmol, 0,2 eq). La solution est mise à reflux pendant 16 h puis est décantée. Les solvants sont évaporés. 1 g de l'imine est obtenu et est utilisé sans purification.



1 g d'imine (1 eq) est solubilisé dans 30 mL de THF dans un ballon de 250 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 111 mg de NaBH_4 (2,94 mmol, 2 eq) sont ajoutés à 0°C. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 h. La solution est hydrolysée 45 min avec 50 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite avec 100 mL de CH_2Cl_2 et séchée sur Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés. Le produit final est purifié sur colonne d'alumine neutre et élué avec un mélange EtOAc/MeOH 9/1. 475 mg de $^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ (1,1 mmol, rendement $r = 75\%$) sont obtenus

sous forme d'une poudre jaune.

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,4 (m, 2H); 1,62 (s, 6H); 1,70 (s, 6H); 1,73 (s, 6H); 1,87 (s, 6H); 2,8 (t, 6H, $J = 6,7$ Hz); 2,9 (t, 2H, $^3J = 6,3$ Hz), 3,1 (s, 1H); 3,8 (t, 6H, $^3J = 6,3$ Hz)

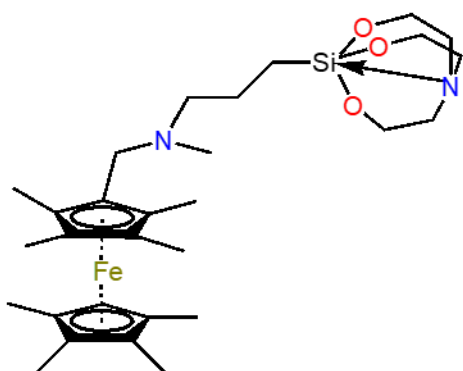
RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,3 (Cp-CH₃); 9,7 (Cp-CH₃); 10,3 (Cp-CH₃); 11,2 (Cp-CH₃); 12,8 (Cp-CH₃); 20,6 (Si-CH₂-CH₂-CH₂-N); 43,8(Si-CH₂-CH₂-CH₂-N); 49,2 (Si-CH₂-CH₂-CH₂-N); 50,7 (O-CH₂-CH₂-N); 57,3 (O-CH₂-CH₂-N); 80,1 (Cp-CH₃); 80,7 (Cp-CH₃); 80,8 (Cp-CH₃); 81,7(Cp-CH₃)

RMN ^{29}Si - CDCl_3 (δ , ppm) : 7,29 (Cl_3SiMe); -71,29

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 543$ m/z

Voltamétrie cyclique (acétone (0,1 M TBAPF₆), GC, Ag/AgNO₃ 0,01 M, fil de platine) : $E_{1/2} = -230$ mV vs $\text{Fc}^{+/0}$

2.2.12. Synthèse du N-méthylaminopropylsilatrane nonaméthylferrocène (${}^9\text{MeFc}^{\text{NMMeSi}}$)



100 mg de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHSi}}$ (0,23 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 10 mL de MeOH dégazé dans un schlenk de 30 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 65 mg de NaBH_3CN (1 mmol, 4 eq), 42 mg de paraformaldéhyde (1,4 mmol, 6 eq) et 10 μL d'acide acétique (0,2 mmol, 0,1 eq) sont ajoutés. La solution est chauffée à 60 °C pendant 16 h. La solution est hydrolysée 30 min avec 20 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite avec 40 mL de CH_2Cl_2 et séchée sur Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés. 60 mg de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NMMeSi}}$ (0,10 mmol, rendement $r = 40$ %)

%) sont obtenus sous forme de poudre jaune.

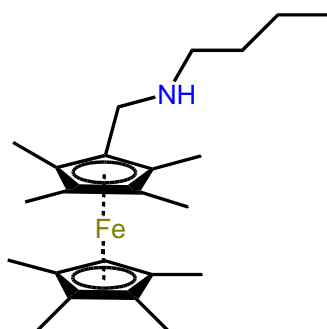
RMN ${}^1\text{H}$ - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,36 (m, 2H); 1,6 (s, 6H); 1,69 (s, 6H); 1,73 (s, 6H); 2,26 (m, 2H); 2,78 (t, 6H, $J = 6,5$ Hz); 3,74 (t, 6H, $J = 6,6$ Hz); 3,1 (s, 1H); 3,2 (s, 3H)

RMN ${}^{13}\text{C}$ - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,3 (Cp- CH_3); 9,5 (Cp- CH_3); 9,7 (Cp- CH_3); 11,3 (Cp- CH_3); 11,5 (N- CH_3); 15,3 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 50,9 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 57,5 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 65,8 (Cp- CH_2); 81,1 (Cp- CH_3); 81,2 (Cp- CH_3); 81,3 (Cp- CH_3).

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 557$ m/z

2.2.13. Synthèse de l'aminobutyl nonaméthylferrocène (${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$)

300 mg de ${}^8\text{MeFc}^{\text{CHO}}$ (0,92 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 5 mL de toluène dans un ballon de 10 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 170 mg (2,5 eq, 2,5 mmol) et 44 mg (0,23 mmol, 0,25 eq) d'acide de paratoluène sulfonique sont ajoutés (0,1 eq). La solution devient rouge foncée. Après 15 min à température ambiante, le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 12 h. La solution est décantée et le solvant évaporé. 350 mg d'imine sont obtenus et engagés dans l'étape suivante sans purification.



350 mg de l'imine (0,91 mmol, 1 eq) sont solubilisés dans 10 mL d'un mélange THF/MeOH 50/50 dans un ballon de 50 mL sous agitation et sous atmosphère inerte. 175 mg de NaBH_4 (4,6 mmol, 5 eq) sont ajoutés à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 3h. La solution est ensuite hydrolysée avec 20 mL de $\text{NH}_4\text{Cl}_{1/2\text{sat}}$ pendant 1h30. Les solvants organiques sont évaporés et la phase aqueuse est reprise avec 30 mL d'EtOAc. Le pH est alors amené à 9 par addition de $\text{NaHCO}_{3\text{sat}}$. La phase organique est décantée et la phase aqueuse extraite par 3×20 mL

d'AcOEt. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na_2SO_4 et évaporées. Après purification sur SiO_2 (EtOAc/MeOH 100/0 \rightarrow 90/10). 300 mg de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NHBut}}$ (0,8 mmol, rendement $r = 85$ %) sont obtenus sous forme d'un solide jaune.

RMN ${}^1\text{H}$ - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,89 (t, 3H, $J = 6,3$ Hz); 1,26 (2m, 6H); 1,39 (s, 6H); 1,41 (s, 6H); 1,43 (s, 6H); 1,80 (s, 6H); 2,60 (t, 3H, $J = 6,5$ Hz); 3,32 (s, 1H); 3,46 (s, 2H)

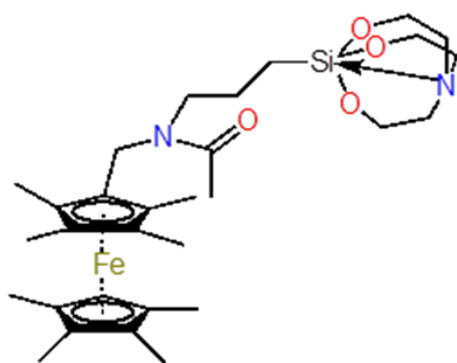
RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,5 (Cp- CH_3); 9,9 (Cp- CH_3); 10,0(Cp- CH_3); 11,4 (Cp- CH_3); 14,2 (- CH_2 - CH_3); 20,7 (NH- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3); 32,7 (NH- CH_2 - CH_2 -); 45,3 NH- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3); 49,5 (Fc- CH_2 -NH); 70,7 (Cp-H); 79,2 (Cp- CH_3); 80,0 (Cp- CH_3); 80,2 (Cp- CH_3); 80,8(Cp- CH_3).

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 384 \text{ m/z}$

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NFe}$: C, 72.53; H, 9.89; N, 3.52; obtenue C, 72,71; H, 10,09; N, 3,27.

Voltamétrie cyclique (acétone (0,1 MTBPF₆) GC, Ag/AgNO₃ 0,01 M dans CH₃CN, fil de platine) : $E_{1/2} = -270 \text{ mV vs Fc}^{+/0}$

2.2.14. Synthèse du N-acyle aminopropylsilatrane nonaméthylferrocène ($^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$)



40 mg (0,074 mmol, 1 eq) de $^9\text{MeFc}^{\text{NH}_2\text{Si}}$ et 13 μL (0,074 mmol, 1,1 eq) de *N,N*-diisopropyléthylamine sont solubilisés dans 1,5 mL de CH_2Cl_2 dans un ballon bicol de 5 mL. 6 μL (0,081 mmol, 1,1 eq) de chlorure d'acétyle en solution dans 500 μL de CH_2Cl_2 sont alors ajoutés au goutte à goutte à 0°C. Après 2 h 30 à 0°C, le milieu réactionnel est évaporé à sec. Après purification sur Al_2O_3 neutre (EtOAc), 30 mg de $^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ (0,051 mmol, rendement $r = 70 \%$) sont obtenus sous forme d'une poudre jaune

RMN ^1H - CDCl_3 (δ , ppm) : 0,28 (m, 2H); 1,57 (m, 2H); 1,70 (s, 6H), 1,74 (s, 6H); 1,76 (s, 6H); 1,79 (s, 6H); 2,80 (t, 6H, $J = 6,5 \text{ Hz}$); 3,3 (s, 1H); 3,75 (t, 6H, $J = 6,6 \text{ Hz}$)

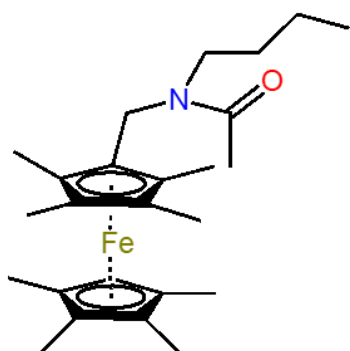
RMN ^{13}C - CDCl_3 (δ , ppm) : 9,4 (Cp- CH_3); 9,8 (Cp- CH_3); 10,0 (Cp- CH_3); 11,3 (Cp- CH_3); 13,2 (CO- CH_3); 21,5 (-Si- CH_2 -); 23,5 (- CH_2 -N-); 38,6 (N- CH_2 - CH_2 -); 48,9 (N- CH_2 -); 51,1 (O- CH_2 - CH_2 -N); 57,7 (O- CH_2 - CH_2 -N); 70,6 (Cp-H); 78,4 (Cp- CH_3); 80,2 (Cp- CH_3); 80,3 (Cp- CH_3); 169,6 (CO- CH_3)

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 584 \text{ m/z}$

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{SiFe}$: C, 61.63; H, 8.28; N, 4.79; obtenue C, 61,75; H, 8,41; N, 4,97.

Voltamétrie cyclique (acétone(0,1 TBAPF₆), GC, Ag/AgNO₃ 0,01 M dans CH₃CN) : $E_{1/2} = -370 \text{ mV vs Fc}^{+/0}$

2.2.15. Synthèse du N-acyl aminobutyl nonaméthylferrocène (⁹MeFc^{NOAcBut})



150 mg de ⁹MeFc^{NHBut} (0,39 mmol, 1 eq) et 61 μ L (0,39 mmol, 1 eq) de *N,N*-diisopropyléthylamine sont solubilisés dans 4 mL de CH₂Cl₂ dans un ballon bicol de 10 mL. 30 μ L (0,43 mmol, 1,1 eq) de chlorure d'acétyle en solution dans 1 mL de CH₂Cl₂ sont alors ajoutés au goutte à goutte à 0°C. Après 1 h 30 à 0°C, le milieu réactionnel est évaporé à sec. Après purification sur Al₂O₃ basique (AcOEt), 120 mg de ⁹MeFc^{NOAcBut} (0,28 mmol, rendement r = 73 %) sont obtenus sous forme d'une poudre jaune.

RMN ¹H- CDCl₃ (δ , ppm) : 0,8 (m, 2H); 1,1- 1,4 (m, 4H) 1,70 (s, 6H); 1,73 (s, 6H); 1,75 (s, 6H); 1,80 (s, 6H); 2,05 (s, 3H); 3,1 (s, 2H); 4,4 (s, 1H)

RMN ¹³C- CDCl₃ (δ , ppm) : 9,5 (Cp-CH₃); 9,8 (Cp-CH₃); 9,9 (Cp-CH₃); 10,2 (Cp-CH₃); 11,4 (-CH₂-CH₃); 13,9(CO-CH₃); 20,3 (-CH₂-CH₃); 21,5 (-CH₂-); 30,5 (-CH₂-); 39,0 (-CH₂-N-); 45,9 (N-CH₂-CH₂-); 70,8 (Cp-H); 80,0 (Cp-CH₃); 80,4 (Cp-CH₃); 80,5 (Cp-CH₃); 169,5 (CO-CH₃)

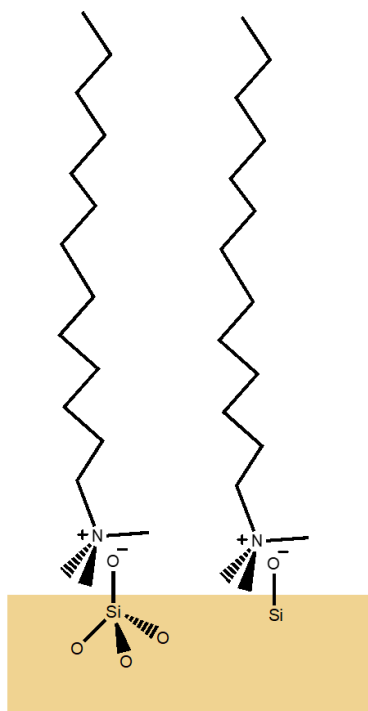
[M+H]⁺ = 425 m/z

Analyse élémentaire calculée pour C₂₆H₄₁NOFe: C, 71.06; H, 9.40; N, 3.19; obtenue C, 71.21; H, 9.52; N, 3.31.

Voltamétrie cyclique (acétone (0,1 M TBAPF₆), GC, Ag/AgNO₃ 0,01 M, fil de platine) : E_{1/2} = -360 mV vs Fc⁺⁰

2.3. Protocoles de synthèse des LUS

2.3.1. Synthèse de la matrice de la silice mésoporeuse : LUS-AM

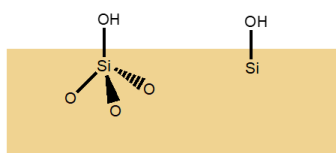


Dans un erlenmeyer de 500 mL, introduire 200 mL de solution de silicate de sodium (0,5 M, 0,1mol) et agiter pendant 1 h à 60 °C. Parallèlement dans un erlenmeyer de 500 mL, sont solubilisés 7,84 g de CTATos (17 mmol, 0,18 eq) dans 285 mL d'eau distillée et la solution agitée pendant 1h à 60 °C. Cette solution est ajoutée à la solution de silicate de sodium. Elle est agitée manuellement. Un solide blanc se forme. Le mélange est réparti dans 8 autoclaves, DAP-100, (~60 mL dans chaque). Les 8 autoclaves à micro-ondes sont installés et soumis au programme LUS (sur 3 minutes d'augmentation de la température à 100 °C avec une irradiation jusqu'à 100 W, puis sur 1 minute avec augmentation rapide de la température à 170 °C, puis un maintien de cette température sur les 10 minutes suivantes). Les autoclaves sont refroidis dans un seau d'eau pendant 20 min. Le solide formé est filtré sur un fritté et rincé abondamment à l'eau et l'acétone. La poudre blanche obtenue est mise à l'étuve à 80 °C pour 16h. 11 g de LUS-AM sont obtenus sous forme de poudre blanche.

FT-IR (pastille) : 462 cm^{-1} ; 817 cm^{-1} ; 1076 cm^{-1} ; 1496 cm^{-1} ; 1670 cm^{-1} ; 2858 cm^{-1} ; 2927 cm^{-1} ; 3440 cm^{-1}

ATG : 51,41 % de masse résiduelle de SiO_2 (5,64 g de SiO_2 ; rendement de 94 %)

2.3.2. Protonation de la surface de la silice mésoporeuse : LUS-E



Dans un erlenmeyer de 500 mL, 9 g de LUS-AM sont mis en suspension dans 250 mL d'un mélange de 30 mL d'éthanol technique et de 70 mL d'eau distillée. La solution est agitée et refroidie à 0°C. 2 mL d'une solution d'HCl 1 M (2 mmol) sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1h. Le solide est ensuite filtré sur un fritté et rincé abondamment à l'eau distillée. La poudre blanche est mise à l'étuve à 80 °C. 6 g de LUS-E sont obtenus.

FT-IR (pastille) : 470 cm^{-1} ; 817 cm^{-1} ; 1091 cm^{-1} ; 1662 cm^{-1} ; 3463 cm^{-1}

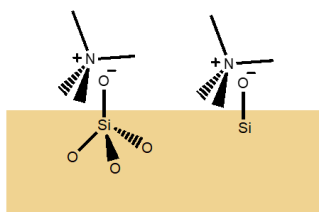
ATG : 74.28 % de masse résiduelle de SiO_2 (4,45 g de SiO_2 ; rendement de 96 %)

BET : 957 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

DRX θ° (hjk): 2,07 ° (100) ; 3,71 ° (110) ; 4,32 ° (200) ; 5,08 ° (210)

^{29}Si -RMN (δ , ppm) : -90,7 (Q²) ; -99,7 (Q³) ; -109,4 (Q⁴)

2.3.3. Échange de ligand de surface de la silice mésoporeuse : LUS-TMA

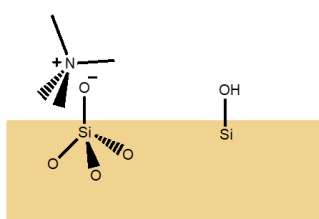


Dans un erlenmeyer de 500 mL, 7 g de TMABr (45 mmol) sont solubilisés à 60°C dans 250 mL d'éthanol technique. 7 g de LUS-AM sont ajoutés à la solution de TMABr. Le mélange est agité à 40 °C pendant 1 h. Le solide en suspension est ensuite filtré sur un fritté et rincé abondamment à l'eau distillée et l'acétone. La poudre blanche obtenue est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. 4,5 g de LUS-TMA sont obtenus.

FT-IR (pastille) : 470 cm⁻¹ ; 809 cm⁻¹ ; 1079 cm⁻¹ ; 1492 cm⁻¹ ; 1658 cm⁻¹ ; 3471 cm⁻¹

ATG : 74.30 % de masse résiduelle de SiO₂ (3,3 g de SiO₂ ; rendement de 92 %)

2.3.4. Protonation partielle de la surface des silices mésoporeuses : LUS-Ep



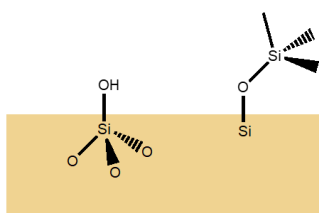
g de LUS-Ep sont obtenus.

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 4,2 g de LUS-TMA sont mis en suspension dans 150 mL d'un mélange de 30 mL d'éthanol technique et de 70 mL d'eau distillée. La solution est agitée et refroidie à 0°C. 4 mL d'une solution d'HCl à 0,5 M sont ajoutés. Le mélange est agité 20 min à température ambiante pendant 1h. Le solide est ensuite filtré sur un fritté et rincé abondamment. La poudre blanche est mise à l'étuve à 80 °C. 3,2

FT-IR (pastille) : 470 cm⁻¹ ; 806 cm⁻¹ ; 1072 cm⁻¹ ; 1492 cm⁻¹ ; 1666 cm⁻¹ ; 3486 cm⁻¹

ATG : 81.87 % de masse résiduelle de SiO₂ (2,6 g de SiO₂ ; rendement de 83 %)

2.3.5. Silylation partielle de la surface avec un agent silylant : LUS-Cap



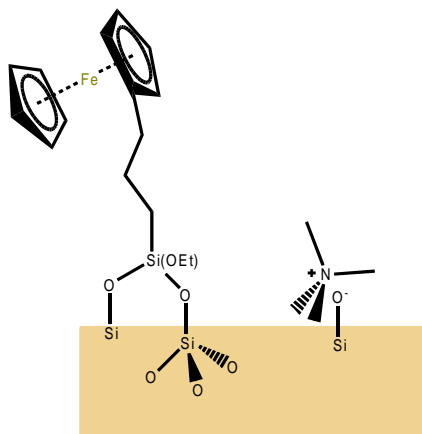
et rincé abondamment au cyclohexane et à l'acétone. La poudre obtenue est mise 16 h à l'étuve à 80 °C. 3,1 g de produit final sont récupérés.

Dans un ballon bicol de 100 mL, 3 g de LUS-Ep sont activés pendant 2 h sous atmosphère inerte à 130°C puis mis sous vide pendant 2 h toujours à 130 °C sous agitation. Après 40 min à température ambiante sous agitation et sous atmosphère inerte, 40 mL de cyclohexane et 5 mL d'HMDS (24 mmol) sont ajoutés. Le mélange est agité 16 h à reflux. Après 30 min à température ambiante, le solide est filtré sur un entonnoir à fritté

FT-IR (pastille) : 466 cm⁻¹ ; 813 cm⁻¹ ; 856 cm⁻¹ ; 1103 cm⁻¹ ; 1496 cm⁻¹ ; 1654 cm⁻¹ ; 3428 cm⁻¹

ATG : 90,35 % de masse résiduelle de SiO₂ (2,7 g de SiO₂ ; n(SiO₂)_i = n(LUS-Ep) + n(HMDS) = 0,064 mol ; rendement final de 70 %)

2.3.6. Fonctionnalisation d'une LUS standard capée avec un dérivé ferrocène silylé : Fc^{Si}-EOS@LUS-Cap



Dans un ballon bicol de 100 mL, 1 g de LUS-Cap est préalablement activé pendant 2 h sous agitation et sous atmosphère inerte à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h sous agitation et sous atmosphère inerte à 130 °C. Après 40 min à température ambiante, 40 mL de toluène sont ajoutés et 80 mg de Fc^{Si} non pur dans 10 mL de toluène sont ajoutés sous argon. Le mélange est agité 16 h sous atmosphère inerte à reflux. Après 30 min à température ambiante, le solide est filtré sur un fritté et rincé abondamment au toluène et à l'acétone. La poudre jaune-grise est placée à l'étuve à 80°C pendant 16 h. 900 mg de produit sont obtenus.

FT-IR (pastille) : 466 cm⁻¹ ; 840 cm⁻¹ ; 852 cm⁻¹ ; 971 cm⁻¹ ; 1095 cm⁻¹ ; 1496 cm⁻¹ ; 1643 cm⁻¹ ; 2973 cm⁻¹ ; 3432 cm⁻¹

ATG : 90,50 % de masse résiduelle de SiO₂ (0,81 g de SiO₂ ; n(SiO₂) = n(LUS-Cap)+n(Fc^{Si})=0,0151 mol) ; rendement de 90 %)

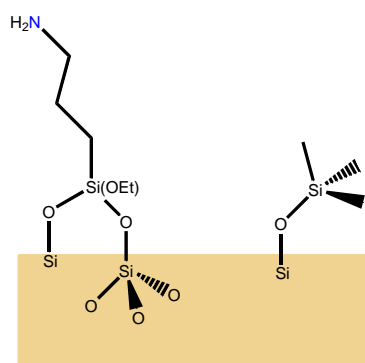
²⁹Si-RMN (δ, ppm) : -13,82(T¹) ; -103 ; 19(Q²) ; -110, 79 (Q³)

UV-Vis réflectance diffuse : 232 nm ; 286 nm ; 350 nm

BET : 268 m².g⁻¹

ICP-AES : 0,07 % de Fer

2.3.7. Fonctionnalisation LUS standard capée avec l'aminopropyltriéthoxysilane: NH₂-EOS@LUS-Cap



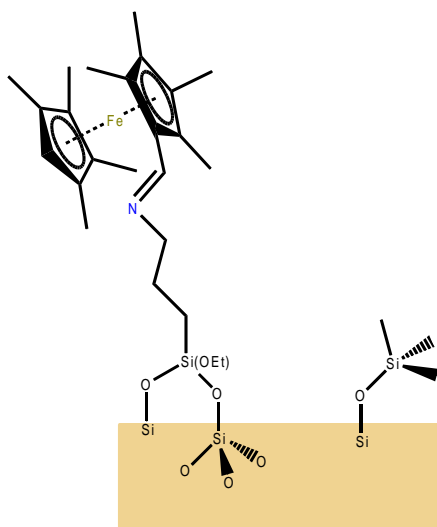
Dans un ballon bicol, 500 mg de LUS-Cap sont activés pendant 2 h sous atmosphère inerte à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h à 130 °C sous agitation. Après 40 min à température ambiante, 30 mL de toluène et 50 mg d'aminopropyltriéthoxysilane dans 10 mL de toluène sont ajoutés. Le mélange est agité et mis à reflux pendant 16 h. Après 30 min à température ambiante, le solide est filtré sur un fritté et rincé abondamment au toluène et à l'acétone. La poudre obtenue est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. 500 mg de poudre blanche sont obtenus.

ATG : 76.09 % de masse résiduelle de SiO₂ (380 mg de SiO₂ ; rendement de 77 %)

FT-IR (pastille) : 447 cm⁻¹ ; 759 cm⁻¹ ; 840 cm⁻¹ ; 1083 cm⁻¹ ; 1619 cm⁻¹ ; 2969 cm⁻¹ ; 3409 cm⁻¹

²⁹Si-RMN (δ, ppm) : -12,38 (T¹) ; -103,18 (Q²) ; -110,16 (Q³)

2.3.8. Fonctionnalisation NH₂-EOS@LUS-Cap avec ⁸MeFc^{CHO} : ⁹MeFc^N-EOS@LUS-Cap



Dans un ballon bicol, 500 mg de Silane@LUS-Cap sont activés pendant 2 h sous atmosphère inerte à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h toujours à 130 °C sous agitation. Après retour à température ambiante, 40 mL de toluène et 20 mg de ⁹MeFc^{CHO} dans 10 mL de toluène sont ajoutés sous argon. Le mélange est chauffé à reflux pendant 16 h. La coloration passe du rouge à l'orange. Le mélange est agité 40 min à température ambiante. Le solide est filtré sur un fritté et rincé abondamment à l'éthanol technique. La poudre orange obtenue est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16h. 450 mg de produit sont obtenus.

FT-IR (pastille) : 474 cm⁻¹ ; 802 cm⁻¹ ; 968 cm⁻¹ ; 1091 cm⁻¹ ; 1291 cm⁻¹ ; 1646 cm⁻¹ ; 2919cm⁻¹ ; 2885 cm⁻¹

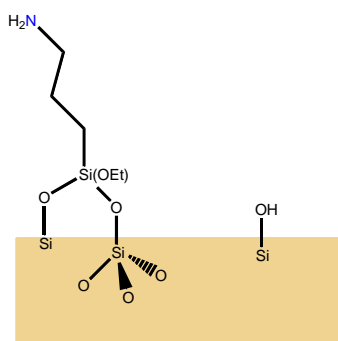
ATG : 80,34 % de masse résiduelle de SiO₂ (360 mg de SiO₂ ; rendement de 78 %)

²⁹Si RMN (δ, ppm) : -13,10 (T¹) ; -102,32 (Q²) ; -110,75 (Q³)

UV-Vis de réflectance diffuse : 266 nm ; 274 nm ; 344 nm

ICP-MS : 0,3 % de Fer

2.3.9. Fonctionnalisation LUS standard déprotonée avec un aminopropyltriéthoxysilane de la surface : NH₂-EOS@LUS



Dans un ballon bicol, 1 g de LUS-E est activé pendant 2 h sous atmosphère inerte à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h toujours à 130 °C sous agitation. Après agitation 40 min à température ambiante, 40 mL de toluène et 520 mg d'aminopropyltriéthoxysilane (3.17 mmol) dans 10 mL de toluène sont ajoutés. Le mélange est agité et mis à reflux pendant 16 h. Après 20 min à température ambiante, le solide est filtré sur un fritté et rincé abondamment au toluène et à l'acétone. La poudre obtenue est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. 1,1 g de poudre blanche sont obtenus.

FT-IR(pastille) : 474 cm⁻¹ ; 802 cm⁻¹ ; 1079 cm⁻¹ ; 1658 cm⁻¹ ; 2958 cm⁻¹ ; 3432 cm⁻¹

ATG : 83 % de masse résiduelle de SiO₂ (940 mg de SiO₂ ; rendement de 98 %)

BET : 810 m².g⁻¹

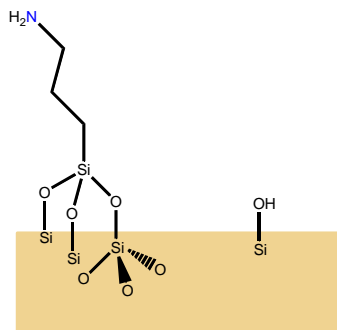
²⁹Si-RMN (δ, ppm) : -59,4 (T²) ; -66,2 (T³) ; -100,4 (Q²-Q³) ; -109,5 (Q⁴)

¹H-RMN (δ, ppm) : -0,1 ; 0,8 ; 1,2 ; 3,3 ; 3,9 ; 5,7

^{13}C -RMN (δ , ppm) : 8,8 ; 20,2 ; 28,7 ; 41,6 ; 49,8 ; 55,3

ICP-AES : 12,5 % C ; 2,98 % N

2.3.10. Fonctionnalisation LUS standard déprotonée avec un aminopropylsilatrane de la surface : $\text{NH}_2\text{-SAT@LUS}$



Dans un ballon bicol, 1 g de LUS-E est activé pendant 2 h sous atmosphère inerte à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h toujours à 130 °C sous agitation. Après agitation 40 min à température ambiante, 40 mL de toluène et 546 mg d'aminopropylsilatrane (2,3 mmol) dans 10 mL de toluène sont ajoutés. Le mélange est agité et mis à reflux pendant 16 h. Après 20 min d'agitation à température ambiante, le solide est filtré sur un fritté et rincé abondamment au toluène et à l'acétone. La poudre blanche obtenue est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. 1,24 g sont obtenus.

FT-IR (pastille) : 474 cm^{-1} ; 809 cm^{-1} ; 1095 cm^{-1} ; 1650 cm^{-1} ; 3428 cm^{-1}

ATG : 69 % de masse résiduelle de SiO_2 (855 mg de SiO_2 ; rendement de 98 %)

BET : 767 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

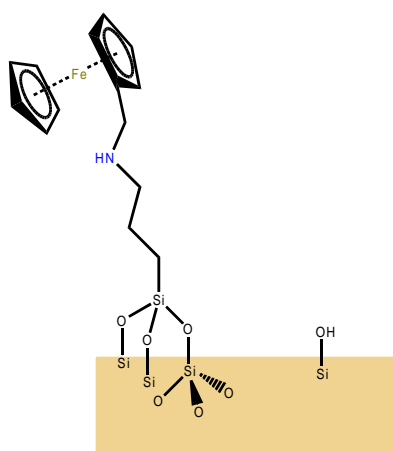
^{29}Si -RMN (δ , ppm) : -57,8 (T^2) ; -66,1 (T^3) ; -99,3 ($\text{Q}^2\text{-Q}^3$) ; -109,0 (Q^4)

^1H -RMN (δ , ppm) : 1 ; 2 ; 3,1 ; 3,5 ; 5,5

^{13}C -RMN (δ , ppm) : 7,5 ; 14,7 ; 21,3 ; 24,1 ; 28,4 ; 41,4 ; 52,4 ; 55,9 ; 66,4 ; 169,8

ICP-AES : 9,74 % de C ; 2,40 % d'N

2.3.11. Fonctionnalisation d'une LUS standard déprotonée avec un dérivé ferrocène aminopropylsilatrane : $\text{Fc}^{\text{NH}_2}\text{-SAT@LUS}$



Dans un ballon bicol de 200 mL, 2 g de LUS-E sont activés pendant 2 h sous flux d'argon à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h toujours à 130 °C sous agitation. Après retour à température ambiante, 40 mL de toluène préalablement dégazé sont ajoutés. 1,1 g de Fc^{NH_2} (2,5 mmol) en solution dans 10 mL de toluène dégazé sont alors additionnés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 16 h sous argon. Après retour à température ambiante, le solide est filtré sur un fritté et abondamment rincé au toluène et à l'acétone. Le filtrat n'est pas coloré. La poudre orangée est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. 3,1 g de poudre jaune pâle sont obtenus.

FT-IR (pastille) : 470 cm^{-1} ; 813 cm^{-1} ; 1091 cm^{-1} ; 1662 cm^{-1} ; 2985 cm^{-1} ; 3451 cm^{-1}

ATG : 71 % de masse résiduelle de SiO_2

BET : 675 m².g⁻¹

UV-Visible de réflectance diffuse : 450 nm

²⁹Si-RMN (δ , ppm) : -56,4 (T²), -63,3 (T³), -92,4 (Q²), -99,7 (Q³), -108,9 (Q⁴)

¹H-RMN : 1,1; 3,9; 6,9

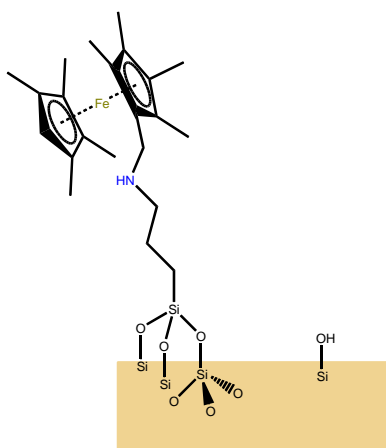
¹³C-RMN : -12,9; 7,8; 18,9; 28,5; 46,7; 49,8; 67,4; 146,7

ICP-AES : 17,85 % de C, 1,97 % de N

DRX θ° (hjk): 2,07 ° (100) ; 3,71 °(110) ; 4,32° (200) ; 5,08 °(210)

Voltamétrie cyclique (eau distillée (0,1 M LiClO₄), GC et électrode modifiée, fil de platine) : E_a = 60 mV vs Fc⁺⁰; E_c = -50 mV vs Fc⁺⁰

2.3.12. Fonctionnalisation d'une LUS standard déprotonée avec un dérivé ferrocène aminopropylsilatrane : ⁹MeFc^{NHSi}-SAT@LUS



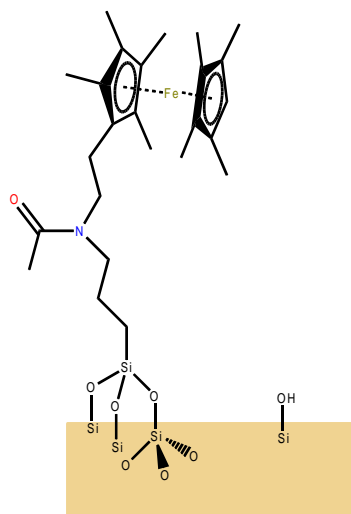
Dans un ballon bicol de 200 mL, 1 g de LUS-E est activé pendant 2 h sous flux d'argon à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h toujours à 130 °C sous agitation. Après retour à température ambiante la LUS-E est mise en suspension dans 40 mL de toluène préalablement dégazé, 450 g de ⁹MeFc^{NHSi} y sont ajoutés après solubilisation dans 10 mL de toluène dégazés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 16 h sous argon. Après retour à température ambiante, le solide est filtré sur fritté et abondamment rincé au toluène et à l'acétone. Le filtrat n'est pas coloré. La poudre orangée est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. 1,4 g de poudre jaune sont obtenus (après 24 h la poudre est devenue verte)

UV-Visible de réflectance diffuse : λ = 765 nm

²⁹Si-RMN (δ , ppm) : -64 (T³), -92,4 (Q²), -100,3 (Q³), -109,9 (Q⁴)

Voltamétrie cyclique (acétone, GC, Ag/AgNO₃ 0,01 M, fil de platine) : E_a = -325 mV vs Fc⁺⁰; E_c = -390 mV vs Fc⁺⁰

2.3.13. Fonctionnalisation d'une LUS standard déprotonée avec un dérivé ferrocène N-acétylaminopropylsilatrane : ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}\text{-SAT@LUS}$



Dans un ballon bicol de 200 mL, 1 g de LUS-E est activé pendant 2 h sous atmosphère inerte à 130 °C puis mis sous vide pendant 2 h toujours à 130 °C sous agitation. Après 40 min d'agitation à température ambiante, la LUS-E est mise en suspension dans 40 mL de toluène préalablement dégazé, 520 g de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ y sont ajoutés après solubilisation dans 10 mL de toluène dégazé. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 16 h sous atmosphère inerte. Après agitation 20 min à température ambiante, le solide est filtré sur fritté et abondamment rincé au toluène et à l'acétone. La poudre orangée est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. 1,05 g de poudre sont obtenus. Après évaporation du filtrat, 210 mg de ${}^9\text{MeFc}^{\text{NOAcSi}}$ de départ sont aussi récupérés.

UV-Visible de réflectance diffuse : $\lambda = 225 \text{ nm}, 280 \text{ nm}, 320 \text{ nm}, 775 \text{ nm}$

Fe (% massique, ICP-AES) = 1 %

Voltamétrie cyclique (eau distillée (0,1 M LiClO_4), électrode modifiée, Calomel saturé, fil de platine) : $E_a = -370 \text{ mV vs Fc}^{+/0}$; $E_c = -745 \text{ mV vs Fc}^{+/0}$

2.3.14. Synthèse des silices mésoporeuses avec gonflement de pore

Dans un réacteur en cloche en pyrex de 100 mL surmonté dans un agitateur mécanique, 1,97 g de CTATos (4,3 mmol) sont solubilisés dans 70 mL d'eau distillée. Le mélange est agité mécaniquement à 700 rpm à 60 °C pendant 1 h. Simultanément, dans un erlenmeyer de 250 mL, 49 mL de solution de silicate de sodium (5 mM, 0.24 mmol) sont mis sous agitation est à chauffer à 60 °C pendant 2 h. Dans le réacteur, sont ajoutées les différentes quantités de TMB et de C_{10} décrites dans le tableau suivant.

Nom échantillon	Eq CTATos	Eq TMB	Eq C_{10}	Eq NaSiO_4
LUS-1-1,5-2	1	1,5	2	0,05
LUS-1-1,5-0	1	1,5	0	0,05
LUS-1-1,5-1	1	1,5	1	0,05
LUS-1-1,5-4	1	1,5	4	0,05
LUS-1-1,5-10	1	1,5	10	0,05
LUS-1-6-10	1	6	10	0,05
LUS-1-6-0	1	6	0	0,05

La solution est initialement trouble, et devient translucide après 1 h à 60 °C. Le mélange CTATos/TMB/ C_{10} est ajouté à la solution de silicate de sodium. Le mélange est agité manuellement. Un précipité d'aspect poudreux se forme. Le mélange est réparti dans 2 autoclaves. Les autoclaves sont installés et soumis au programme LUS. Elles sont refroidies à température ambiante dans un seau d'eau. Le solide est filtré et rincé abondamment à l'eau et à l'acétone. La poudre blanche obtenue est mise à 80 °C à l'étuve pendant 16 h. ~2 g de LUS gonflées sont obtenus.

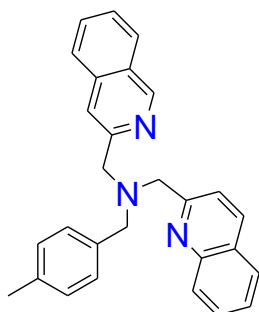
Dans un erlenmeyer de 250 mL, 2 g des LUS gonflées sont mis en suspension à 0°C dans un mélange de 30 mL d'éthanol technique et de 70 mL d'eau distillée. La solution est agitée à 0°C. 2 mL d'une solution d'HCl 30 % à 1 M (2 mmol) sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 h. Le solide est ensuite filtré abondamment. La phase aqueuse retrouve un pH neutre. La poudre blanche est mise à l'étuve à 80 °C pendant 16 h. ~1 g de LUS gonflée est obtenu pour chaque échantillon.

Nom échantillon	BET m ² .g ⁻¹
LUS-1-1,5-2	1165
LUS-1-1,5-0	727
LUS-1-1,5-4	467
LUS-1-1,5-1	660
LUS-1-1,5-10	737
LUS-1-6-10	459
LUS-1-6-0	582

2.4. Protocoles de synthèse du complexe (6a)

2.4.1. Synthèse du ligand bis(4-méthylbenzyl)2-méthylquinoline)amine (MeBzQ)

La synthèse de ce ligand est adaptée d'une procédure reportée dans la littérature¹⁷¹



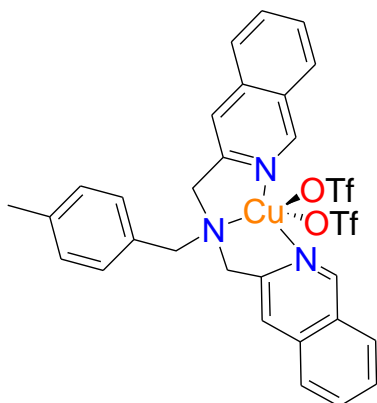
1 g (4,67 mmol, 2,1 eq) de 4-chlorométhylquinoline•HCl et 266 mg (2,2 mmol, 1eq) de 4-méthylbenzylamine sont solubilisés dans un mélange H₂O/CH₃CN (5 mL/50 mL). 8,2 g (77 mmol, 35 eq) de Na₂CO₃ sont alors additionnés et le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 30 h. Le mélange est ensuite filtré et le solvant éliminé à l'évaporateur rotatif. 20 mL d'eau distillée et 50 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés et la phase organique extraite par 3 × 25 mL de CH₂Cl₂. Les phases organiques sont jointes, séchées sur Na₂SO₄ et le solvant évaporé sous vide. Le semi-solide obtenu est purifié sur SiO₂ (CH₂Cl₂/EtOAc 100/0 → 80/20) et 450 mg de ligand sont obtenus sous forme d'une poudre jaune (rendement r = 51 %)

RMN ¹H- CDCl₃ (δ, ppm) : 8,12 (2H, d, ³J = 9Hz); 8,04 (2H, d, ³J = 9Hz); 7,79-7,74 (4H, m); 7,67 (2H, m); 7,49 (2H, m); 7,33 (2H, d, ³J = 9Hz); 7,13 (2H, d, ³J = 9Hz); 4,00 (4H, s); 3,72 (2H, s); 2,34 (3H, s)

RMN-¹³C -CDCl₃ (δ, ppm) : 160,7; 147,3; 136,9; 136,4; 135,9; 129,5; 129,2; 129,2; 129,1; 127,6; 127,5; 126,2; 121,1; 61,0; 58,7; 21,2

[M+H]⁺ = 403 m/z

2.4.2. Synthèse du complexe de Cuivre(II) bis(4-méthylBenzyl)2-méthylquinoline)amine bis triflate (**6a**).



100 mg (0,25 mmol, 1 eq) de ^{Me}BzQ sont solubilisés dans 15 mL de CH₃CN. 96 mg (0,26 mmol, 1,05 eq) de Cu(OTf)₂ en solution dans 5 mL de CH₃CN sont alors additionnés au goutte à goutte. La solution initialement jaune devient bleue foncée. Après 30 min d'agitation à température ambiante, le volume est réduit à 10 mL à l'évaporateur rotatif. L'addition lente d'Et₂O induit finalement la précipitation du complexe (**6a**) sous forme d'une poudre bleue (160 mg, rendement r = 85 %). Des monocristaux exploitables par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente d'Et₂O dans une solution du complexe dans CH₃CN.

UV-Vis (acétone): $\lambda = 700 \text{ nm}$; $\epsilon = 170 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

Voltamétrie cyclique (acétone (0,1 M TBAPF₆), GC, Ag/AgNO₃ 0,01 M, fil de platine) : $E_{1/2} = -20 \text{ mV vs Fc}^{+/0}$

$[M+H]^+ = 233 \text{ m/z} = [\text{ligand} + \text{Cu}^{2+}]^{2+}$

Analyse élémentaire calculée pour C₃₀H₂₅CuF₆N₃O₆S₂•0,5CH₃CN : C, 47,39; H, 3,40; N, 6,24; obtenue C, 47,12; H, 3,17; N, 5,97.

Tables de structure cristallographique en Annexe S5

2.5. Protocoles de suivi des réactions de cinétiques et dosage de H₂O₂

Pour effectuer les expériences de catalyses en ORR, plusieurs solutions mères sont préparées :

- Pour la source d'électrons, pour les conditions de catalyse 1/10/400, dans une fiole jaugée de 10 mL, une solution à 0,5 mM dans l'acétone est préparée pour chaque dérivé de Fc. Pour les conditions 1/50/400, dans une fiole jaugée de 10 mL c'est une solution dans l'acétone à 2,5 mM qui est préparée. Ces solutions mères sont saturées en O₂ pendant 5 min avant le début de la réactivité.
- Pour la source de protons, dans un Eppendorf de 1 mL 194 mg de LutHBF₄ sont solubilisés dans 500 μL d'acétone.
- Pour le complexe (**6a**), une solution mère à 0,5 mM dans l'acétone est préparée dans une fiole jaugée.

La cuve UV-vis est alors remplie avec 2,225 mL de la solution mère de la source d'électrons et 25 μL de la solution mère de la source de protons. L'enregistrement des spectres de cinétiques est lancé puis 250 μL ($1,25 \times 10^{-7}$ mmol) de la solution mère de (**6a**) sont ajoutés. En fin d'enregistrement, les

cinétiques sont extraites en reportant la variation d'absorbance au λ_{\max} des dérivés Fc^+ formés (Chapitre 5, Tableau 16) au cours du temps.

En fin de catalyse, pour le dosage, 15 μL du milieu réactionnel sont ajoutés dans un pilulier sous agitation : à 250 μL d'une solution mère de porphyrine de titane à 0,013 mM préparée avec 8,8 mg dans une solution de 100 mL d'HCl à 0,05 M, 250 μL d'une solution d' HClO_4 à 4,8 M et 235 μL d' H_2O déionisée.

La solution est agitée 5 min puis 2 x 875 μL d' H_2O déionisée sont ajoutés. Les spectres sont alors enregistrés entre 550 nm et 350 nm dans une cuve de 1mm d'épaisseur. Ces expériences de dosages sont reproduites en triplicat. Le blanc de référence est enregistré avec seulement la porphyrine de titane (15 μL d' H_2O sont ajoutés à la place du milieu réactionnel).

Les concentrations de H_2O_2 formées sont déterminées en rapportant le ΔA mesuré par rapport au blanc TiOPPy sur une courbe étalon (Figure 138).

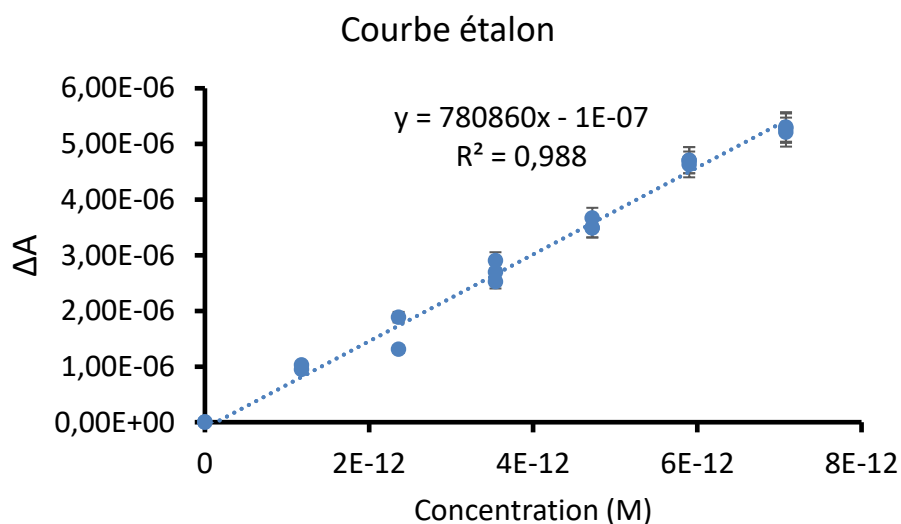


Figure 138. Courbe étalon tracée pour différentes concentrations de H_2O_2 .

Annexes

S1 : Données cristallographiques pour 8MeFc(COCH3)2

Crystal data and structure refinement for 8MeFc(COCH3)2.	
Identification code	8MeFc(COCH3)2
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ FeO ₂
Formula weight	382.31
Temperature/K	149(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	13.7986(5)
b/Å	9.8909(4)
c/Å	13.7588(6)
α/°	90
β/°	95.442(4)
γ/°	90
Volume/Å ³	1869.35(13)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.358
μ/mm ⁻¹	0.819
F(000)	816.0
Crystal size/mm ³	0.358 × 0.106 × 0.026
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.076 to 61.016
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	5731
Independent reflections	2826 [R _{int} = 0.0341, R _{sigma} = 0.0574]
Data/restraints/parameters	2826/0/174
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0415, wR ₂ = 0.0810
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0597, wR ₂ = 0.0867
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.46/-0.29

Bond Lengths for 8MeFc(COCH3)2.					
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	C1	2.0517(15)	C1	C2	1.412(3)
Fe1	C1 ¹	2.0517(15)	C1	C5	1.446(2)
Fe1	C2	2.0608(17)	C1	C6	1.501(2)
Fe1	C2 ¹	2.0608(17)	C2	C3	1.426(2)
Fe1	C3 ¹	2.0648(17)	C2	C7	1.497(3)
Fe1	C3	2.0648(17)	C3	C4	1.417(3)
Fe1	C4 ¹	2.0408(16)	C3	C8	1.495(3)
Fe1	C4	2.0408(16)	C4	C5	1.450(2)
Fe1	C5 ¹	2.0382(17)	C4	C9	1.501(2)
Fe1	C5	2.0382(16)	C5	C10	1.473(2)
O1	C10	1.218(2)	C10	C11	1.507(3)

Bond Angles for ${}^8\text{MeFc}(\text{COCH}_3)_2$.							
Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	Fe1	C1 ¹	174.73(11)	C5 ¹	Fe1	C3 ¹	68.58(7)
C1 ¹	Fe1	C2	144.58(7)	C5	Fe1	C4 ¹	117.07(7)
C1	Fe1	C2 ¹	144.58(8)	C5 ¹	Fe1	C4	117.07(7)
C1	Fe1	C2	40.16(7)	C5 ¹	Fe1	C4 ¹	41.66(6)
C1 ¹	Fe1	C2 ¹	40.16(7)	C5	Fe1	C4	41.66(6)
C1	Fe1	C3	68.23(6)	C5	Fe1	C5 ¹	111.14(10)
C1	Fe1	C3 ¹	114.20(6)	C2	C1	Fe1	70.27(9)
C1 ¹	Fe1	C3 ¹	68.23(6)	C2	C1	C5	107.65(13)
C1 ¹	Fe1	C3	114.20(6)	C2	C1	C6	123.89(17)
C2 ¹	Fe1	C2	113.10(10)	C5	C1	Fe1	68.79(8)
C2 ¹	Fe1	C3	107.06(7)	C5	C1	C6	128.40(17)
C2	Fe1	C3	40.45(6)	C6	C1	Fe1	128.57(12)
C2 ¹	Fe1	C3 ¹	40.45(6)	C1	C2	Fe1	69.58(10)
C2	Fe1	C3 ¹	107.06(7)	C1	C2	C3	108.87(16)
C3	Fe1	C3 ¹	129.81(11)	C1	C2	C7	125.56(17)
C4	Fe1	C1	69.57(6)	C3	C2	Fe1	69.92(10)
C4 ¹	Fe1	C1	108.99(6)	C3	C2	C7	125.47(18)
C4 ¹	Fe1	C1 ¹	69.57(6)	C7	C2	Fe1	129.37(15)
C4	Fe1	C1 ¹	108.99(6)	C2	C3	Fe1	69.62(10)
C4 ¹	Fe1	C2 ¹	68.51(7)	C2	C3	C8	125.52(18)
C4	Fe1	C2 ¹	130.62(7)	C4	C3	Fe1	68.90(10)
C4 ¹	Fe1	C2	130.62(7)	C4	C3	C2	108.59(15)
C4	Fe1	C2	68.51(7)	C4	C3	C8	125.78(16)
C4 ¹	Fe1	C3 ¹	40.37(7)	C8	C3	Fe1	130.19(14)
C4	Fe1	C3	40.37(7)	C3	C4	Fe1	70.73(10)
C4 ¹	Fe1	C3	168.80(8)	C3	C4	C5	107.46(14)
C4	Fe1	C3 ¹	168.80(8)	C3	C4	C9	123.09(16)
C4 ¹	Fe1	C4	150.06(11)	C5	C4	Fe1	69.07(9)
C5 ¹	Fe1	C1 ¹	41.41(7)	C5	C4	C9	129.42(18)
C5	Fe1	C1	41.41(7)	C9	C4	Fe1	127.01(12)
C5 ¹	Fe1	C1	134.27(7)	C1	C5	Fe1	69.80(9)
C5	Fe1	C1 ¹	134.26(7)	C1	C5	C4	107.42(15)
C5	Fe1	C2	68.51(7)	C1	C5	C10	124.28(15)
C5	Fe1	C2 ¹	171.78(6)	C4	C5	Fe1	69.27(9)
C5 ¹	Fe1	C2	171.78(6)	C4	C5	C10	128.27(16)
C5 ¹	Fe1	C2 ¹	68.51(7)	C10	C5	Fe1	124.80(12)
C5	Fe1	C3 ¹	147.64(6)	O1	C10	C5	121.57(17)
C5 ¹	Fe1	C3	147.64(6)	O1	C10	C11	118.51(19)
C5	Fe1	C3	68.58(7)	C5	C10	C11	119.91(17)

S2 : Données cristallographiques pour ${}^8\text{MeFc}(\text{COCH}_3)$

Crystal data and structure refinement for ${}^8\text{MeFc}(\text{COCH}_3)$.	
Identification code	${}^9\text{MeFc}(\text{COCH}_3)$
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{FeO}$

Formula weight	340.27
Temperature/K	149(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	8.6186(2)
b/Å	11.8381(3)
c/Å	16.8630(4)
α/°	90
β/°	92.413(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	1718.98(8)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.315
μ/mm ⁻¹	0.877
F(000)	728.0
Crystal size/mm ³	0.351 × 0.326 × 0.117
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.206 to 61.016
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	11785
Independent reflections	5125 [R _{int} = 0.0425, R _{sigma} = 0.0674]
Data/restraints/parameters	5125/0/311
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0474, wR ₂ = 0.0908
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0748, wR ₂ = 0.1013
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.42/-0.30

Bond Lengths for ⁸ MeFc(COCH ₃).					
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	C1	2.051(2)	C3	C4	1.427(3)
Fe1	C2	2.0664(19)	C3	C8	1.496(3)
Fe1	C3	2.0570(18)	C4	C5	1.421(3)
Fe1	C4	2.0467(19)	C4	C9	1.497(3)
Fe1	C5	2.036(2)	C10	C11	1.425(3)
Fe1	C10	2.048(2)	C10	C14	1.448(3)
Fe1	C11	2.0640(19)	C10	C15	1.496(3)
Fe1	C12	2.0545(19)	C11	C12	1.423(3)
Fe1	C13	2.0379(19)	C11	C16	1.496(3)
Fe1	C14	2.039(2)	C12	C13	1.425(3)
O1	C19	1.218(3)	C12	C17	1.490(3)
C1	C2	1.428(3)	C13	C14	1.443(3)
C1	C5	1.426(3)	C13	C18	1.492(3)
C1	C6	1.493(3)	C14	C19	1.480(3)
C2	C3	1.429(3)	C19	C20	1.503(4)
C2	C7	1.494(3)			

Bond Angles for ⁸ MeFc(COCH ₃).							
Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	Fe1	C2	40.58(8)	C1	C2	C7	126.2(2)
C1	Fe1	C3	68.42(8)	C3	C2	Fe1	69.37(11)
C1	Fe1	C11	107.73(8)	C3	C2	C7	125.9(2)
C1	Fe1	C12	112.14(8)	C7	C2	Fe1	128.64(16)
C3	Fe1	C2	40.54(8)	C2	C3	Fe1	70.08(11)
C3	Fe1	C11	146.27(9)	C2	C3	C8	126.4(2)
C4	Fe1	C1	68.85(8)	C4	C3	Fe1	69.27(11)
C4	Fe1	C2	68.49(8)	C4	C3	C2	108.33(17)
C4	Fe1	C3	40.68(8)	C4	C3	C8	125.2(2)
C4	Fe1	C10	147.26(8)	C8	C3	Fe1	127.98(16)
C4	Fe1	C11	171.57(8)	C3	C4	Fe1	70.05(11)
C4	Fe1	C12	132.76(8)	C3	C4	C9	125.9(2)
C5	Fe1	C1	40.85(8)	C5	C4	Fe1	69.21(11)
C5	Fe1	C2	68.24(8)	C5	C4	C3	107.41(18)
C5	Fe1	C3	68.22(8)	C5	C4	C9	126.6(2)
C5	Fe1	C4	40.74(8)	C9	C4	Fe1	128.69(15)
C5	Fe1	C10	171.36(8)	C1	C5	Fe1	70.16(12)
C5	Fe1	C11	131.80(8)	C4	C5	Fe1	70.05(11)
C5	Fe1	C12	107.55(8)	C4	C5	C1	108.89(18)
C5	Fe1	C13	112.94(8)	C11	C10	Fe1	70.34(12)
C5	Fe1	C14	145.60(9)	C11	C10	C14	107.08(18)
C10	Fe1	C1	132.26(8)	C11	C10	C15	123.1(2)
C10	Fe1	C2	109.72(8)	C14	C10	Fe1	68.94(11)
C10	Fe1	C3	116.12(8)	C14	C10	C15	129.7(2)
C10	Fe1	C11	40.55(8)	C15	C10	Fe1	127.89(15)
C10	Fe1	C12	68.82(8)	C10	C11	Fe1	69.11(11)
C11	Fe1	C2	114.32(8)	C10	C11	C16	125.9(2)
C12	Fe1	C2	143.82(9)	C12	C11	Fe1	69.42(11)
C12	Fe1	C3	173.27(8)	C12	C11	C10	108.97(18)
C12	Fe1	C11	40.43(8)	C12	C11	C16	125.0(2)
C13	Fe1	C1	143.14(8)	C16	C11	Fe1	130.02(16)
C13	Fe1	C2	175.26(8)	C11	C12	Fe1	70.14(11)
C13	Fe1	C3	135.09(8)	C11	C12	C13	108.49(18)
C13	Fe1	C4	109.18(8)	C11	C12	C17	125.4(2)
C13	Fe1	C10	69.83(8)	C13	C12	Fe1	68.99(11)
C13	Fe1	C11	68.60(8)	C13	C12	C17	126.1(2)
C13	Fe1	C12	40.76(8)	C17	C12	Fe1	128.10(16)
C13	Fe1	C14	41.47(8)	C12	C13	Fe1	70.24(11)
C14	Fe1	C1	173.46(8)	C12	C13	C14	107.47(18)
C14	Fe1	C2	135.22(8)	C12	C13	C18	124.5(2)
C14	Fe1	C3	111.45(8)	C14	C13	Fe1	69.31(11)
C14	Fe1	C4	115.61(8)	C14	C13	C18	127.9(2)
C14	Fe1	C10	41.49(8)	C18	C13	Fe1	129.37(16)
C14	Fe1	C11	68.53(8)	C10	C14	Fe1	69.57(11)
C14	Fe1	C12	68.81(8)	C10	C14	C19	128.0(2)
C2	C1	Fe1	70.29(12)	C13	C14	Fe1	69.22(11)
C2	C1	C6	126.2(2)	C13	C14	C10	107.97(18)
C5	C1	Fe1	68.99(11)	C13	C14	C19	124.0(2)

C5	C1	C2	107.45(18)	C19	C14	Fe1	126.02(14)
C5	C1	C6	126.3(2)	O1	C19	C14	121.3(2)
C6	C1	Fe1	127.78(15)	O1	C19	C20	119.3(2)
C1	C2	Fe1	69.14(11)	C14	C19	C20	119.4(2)
C1	C2	C3	107.91(18)				

S3 : Données cristallographiques pour le bis(benzylméthyl)aminopropylsilatrane

Crystal data and structure refinement for bis(benzylméthyl)aminopropylsilatrane.	
Identification code	bis(benzylméthyl)aminopropylsilatrane
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₃ Si
Formula weight	412.59
Temperature/K	150.00(14)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.2150(4)
b/Å	11.1524(6)
c/Å	11.1974(4)
α/°	111.249(5)
β/°	110.117(5)
γ/°	92.654(4)
Volume/Å ³	1094.87(11)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.252
μ/mm ⁻¹	1.134
F(000)	728.0
Crystal size/mm ³	0.69 × 0.24 × 0.03
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.206 to 61.016
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	19544
Independent reflections	4475 [R _{int} = 0.0425, R _{sigma} = 0.0674]
Data/restraints/parameters	0
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0582, wR ₂ = 0.1121
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0911 wR ₂ = 0.1250
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.42/-0.30

Bond Lengths in Å for bis(benzylméthyl)aminopropylsilatrane.

Atom	Atom	Length/ Å	Atom	Atom	Length/ Å.
Si1	O1	1.650(2)	Si1	O2	1.6560(17)
Si1	O3	1.6559(18)	C4	C5	1.380(4)

Si1	N2	2.207(2)	C5	C6	1.373(4)
Si1	C17	1.872(3)	C6	C7	1.392(4)
O1	C18	1.412(3)	C8	C9	1.506(3)
O2	C20	1.404(3)	C9	C10	1.383(3)
O3	C22	1.411(3)	C9	C3	1.386(4)
N1	C1	1.462(3)	C10	C11	1.380(3)
N1	C8	1.462(3)	C11	C12	1.380(4)
N1	C15	1.463(3)	C12	C13	1.364(4)
N2	C19	1.426(5)	C13	C3	1.386(4)
N2	C21	1.454(4)	C15	C16	1.520(3)
N2	C23	1.522(5)	C16	C17	1.526(3)
N2	C19B	1.537(6)	C18	C19	1.584(5)
N2	C21B	1.425(7)	C18	C19B	1.474(7)
N2	C23B	1.423(6)	C20	C21	1.517(5)
C1	C2	1.506(4)	C20	C21B	1.521(7)
C2	C14	1.386(4)	C22	C23	1.516(5)
C2	C7	1.387(3)	C22	C23B	1.586(7)
C14	C4	1.387(4)			

Bond Angles in ° for bis(benzylméthyl)aminopropylsilatrane.

Atom	Atom	Atom	Angle/Å°	Atom	Atom	Atom	Angle/Å°
O1	Si1	O2	116.46(10)	C7	C2	C1	120.0(2)
O1	Si1	O3	118.38(11)	C2	C14	C4	120.8(2)
O1	Si1	N2	81.94(9)	C5	C4	C14	120.2(3)
O1	Si1	C17	98.61(12)	C6	C5	C4	119.5(3)
O2	Si1	O3	119.34(11)	C5	C6	C7	120.5(3)
O2	Si1	N2	81.83(8)	C2	C7	C6	120.4(3)
O2	Si1	C17	98.87(11)	N1	C8	C9	112.5(2)
O3	Si1	N2	82.01(8)	C10	C9	C8	120.1(2)
O3	Si1	C17	96.77(10)	C10	C9	C3	118.0(2)
C17	Si1	N2	178.77(10)	C3	C9	C8	121.9(2)
C18	O1	Si1	124.90(18)	C11	C10	C9	121.5(2)
C20	O2	Si1	124.99(15)	C12	C11	C10	119.7(3)
C22	O3	Si1	124.82(15)	C13	C12	C11	119.6(3)
C1	N1	C15	111.63(19)	C12	C13	C3	120.7(3)
C8	N1	C1	109.4(2)	C13	C3	C9	120.4(3)
C8	N1	C15	112.28(19)	N1	C15	C16	113.46(19)
C19	N2	Si1	105.3(2)	C15	C16	C17	112.6(2)
C19	N2	C21	117.0(3)	C16	C17	Si1	117.71(17)
C19	N2	C23	112.7(3)	O1	C18	C19	109.1(2)
C21	N2	Si1	104.8(2)	O1	C18	C19B	110.3(3)
C21	N2	C23	112.2(3)	O2	C20	C21	110.3(2)
C23	N2	Si1	103.20(18)	O2	C20	C21B	110.1(3)
C19B	N2	Si1	101.3(3)	O3	C22	C23	110.0(2)

C21B	N2	Si1	103.9(3)	O3	C22	C23B	109.1(3)
C21B	N2	C19B	112.7(4)	N2	C19	C18	104.5(3)
C23B	N2	Si1	104.6(3)	N2	C21	C20	106.8(3)
C23B	N2	C19B	113.5(4)	C22	C23	N2	103.7(3)
C23B	N2	C21B	118.4(5)	C18	C19B	N2	104.5(4)
N1	C1	C2	113.5(2)	N2	C21B	C20	108.1(5)
C14	C2	C1	121.4(2)	N2	C23B	C22	105.0(4)
C14	C2	C7	118.5(3)				

S4 : Données cristallographiques pour Fc^{NHSi}

Crystal data and structure refinement for Fc^{NHSi} .	
Identification code	Fc^{NHSi}
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{Cl}_7\text{FeN}_2\text{O}_3\text{Si}$
Formula weight	705.59
Temperature/K	150.00(14)
Crystal system	monoclinic
Space group	Cc
a/Å	16.9416(10)
b/Å	26.0835(4)
c/Å	10.2603(6)
$\alpha/^\circ$	111.249(5)
$\beta/^\circ$	110.117(5)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	1094.87(11)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.538
μ/mm^{-1}	1.176
F(000)	728.0
Crystal size/mm ³	0.67 × 0.23 × 0.10
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	1.952 to 30.506
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	18216
Independent reflections	7308 [$R_{\text{int}} = 0.0425$, $R_{\text{sigma}} = 0.0674$]
Data/restraints/parameters	2
Goodness-of-fit on F^2	1.021
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.035$, $wR_2 = 0.0789$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0396$, $wR_2 = 0.0813$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.716/ -0.548

Bond Lengths in Å for Fc^{NHSi} .					
Atom	Atom	Length/Å...	Atom	Atom	Length/Å...
Fe1	C1	2.038(4)	C1	C2	1.414(7)
Fe1	C2	2.027(4)	C1	C5	1.395(7)
Fe1	C3	2.028(4)	C2	C3	1.433(8)

Fe1	C4	2.023(3)	C3	C4	1.375(7)
Fe1	C5	2.034(4)	C4	C5	1.374(7)
Fe1	C6	2.030(3)	C6	C7	1.423(6)
Fe1	C7	2.033(4)	C6	C10	1.416(4)
Fe1	C8	2.037(4)	C7	C8	1.397(7)
Fe1	C9	2.039(3)	C8	C9	1.416(6)
Fe1	C10	2.029(3)	C9	C10	1.421(5)
Si1	O1	1.667(2)	C10	C11	1.482(4)
Si1	O2	1.656(3)	C12	C13	1.507(4)
Si1	O3	1.661(2)	C13	C14	1.519(4)
Si1	N2	2.121(3)	C15	C16	1.518(6)
Si1	C14	1.888(3)	C15	C16A	1.525(11)
O1	C15	1.419(4)	C17	C18	1.521(6)
O2	C17	1.420(5)	C17	C18A	1.645(12)
O3	C19	1.418(4)	C19	C20	1.556(6)
N1	C11	1.501(3)	C19	C20A	1.496(10)
N1	C12	1.496(3)	Cl2	C22	1.738(4)
N2	C16	1.462(5)	Cl3	C22	1.745(4)
N2	C18	1.496(5)	Cl4	C22	1.754(4)
N2	C20	1.455(5)	Cl5	C21	1.744(4)
N2	C16A	1.451(10)	Cl6	C21	1.746(4)
N2	C20A	1.557(10)	Cl7	C21	1.756(4)
N2	C18A	1.451(11)			

Bond Angles in ° for Fc ^{NHSi} .							
Atom	Atom	Atom	Angle/Å°	Atom	Atom	Atom	Angle/Å°
C1	Fe1	C9	112.97(18)	C4	Fe1	C7	110.79(16)
C2	Fe1	C1	40.7(2)	C4	Fe1	C8	109.68(16)
C2	Fe1	C3	41.4(2)	C4	Fe1	C9	137.02(18)
C2	Fe1	C5	67.60(19)	C4	Fe1	C10	177.90(18)
C2	Fe1	C6	112.74(18)	C5	Fe1	C1	40.1(2)
C2	Fe1	C7	139.0(2)	C5	Fe1	C8	111.34(19)
C2	Fe1	C8	177.18(19)	C5	Fe1	C9	111.47(18)
C2	Fe1	C9	142.1(2)	C6	Fe1	C1	140.45(18)
C2	Fe1	C10	113.96(15)	C6	Fe1	C5	179.5(2)
C3	Fe1	C1	68.6(2)	C6	Fe1	C7	41.00(17)
C3	Fe1	C5	67.2(2)	C6	Fe1	C8	68.31(18)
C3	Fe1	C6	112.77(18)	C6	Fe1	C9	68.52(16)
C3	Fe1	C7	110.1(2)	C7	Fe1	C1	178.21(18)
C3	Fe1	C8	135.9(2)	C7	Fe1	C5	138.5(2)
C3	Fe1	C9	176.1(2)	C7	Fe1	C8	40.2(2)
C3	Fe1	C10	142.40(18)	C7	Fe1	C9	68.26(18)
C4	Fe1	C1	67.41(18)	C8	Fe1	C1	140.0(2)
C4	Fe1	C2	67.77(18)	C8	Fe1	C9	40.67(16)

C4	Fe1	C3	39.7(2)	C10	Fe1	C1	112.98(15)
C4	Fe1	C5	39.59(19)	C10	Fe1	C5	139.46(17)
C4	Fe1	C6	140.09(17)	C10	Fe1	C6	40.85(12)
C10	Fe1	C7	68.81(13)	C4	C5	C1	109.0(4)
C10	Fe1	C8	68.62(13)	C7	C6	Fe1	69.6(2)
C10	Fe1	C9	40.88(13)	C10	C6	Fe1	69.54(17)
O1	Si1	N2	83.25(11)	C10	C6	C7	107.9(4)
O1	Si1	C14	93.63(14)	C6	C7	Fe1	69.4(2)
O2	Si1	O1	118.33(15)	C8	C7	Fe1	70.1(2)
O2	Si1	O3	119.56(16)	C8	C7	C6	108.1(3)
O2	Si1	N2	84.25(12)	C7	C8	Fe1	69.8(2)
O2	Si1	C14	98.13(16)	C7	C8	C9	108.6(3)
O3	Si1	O1	118.58(15)	C9	C8	Fe1	69.7(2)
O3	Si1	N2	83.68(11)	C8	C9	Fe1	69.6(2)
O3	Si1	C14	97.03(13)	C8	C9	C10	107.8(4)
C14	Si1	N2	176.73(14)	C10	C9	Fe1	69.19(17)
C15	O1	Si1	123.2(2)	C6	C10	Fe1	69.62(17)
C17	O2	Si1	122.2(2)	C6	C10	C9	107.7(3)
C19	O3	Si1	122.9(2)	C6	C10	C11	126.1(3)
C12	N1	C11	113.7(2)	C9	C10	Fe1	69.93(17)
C16	N2	Si1	105.6(2)	C9	C10	C11	126.2(3)
C16	N2	C18	112.0(3)	C11	C10	Fe1	126.1(2)
C18	N2	Si1	104.5(2)	C10	C11	N1	110.6(2)
C20	N2	Si1	105.4(2)	N1	C12	C13	114.2(2)
C20	N2	C16	115.3(3)	C12	C13	C14	110.6(2)
C20	N2	C18	112.9(3)	C13	C14	Si1	118.5(2)
C16A	N2	Si1	107.1(4)	O1	C15	C16	109.1(3)
C16A	N2	C20A	109.9(6)	O1	C15	C16A	110.8(4)
C16A	N2	C18A	118.4(6)	N2	C16	C15	106.0(3)
C20A	N2	Si1	104.2(4)	O2	C17	C18	109.9(3)
C18A	N2	Si1	106.9(5)	O2	C17	C18A	109.0(4)
C18A	N2	C20A	109.3(6)	N2	C18	C17	104.2(3)
C2	C1	Fe1	69.2(2)	O3	C19	C20	108.6(3)
C5	C1	Fe1	69.8(2)	O3	C19	C20A	111.5(4)
C5	C1	C2	107.1(4)	N2	C20	C19	104.4(3)
C1	C2	Fe1	70.1(2)	Cl2	C22	Cl3	111.6(2)
C1	C2	C3	107.2(4)	Cl2	C22	Cl4	110.6(2)
C3	C2	Fe1	69.3(2)	Cl3	C22	Cl4	110.5(2)
C2	C3	Fe1	69.3(2)	Cl5	C21	Cl6	110.0(2)
C4	C3	Fe1	70.0(2)	Cl5	C21	Cl7	112.7(2)
C4	C3	C2	107.0(4)	Cl6	C21	Cl7	109.6(2)
C3	C4	Fe1	70.3(2)	N2	C16A	C15	106.2(6)
C5	C4	Fe1	70.7(2)	C19	C20A	N2	102.5(6)
C5	C4	C3	109.7(4)	N2	C18A	C17	100.4(6)
C1	C5	Fe1	70.1(2)				
C4	C5	Fe1	69.8(2)				

S5 : Données cristallographiques pour (6a)

Crystal data and structure refinement for (6a).	
Identification code	(6a)
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₅ CuF ₆ N ₃ O ₆ S ₂
Formula weight	765.19
Temperature/K	222(100)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	9.8695(6)
b/Å	11.8262(7)
c/Å	27.3626(18)
α/°	90
β/°	99.950(6)
γ/°	90
Volume/Å ³	3145.7(3)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.616
μ/mm ⁻¹	0.911
F(000)	1556.0
Crystal size/mm ³	0.84 × 0.05 × 0.04
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.19 to 56.564
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -36 ≤ l ≤ 36
Reflections collected	42136
Independent reflections	7879 [R _{int} = 0.0783, R _{sigma} = 0.0637]
Data/restraints/parameters	7879/0/534
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0535, wR ₂ = 0.1166
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0727, wR ₂ = 0.1270
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.52/-0.99

Bond Lengths in Å for (6a)					
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cu1	O1S1	2.055(3)	C2	C3	1.415(6)
Cu1	O1S2	2.173(3)	C3	C4	1.356(7)
Cu1	N1	2.035(3)	C4	C5	1.405(7)
Cu1	N2	1.998(3)	C5	C6	1.416(7)
Cu1	N3	1.993(3)	C5	C10	1.427(5)
S1	O1S1	1.473(3)	C6	C7	1.358(8)
S1	O2S1	1.437(3)	C7	C8	1.409(7)
S1	O3S1	1.428(3)	C8	C9	1.368(6)
S1	C1S	1.822(5)	C9	C10	1.422(6)
S2	O1S2	1.458(3)	C11	C12	1.504(6)
S2	O2S2	1.435(3)	C12	C13	1.401(6)
S2	O3S2	1.431(3)	C13	C14	1.360(7)
S2	C2S	1.829(5)	C14	C15	1.399(6)

F1S1	C1S	1.334(5)	C15	C16	1.423(6)
F1S2	C2S	1.316(6)	C15	C20	1.415(6)
F2S1	C1S	1.321(6)	C16	C17	1.360(7)
F2S2	C2S	1.333(6)	C17	C18	1.408(7)
F3S1	C1S	1.326(5)	C18	C19	1.374(5)
F3S2	C2S	1.328(5)	C19	C20	1.413(6)
N1	C1	1.482(5)	C21	C22	1.516(5)
N1	C11	1.472(5)	C22	C23	1.392(5)
N1	C21	1.501(5)	C22	C27	1.381(6)
N2	C2	1.334(5)	C23	C24	1.389(6)
N2	C10	1.381(5)	C24	C25	1.387(7)
N3	C12	1.330(5)	C25	C26	1.384(7)
N3	C20	1.386(5)	C25	C28	1.514(7)
C1	C2	1.499(6)	C26	C27	1.396(6)

Bond Angles in ° for (6a)							
Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1S1	Cu1	O1S2	102.26(11)	F1S2	C2S	S2	111.8(3)
N1	Cu1	O1S1	142.29(12)	F1S2	C2S	F2S2	107.6(4)
N1	Cu1	O1S2	115.39(12)	F1S2	C2S	F3S2	109.0(4)
N2	Cu1	O1S1	97.48(12)	F2S2	C2S	S2	110.7(4)
N2	Cu1	O1S2	93.15(13)	F3S2	C2S	S2	109.7(3)
N2	Cu1	N1	83.20(14)	F3S2	C2S	F2S2	108.0(4)
N3	Cu1	O1S1	92.39(12)	C4	C3	C2	119.1(4)
N3	Cu1	O1S2	94.27(12)	C3	C4	C5	121.0(4)
N3	Cu1	N1	83.02(13)	C4	C5	C6	123.3(4)
N3	Cu1	N2	166.11(14)	C4	C5	C10	117.6(4)
O1S1	S1	C1S	103.56(19)	C6	C5	C10	119.1(4)
O2S1	S1	O1S1	112.02(18)	C7	C6	C5	120.5(4)
O2S1	S1	C1S	104.6(2)	C6	C7	C8	120.6(5)
O3S1	S1	O1S1	113.18(19)	C9	C8	C7	121.1(5)
O3S1	S1	O2S1	118.2(2)	C8	C9	C10	119.6(4)
O3S1	S1	C1S	103.3(2)	N2	C10	C5	120.7(4)
O1S2	S2	C2S	103.05(19)	N2	C10	C9	120.3(3)
O2S2	S2	O1S2	114.19(19)	C9	C10	C5	119.0(4)
O2S2	S2	C2S	103.2(2)	N1	C11	C12	110.3(3)
O3S2	S2	O1S2	114.1(2)	N3	C12	C11	116.5(4)
O3S2	S2	O2S2	116.2(2)	N3	C12	C13	122.4(4)
O3S2	S2	C2S	103.9(2)	C13	C12	C11	120.9(4)
S1	O1S1	Cu1	114.47(15)	C14	C13	C12	119.5(4)
S2	O1S2	Cu1	135.14(17)	C13	C14	C15	119.9(4)
C1	N1	Cu1	105.0(2)	C14	C15	C16	122.9(4)
C1	N1	C21	112.6(3)	C14	C15	C20	118.6(4)
C11	N1	Cu1	105.9(2)	C20	C15	C16	118.5(4)
C11	N1	C1	113.8(3)	C17	C16	C15	120.6(4)
C11	N1	C21	112.4(3)	C16	C17	C18	120.5(4)
C21	N1	Cu1	106.3(2)	C19	C18	C17	120.7(4)
C2	N2	Cu1	112.5(3)	C18	C19	C20	119.6(4)

Annexes

C2	N2	C10	119.5(3)	N3	C20	C15	120.3(4)
C10	N2	Cu1	127.8(3)	N3	C20	C19	119.6(3)
C12	N3	Cu1	112.9(3)	C19	C20	C15	120.0(4)
C12	N3	C20	119.1(3)	N1	C21	C22	117.0(3)
C20	N3	Cu1	127.7(3)	C23	C22	C21	120.7(4)
N1	C1	C2	109.1(3)	C27	C22	C21	120.4(4)
F1S1	C1S	S1	110.1(3)	C27	C22	C23	118.6(4)
F2S1	C1S	S1	111.6(3)	C24	C23	C22	120.9(4)
F2S1	C1S	F1S1	107.9(4)	C25	C24	C23	120.4(4)
F2S1	C1S	F3S1	107.9(4)	C24	C25	C28	120.4(5)
F3S1	C1S	S1	112.0(3)	C26	C25	C24	118.8(4)
F3S1	C1S	F1S1	107.1(4)	C26	C25	C28	120.8(5)
N2	C2	C1	116.1(4)	C25	C26	C27	120.7(4)
N2	C2	C3	122.1(4)	C22	C27	C26	120.5(4)
C3	C2	C1	121.8(4)				

Les réactions d'oxydoréduction sont les plus délicates à contrôler. Leur sélectivité est le plus souvent problématique et les oxydants en jeu sont très souvent des métaux de transition très polluants même lorsqu'ils sont utilisés en proportion catalytique. Mieux que l'oxygène lui-même, le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus contrôlable en chimie fine quoique disponible uniquement en solution aqueuse. Un complexe bio-inspiré dinucléaire de cuivre a récemment montré son efficacité à catalyser en milieu organique la conversion du dioxygène en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'une source de protons et d'électrons. Ces deux types de réservoir (une amine et un ferrocène polyméthylé) s'avèrent difficiles à éliminer du milieu organique ce qui est un inconvénient majeur que l'on cherche à minimiser.

La fixation de ces fonctionnalités sur un support solide qui serait séparable du milieu réactionnel est donc un enjeu primordial. Parmi ces fonctions, ce sont celles concernant le stockage de ferrocènes polyméthylés qui présentent la difficulté la plus grande. Le choix du support s'est porté sur des silices mésoporeuses de type MCM-41 dont la synthèse rapide par micro-ondes récente permet de développer de façon reproductible de très grandes surfaces spécifiques et des pores élargis. Ces silices mésoporeuses se prêtent au greffage de multiples greffons munis d'une fonction de greffage de type alcoxyasilane.

La thèse est donc concentrée sur la préparation de matériaux hybrides contenant des ferrocènes octa ou nonaméthylés. Leurs greffons moléculaires ont été synthétisés, greffés puis comparés à leurs homologues non méthylés. Ils ont ensuite été utilisés dans des conditions catalytiques similaires à celle de la catalyse homogène de conversion du dioxygène en peroxyde d'hydrogène en mettant en œuvre un complexe de mononucléaire de cuivre mieux adapté. Les solides ont été soumis à un panel de techniques permettant de caractériser autant la matrice de silice que les fonctions organométalliques greffées.

Thesis summary

Redox reactions are the most difficult to control. Their selectivity is often problematic, and the oxidants involved are highly polluting transition metals, even when used in catalytic proportions. Better than oxygen itself, hydrogen peroxide is the most controllable oxidant in fine chemistry, albeit only available in aqueous solution. A bio-inspired copper dimer complex has recently been shown to catalyze the conversion of oxygen to hydrogen peroxide (H_2O_2) in organic media, in the presence of a source of protons and electrons. These two types of reservoir (an amine and a polymethylated ferrocene) are difficult to remove from the organic medium, which is a major drawback that we aim to minimize.

Attaching these functionalities to a solid support that can be separated from the reaction medium is therefore a key issue. Among these functions, those concerning the storage of polymethylated ferrocenes present the greatest difficulty. Mesoporous silicas of the MCM-41 type were chosen as the support material, as their recent rapid microwave synthesis enables reproducible development of very large specific surface areas and enlarged pores. They lend themselves to grafting of multiple grafts with an alkoxyasilane-type grafting function.

This thesis focuses on the preparation of hybrid materials containing octa- or nonamethylated ferrocenes. Their molecular grafts were synthesized and grafted, then compared with their unmethylated counterparts. They were then compared under catalytic conditions similar to those of homogeneous catalysis for the conversion of dioxygen to hydrogen peroxide, using a more suitable copper dimer complex. The solids were subjected to a range of techniques to characterize both the silica matrix and the grafted organometallic functions.