



# Conception d'un catalyseur par greffage d'un complexe de ruthénium en milieu confiné ; Application à l'oxydation sélective.

Stéphanie Calmettes

## ► To cite this version:

Stéphanie Calmettes. Conception d'un catalyseur par greffage d'un complexe de ruthénium en milieu confiné ; Application à l'oxydation sélective.. Matériaux. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON; Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. <tel-00292814>

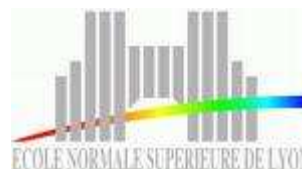
**HAL Id: tel-00292814**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00292814>**

Submitted on 2 Jul 2008

**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.



No d'ordre :

No attribué par la bibliothèque :

## **THESE**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lyon – Ecole Normale Supérieure de Lyon

Spécialité : Chimie

Laboratoire de Chimie

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 26 juin 2008

par **Mademoiselle Stéphanie CALMETTES**

# **Conception d'un catalyseur par greffage d'un complexe de ruthénium en milieu confiné ; Application à l'oxydation sélective.**

**Directeurs de thèse : Monsieur Laurent BONNEVIOT et Monsieur Stéphane MENAGE**

*Devant la Commission d'Examen formée par les membres suivants :*

*Madame Catherine REYE, Rapporteur*

*Monsieur Frédéric BANSE, Rapporteur,*

*Monsieur Bruno CHAUDRET,*

*Monsieur Christophe COPERET,*

*Monsieur Laurent BONNEVIOT,*

*Monsieur Stéphane MENAGE*

## Résumé

Un complexe de ruthénium supporté est synthétisé à l'intérieur d'une LUS, silice mésostructurée poreuse de type MCM-41, via une approche multi-étapes. L'ingénierie de surface est réalisée selon un procédé contrôlé de protection / déprotection des groupements silanols de surface. Un ancre moléculaire finalisée par un groupement pyridine, Py@LUS, est distribuée de manière homogène grâce à une technique de pochoir moléculaire, puis le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  (dmp = 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline) est introduit. Les matériaux intermédiaires sont caractérisés à chaque étape par un panel de techniques, dont DRX, analyses élémentaires, ATG,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR, DRUV, FT-IR, Raman et cyclovoltampérométrie. L'intégrité de la structure poreuse, la formation du complexe supporté et sa localisation au sein de l'espace confiné des pores de la matrice silicique sont confirmées. Le matériau final est actif et sélectif dans l'oxydation catalytique du thioanisole en sulfoxyde.

## Abstract

A supported ruthenium complex was synthesised in LUS, a MCM-41 type porous mesostructured silica, via a step-by-step approach. Surface engineering was performed through a controlled process of protection / deprotection of surface silanols. A pyridine terminated tether, Py@LUS, was homogeneously distributed on the surface using a molecular stencil patterning technique, followed by reaction of  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  (dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenantroline). All intermediate materials were thoroughly characterised with a panel of techniques, including XRD, elemental analysis, TGA,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR, DRUV, FT-IR, Raman and cyclovoltamperometry. Integrity of the porous structure, formation of the complex and localisation in the confined space of the pores of the silica matrix were confirmed. The final material was selectively active in the catalytic oxidation of methylphenylsulfide into sulfoxide.

# Sommaire général

Introduction.....	1
I - Revue Bibliographique.....	7
II - Techniques expérimentales et caractérisations.....	52
III – Etude de la protection / déprotection des silanols de surface.....	96
IV – Greffage séquentiel d’un complexe de ruthénium en milieu confiné.....	146
V – Réactivité catalytique.....	193
Conclusions et Perspectives.....	218
Annexes.....	224

# **Introduction**

La catalyse n'est pas une science nouvelle<sup>[1]</sup>. Elle connaît depuis longtemps des succès majeurs dans plusieurs domaines de l'industrie lourde et de la chimie fine, ponctués par des avancées scientifiques déterminantes. Pour preuve, citons les attributions de prix Nobel dans ce domaine, tel qu'en hydrogénation (P. Sabatier en 1912, G. Wilkinson en 1973), en synthèse de l'ammoniac (F. Haber en 1918), en polymérisation (K. Ziegler et Nata en 1963) ou dernièrement en métathèse des oléfines (R. Grubbs, R. Schrock et Y. Chauvin en 2005). En particulier, en 2001 le prix Nobel a été attribué à trois chercheurs du monde de la chimie organique : les Professeurs William S. Knowles, Ryoji Noyori et K. Barry Sharpless, pour leurs travaux sur les réactions catalysées « par chiralité »<sup>[2]</sup>. Ceci illustre combien la catalyse asymétrique constitue un pas gigantesque de la synthèse organique au cours des vingt dernières années. Le contrôle de la chiralité des produits de réaction obtenus est en effet un enjeu majeur dès le début des années 60, du fait de la demande pressante des biologistes, en particulier pour la synthèse de médicaments, d'obtenir des produits « propres », c'est-à-dire exempts de leur isomère optique. Cependant, le nombre d'applications concrètes reste relativement modeste comparé aux procédés utilisant soit des molécules chirales présentes dans la nature, soit des techniques de dédoublement.

Dans cette veine, le laboratoire LCBM (Laboratoire de Chimie et de Biologie des Métaux) au CEA de Grenoble a mis au point des catalyseurs de ruthénium en catalyse homogène d'oxydation sélective de sulfures<sup>[3]</sup>. Leur originalité réside dans la localisation de la chiralité du complexe, centrée sur le métal et non pas apportée par un ou plusieurs ligands. En effet, les complexes de ruthénium de géométrie octaédrique possédant des ligands bidentes peuvent se présenter sous deux formes énantiomères possibles  $\Delta$  et  $\Lambda$  (Figure 0. 1) :

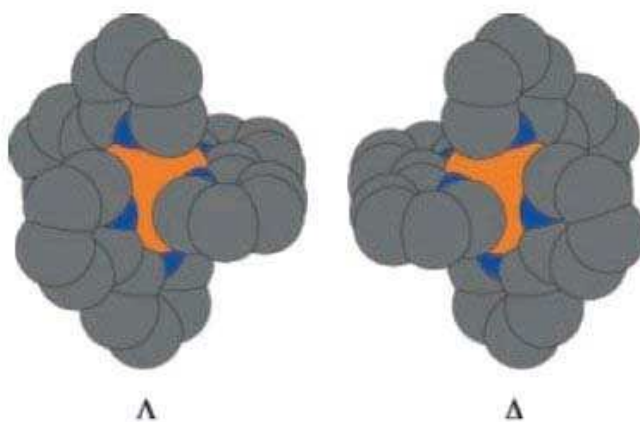


Figure 0. 1 : Schéma des énantiomères  $\Lambda$  et  $\Delta$  d'un complexe de géométrie octaédrique possédant des ligands bidentes.

La question de la proximité du centre stéréogène avec le substrat et le centre réactionnel, dans l'état de transition, est un facteur essentiel pour une bonne énantiosélectivité lors d'une réaction asymétrique. L'intérêt que représente l'utilisation de complexes chiraux-au-métal réside dans le fait que le centre réactionnel et le centre stéréogène ne font qu'un, permettant ainsi d'espérer une énantiosélectivité élevée. Cependant, bien que le premier dédoublement d'un complexe octaédrique ait eu lieu il y a maintenant plus de 90 ans<sup>[4]</sup>, son exploitation en catalyse asymétrique reste limitée à quelques cas<sup>[5, 6]</sup>. Au LCBM, l'étude du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  (dmp = 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline) menée par Chavarot *et al.*<sup>[3]</sup> en catalyse d'oxydation du thioanisole a permis d'obtenir une valeur maximale de 18 % d'excès énantiomérique pour le sulfoxyde formé. Cette valeur, quoique significative de l'induction chirale apportée par les complexes « chiraux-au-métal », reste inférieure à celles obtenues pour les systèmes plus classiques utilisés en catalyse asymétrique. L'idée originale de ce travail de thèse consiste donc à ajouter une contrainte supplémentaire au système, afin de compléter l'effet de chiralité : l'immobilisation d'un complexe chirométallique au sein d'une structure mésoporeuse pourrait, du fait d'un effet de confinement, augmenter la sélectivité observée. On peut ainsi imaginer créer une sorte de « rampe d'accès » du substrat au centre métallique, ou bien réduire l'isomérisation éventuelle du site actif de part son immobilisation.

De plus, compte tenu du coût des études en catalyse asymétrique, la maîtrise de la séparation et du recyclage est apparue comme cruciale très tôt après la découverte de la catalyse énantiosélective. Peut-on conjuguer énantiosélectivité, efficacité et recyclabilité ? Les procédés utilisés pour le recyclage sont basés sur l'hétérogénéisation des phases comportant le substrat et les produits de la réaction d'une part, et le catalyseur d'autre part. Ceci peut être réalisé avec deux liquides non miscibles, ou plus classiquement avec un solide et un liquide. En particulier, de nombreuses études ont été menées en immobilisant le catalyseur sur une phase solide<sup>[1, 7, 8]</sup>. C'est la démarche que nous aborderons dans ce travail.

Au sein du groupe des Matériaux Hybrides du Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, l'un des axes de recherche consiste à développer des catalyseurs hétérogènes en s'inspirant des métalloenzymes. Le but est de greffer des complexes métalliques sur un support inorganique et d'en étudier soigneusement l'interface, afin d'établir les relations entre la structure et la réactivité des matériaux obtenus. Cette thèse s'inscrit également dans le cadre d'une cotutelle avec le groupe de Stéphane Ménage et d'Olivier Hamelin du laboratoire LCBM, dans lequel les catalyseurs de ruthénium « chiraux-au-métal » ont été développés.

Le choix du support s'est porté sur une silice poreuse mésostructurée de type MCM-41, appelée LUS<sup>[9, 10]</sup> (pour Laval University Silica). Sa surface spécifique est de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , avec une densité de fonctions silanols de surface d'environ 4 par  $\text{nm}^2$ , soit un grand nombre de sites réactionnels. Cette propriété offre une variété étendue de mode de fixation des molécules organiques, facilite la caractérisation des matériaux et ouvre de multiples possibilités pour l'utilisation de ces solides en catalyse. De plus, la LUS possède des pores très régulièrement ordonnés selon un arrangement hexagonal sur une longue distance, ainsi qu'une distribution étroite de la taille des pores, dont le diamètre peut être fixé sur mesure entre 2,5 et 5,0 nm. La paroi des pores est d'environ 1,5 nm. Leur structure permet un suivi de la phase solide que nous exploiterons tout au long de la thèse.

La stratégie d'immobilisation d'un tel complexe au sein de la LUS passe par l'étude complète et détaillée de la procédure d'immobilisation du complexe racémique. En premier lieu, on cherchera à maintenir la topologie de la surface : le suivi de la structure par mesure de diffraction des rayons X servira de contrôle permanent quant à la validité de nos conditions expérimentales. Ensuite, le site catalytique doit être localisé dans les pores du matériau, et répondre à une structure moléculaire donnée, imposée par les études en catalyse homogène réalisées par le LCBM. En particulier, on cherchera à obtenir le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})\text{Cl}][\text{Cl}]$ , dont l'équivalent en phase homogène est un catalyseur efficace et sélectif d'oxydation de thioanisole en méthylphénylsulfoxyde. L'objectif de cette thèse porte donc sur la mise au point d'une démarche de conception d'un catalyseur hétérogène pour la catalyse d'oxydation, dans l'espoir que la transposition du mode opératoire pour un précurseur chirométallique permette d'augmenter, grâce au confinement, l'énantiosélectivité observée pour ce type de réaction. Nous nous limiterons à l'élaboration du catalyseur supporté sous sa forme racémique. La voie de synthèse chirale sera tentée, sans avoir eu le temps de développer une approche consolidée.

Les matériaux seront caractérisés par de nombreuses techniques (spectroscopies IR, UV-Visible liquide et solide, Raman de résonance, RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ , analyses élémentaires, thermogravimétrie, cyclovoltamétrie) afin de suivre à chaque étape l'ingénierie de surface incluant hydrophobicité et coordination du métal. Le choix de ces techniques sera réalisé dans une optique de recherche d'informations spécifiques, dont la corrélation permettra de lever le voile sur un aspect du matériau. Notre démarche consistera en une véritable « dissection » des matériaux obtenus, à travers la confrontation aux résultats apportés pas à pas des modèles expérimentaux, des contre-exemples et de notre vision théorique de la surface des solides.

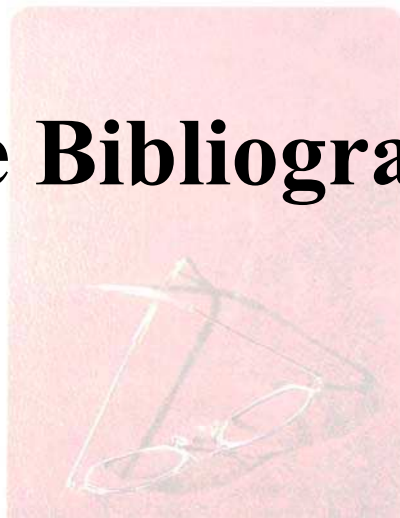


La thèse est composée de cinq chapitres. Le premier rassemble une revue bibliographique générale sur les matériaux mésoporeux, la fonctionnalisation de surface ainsi que sur la chimie des complexes de ruthénium. Le deuxième chapitre décrit les réactifs, les techniques de synthèse et de catalyse ainsi que les techniques physico-chimiques employées pour la caractérisation des matériaux. Un ABCdaire résumant l'ensemble de la nomenclature utilisée tout au long de ce manuscrit est également fourni. Les trois chapitres suivants concernent les résultats et discussions. Le troisième chapitre traite plus particulièrement de l'étude de la protection et de la déprotection des fonctions silanol de surface ainsi que du suivi des fonctions triméthylsilyle TMS introduites en vue de contrôler l'hydrophobicité des matériaux. Le quatrième chapitre concerne la procédure multi-étape d'immobilisation d'un complexe de ruthénium (II) au sein d'un matériau fonctionnalisé. Enfin, le cinquième chapitre détaille les tests de catalyse d'oxydation effectués avec les solides finalisés.

- [1] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley & Sons, **1992**.
- [2] A. Mann, C.-G. Wermuth, *m/s*, 2001, **17**.
- [3] M. Chavarot, S. Menage, O. Hamelin, F. Charnay, J. Pecaut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4810.
- [4] A. Werner, *Chem. Ber.*, 1911, **44**, 1887
- [5] M. Fontecave, O. Hamelin, S. Ménage, *Top. Organomet. Chem.*, 2005, **15**, 271
- [6] O. Hamelin, M. Rimboud, J. Pécaut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5354.
- [7] C. Coperet, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, **42**, 156.
- [8] S. Senkan, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2001, **40**, 312.
- [9] L. Bonneviot, M. Morin, A. Badiei, *Vol. WO 01/55031 A1*, **2001**.
- [10] P. Reinert, B. Garcia, C. Morin, A. Badiei, P. Perriat, O. Tillement, L. Bonneviot, in *Nanotechnology in Mesostructured Materials*, Vol. 146, **2003**, pp. 133.



# I-**Revue Bibliographique**



# Sommaire

I-1	Matériaux mésostructurés .....	12
I-1.1	Introduction .....	12
I-1.2	Synthèses et structures .....	12
I-1.2.1	Matériaux .....	12
I-1.2.2	Mécanismes .....	13
I-1.2.3	Interactions .....	15
I-1.3	Fonctionnalisation .....	16
I-1.3.1	Modifications des propriétés texturales et catalytiques.....	16
I-1.3.2	Matériaux organosiliciques .....	17
I-1.3.2.1	Matériaux composites .....	17
I-1.3.2.2	Matériaux hybrides.....	18
I-1.3.2.2.1	Greffage post-synthèse .....	18
I-1.3.2.2.2	Co-condensation .....	19
I-1.3.2.2.3	Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS).....	20
I-1.4	Greffage de fonctions organiques .....	21
I-1.4.1	Dosage Si-OH de surface .....	21
I-1.4.2	Pré-traitement de surface.....	23
I-1.4.3	Hydrophobisation .....	24
I-1.4.4	Bifonctionnalisation .....	25
I-1.4.5	Isolement de sites .....	25
I-1.4.6	Ancrage de complexes .....	28
I-1.4.6.1	Greffage direct.....	29
I-1.4.6.2	Greffage indirect .....	30
I-1.4.6.3	Ancrage de complexes de ruthénium .....	31
I-2	Réactivité des complexes de ruthénium .....	34
I-2.1	Propriétés du ruthénium .....	34
I-2.2	Réactivité catalytique .....	35
I-2.2.1	Réactivité des complexes de ruthénium .....	35
I-2.2.2	Oxydation catalytique .....	35
I-2.2.2.1	Caractéristiques générales .....	35
I-2.2.2.2	Cas des complexes Ru(diimine) <sub>2</sub> .....	36

I-2.2.3	Vers une chiralité centrée sur le métal .....	36
I-2.2.4	Catalyse hétérogène d'oxydation énantiosélective .....	39
I-3	Positionnement de l'étude .....	40

# Liste des figures

Figure 1. 1 : Structures des matériaux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50 <sup>[8]</sup> .....	13
Figure 1. 2 : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : a) TLCT et b) autoassemblage <sup>[8]</sup> .....	13
Figure 1. 3 : Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis <i>et al.</i> <sup>[14]</sup> .....	14
Figure 1. 4 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ; a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ; e) neutre ou non ionique – HMS et MSU et f) neutre – SBA-15 <sup>[8]</sup> .....	15
Figure 1. 5 : Fonctionnalisation des silanols de surface par post-greffage <sup>[8]</sup> .....	18
Figure 1. 6 : Fonctionnalisation par co-condensation <sup>[8]</sup> .....	19
Figure 1. 7 : Fonctionnalisation de type PMOS <sup>[8]</sup> .....	20
Figure 1. 8 : Fonctionnalisation directe <sup>[66]</sup> .....	23
Figure 1. 9 : Interactions du greffon avec a) la surface ou avec b) un greffon voisin <sup>[82]</sup> .....	26
Figure 1. 10 : Greffage d'amines à une distance spécifique par greffage d'un agent façonnant (1→2), greffage de groupements TMS (2→3) puis hydrolyse de l'agent (3→4) <sup>[82]</sup> .....	26
Figure 1. 11 : Validation de l'isolement des amines greffées <sup>[82]</sup> .....	27
Figure 1. 12 : Etapes du concept de pochoir moléculaire : retrait partiel du tensioactif, silylation partielle, extraction du reste de tensioactif puis greffage de la seconde fonction (APTES) <sup>[84]</sup> .....	28
Figure 1. 13 : Greffage direct d'un BINAP-vinylsilane <sup>[85]</sup> .....	29
Figure 1. 14 : Greffage direct d'une métalloporphyrine <sup>[87]</sup> .....	30
Figure 1. 15 : Exemples de fonctions alkylsilanes couramment utilisées pour l'ancrage de catalyseurs <sup>[46]</sup> .....	30
Figure 1. 16 : Synthèse d'un catalyseur d'oxydation du phénol à bas de cuivre <sup>[84]</sup> .....	31
Figure 1. 17 : Immobilisation d'un complexe de Ru(II) dans la montmorillonite <sup>[91]</sup> .....	32
Figure 1. 18 : Synthèse du complexe supporté NH <sub>2</sub> -MCM-[RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>[94]</sup> .....	33
Figure 1. 19 : Encapsulation d'une porphyrine de ruthénium dans une MCM-41 <sup>[97]</sup> .....	34
Figure 1. 20 : Oxydation du 1-pényléthanol par <sup>t</sup> BuOOH en présence de RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[104]</sup> .....	35
Figure 1. 21 : Représentation schématique de la forme a) Ru(IV)-oxo et b) Ru(III)-peroxo pour le complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ]. .....	36
Figure 1. 22 : Chiralité au centre métallique.....	37
Figure 1. 23 : Ligand « Chiragen » obtenu par Von Zelewsky <i>et al.</i> <sup>[114]</sup> .....	38

Figure 1. 24 : Oxydation énantiosélective de sulfures par un complexe de chiralité centrée sur le métal <sup>[109]</sup> .....	39
Figure 1. 25 : a) complexe précurseur de ruthénium Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , b) ancre moléculaire et c) complexe supporté sur le matériau fonctionnalisé. ....	42

## Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Techniques d'évaluation de la quantité de groupements silanols de surface pour différents matériaux.....	22
---	----

# I-1 Matériaux mésostructurés

## I-1.1 Introduction

Les matériaux poreux sont dénommés selon leur taille de pores : d'après la classification I.U.P.A.C.<sup>[1, 2]</sup>, on parlera d'un matériau microporeux lorsque le diamètre des pores  $\Phi$  est inférieur à 2 nm, mésoporeux pour  $\Phi$  compris entre 2 et 50 nm, et enfin macroporeux pour  $\Phi$  supérieur à 50 nm. L'existence et la nature de la porosité conditionnent les domaines d'application des solides, par exemple en adsorption, tamisage ou bien catalyse<sup>[3, 4]</sup>. Cette porosité permet de développer une sélection des molécules ayant accès à la surface.

En particulier, les zéolithes sont des solides microporeux cristallisés. Ce sont des catalyseurs standards de grands procédés industriels, notamment pour la séparation des hydrocarbures (raffinage et pétrochimie) et dans l'industrie du ciment (2,6 millions de tonnes de zéolithes naturelles ont été destinées au marché chinois en 2004). Cependant leur petite taille de pores - de 0,5 à 1,5 nm - limite les possibilités d'accès des substrats. Ceci a motivé la recherche de synthèse de matériaux à porosité élargie. Une solution astucieuse a été développée en 1992 par la Mobil Oil Company<sup>[5, 6]</sup> : s'inspirant du mode de synthèse des zéolithes basé sur l'organisation de la structure cristalline autour d'un agent structurant simple, tels les sels d'ammonium quaternaires, les chercheurs ont remplacé ce dernier par des micelles d'agent tensioactif. Ils ont ainsi obtenu des silices amorphes, mais dont la porosité est homogène et organisée à longue distance. Différentes silices mésoporeuses structurées ont été mises au point, grâce aux différents croisements tensioactif / précurseurs de silice. On a ainsi pu atteindre une gamme de porosité de 3 à 10 nm de diamètre de pore<sup>[6]</sup>.

## I-1.2 Synthèses et structures

### I-1.2.1 Matériaux

Nous avons choisi de nous intéresser exclusivement aux matériaux appartenant à la famille d'aluminosilicates mésoporeux M41S. Cette famille comporte les matériaux de type MCM-41, de structure cristallographique 2D hexagonale (groupe  $p6mm$ ), les matériaux de type MCM-48 possédant une structure cubique ( $Ia3d$ ), et les matériaux de type MCM-50 se présentant sous forme lamellaire ( $p2$ )<sup>[7, 8]</sup>. Les structures de ces matériaux sont représentées Figure 1. 1 :



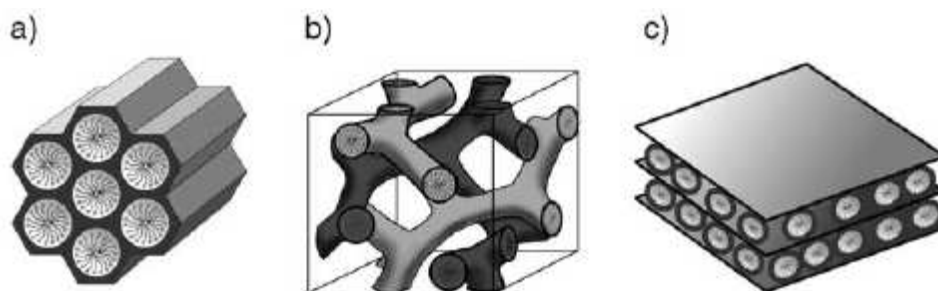


Figure 1. 1 : Structures des matériaux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50 <sup>[8]</sup>.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes restreints aux matériaux de type MCM-41, car ils cumulent de nombreux avantages, tels que des stabilités thermiques et hydrothermiques élevées (supérieures à celles de la MCM-50), une grande accessibilité de sites du fait de sa structure hexagonale 2D, et une meilleure reproductibilité de synthèse grâce à un domaine de prédominance de la phase cristal liquide plus large<sup>[8]</sup>.

### I-1.2.2 Mécanismes

L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs mécanismes reconnus dans la littérature. Les deux premiers ont été proposés par la Mobil Oil Company<sup>[5, 6]</sup> (Figure 1. 2) :

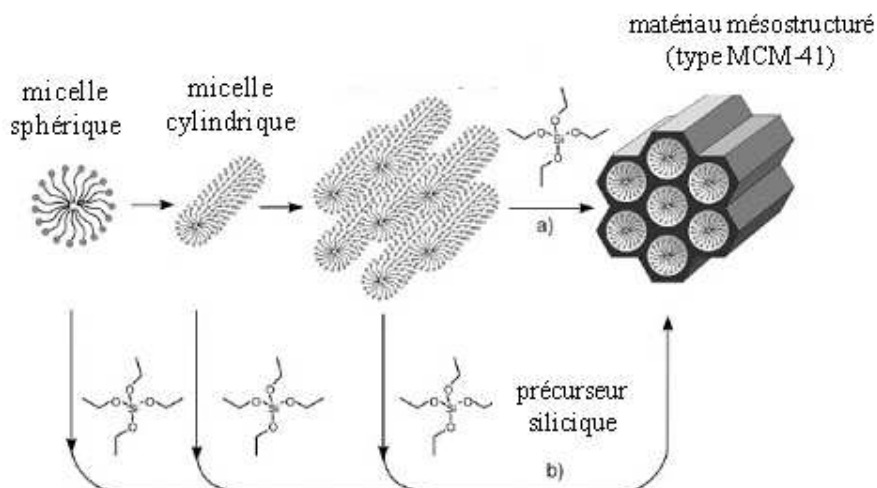


Figure 1. 2 : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : a) TLCT et b) autoassemblage <sup>[8]</sup>.

Le premier mécanisme avancé, dit « True Liquid-Crystal Template » (TLCT), consiste en une association des molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. Ce mécanisme implique de se placer à de hautes concentrations en tensioactif (au-delà de la concentration micellaire critique cmc).



### I-1.2.3 Interactions

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le gabarit et le précurseur inorganique. Les matériaux ainsi obtenus diffèrent selon la nature du tensioactif, en particulier s'il s'agit de molécules de tensioactif chargées ou non. Ainsi les interactions entre le tensioactif (noté S) et les silanols de surface (notés I) seront de type électrostatique dans le cas d'une molécule de tensioactif chargée (Figure 1. 4) :

- $S^+I^-$  en milieu basique ou  $S^+X^-I^+$  en milieu acide dans le cas d'un tensioactif cationique.
- $S^-I^+$  en milieu acide ou  $S^-M^+I^-$  en milieu basique dans le cas d'un tensioactif anionique, l'acidité du milieu jouant sur la nature des silanols de surface ( $\equiv Si-O^-$  en milieu basique pour  $pH > 4$  et  $\equiv Si-OH_2^+$  en milieu acide pour  $pH < 1$ )<sup>[11, 12, 15-17]</sup>.

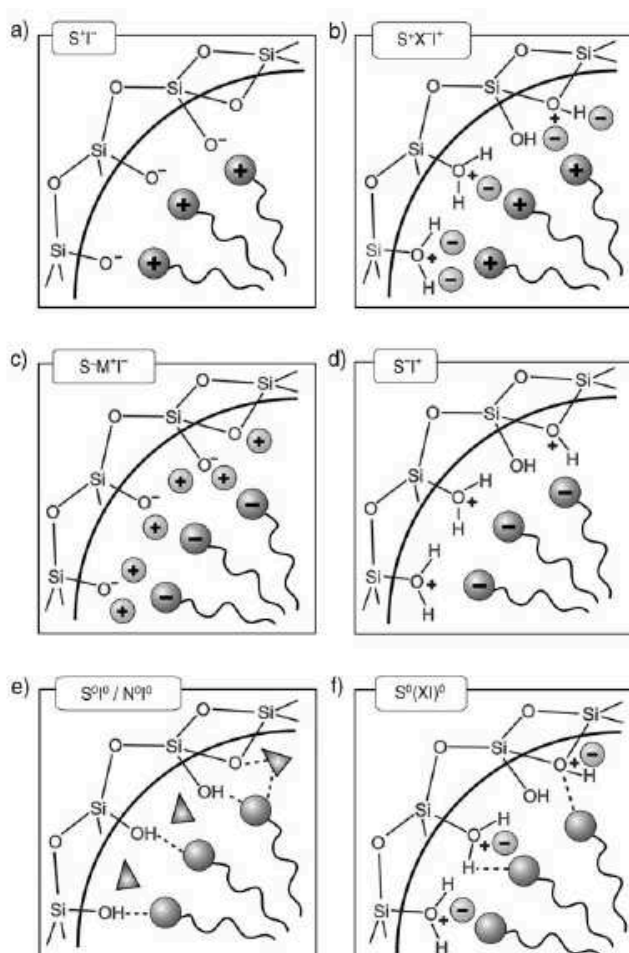


Figure 1. 4 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ; a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ; e) neutre ou non ionique – HMS et MSU et f) neutre – SBA-15<sup>[8]</sup>.

Dans le cas de molécules de tensioactif neutres, on distingue les matériaux de type HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)<sup>[18]</sup> et MSU (Michigan State University)<sup>[19]</sup>, où le tensioactif est neutre ou non ionique, et en interaction par liaisons hydrogènes avec les silanols de surface. Les matériaux obtenus présentent des surfaces spécifiques et des volumes comparables à ceux des MCM-41 et MCM-48, mais une distribution de pores plus large. Enfin, les matériaux de type SBA-15 (Santa Barbara numéro 15)<sup>[20-22]</sup> sont obtenus en milieu acide à partir d'un co-polymère trois blocs jouant le rôle du gabarit. Dans ce cas, les interactions sont de type  $(S^0H^+)(X^-)$ . L'arrangement des pores est hexagonal 2D ( $p6mm$ ), et les SBA-15 présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'une épaisseur de mur de 3 à 7 nm, une taille de pore ajustable de 4 à 15 nm, ainsi qu'une grande stabilité thermique et hydrothermale.

## **I-1.3 Fonctionnalisation**

### **I-1.3.1 Modifications des propriétés texturales et catalytiques**

Une utilisation pratique et commerciable des tamis moléculaires mésoporeux leur impose de remplir des critères de stabilité structurale. Les murs poreux sont en effet amorphes et ne peuvent offrir une stabilité a priori aussi élevée que celle des structures zéolitiques. Les critères de stabilité de surface -thermique, hydrothermale et mécanique- ont été étudiés pour plusieurs silices mésoporeuses, comme les MCM-41, MCM-48 et SBA-15<sup>[23]</sup>. Il en ressort que la stabilité thermique dépend beaucoup de l'épaisseur des murs et de la nature du précurseur utilisé, que la stabilité hydrothermale est influencée par l'épaisseur des murs et par le degré de condensation de la silice, tandis que la stabilité mécanique varie peu selon les conditions de synthèse.

Du fait de la haute importance du contrôle de la stabilité hydrothermale de la surface, des stratégies d'amélioration ont été mises en place. On peut citer par exemple l'addition de sels pendant la synthèse<sup>[24]</sup> (NaCl, KCl, NaAcO entre autres), l'utilisation pour le tensioactif d'un contre ion organique à la place de l'halogénure<sup>[25, 26]</sup> (tosylate par exemple) ou bien la modification de la surface par silylation. La plus utilisée est la passivation de la surface par silylation<sup>[27-29]</sup>. Nous détaillerons ce point dans la suite.

Un contrôle fin de la polarité de la surface, à savoir des propriétés hydrophiles et hydrophobes, est également primordial dans la construction d'un matériau stable et efficace en catalyse. Ainsi, la nature hydrophile ou hydrophobe des substrats ou des produits issus

d'une catalyse influence fortement l'affinité de ces espèces chimiques avec la surface polaire du catalyseur, ce qui rend la réaction plus sélective. Il existe de nombreux exemples illustrant cette nécessité. On peut citer l'un des plus remarquables, à savoir l'époxydation d'alcènes par des matériaux contenant du titane<sup>[30-32]</sup> : lors d'une oxydation par un peroxyde organique, l'activité mesurée est beaucoup plus élevée grâce aux titanosilicates mésostructurés hydrophobes.

Enfin, les modifications de la surface sont très largement réalisées pour introduire des fonctions catalytiques. On va ainsi distinguer les matériaux purement siliciques, constitués uniquement de silice et d'oxydes métalliques, des matériaux composites ou hybrides qui présentent eux des groupements organiques. On qualifiera d'« hybride » un matériau dont les fonctions organiques sont liées à la surface par des liaisons strictement covalentes, et de « composite » un matériau présentant d'autres types d'interactions (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques,  $\pi$ -stacking, etc.). Enfin, on distinguera les deux voies d'obtention des matériaux hybrides : d'une part le greffage post-synthèse de fonctions silylées avec les silanols de surface, qui permet d'introduire les fonctions actives à la surface des pores, et d'autre part la co-condensation de précurseurs de silice fonctionnalisés avec une source de silice, comme par exemple  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , conduisant à l'incorporation des fonctions à l'intérieur des murs. Dans la suite nous nous intéresserons exclusivement aux matériaux organosiliciques.

### **I-1.3.2 Matériaux organosiliciques**

Il existe de nombreuses revues traitant des méthodes d'ancrage de complexes<sup>[33-39]</sup>. Comme nous le verrons, le principal problème vient d'une densité de silanols de surface plus faible dans le cas des mésoporeux que dans le cas d'autres silices. Dans cette partie nous détaillerons les principales techniques employées, passant très brièvement sur les matériaux composites, avant de nous attacher à la description des techniques utilisées pour l'obtention des matériaux hybrides.

#### **I-1.3.2.1 Matériaux composites**

Pour ce type de matériaux, le complexe peut être simplement adsorbé à la surface par des interactions ioniques ou des liaisons hydrogènes entre un ligand et la surface. On peut citer par exemple le cas du complexe de rhodium  $\text{Rh}^+(\text{COD})\text{-}[(\text{PPh}_2\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3]$  décrit par Bianchini et al.<sup>[40]</sup>, lié par le groupe  $\text{SO}_3^-$  à la surface grâce à deux liaisons hydrogènes et

une liaison ionique. Autre exemple, un matériau de type aluminosilicate Al-MCM-41 fonctionnalisé par échange ionique avec le complexe de manganèse  $Mn(bpy)_2(NO_3)_2^{[41]}$  s'est révélé très efficace en oxydation du styrène.

Une autre technique employée consiste à encapsuler les espèces actives. Le concept d'encapsulation d'enzymes dans les systèmes sol-gel a ainsi pu être étendu à l'immobilisation de catalyseurs homogènes ou d'enzymes dans des matériaux mésoporeux. Par exemple, le groupe de Balkus *et al.*<sup>[42, 43]</sup> a étudié l'immobilisation de molécules de trypsine ou de cytochrome c dans des solides MCM-41. Wright *et al.*<sup>[44]</sup> ont généralisé l'encapsulation de la trypsine dans les structures MCM-41, MCM-48 et SBA-15. Les meilleurs résultats ont été rapportés pour des SBA-15 préalablement fonctionnalisées avec des thiols<sup>[45]</sup>, ce qui a permis de fortement minimiser le relargage de l'enzyme. En effet, le problème principal de cette méthode est le relargage observé, c'est-à-dire la perte progressive d'espèces actives. Il apparaît donc nécessaire de renforcer les liens entre la fonction introduite et la surface, en créant des liaisons covalentes.

### I-1.3.2.2 Matériaux hybrides

#### I-1.3.2.2.1 Greffage post-synthèse

Cette technique d'accroche est basée sur des réactions entre les silanols de surface  $\equiv Si-OH$  et des silanes de type organosilanes  $SiR(OR')_3$ , chlorosilanes  $R_nSiCl_{3-n}$  ou silazanes  $H_nN(SiR_3)_{2-n}$  (Figure 1. 5).

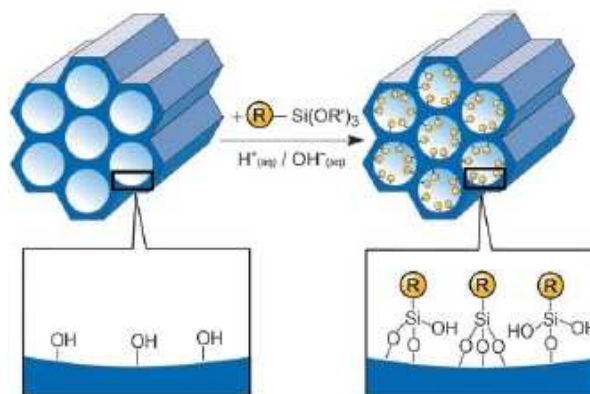
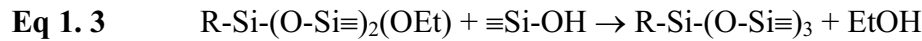
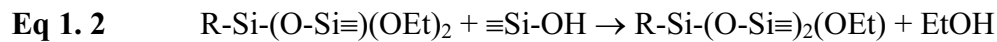
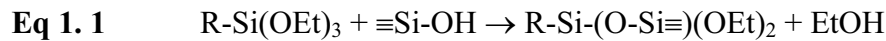


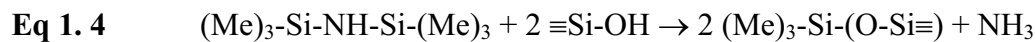
Figure 1. 5 : Fonctionnalisation des silanols de surface par post-greffage<sup>[8]</sup>.

Les réactions types peuvent être décrites *via* les équations suivantes :

- réactions d'ancrage d'un organosilane  $\text{SiR}(\text{OEt})_3$  (triéthoxysilane dans ce cas) :



- réaction d'ancrage d'un silazane  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  (hexaméthylidisilzane HMDSA) :



La structure mésoporeuse est maintenue lors de ce type de fonctionnalisation, mais si le greffage des silanes s'effectue à l'entrée des pores, il y a alors un fort risque de distribution inhomogène des fonctions. En effet, le phénomène de diffusion des espèces dans les canaux serait dans ce cas fortement perturbé. Les revues traitant de fonctionnalisation par post-greffage sont extrêmement nombreuses (Brunel *et al.*<sup>[36-39]</sup>, Tagushi *et al.*<sup>[46]</sup>, De Vos *et al.*<sup>[33]</sup>, Wight *et al.*<sup>[47]</sup>). Nous détaillerons ultérieurement les séquences qui nous ont semblées les plus pertinentes dans le cadre de cette thèse.

#### I-1.3.2.2.2 Co-condensation

Dans ce cas, les précurseurs siliciques de type  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  sont condensés avec les organosilanes  $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ , en présence d'agents structurants. Le précurseur le plus utilisé est le tétraéthylorthosilicate TEOS ( $\text{R}' =$  groupement éthyle). Les groupements organiques sont ainsi ancrés de manière covalente aux murs<sup>[46]</sup> (Figure 1. 6).

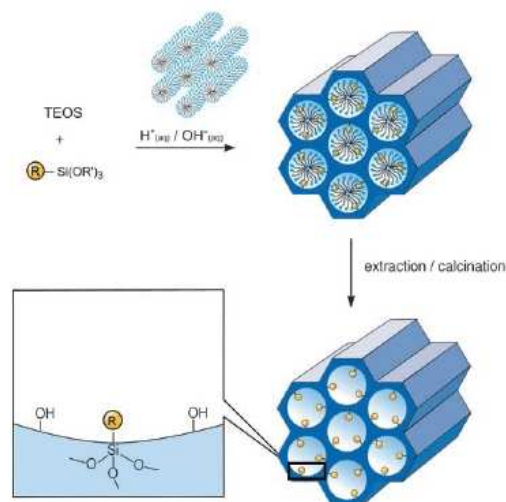


Figure 1. 6 : Fonctionnalisation par co-condensation<sup>[8]</sup>.



Cette technique a été largement décrite dans la littérature<sup>[48-50]</sup>. Elle présente l'avantage de limiter le blocage des pores par rapport à un post-greffage, et donc d'assurer *a priori* une répartition plus homogène des fonctions. Cependant, on peut déplorer un ordre moins bien défini, avec en particulier une concentration molaire limite en précurseurs organosiliciques de 40 %, au-delà de laquelle le matériau peut être totalement désordonné. De plus, la quantité de fonctions introduites est généralement plus faible qu'attendue, à cause d'une homocondensation parasite. L'homogénéité n'est quant à elle pas systématiquement garantie, du fait d'une différence possible entre les vitesses d'hydrolyse et de condensation des précurseurs de nature différente. Enfin, le volume spécifique est plus faible que pour les solides obtenus par post-greffage, et une calcination (traitement thermique à haute température) n'est pas réalisable pour enlever l'agent structurant car les fonctions sont généralement sensibles à la température.

### I-1.3.2.2.3 Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS)

Enfin, une troisième technique de fonctionnalisation consiste à condenser des précurseurs de type silsesquioxanes  $(R'O)_3Si-Z-Si(OR')_3$ . Ce procédé est largement connu en chimie des sols-gels. Les unités organiques font partie intégrante du mur (Figure 1. 7). Elles sont de ce fait distribuées de manière très homogène au sein des matériaux.

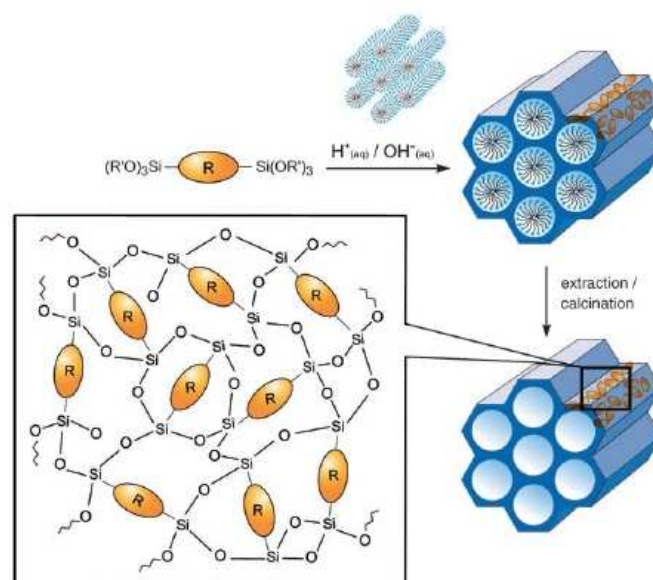


Figure 1. 7 : Fonctionnalisation de type PMOS<sup>[8]</sup>.



Les aérogels ou les xérogels obtenus présentent des surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à 1800 m<sup>2</sup>/g) et une grande stabilité thermique, mais le système poreux est très désordonné et la distribution de pores plutôt large<sup>[51-53]</sup>.

A l'heure actuelle, cette classe de matériaux est toutefois très sollicitée, du fait d'une grande diversité disponible (agents structurants ioniques ou non ioniques, précurseurs siliciques multiples, etc.), et un large domaine d'applications, tels que l'adsorption, la chromatographie ou encore la nanoélectronique.

## I-1.4 Greffage de fonctions organiques

### I-1.4.1 Dosage Si-OH de surface

Du taux de silanols de surface va directement dépendre les capacités d'adsorption ou de post-modification des matériaux. Il est donc primordial d'en connaître les valeurs selon les supports considérés. Pour cela, de nombreuses techniques sont employées :

- échange avec D<sub>2</sub>O ( $\equiv\text{Si-OH}$  devient  $\equiv\text{Si-OD}$ ) puis suivi par Infrarouge de la surface, spectrométrie de masse<sup>[54]</sup>, analyse thermogravimétrique (ATG)<sup>[55]</sup> du matériau, et RMN de proton <sup>1</sup>H et du deutérium <sup>2</sup>D<sup>[56]</sup>.
- réaction avec le réactif de Grignard CH<sub>3</sub>MgI ( $\equiv\text{Si-OH}$  devient  $\equiv\text{Si-OMgI}$ ) et suivi de la quantité de CH<sub>4</sub> formé<sup>[57]</sup>.
- suivi des silanols de surface par spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)<sup>[58, 59]</sup>.
- suivi par RMN du silicium <sup>29</sup>Si<sup>[60, 61]</sup>, ATG et TPD (Temperature Programmed Desorption)<sup>[62]</sup>.

Ces mesures permettent d'accéder non seulement à la quantité de silanols présents, mais aussi de différencier la nature de ces groupements. En particulier, Davydov *et al.*<sup>[54]</sup> ont montré qu'il était possible de distinguer les silanols de surface des silanols de la matrice inorganique, par un échange avec D<sub>2</sub>O couplé à un suivi IR. En effet, les silanols de surface, hautement accessibles, sont caractérisés par un échange rapide  $\equiv\text{Si-OH} \rightarrow \equiv\text{Si-OD}$ . Cet échange a pour conséquence de faire disparaître une bande IR centrée sur 3750 cm<sup>-1</sup>, attribuée donc à la vibration d'élongation  $\nu(\text{O-H})_{\text{surf}}$  des silanols de surface. Les silanols de la matrice sont eux

non échangés à température ambiante, et se caractérisent par une vibration d'élongation  $\nu(\text{O-H})_{\text{bulk}}$  à  $3650 \text{ cm}^{-1}$ .

La quantité de silanols de surface est majoritairement évaluée par une réaction d'échange, puis diverses méthodes de suivi (Tableau 1. 1). Globalement, on retrouve une densité de groupements hydroxyles plus élevée pour les matériaux non poreux ( $\alpha_{\text{OH}} = 5$  à  $10 \text{ groupes.nm}^{-2}$ ) que pour les matériaux poreux ( $\alpha_{\text{OH}} = 1$  à  $3 \text{ groupes.nm}^{-2}$ ). Dans les deux cas, cette valeur diminue si la silice subit des traitements thermiques de température croissante. Ceci est dû à la condensation des silanols, qui peut être décrite selon l'équation suivante :



Tableau 1. 1 : Techniques d'évaluation de la quantité de groupements silanols de surface pour différents matériaux.

Support	Techniques utilisées	Densité de silanols $\alpha_{\text{OH}} (\text{groupes.nm}^{-2})$	Références
gel de silice non poreux	échange $\text{D}_2\text{O}$ + suivi IR et spectrométrie de masse	4,8	Davydov <i>et al.</i> <sup>[54]</sup>
gel de silice non poreux	échange $\text{D}_2\text{O}$ + suivi ATG	5,6	Morrow <i>et al.</i> <sup>[55]</sup>
silice aérosil	réaction avec $\text{CH}_3\text{MgI}$ + suivi par émission $\text{CH}_4$	9,6	Tamura <i>et al.</i> <sup>[57]</sup>
Zéolithes (ZSM-5)	échange $\text{D}_2\text{O}$ + piège par $(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{O}$ + suivi RMN $^1\text{H}$ et $^2\text{D}$	1,8*	Louis <i>et al.</i> <sup>[56]</sup>
FSM 16	FTIR	3,3	Ishikawa <i>et al.</i> <sup>[58]</sup>
Al-MCM-41		1,2	Llewellyn <i>et al.</i> <sup>[59]</sup>
MCM-41	RMN $^{29}\text{Si}$ + ATG + TPD	2,5 - 3,0	Maciel <i>et al.</i> <sup>[60, 61]</sup> Zhao <i>et al.</i> <sup>[62]</sup>

\*avec une surface spécifique de  $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ <sup>[63, 64]</sup>.

On peut également souligner que, lors d'un greffage de groupes triméthylsilyles (TMS), le taux obtenu de TMS effectivement greffés est généralement inférieur à la concentration évoquée ci-dessus. Ceci met en évidence que les groupements hydroxyles de surface n'ont en fait pas la même réactivité. On peut ainsi distinguer les silanols de type  $\equiv\text{Si-OH}$  de ceux du type  $\equiv\text{Si}-(\text{OH})_2$  géminale. Une technique d'analyse se révèle particulièrement pertinente à ce

sujet : la RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ . On est ainsi capable de caractériser les différents types de silicium présents selon leur environnement, ceci par des déplacements chimiques différents (-101 ppm pour les atomes de silicium des silanols isolés, -92 ppm pour ceux des silanols géminaux). Ces études peuvent être corrélées par TPD, ou « temperature programmed desorption », qui consiste à adsorber de la pyridine sur la surface, puis à mesurer les températures de désorption en fonctions des sites obtenus. Les différents types de silanols présentent en effet des énergies de désorption différentes<sup>[62]</sup>.

### I-1.4.2 Pré-traitement de surface

La méthode de post-fonctionnalisation peut se résumer en deux étapes, la première consistant à enlever les molécules de tensioactif présentes dans les pores, puis dans un deuxième temps à greffer le composé souhaité. Pour libérer la surface des molécules de tensioactif, on peut soit calciner le matériau, c'est-à-dire lui faire subir un traitement thermique (500°C sous flux d'air pendant plusieurs heures), soit l'extraire chimiquement, par une réaction acido-basique qui rompt les interactions électrostatiques entre les silanolates de surface et les molécules de tensioactif. Nous reviendrons ultérieurement sur la technique d'extraction chimique, particulièrement intéressante dans le cadre de ce travail.

Le procédé de calcination, très efficace, présente cependant l'inconvénient d'une condensation des silanols de surface, et donc une diminution de la densité globale des Si-OH<sup>[62, 65]</sup>. Par exemple, si on compare les méthodes de calcination et d'extraction sur une MCM-41, on obtient une densité  $\alpha_{\text{OH}} = 2,5$  groupes OH.nm<sup>-2</sup>, contre  $\alpha_{\text{OH}} = 3,0$  groupes OH.nm<sup>-2</sup> pour le solide extrait<sup>[62]</sup>. Il est possible après calcination de régénérer une partie des Si-OH de surface par un ajout d'eau<sup>[5, 6]</sup>. Cette procédure s'est révélée toutefois difficile à contrôler. Il apparaît donc intéressant de pratiquer une fonctionnalisation directe sur le matériau, c'est-à-dire l'extraction du tensioactif et le greffage de fonctions de manière simultanée (Figure 1. 8).

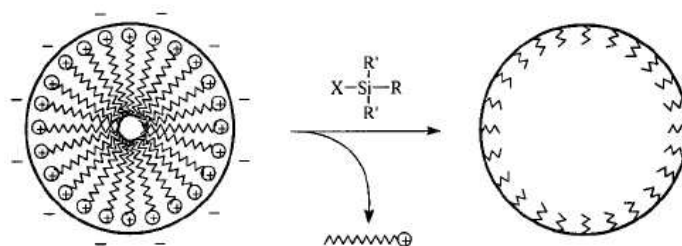
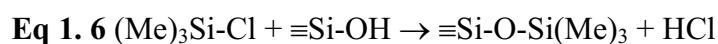


Figure 1. 8 : Fonctionnalisation directe<sup>[66]</sup>.

Ces travaux ont été largement menés par Antochshuk et collaborateurs<sup>[66-69]</sup>. Le groupe a ainsi mis en évidence l'efficacité des fonctionnalités chlorosilanes (-SiCl) ou alcoxysilanes (principalement éthoxysilane -SiOEt et méthoxysilane -SiOMe). La réaction de greffage des chlorosilanes est la suivante (sur l'exemple du triméthylchlorosilane TMSCl) :



Le nombre de molécules greffées est très élevé, ce qui indique un recouvrement pratiquement total de la surface des mésoporeux. En effet, 94 % des molécules de tensioactifs sont retirées lors de ce greffage<sup>[66]</sup>.

### I-1.4.3 Hydrophobisation

Comme on l'a vu précédemment, un des objectifs les plus attendus pour la post-fonctionnalisation est la modification de la polarité de la surface. En particulier, l'hydrophobisation de la surface ouvre de nombreuses perspectives en terme de contrôle de l'adsorption ou de l'encapsulation d'espèces, par exemple d'enzyme<sup>[45]</sup>, ou de cytochrome<sup>[42]</sup>, ou bien encore concernant les propriétés catalytiques du matériau<sup>[70]</sup>.

L'hydrophobisation de la surface est généralement obtenue par greffage du composé triméthylchlorosilane (Me)<sub>3</sub>Si-Cl (TMSCl). La diminution des silanols de surface et l'apparition des groupements triméthylsilyles sont suivies par spectroscopie IR pour une évolution qualitative, et par RMN MAS du silicium <sup>29</sup>Si, analyses élémentaires et thermogravimétriques pour une évolution quantitative (cf. partie dosage des silanols). Les taux de recouvrement mesurés sont exprimés en mg.g<sup>-1</sup>, mmol.g<sup>-1</sup> de solide ou de SiO<sub>2</sub>, en molécules.nm<sup>-2</sup> ou bien encore en pourcentage de recouvrement de la surface des pores. Pour notre part, nous tâcherons d'exprimer l'ensemble de nos recouvrements surfaciques en molécules.nm<sup>-2</sup>, afin de faciliter les comparaisons.

Le taux de recouvrement maximal relevé en littérature est de 5,1 molécules.nm<sup>-2</sup><sup>[71]</sup>. Cette valeur, incompatible avec un recouvrement de type monocouche<sup>[72]</sup>, n'est explicable que s'il y a polymérisation des espèces trialcoxysilanes. Plus classiquement, les valeurs relevées en littérature sont généralement inférieures au taux de recouvrement théorique de 2,5 molécules.nm<sup>-2</sup> (cf. partie silanols). Cependant, les groupes de Jaroniec<sup>[68, 69]</sup> et de Bonneviot<sup>[26, 73]</sup> atteignent cette limite de 2,5 molécules.nm<sup>-2</sup> pour le groupement triméthylsilyle effectivement peu encombrant.

Une alternative au greffage du TMSCl en vue d'une hydrophobisation de surface peut être dans l'utilisation de silazanes  $\text{HN}(\text{SiR}_1\text{R}_2)_2$  (cf **Eq.1. 4**). Citons par exemple l'hexaméthylsilazane HMDSA ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ), particulièrement utilisé, car stériquement moins encombré et plutôt efficace. Anwander et collaborateurs<sup>[34, 74]</sup> ont ainsi mesuré un recouvrement de 0,74 à 1,85 molécules de TMS.nm<sup>-2</sup>. Ce type de réaction s'effectue dans des conditions expérimentales douces, avec une élimination aisée du  $\text{NH}_3$  formé, et un large éventail de silazanes disponibles. Cependant, le greffage se révèle plus difficile en présence de molécules de tensioactif, car les molécules de silazanes ne déplacent pas le surfactant. Nous verrons par la suite un aspect positif de cette dernière propriété.

#### **I-1.4.4 Bifonctionnalisation**

Dans l'objectif d'élargir l'éventail des fonctions greffables sur la surface, et par conséquent, les applications du matériau, une bifonctionnalisation de la surface apparaît comme incontournable. Une première possibilité consiste à condenser un mélange de précurseurs siliciques dans les murs<sup>[75]</sup>. Cependant, la distribution des deux espèces sera dans ce cas purement statistique. Dans le cas d'un post-greffage, on peut de même greffer directement un mélange de fonctions. Yang *et al.*<sup>[76]</sup> ont réalisé ce type d'expériences avec du chloropropyltrichlorosilane CPTCS et du méthyltrichlorosilane MTCS. Ils ont constaté que, lors d'une fonctionnalisation de surface par le MTCS ou le CPTCS, le taux de greffage du MTCS était supérieur à celui du CPTCS, probablement de par la plus petite taille du MTCS, permettant une meilleure diffusion des molécules à l'intérieur des canaux. Lors de mélanges, la proportion MTCS/CPTCS greffés est toujours en faveur du MTCS. Par conséquent, les molécules de CPTCS présentes sur la surface peuvent être considérées comme « diluées », espacées par des molécules de MTCS, toutefois aucune preuve expérimentale n'a pu être apportée.

#### **I-1.4.5 Isolement de sites**

Le contrôle de la répartition sur la surface de deux fonctions différentes semble constituer le véritable enjeu. De plus, les fonctions organiques greffées peuvent présenter une certaine réactivité vis-à-vis de greffons voisins, ou bien encore des silanols de surface (Figure 1. 9). Pour éviter cela, on peut œuvrer vers un isolement de site : Wulff *et al.*<sup>[77]</sup> ont par exemple développé le greffage de deux amines à une distance spécifique dans des silices non poreuses grâce à un « espaceur » hydrolysable. Sasaki et collaborateurs ont étendu le concept au

greffage simultané de trois amines à une distance déterminée<sup>[78, 79]</sup>, et les équipes d'Exarhos<sup>[80]</sup> et de Katz<sup>[81]</sup> pour des matériaux mésoporeux de type SBA-15.

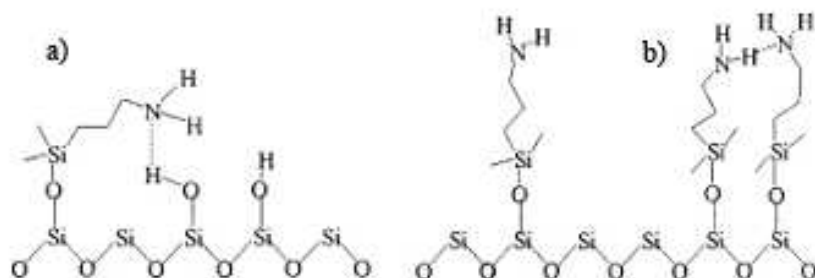


Figure 1. 9 : Interactions du greffon avec a) la surface ou avec b) un greffon voisin<sup>[82]</sup>.

Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le faible taux de greffage des fonctions (selon Wulff *et al.*<sup>[77]</sup>, de 0,05 à 0,12 molécules.nm<sup>-2</sup> de solide, et selon Katz *et al.*<sup>[81]</sup>, de 0,04 à 0,14 molécules.nm<sup>-2</sup> de solide, en supposant une surface spécifique de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). En effet, à forte concentration, l'isolement des sites risque de ne plus être maintenu, de part un simple rapprochement statistique des fonctions.

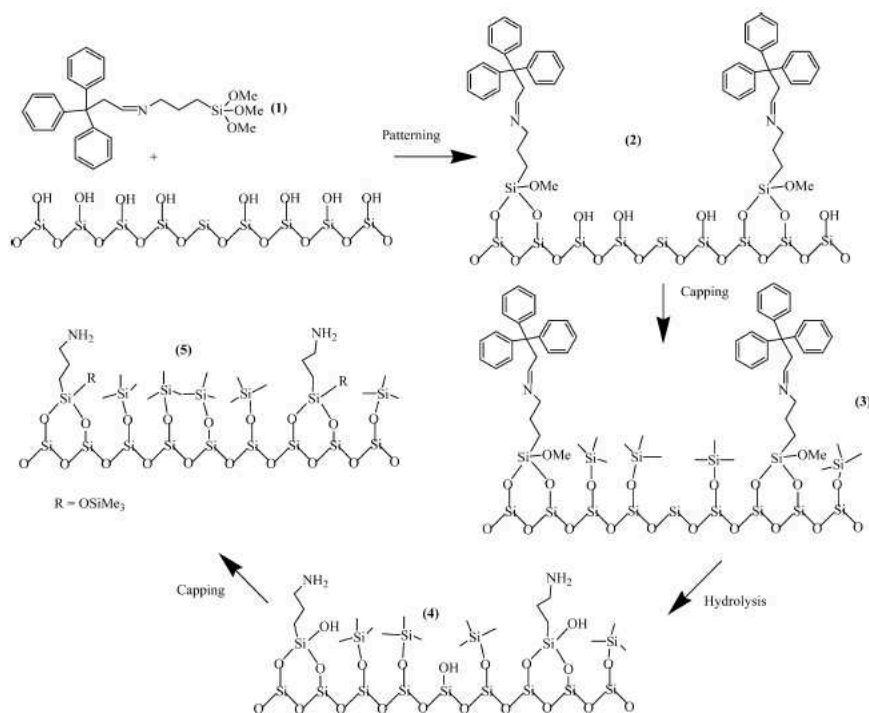


Figure 1. 10 : Greffage d'amines à une distance spécifique par greffage d'un agent façonnant (1→2), greffage de groupements TMS (2→3) puis hydrolyse de l'agent (3→4)<sup>[82]</sup>.

Pour pallier à cela, McKittrick et collaborateurs<sup>[82]</sup> ont utilisé un greffon plutôt volumineux afin de forcer l'éloignement des fonctions greffées par un effet stérique imposant une distance minimale. L'astuce réside dans le fait que le greffon contient une fonction amine protégée par un groupement encombrant. L'hydrolyse du groupement protecteur libère la fonction amine greffée sans modifier sa disposition. Une deuxième fonction (ici des groupements triméthylsilyles), peut également être introduite (Figure 1. 10).

La validation du concept d'isolement de site est alors effectuée grâce à la réaction spécifique entre le dichlorure de terephthaloyle et les amines greffées (Figure 1. 11).

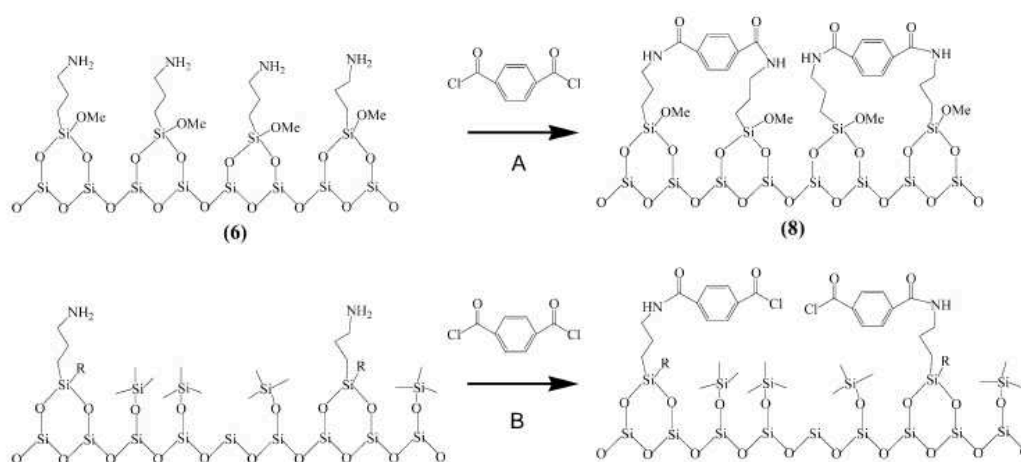


Figure 1. 11 : Validation de l'isolement des amines greffées<sup>[82]</sup>.

Ainsi, si les amines greffées sont voisines, le dichlorure de terephthaloyle peut réagir avec ses deux extrémités (cas A). Si l'amine est isolée, seule une extrémité se transformera en amide (cas B). Dans la majorité des cas, seuls une homogénéité et un isolement à courte distance sont toutefois vérifiés. De plus, le passage par une réaction de déprotection du groupement amine engendre un dégreffage partiel des fonctions à la surface<sup>[82, 83]</sup>.

L'isolement de site n'est pas encore à ce jour une technique acquise, c'est pourquoi un travail d'optimisation du concept de « pochoir moléculaire » a été mené par S. Abry et collaborateurs<sup>[26, 73, 84]</sup>, notamment grâce à l'utilisation des molécules de tensioactif CTA<sup>+</sup> (hexadécyltriméthylammonium) comme cache moléculaire. L'idée est d'utiliser la répulsion électrostatique existant entre deux têtes cationiques d'agents tensioactifs. Ces interactions répulsives permettent, après un retrait partiel de ces molécules, la répartition régulière du reste de tensioactif sur toute la surface disponible. Le principe est ensuite de greffer sélectivement une première fonction (TMS) sans retirer les molécules de tensioactifs, en utilisant la méthode

de silylation partielle développée par Badiei *et al*<sup>[73]</sup>. Les fonctions triméthylsilyles introduites jouent alors un rôle de pochoir moléculaire : les agents de tensioactif restant sont ensuite totalement retirés, ce qui rend disponibles de nouvelles fonctions silanols à la surface. Enfin, ces nouveaux silanols disponibles peuvent réagir avec une deuxième fonction, ce qui permet d'aboutir à un matériau bifonctionnalisé, avec une deuxième fonction répartie de manière homogène sur toute la surface (Figure 1. 12).

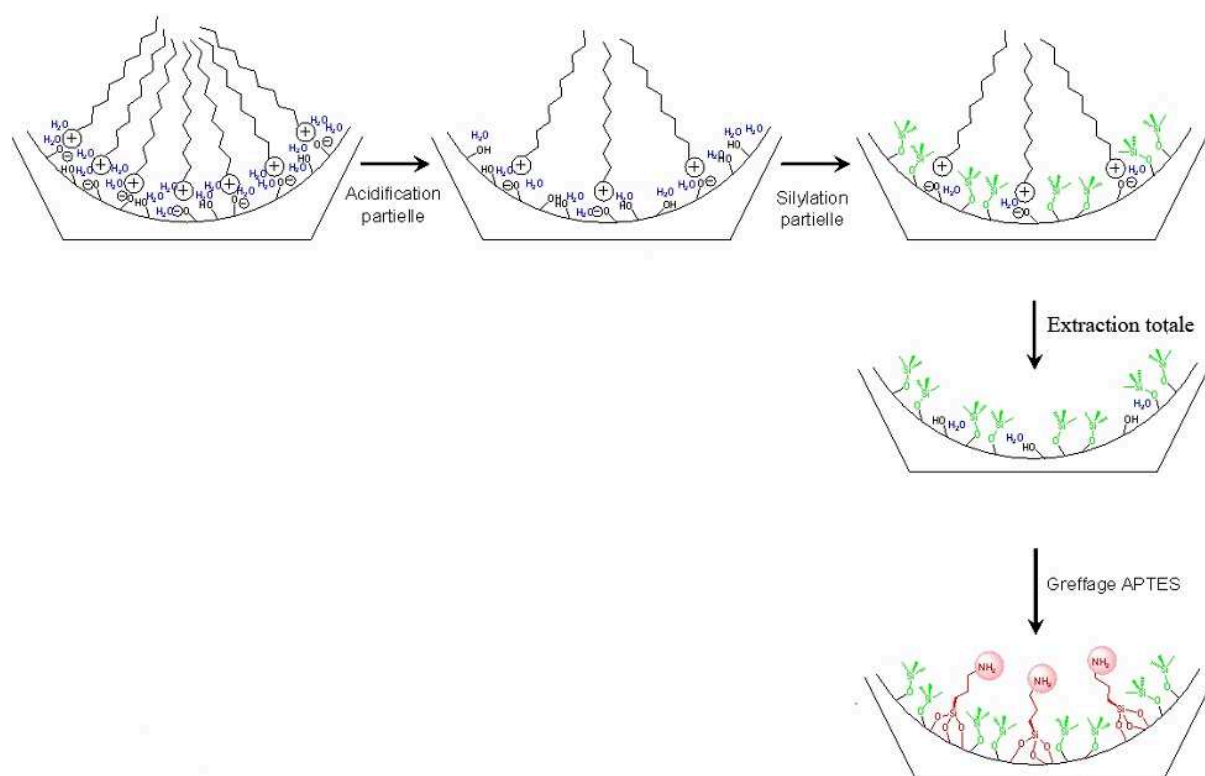


Figure 1. 12 : Etapes du concept de pochoir moléculaire : retrait partiel du tensioactif, silylation partielle, extraction du reste de tensioactif puis greffage de la seconde fonction (APTES)<sup>[84]</sup>.

Un des avantages de ce concept est de pouvoir faire varier la densité de fonctions greffées en jouant sur la quantité de tensioactif extrait lors de la première étape de retrait partiel. Cependant, la liaison  $\equiv\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  des groupements TMS greffés s'est révélée relativement fragile. On détaillera au cours de cette thèse une contribution à ce travail, *via* un effort constant de contrôler la protection et la déprotection des fonctions silanol de surface (cf. III.).

#### I-1.4.6 Ancrage de complexes

L'étape suivante dans la fonctionnalisation du matériau est d'obtenir le complexe supporté, c'est-à-dire dans notre cas, ancré dans le matériau par post-greffage de l'entité active sur la



surface. Nous distinguerons par la suite un greffage dit « direct », lorsque le complexe final ou bien un ligand final de l'édifice est greffé sur la surface, d'un greffage « indirect », lorsque l'on procède selon une séquence en plusieurs étapes de greffage puis de fonctionnalisation du greffon.

#### I-1.4.6.1 Greffage direct

Les exemples de greffage direct sont nombreux en littérature. On peut citer le cas du greffage sur une silice proche d'une MCM-41, d'un vinylsilane fonctionnalisé par l'équipe de Shimada *et al.*<sup>[85]</sup>, permettant l'ancrage d'un ligand de type BINAP (Figure 1. 13-groupe 5). Ce type de fonctionnalisation ouvre de grandes perspectives dans l'immobilisation de catalyseurs, notamment ici dans le domaine de la synthèse asymétrique.

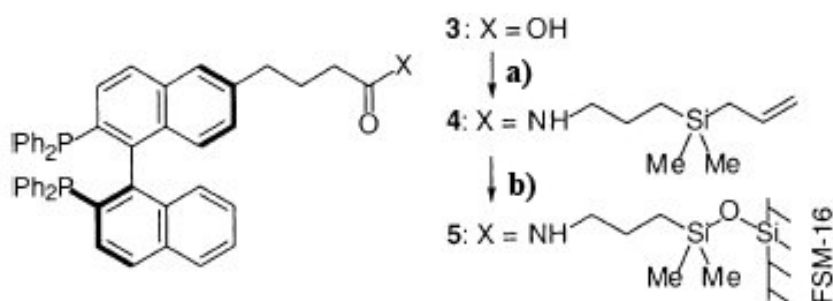


Figure 1. 13 : Greffage direct d'un BINAP-vinylsilane<sup>[85]</sup>.

a =  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , HOBt, DMF

b = FSM16, toluène, reflux

Un autre exemple est celui développé par Liu *et al.*<sup>[86]</sup>, consistant à greffer un groupement azobenzène *via* un organosilane, afin d'exploiter les propriétés optiques de cette fonction, notamment pour des applications en stockage optique, ou en optoélectronique. Enfin, citons le travail de Da Cruz et collaborateurs<sup>[87, 88]</sup>, où le ligand SiPy (1-(3-(triéthoxysilyl)propyl)-3-(pyridine-4-méthyl)-urée) est obtenu en homogène par un couplage entre l'isocyanatopropyltriéthoxysilane et la 4-méthylaminopyridine, puis greffé à la surface d'une plaque de silice. Cette ancre moléculaire permet ensuite la coordination d'une tétraphénylporphyrine de cobalt ou de zinc (Figure 1. 14).

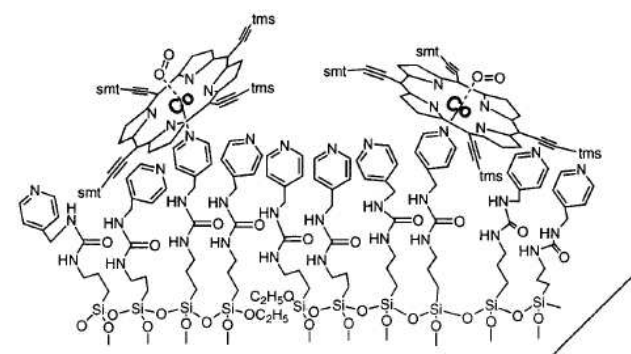


Figure 1. 14 : Greffage direct d'une métalloporphyrine<sup>[87]</sup>.

#### I-1.4.6.2 Greffage indirect

L'autre méthode d'ancrage d'un complexe supporté consiste à suivre un greffage pas-à-pas, selon le concept de construction par « brique moléculaire », aussi appelée méthode « ship-in-the-bottle » lorsqu'il s'agit d'espace confiné. La procédure comporte généralement une étape de greffage d'une molécule de silane simple, puis une ou plusieurs étapes de dérivatisation. De nombreux exemples ont été décrits dans la littérature, les fonctions les plus couramment greffées comportant des groupements halogènes, nitriles, thiols, ou bien encore amines<sup>[46]</sup> (Figure 1. 15).

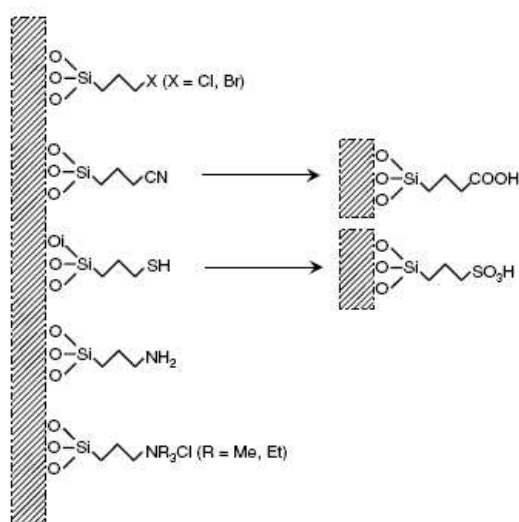


Figure 1. 15 : Exemples de fonctions alkyldisilanes couramment utilisées pour l'ancrage de catalyseurs<sup>[46]</sup>.

En particulier, dès 1999, Brunel *et al.*<sup>[36, 39]</sup> a décrit le greffage sur une MCM-41 de plusieurs halogéno-propyl-trialcoxysilanes et d'aminopropyl-trialcoxysilane. Il a ensuite procédé au

couplage des bras halogénopropyles par diverses amines dont un ligand salen (2,2'-éthylènebis(nitrilométhylidène)diphénol) complexant ensuite un ion manganèse.

On peut également citer les travaux de Dulière *et al.*<sup>[89]</sup> : la première étape consiste à greffer des molécules d'isocyanatopropyltriéthoxysilane puis de les fonctionnaliser *via* un groupement urée, afin d'obtenir un ligand tripodal. L'ancre réalisée sert ensuite à la complexation d'atomes de rhodium ou de ruthénium, l'entité finale étant un très bon catalyseur d'hydrogénation ou d'hydroformylation<sup>[40, 90]</sup>.

Enfin, reprenons l'exemple d'Abry *et al.*<sup>[84]</sup>, où le greffage de molécules de chloropropyltriéthoxysilane est suivi d'une fonctionnalisation de ces greffons par une amine, en vue de la coordination d'atomes de cuivre ou de fer. La séquence a pour but de produire un catalyseur spécifique d'oxydation du phénol, par mimétisme avec la métallo-enzyme tyrosinase (à base de cuivre - Figure 1. 16) ou catéchol dioxygénase (à base de fer).

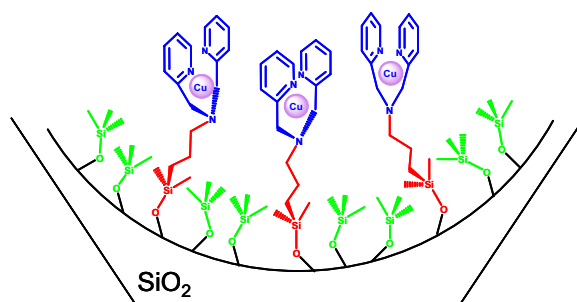


Figure 1. 16 : Synthèse d'un catalyseur d'oxydation du phénol à base de cuivre<sup>[84]</sup>.

On retiendra pour notre part la réaction d'un isocyanate greffé avec une amine, que nous exploiterons par la suite.

### I-1.4.6.3 Ancrage de complexes de ruthénium

Une recherche bibliographique comportant les termes "ruthénium" et "MCM-41" ne dépasse pas la centaine d'occurrences (74 plus exactement). Malgré les nombreuses propriétés des complexes de ruthénium, en particulier pour l'optique ou la catalyse (cf. I-2), leur immobilisation dans des phases mésostructurées ne semble pas courante. Dans ce paragraphe, on verra des exemples d'encapsulation de complexes selon des techniques d'adsorption et d'ancrage par un ligand fonctionnalisé, ou directement par le métal.

On peut tout d'abord citer un cas de complexe de ruthénium supporté dans une phase non structurée. Les travaux de Nishimura *et al.*<sup>[91]</sup> décrivent la synthèse du complexe Ru(II)(6-

(éthoxydiméthylsilyl)-2,2'-bipyridine) immobilisé dans la montmorillonite grâce au groupement éthoxysilane introduit sur la bipyridine (Figure 1. 17). Un suivi Infrarouge atteste de la présence du complexe *via* la vibration  $\nu_{C=O}$ . Cependant cela ne constitue pas en soi une preuve de l'accroche covalente du complexe au support minéral car le précurseur de ruthénium introduit  $[RuCl_2(CO)_2]$  possède déjà ces ligands carbonyles, et les auteurs ne précisent pas de déplacement relatif de  $\nu_{C=O}$ . Enfin, le solide Ru(II)-bpy-mont obtenu est un catalyseur efficace d'oxydation d'alcènes aromatiques  $RPhC=CH_2$  par l'action du *tert*-BuOOH. Aucune valeur de relargage potentiel n'est toutefois précisée.

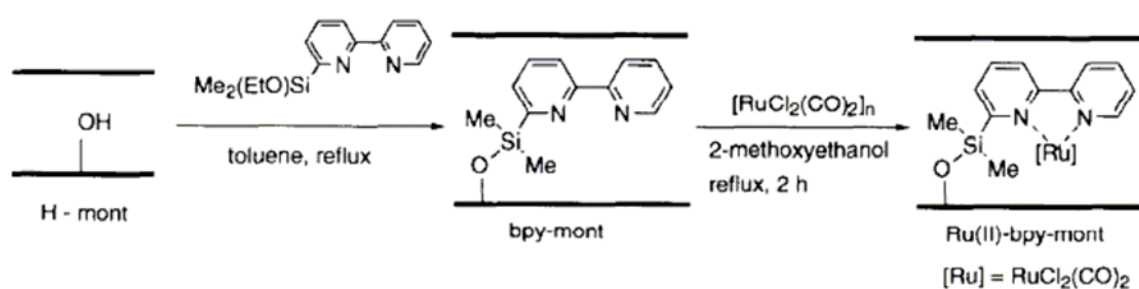


Figure 1. 17 : Immobilisation d'un complexe de Ru(II) dans la montmorillonite<sup>[91]</sup>.

Les complexes tris(bipyridine)Ru(II) possèdent également de grandes propriétés de luminescence. Ogawa *et al.*<sup>[92]</sup> et Zhang *et al.*<sup>[93]</sup> ont étudié l'évolution de cette luminescence une fois le complexe adsorbé dans des silices mésoporeuses. Une mesure d'adsorption de diazote (BET) a permis de confirmer la localisation des complexes introduits à l'intérieur des pores. Un suivi en spectroscopie d'absorption UV-Visible et en spectroscopie d'émission a de plus mis en évidence le rôle de quencher de l'oxygène sur la luminescence des complexes supportés. Ces derniers peuvent ainsi être utilisés comme sonde à oxygène.

L'utilisation de complexes de ruthénium en catalyse hétérogène est particulièrement décrite en ce qui concerne les réactions d'hydrogénation. On peut citer, entre autres, les travaux de Joseph<sup>[94]</sup>, Ghosh<sup>[95]</sup> ou Florea *et al.*<sup>[96]</sup> En particulier, le groupe de Joseph détaille l'immobilisation du complexe  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$  à la surface d'une silice MCM-41, préalablement fonctionnalisée par le greffage de molécules d'aminopropyltriéthoxysilane APTES (Figure 1. 18).

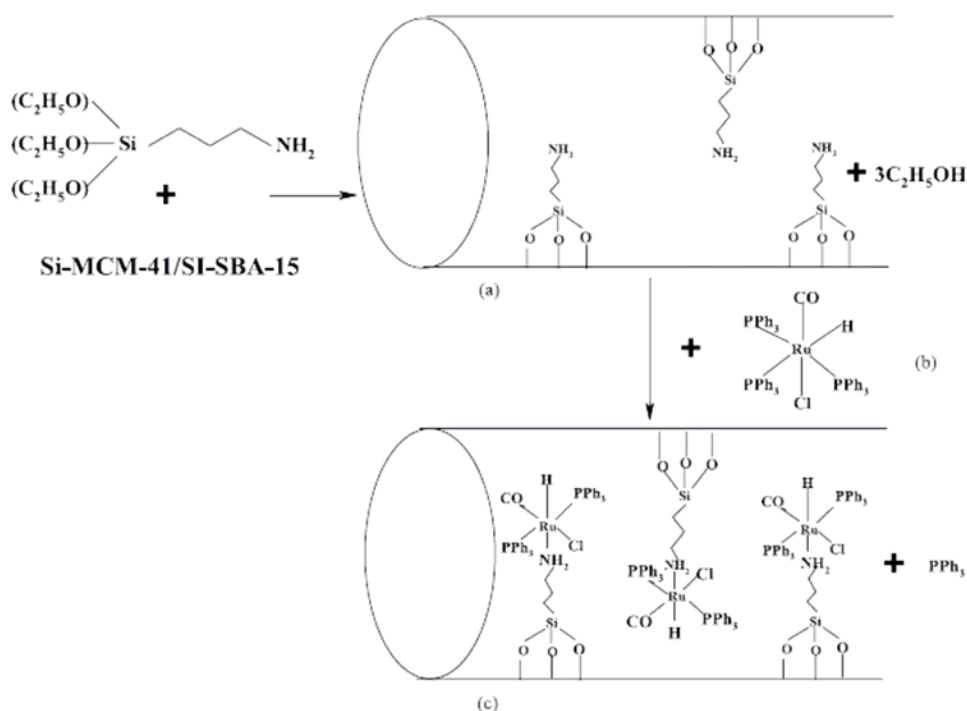


Figure 1. 18 : Synthèse du complexe supporté  $\text{NH}_2\text{-MCM-}[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[94]</sup>.

Des mesures de diffraction aux rayons X ont été réalisées d'une part aux petits angles, afin de vérifier le maintien de la structure du matériau, et d'autre part aux grands angles, afin de contrôler la dispersion du complexe dans l'ensemble des canaux de la MCM-41. L'ancrage du complexe de ruthénium est réalisé par substitution d'un des ligands phosphine  $\text{PPh}_3$  par le groupement amino greffé. Cette étape a été suivie par Infrarouge (évolution des vibrations  $\nu_{\text{Ru-H}}$  et  $\nu_{\text{C=O}}$  selon si le complexe  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  est libre ou lié à la surface), et par XPS. Les résultats obtenus vont dans le sens d'un accrochage réussi, même si l'interprétation de leurs spectres Infrarouges ne semble pas immédiate. Enfin, le solide obtenu est un catalyseur robuste d'hydrogénation d'oléfines tels que le styrène, le stilbène ou le limonène. Aucun relargage n'a été observé après trois cycles de catalyse, ce qui illustre l'efficacité d'une telle méthode d'immobilisation.

Un dernier exemple d'ancrage de complexe de ruthénium par substitution d'un de ses ligands peut être tiré des travaux de Liu *et al*<sup>[97, 98]</sup>. Comme dans le cas précédent, une silice MCM-41 est tout d'abord fonctionnalisée avec l'APTES, puis le complexe *meso*-tetrakis(4-chlorophenyl)porphyrinRu(II) est introduit dans le solide (Figure 1. 19). Il s'agit d'un des premiers exemples d'encapsulation de porphyrine de ruthénium dans des matériaux mésosstructurés.

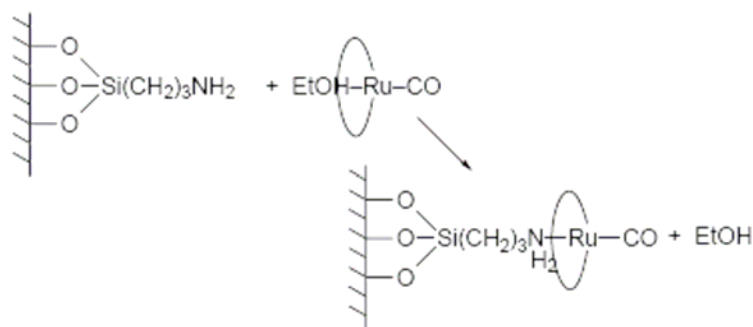


Figure 1. 19 : Encapsulation d'une porphyrine de ruthénium dans une MCM-41<sup>[97]</sup>.

L'introduction du complexe de ruthénium est suivie par spectroscopie Infrarouge et UV-Visible, en particulier une étude de spectroscopie Raman et de réflectance diffuse atteste de l'intégrité du complexe à l'intérieur des pores. Cependant, aucune preuve directe d'encapsulation n'a pu être apportée, même si les auteurs précisent que l'immobilisation du complexe s'est révélée inefficace pour une MCM-41 totalement silylée au préalable. De plus, encore une fois aucune valeur de relargage n'est fournie.

Pour conclure, on retiendra de cet ensemble les options d'isolement de site *via* le concept de pochoir moléculaire, et d'introduction des complexes de ruthénium par la substitution d'un ligand. On poursuivra au cours de ce travail de thèse les efforts fournis pour garantir une homogénéité et un isolement à longue distance tout en contrôlant l'intégrité des groupements triméthylsilyl. On remarquera un certain manque de clarté dans la littérature sur la caractérisation et l'efficacité de l'immobilisation du ruthénium. Un soin tout particulier sera ainsi consacré dans notre étude au suivi quasi moléculaire du site métallique. On s'attachera ainsi à la mise en évidence de l'accroche du ruthénium et à l'évaluation de la recyclabilité du matériau *via* l'étude du relargage.

## I-2 Réactivité des complexes de ruthénium

### I-2.1 Propriétés du ruthénium

Le ruthénium Ru est un métal de transition de configuration électronique externe  $4d^7 5s^1$ . Il est situé juste au dessous du fer dans le tableau de classification périodique, et fait partie du « groupe du platine », avec l'osmium, l'iridium et le rhodium. Le ruthénium est un des éléments présentant le plus large éventail de degrés d'oxydation disponibles, allant de -II

dans  $\text{Ru}(\text{CO}_2)_2^{2-}$  à +VIII dans  $\text{RuO}_4$ . Les plus courants sont toutefois les degrés 0, II et III<sup>[99-101]</sup>.

## I-2.2 Réactivité catalytique

### I-2.2.1 Réactivité des complexes de ruthénium

Les propriétés des complexes de ruthénium ont été découvertes assez tardivement, dans les années 80, avec un quart de siècle de retard sur les complexes de platine. Les complexes de ruthénium présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'un fort caractère photosensible d'où peut découler une grande capacité au transfert d'électrons ou d'énergie, une forte acidité de Lewis, des potentiels d'oxydoréduction relativement bas, et enfin une stabilité des espèces métalliques, que ce soit sous la forme d'oxydes métalliques, de métallacycles ou de carbènes. Ils interviennent ainsi dans de nombreuses réactions<sup>[102, 103]</sup> :

- hydrogénation (oléfines, aromatiques, carbonyles, ...).
- oxydation (alcools, phénols, sulfures, amines, alcènes, ...).
- formation de liaison C-C.
- réactions avec CO et  $\text{CO}_2$ .

### I-2.2.2 Oxydation catalytique

#### I-2.2.2.1 Caractéristiques générales

Dans cette partie nous nous intéresserons exclusivement aux réactions d'oxydation catalytique. Le centre métallique des catalyseurs de ruthénium concernés sont généralement de degré d'oxydation +II, rarement au-delà de +IV. Les substrats peuvent être multiples (alcools, phénols, amines, sulfures ou alcènes), et les oxydants utilisés sont variés ( $t\text{-BuOOH}$ ,  $\text{AcOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ ,  $\text{PhIO}$ , N-méthylmorpholine-N-oxyde ou encore pyridine-N-oxyde)<sup>[102]</sup>. Un exemple d'oxydation d'un alcool, le 1-phényléthanol, est représenté Figure 1. 20 :

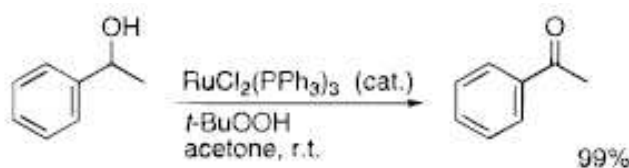


Figure 1. 20 : Oxydation du 1-phényléthanol par  $t\text{-BuOOH}$  en présence de  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ <sup>[104]</sup>.

Pour ce type de composés, les taux de conversion obtenus après 3 heures de réaction sont généralement assez élevés : de 80 à 94 % de conversion selon la nature des substituants de la fonction alcool.

#### I-2.2.2.2 Cas des complexes Ru(diimine)<sub>2</sub>

Les complexes de ruthénium de type Ru(diimine)<sub>2</sub> forment une classe importante de catalyseurs d'oxydation<sup>[102, 105]</sup>. Les complexes les plus étudiés sont ceux possédant les ligands bipyridine (bpy), bis(chlorométhyl)-2,2'-bipyridine et 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline (dmp)<sup>[106-109]</sup>, car une bonne sélectivité de la réaction est généralement observée. En particulier, les complexes [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(dmp)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> possèdent deux sites labiles (ici CH<sub>3</sub>CN), dont l'un au moins est nécessaire à la coordination des réactifs, oxydants ou substrats. Ainsi l'oxydation du ruthénium permet d'accéder à des intermédiaires de type Ru-oxo ou Ru-peroxo de forte valence électronique<sup>[110]</sup> (Figure 1. 21), comme cela a pu être mis en évidence par des études mécanistiques.

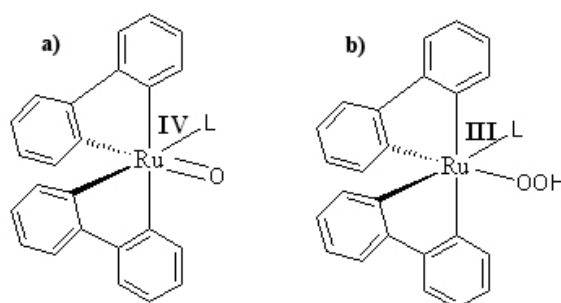


Figure 1. 21 : Représentation schématique de la forme a) Ru(IV)-oxo et b) Ru(III)-peroxo pour le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>].

Barf *et al.* ont en particulier montré que le transfert d'oxygène du centre métallique vers le substrat était direct pour les réactions de sulfoxydation et d'époxydation, ne faisant dans ce cas pas intervenir d'espèces radicalaires. Il n'en est pas de même dans le cas d'oxydation de liaison C-H, où un départ d'hydrogène est nécessaire<sup>[111]</sup>. Ceci rend le contrôle régio- et stéréochimique de la réaction plus difficile.

#### I-2.2.3 Vers une chiralité centrée sur le métal

Les complexes de ruthénium de géométrie octaédrique et possédant des ligands bidentes peuvent se présenter sous deux formes énantiomères possibles  $\Delta$  et  $\Lambda$  (Figure 1. 22) :



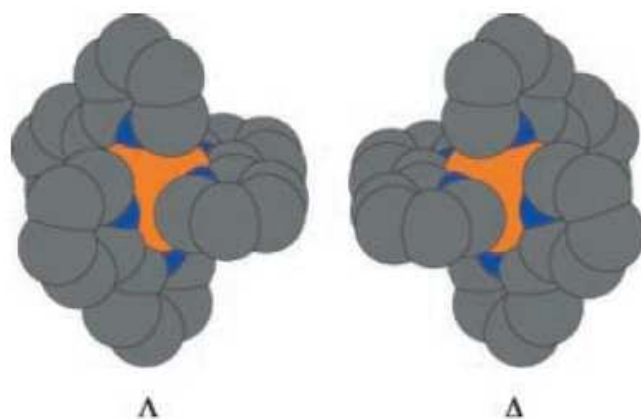


Figure 1. 22 : Chiralité au centre métallique.

Comme nous venons de le voir, le centre métallique peut de plus être le centre réactionnel. Ceci a motivé certaines recherches sur le développement d'un nouveau type de catalyseurs asymétriques combinant ces deux fonctions, c'est-à-dire où le centre réactionnel est également le centre stéréogène. En effet, la question de la proximité du centre stéréogène avec le substrat et le centre réactionnel, dans l'état de transition, est un facteur essentiel pour une bonne énantiosélectivité lors d'une réaction asymétrique. L'intérêt que représente l'utilisation de complexes chiraux-au-métal réside dans le fait que si le centre réactionnel et le centre stéréogène ne font qu'un, une énantiosélectivité élevée peut être espérée. Ceci est envisageable car les complexes de ruthénium sont connus pour être configurationnellement relativement stables, ce qui a pour conséquence de diminuer les risques d'isomérisation du centre métallique.

Cependant, le développement de ce type de catalyseurs asymétriques n'a été que très peu étudié. Ceci est du, en grande partie, à la difficulté rencontrée pour l'obtention des catalyseurs de façon énantio pure. A l'exception du dédoublement spontané<sup>[112]</sup>, trois voies sont généralement adoptées<sup>[113]</sup> :

- la synthèse stéréosélective, dont l'exemple le plus connu est celui basé sur les ligands Chiragen, pour «générateur de chiralité». Introduits par A. Von Zelewsky *et al.*<sup>[114]</sup>, ces ligands sont utilisés dans la préparation quantitative de complexes bis-diimine et tris-diimine de ruthénium chiraux au métal (Figure 1. 23) . On remarquera cependant que la chiralité introduite par les ligands « chiragen » ne peut pas être ensuite retirée. Afin de pouvoir déterminer l'importance de la chiralité du centre métallique stéréogène sur l'énantiosélectivité d'une réaction, il apparaît évident qu'aucun autre élément de chiralité

ne doit être présent. Ce type de ligand ne peut donc pas être utilisé avec comme objectif la préparation de complexes chiraux uniquement au métal.

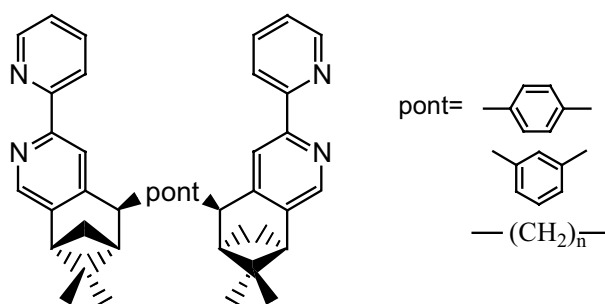


Figure 1. 23 : Ligand « Chiragen » obtenu par Von Zelewsky *et al.*<sup>[114]</sup>.

- le dédoublement, qui se fait le plus souvent à l'aide d'un anion chiral.
- la transformation asymétrique, qui permet d'isomériser un des énantiomères obtenu par dédoublement en l'autre énantiomère de façon sélective, permettant de ce fait d'accéder à des rendements proches de 100%.

Cependant, bien que le premier dédoublement d'un complexe octaédrique ait eu lieu il y a maintenant plus de 90 ans<sup>[115]</sup>, son exploitation en catalyse asymétrique reste limitée à quelques cas<sup>[116, 117]</sup>.

On peut en autres citer les travaux de Yamagashi *et al.*<sup>[118]</sup>, dans lesquels des sulfoxydations asymétriques photoinduites ont été réalisées en utilisant un complexe métallique énantiopur,  $\Lambda$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> adsorbé sur une argile, la montmorillonite. Des excès énantiomériques de 15 à 20 % ont pu être obtenus. Autre exemple, les complexes de type [Ru(bipy)<sub>2</sub>(Py)(O)]<sup>2+</sup> étudiés par Lappin et collaborateurs<sup>[119-121]</sup> ont permis d'atteindre de 7 à 13 % d'excès énantiomérique pour la réaction d'oxydation du méthylphénylsulfure. Notons que dans ce cas la réaction n'est pas catalytique. Enfin, l'étude du complexe [Ru(dmp)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> a été menée par Chavarot *et al.*<sup>[109]</sup> : le dédoublement du mélange racémique d'isomères  $\Delta$  et  $\Lambda$  est réalisé par précipitation sélective avec un anion chiral, le tris[tétrachlorobenzène-1,2-bis(olato)]phosphate(V), communément appelé Trisphat. Une paire hétérochirale est obtenue avec une excellente sélectivité (supérieure à 98 %). L'isomère ainsi isolé a ensuite été testé en tant que catalyseur d'oxydation de sulfures par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et les auteurs ont obtenus une valeur maximale de 18 % d'excès énantiomérique pour le sulfoxyde formé (Figure 1. 24).

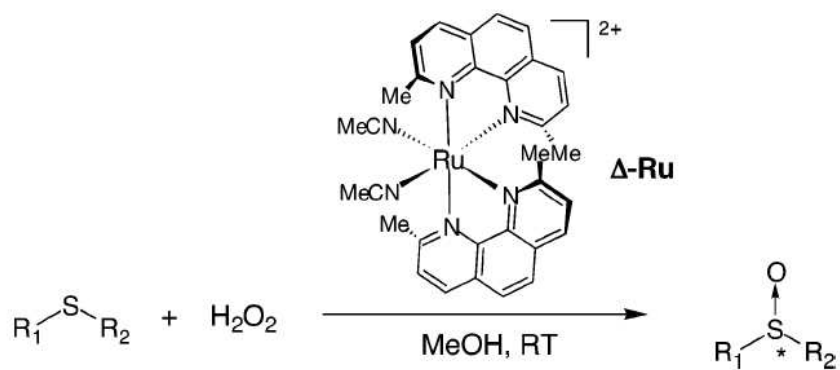


Figure 1. 24 : Oxydation énantiosélective de sulfures par un complexe de chiralité centrée sur le métal<sup>[109]</sup>.

Dans ce dernier cas, l'équipe a pu montrer qu'un transfert de l'information chirale (induction énantiosélective) pouvait être réalisée de façon catalytique, sans aucune isomérisation du centre stéréogène. En effet, le transfert de l'atome d'oxygène de l'espèce Ru=O sur le substrat s'accompagne de la formation d'un complexe pentacoordiné qui peut facilement subir une pseudorotation de Berry<sup>[122]</sup> et conduire au mélange racémique. Dans le cas des complexes développés par Chavarot *et al.*, la réaction d'oxydation est plus rapide que cette isomérisation.

#### I-2.2.4 Catalyse hétérogène d'oxydation énantiosélective

Ce domaine est en pleine expansion<sup>[123]</sup>. L'immobilisation de catalyseurs chiraux dans des matériaux poreux laisse espérer une amélioration des excès énantiomériques. En effet, des études ont montré que l'environnement confiné des pores peut grandement influencer l'induction chirale des réactions de catalyse asymétrique<sup>[124-126]</sup>. Cet effet, appelé « effet de confinement » ne semble pas être encore totalement compris, mais un certain nombre d'exemples illustrent une augmentation de l'énantiosélectivité d'une réaction après immobilisation de l'espèce active à l'intérieur de pores. On peut ainsi citer les travaux de Zhang *et al.*<sup>[127]</sup>, où un complexe de manganèse Mn(salen) est immobilisé dans une silice MCM-41. Lors de la réaction d'époxydation asymétrique du 1,2-dihydronaphtalène, les auteurs ont mesuré un excès énantiomérique de 51,7 % pour des pores de diamètre égal à 9,7 nm, et 57,5 % lorsque ce diamètre est réduit à 2,7 nm. Autre exemple, l'immobilisation de ce même type de complexe à la surface d'une MCM-41 par Li et collaborateurs<sup>[128]</sup> a permis une augmentation de l'excès énantiomérique observé lors de l'époxydation asymétrique d'oléfines simples de 56 % pour le complexe homogène à 72 % pour le complexe supporté.

En revanche, aucun exemple, à notre connaissance, ne fait état d'une encapsulation de complexe chirométallique à l'intérieur d'un matériau mésoporeux. C'est à ce niveau que se positionnent les travaux effectués lors de cette thèse.

### I-3 Positionnement de l'étude

Mon travail de thèse a porté sur la mise au point d'une stratégie de greffage de complexes de ruthénium dans lesquels le seul élément stéréogène est le centre métallique lui-même. Ces complexes ont été fournis par le LCBM (Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux) du CEA Grenoble. Le support choisi est une silice poreuse mésostructurée, dans le but d'internaliser les espèces de ruthénium, de les caractériser *via* un suivi quasi moléculaire, puis d'étudier leur réactivité en catalyse d'oxydation. C'est, à notre connaissance, la première tentative d'immobilisation d'un complexe chirométallique dans un solide poreux.

La transposition de cette chimie au sein des matériaux mésoporeux comporte trois objectifs principaux :

- l'isolement des sites afin de maîtriser leur unicité moléculaire.
- l'ancrage contrôlé du complexe de ruthénium dans les pores de la silice.
- l'obtention d'un matériau efficace et robuste dans la catalyse d'oxydation.

Ces points feront l'objet des trois chapitres de résultats de ce travail de thèse.

Concernant l'isolation des sites et l'homogénéité dans les matériaux, les travaux les plus aboutis sont sans doute ceux de Jones<sup>[82, 83]</sup>. Cependant la validation de ces concepts se limite à de courtes distances. Sébastien Abry, ancien doctorant du groupe, a travaillé sur une nouvelle méthode d'isolation de site, dite de « pochoir moléculaire », qui permet à la fois d'obtenir une homogénéité à courte et à longue distance, tout en ayant des taux de greffage assez importants<sup>[84]</sup>. Cependant le groupement triméthylsilyl  $-\text{Si}(\text{Me})_3$  (TMS) employé comme espaceur s'est révélé potentiellement fragile. Notre premier objectif consistera à étudier la protection et la déprotection des fonctions silanols de surface, dans le but de réaliser une fonctionnalisation « à la carte » des matériaux. On verra notamment le développement d'une approche dite de « pochoir inverse ».

L'ancrage du complexe de ruthénium sera mené selon une démarche de greffage pas à pas, de type « ship-in-the-bottle ». On cherchera ainsi à limiter les problèmes de diffusion d'espèces trop volumineuses à l'intérieur des canaux de la silice mésoporeuse choisie, la LUS<sup>[129]</sup>. L'immobilisation du complexe sera effectuée *via* une liaison covalente avec une ancre moléculaire préalablement greffée à la surface du matériau, afin de diminuer le risque de relargage du complexe pendant la catalyse<sup>[94]</sup>. Les précurseurs de ruthénium utilisés étant de type  $[\text{Ru}(\text{diimine})_2\text{Cl}_2]$  (diimine = bpy (2,2'-bipyridine) ou dmp = (2,9-diméthyl-1,10-phénantroline - Figure 1. 25-a)), on peut envisager deux types de liaisons avec la surface : soit par un dérivé fonctionnalisé d'un des deux ligands diimine comme par exemple dans le travail de Mayer *et al.*<sup>[130]</sup>, soit par un autre ligand monodentate se coordonnant directement au métal par substitution d'un ligand chloro. Dans notre cas, l'accroche par un des ligands diimine ne peut être choisie. En effet, l'objectif est de greffer un complexe de ruthénium dont la chiralité est centrée sur le métal. L'obtention d'un tel complexe énantiomériquement pur n'est envisageable que selon une procédure de dédoublement du mélange racémique, par précipitation sélective avec un anion chiral<sup>[131, 132]</sup>. Dans l'hypothèse d'un greffage direct, aucun exemple n'a été trouvé dans la littérature concernant le dédoublement de complexe de type  $[\text{Ru}(\text{dmp})(\text{dmp}^*)\text{LL}']^{\text{n}+}$ , la notation dmp\* représentant un ligand dmp fonctionnalisé et potentiellement immobilisable à la surface de la silice. Dans l'hypothèse d'un greffage indirect, l'étape de dédoublement ne peut être contrôlée au sein de la phase mésoporeuse.

Il s'agira donc d'ancrer un ligand pyridinyl relié à la surface par l'intermédiaire d'une fonction urée, semblable au ligand déjà utilisé par Da Cruz *et al.*<sup>[87]</sup> (Figure 1. 25-b)). L'immobilisation du complexe de ruthénium  $\text{Ru}(\text{diimine})_2\text{Cl}_2$  (racémique puis énantiomériquement pur) sera ensuite tentée par substitution d'un des ligands chloro par ce ligand pyridinyl supporté (Figure 1. 25-c)).

Dans l'objectif de contrôler au mieux l'ensemble de la séquence de fonctionnalisation des matériaux, on s'appuiera sur de nombreuses techniques de caractérisation (diffraction de poudre aux rayons X, analyses élémentaires, analyse thermogravimétrique, spectroscopie par résonance magnétique nucléaire solide du <sup>29</sup>Si et du <sup>13</sup>C, spectroscopies IR et UV-Visible) pour tenter de qualifier et de quantifier au mieux les espèces présentes à la surface. L'étape d'introduction du ruthénium à partir du précurseur  $\text{Ru}(\text{diimine})_2\text{Cl}_2$  sera de même soigneusement suivie : on détaillera une étude de la nature et de la localisation des sites

métalliques par UV-Visible solide, spectroscopie Raman de résonance et voltamétrie cyclique.

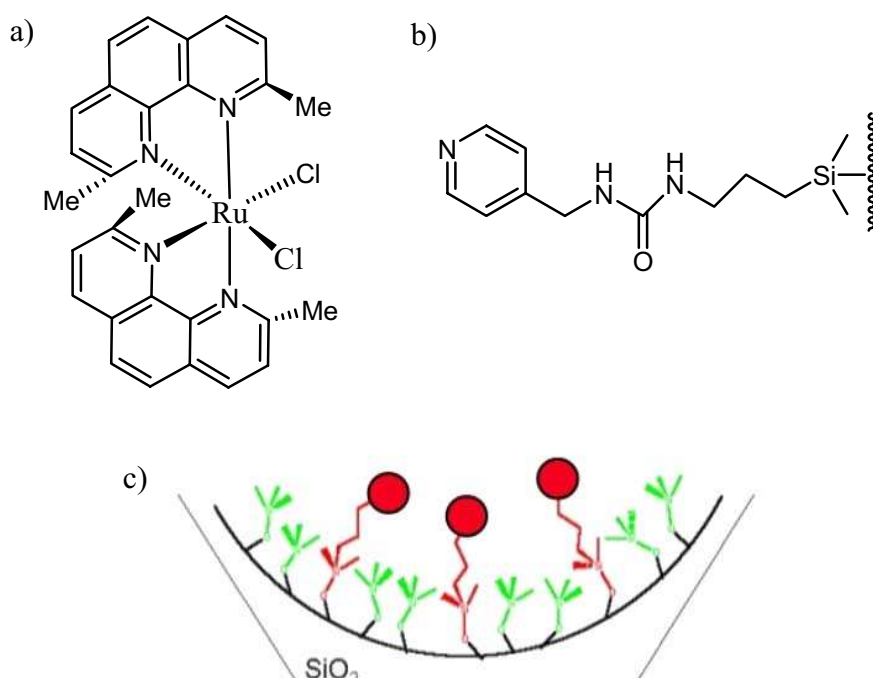


Figure 1. 25 : a) complexe précurseur de ruthénium  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$ , b) ancre moléculaire et c) complexe supporté sur le matériau fonctionnalisé.

Enfin, notre dernier objectif consistera à évaluer l'activité et la recyclabilité de nos matériaux lors de la catalyse d'oxydation de sulfures et d'alcènes. Une étude *post-catalyse* des solides sera présentée, afin de compléter le suivi de nos matériaux, de leur conception à leur utilisation.

- [1] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., London, **1982**.
- [2] K. S. J. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373.
- [4] U. Ciesla, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 131.
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710.
- [7] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 2317.
- [8] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, **45**, 3216.
- [9] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature*, 1995, **378**, 366.
- [10] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, 1993, **261**, 1299.
- [11] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature*, 1994, **368**, 317.
- [12] Q. S. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1147.
- [13] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1816.
- [14] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Materials*, 1995, **4**, 1.

- [15] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1176.
- [16] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science*, 1995, **267**, 1138.
- [17] Q. S. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, 1995, **268**, 1324.
- [18] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, **267**, 865.
- [19] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, 1994, **368**, 321.
- [20] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548.
- [21] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024.
- [22] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 73.
- [23] A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature*, 1995, **374**, 529.
- [24] R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 317.
- [25] P. Reinert, B. Garcia, C. Morin, A. Badieli, P. Perriat, O. Tillement, L. Bonneviot, in *Nanotechnology in Mesoporous Materials, Vol. 146*, **2003**, pp. 133.
- [26] S. Abry, B. Albela, L. Bonneviot, *C. R. Chim.*, 2005, **8**, 741.
- [27] J. M. Kisler, M. L. Gee, G. W. Stevens, A. J. O'Connor, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 619.
- [28] N. Igarashi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **59**, 43.
- [29] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2317.



- [30] A. Bhaumik, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 2000, **189**, 31.
- [31] M. L. Pena, V. Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia, L. Marchese, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **44**, 345.
- [32] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1657.
- [33] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3615.
- [34] R. Anwander, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4419.
- [35] A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3151.
- [36] D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 329.
- [37] D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, in *Zeolites: a Refined Tool for Designing Catalytic Sites, Vol. 97*, **1995**, pp. 173.
- [38] D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Lasperas, P. Moreau, F. Di Renzo, A. Galarneau, F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **180**, 1085.
- [39] D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today*, 2002, **73**, 139.
- [40] C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5961.
- [41] S. S. Kim, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, 1997, **43**, 149.
- [42] L. Washmon-Kriel, V. L. Jimenez, K. J. Balkus, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 2000, **10**, 453.
- [43] J. F. Diaz, K. J. Balkus, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 1996, **2**, 115.
- [44] H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **44**, 763.
- [45] H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 2001, **15**, 81.
- [46] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **77**, 1.

- [47] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3589.
- [48] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 4090.
- [49] D. J. Macquarrie, *Chemical Communications*, 1996, 1961.
- [50] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chemical Communications*, 1996, 1367.
- [51] T. Asefa, M. J. MacLachan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, 1999, **402**, 867.
- [52] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3302.
- [53] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9611.
- [54] V. Y. Davydov, A. V. Kiselev, Zhuravle.Lt, *Transactions of the Faraday Society*, 1964, **60**, 2254.
- [55] B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *Langmuir*, 1991, **7**, 1695.
- [56] B. Louis, S. Walspurger, J. Sommer, *Catal. Lett.*, 2004, **93**, 81.
- [57] H. Tamura, A. Tanaka, K. Mita, R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **209**, 225.
- [58] T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1996, **92**, 1985.
- [59] P. L. Llewellyn, F. Schuth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. K. Unger, *Langmuir*, 1995, **11**, 574.
- [60] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 5516.
- [61] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3767.
- [62] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 6525.
- [63] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature*, 1978, **272**, 437.

- [64] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2238.
- [65] A. Jentys, K. Kleestorfer, H. Vinek, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 321.
- [66] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 6252.
- [67] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chemical Communications*, 1999, 2373.
- [68] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2496.
- [69] V. Antochshuk, A. S. Araujo, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9713.
- [70] A. Corma, M. Domine, J. A. Gaona, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, J. Perez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L. T. Nemeth, *Chemical Communications*, 1998, 2211.
- [71] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, 1997, **276**, 923.
- [72] X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 1556.
- [73] A. Badiei, L. Bonneviot, N. Crowther, G. M. Ziarani, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5911.
- [74] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roser, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 3532.
- [75] T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondey, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8520.
- [76] H. Q. Yang, G. Y. Zhang, X. L. Hong, Y. Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **68**, 119.
- [77] G. Wulff, B. Heide, G. Helfmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1089.
- [78] K. O. Hwang, Y. Yakura, F. S. Ohuchi, T. Sasaki, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic Materials Sensors and Systems*, 1995, **3**, 137.

- [79] K. O. Hwang, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2153.
- [80] Y. S. Shin, J. Liu, L. Q. Wang, Z. M. Nie, W. D. Samuels, G. E. Fryxell, G. J. Exarhos, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2000, **39**, 2702.
- [81] A. Katz, M. E. Davis, *Nature*, 2000, **403**, 286.
- [82] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1132.
- [83] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3052.
- [84] S. Abry, *Thèse : Ingénierie moléculaire de surface appliquée à la conception de catalyseurs hétérogènes bioinspirés*, Université de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon, **2007**.
- [85] T. Shimada, K. Aoki, Y. Shinoda, T. Nakamura, N. Tokunaga, S. Inagaki, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4688.
- [86] N. G. Liu, D. R. Dunphy, M. A. Rodriguez, S. Singer, J. Brinker, *Chemical Communications*, 2003, 1144.
- [87] F. Da Cruz, K. Driaf, C. Berthier, J. M. Lameille, F. Armand, *Thin Solid Films*, 1999, **349**, 155.
- [88] F. Armand, P. A. Albouy, F. Da Cruz, M. Normand, V. Huc, E. Goron, *Langmuir*, 2001, **17**, 3431.
- [89] E. Duliere, J. Marchand-Brynaert, *Synthesis-Stuttgart*, 2002, 39.
- [90] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Organometallics*, 2000, **19**, 2433.
- [91] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, J. Tateiwa, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 4359.
- [92] M. Ogawa, T. Nakamura, J. Mori, K. Kuroda, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8554.
- [93] P. Zhang, J. H. Guo, Y. Wang, W. Q. Pang, *Mater. Lett.*, 2002, **53**, 400.

- [94] T. Joseph, S. S. Deshpande, S. B. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst, M. Hartmann, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2003, **206**, 13.
- [95] A. Ghosh, R. Kumar, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **87**, 33.
- [96] M. Florea, M. Sevinci, V. I. Parvulescu, G. Lemay, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **44**, 483.
- [97] C. J. Liu, S. G. Li, W. Q. Pang, C. M. Che, *Chemical Communications*, 1997, 65.
- [98] C. J. Liu, W. Y. Yu, S. G. Li, C. M. Che, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7364.
- [99] E.A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [100] W. P. Griffith, *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals; Os, Ru, Ir and Rh*, Wiley-Interscience, New York, **1967**.
- [101] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [102] T. Naota, H. Takaya, S. I. Murahashi, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2599.
- [103] V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1731.
- [104] S. I. Murahashi, T. Naota, *Synthesis-Stuttgart*, 1993, 433.
- [105] J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 135.
- [106] A. S. Goldstein, R. H. Beer, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2424.
- [107] A. S. Goldstein, R. S. Drago, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1991, 21.
- [108] C. M. Che, C. K. Li, W. T. Tang, Y. Y. Yu, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1992, 3153.
- [109] M. Chavarot, S. Menage, O. Hamelin, F. Charnay, J. Pecaut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4810.

- [110] G. A. Barf, R. A. Sheldon, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 1995, **102**, 23.
- [111] L. K. Stultz, M. H. V. Huynh, R. A. Binstead, M. Curry, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 5984.
- [112] M. Vestergren, J. Eriksson, M. Hakansson, *Chemistry-a European Journal*, 2003, **9**, 4678.
- [113] *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer Berlin / Heidelberg, **2005**.
- [114] A. von Zelewsky, O. Mamula, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 2000, 219.
- [115] A. Werner, *Chem. Ber.*, 1911, **44**, 1887
- [116] M. Fontecave, O. Hamelin, S. Ménage, *Top. Organomet. Chem.*, 2005, **15**, 271
- [117] O. Hamelin, M. Rimboud, J. Pécaut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5354.
- [118] T. Hikita, K. Tamaru, A. Yamagishi, T. Iwamoto, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2221.
- [119] X. Hua, A. G. Lappin, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 992.
- [120] X. Hua, M. Y. Shang, A. G. Lappin, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3735.
- [121] X. Hua, A. G. Lappin, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1994, **208**, 169.
- [122] H. S. Rzepa, M. E. Cass, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3958.
- [123] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, **45**, 4732.
- [124] C. Li, H. D. Zhang, D. M. Jiang, Q. H. Yang, *Chemical Communications*, 2007, 547.
- [125] C. E. Song, D. H. Kim, D. S. Choi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2927.
- [126] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 108.
- [127] H. D. Zhang, Y. M. Zhang, C. Li, *J. Catal.*, 2006, **238**, 369.

- [128] S. Xiang, Y. L. Zhang, Q. Xin, C. Li, *Chemical Communications*, 2002, 2696.
- [129] L. Bonneviot, M. Morin, A. Badiei, *Vol. WO 01/55031 A1*, **2001**.
- [130] C. R. Mayer, E. Dumas, F. Secheresse, *Chemical Communications*, 2005, 345.
- [131] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 860.
- [132] A. Yamagishi, K. Naing, Y. Goto, M. Taniguchi, M. Takahashi, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1994, 2085.



# **II – Techniques expérimentales et caractérisations**



# Sommaire

II-1	Produits commerciaux et traitements .....	58
II-1.1	Solvants .....	58
II-1.2	Réactifs.....	58
II-1.3	Gaz .....	60
II-2	Techniques de caractérisation .....	60
II-2.1	Introduction .....	60
II-2.2	Diffraction des rayons X sur poudre .....	61
II-2.3	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	63
II-2.4	Analyses élémentaires (AE) .....	64
II-2.5	Résonance magnétique nucléaire à l'état solide ( $^{13}\text{C}$ et $^{29}\text{Si}$ ).....	66
II-2.6	Spectroscopies.....	68
II-2.6.1	Infrarouge .....	68
II-2.6.2	Raman de résonance.....	70
II-2.6.3	UV-Visible (UV-Visible liquide et réflectance diffuse en solide DRUV)...	72
II-2.6.3.1	UV-Visible liquide .....	72
II-2.6.3.2	DRUV.....	74
II-2.7	Electrochimie : voltampérométrie cyclique .....	76
II-3	Synthèses des matériaux.....	78
II-3.1	Introduction .....	78
II-3.2	Obtention de la LUS brute de synthèse.....	79
II-3.3	Hydrophobisation partielle ou totale de la surface du matériau – création du « pochoir moléculaire ».....	79
II-3.3.1	Extraction partielle ou totale du tensioactif.....	79
II-3.3.1.1	Extraction partielle du tensioactif [LUS-A <sub>1</sub> ] et [LUS-A <sub>2</sub> ] .....	79
II-3.3.1.2	Extraction totale du tensioactif [LUS-E].....	80
II-3.3.2	Silylation partielle ou totale de la surface .....	80
II-3.3.2.1	Silylation partielle de la surface [LUS-AS <sub>1</sub> ] et [LUS-AS <sub>2</sub> ] .....	80
II-3.3.2.2	Silylation totale [LUS-TS] .....	81
II-3.3.3	Extraction du tensioactif restant [LUS-AS <sub>1</sub> E] et [LUS-AS <sub>2</sub> E] .....	81
II-3.4	Fonctionnalisation du matériau .....	81
II-3.4.1	Construction d'une ancre moléculaire.....	81

II-3.4.1.1	Greffage d'un groupement isocyanate .....	81
II-3.4.1.1.1	Sur un matériau totalement extrait [LUS-Ei] .....	82
II-3.4.1.1.2	Sur un matériau partiellement silylé.....	82
II-3.4.1.2	Fonctionnalisation du groupement isocyanate en urée .....	82
II-3.4.1.2.1	Synthèse de l'urée en homogène .....	82
II-3.4.1.2.2	Synthèse de l'urée en hétérogène [Py@LUS] .....	83
II-3.4.1.3	Hydrolyse du groupement isocyanate [LUS-AS <sub>2</sub> EiH <sub>2</sub> O].....	83
II-3.4.1.4	Greffage de l'aminopropyltriéthoxysilane [LUS-AS <sub>2</sub> EN].....	83
II-3.4.1.5	Révélation du groupement -NH <sub>2</sub> par couplage avec le benzaldéhyde [LUS-AS <sub>2</sub> EiH <sub>2</sub> O] et [LUS-AS <sub>2</sub> ENB] .....	84
II-3.4.2	Création d'un « pochoir inverse » .....	84
II-3.4.2.1	Greffage du cyanopropyltrichlorosilane [LUS-AS <sub>1</sub> EC] .....	84
II-3.4.2.2	Retrait sélectif du groupement triméthylsilane [LUS-AS <sub>1</sub> ECD] .....	84
II-3.4.2.3	Greffage du phényldiméthylchlorosilane P <sub>1</sub> [LUS-AS <sub>1</sub> ECDP <sub>1</sub> ] ou du phényléthyldiméthylchlorosilane P <sub>2</sub> [LUS-AS <sub>1</sub> ECDP <sub>2</sub> ] .....	85
II-3.4.2.4	Fonctionnalisation totale .....	85
II-3.4.2.4.1	Par le cyanopropyltrichlorosilane [LUS-C] .....	85
II-3.4.2.4.2	Par P <sub>1</sub> [LUS-P <sub>1</sub> ] ou P <sub>2</sub> [LUS-P <sub>2</sub> ] .....	86
II-3.5	Introduction du ruthénium.....	86
II-3.5.1	Finalisation de l'ancre moléculaire .....	86
II-3.5.1.1	Coordination à Tamb de Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> dans le THF [Py@LUS-RuTA] ..	86
II-3.5.1.2	Coordination à reflux de Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> dans l'éthanol absolu [Py@LUS-RuER]	86
II-3.5.1.3	Coordination à reflux de Δ[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] dans l'éthanol absolu [Py@LUS-ΔRuER] .....	86
II-3.5.2	Introduction de Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> dans un matériau totalement silylé [LUS-TS-Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].....	87
II-3.5.3	Introduction de Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> dans un matériau totalement extrait [LUS-E-Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].....	87
II-4	Synthèse du complexe chiral Δ-[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>[11, 12]</sup> .....	87
II-4.1	Dédoubléement du mélange racémique [Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	87
II-4.2	Métathèse d'anions : passage de Δ-[Ru(bipy) <sub>3</sub> ][SbT] <sub>2</sub> à Δ-[Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	88

II-4.3	Photodissociation du complexe $\Delta$ -[Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> avec rétention de configuration du centre métallique .....	88
II-5	Tests de dégreffage.....	89
II-5.1	Titration des silanolates de surface d'un matériau partiellement silylé [LUS-AS]	89
II-5.2	Mise en évidence des conditions de dégreffage .....	89
II-5.2.1	Tests d'attaque électrophile.....	89
II-5.2.2	Tests d'attaque nucléophile .....	90
II-6	Tests catalytiques .....	90
II-6.1	Suivi par chromatographie en phase gazeuse (GC) .....	90
II-6.2	Réaction d'oxydation du thioanisole par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
II-6.2.1	Cas d'une stoechiométrie [Ru] : thioanisole : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1 : 600 : 15 .....	91
II-6.2.1.1	Etude en catalyse homogène .....	91
II-6.2.1.2	Etude en catalyse hétérogène .....	92
II-6.2.2	Cas d'une stoechiométrie [Ru] : thioanisole : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1 : 1000 : 1000 .....	92
II-6.3	Réaction d'époxydation du trans-stilbène ou du cyclooctène [Ru] : alcène : PhI(OAc) <sub>2</sub> = 1 : 50 : 125 .....	92

## Liste des figures

Figure 2. 1 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires.....	61
Figure 2. 2 : Diffractomètre Bruker D5005 (Centre de Diffractométrie Henri Longchambon - Lyon 1).....	61
Figure 2. 3 : Diagramme de diffraction d'une LUS brute.....	62
Figure 2. 4 : Arrangement des pores et des plans réticulaires d'indices de Miller (100) et (010) pour une structure de symétrie hexagonale.....	63
Figure 2. 5 : ATG et ATD (dérivée) d'une LUS . .....	64
Figure 2. 6 : Classement des atomes de silicium en RMN solide.....	68
Figure 2. 7 : Spectre IR d'un matériau de type LUS-AS.....	69
Figure 2. 8 : Interactions entre un photon et la matière <sup>[2]</sup> .....	70
Figure 2. 9 : Différentes transitions intervenant dans l'effet Raman de résonance <sup>[2]</sup> .....	71
Figure 2. 10 : Description des trois types de réflexion observées pour un échantillon pulvérulent.....	74
Figure 2. 11 : Cyclovoltamogramme du matériau Py@LUS-RuER, (vitesse de balayage $v = 5 \text{ V.s}^{-1}$ ).....	77

## Liste des tableaux

Tableau 2. 1 : Solvants utilisés dans l'étude.....	58
Tableau 2. 2 : Réactifs utilisés dans la thèse.....	59
Tableau 2. 3 : Gaz utilisés dans cette étude.....	60
Tableau 2. 4 : Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique.....	65
Tableau 2. 5 : recouvrement surfacique molaire des matériaux LUS et LUS-AS.....	66
Tableau 2. 6 : Conditions d'acquisition en RMN solide.....	67
Tableau 2. 7 : Principaux nombres d'onde pour l'étude d'une silice.....	69
Tableau 2. 8 : Coefficients d'extinctions molaires de différents types de transition électronique de complexes <sup>[3]</sup> .....	73
Tableau 2. 9 : Conditions d'analyse de la GC pour le suivi des réactions de catalyse.....	90

Tableau 2. 10 : Temps de rétention et coefficient de réponse des constituants injectés en GC.  
..... 91

## II-1 Produits commerciaux et traitements

Cette partie liste l'origine et la pureté des produits chimiques (solvants, réactifs et gaz) utilisés lors de l'étude.

### II-1.1 Solvants

Le tableau ci-dessous récapitule les solvants utilisés durant ce travail de thèse. Sauf avis contraire, les solvants ne sont pas distillés, car la quantité d'eau résiduelle dans les solvants est faible par rapport à la quantité d'eau présente dans les matériaux. Les solvants sont conservés dans un ballon de Strauss sous argon et sur tamis moléculaire 4 Å préalablement déshydraté à 500°C.

Tableau 2. 1 : Solvants utilisés dans l'étude.

<b>Solvants</b>	<b>Pureté / %</b>	<b>Fournisseur</b>
Toluène	> 99,8	SDS - CarloErba
Cyclohexane	> 99	SDS - CarloErba
Dichlorométhane	> 99,95	SDS - CarloErba
Acétone	> 99,8	SDS - CarloErba
Ethanol technique	96	Elvetec Services
Ethanol absolu	> 99	VWR
Méthanol absolu	> 99	VWR
Acétonitrile	> 99,5	SDS - CarloErba
Tétrahydrofurane	> 99,9	SDS - CarloErba
Diéthylether	> 99	SDS - CarloErba
Eau purifiée	-	Déionisée par osmose inverse

### II-1.2 Réactifs

Les principaux réactifs sont également récapitulés dans le Tableau 2. 2 :

Tableau 2. 2 : Réactifs utilisés dans la thèse.

Réactifs	Pureté / %	Fournisseur
Ludox HS-40 (40% SiO <sub>2</sub> )	-	Aldrich
Toluène sulfonate d'héxadécyltriméthylammonium (CTATos)	> 99	Merck
Triméthylchlorosilane	> 98	Acros
Hexaméthylidisilazane	> 98	Acros
Hexaméthylidisiloxane	> 98	Acros
3-isocyanatopropyltriéthoxysilane	98	Roth-Gelest
3-isocyanatopropyldiméthylchlorosilane	97	Roth-Gelest
3-aminopropyltriéthoxysilane	98	Roth-Gelest
3-cyanopropyldiméthylchlorosilane	97	Roth-Gelest
Phényldiméthylchlorosilane	97	Roth-Gelest
Phényléthyldiméthylchlorosilane	97	Roth-Gelest
4-aminométhylpyridine	98	Aldrich
Benzaldéhyde	99	Aldrich
Triméthylamine 33% dans l'éthanol	-	Acros
(2,2',6,6')-tétraméthylpipéridine	98	Acros
Diéthylamine	99	Acros
Hexylamine	99	Aldrich
(2,2')-bipyridine	98	Aldrich
Méthylphénylsulfure (thioanisole)	-	Aldrich
Trans-stilbène	99	Aldrich
Cyclooctène	99	Aldrich
Benzophénone	99	Acros
Péroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 35%	-	Aldrich
Acide acétique en solution	> 99	Fluka
Acide chlorhydrique en solution, 37%	-	Acros
Hydroxyde de sodium	> 85	SDS
Chlorure d'ammonium	> 99	SDS
Hexafluorophosphate d'ammonium	> 99	SDS
Sulfate de sodium	> 99	SDS
Nitrate de potassium	> 99	SDS
Chlorure de sodium	> 99	SDS
Chlorure de cuivre (II) (2 H <sub>2</sub> O)	> 99	Acros
Trifluorométhylsulfonate de cuivre (II)	> 99	Acros
Sodium antimonyl L(+) tartrate	> 99	Aldrich

## II-1.3 Gaz

Enfin, les spécifications des gaz que nous avons utilisés sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2. 3 : Gaz utilisés dans cette étude.

Nature du gaz	Qualité	Fournisseur	Utilisation	Traitement
Argon	A	Air Liquide	Synthèse	Filtration sur cartouche (déshydratation, désoxygénation et déshydrocarburation)
Azote	U	Air Liquide	Alimentation ATG	Aucun
Air	Industriel	Air Liquide	Alimentation ATG	Aucun

## II-2 Techniques de caractérisation

### II-2.1 Introduction

L'une des facettes les plus intéressantes d'un travail d'étude sur les matériaux hybrides est la caractérisation des solides. Notre but a été de soigner ces caractérisations, en tentant d'être le plus transparent possible sur la nature et la distribution des espèces présentes à la surface des matériaux. Pour cela, une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques a été employée.

Les techniques utilisées peuvent être rangées en trois catégories. D'une part, la diffraction des rayons X sur poudre permet de déterminer la structure des matériaux. Les analyses élémentaires et thermogravimétriques, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide (pour les noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) et la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier nous renseignent sur la nature et la quantité de groupements présents à la surface. Enfin, les spectroscopies Raman de résonance, UV-Visible et la voltamétrie cyclique sont d'une grande pertinence pour l'examen du site catalytique immobilisé au sein du matériau.



## II-2.2 Diffraction des rayons X sur poudre

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 sont constitués de silice amorphe et de canaux. Ces deux éléments sont de densité différente, et leur arrangement relatif est régulier. Les rayons X étant sensibles à cette différence de densité, la diffraction aux rayons X permet d'analyser l'organisation à longue distance de ces matériaux. Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau mono-chromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (Figure 2. 1). La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation  $2d \sin(\theta) = n\lambda$ .  $d$  représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl),  $n$  l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X et  $\theta$  le demi angle de déviation.

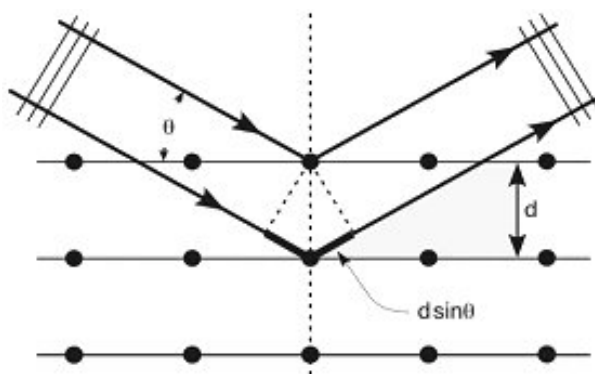


Figure 2. 1 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires.

Les données ont été collectées sur un diffractomètre Bruker D5005 (Figure 2. 2) en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0,154184$  nm) à une puissance de 50 kV – 35 mA.

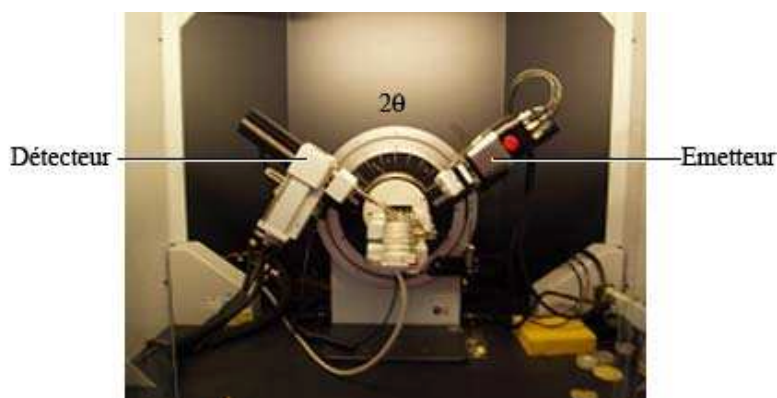


Figure 2. 2 : Diffractomètre Bruker D5005 (Centre de Diffractométrie Henri Longchambon - Lyon 1).

Les échantillons ont été broyés puis déposés en couche mince (1 mm) sur un support PVC et recouverts d'une lame de verre. Le balayage est effectué entre 1 et 10° en  $2\theta$  pour un matériau de type LUS, avec un pas de 0,020° et un temps d'acquisition à chaque pas de 10 secondes. Les diffractogrammes issus de ces mesures ont été exploités avec le logiciel DiffracPlus EVA.

Les murs des silices de type LUS étant constitués de silice amorphe, il n'y a pas de diffraction aux grands angles ( $2\theta > 10^\circ$ ). Aux petits angles, la lecture du diffractogramme permet de vérifier rapidement l'arrangement 2D hexagonal des pores, l'intensité et la largeur des pics caractérisant la cristallinité. Typiquement, la figure de diffraction obtenue pour un matériau brut de synthèse se présente de la manière suivante (Figure 2. 3) :

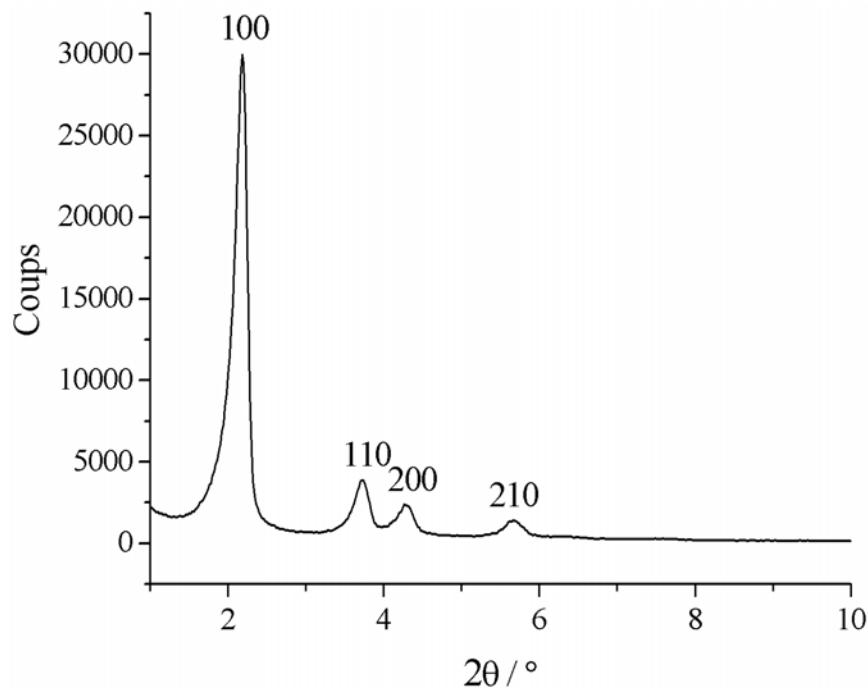


Figure 2. 3 : Diagramme de diffraction d'une LUS brute.

Le pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100). A partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline, on peut calculer le paramètre de maille  $L$ , qui correspond ici à la distance entre deux centres de pores voisins (Figure 2. 4).

On travaille ainsi avec le système d'équations  $d_{100} = n\lambda/2\sin(\theta)$  et  $L = d_{100} \cdot 2/\sqrt{3}$  : pour le diffractogramme présenté ci-dessus, on mesure pour le pic correspondant au plan 100 une valeur  $2\theta = 2,18^\circ$ , d'où on obtient une valeur de  $d_{100} = 4,1$  nm sachant que la longueur d'onde du diffractomètre est égale à 0,154 nm. La distance entre deux centres de pores voisins pour

cette LUS brute est de 4,7 nm. Notons toutefois que cette valeur ne correspond pas au diamètre du pore, mais à la somme du diamètre du pore et de l'épaisseur du mur entre deux pores. Pour obtenir ces paramètres séparément, il faut combiner ces résultats avec ceux fournis par une isotherme d'adsorption-désorption du diazote à  $-196^{\circ}\text{C}$ .

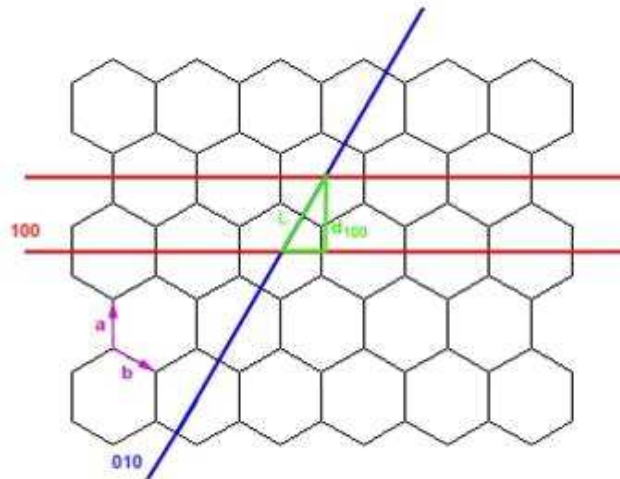


Figure 2. 4 : Arrangement des pores et des plans réticulaires d'indices de Miller (100) et (010) pour une structure de symétrie hexagonale.

### II-2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Ce type d'analyse consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température dans une atmosphère contrôlée. Dans notre cas, l'appareil utilisé est un Netzsch STA 409 PC. Une masse de 5 à 10 mg d'échantillon est placée dans un creuset d'alumine préalablement calciné, puis l'ensemble est enfermé dans un four et soumis à un balayage d'air (30 mL/min) pendant une montée en température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre la température ambiante et  $1000^{\circ}\text{C}$ . On mesure une perte de masse corrigée par une ligne de base préalablement effectuée par mesure sur un creuset vide.

Le thermogramme obtenu (Figure 2. 5) nous livre plusieurs types de données. Tout d'abord, la masse résiduelle, ou « perte à 1000 », s'exprime en pourcentage par rapport à la masse initiale. Les matériaux étant constitués d'une matrice de silice inorganique et de composants organiques (solvants, molécules de tensioactif ou fonctions greffées) qui se dégradent au cours du traitement thermique, la masse résiduelle représente la masse en silicium total, que l'on notera  $m(\text{SiO}_2)_{\text{totale}}$ . Ainsi, une masse résiduelle proche de 100 % correspond à un échantillon ne contenant quasiment aucune fonction organique, comme c'est le cas pour un matériau totalement extrait de type LUS-E. De plus, une analyse plus fine des

thermogrammes, *via* la dérivée, nous révèle l'existence de domaines de température correspondant à des dégradations thermiques particulières.

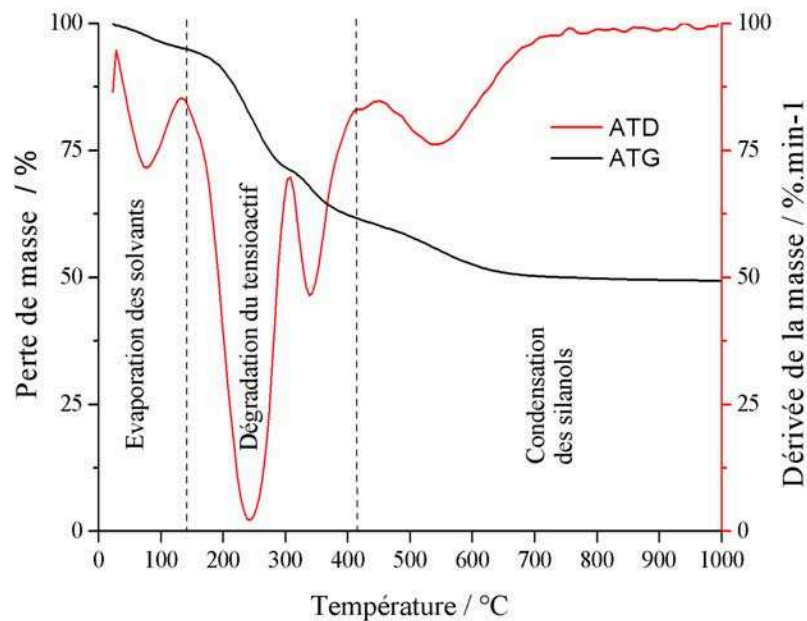


Figure 2. 5 : ATG et ATD (dérivée) d'une LUS .

On peut ainsi suivre l'évolution du matériau en fonction de la température, avec tout d'abord l'évaporation des solvants, puis la dégradation des fonctions éventuellement présentes, et enfin la condensation des silanols. Dans le thermogramme de la Figure 2. 5, on a les domaines suivants :

- de 0 à 120°C : évaporation de l'eau et de l'éthanol présents dans les pores.
- de 120 à 400°C : dégradation des molécules de tensioactif.
- au delà de 400°C : condensation des silanols.

D'autres exemples de thermogrammes seront traités par la suite (cf. III-3.2.2.).

## II-2.4 Analyses élémentaires (AE)

Cette technique de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les espèces moléculaires ou dans les matériaux. Les échantillons subissent une minéralisation complète en solution aqueuse, via une attaque acide oxydante à chaud (en présence d'acide fluorhydrique pour dissoudre la silice dans le cas des matériaux). Le dosage s'effectue ensuite

soit sur un appareil à émission atomique à plasma et à couplage inductif (Spectro ICP Spectroflamme-D) soit à absorption atomique (Perkin-Elmer M1100).

Les éléments recherchés sont principalement le carbone, l'azote, l'hydrogène, le soufre et le silicium, ainsi que le chlore et le ruthénium pour les matériaux en comportant. On obtient ainsi les teneurs massiques en éléments, avec une précision de 0,5 % pour tous, à l'exception du carbone et du silicium, pour lesquels la précision est respectivement de 0,3 et de 0,8 %. Les résultats sont ensuite présentés sous la forme de rapports molaires, généralement en moles d'espèces présentes / moles de silicium.

Travaillons sur deux exemples : une silice brute de synthèse **LUS** et un matériau partiellement silylé contenant également des molécules de tensioactif **LUS-AS**. Les analyses élémentaires obtenues pour ces deux matériaux sont présentées dans le Tableau 2. 4, la valeur de  $m(\text{SiO}_2)_{\text{totale}}$  étant, comme détaillé précédemment, la valeur de la masse résiduelle de l'échantillon à 1000°C lors de l'analyse thermogravimétrique (ATG) :

Tableau 2. 4 : Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique.

matériau	$m(\text{SiO}_2)_{\text{totale}}$	%C	%H	%N	%S
<b>LUS</b>	49,27	32,70	6,87	2,00	0,40
<b>LUS-AS</b>	75,04	20,22	4,31	0,78	< 0,10

On transforme tout d'abord ces données brutes en rapports molaires des différents atomes sur le silicium, en divisant par la masse molaire de chacun des atomes, et en se ramenant à une unité de silicium :

matériau	Si	C	H	N	S
<b>LUS</b>	1	3,32	8,37	0,17	< 0,10
<b>LUS-AS</b>	1	1,35	3,45	0,04	< 0,10

Pour relier ces rapports molaires en éléments chimiques aux molécules présentes dans les matériaux, on doit à ce stade émettre des hypothèses : pour la LUS brute **LUS**, il est très raisonnable d'écrire  $N = N_{\text{tensioactif}} = n_{\text{tensioactif}}$ . Ceci signifie que la seule source d'azote dans le matériau est le tensioactif, de formule brute  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}$ , et qu'une mole de tensioactif apporte une mole d'azote. Pour cet échantillon, on a donc rapidement accès à la valeur 0,17 moles de

tensioactif / moles de Si. Pour le matériau partiellement silylé contenant également des molécules de tensioactif **LUS-AS**, l'analyse n'est pas aussi directe : en effet la valeur  $m(\text{SiO}_2)_{\text{totale}}$  utilisée ci-dessus contient tous les atomes de silicium présents dans l'échantillon. Cette remarque prend un intérêt particulier concernant le matériau **LUS-AS** : la surface étant partiellement silylée, les groupements triméthylsilyles ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) greffés contribuent au taux global de silicium. Afin de clarifier ce point, on notera  $\text{Si}_{\text{org}}$  les atomes de silicium apportés par les fonctions organiques greffées. De même,  $\text{Si}_{\text{inorg}}$  désignera les atomes de silicium présents dans la matrice inorganique. Si on veut pouvoir comparer les résultats obtenus d'un matériau à l'autre, il faut exprimer les données en moles de fonctions / moles de  $\text{Si}_{\text{inorg}}$ , et donc s'affranchir de la contribution organique. Dans notre cas, on obtient ainsi :

- la quantité de tensioactif restant *via* le nombre d'atomes d'azote :  $n_{\text{tensioactif}} = \text{N}$ . Chaque molécule de tensioactif apporte aussi 19 atomes de carbone, donc  $\text{C}_{\text{tensioactif}} = 19 \times n_{\text{tensioactif}}$ .
- la quantité de TMS greffés *via* le nombre de carbone restant :  $n_{\text{TMS}} = (\text{C} - \text{C}_{\text{tensioactif}})/3$  car chaque TMS comporte 3 atomes de carbone. Chaque TMS apporte aussi un atome de silicium donc on a  $\text{Si}_{\text{org}} = n_{\text{TMS}}$ .
- la quantité de silicium inorganique par différence :  $\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - \text{Si}_{\text{org}}$ .

On peut alors exprimer l'ensemble des résultats en moles.mol<sup>-1</sup> de  $\text{Si}_{\text{inorg}}$  (Tableau 2. 5) :

Tableau 2. 5 : recouvrement surfacique molaire des matériaux **LUS** et **LUS-AS**.

matériau	Tensioactif (mol.mol <sup>-1</sup> de $\text{Si}_{\text{inorg}}$ )	TMS (mol.mol <sup>-1</sup> de $\text{Si}_{\text{inorg}}$ )
<b>LUS</b>	0,17	-
<b>LUS-AS</b>	0,05	0,20

## II-2.5 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (<sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si)

La RMN à l'état solide permet une détermination structurale à l'échelle moléculaire du matériau. Deux techniques sont utilisées ici. D'une part la méthode MAS de rotation à l'angle magique permet de supprimer les interactions dipolaires anisotropiques (responsables d'un fort élargissement des raies observables) en faisant tourner rapidement le rotor qui contient l'échantillon autour d'un axe incliné de 54,74° par rapport à l'axe du champ magnétique

continu. D'autre part, la séquence CPMAS combine celle précédemment décrite avec une polarisation croisée : les noyaux de spin abondants (typiquement les protons  $^1\text{H}$ ) sont polarisés, puis cette polarisation est transférée sur les noyaux de spin plus dilués (typiquement les carbones  $^{13}\text{C}$ ). Cette technique augmente fortement la qualité du signal, mais les spectres obtenus présentent des pics dont l'intensité dépend de l'efficacité du transfert. La technique CPMAS permet donc une analyse qualitative, alors que la MAS est bien quantitative.

Les mesures en RMN solide ont été réalisées sur un spectromètre Bruker DSXv400 dans les services spécialisés de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCE Lyon), à Villeurbanne. Les noyaux visés sont le carbone  $^{13}\text{C}$  et le silicium  $^{29}\text{Si}$ . Les conditions d'acquisition sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2. 6 : Conditions d'acquisition en RMN solide.

Paramètres	$^{13}\text{C}$	$^{29}\text{Si}$
Séquence	CPMAS	MAS
Fréquence de résonance / MHz	100,6	79,49
Vitesse de rotation du rotor / kHz	5	10
Taille du rotor / mm	7	7
Pulse / $\mu\text{s}$	5	5
Temps de répétition / s	4	80
Nombre de scans	2000 - 15000	512

La RMN du carbone permet de suivre les différentes fonctionnalisations des ancrs moléculaires à la surface du matériau, et la RMN du silicium met en évidence la nature du greffage des organosilanes<sup>[1]</sup>. En effet, on peut aisément distinguer quatre massifs :

- de 0 à 25 ppm : silicium de type **M**, relié à un seul oxygène, typiquement le cas pour les groupements TMS greffés à la surface.
- de -30 à -20 ppm : silicium de type **D<sub>n</sub>**, relié à deux oxygènes. L'indice n correspond au nombre d'atomes de silicium reliés par un pont Si-O-Si. On distingue alors les atomes de silicium de type D<sub>1</sub> (-20 ppm) ou de type D<sub>2</sub> (-30 ppm).
- de -70 à -50 ppm : silicium de type **T<sub>n</sub>**, relié à trois oxygènes. On distingue les atomes de silicium T<sub>1</sub> (-50 ppm), T<sub>2</sub> (-60 ppm) ou T<sub>3</sub> (-70 ppm).

- de -125 à -90 ppm : silicium de type **Qn**, relié à quatre oxygènes. On distingue les atomes de type Q<sub>1</sub> (-90 ppm), Q<sub>2</sub> (-98 ppm), Q<sub>3</sub> (-104 ppm) ou Q<sub>4</sub> (-110 ppm).

Les représentations schématiques de ces types de silicium sont regroupées Figure 2. 6 :

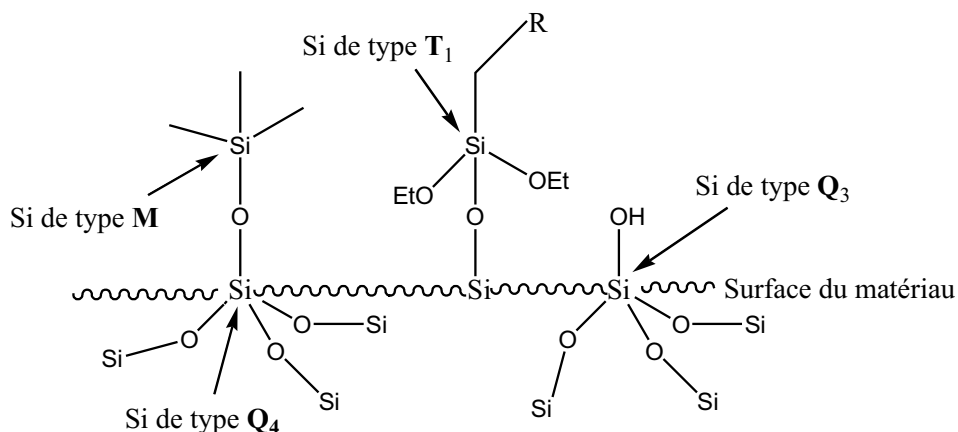


Figure 2. 6 : Classement des atomes de silicium en RMN solide.

## II-2.6 Spectroscopies

### II-2.6.1 Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

- les vibrations d'élongation ( $\nu$ ), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- les vibrations de déformation ( $\delta$ ).

Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le Tableau 2. 7.



Tableau 2. 7 : Principaux nombres d'onde pour l'étude d'une silice.

Nombre d'onde / $\text{cm}^{-1}$	vibration
3300 – 3600	$\nu(\text{O-H})$ de l'eau et des silanols de surface
3000	$\nu(\text{C-H})$ des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ des molécules de tensioactif et des groupements TMS
1650	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ hors du plan
1500	$\delta(\text{C-H})$ des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ des molécules de tensioactif et des groupements TMS
950 – 1300	$\nu(\text{Si-O})$ asymétrique des tétraèdres $\text{SiO}_4$
850 et 760	$\nu(\text{Si-O})$ et $\nu(\text{Si-C})$ symétriques des fragments $[-\text{OSiC}_3]$ (TMS)
800	$\nu(\text{Si-O})$ symétrique des tétraèdres $\text{SiO}_4$
450	$\delta(\text{O-Si-O})$ d'angle de valence des tétraèdres $\text{SiO}_4$

D'un point de vue qualitatif, on peut ainsi dépouiller le spectre IR d'un matériau de type **LUS-AS** (contenant des groupements TMS en surface et des molécules de tensioactif CTATos) :

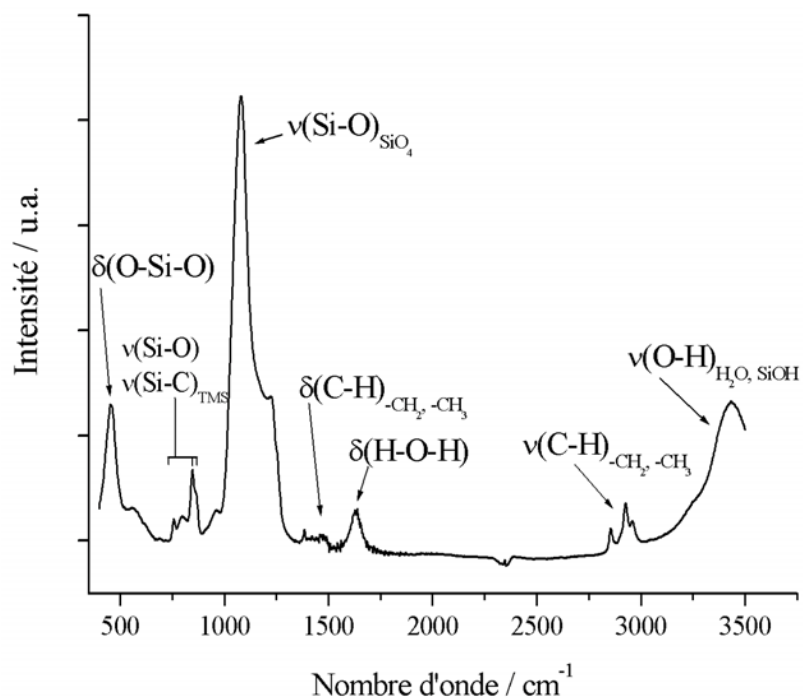


Figure 2. 7 : Spectre IR d'un matériau de type **LUS-AS**.

L'étude des matériaux par spectroscopie Infrarouge peut de plus être rendue semi-quantitative, après un traitement des spectres. On peut ainsi relier directement, par exemple,

l'augmentation ou la diminution de l'intensité de la bande d'élongation des liaisons Si-C à  $850\text{ cm}^{-1}$  à une évolution de la quantité de groupements TMS présents à la surface. Cette étude sera détaillée dans la partie III de ce travail.

## II-2.6.2 Raman de résonance

L'effet Raman consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. L'appareil utilisé est un LabRAM HR, conçu pour effectuer de la microscopie Raman confocale et équipé d'un spectrographe à simple étage. La source lumineuse est un laser Argon-Krypton RM 2018 et le monochromateur, de type Czerny-Turner, est équipé de miroirs (optiques réfléchives) et non de lentilles (optiques réfractives).

Le spectre décalé, de très faible intensité, est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et lié aux vibrations des édifices atomiques le constituant. Ainsi, les applications les plus courantes de cette spectroscopie sont réalisées afin de déterminer la composition chimique d'un matériau ou de la structure cristalline dans le cas des solides.

Les différentes interactions entre un photon et la matière sont illustrés Figure 2. 8<sup>[2]</sup> :

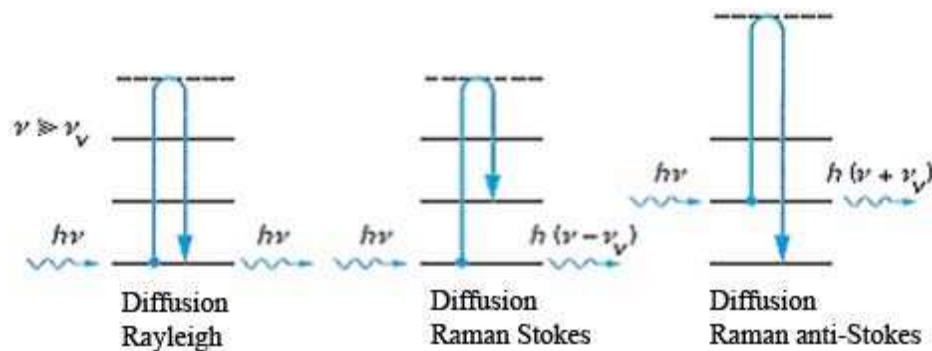


Figure 2. 8 : Interactions entre un photon et la matière<sup>[2]</sup>.

Dans le cas de la spectroscopie Raman, la fréquence de la radiation incidente est beaucoup plus élevée que l'écart entre deux niveaux vibrationnels  $\nu_v$ . La molécule transite alors par un niveau virtuel, puis redescend sur un niveau réel. Soit  $\nu_0$  la fréquence des photons incidents, et  $\nu_d$  celle des photons diffusés, trois cas peuvent se présenter :

- si  $\nu_d = \nu_0$  : diffusion Rayleigh, la plus probable.

- si  $\nu_d < \nu_0$  : diffusion Raman Stokes.
- si  $\nu_d > \nu_0$  : diffusion Raman anti-Stokes.

Un spectre Raman est constitué de bandes caractérisées par leur déplacement en nombre d'onde, s'étalant entre 0 et  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (côté Stokes), et par leur intensité. Les facteurs gouvernant ces intensités sont différents de ceux de la spectroscopie Infrarouge. Ainsi, la spectroscopie Raman apporte des informations complémentaires à celle obtenues en IR. Dans notre cas, ceci est particulièrement important dans le domaine allant de  $950$  à  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , car la large bande IR correspondant à la vibration d'élongation  $\nu(\text{Si-O})$  asymétrique des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  pourrait masquer la présence éventuelle d'autres pics (cf. II-2.6.1).

Plus précisément, dans notre étude de complexe de ruthénium supporté dans les matériaux, la présence de l'ion métallique permet l'étude des échantillons en Raman de résonance. Cet effet intervient lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée. En Raman conventionnel, l'état intermédiaire virtuel décrit ci-dessus résulte de la combinaison linéaire de tous les états électroniques de la molécule, chaque niveau ayant un facteur de pondération faible et de grandeur comparable aux autres. En Raman de résonance, le terme de pondération correspondant à la transition électronique devient très important, et l'état intermédiaire peut être assimilé à l'état excité résonant (Figure 2. 9).

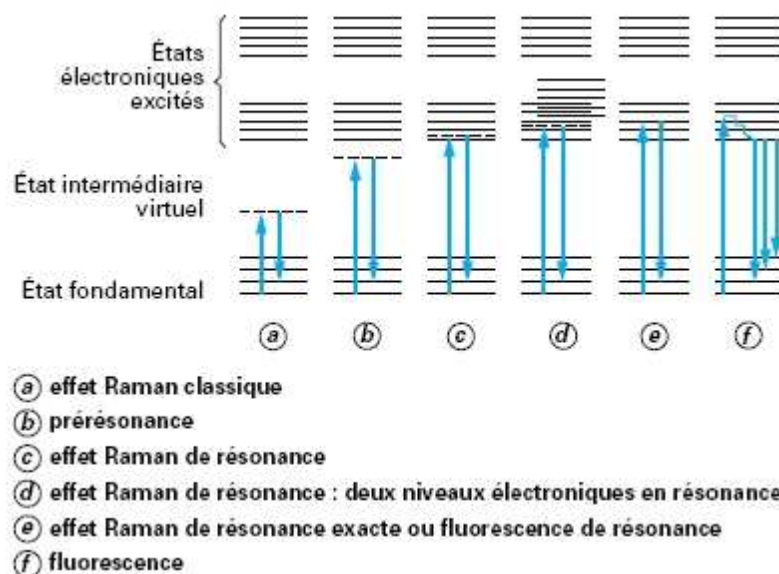


Figure 2. 9 : Différentes transitions intervenant dans l'effet Raman de résonance<sup>[2]</sup>.

Ainsi, on observe une exaltation très importante (jusqu'à un facteur de  $10^6$ ) de certains pics correspondants aux vibrations de la partie de la molécule qui est impliquée dans la transition électronique. Dans le cas de notre étude, la transition électronique visée peut être par exemple le transfert de charge du métal vers le ligand. Une étude préliminaire en UV-Visible solide de l'échantillon nous indique que cette transition est centrée vers 500 nm. La longueur d'onde excitatrice est donc dans ce cas choisie à 514 nm. On espère ainsi exalter sélectivement les vibrations du ligand impliqué dans ce transfert de charge. Cependant, il est à noter que dans le cadre de notre étude, l'utilisation de cette spectroscopie peut être limitée à cause de la fluorescence propre de la silice, qui tend à masquer la réponse du matériau pour certaines longueurs d'onde critiques.

### **II-2.6.3 UV-Visible (UV-Visible liquide et réflectance diffuse en solide DRUV)**

#### **II-2.6.3.1 UV-Visible liquide**

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet, visible et proche Infrarouge du spectre électromagnétique (de 180 à 1000 nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie  $E = h\nu$ , est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

D'un point de vue expérimental, on utilise des cuves en quartz, transparentes dans le domaine de longueur d'onde étudié. Le spectrophotomètre utilisé est un modèle Vector 550 Bruker qui contient deux sources lumineuses : une lampe à décharge au deutérium alimentée sous 400 V pour le domaine 180 - 400 nm, et une lampe à incandescence, constituée d'un filament de tungstène avec une enveloppe en silice pour une meilleure transparence en UV, pour le domaine 350 – 1000 nm.

Les grandeurs étudiées sont la transmittance, définie comme le ratio du flux lumineux transmis sur le flux initial, et plus couramment l'absorbance, qui s'exprime de la manière suivante :

**Eq. 2. 1**       $A = -\log(T) = \log(\Phi_0/\Phi_t)$

avec  $\Phi_0$  flux lumineux du rayon incident, et  $\Phi_t$  flux lumineux du rayon transmis.

Pour certaines conditions expérimentales (solution diluée, homogène, non fluorescente), l'absorbance est liée à la concentration de l'espèce en solution via la loi de Beer-Lambert :

**Eq. 2. 2**       $A = \epsilon lc$

avec  $\epsilon$  coefficient d'extinction molaire (en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ),  $c$  concentration molaire et  $l$  longueur de la cuve (en cm).

L'ordre de grandeur du coefficient  $\epsilon$  est régi par les règles de sélection de spin et de symétrie orbitalaire. Ainsi, les différents types de transition électronique peuvent être répertoriés de la manière suivante (Tableau 2. 8) :

Tableau 2. 8 : Coefficients d'extinctions molaires de différents types de transition électronique de complexes<sup>[3]</sup>.

Caractéristiques de la transition	$\epsilon / L.mol^{-1}.cm^{-1}$	Type de transition
Interdite de spin Interdite de symétrie	$10^{-3} - 1$	d→d (souvent pour un complexe de géométrie octaédrique)
Autorisée de spin Interdite de symétrie	$1 - 10$ $10 - 10^2$ $10^2 - 10^3$	d→d (géométrie octaédrique) d→d (géométrie plan carré) d→d (complexes hexacoordinés de faible symétrie)
Autorisée de spin Autorisée de symétrie	$10^2 - 10^3$ $10^2 - 10^4$ $10^3 - 10^6$	Transferts de charge (métal vers un ligand insaturé) Transferts de charge (complexe acentrique avec des ligands électrodonneurs) Transferts de charge et transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

La spectroscopie UV-Visible permet donc, par exemple, d'estimer la concentration d'un composé en solution ou bien de déterminer les caractéristiques d'un complexe.

### II-2.6.3.2 DRUV

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature du matériau étudié peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexion, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface, il peut être partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchie. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions. Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière. La réflexion spéculaire ( $R_s$ ) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie ( $R_{sv}$ ). La réflexion diffuse ( $R_D$ ) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

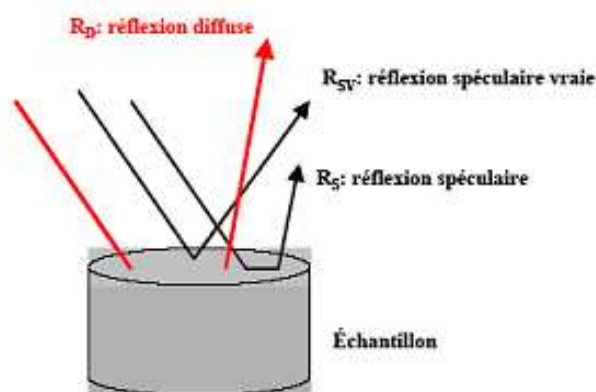


Figure 2. 10 : Description des trois types de réflexion observées pour un échantillon pulvérulent.

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites, et ils sont partiellement éliminés lors de la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

En spectroscopie par transmission, la transmittance (T), exprimée en pourcentage, est définie comme le rapport de l'intensité du flux transmis ( $I_t$ ) par un échantillon sur l'intensité du flux incident ( $I_i$ ). Par analogie, en spectroscopie par réflexion, la réflectance (R), exprimée également en pourcentage, est définie comme le rapport de l'intensité du flux réfléchi ( $I_r$ ) sur l'intensité du flux incident ( $I_i$ ) :

$$\text{Eq. 2.3} \quad T = I_t / I_i \times 100$$

$$\text{Eq. 2.4} \quad R = I_r / I_i \times 100.$$

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le phénomène de réflectance diffuse, notamment du point de vue quantitatif. Le modèle de Kubelka-Munk<sup>[4-6]</sup> est particulièrement utilisé car il permet de décrire la diffusion de la lumière par des milieux absorbants et diffusants en fonction de leur capacité d'absorption (k) et de diffusion (s) :

- le coefficient d'absorption k (en  $\text{cm}^{-1}$ ) traduit la capacité d'un substrat à absorber la lumière. Il dépend de la longueur d'onde *via* le coefficient d'absorption molaire.
- le coefficient de diffusion s (en  $\text{cm}^{-1}$ ) traduit la capacité d'un substrat à disperser la lumière. Il dépend de l'aspect de la surface du matériau et de la granulométrie des particules dans le cas des poudres.

D'après ce modèle, la valeur limite de réflectance obtenue pour un échantillon d'épaisseur infinie ( $R_\infty$ ) vérifie la relation suivante :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}$$

La fonction  $F(R_\infty)$  est appelée fonction de rémission de Kubelka-Munk et permet de comparer les spectres DRUV à des spectres en absorbance en solution. D'un point de vue pratique,  $R_\infty$  est atteint dès que la réflectance garde une valeur constante quelque soit l'épaisseur de l'échantillon. Par la suite on assimilera la fonction  $F(R_\infty)$  à la fonction  $F(R)$  en supposant que l'épaisseur de l'échantillon analysé est suffisante, c'est à dire de 2 à 3 nm pour les poudres.

La lumière diffuse réfléchiée à la surface de l'échantillon peut être collectée par de nombreux accessoires optiques. La plupart des systèmes sont construits sur le principe des sphères d'intégration ou utilisent des miroirs sphériques pour capter la lumière diffusée par le matériau. Dans notre cas il s'agit d'une sphère d'intégration, utilisée dans un

spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950, pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 2500 nm.

Enfin, il est à noter que nos analyses sont uniquement qualitatives, car nous n'avons pas cherché à maîtriser la granulométrie et l'homogénéité des échantillons lors de leur préparation.

## **II-2.7 Electrochimie : voltampérométrie cyclique**

Cette technique consiste à mesurer la variation de courant faradique lorsque l'on fait varier le potentiel dans un milieu. La réponse en courant est mesurée sur une fenêtre de potentiel, partant d'une valeur de potentiel initiale et avec une variation linéaire, jusqu'à une valeur prédéfinie. A ce potentiel, parfois appelé potentiel d'inversion, la direction de balayage est inversée, et la même fenêtre de potentiel est alors balayée dans le sens inverse. On décrit ainsi un cycle. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation d'un système rédox actif. Ainsi, la lecture d'un cyclovoltamogramme donne accès au potentiel d'oxydo-réduction du couple considéré, et indique le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'espèce active, ainsi que la stabilité de l'espèce dans les états d'oxydation électrolysés.

Dans notre étude, les mesures ont été effectuées avec Fabien Miomandre, Maître de Conférence au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, sur un appareil de modèle CH Instruments 600 B, muni d'un système de trois électrodes :

- une électrode Ag / AgNO<sub>3</sub> en tant qu'électrode de référence.
- une électrode de platine en tant qu'électrode auxiliaire ou contre-électrode.
- une électrode à disque de platine (de diamètre  $\Phi = 1$  mm) en tant qu'électrode de travail.

Une solution d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dans le dichlorométhane a été utilisée comme électrolyte support.

Dans le cas de l'étude des complexes de ruthénium supportés dans les matériaux, nous avons utilisé un potentiostat élaboré dans le laboratoire muni d'un dispositif de compensation de la chute ohmique observée dans les supports solides. Le système à trois électrodes utilisé est le même que précédemment décrit, de même que l'électrolyte support. La préparation de



l'électrode de travail consiste à déposer une goutte d'un mélange de solide et d'une solution à 5% de polystyrène (poids moléculaire d'environ 280000) dans le dichlorométhane sur l'électrode à disque de platine. La goutte en séchant forme un dépôt solide sur l'électrode, qui ne se dissout pas dans le dichlorométhane au cours de la mesure de voltamétrie cyclique.

Pour une vitesse de balayage donnée, on obtient typiquement le voltamogramme suivant (Figure 2. 11) :

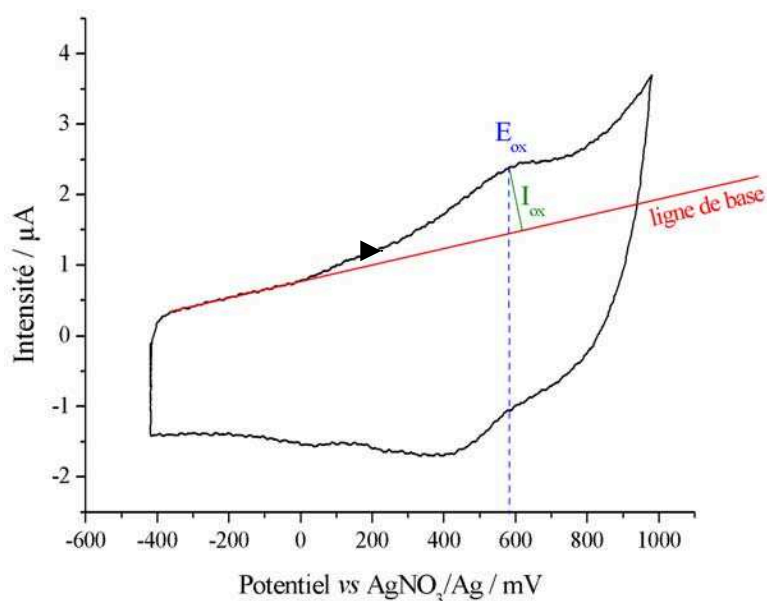


Figure 2. 11 : Cyclovoltamogramme du matériau **Py@LUS-RuER**, (vitesse de balayage  $v = 5 \text{ V.s}^{-1}$ ).

Le nombre de vagues est directement lié au nombre d'espèces actives présentes dans le milieu. La lecture du potentiel d'oxydation  $E_{ox}$  nous renseigne sur la nature de l'environnement de l'ion métallique étudié, ici le ruthénium (II). En comparant les valeurs mesurées à celles obtenues pour des composés de référence ou présentes dans la littérature, on peut conclure sur la nature de la sphère de coordination du métal dans le complexe supporté (cf. IV-4.1.3.).

La lecture de la valeur du courant d'oxydation  $I_{ox}$  en fonction de la vitesse de balayage permet de mener une étude qualitative et surtout quantitative de la distribution des complexes supportés dans le matériau. En effet, dans le cas d'un régime de diffusion, lorsque l'on fait varier la vitesse de balayage de potentiel  $v$ , l'intensité  $I_{ox}$  est proportionnelle à la racine carrée de cette vitesse. Un simple tracé de  $\log(I_{ox}) = f(\log(v))$  permet de vérifier cette relation. En

effet, même si la diffusion des électrons dans les canaux du matériau ne semble pas trivialement isotrope, la relation suivante est applicable (équation de Randles-Sevcik)<sup>[7]</sup> :

$$D = \left( \frac{\beta}{0,44nFAC} \right)^2 \frac{RT}{nF}$$

avec D le coefficient de diffusion,  $\beta$  la pente de la droite  $I_{ox} = f(\sqrt{v})$ , n le nombre d'électrons échangés par espèce de ruthénium, F la constante de Faraday, A la surface de l'électrode de travail (en  $\text{cm}^2$ ) et C la concentration molaire en ruthénium (en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion est directement lié à la mobilité de l'espèce active. On peut ainsi déterminer si le complexe de ruthénium est réellement greffé (coefficient de diffusion très faible de l'ordre de  $10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) ou simplement emprisonné dans les pores (coefficient de diffusion d'ordre de grandeur comparable à celui d'espèce en solution –  $10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[8, 9]</sup> (cf. IV-4.1.3.).

## II-3 Synthèses des matériaux

### II-3.1 Introduction

Cette partie décrit les protocoles opératoires suivis lors de la synthèse et de la fonctionnalisation des matériaux étudiés au cours de cette thèse. Quelques raccourcis, sigles ou libertés de langage seront justifiés par leur commodité d'emploi. Tout d'abord le terme « LUS », pour Laval University Silica, désigne le matériau de base spécifique du laboratoire qui fut l'objet d'une prise de brevet<sup>[10]</sup>. Il s'agit d'une silice de type MCM-41, dans laquelle le contre ion du tensioactif n'est pas un ion bromure mais un ion tosylate. Dans la suite ce mot sera employé comme un nom commun. Autre abus, dans l'ensemble du texte, tout matériau « mis en solution » ou « solubilisé » est plus justement « mis en suspension », les ponts siloxanes n'étant en aucun cas rompus par l'action du solvant. On forme ainsi une suspension colloïdale, les particules de silice étant très fines et invisibles à l'œil. Enfin, les mots « silylation », « silyler » ou « silylé » seront très souvent employés. Ils se rapportent au recouvrement partiel ou total de la surface par les groupements triméthylsilanes  $-\text{Si}(\text{Me})_3$  ou TMS. Lorsque d'autres fonctions seront greffées à la surface, on parlera de fonctionnalisation.

## II-3.2 Obtention de la LUS brute de synthèse

Pour quatre autoclaves de 250 mL :

Dans un erlenmeyer de 1 L sont introduits 12,8 g d'hexadécyltriméthyl-ammonium-p-toluènesulfonate (CTATos) et 462 mL d'eau. Le mélange est agité une heure à 60°C. D'autre part, 320 mL d'une solution de silicate\* sont portés à 60°C pendant une heure. L'heure passée, la solution de silicate est versée dans celle de tensioactif, goutte-à-goutte, sous agitation réduite, d'abord à la pipette pasteur, puis un peu plus rapidement à l'ampoule à décanter. Lorsque toute la solution de silicate a été versée, le mélange est laissé sous agitation, à 60°C pendant deux heures. Le mélange est ensuite versé dans les quatre autoclaves. Ces derniers sont mis au four à 130°C pendant 20 heures. Les autoclaves sont ensuite déposés à température ambiante, puis sous un flux d'eau, de manière à éviter tout refroidissement brutal qui pourrait causer la déformation des récipients téflon, et donc gêner leur sortie des autoclaves. La silice obtenue est traitée de la manière suivante : filtration sur Büchner, lavage avec de l'eau distillée (3x20 mL), puis séchage au four à 80°C pendant une nuit. On obtient environ 12,0 g de solide. *Analyses élémentaires (%)* : C 32,7 ; H 6,9 ; N 2,0 ; S 0,4 ; *masse résiduelle* 49,3 %.

\* obtention de la solution de silicate :

Dans un erlenmeyer de 1L sont introduits 32,0 g de soude NaOH en pastille, 187 mL de Ludox (suspension colloïdale de silice) dans 800 mL d'eau distillée. Le mélange est agité 24 heures à 40°C.

## II-3.3 Hydrophobisation partielle ou totale de la surface du matériau – création du « pochoir moléculaire »

### II-3.3.1 Extraction partielle ou totale du tensioactif

#### II-3.3.1.1 Extraction partielle du tensioactif [LUS-A<sub>1</sub>] et [LUS-A<sub>2</sub>]

Dans un erlenmeyer de 500 mL, 5,0 g de silice sont mis en suspension dans 250 mL d'éthanol technique, noté éthanol<sub>tec</sub> dans la suite. Le mélange est maintenu sous agitation et portée à 40°C. 1,8 mL (0,25 eq – matériau [LUS-A<sub>1</sub>]) ou 3,5 mL (0,5 eq – matériau [LUS-A<sub>2</sub>]) d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup> sont ensuite ajoutés dans le milieu. Le mélange est

maintenu sous agitation à 40°C pendant 1 heure. L'ensemble est traité de la manière suivante : filtration sur entonnoir fritté, lavage avec de l'éthanol<sub>tec</sub> (3x50 mL) puis de l'acétone (2x50 mL), puis séchage à 80°C dans l'étuve pendant une nuit. On obtient environ 4,5 g de solide [LUS-A<sub>1</sub>] (*Analyses élémentaires (%)* : C 25,5 ; H 5,5 ; N 1,4 ; S <0,3 ; *masse résiduelle* 60,1 %) ou 4,0 g de solide [LUS-A<sub>2</sub>] (*Analyses élémentaires (%)* : C 20,0 ; H 4,6 ; N 1,1 ; S < 0,3 ; *masse résiduelle* 65,6 %).

### II-3.3.1.2 Extraction totale du tensioactif [LUS-E]

Dans un erlenmeyer de 500 mL, 4,0 g de silice sont mis en suspension dans 250 mL d'éthanol<sub>tec</sub>. Le mélange est maintenu sous agitation et portée à 40°C. 6 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup> (> 2 eq) sont ensuite ajoutés dans le milieu. Le mélange est maintenu sous agitation à 40°C pendant 1 heure. L'ensemble est traité de la manière suivante: filtration sur entonnoir fritté, lavage avec de l'éthanol<sub>tec</sub> (3x50mL) puis de l'acétone (3x5mL). Une fois le solide séché sous vide à température ambiante, l'ensemble des manipulations est répété deux fois. Le solide final obtenu est ensuite séché à 80°C dans l'étuve pendant une nuit. On obtient environ 2,0 g de solide [LUS-E]. *Masse résiduelle* 86,1 %.

## II-3.3.2 Silylation partielle ou totale de la surface

### II-3.3.2.1 Silylation partielle de la surface [LUS-AS<sub>1</sub>] et [LUS-AS<sub>2</sub>]

4,0 g de matériau [LUS-A] sont introduits dans un ballon bicol et mis sous agitation grâce à un agitateur magnétique. Le solide est ensuite chauffé une heure à 150°C sous flux d'argon, puis deux heures à 150°C sous vide. La silice est ensuite mise en suspension à température ambiante dans 100 mL de cyclohexane. Une fois l'homogénéité du mélange contrôlé, 18 mL d'hexaméthylsilazane HMDSA (25 eq. pour [LUS-AS<sub>1</sub>], 10 eq. pour [LUS-AS<sub>2</sub>]) sont prélevés sous argon et ajoutés dans le ballon. Le mélange est maintenu sous agitation 1 heure à température ambiante, puis 18 heures à reflux. L'ensemble est ensuite filtré sur fritté cylindrique, puis lavé avec du cyclohexane (3x50 mL), de l'éthanol<sub>tec</sub> (2x50 mL) et de l'acétone (2x50 mL). L'ensemble des manipulations est répété deux fois avec une activation à 130°C et non 150°C. On obtient finalement environ 5,0 g de solide [LUS-AS<sub>1</sub>] (*Analyses élémentaires (%)* : C 22,6 ; H 4,9 ; N 1,1 ; S <0,3 ; *masse résiduelle* 69,3%) et 6,0 g de solide [LUS-AS<sub>2</sub>] (*Analyses élémentaires (%)* : C 20,2 ; H 4,3 ; N 0,8 ; S < 0,3 ; *masse résiduelle* 75,0 %).

### II-3.3.2 Silylation totale [LUS-TS]

Dans un ballon bicol, 1 g de silice brute de synthèse sont mis en suspension dans 12,5 mL d'hexaméthylsiloxane HMDSO (15 eq.) et 7,5 mL de chlorotriméthylsilane TMSCl (15 eq.). L'ensemble est maintenu sous agitation sous argon, à température ambiante pendant une heure, puis à reflux pendant une nuit. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur fritté, lavé à l'éthanol<sub>tec</sub> (3x30 mL) et à l'acétone (1x30 mL), puis séché à 80°C. On obtient 0,8 g de silice [LUS-TS]. *Analyses élémentaires (%)* : C 9,8 ; H 2,8 ; N < 0,1 ; S < 0,3 ; *masse résiduelle* 89,2 %.

### II-3.3.3 Extraction du tensioactif restant [LUS-AS<sub>1</sub>E] et [LUS-AS<sub>2</sub>E]

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 3,3 g de silice [LUS-AS<sub>1</sub>] ou [LUS-AS<sub>2</sub>] sont mis en suspension dans 200 mL d'éthanol<sub>tec</sub>. 3,35 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup> (1,6 eq pour [LUS-AS<sub>1</sub>], 1,1 eq pour [LUS-AS<sub>2</sub>]) sont ensuite ajoutés dans le milieu. L'ensemble est maintenu sous agitation 1 heure à 0°C, grâce à un bain eau-glace. La silice est ensuite filtrée sur un entonnoir fritté, lavée avec de l'éthanol<sub>tec</sub> (3x50 mL) et de l'acétone (3x50 mL). Le solide est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant la nuit. On obtient environ 2,5 g de solide [LUS-AS<sub>1</sub>E] (*Analyses élémentaires (%)* : C 7,1 ; H 2,2 ; N < 0,1 ; S < 0,3 ; *masse résiduelle* 90,1 %) et 3 g de solide [LUS-AS<sub>2</sub>E] (*Analyses élémentaires (%)* : C 8,0 ; H 2,4 ; N < 0,1 ; S < 0,3 ; *masse résiduelle* 89,5 %).

## II-3.4 Fonctionnalisation du matériau

### II-3.4.1 Construction d'une ancre moléculaire

#### II-3.4.1.1 Greffage d'un groupement isocyanate

Dans la suite, le groupement isocyanate pourra être greffé *via* une terminaison en –triéthoxysilane ou en –diméthylchlorosilane. Cette distinction n'a pas pour but d'apporter une étude de réactivité, mais a été motivée par le coût bien supérieur de la molécule isocyanatopropyl**diméthylchlorosilane** par rapport à son homologue -triéthoxysilane. Ainsi, pour les études réalisées en homogène ou pour les essais de recouvrement total de la surface par des groupements isocyanates, c'est le réactif isocyanatopropyl**triéthoxysilane** qui a été utilisé. Le réactif isocyanatopropyl**diméthylchlorosilane** a lui été réservé pour la synthèse du matériau bifonctionnel (TMS et isocyanate) attendu.

#### **II-3.4.1.1.1 Sur un matériau totalement extrait [LUS-Ei]**

330 mg de matériau [LUS-E] sont mis sous agitation grâce à une olive magnétique dans un ballon bicol. Le solide est ensuite chauffé une heure à 150°C sous flux d'argon, puis deux heures à 150°C sous vide. 10 mL de toluène sec sont ensuite introduits à température ambiante. Une fois l'homogénéité du mélange contrôlée, 1,7 mL d'isocyanatopropyl-triéthoxysilane (5 eq) sont prélevés sous argon puis ajoutés dans le milieu. L'ensemble est laissé sous agitation 1 heure à température ambiante, puis 24 heures au reflux (120°C). Le milieu est ensuite filtré sur un entonnoir fritté cylindrique, lavé avec du toluène sec (3x10 mL) et de l'acétone (3x10 mL) puis séché à température ambiante sous vide. On obtient environ 400 mg de matériau [LUS-Ei]. *Analyses élémentaires (%)* : C 10,2 ; H 2,3 ; N 2,5 ; S < 0,3.

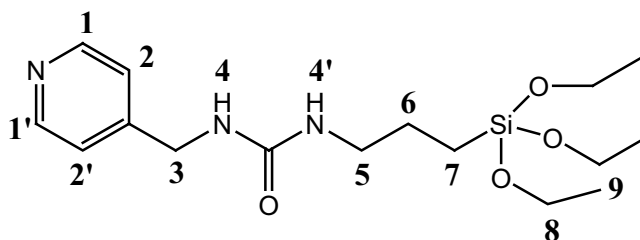
#### **II-3.4.1.1.2 Sur un matériau partiellement silylé**

1,4 g de matériau [LUS-AS<sub>2</sub>E] sont mis en agitation grâce à une olive magnétique dans un ballon bicol. Le solide est ensuite chauffé une heure à 130°C sous flux d'argon, puis deux heures à 130°C sous vide. 20 mL de toluène sec sont ensuite introduits à température ambiante. Une fois l'homogénéité du mélange contrôlée, 1,5 mL d'isocyanatopropyl-diméthylchlorosilane (5 eq) sont prélevés sous argon puis ajoutés dans le milieu. L'ensemble est laissé sous agitation 1 heure à température ambiante, puis 24 heures au reflux. La silice est ensuite traitée sous argon : filtration sur un entonnoir fritté cylindrique, lavage avec du toluène sec (3x10 mL) puis séchage à température ambiante sous vide. Le matériau obtenu [LUS-AS<sub>2</sub>Ei] est ensuite directement engagé dans l'étape suivante de fonctionnalisation du groupement isocyanate en urée.

#### **II-3.4.1.2 Fonctionnalisation du groupement isocyanate en urée**

##### **II-3.4.1.2.1 Synthèse de l'urée en homogène**

Dans un ballon bicol, 1,2 mL de 4-aminométhylpyridine et 3,0 mL d'isocyanatopropyltriéthoxysilane (1,1 eq) sont solubilisés sous argon dans 10 mL de dichlorométhane fraîchement distillé. L'ensemble est maintenu sous agitation, sous argon, 18 heures à température ambiante. La solution est ensuite évaporée à sec à température ambiante : on obtient 3,3 g de solide jaune (rendement  $r > 90\%$ ).



RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ) : **1-1'** 8,53 (s, 1H) et 8,50 (s, 1H) ; **2-2'** 7,21 (s, 1H) et 7,18 (s, 1H) ; **4-4'** 4,86 (t, 1H) et 4,65 (t, 1H) ; **3** 4,38 (d, 2H) ; **8** 3,81 (q, 6H) ; **5** 3,18 (q, 2H) ; **6** 1,62 (m, 2H) ; **9** 1,20 (t, 9H) ; **7** 0,62 (t, 2H).

#### II-3.4.1.2.2 Synthèse de l'urée en hétérogène [Py@LUS]

Maintenue sous argon, la silice [LUS-AS<sub>2</sub>Ei] est mise en suspension dans 15 mL de dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fraîchement distillé. 0,7 mL de 4-aminométhylpyridine (3 eq) sont ajoutés goutte à goutte. L'ensemble est maintenu sous agitation, sous argon, 24 heures à température ambiante, puis filtré sur un fritté entonnoir, lavé avec du dichlorométhane (3x30mL) et de l'acétone (3x30mL), puis séché sous vide à température ambiante. Le solide obtenu est ensuite mis en suspension dans 75 ml d'éthanol absolu, sous agitation et à 0°C (bain eau-glace). Le tout est maintenu à 0°C pendant une heure. L'ensemble est enfin filtré sur un entonnoir fritté, lavé avec de l'éthanol absolu (3x30 mL) et de l'acétone (3x30 mL), puis séché sous vide à température ambiante. On obtient 0,7 g de solide [LUS-AS<sub>2</sub>EiPy] = [Py@LUS]. *Analyses élémentaires (%)* : C 13,6 ; H 3,0 ; N 1,7 ; S < 0,3 ; masse résiduelle 82,9 %.

#### II-3.4.1.3 Hydrolyse du groupement isocyanate [LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O]

500 mg de silice [LUS-AS<sub>2</sub>Ei] sont placés dans un erlenmeyer contenant un barreau aimanté, puis sont mis en suspension dans une solution contenant 25 mL d'éthanol<sub>tec</sub> et 25 mL d'eau distillée. L'ensemble est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 6 heures. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur fritté, lavé à l'acétone (3x30 mL) et séché à température ambiante. On obtient environ 350 mg de silice [LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O]. *Analyses élémentaires (%)* : C 11,8 ; H 2,7 ; N 1,1 ; S < 0,3 ; masse résiduelle 85,6 %.

#### II-3.4.1.4 Greffage de l'aminopropyltriéthoxysilane [LUS-AS<sub>2</sub>EN]

440 mg de matériau [LUS-AS<sub>2</sub>E] sont mis sous agitation grâce à une olive magnétique dans un ballon bicol. Le solide est ensuite chauffé une heure à 130°C sous flux d'argon, puis deux heures à 130°C sous vide. 30 mL de toluène sec sont ensuite introduits à température

ambiante. Une fois l'homogénéité du mélange contrôlée, 2,0 mL d'aminopropyltriéthoxysilane APTES (5 eq) sont prélevés sous argon puis ajoutés dans le milieu. L'ensemble est laissé sous agitation 1 heure à température ambiante, puis 24 heures au reflux (120°C). Le milieu est ensuite filtré sur un entonnoir fritté cylindrique, lavé avec du toluène sec (3x20 mL), de l'éthanol<sub>tec</sub> (2x20 mL) et de l'acétone (2x20 mL), puis séché à 80°C pendant 18 heures. On obtient environ 550 mg de solide [LUS-AS<sub>2</sub>EN]. *Analyses élémentaires (%) : C 10,4 ; H 2,8 ; N 1,9 ; S < 0,3 ; masse résiduelle 84,0 %.*

#### **II-3.4.1.5 Révélation du groupement –NH<sub>2</sub> par couplage avec le benzaldéhyde [LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O] et [LUS-AS<sub>2</sub>ENB]**

100 mg de matériau [LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O] ou [LUS-AS<sub>2</sub>EN] sont mis en suspension dans 20 mL de cyclohexane, puis 0,1 mL de benzaldéhyde (3 eq.) sont ajoutés au milieu. L'ensemble est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 18 heures. Le milieu est ensuite filtré sur un entonnoir fritté, lavé au cyclohexane (3x20 mL), à l'éthanol<sub>tec</sub> (3x20 mL) et à l'acétone (3x20 mL), puis séché à 80°C dans l'étuve pendant 18 heures.

### **II-3.4.2 Création d'un « pochoir inverse »**

#### **II-3.4.2.1 Greffage du cyanopropyltrichlorosilane [LUS-AS<sub>1</sub>EC]**

1,0 g de matériau [LUS-AS<sub>1</sub>E] sont mis sous agitation grâce à une olive magnétique dans un ballon bicol. Le solide est ensuite chauffé une heure à 130°C sous flux d'argon, puis deux heures à 130°C sous vide. 50 mL de toluène sec sont ensuite introduits à température ambiante. Une fois l'homogénéité du mélange contrôlée, 3,0 mL de cyanopropyltrichlorosilane (5 eq) sont prélevés sous argon puis ajoutés dans le milieu. L'ensemble est laissé sous agitation 1 heure à température ambiante, puis 24 heures au reflux. Le milieu est ensuite filtré sur un entonnoir fritté, lavé avec du toluène sec (3x20 mL), de l'éthanol<sub>tec</sub> (2x20 mL) et de l'acétone (2x20 mL), puis séché à 80°C pendant 18 heures. On obtient environ 1,2 g de solide [LUS-AS<sub>1</sub>EC]. *Analyses élémentaires (%) : C 15,7 ; H 2,8 ; N 3,3 ; S < 0,3 ; masse résiduelle 79,1 %.*

#### **II-3.4.2.2 Retrait sélectif du groupement triméthylsilane [LUS-AS<sub>1</sub>ECD]**

Dans un erlenmeyer de 100 mL, 760 mg de solide [LUS-AS<sub>1</sub>EC] sont mis en suspension dans 75 mL d'éthanol<sub>tec</sub>. L'ensemble est porté à reflux (78°C) pendant 18 heures. Le mélange est



ensuite filtré sur un entonnoir fritté, lavé à l'éthanol<sub>tec</sub> (3x10 mL) et à l'acétone (3x10 mL), puis séché sous vide à Tamb. Environ 700 mg de matériau [LUS-AS<sub>1</sub>ECD] sont finalement récupérés. *Analyses élémentaires (%)* : C 12,8 ; H 2,2 ; N 3,2 ; S ; <0,3 ; *masse résiduelle 80,1 %*.

#### II-3.4.2.3 Greffage du phényldiméthylchlorosilane P<sub>1</sub> [LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>1</sub>] ou du phényléthyldiméthylchlorosilane P<sub>2</sub> [LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>2</sub>]

310 mg de matériau [LUS-AS<sub>1</sub>ECD] sont mis sous agitation grâce à une olive magnétique dans un ballon bicol. Le solide est ensuite chauffé une heure à 130°C sous flux d'argon, puis deux heures à 130°C sous vide. 20 mL de toluène sec sont ensuite introduits à température ambiante. Une fois l'homogénéité du mélange contrôlée, 1,0 mL de phényldiméthylchlorosilane P<sub>1</sub> (2 eq) ou 1,0 mL de phényléthyldiméthylchlorosilane P<sub>2</sub> (2 eq.) sont prélevés sous argon puis ajoutés dans le milieu. L'ensemble est laissé sous agitation 1 heure à température ambiante, puis 24 heures au reflux. Le milieu est ensuite filtré sur un entonnoir fritté, lavé avec du toluène sec (3x5 mL), de l'éthanol (2x5 mL) et de l'acétone (2x5 mL), puis séché sous vide à Tamb. On obtient environ 200 mg de solide [LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>1</sub>] (*Analyses élémentaires (%)* : C 17,0 ; H 2,5 ; N 2,9 ; S <0,3 ; *masse résiduelle 78,8 %*) et environ 200 mg de matériau [LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>2</sub>] (*Analyses élémentaires (%)* : C 19,8 ; H 2,8 ; N 3,0 ; S <0,3 ; *masse résiduelle 75,4 %*).

#### II-3.4.2.4 Fonctionnalisation totale

##### II-3.4.2.4.1 Par le cyanopropyltrichlorosilane [LUS-C]

500 mg de matériau brut sont mis sous agitation grâce à une olive magnétique dans un ballon bicol. Le solide est ensuite chauffé une heure à 150°C sous flux d'argon, puis deux heures à 150°C sous vide. 30 mL de toluène sec sont ensuite introduits à température ambiante. Une fois l'homogénéité du mélange contrôlée, 4,0 mL de cyanopropyltrichlorosilane (10 eq) sont prélevés sous argon puis ajoutés dans le milieu. L'ensemble est laissé sous agitation 1 heure à température ambiante, puis 24 heures au reflux (120°C). Le milieu est ensuite filtré sur un entonnoir fritté, lavé avec du toluène sec (3x20 mL), de l'éthanol<sub>tec</sub> (2x20 mL) et de l'acétone (2x20 mL), puis séché sous vide à Tamb. On obtient environ 550 mg de solide [LUS-C]. *Analyses élémentaires (%)* : C 14,6 ; H 2,3 ; N 3,9 ; S < 0,3 ; *masse résiduelle 77,6 %*.

#### II-3.4.2.4.2 Par P<sub>1</sub> [LUS-P<sub>1</sub>] ou P<sub>2</sub> [LUS-P<sub>2</sub>]

La procédure est identique à celle décrite pour l'obtention de [LUS-C] pour le greffage du phényldiméthylchlorosilane P<sub>1</sub> (ajout de 1,5 mL soit 2 eq.) ou du phényléthyldiméthylchlorosilane P<sub>2</sub> (ajout de 1,5 mL également, soit 2 eq.). On obtient alors environ 150 mg de matériaux [LUS-P<sub>1</sub>] ou [LUS-P<sub>2</sub>]. Analyses élémentaires (%) : [LUS-P<sub>1</sub>] C 18,2 ; H 2,5 ; N <0,10 ; S 0,3 ; masse résiduelle 82,0 % ; [LUS-P<sub>2</sub>] C 16,8 ; H 2,4 ; N <0,10 ; S <0,3 ; masse résiduelle 83,9 %.

### II-3.5 Introduction du ruthénium

#### II-3.5.1 Finalisation de l'ancre moléculaire

##### II-3.5.1.1 Coordination à Tamb de Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le THF [Py@LUS-RuTA]

200 mg de matériau Py@LUS sont mis en suspension dans 30 mL de tétrahydrofurane sec, sous argon, et à température ambiante. 106 mg de complexe de ruthénium Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, avec "dmp" = (2,9)-diméthyl-1,10-phénantroline sont ajoutés dans le milieu réactionnel. L'ensemble est maintenu 48 heures à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière. On obtient 250 mg de solide [Py@LUS-RuTA]. Analyses élémentaires (%) : Ru 0,4 ; Cl 0,7 ; C 9,6 ; H 2,1 ; N 1,3 ; S < 0,3.

##### II-3.5.1.2 Coordination à reflux de Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans l'éthanol absolu [Py@LUS-RuER]

200 mg de matériau Py@LUS sont mis en suspension dans 30 mL d'éthanol absolu, sous argon, et à température ambiante. 107 mg de complexe de ruthénium Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés dans le milieu réactionnel. L'ensemble est porté à reflux (78 °C) pendant 3 heures, sous argon et à l'abri de la lumière. On obtient 230 mg de solide [Py@LUS-RuER]. Analyses élémentaires (%) : Ru 1,1 ; Cl 1,8 ; C 11,9 ; H 2,4 ; N 1,6 ; S < 0,3 ; masse résiduelle 79,0 %.

##### II-3.5.1.3 Coordination à reflux de Δ[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] dans l'éthanol absolu [Py@LUS-ΔRuER]

75 mg de matériau Py@LUS sont mis en suspension dans 15 mL d'éthanol absolu, à l'abri de la lumière, sous argon, et à température ambiante. 20 mg de complexe de ruthénium Δ[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], avec "bipy" = (2,2')-bipyridine sont ajoutés dans le milieu réactionnel.

L'ensemble est porté à reflux (78 °C) pendant 3 heures, sous argon et à l'abri de la lumière. On obtient 80 mg de solide [Py@LUS- $\Delta$ RuER]. *Analyses élémentaires (%)* : Ru 0,5 ; Cl 0,8 ; C 14,3 ; H 2,9 ; N 2,0 ; S < 0,3.

### **II-3.5.2 Introduction de Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans un matériau totalement silylé [LUS-TS-Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

76 mg de matériau [LUS-TS] sont mis en suspension dans 15 mL d'éthanol absolu, sous argon, et à température ambiante. 21 mg de complexe de ruthénium Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés dans le milieu réactionnel. L'ensemble est porté à reflux (78 °C) pendant 3 heures, sous argon et à l'abri de la lumière. On obtient 90 mg de solide [LUS-TS-Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. *Analyses élémentaires (%)* : Ru 0,3 ; Cl 0,5 ; C 9,7 ; H 2,5 ; N 0,3 ; S < 0,3.

### **II-3.5.3 Introduction de Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans un matériau totalement extrait [LUS-E-Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

80 mg de matériau [LUS-E] sont mis en suspension dans 15 mL d'éthanol absolu, sous argon, et à température ambiante. 21 mg de complexe de ruthénium Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés dans le milieu réactionnel. L'ensemble est porté à reflux (78 °C) pendant 3 heures, sous argon et à l'abri de la lumière. On obtient 70 mg de solide [LUS-E-Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. *Analyses élémentaires (%)* : Ru 0,8 ; Cl 1,2 ; C 6,2 ; H 1,5 ; N 0,5 ; S < 0,3.

## **II-4 Synthèse du complexe chiral $\Delta$ -**

### **[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>[11, 12]</sup>**

#### **II-4.1 Dédoublément du mélange racémique**

##### **[Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>**

A une solution de 2,0 g de [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> dans 40 mL d'eau sont ajoutés 6,0 g (1 eq.) de sels d'antimonyl-L(+)-tartrate de sodium (NaSbT). L'ensemble est laissé 24 heures à 4°C, à l'abri de la lumière. Les cristaux oranges obtenus sont filtrés, rincés à l'eau froide, puis séchés à la pompe. 941 mg de  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>][SbT]<sub>2</sub> sont finalement recueillis (excès énantiomérique = 100 %).

## II-4.2 Métathèse d'anions : passage de $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>][SbT]<sub>2</sub> à $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>

L'échange ionique est réalisé par dépôt du complexe sur une colonne de silice, puis élution par un mélange acétone : solution à 10 % d'une solution saturée de NaCl de rapport volumique 70 : 30 (v/v), à l'abri de la lumière. Les fractions recueillies sont évaporées à sec et le complexe est solubilisé dans le minimum nécessaire d'éthanol. L'excès de NaCl est filtré. Cette opération est renouvelée deux fois. La solution résultante est concentrée sous pression réduite et conduit à 900 mg de cristaux orange vif de  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (rendement = 95 % ; excès énantiomérique = 100 %).

## II-4.3 Photodissociation du complexe $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> avec rétention de configuration du centre métallique

Une suspension de 150 mg de  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> dans 15 mL de dichlorométhane distillé, placée dans un tube de Schlenk, est chauffée à 60°C sous forte agitation, avant irradiation (75W – filtre < 460 nm). Le système est placé à 10 cm de la source lumineuse. L'irradiation est maintenue 11 heures. Le milieu vire progressivement du orange vif au violet soutenu. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) sur plaque de silice, avec élution par un mélange acétone : solution à 10 % d'une solution saturée de KNO<sub>3</sub> de 70 : 30 (v/v). L'ensemble est partiellement évaporé, puis l'excès de  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> restant est extrait à l'eau. La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, puis évaporée. Le solide obtenu est solubilisé de nouveau dans l'éther Et<sub>2</sub>O afin d'éliminer la bipyridine décoordonnée, puis l'ensemble est enfin évaporé de nouveau. On obtient 26 mg de cristaux violets  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (rendement = 30 % ; excès énantiomérique inconnu à ce stade).

Afin de déterminer l'excès énantiomérique du complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, celui est converti en  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> :

Une solution de 2 mg de complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> et de 2 mg de bipyridine dans 2 mL d'éthanol est portée à reflux pendant 1h30, sous agitation et à l'abri de la lumière. Le milieu passe progressivement du violet à l'orange vif. La réaction est suivie par CCM sur plaque de silice, avec élution par un mélange acétone : solution à 10% d'une solution saturée de KNO<sub>3</sub>

de 70 : 30. En fin de réaction, le milieu est évaporé, solubilisé de nouveau dans H<sub>2</sub>O et l'excès de bipyridine est extrait à l'éther. Une spatule de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> est ajoutée à la phase aqueuse recueillie, puis le complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> est extrait au dichlorométhane. La phase organique recueillie est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis évaporée. On obtient quelques milligrammes de  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. L'addition de 2 à 4 eq de (1*A*,*R*)-(1,1'-binaphtalène-2,2'-diolato) (bis(tétrachlor-1,2-benzènediolato))phosphate (V) ou Binphat à une solution de complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> dans le dichlorométhane permet de déterminer la pureté énantiomérique du complexe par mesure des intégrales correspondant aux deux diastéréoisomères présents.

## II-5 Tests de dégreffage

### II-5.1 Titrage des silanolates de surface d'un matériau partiellement silylé [LUS-AS]

L'ensemble est suivi par pH-métrie, en utilisant une électrode de verre comme électrode de travail, et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec les solutions tampons pH = 7 et pH = 10.

Dans un bécher de 100 mL, 200 mg de matériau de type [LUS-AS] sont mis en suspension dans 50 mL d'éthanol<sub>tec</sub>. Le milieu est dosé via un ajout de 0,5 mL par 0,5 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,4 mol.L<sup>-1</sup>. La lecture du pH mesuré est effectuée toutes les 10 minutes (le milieu est laissé 5 minutes sous agitation, puis 5 minutes au repos).

### II-5.2 Mise en évidence des conditions de dégreffage

#### II-5.2.1 Tests d'attaque électrophile

200 mg de matériau de type [LUS-ASE] sont solubilisés dans 50 mL d'éthanol<sub>tec</sub>. Le milieu est porté à la température voulue (0°C ou 78°C), sous agitation, puis on réalise un ajout de 5 mL (excès) d'une solution à 1 mol.L<sup>-1</sup> du réactif à tester (acide chlorhydrique HCl, acide acétique AcOH, chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl, chlorure de sodium NaCl, acétate d'ammonium NH<sub>4</sub>AcO, chlorure de cuivre (II) CuCl<sub>2</sub> ou trifluorométhane sulfonate de cuivre (II) CuTf<sub>2</sub>). L'ensemble est laissé sous agitation à la température souhaitée pendant 1 heure, puis le milieu est filtré sur entonnoir fritté cylindrique, lavé à l'éthanol<sub>tec</sub> (2x20 mL), à l'acétone (2x 20 mL) puis séché à 80°C pendant 18 heures.

## II-5.2.2 Tests d'attaque nucléophile

200 mg de matériau de type [LUS-ASE] sont solubilisés dans 50 mL d'éthanol<sub>tec</sub>. Le milieu est porté à 78°C, sous agitation, puis on réalise un ajout de 5 mL (5 eq.) d'une solution à 1 mol.L<sup>-1</sup> du réactif à tester (héxylamine, diéthylamine, (2,2',6,6')-tétraméthylpipéridine ou triméthylamine). L'ensemble est laissé sous agitation à 78°C pendant 1 heure, puis le milieu est filtré sur entonnoir fritté cylindrique, lavé à l'éthanol<sub>tec</sub> (2x20 mL), à l'acétone (2x 20 mL) puis séché à 80°C pendant 18 heures.

## II-6 Tests catalytiques

### II-6.1 Suivi par chromatographie en phase gazeuse (GC)

L'instrument utilisé est un chromatographe en phase gazeuse commercial Perkin-Elmer autosystème X, couplé à un spectromètre de masse, et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions d'analyse sont résumées dans le Tableau 2. 9.

Tableau 2. 9 : Conditions d'analyse de la GC pour le suivi des réactions de catalyse.

Nature de la réaction	Température de l'injecteur / °C	Température du détecteur / °C	Programme de température du four
Oxydation du thioanisole par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	250	300	plateau à 100°C de 0 à 4 minutes rampe à 25°C/min pour atteindre 220°C plateau à 220°C pendant 4 minutes
Epoxydation du <i>trans</i> -stilbène ou du cyclooctène par PhI(OAc) <sub>2</sub>	250	210	plateau à 65°C de 0 à 3 minutes rampe à 16°C/min pour atteindre 200°C plateau à 200°C pendant 5,6 minutes

La colonne utilisée est une colonne capillaire de modèle Optima 17 (phase inverse) de chez Machery-Nagel. Ses caractéristiques géométriques sont 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de la phase stationnaire (polyméthylphénylsiloxane). Le débit d'azote porteur est de 2 mL.min<sup>-1</sup>.

Les caractéristiques (temps de rétention et coefficient de réponse par rapport à la référence) des différents constituants du mélange réactionnel sont regroupées dans le Tableau 2. 10. La benzophénone est utilisée comme référence interne.

Tableau 2. 10 : Temps de rétention et coefficient de réponse des constituants injectés en GC.

Réaction	Composé	Temps de rétention (min)	Coefficient de réponse (/ référence)
Sulfoxydation du thioanisole par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	acétone (solvant)	1,80	-
	thioanisole	6,82	1,36
	méthylphénylsulfoxyde	9,41	2,11
	méthylphénylsulfone	10,00	1,67
	benzophénone (ref)	11,60	1
Epoxydation du <i>trans</i> -stilbène par PhI(OAc) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (solvant)	1,90	-
	<i>trans</i> -stilbène	12,00	0,78
	<i>trans</i> -époxyde	12,90	1,27
	<i>cis</i> -époxyde	10,13	1,70
	benzaldéhyde	3,5	1,83
	benzophénone (ref)	11,10	1
Epoxydation du cyclooctène par PhI(OAc) <sub>2</sub>	cyclooctène	5,45	-
	époxyde	8,97	1,51
	benzophénone (ref)	13,86	1

## II-6.2 Réaction d'oxydation du thioanisole par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

L'ensemble des réactions a été effectué à l'abri de la lumière.

### II-6.2.1 Cas d'une stoechiométrie [Ru] : thioanisole : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 600 : 15

#### II-6.2.1.1 Etude en catalyse homogène

5 mg de complexe Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont mis en solution dans 10 mL d'acétone ([Ru] = 8,5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>), puis 595 µL (600 eq.) de méthylphénylsulfure sont introduits dans le milieu. La réaction démarre lorsqu'on ajoute 12,3 µL (15 eq.) d'une solution de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 35 % dans l'eau. On suit par chromatographie en phase gaz la formation de méthylphénylsulfoxyde au cours de la réaction.

### II-6.2.1.2 Etude en catalyse hétérogène

30 mg de matériau à tester sont mis en suspension dans 1 mL d'acétone ( $[\text{Ru}] = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis 21  $\mu\text{L}$  (600 eq.) de méthylphénylsulfure sont introduits dans le milieu. La réaction démarre lorsqu'on ajoute 0,43  $\mu\text{L}$  (15 eq.) d'une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 35 % dans l'eau. On suit par chromatographie en phase gaz la formation de méthylphénylsulfoxyde au cours de la réaction.

### II-6.2.2 Cas d'une stoechiométrie $[\text{Ru}] : \text{thioanisole} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1000 : 1000$

30 mg de matériau à tester sont mis en suspension dans 1 mL d'acétone ( $[\text{Ru}] = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis 35  $\mu\text{L}$  (1000 eq.) de méthylphénylsulfure sont introduits dans le milieu. On ajoute 30  $\mu\text{L}$  (1000 eq.) d'une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 35 % dans l'eau en trois ajouts de 10  $\mu\text{L}$  espacés de deux heures. On suit par chromatographie en phase gaz la formation de méthylphénylsulfoxyde au cours de la réaction.

### II-6.3 Réaction d'époxydation du *trans*-stilbène ou du cyclooctène $[\text{Ru}] : \text{alcène} : \text{PhI}(\text{OAc})_2 = 1 : 50 : 125$

30 mg de  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$  sont mis en suspension dans 0,5 mL de dichlorométhane ( $[\text{Ru}] = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis 2,7 mg (50 eq.) de *trans*-stilbène ou 1,95  $\mu\text{L}$  (50 eq.) de cyclooctène sont introduits dans le milieu. La réaction démarre lorsqu'on ajoute 12,1 mg (250 eq.) de diacétate de iodosylbenzène  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . On suit par chromatographie en phase gaz la formation de l'époxyde au cours de la réaction.



- [1] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolithes*, Wiley, New York, **1987**.
- [2] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, Dossier P2865, **1999**.
- [3] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Chimie inorganique*, 4th ed., Hardcover, **1996**.
- [4] K. Klier, *Catal. Rev.*, 1968, **1**, 207
- [5] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy : Principles, Methods, and Applications*, Springer Verlag, Berlin, **1969**.
- [6] W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, J. H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic, New York, **1979**.
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**.
- [8] C. P. Andrieux, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **111**, 377.
- [9] E. Martinez-Ferrero, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, O. Oms, D. Leclercq, A. Vioux, F. Miomandre, P. Audebert, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3762.
- [10] L. Bonneviot, M. Morin, A. Badiei, *Vol. WO 01/55031 A1*, **2001**.
- [11] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 860.
- [12] A. Yamagishi, K. Naing, Y. Goto, M. Taniguchi, M. Takahashi, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1994, 2085.

# ABCdaire des matériaux

**LUS** : matériau brut de synthèse

**LUS-A** : matériau Acidifié (retrait partiel du tensioactif)

**LUS-A<sub>1</sub>** : retrait de 25 % du tensioactif

**LUS-A<sub>2</sub>** : retrait de 50 % du tensioactif

**LUS-E** : matériau totalement Extrait (retrait total du tensioactif)

**LUS-AS** : **LUS-A** partiellement Silylée (greffage de TMS)

**LUS-AS<sub>1</sub>** : silylation à 50 %

**LUS-AS<sub>2</sub>** : silylation à 80 %

**LUS-TS** : matériau Totalement Silylé (taux de recouvrement en TMS de 100 %)

**LUS-ASE** : **LUS-AS** Extraite (retrait du tensioactif restant après silylation)

**LUS-AS<sub>1</sub>E** : matériau extrait après une silylation à 50 %

**LUS-AS<sub>2</sub>E** : matériau extrait après une silylation à 80 %

**LUS-Ei** : **LUS-E** totalement fonctionnalisée par l'isocyanatopropyldiméthyltriéthoxysilane

**LUS-C** : **LUS** totalement fonctionnalisée par le Cyanopropyltrichlorosilane

**LUS-P<sub>1,2</sub>** : **LUS** totalement fonctionnalisée par le phényldiméthylchlorosilane (**P<sub>1</sub>**) ou le phényléthylchlorosilane (**P<sub>2</sub>**)

**LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O** : **LUS-AS<sub>2</sub>E** fonctionnalisée par l'isocyanatopropyldiméthylchlorosilane puis hydrolysé

**LUS-AS<sub>2</sub>EN** : **LUS-AS<sub>2</sub>E** fonctionnalisée par l'aminopropyltriéthoxysilane -NH<sub>2</sub>

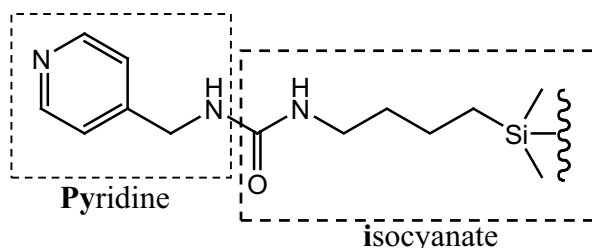
**LUS-AS<sub>2</sub>ENB** : **LUS-AS<sub>2</sub>EN** ayant réagi avec le Benzaldéhyde

**LUS-AS<sub>1</sub>EC** : **LUS-AS<sub>1</sub>E** fonctionnalisée par le Cyanopropyltrichlorosilane

**LUS-AS<sub>1</sub>ECD** : **LUS-AS<sub>1</sub>EC** ayant subi un traitement de Dégreffage des TMS

**LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>1,2</sub>** : **LUS-AS<sub>1</sub>ECD** fonctionnalisée par **P<sub>1</sub>** ou **P<sub>2</sub>**

**Py@LUS = LUS-AS<sub>2</sub>EiPy** : **LUS-AS<sub>2</sub>E** fonctionnalisé avec le bras moléculaire **iPy** :



**LUS-TS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** : **LUS-TS** métallé par Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

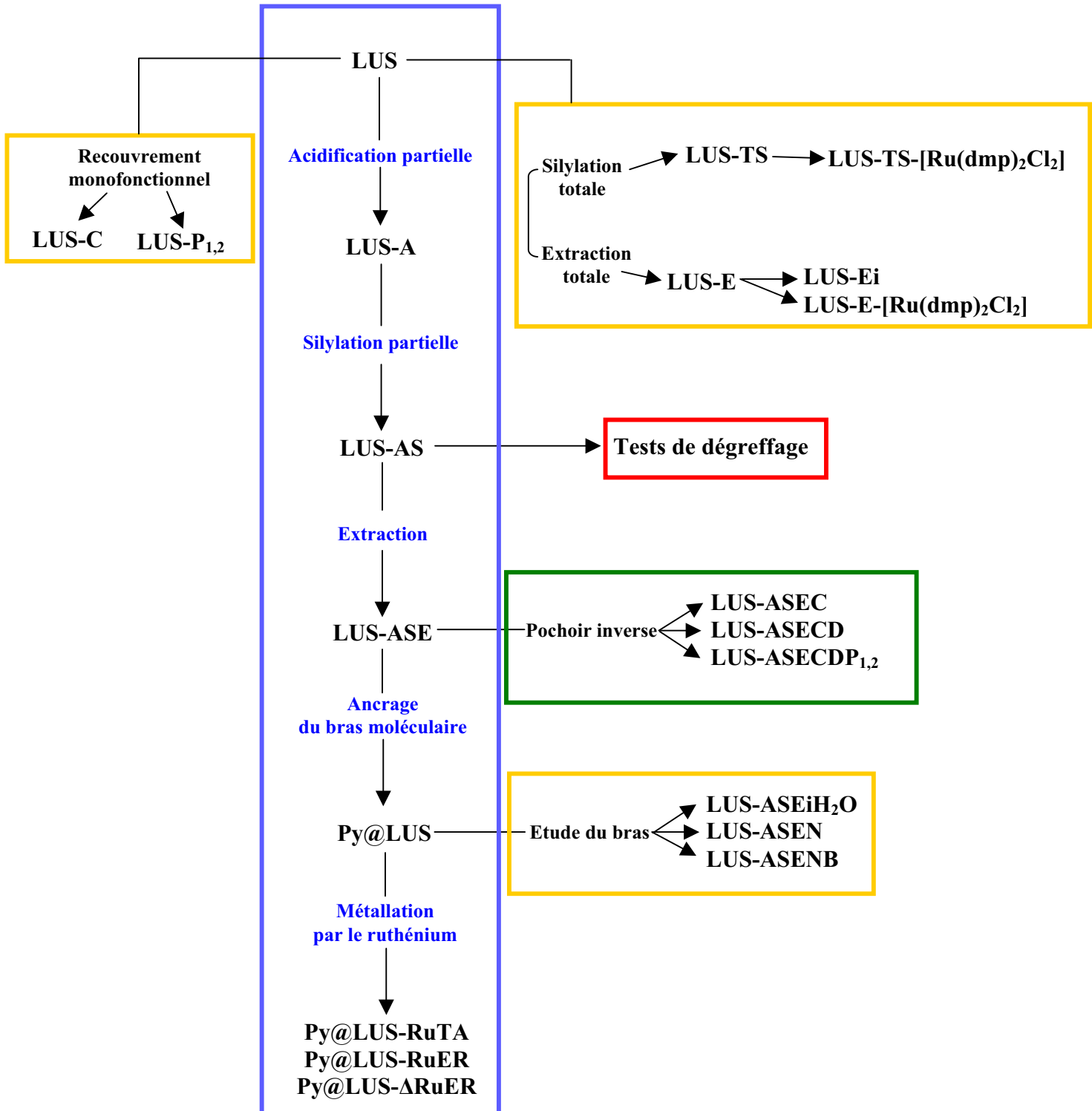
**LUS-E-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** : **LUS-E** métallé par Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Py@LUS-RuTA** : **Py@LUS** métallé avec Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le THF à température Ambiante

**Py@LUS-RuER** : **Py@LUS** métallé avec Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans l'Ethanol à Reflux

**Py@LUS-ΔRuER** : **Py@LUS** métallé avec ΔRu(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans l'Ethanol à Reflux

# Organigramme





**III- Etude de la protection /  
déprotection des silanols de  
surface**

# Sommaire

III-1	Observations des membres du groupe Matériaux Hybrides.....	102
III-2	Etude de la neutralisation et de l'extraction d'une silice partiellement silylée LUS-AS par pH-métrie .....	106
III-2.1	Problématique.....	106
III-2.2	Etude de la réponse du pH-mètre en milieu non aqueux (EtOH <sub>tec</sub> ) .....	108
III-2.2.1	Définition du pH dans EtOH <sub>tec</sub> .....	108
III-2.2.2	Comportement de l'acide chlorhydrique HCl dans EtOH <sub>tec</sub> .....	108
III-2.3	Application à l'extraction d'une LUS-AS.....	110
III-2.3.1	Suivi par pH-métrie et spectroscopie Infrarouge .....	110
III-2.3.2	Protocole d'extraction d'une LUS-AS .....	112
III-2.4	Titrage des silanolates de surface par pH-métrie .....	112
III-2.4.1	Cas d'un matériau partiellement silylé LUS-AS.....	112
III-2.4.2	Cas d'un matériau brut LUS.....	113
III-2.4.3	Comparaison avec les analyses élémentaires .....	114
III-3	Etude du dégreffage des fonctions triméthylsilyl -Si(Me) <sub>3</sub> (TMS).....	117
III-3.1	Choix des paramètres .....	118
III-3.1.1	Température .....	118
III-3.1.2	Taux de silylation .....	118
III-3.1.3	Nature de l'agent désilylant.....	118
III-3.1.3.1	Agents électrophiles.....	119
III-3.1.3.2	Agents nucléophiles .....	119
III-3.1.4	Type d'ancrage.....	120
III-3.2	Suivi du dégreffage par spectroscopie IR et par ATG .....	121
III-3.2.1	Traitement des données issues des analyses IR .....	121
III-3.2.2	Traitement des données issues des analyses ATG .....	121
III-3.3	Résultats .....	124
III-3.3.1	Influence de la température .....	124
III-3.3.2	Influence du taux de silylation .....	127
III-3.3.3	Influence de la nature de l'agent désilylant.....	128
III-3.3.3.1	Agents électrophiles.....	128
III-3.3.3.2	Agents nucléophiles .....	130

III-3.3.4	Influence du type d'ancrage .....	131
III-3.4	Conclusions .....	133
III-4	Application : mise en place d'un « pochoir inverse » .....	134
III-4.1	Séquence de fonctionnalisation du matériau .....	135
III-4.1.1	Choix du type d'ancrage .....	135
III-4.1.2	Choix du type de fonction greffée.....	136
III-4.2	Suivi du « pochoir inverse » par spectroscopie IR et par analyses élémentaires	137

## Liste des figures

Figure 3. 1 : Séquence d'obtention du matériau partiellement silylé en présence de tensioactif <b>LUS-AS</b> .....	101
Figure 3. 2 : Séquence d'extraction puis de bifonctionnalisation d'un matériau. ....	102
Figure 3. 3 : Suivi IR de l'extraction de la <b>LUS-AS<sub>1</sub></b> (contenant environ 50% de groupements TMS) par le traitement 3 x (NH <sub>4</sub> AcO, ACN, 60°C). ....	103
Figure 3. 4 : Substitution nucléophile de la N-méthylbenzylamine sur un chloropropyltrichlorosilane greffé.....	104
Figure 3. 5 : Spectres RMN MAS du <sup>29</sup> Si pour un matériau doublement fonctionnalisé (TMS + chloropropyltrichlorosilane) : a) avant introduction de la N-méthylbenzylamine et b) après. ....	104
Figure 3. 6 : Insertion de sels de cuivre (II) Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> sur un matériau doublement fonctionnalisé (TMS + triamine).....	105
Figure 3. 7 : Dosages d'une solution de TMAOH (24 mL à 0,01 mol.L <sup>-1</sup> ) par HCl (0,04 mol.L <sup>-1</sup> ) en milieux non aqueux. ....	109
Figure 3. 8 : Titrage de la <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> par HCl à 0,02 mol.L <sup>-1</sup> dans l'EtOH <sub>tec</sub> .....	110
Figure 3. 9 : Suivi par IR du tensioactif lors du titrage de la <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> par HCl :A) <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> ; B) + 3mL HCl ; C) + 4,6 mL HCl ; D) + 5,6 mL HCl et E) + 8 mL HCl (encart). ....	111
Figure 3. 10 : Suivi par IR des TMS lors du titrage de la <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> par HCl : A) <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> ; B) + 3 mL HCl ; C) + 4,6 mL HCl ; D) + 5,6 mL HCl et E) + 8mL HCl.....	112
Figure 3. 11 : Titrages de la <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> par HCl (0,02 mol.L <sup>-1</sup> ), et de la <b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b> par TMAOH (0,02 mol.L <sup>-1</sup> ).....	113
Figure 3. 12 : Titrage d'une <b>LUS</b> dans l'EtOH <sub>tec</sub> par une solution d'HCl à 0,02 mol.L <sup>-1</sup> . ....	114
Figure 3. 13 : Tests de dégreffage des fonctions TMS.....	119
Figure 3. 14 : Ancrage multipode de fonctions trichlorosilanes. ....	120
Figure 3. 15 : ATG d'une <b>LUS-ASE</b> .....	122
Figure 3. 16 : Schéma de dégradation thermique de TMS conduisant à deux silanols géminaux. ....	122
Figure 3. 17 : Schéma de dégradation thermique de TMS conduisant à un silanol isolé. ....	123
Figure 3. 18 : Suivi IR de l'influence de la température sur le dégreffage des TMS d'une <b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b> (80 % TMS). ....	124

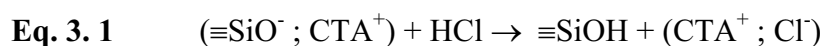
Figure 3. 19 : Suivi ATG de l'influence de la température sur le dégreffage des TMS d'une <b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b> (80 % TMS). .....	125
Figure 3. 20 : Rendement du dégreffage des TMS (%) selon la température. ....	126
Figure 3. 21 : Influence du taux de silylation de la <b>LUS-ASE</b> sur le dégreffage des TMS (%). .....	127
Figure 3. 22 : Influence de la nature du réactif électrophile sur le dégreffage des TMS (%) de la <b>LUS-AS<sub>1</sub>E</b> (50 % TMS). ....	129
Figure 3. 23 : Influence de la nature du réactif nucléophile sur le dégreffage des TMS (%) de la <b>LUS-AS<sub>1</sub>E</b> (50 % TMS). ....	131
Figure 3. 24 : Spectre IR du composé bifonctionnalisé <b>LUS-AS<sub>1</sub>EC</b> . ....	132
Figure 3. 25 : Influence du type d'ancrage sur le dégreffage. ....	133
Figure 3. 26 : Schéma de la séquence dite de "pochoir inverse" .....	135
Figure 3. 27 : Séquence de fonctionnalisation dite de "pochoir inverse" .....	136
Figure 3. 28 : Suivi IR de la séquence de pochoir inverse <b>LUS</b> ⇒ <b>LUS-AS<sub>1</sub>ECDP</b> . ....	138
Figure 3. 29 : Corrélation IR / Analyses Élémentaires (AE) pour un recouvrement de 100 % en fonctions TMS, nitrile, P <sub>1</sub> ou P <sub>2</sub> . ....	141
Figure 3. 30 : Corrélation IR / Analyses Élémentaires (AE) pour un recouvrement partiel en fonctions TMS et nitrile. ....	142

## Liste des tableaux

Tableau 3. 1 : Données issues des analyses élémentaires et thermogravimétriques pour un matériau avant et après introduction de sels de cuivre Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	105
Tableau 3. 2 : AE et ATG de la <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> . ....	115
Tableau 3. 3 : Comparaison des données obtenues expérimentalement par titrage et par AE avec celles fournies par la littérature. ....	115
Tableau 3. 4 : pKa* (dans l'EtOH <sub>tec</sub> ) des amines testées. ....	120
Tableau 3. 6 : Influence de la température sur le dégreffage des TMS - comparaison IR / ATG. ....	125
Tableau 3. 7 : Quantification des fonctions f1, f2 et f3 par IR et AE de la séquence de "pochoir inverse". ....	139



Ce premier chapitre de résultats est centré sur l'évolution d'un matériau partiellement silylé en présence de molécules de tensioactif, que l'on nommera par la suite **LUS-AS**. Ce solide a déjà subi deux étapes de fonctionnalisation (Figure 3. 1). Tout d'abord, le matériau brut **LUS** est synthétisé à partir d'une solution de silicate de sodium et d'une solution aqueuse de tensioactif (hexadécyltriméthylammonium-*p*-toluènesulfonate CTATos). Les molécules de tensioactif, chargées positivement, sont en interaction électrostatique avec les groupements silanolates de surface. Elles jouent alors un rôle de « cache moléculaire » vis à vis des groupements silanolates. Lors de la première étape, un ajout d'acide chlorhydrique HCl dans l'éthanol technique permet de neutraliser une partie des silanolates et de retirer une partie des molécules de tensioactif. Ceci rend accessible une partie des silanols de surface.



Le matériau obtenu sera nommé **LUS-A**. La deuxième étape consiste à greffer des groupements triméthylsilyl  $-\text{Si}(\text{Me})_3$  TMS à la surface de la silice ainsi libérée. Le greffage s'opère *via* la réaction entre les silanols et des molécules d'hexaméthylidisilazane HMDSA. On obtient le matériau **LUS-AS**.

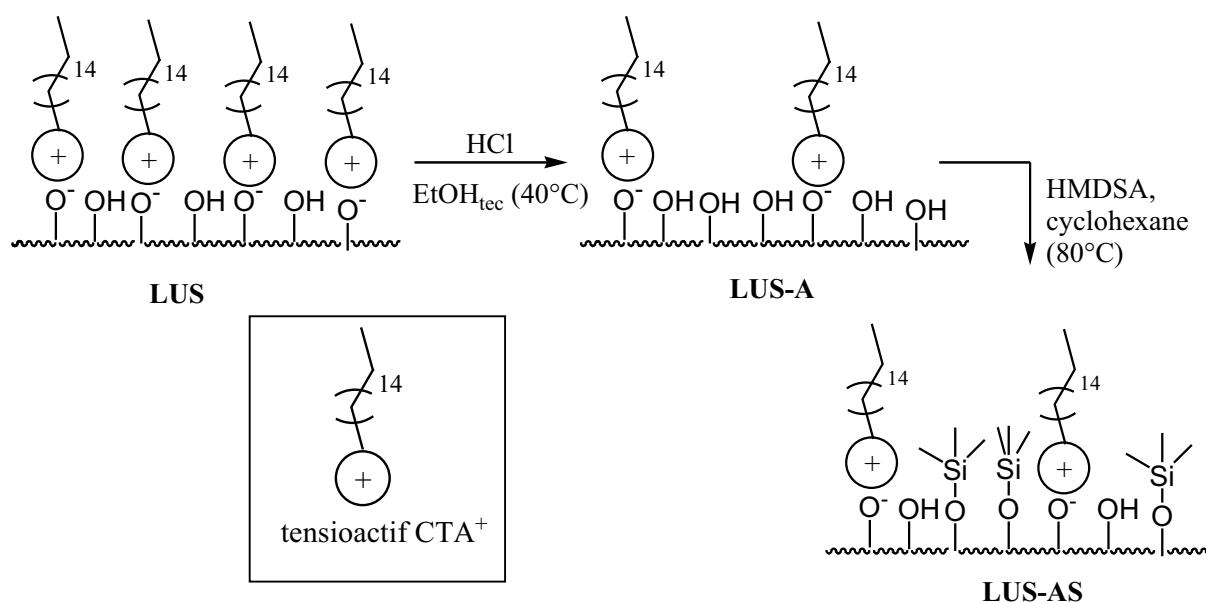


Figure 3. 1 : Séquence d'obtention du matériau partiellement silylé en présence de tensioactif **LUS-AS**.

Un matériau de type **LUS-AS** contient donc des molécules de tensioactif et des groupements triméthylsilyl TMS greffés. Les molécules de tensioactif sont en interaction électrostatique avec les silanolates de surface ( $\equiv\text{Si-O}^-$ ) restants et permettent l'espacement des îlots de TMS

greffés (Figure 3. 1). L'étape suivante consiste à extraire les molécules de tensioactif restantes, classiquement par un ajout d'HCl dans l'éthanol technique.

Une deuxième fonction est ensuite introduite à la surface de manière contrôlée, c'est à dire avec des groupements isolés par les îlots des TMS. C'est le principe du « pochoir moléculaire » développé au laboratoire<sup>[1,2]</sup> (Figure 3. 2) :

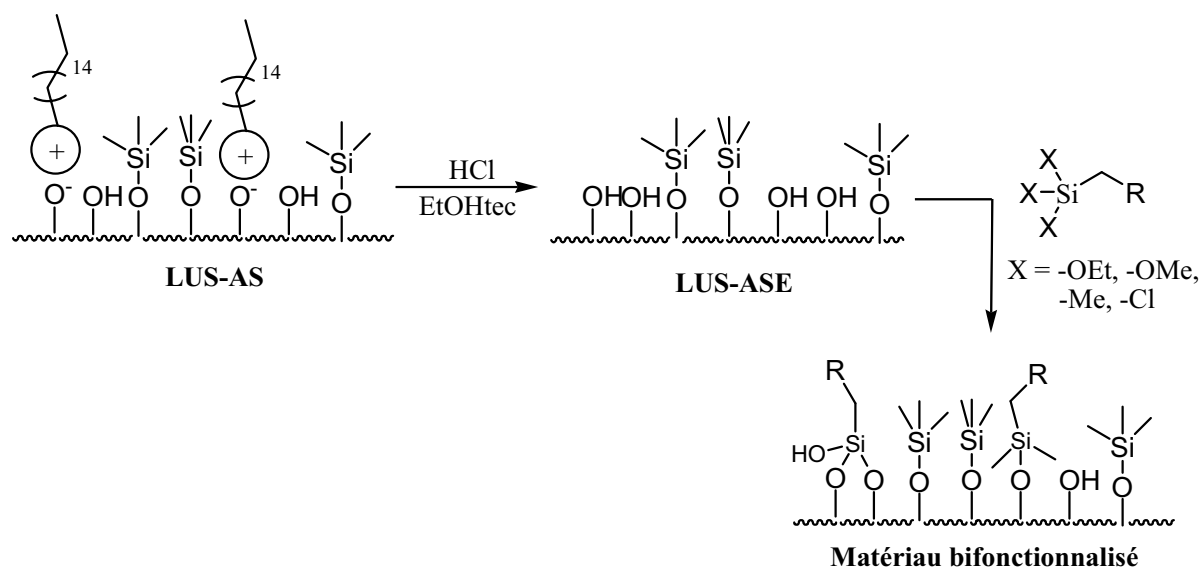


Figure 3. 2 : Séquence d'extraction puis de bifonctionnalisation d'un matériau.

### III-1 Observations des membres du groupe Matériaux Hybrides

La mise en œuvre du principe du pochoir moléculaire nécessite un contrôle du greffage des groupements TMS et de leur maintien sur la surface lors des diverses étapes de fonctionnalisation du matériau. Cependant, plusieurs d'entre nous (Sébastien Abry, Kun Zhang et moi même) avons constaté que ce contrôle n'était pas aisé, et que dans certaines conditions expérimentales une partie plus ou moins importante de la couverture en TMS n'était pas maintenue. Quelques exemples sont ici développés.

La procédure d'extraction totale du tensioactif (cf. II-3.) se déroule dans des conditions relativement dures : le matériau est traité trois fois de suite avec un fort excès (> 10 eq.) d'acide (HCl) ou d'ammonium (NH<sub>4</sub>AcO), à chaud (40°C dans l'éthanol technique ou 60°C dans l'acétonitrile). Au début de ce travail de thèse, le protocole d'extraction du tensioactif

restant dans un matériau partiellement silylé de type **LUS-AS** était une simple transposition de celui utilisé pour l'extraction totale. L'objectif était uniquement de retirer efficacement le tensioactif. Cependant, l'examen du spectre Infrarouge dans la région 700 – 900  $\text{cm}^{-1}$  du matériau obtenu après extraction montre de grandes modifications (Figure 3. 3) :

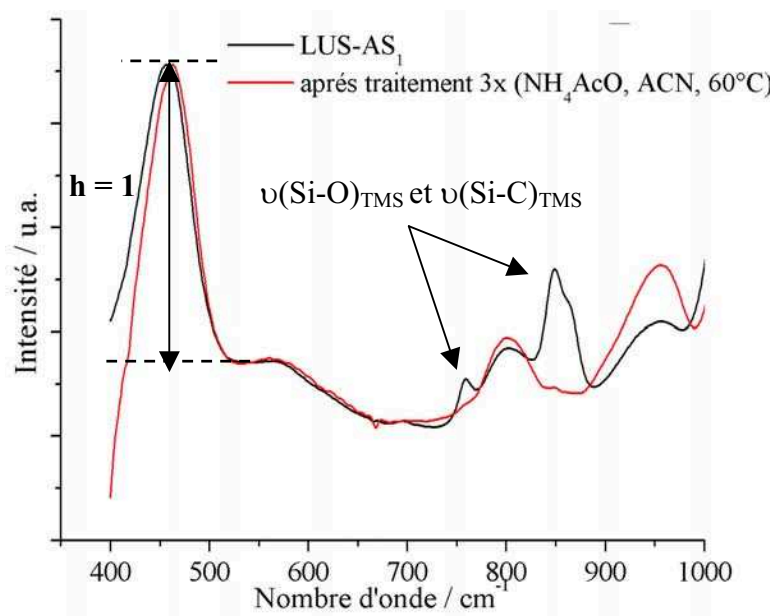


Figure 3. 3 : Suivi IR de l'extraction de la **LUS-AS**<sub>1</sub> (contenant environ 50% de groupements TMS) par le traitement 3 x ( $\text{NH}_4\text{AcO}$ ,  $\text{ACN}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ).

Dans la suite, les spectres IR sont tous traités de la manière suivante :

- soustraction de la ligne de base prise entre 717 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ .
- normalisation de la bande centrée à 450-460  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant au mode de vibration asymétrique d'angle de valence des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  de la matrice silicique.

On considère que les différents traitements de surface ne modifient pas la quantité de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  présents dans les murs, ce qui justifie la normalisation des spectres sur cette bande. Cette méthode permet ainsi de comparer deux spectres en reliant directement, par exemple, l'augmentation ou la diminution de l'intensité de la bande d'élongation des liaisons Si-C à 850  $\text{cm}^{-1}$  à une évolution de la quantité de groupements TMS présents sur la surface.

Ici, l'observation de ce spectre est sans appel : les bandes de vibration  $\nu(\text{Si-O})_{\text{TMS}}$  et  $\nu(\text{Si-C})_{\text{TMS}}$  centrées à 760 et 850  $\text{cm}^{-1}$  ont pratiquement disparu. L'étape d'extraction a donc eu pour conséquence la disparition de la quasi totalité des groupements TMS à la surface.

Un autre cas problématique a été rencontré par mon collègue Sébastien Abry<sup>[1]</sup> lors d'une étape de fonctionnalisation d'un matériau contenant environ 40 % de molécules de TMS et 40 % de molécules de chloropropyltrichlorosilane greffées. Des molécules de N-méthylbenzylamine sont alors introduites dans le milieu afin de réaliser une substitution nucléophile sur le chlore (Figure 3. 4) :

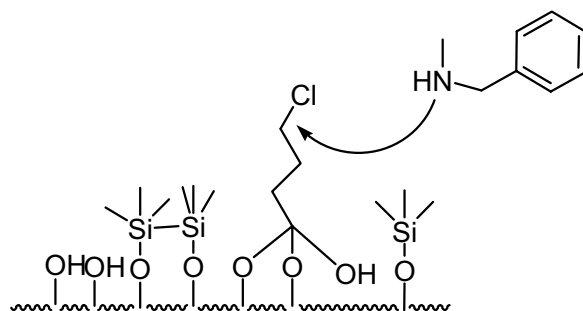


Figure 3. 4 : Substitution nucléophile de la N-méthylbenzylamine sur un chloropropyltrichlorosilane greffé.

L'étape de substitution nucléophile est suivie par RMN MAS du silicium  $^{29}\text{Si}$ . On rappelle qu'il est en effet possible de différencier les atomes de silicium présents dans les groupements TMS, dits « M », sortant à des déplacements chimiques d'environ 20 ppm, des atomes de silicium de la matrice silicique, dits « Q », sortant vers -125 ppm. De plus, la technique employée ici (MAS) permet une analyse quantitative des groupements greffés (cf. II-2.). Les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les matériaux avant et après l'introduction de la N-méthylbenzylamine sont présentés Figure 3. 5 :

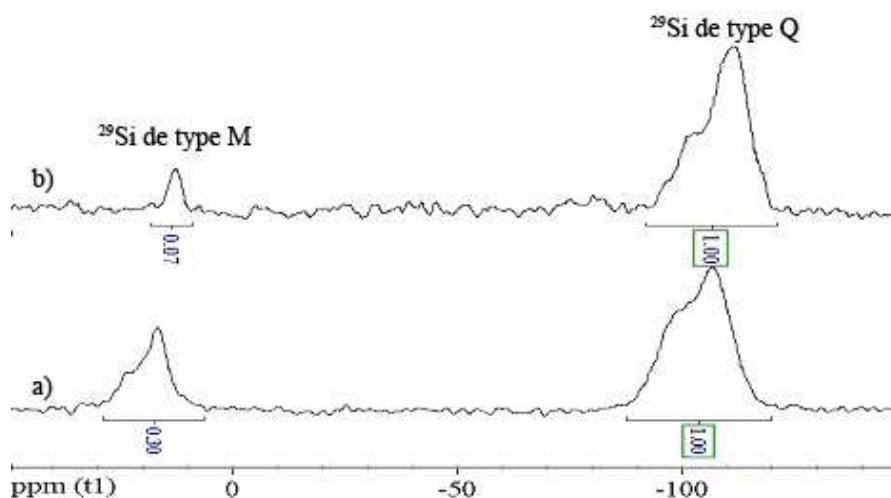


Figure 3. 5 : Spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour un matériau doublement fonctionnalisé (TMS + chloropropyltrichlorosilane) : a) avant introduction de la N-méthylbenzylamine et b) après.

L'intégration des différents pics donne un rapport  $(M / Q)_{\text{avant}} = 0,30$  et  $(M / Q)_{\text{après}} = 0,07$ . Ce rapport étant directement lié à la quantité de TMS greffés, on constate donc une diminution de 77 % du recouvrement en TMS pendant l'étape de substitution nucléophile avec une amine secondaire.

Enfin, on peut citer le cas également rencontré par Sébastien Abry<sup>[1]</sup> : il s'agit d'introduire du cuivre (II) (ici sous forme de sels de nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) dans un matériau doublement fonctionnalisé par des groupements TMS et une triamine (Figure 3. 6).

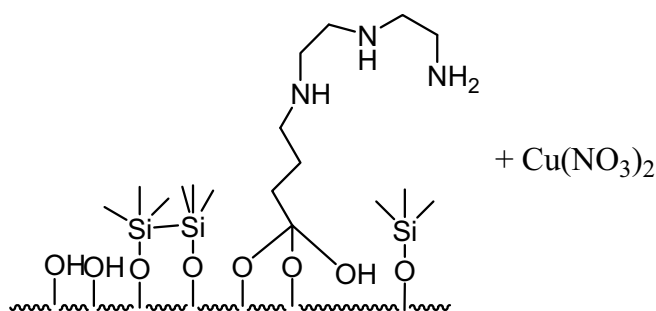


Figure 3. 6 : Insertion de sels de cuivre (II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sur un matériau doublement fonctionnalisé (TMS + triamine).

Les matériaux obtenus avant et après l'introduction du cuivre ont été suivis par analyses élémentaires et thermogravimétriques. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3. 1 :

Tableau 3. 1 : Données issues des analyses élémentaires et thermogravimétriques pour un matériau avant et après introduction de sels de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

matériau	Si/SiO <sub>2</sub>	C/SiO <sub>2</sub>	H/SiO <sub>2</sub>	N/SiO <sub>2</sub>	Cu/SiO <sub>2</sub>
Avant introduction du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1	1,37	3,92	0,30	-
Après introduction de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1	0,73	2,70	0,25	0,08

On observe tout d'abord qu'on relève bien du cuivre dans le matériau après introduction du  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , à hauteur de 0,08 Cu/SiO<sub>2</sub> en rapport molaire. On peut alors comparer les rapports  $(\text{C}/\text{SiO}_2)_{\text{avant}} = 1,37$  et  $(\text{C}/\text{SiO}_2)_{\text{après}} = 0,73$ , sachant que les sels de nitrate de cuivre (II) n'apportent ni atome de carbone ni atome de silicium dans le milieu. Il y a donc manifestement une perte significative en carbone pendant l'étape d'introduction du cuivre. En

parallèle, la faible diminution du rapport N/SiO<sub>2</sub> (de 0,30 à 0,25) ne semble pas expliquer la perte globale en carbone. Il y a nécessairement un fort dégreffage des fonctions TMS en présence de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

On constate donc que le contrôle des étapes d'extraction et de bifonctionnalisation *via* le pochoir moléculaire est délicat et nécessite un effort d'optimisation des protocoles. Pour cela, nous avons cherché à répondre aux questions suivantes :

- comment retirer les molécules de tensioactif restantes dans le matériau **LUS-AS** sans dégrader la couverture en groupements TMS ?
- d'une façon plus générale, quels sont les facteurs expérimentaux à contrôler pour minimiser le dégreffage des groupements TMS lors d'étapes ultérieures de dérivatisation ou de métallation des fonctions ?

On développera tout d'abord une étude par pH-métrie de neutralisation et d'extraction lors de l'étape **LUS-AS** → **LUS-ASE**. On cherchera ensuite à mettre en évidence les réactifs et les conditions favorisant le dégreffage des fonctions TMS, pour mieux en maîtriser l'effet. Enfin, on mettra à profit l'étude précédente pour tester la possibilité d'une approche dite de « pochoir inverse », dans laquelle les TMS sont retirés sélectivement puis remplacés par une troisième fonction.

## **III-2 Etude de la neutralisation et de l'extraction d'une silice partiellement silylée LUS-AS par pH-métrie**

### **III-2.1 Problématique**

La problématique est la suivante : comment évaluer expérimentalement la quantité nécessaire et suffisante d'acide chlorhydrique HCl à introduire pour protoner l'ensemble des silanolates de surface du matériau **LUS-AS**, tout en garantissant une extraction efficace des molécules de tensioactif ?

On s'appuie sur l'équation acido-basique (**Eq. 3.1**) et sur les analyses élémentaires du matériau **LUS-AS** pour le bilan de masse. Les molécules de tensioactif étant l'unique source

d'atomes d'azote, la mesure de la quantité d'azote dans le matériau permet d'obtenir directement la quantité de tensioactif *via* la formule brute du CTA<sup>+</sup> (C<sub>19</sub>H<sub>41</sub>N). La quantité d'acide à introduire est ensuite déduite par stœchiométrie 1 :1 (**Eq. 3.1**). Toutefois ces analyses demeurent longues et surtout coûteuses. De plus, les analyses élémentaires ne permettent d'accéder qu'à la quantité de tensioactif CTA<sup>+</sup> présent dans le matériau, ce qui ne reflète pas réellement la quantité de silanolates de surface. En effet, les silanolates ≡SiO<sup>-</sup> ne sont pas les seuls anions présents dans le matériau : des molécules de tosylate Tos<sup>-</sup> initialement introduites par les paires CTATos peuvent l'être également. Ces paires ne sont pas modifiées par un ajout d'acide dans le milieu car l'anion tosylate ne se protone pas dans cette gamme de pH (pK<sub>a</sub> = -2,6). L'équation 3.1 peut alors être complétée comme suit :



Il apparaît alors intéressant de chercher à déterminer la quantité de silanolates ≡SiO<sup>-</sup> présents à la surface du matériau partiellement silylé **LUS-AS**.

On a vu dans la partie bibliographique qu'un certain nombre d'études ont déjà été consacrées à la détermination de la quantité de silanols ≡SiOH à la surface de matériaux, mésoporeux ou non (Tableau 1.1). Cependant, très peu d'études portant sur le nombre de silanolates ont été réalisées. A notre connaissance, la seule disponible est celle de Badiei, Bonneviot *et al.*<sup>[3]</sup>, dans laquelle la quantité de ≡SiO<sup>-</sup> est obtenue par titrage en retour et précipitation du tensioactif avec du bichromate de potassium. La méthode est indirecte et délicate à mettre en place, et n'a jamais été employée pour des matériaux partiellement silylés de type **LUS-AS**. Elle permet toutefois de montrer qu'il n'y a pas autant de groupements silanolates que d'ions CTA<sup>+</sup>.

Nous proposons ici une détermination directe par pH-métrie de la quantité de ≡SiO<sup>-</sup> présents à la surface du matériau **LUS-AS**, sans titration des ions CTA<sup>+</sup>. La vérification de leur extraction se fera par IR, en se basant sur les régions 700-1000 cm<sup>-1</sup> (cf. Figure 3. 3) et 2800-3000 cm<sup>-1</sup>. Ce type de matériau étant partiellement hydrophobe du fait des groupements TMS, les mesures ont été menées dans l'éthanol technique. Ceci a nécessité une étude préalable de la réponse du pH-mètre dans ce milieu. Une application au titrage de la **LUS-AS** est ensuite détaillée. On en déduira notamment un protocole d'extraction efficace et sûr pour l'obtention de la **LUS-ASE**.

## III-2.2 Etude de la réponse du pH-mètre en milieu non aqueux (EtOH<sub>tec</sub>)

### III-2.2.1 Définition du pH dans EtOH<sub>tec</sub>

Les mesures pH-métriques ont été réalisées avec un système classique de deux électrodes : une électrode de référence (électrode au calomel saturé) et une électrode de travail (électrode de verre). Le problème est de savoir si la réponse de ces électrodes dans l'EtOH<sub>tec</sub> est reproductible, et permet une mesure fiable d'une grandeur que l'on notera par la suite pH\*, à savoir le pH apparent dans l'éthanol technique et lu sur le pH-mètre étalonné dans l'eau. On restera conscient qu'une telle grandeur ne rend pas compte d'une définition classique de pH *via* une quantité d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, mais fait intervenir une quantité de protons solvatés dans l'EtOH<sub>tec</sub>. Plus précisément, il s'agit de déterminer si la réponse de l'électrode de verre reste linéaire par rapport à la quantité de protons solvatés. Si tel est le cas, une étude relative de pH\* est possible :

- si pour deux solutions 1 et 2 on mesure pH\*<sub>1</sub> < pH\*<sub>2</sub>, la solution 1 est plus acide que la 2.
- si on observe un saut de pH\* lors du titrage d'une espèce acido-basique, on peut déterminer les domaines de prédominance des formes acide et basique du couple considéré.

Afin de déterminer si cette étude peut être menée en milieu EtOH<sub>tec</sub>, on a effectué le titrage pH-métrique de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) par l'acide chlorhydrique HCl dans EtOH<sub>tec</sub>.

### III-2.2.2 Comportement de l'acide chlorhydrique HCl dans EtOH<sub>tec</sub>

Les conditions du dosage sont les suivantes : 24 mL d'une solution éthanolique de TMAOH de concentration 0,01 mol.L<sup>-1</sup> sont titrés par une solution éthanolique de HCl de concentration 0,04 mol.L<sup>-1</sup>. Pour ce type de dosage (base forte par un acide fort), on s'attend en milieu aqueux à un saut de pH tel qu'à l'équivalence, on mesure :

- un volume d'HCl versé  $V_{H+(eq)} = (V_{OH-} \cdot [OH^-]) / [H^+] = 24 \times 0,01 / 0,04 = 6 \text{ mL}$ .
- $pH_{(eq)} = pK_e / 2 = 7$ .



Les résultats obtenus pour différents mélanges EtOH : H<sub>2</sub>O sont illustrés Figure 3. 7 :

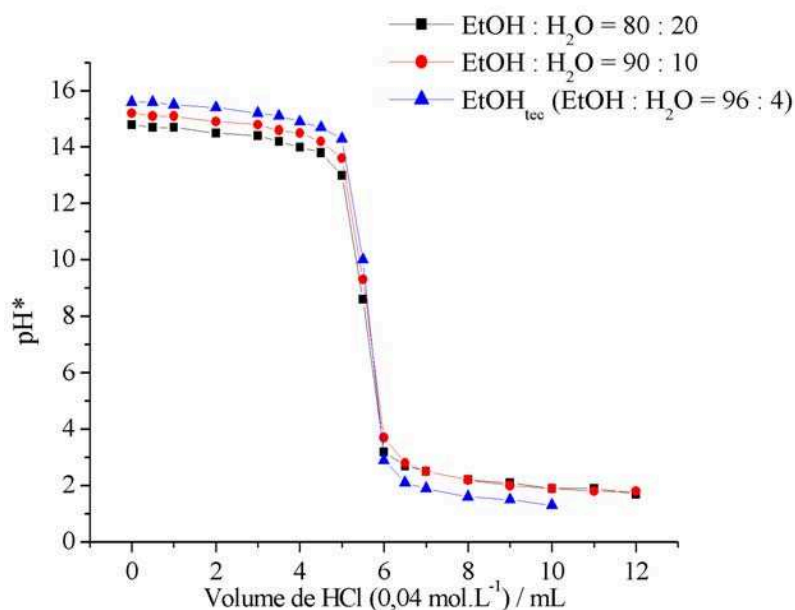


Figure 3. 7 : Dosages d'une solution de TMAOH (24 mL à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>) par HCl (0,04 mol.L<sup>-1</sup>) en milieux non aqueux.

Il s'agit de déterminer si la réponse du pH-mètre est influencée par une diminution de la quantité d'eau présente dans le milieu. Ainsi, trois dosages ont été effectués pour des rapports volumiques EtOH : H<sub>2</sub>O de 80 : 20, 90 : 10 et 96 : 4 (EtOH<sub>tec</sub>). Ce que l'on observe est plutôt satisfaisant : l'équivalence est bien marquée par un saut de pH\*, dont l'amplitude augmente avec la diminution de la quantité d'H<sub>2</sub>O dans le milieu. Ceci est cohérent avec les valeurs des produits ioniques  $pK_{e(H_2O)} = 14$  et  $pK_{e(EtOH)} = 19$ . Dans le cas de l'éthanol technique, on mesure un pH\* à l'équivalence égal à 9, légèrement inférieur à la valeur  $pK_{e(EtOH)}/2$ . De plus, le volume d'HCl versé à l'équivalence ne varie pas en fonction du ratio EtOH : H<sub>2</sub>O. On mesure  $V_{HCl(eq)} = 5,8$  mL, soit un écart de moins de 5 % par rapport aux 6 mL calculés précédemment.

Nous avons donc considéré par la suite que les mesures relatives de pH\* effectuées dans l'EtOH<sub>tec</sub> étaient correctes. Nous avons ensuite cherché à effectuer le titrage d'un matériau de type LUS-AS, mis en suspension dans l'EtOH<sub>tec</sub>.

## III-2.3 Application à l'extraction d'une LUS-AS

### III-2.3.1 Suivi par pH-métrie et spectroscopie Infrarouge

Le titrage dans l'EtOH<sub>tec</sub> par HCl de 200 mg de matériau LUS-AS<sub>2</sub> (environ 80 % de la surface est recouverte par les groupements TMS greffés) est illustré Figure 3. 8 :

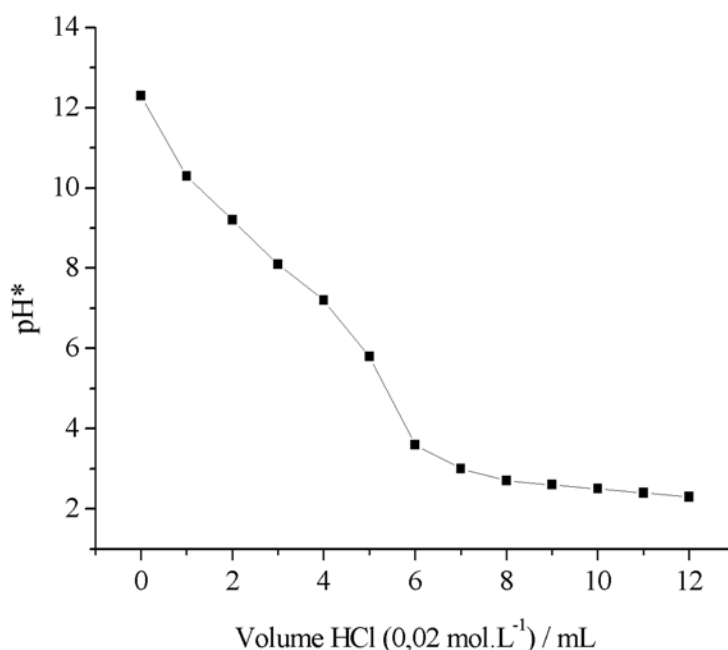


Figure 3. 8 : Titrage de la LUS-AS<sub>2</sub> par HCl à 0,02 mol.L<sup>-1</sup> dans l'EtOH<sub>tec</sub>.

Le pH\* mesuré diminue au cours de l'ajout d'HCl, en particulier un saut de pH\* apparaît pour des volumes compris entre 4 et 6 mL d'acide versé. Notre hypothèse consiste à relier ce saut au couple  $\equiv\text{Si-OH} / \equiv\text{Si-O}^-$  des espèces silanols de surface. Si tel est le cas, le domaine de prédominance des silanolates  $\equiv\text{Si-O}^-$  se situe avant l'équivalence, celui des silanols  $\equiv\text{Si-OH}$  après. Autrement dit, les molécules de tensioactif liées aux silanolates qui sont présentes dans le matériau avant l'équivalence devraient être extraites après le saut de pH.

Afin de vérifier cette hypothèse, un suivi infrarouge a été effectué sur les différentes phases du dosage. Pour la suite, tous les spectres IR ont été normalisés par rapport au pic centré à 450 cm<sup>-1</sup> (vibration de déformation d'angle de valence des tétraèdres SiO<sub>4</sub>). Les molécules de tensioactif, plus précisément les groupements -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub> des longues chaînes carbonées, sont facilement identifiables en IR *via* les bandes de vibrations  $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$  et  $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$  respectivement centrées à 2850, 2930 (-CH<sub>2</sub>) et 2910, 2960 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub>). L'étude a été menée sur quatre échantillons de LUS-AS<sub>2</sub> ayant subi des ajouts de 3 et 4,6 mL (avant

l'équivalence), et 5,6 et 8 mL (après l'équivalence) d'HCl à 0,02 mol.L<sup>-1</sup>. On obtient les résultats suivants (Figure 3. 9) :

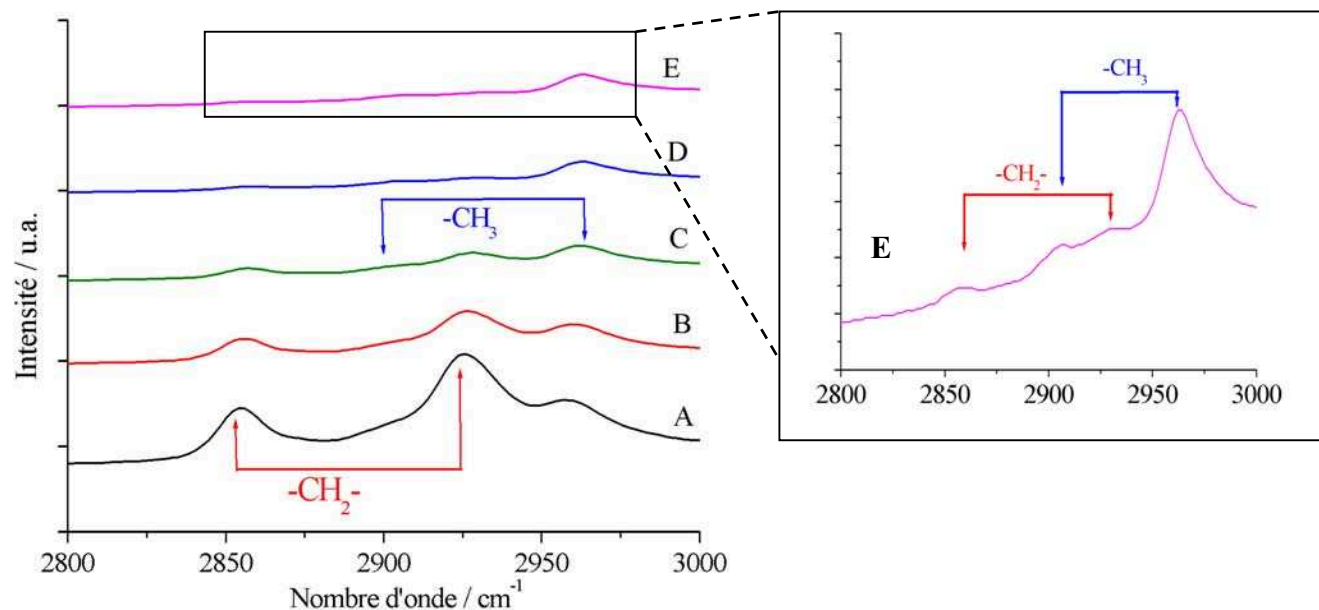


Figure 3. 9 : Suivi par IR du tensioactif lors du titrage de la **LUS-AS<sub>2</sub>** par HCl :A) **LUS-AS<sub>2</sub>** ; B) + 3mL HCl ; C) + 4,6 mL HCl ; D) + 5,6 mL HCl et E) + 8 mL HCl (encart).

On observe une diminution de l'intensité des bandes de vibrations liées aux groupements méthylènes -CH<sub>2</sub>-, ce qui est cohérent avec une extraction progressive des molécules de tensioactif. Après l'équivalence (pour V<sub>HCl</sub> = 8 mL, courbe E), l'extraction est quasi totale. La bande de vibration liée aux groupements méthyles -CH<sub>3</sub> reste importante, car elle correspond à la présence des groupements méthyles des TMS. Le suivi quantitatif de ces derniers est réalisé entre 700 et 1000 cm<sup>-1</sup> (Figure 3. 10).

Les bandes de vibration des liaisons Si-C et Si-O des groupements TMS sont respectivement centrées à 760 et 850 cm<sup>-1</sup>. Au cours du titrage, on n'observe aucune variation de l'intensité de ces bandes, ce qui confirme le maintien des TMS greffés à la surface du matériau. Notons également que dans la région 900-1000 cm<sup>-1</sup> la bande à 960 cm<sup>-1</sup> (spectre A) se déplace à 940 cm<sup>-1</sup> (traits pointillés). Cette bande correspond à la superposition des vibrations d'élongation symétrique des groupes SiO<sup>-</sup> et SiOH du tétraèdre [SiO<sub>4</sub>]. Le décalage observé est cohérent avec la disparition progressive des groupes SiO<sup>-</sup>[4].

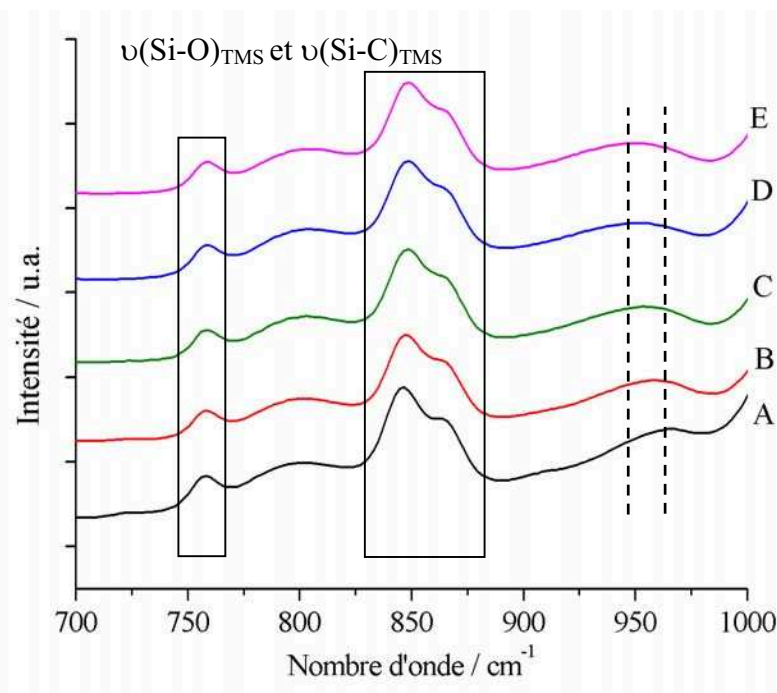


Figure 3. 10 : Suivi par IR des TMS lors du titrage de la **LUS-AS<sub>2</sub>** par HCl : A) **LUS-AS<sub>2</sub>** ; B) + 3 mL HCl ; C) + 4,6 mL HCl ; D) + 5,6 mL HCl et E) + 8mL HCl.

### III-2.3.2 Protocole d'extraction d'une LUS-AS

L'étude couplée de pH-métrie et de spectrophotométrie Infrarouge a validé notre démarche d'extraction du tensioactif restant lors de l'étape **LUS-AS** → **LUS-ASE**. En effet, à l'issue de ce titrage nous obtenons un matériau qui ne possède plus de tensioactif et dont les groupements TMS ont bien été maintenus. Pour extraire efficacement ce matériau (**LUS-AS<sub>2</sub>**), on solubilisera donc 200 mg de silice dans 50 mL d'EtOH<sub>tec</sub> maintenus à 0°C (cf. III-3), puis on ajoutera 8 mL d'HCl à 0,02 mol.L<sup>-1</sup> (≈ 1,1 eq.). L'ensemble sera maintenu à 0°C pendant 30 minutes environ.

## III-2.4 Titrage des silanolates de surface par pH-métrie

### III-2.4.1 Cas d'un matériau partiellement silylé LUS-AS

Les résultats décrits ci-dessus semblent valider notre hypothèse : le saut de pH\* visualisé pendant le titrage d'une **LUS-AS** correspond bien à la protonation des silanolates de surface. Cette réaction est-elle réversible ? Autrement dit, que se passe-t-il lorsque l'on ré-engage le matériau **LUS-ASE** précédemment obtenu dans une réaction de titrage par une base ? Une étude pH-métrique du titrage de la **LUS-AS<sub>2</sub>E** par l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) a donc été effectuée. On obtient la courbe suivante (Figure 3. 11) :

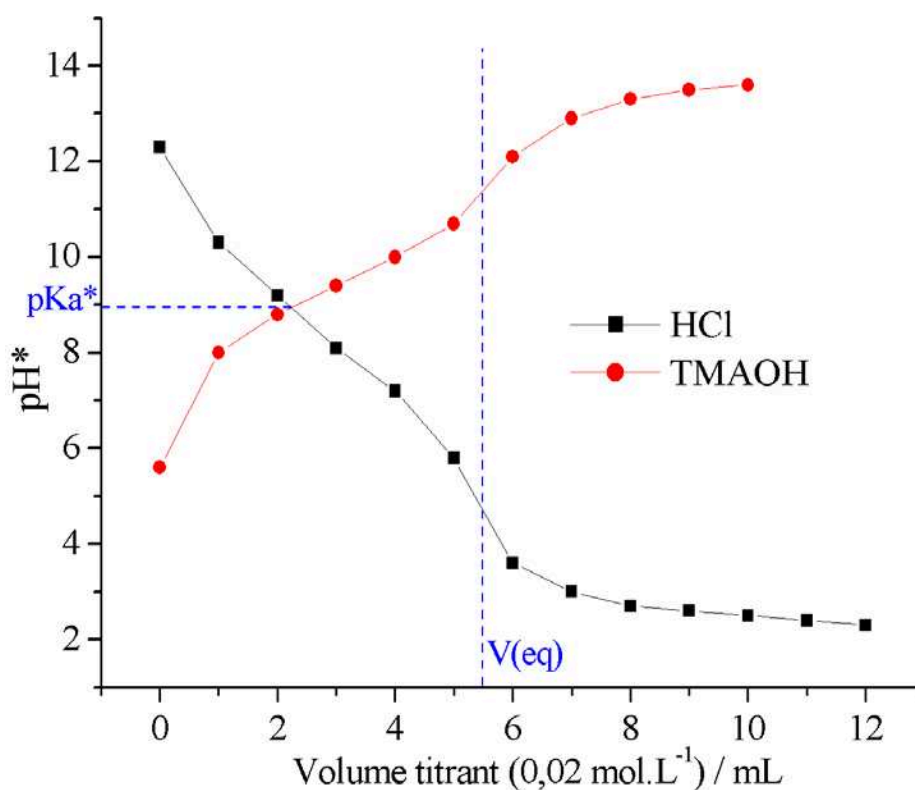


Figure 3. 11 : Titrages de la **LUS-AS<sub>2</sub>** par HCl (0,02 mol.L<sup>-1</sup>), et de la **LUS-AS<sub>2</sub>E** par TMAOH (0,02 mol.L<sup>-1</sup>).

Tout d'abord, on peut noter que le pH\* de la **LUS-AS<sub>2</sub>E** est d'environ 5,5 (courbe rouge,  $V_{(\text{TMAOH})\text{versé}} = 0$  mL). C'est bien le pH\* mesuré à l'équivalence du titrage de la **LUS-AS<sub>2</sub>** par HCl (courbe noire) : l'ensemble des groupements de surface est alors sous la forme de silanols  $\equiv\text{Si-OH}$ . On reviendra sur ce résultat par la suite. De plus, on observe que l'équivalence pour le titrage avec TMAOH est sensiblement obtenue pour le même volume de titrant, les solutions en HCl et TMAOH étant de même concentration (0,02 mol.L<sup>-1</sup>). On en déduit que le passage des  $\equiv\text{Si-O}^-$  aux  $\equiv\text{Si-OH}$  est réversible, et on mesure un  $\text{pK}_a^* = 9$  pour le couple  $\equiv\text{Si-O}^- / \equiv\text{Si-OH}$ . Ceci est cohérent avec les valeurs trouvées dans la littérature<sup>[5, 6]</sup>.

### III-2.4.2 Cas d'un matériau brut LUS

On a également cherché à appliquer cette méthode de titrage à un matériau brut **LUS**. La courbe de titrage dans l' $\text{EtOH}_{\text{tec}}$  de la **LUS** par une solution d'HCl à 0,02 mol.L<sup>-1</sup> est représentée Figure 3. 12.

On remarque que le pH\* relevé à l'équivalence est semblable à celui mesuré pour le matériau partiellement silylé **LUS-AS<sub>2</sub>**, ce qui est cohérent puisqu'on caractérise le même couple

acido-basique ( $\equiv\text{Si-O}^- / \equiv\text{Si-OH}$ ). De plus, on mesure un volume d'HCl versé à l'équivalence d'environ 10 mL supérieur à celui obtenu pour le matériau LUS-AS<sub>2</sub> (environ 5 mL). Cela va bien dans le sens d'une quantité en  $\equiv\text{Si-O}^-$  présent à la surface plus élevée dans la LUS.

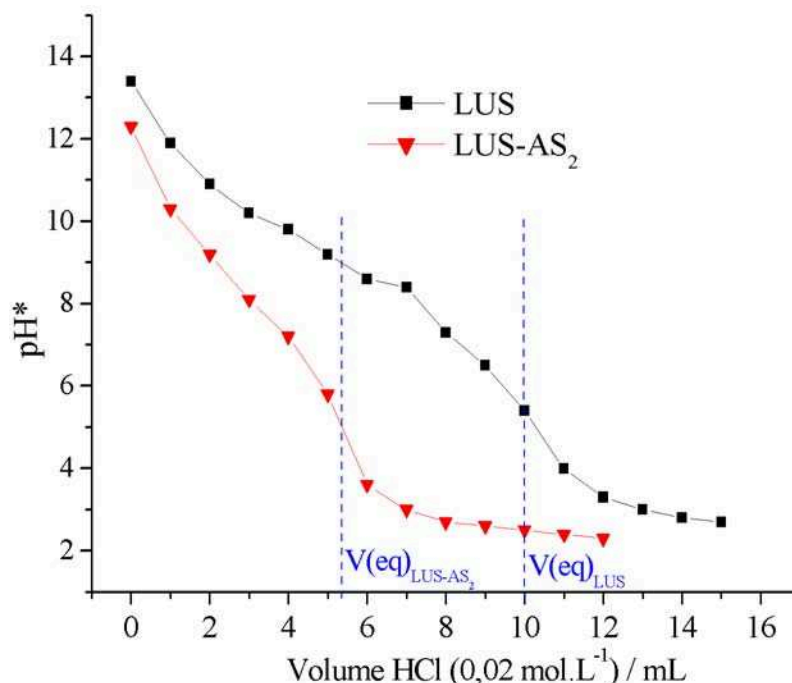


Figure 3. 12 : Titrage d'une LUS dans l'EtOH<sub>tec</sub> par une solution d'HCl à 0,02 mol.L<sup>-1</sup>.

### III-2.4.3 Comparaison avec les analyses élémentaires

On a vu précédemment que la méthode de titrage permettait de qualifier l'équilibre entre les silanolates et les silanols de surface, et donnait des résultats cohérents selon la nature du matériau. Qu'en est-il de la valeur de la quantité de silanolates mesurés ? Dans le cas du matériau LUS-AS<sub>2</sub>, on détermine graphiquement Figure 3. 8 (*via* la méthode des cercles osculateurs) un volume à l'équivalence  $V_{\text{HCl}(\text{eq})} = 5,3 \pm 0,5$  mL. La solution d'acide étant de concentration égale à 0,02 mol.L<sup>-1</sup>, cela revient à une quantité de matière  $n(\text{HCl})_{\text{eq}} = n(\text{SiO}^-) = 1,1 \cdot 10^{-4}$  mol pour les 200 mg de matériau titré. Par souci de comparaison, on exprime cette quantité en mol/mol SiO<sub>2</sub> :

- la quantité de matière en SiO<sub>2</sub> présente dans 200 mg de matériau de masse résiduelle égale à 75,04 % est :

**Eq. 3. 3**  $n(\text{SiO}_2) = 200 \times 0,75 / 60 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol.

- on en déduit la quantité de silanolates par mol de SiO<sub>2</sub> :

**Eq. 3. 4**       $\text{SiO}^-/\text{SiO}_2 = 1,1 \cdot 10^{-4} / 2,5 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,044 \pm 0,004}$

Les analyses élémentaires (AE) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) obtenues pour ce même matériau sont les suivantes :

Tableau 3. 2 : AE et ATG de la **LUS-AS<sub>2</sub>**.

<b>LUS-AS<sub>2</sub></b>	SiO <sub>2</sub>	C	H	N	S
masse / %	75,0	20,2	4,3	0,8	< 0,10
mol/mol SiO <sub>2</sub>	1	1,35	3,45	0,044	< 0,10

D'après ces analyses (cf. II-2.4.), on obtient une quantité de matière en tensioactif CTA<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub> = **0,044 ± 0,002** .

Une étude similaire peut être menée pour la **LUS**. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3. 3.

Tableau 3. 3 : Comparaison des données obtenues expérimentalement par titrage et par AE avec celles fournies par la littérature.

Matériau	SiO <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (± 0,004) $\alpha(\text{Si-O}^-)(\text{groupes.nm}^{-2})$	Tensioactif/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (± 0,002)	Contre-ion/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (± 0,002)
<b>LUS-AS<sub>2</sub></b>	0,044	0,044	n.d. <sup>c</sup>
<b>LUS</b>	0,12 1,2 <sup>d</sup>	0,17	0,015 <sup>e</sup>
MTS <sup>f</sup> (Baidiei <i>et al.</i> <sup>[3]</sup> )	0,17 1,7 <sup>d</sup>	0,20	0,025

<sup>a</sup> d'après le titrage.

<sup>b</sup> d'après les analyses élémentaires.

<sup>c</sup> non détecté, la valeur en soufre est inférieure à la limite de détection.

<sup>d</sup> conversion effectuée en considérant une surface spécifique de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

<sup>e</sup> d'après la valeur en soufre (un atome de soufre pour un ion tosylate).

<sup>f</sup> silice de type MCM-41.

On constate que dans le cas du matériau brut **LUS** on a clairement  $\text{SiO}^-/\text{SiO}_2$  (titrage) <  $\text{tensioactif}/\text{SiO}_2$  (analyses élémentaires). Cette observation se retrouve également dans les travaux de Badiei, Bonneviot *et al.*<sup>[3]</sup>, qui déterminent un rapport molaire  $\text{SiO}^-/\text{SiO}_2 = 0,17$  (dosage et de précipitation du tensioactif avec le bichromate de potassium) <  $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2 = 0,20$  (analyses élémentaires). Les auteurs expliquent cet écart par la présence du contre ion du tensioactif  $\text{Br}^-$ . Ils mesurent en effet un rapport molaire  $\text{Br}^-/\text{SiO}_2 = 0,0025$ . On retrouve ainsi ce qui a été énoncé précédemment à l'équation 2 : le tensioactif se répartit entre les silanolates de surface et le contre ion, selon des proportions (tensioactif ;  $\equiv\text{Si-O}^-$ ) : (tensioactif :  $\text{Br}^-$ ) ici d'environ 75 : 25. Notons que Tuel *et al.*<sup>[7]</sup> remarque que 30 % du tensioactif est extrait par simple traitement à reflux dans l'éthanol. Ceci pourrait bien correspondre au tensioactif associé à son contre-ion et de ce fait éliminé sous forme d'une paire d'ions. Dans le cas de la **LUS**, on retrouve cet écart de 30 % entre les rapports molaires  $\text{SiO}^-/\text{SiO}_2$  et  $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ . Toutefois, l'analyse en teneur de soufre dans ce matériau conduit à un rapport molaire  $\text{Tos}^-/\text{SiO}_2 = 0,0015$ , trop faible par rapport au 0,05 attendu (Tableau 3. 3). La mesure en soufre, bien que plus imprécise (précision de 0,5 % pour le soufre par rapport à 0,3 % pour le carbone), n'explique pas cette différence. Cependant nous avons observé que les données fournies par le centre d'analyse sur le soufre n'étaient pas toujours quantitatives.

On peut aussi noter que cet écart est quasi nul lorsque l'on étudie un matériau partiellement silylé de type **LUS-AS**. Les analyses élémentaires de ce type de matériau indique un taux en soufre inférieur à la limite de détection, ce qui va dans le sens d'une disparition des paires ( $\text{CTA}^+$ ,  $\text{Tos}^-$ ).

Enfin, il est intéressant de comparer la quantité (en groupes. $\text{nm}^{-2}$ ) de silanolates estimée par le titrage et celle de silanols établie par Zhao *et al.*<sup>[8]</sup>. Dans le cas de la **LUS** ou de la **MCM-41**, les valeurs obtenues sont proches d'environ  $1,5 \text{ SiO}^-.\text{nm}^{-2}$ . La conversion est effectuée à partir des rapports molaires et en considérant une surface spécifique de  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Pour Zhao *et collaborateurs*, la quantité de silanols s'élève à  $2,5 - 3 \text{ SiOH}.\text{nm}^{-2}$ . Seule une partie des  $\text{SiOH}$  de surface est en effet sous forme ionisée  $\text{SiO}^-$  dans la **LUS** ou la **MCM-41**, pourtant obtenues en milieu basique. On met ici en évidence la différence fondamentale entre une distribution de charges isolées les unes des autres sur le plan électrostatique à la surface du matériau et une densité électronique issue de charges en interaction sur cette surface.

Pour conclure, la méthode de titration par pH-métrie dans l'éthanol technique d'un matériau partiellement silylé en présence de tensioactif (**LUS-AS**) a dans un premier temps permis de



mettre en évidence des conditions opératoires au cours desquelles l'extraction du tensioactif restant est efficace et sûre vis à vis des groupements triméthylsilyl TMS greffés à la surface. Il s'est également avéré que cette méthode, très simple dans sa mise en œuvre, permet une estimation relativement précise du nombre de silanolates de surface. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux énoncés dans la littérature. Enfin, l'écart mesuré entre les silanolates de surface estimés par le titrage et la quantité de tensioactif déterminée par les analyses élémentaires peut apporter des éléments dans la discussion sur la topologie de la surface des matériaux ainsi que le réel agencement des espèces présentes à l'intérieur des pores.

Dans un deuxième temps, au vu des exemples décrits précédemment, il est apparu nécessaire d'approfondir la question d'une possible fragilité des groupements TMS. Une étude systématique du « dégreffage » des fonctions TMS a donc été menée. Cette partie a fait l'objet du stage de M1 de Véronique Giacri, que j'ai eu le plaisir d'encadrer pendant les mois de Mai, Juin et Juillet 2007.

### **III-3 Etude du dégreffage des fonctions triméthylsilyl -Si(Me)<sub>3</sub> (TMS)**

L'objectif est cette fois-ci de contrôler les conditions de dégreffage des groupements TMS de surface  $\equiv\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$ . L'ensemble des tests de dégreffage a été réalisé selon une procédure systématique, décrite dans la partie II-3. Typiquement, 200 mg de matériau partiellement silylé et extrait LUS-ASE ont subi l'action d'agents potentiellement désilylants, en faisant varier un certain nombre de paramètres. Nous avons ainsi choisi d'étudier l'influence de la température, du taux de silylation du matériau, de la nature de l'agent désilylant et du type d'ancrage des fonctions greffées à la surface du matériau. Par ailleurs, nous avons décidé de fixer les paramètres expérimentaux suivants : le solvant utilisé ( $\text{EtOH}_{\text{tec}}$ ), la durée de la réaction de dégreffage (une heure) et la quantité d'agent désilylant introduite dans le milieu (> 5 équivalents par rapport à la quantité de groupements TMS greffés).

Le suivi des réactions de dégreffage a été majoritairement contrôlé par spectroscopie IR. On l'a vu, la signature vibrationnelle des groupements TMS est en effet particulièrement identifiable ( $760$  et  $850\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'élongation  $\nu(\text{Si-C})_{\text{TMS}}$  et  $\nu(\text{Si-O})_{\text{TMS}}$ ). De plus, le choix de la deuxième fonction introduite à la surface (ce point sera détaillé au cours

de cette partie) a été réalisé de manière à ce que la technique IR reste l'analyse la plus pertinente : on a ainsi décidé d'introduire une fonction nitrile  $-C\equiv N$ , dont la bande de vibration d'élongation est centrée à  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Le suivi des groupements cyanopropyltrichlorosilanes est direct, car aucune autre fonction n'est visible dans cette fenêtre de nombre d'onde ( $2200 - 2500\text{ cm}^{-1}$ ). Enfin, on détaillera par la suite le rendu semi-quantitatif des analyses IR. En parallèle, une étude thermogravimétrique (ATG) a également été tentée, centrée sur les premiers tests de dégreffage menés en fonction de la température.

Dans cette partie, on explicitera le choix des divers paramètres testés, puis on détaillera les méthodes IR et ATG utilisées pour le suivi des réactions de dégreffage, afin de répondre à la question suivante : dans quels cas la rupture de la liaison  $\equiv O-Si(CH_3)_3$  est-elle favorisée ?

### III-3.1 Choix des paramètres

#### III-3.1.1 Température

La rupture de la liaison  $\equiv O-Si(CH_3)_3$  est un processus endothermique. Une augmentation de la température de la réaction de test devrait *a priori* favoriser le dégreffage. Ceci a été testé en effectuant les essais à  $0^\circ\text{C}$  (bain eau-glace) et à  $78^\circ\text{C}$  (reflux de l'éthanol technique).

#### III-3.1.2 Taux de silylation

Les groupements TMS sont relativement proches de la surface. Dans l'optique de mettre en avant l'influence de l'accessibilité au pied siloxane de greffage (Si-O-Si), les tests de dégreffage ont été réalisés pour des matériaux partiellement silylés à 50 (LUS-AS<sub>1</sub>E) et à 80 % (LUS-AS<sub>2</sub>E) de recouvrement en TMS.

#### III-3.1.3 Nature de l'agent désilylant

On peut supposer que la rupture de la liaison  $\equiv O-Si(CH_3)_3$  peut être directe à la suite d'une réaction de substitution nucléophile sur l'atome de silicium ou favorisée par l'activation électrophile de l'atome d'oxygène (Figure 3. 13). Nous avons donc choisi des réactifs selon leur caractère électrophile ou nucléophile. Notons que l'atome de silicium  $Si_{\text{inorg}}$  de la matrice silicique est peu enclin à inverser sa configuration et sera donc *a priori* peu sollicité par une substitution nucléophile.

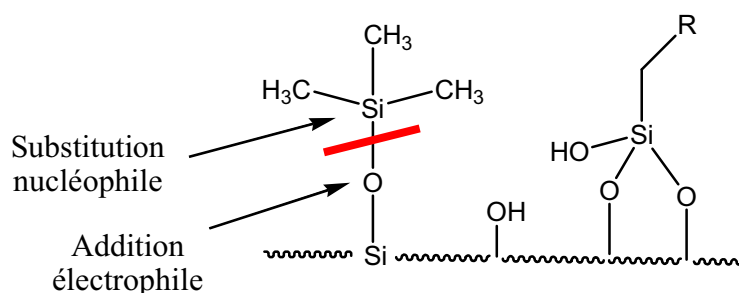


Figure 3. 13 : Tests de dégreffage des fonctions TMS.

### III-3.1.3.1 Agents électrophiles

L'objectif a été de caractériser l'action d'acides de Brønsted tels que les acides minéraux HCl, NH<sub>4</sub>Cl et NH<sub>4</sub>AcO, et l'acide organique CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (acide acétique). Au vu des observations rapportées par les membres du groupe (décrites ci-dessus), nous avons également testé l'action d'un acide de Lewis, l'ion cuivre (II), avec l'introduction des sels CuCl<sub>2</sub> (chlorure de cuivre) et Cu(Tf)<sub>2</sub> (trifluorométhane sulfonate de cuivre).

### III-3.1.3.2 Agents nucléophiles

Afin de figurer une attaque nucléophile, nous avons utilisé des amines, car nous avons vu que des dégreffages non souhaités ont déjà été observés au laboratoire avec ces fonctions. En particulier, une amine primaire (l'héxylamine), secondaire (la diéthylamine), secondaire encombrée (la 2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine) et tertiaire (la triméthylamine) ont été introduites dans le milieu réactionnel.

Le but est de spécifier l'influence de la basicité et de la nucléophilie de ces réactifs sur le dégreffage des TMS. Pour cela, on s'est tout d'abord assuré que dans les conditions des tests, les amines étaient bien majoritairement sous leur forme non protonée. Les tests sont menés dans l'EtOH<sub>tec</sub> : les pK<sub>a</sub>\* (pour reprendre la notation vue précédemment pour le pH\*) des amines considérées ont du être établis *via* le dosage d'une solution éthanolique d'amine par une solution d'acide chlorhydrique. Le comportement d'acide fort d'HCl dans l'EtOH<sub>tec</sub> ayant été mis en évidence (cf. III-2.2.2.), l'équation classique de dosage d'une base faible par un acide fort a été utilisée pour paramétrer les courbes obtenues, à l'aide du logiciel Gnuplot® et des indications de Paul Fleurat-Lessard, maître de conférence au laboratoire. Nous avons ainsi déterminé les pK<sub>a</sub>\* suivants (Tableau 3. 4) :

Tableau 3. 4 : pKa\* (dans l'EtOH<sub>tec</sub>) des amines testées.

Amine	pKa*	pKa (H <sub>2</sub> O)
Héxylamine	8,0	10,6
Diéthylamine	9,7	10,5
2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine	9,6	11,1
Triméthylamine	10,3	11,0

Les valeurs de pKa\* obtenues sont inférieures aux pKa des couples dans l'eau. En effet l'éthanol technique est peu dispersant<sup>[9, 10]</sup> (constante diélectrique  $\epsilon_r = 24$  pour l'éthanol, 80 pour l'eau). Les ions sont moins bien solvatés<sup>[9, 10]</sup>, ce qui, dans le cas des amines, réduit le domaine de prédominance de la forme acide.

Que peut-on en déduire sur la nature des amines présentes dans le milieu réactionnel lors de la réaction de dégreffage ? L'action des amines a été menée sur un matériau silylé à hauteur de 50 % en TMS (LUS-AS<sub>1</sub>E). La mise en suspension de ce solide dans les conditions typiques des tests (200 mg dans 50 mL d'EtOH<sub>tec</sub> et ajout de la quantité voulue en amine) a conduit à des mesures de pH\* du milieu proches de pH\* = 11. Nous avons donc conclu que les formes basiques des amines étaient bien prédominantes dans ce milieu.

### III-3.1.4 Type d'ancrage

Les groupements triméthylsilyl TMS ne possèdent qu'un point d'ancrage, c'est à dire qu'une seule liaison avec la surface. On le qualifiera par la suite de greffage monopode. On peut imaginer qu'en renforçant cette attache en multipliant les points d'ancrage, on diminue le risque de dégreffage. Pour visualiser cet effet, une fonction de type trichlorosilane -SiCl<sub>3</sub> a été introduite à la surface. On s'attend ainsi à un minimum de deux voire trois points d'ancrage (greffage multipode), selon le type d'immobilisation de cette fonction (Figure 3. 14) :

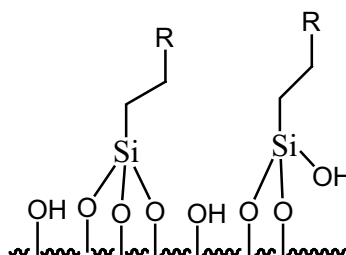


Figure 3. 14 : Ancrage multipode de fonctions trichlorosilanes.

De plus, comme on l'a vu, on cherche à identifier facilement par IR la fonction greffée. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur la molécule de cyanopropyltrichlorosilane, qui possède à la fois un possible ancrage multipode  $-\text{SiCl}_3$  et une fonction nitrile  $-\text{C}\equiv\text{N}$  de bande de vibration d'élongation centrée à  $2250\text{ cm}^{-1}$ .

## **III-3.2 Suivi du dégreffage par spectroscopie IR et par ATG**

### **III-3.2.1 Traitement des données issues des analyses IR**

La démarche est la même que celle explicitée précédemment : les spectres sont ajustés par soustraction de la ligne de base, et normalisés sur la bande à  $450\text{ cm}^{-1}$ .

### **III-3.2.2 Traitement des données issues des analyses ATG**

Afin de compléter les données fournies par l'étude IR, une étude thermogravimétrique a été tentée, en particulier lorsque le matériau étudié contient uniquement des molécules de tensioactif et des molécules de TMS, en plus de la matrice inorganique bien sûr. Ces constituants présentent des domaines de température de dégradation relativement distincts :

- de  $0$  à  $120^\circ\text{C}$  : évaporation des solvants.
- de  $120$  à  $400^\circ\text{C}$  : dégradation thermique du tensioactif.
- de  $400$  à  $650^\circ\text{C}$  : dégradation thermique des TMS.

Ces domaines peuvent paraître relativement larges. En particulier, nous avons observé que la dégradation des TMS n'était généralement pas localisable sur une plage étroite de température. La quantité de TMS présents en surface et la nature de leur distribution (homogène, en paquet...) semblent également influencer le profil de dégradation. Nous avons donc choisi de comptabiliser l'ensemble des groupements TMS dégradés entre  $400$  et  $650^\circ\text{C}$ , afin de s'affranchir des paramètres évoqués ci-dessus.

Les données extraites d'un thermogramme sont la masse résiduelle du matériau et la perte de masse sur ces domaines de température.

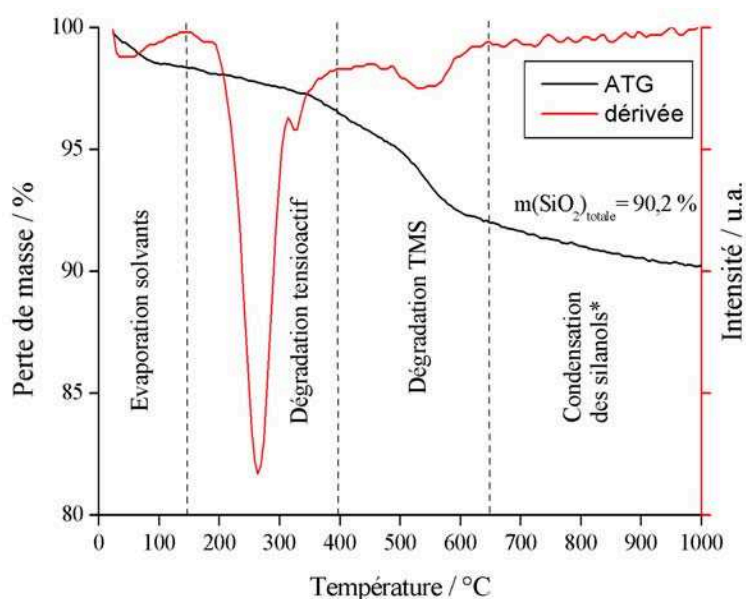


Figure 3. 15 : ATG d'une LUS-ASE.

\*la condensation des silanols débute dès 400°C mais demeure le seul phénomène observable après 650°C.

Dans notre cas, il est important de remarquer que l'analyse de la quantité de groupements greffés ne peut être directe. En effet, la masse résiduelle  $m(\text{SiO}_2)_{\text{totale}}$  tient compte du silicium inorganique de la matrice initiale mais aussi du silicium organique apporté par les groupements greffés (cf. II-2.3.). Ainsi, la perte de masse relative à la dégradation d'une molécule de TMS ne correspond pas à un groupement TMS dans son intégralité, puisque ce dernier contient un atome de silicium comptabilisé dans la masse résiduelle. Nous avons donc cherché à évaluer la perte de masse véritable lors de la dégradation d'une molécule de TMS. Pour cela, nous avons effectué l'hypothèse suivante :

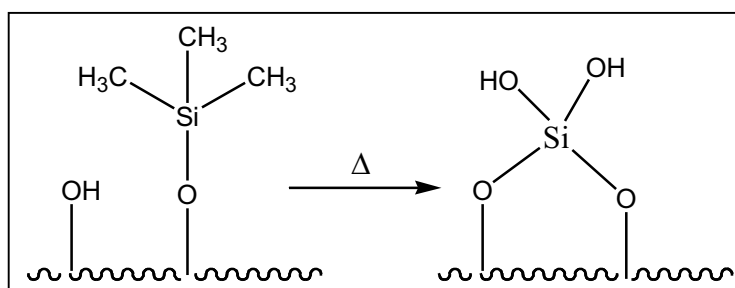


Figure 3. 16 : Schéma de dégradation thermique de TMS conduisant à deux silanols géminaux.

Sous l'action de la chaleur, un pont  $\equiv\text{O}-\text{Si}-\text{O}\equiv$  se crée en formant deux silanols géminaux. La masse molaire du fragment décomposé est donc  $m = 3M_{\text{C}} + 10M_{\text{H}} - 2M_{\text{O}} - 2M_{\text{H}} = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On exprime alors la quantité de matière arrachée par rapport à la quantité de silice inorganique :

$$A = \frac{n(\text{fragment décomposé})}{n(\text{SiO}_2)_{\text{inorg}}} = \frac{n(\text{fragment décomposé})}{n(\text{SiO}_2)_{\text{totale}} - n(\text{SiO}_2)_{\text{orga}}} = \frac{n(\text{fragment décomposé})}{n(\text{SiO}_2)_{\text{totale}} - n(\text{fragment décomposé})}$$

avec  $n(\text{SiO}_2)_{\text{totale}} = \text{masse résiduelle} / 60$ .

On rappelle qu'on a  $n(\text{SiO}_2)_{\text{orga}} = n(\text{fragment décomposé})$  car une molécule de TMS contient à la base 1 atome de silicium.

La démarche est bien sûr la même si on considère une autre voie de dégradation thermique des TMS, conduisant par exemple à un silanol isolé (Figure 3. 17) :



Figure 3. 17 : Schéma de dégradation thermique de TMS conduisant à un silanol isolé.

Dans ce cas, la masse molaire du fragment décomposé devient égale à  $3M_C + 11M_H - M_O - M_H = 30 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le suivi par ATG du dégreffage de fonctions TMS est une étude relative. De ce fait, le choix d'une hypothèse sur le mode de dégradation des TMS ne semble pas déterminant. Cette méthode présente par ailleurs certaines limites, en particulier lorsque plusieurs groupements ont des domaines de dégradation thermique pouvant se chevaucher. On ne peut alors distinguer les différentes contributions dans les pertes de masse. Nous avons été confrontés à ce problème lors de l'étude du dégreffage des TMS par action des sels de cuivre ( $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CuTf}_2$ ), des amines ou encore lors de l'étude des matériaux présentant à la fois des groupements TMS et des groupements cyanopropyles. De plus, il semble que la décomposition des groupements méthyles des TMS ne soit pas localisée en température. On peut alors ne pas pouvoir négliger la contribution du phénomène de condensation des silanols, qui débute dès  $200^\circ\text{C}$ .

### III-3.3 Résultats

#### III-3.3.1 Influence de la température

Cette première étude est centrée sur l'influence de la température sur la réaction de dégreffage. L'ensemble du traitement des données IR et ATG est illustré (Figure 3. 18 et Figure 3. 19).

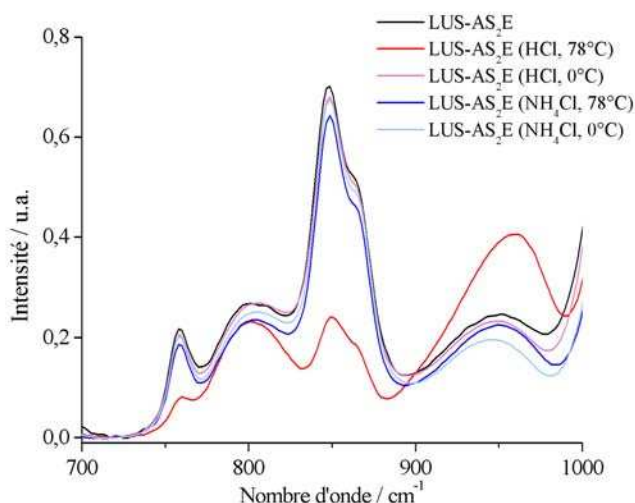


Figure 3. 18 : Suivi IR de l'influence de la température sur le dégreffage des TMS d'une **LUS-AS<sub>2</sub>E** (80 % TMS).

De manière qualitative, on remarque rapidement que les traitements [HCl, 0°C], [NH<sub>4</sub>Cl, 78°C] et [NH<sub>4</sub>Cl, 0°C] semblent de ne pas avoir beaucoup d'effet sur les groupements TMS, alors que le traitement [HCl, 78°C] s'accompagne d'une forte diminution de la bande à 850 cm<sup>-1</sup> (courbe rouge).

Les thermogrammes sont exploités en mesurant la perte de masse (%) comptabilisée entre 400 et 650°C (dégradation des TMS) et la masse résiduelle du matériau correspondant. Par exemple, l'analyse ATG du matériau **LUS-AS<sub>2</sub>E** (courbes noires) se caractérise par une masse résiduelle de 89,5 % et une perte de masse correspondant à la dégradation des TMS de 4,49 %. Pour le matériau ayant subi le traitement [HCl, 78°C] cette perte de masse est de 3,29 % (courbe rouge), et la masse résiduelle du solide semble très proche de celle du matériau **LUS-AS<sub>2</sub>E** initial.

L'ensemble des données IR et ATG traitées pour les tests [HCl, 0°C], [HCl, 78°C], [NH<sub>4</sub>Cl, 0°C], [NH<sub>4</sub>Cl, 78°C] et [Cu(Tf)<sub>2</sub>, 0°C] , [Cu(Tf)<sub>2</sub>, 78°C] effectués sur la **LUS-AS<sub>2</sub>E** est



résumé dans le Tableau 3. 5. On peut ainsi convertir les hauteurs de pic à  $850\text{ cm}^{-1}$  mesurées en IR et les quantités de matière de fragment décomposé par moles de silicium inorganique  $\text{Si}_{\text{inorg}}$  obtenues par ATG en pourcentages de groupements TMS dégreffés par rapport au matériau initial  $\text{LUS-AS}_2\text{E}$ .

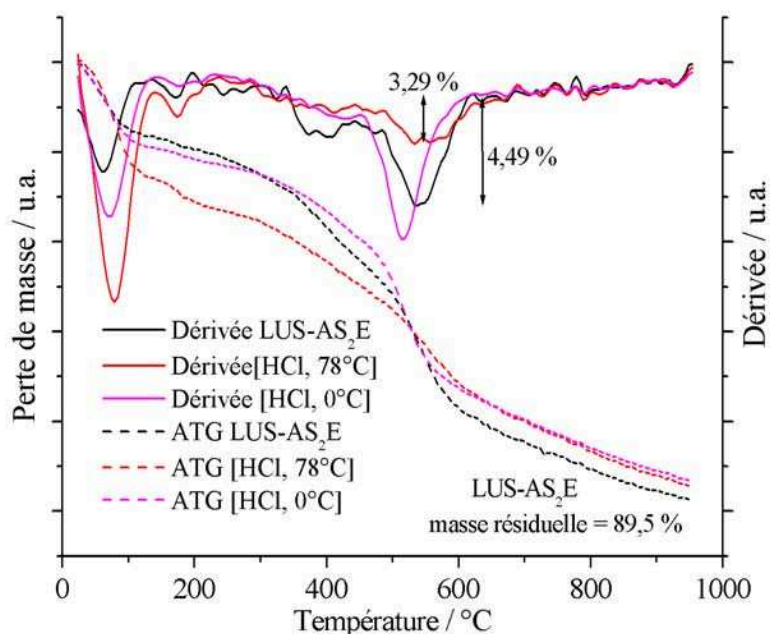


Figure 3. 19 : Suivi ATG de l'influence de la température sur le dégreffage des TMS d'une  $\text{LUS-AS}_2\text{E}$  (80 % TMS).

Tableau 3. 5 : Influence de la température sur le dégreffage des TMS - comparaison IR / ATG.

	IR Intensité $\nu(\text{Si-C})$ ( $850\text{ cm}^{-1}$ )	ATG $n(\text{fragment arraché})/$ $n(\text{SiO}_2)_{\text{inorg}}$	IR dégreffage TMS <sup>a</sup> %	ATG dégreffage TMS <sup>a</sup> %
<b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b>	0,70	0,33	-	-
HCl, 78°C	0,24	0,22	66	33
HCl, 0°C	0,68	0,32	3	3
$\text{CuTf}_2^{\text{b}}$ , 78°C	0,46	-	34	- <sup>c</sup>
$\text{CuTf}_2^{\text{b}}$ , 0°C	0,62	-	11	- <sup>c</sup>
$\text{NH}_4\text{Cl}$ , 78°C	0,64	0,32	9	3
$\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0°C	0,68	0,31	3	6

<sup>a</sup> par rapport au matériau  $\text{LUS-AS}_2\text{E}$  ; <sup>b</sup> Trifluorométhane sulfonate de cuivre (II) ; <sup>c</sup> non mesurable

La lecture de ce tableau peut ne pas être immédiate : afin de clarifier la présentation des résultats, dans la suite de ce chapitre on ne donnera que les pourcentages de dégreffage de TMS selon les conditions des réactions de tests (Figure 3. 20). Les tableaux seront fournis en annexe.

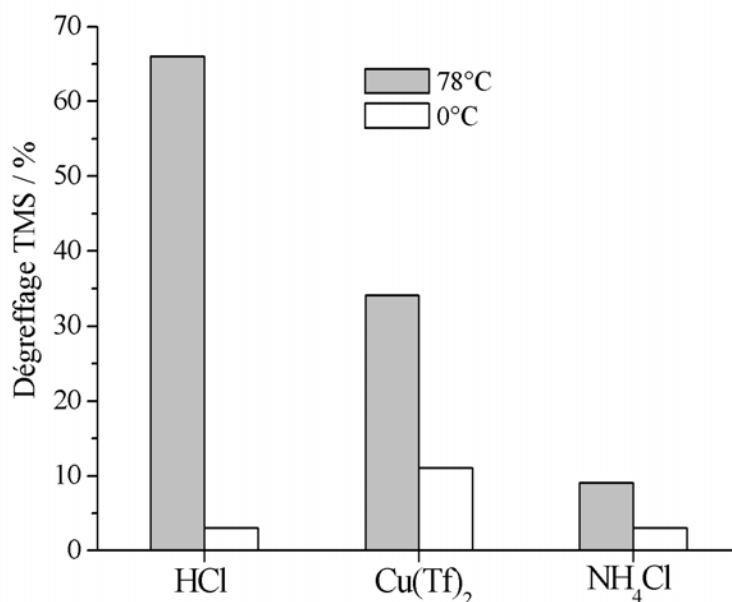


Figure 3. 20 : Rendement du dégreffage des TMS (%) selon la température.

On se restreint tout d'abord à l'examen des données IR : on considèrera par la suite qu'une erreur d'environ 5 % est à prendre en compte sur le calcul du pourcentage de dégreffage. Autrement dit, un pourcentage inférieur à 5 % ne sera pas considéré comme significatif. On observe que le test [HCl, 78°C] entraîne le plus fort taux de dégreffage (66 %). Si cette réaction est effectuée à 0°C, elle devient quasi inoffensive vis-à-vis des TMS (3% de dégreffage seulement). On retrouve cette évolution pour les tests effectués avec le triflate de cuivre (II) : à 78°C la réaction entraîne un dégreffage notable de 34 % de TMS, et à 0°C 11%. Par ailleurs, les tests effectués avec le chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl n'ont apparemment pas une grande influence sur les TMS, aussi bien à chaud qu'à froid.

Les données ATG confirment ces premiers résultats pour les tests réalisés avec l'acide chlorhydrique. Cependant, on remarque que l'on n'atteint pas le même pourcentage de dégreffage : pour le test [HCl, 78°C] on mesure par exemple 33 % au lieu des 66 % énoncés par l'IR. Cette différence est exaltée dans le cas des tests avec NH<sub>4</sub>Cl, pour lesquels le dégreffage semble même plus efficace à froid qu'à chaud. Ceci peut probablement être justifié par la contribution de la condensation des silanols dans le décompte de la perte de masse dans

le domaine 400 - 650°C considéré. Cette contribution tendrait à surestimer la quantité de TMS présents à la surface du matériau après le test, et par conséquent à sous-estimer le pourcentage de dégreffage. De plus, les tests à base de cuivre se sont révélés inexploitable, car la présence résiduelle de cuivre dans le matériau après test (le solide prend une couleur légèrement bleu-verte) semble de la même manière fausser l'estimation du rapport  $n(\text{fragment décomposé})/n(\text{SiO}_2)_{\text{inorg}}$ .

En conclusion, il apparaît qu'une température basse (0°C) permet de protéger efficacement les fonctions TMS greffées en surface. Par la suite, on s'est limité à l'exploitation des données IR.

### III-3.3.2 Influence du taux de silylation

On cherche à comparer l'action des agents désilylants sur deux matériaux partiellement silylés, l'un à hauteur de 50 % de recouvrement en TMS (**LUS-AS<sub>1</sub>E**), et l'autre à 80 % en TMS (**LUS-AS<sub>2</sub>E**). Les réactions sont effectuées à 78°C afin de favoriser le dégreffage (cf. ci-dessus).

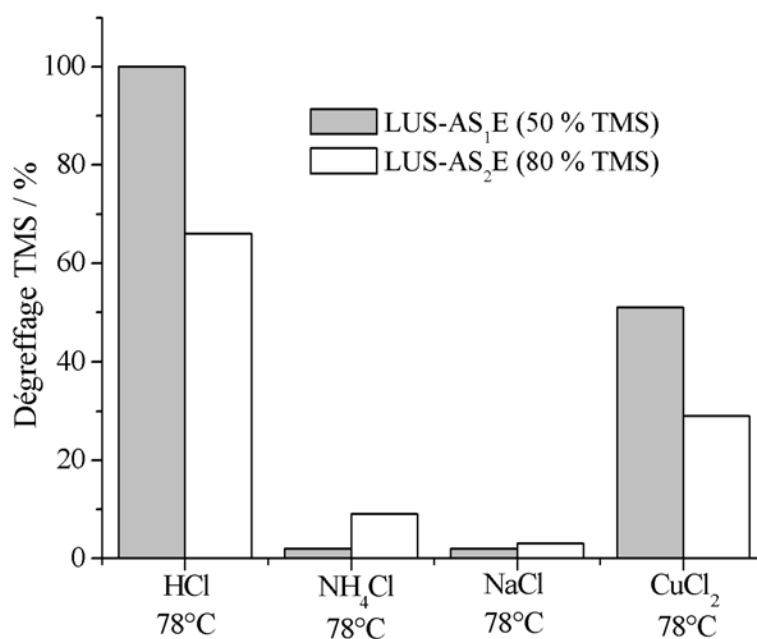


Figure 3. 21 : Influence du taux de silylation de la **LUS-ASE** sur le dégreffage des TMS (%).

Les tests effectués avec [HCl, 78°C] et [CuCl<sub>2</sub>, 78°C] mettent en avant un plus fort dégreffage pour le matériau le moins silylé **LUS-AS<sub>1</sub>E**. En effet, les conditions [HCl, 78°C] entraînent un dégreffage total (100 %) des fonctions TMS pour la **LUS-AS<sub>1</sub>E**, contre 66 % pour la **LUS-**

**AS<sub>2</sub>E** ; les conditions [CuCl<sub>2</sub>, 78°C] dégreffent 51 % des TMS sur la **LUS-AS<sub>1</sub>E**, et 30 % pour la **LUS-AS<sub>2</sub>E**. La tendance semble s'inverser pour les tests effectués avec [NH<sub>4</sub>Cl, 78°C] et [NaCl, 78°C] mais les taux de dégreffage observés sont inférieurs à 5 %, soit en dessous de la limite d'imprécision que nous nous sommes fixés. On n'en tiendra par conséquent pas compte.

La quantité d'agent désilylant ajoutée est identique pour chaque test, quelque soit le taux de silylation initial du matériau. On peut donc penser qu'une couverture en TMS plus élevée entraîne juste une diminution du nombre d'équivalents de réactifs désilylants par TMS greffés. Cependant, dans tous les cas on s'est placé en grand excès (de 9 à 15 eq. de réactifs). Il est donc fort probable que les différences de taux de dégreffage soient plutôt dues à une moindre accessibilité du « pied »  $\equiv\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$  pour un matériau à fort recouvrement en TMS **LUS-AS<sub>2</sub>E**. L'angle d'attaque des réactifs est ainsi diminué par une fonctionnalisation de surface plus dense.

En conclusion, on retiendra que plus le taux de silylation d'un matériau est élevé, plus les groupements greffés sont protégés. La rupture de la liaison  $\equiv\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$  semble donc résulter d'une attaque plutôt intermoléculaire, c'est à dire sans l'intervention des groupements hydroxyles de surface vicinaux. En effet, même dans les cas de forts taux de silylation, une certaine quantité de silanols de surface restent libres. Si ces groupements participaient au dégreffage des TMS, on ne devrait *a priori* pas observer de diminution du pourcentage de TMS dégreffés pour ce type de matériau.

### **III-3.3.3 Influence de la nature de l'agent désilylant**

#### **III-3.3.3.1 Agents électrophiles**

Les tests décrits ci-dessous ont été effectués dans les conditions les plus favorables au dégreffage, c'est-à-dire à 78°C et sur un matériau moyennement silylé **LUS-AS<sub>1</sub>E** (50 % de TMS). L'action de l'acide chlorhydrique HCl, de l'acide acétique AcOH, des sels NaCl, NH<sub>4</sub>Cl et NH<sub>4</sub>AcO et des sels de cuivre CuCl<sub>2</sub> et CuTf<sub>2</sub> sont résumées Figure 3. 22.

L'acide chlorhydrique, comme vu précédemment, arrive en tête avec un dégreffage de près de 100 % des fonctions TMS greffées. En deuxième position, on relève les sels de chlorure de cuivre (II) CuCl<sub>2</sub> et d'acétate d'ammonium NH<sub>4</sub>AcO, qui entraînent environ 35 % de dégreffage. L'acide acétique, le chlorure de sodium et d'ammonium semblent sans effet

notoire sur les TMS (2% de dégreffage). Enfin, l'action du triflate de cuivre (II)  $\text{CuTf}_2$  n'a pas pu être évaluée, car l'étude du spectre IR obtenu pour ce test a donné une hauteur de la bande à  $850\text{ cm}^{-1}$  supérieure à celle du matériau **LUS-AS<sub>1</sub>E** initial. L'ion triflate présentant des bandes de vibration dans le même domaine ( $\nu(\text{C-F}) \approx 1000\text{ cm}^{-1}$ ), on peut penser que cela fausse l'étude de notre bande cible à  $850\text{ cm}^{-1}$ .

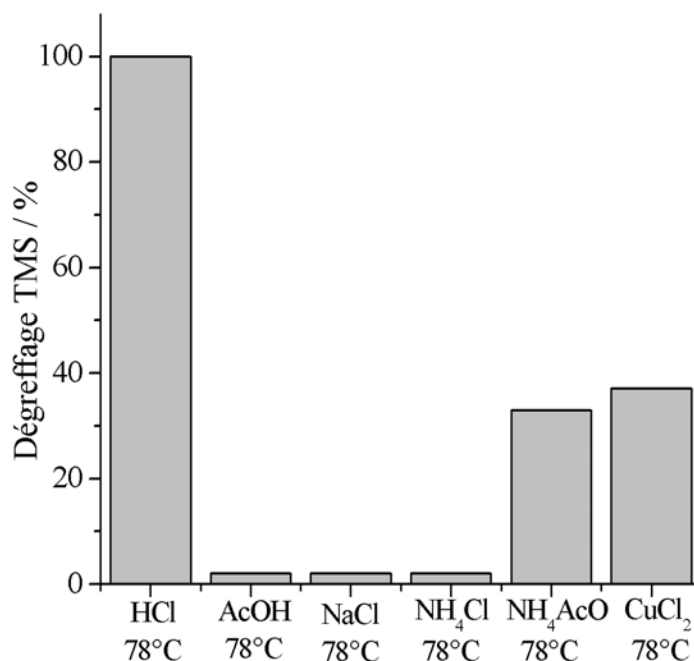


Figure 3. 22 : Influence de la nature du réactif électrophile sur le dégreffage des TMS (%) de la **LUS-AS<sub>1</sub>E** (50 % TMS).

D'après ces résultats, c'est l'espèce ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) qui semble être à la base du processus de dégreffage. L'inaction du sel NaCl innocentant le chlorure, on peut penser que c'est bien le proton qui déclenche la rupture de la liaison  $\equiv\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Dans le cas des sels d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{AcO}^-$ ), la différence de réactivité selon la nature du contre ion peut paraître surprenante. L'acétate est *a priori* un mauvais nucléophile, car la charge négative de l'ion est délocalisée sur le groupement carboxylate  $\text{COO}^-$ . Il n'est donc probablement pas responsable du dégreffage observé pour  $\text{NH}_4\text{AcO}$ . On peut alors penser que la différence de réactivité résulte d'une différence de dispersion des deux paires d'ions. On l'a dit, l'éthanol technique utilisé comme solvant pour les tests a une constante diélectrique plutôt faible<sup>[9, 10]</sup>  $\epsilon_r = 24$ . L'acétate étant plus « gros » que le chlorure, il peut être moins lié à l'ammonium, ce qui rendrait ce dernier plus disponible pour une addition électrophile que dans la paire ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Enfin, le pKa du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est de 9,2 en

milieu aqueux. Les ions étant moins bien solvatés dans l'éthanol technique, le  $pK_a^*$  correspondant est probablement plus faible. Le milieu réactionnel, constitué par la mise en suspension dans l' $EtOH_{tec}$  du matériau **LUS-AS<sub>1</sub>E**, est de  $pH^*$  environ égal à 5,5 (cf. III-2.). On s'attend donc à une concentration en protons dans ce milieu non négligeable mais relativement faible, ce qui pourrait expliquer la valeur du pourcentage de dégreffage obtenue pour  $NH_4AcO$  (intéressante mais inférieure à celle obtenue pour  $HCl$ ). Cet argument peut également être repris pour justifier l'absence de réactivité de l'acide acétique  $AcOH$ . En effet, le  $pK_a$  en milieu aqueux du couple  $AcOH/ AcO^-$  est de 4,8. Dans l' $EtOH_{tec}$  on s'attend à une augmentation de cette valeur du fait de la moindre solvatation des ions. La concentration en protons est donc *a priori* très faible.

Enfin, le dégreffage observé pour le sel  $CuCl_2$  atteste de l'action de l'ion métallique en tant qu'acide de Lewis. On peut ainsi imaginer une activation électrophile de l'oxygène du pied TMS par coordination du cuivre (II), au reste oxophile. Cette coordination est de plus confirmée par la présence résiduelle de cuivre dans les échantillons, même après lavages : outre la légère couleur bleue du matériau obtenu, l'étude UV-Visible solide (DRUV) révèle une bande de transfert de charge vers 800 nm, compatible avec la présence de cuivre en interaction avec la surface.

On peut finalement envisager un mécanisme au cours duquel l'oxygène du « pied » TMS serait activé par un proton ou un acide de Lewis (ion cuivre (II) par exemple), puis une molécule de solvant, éthanol ou eau, finaliserait le dégreffage par substitution nucléophile.

### III-3.3.3.2 Agents nucléophiles

Dans ce paragraphe sont décrits les résultats obtenus pour les tests effectués à partir des amines hexylamine, diéthylamine, 2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine et triméthylamine (Figure 3. 23).

On constate que c'est la diéthylamine qui entraîne le plus fort taux de dégreffage (56 %), suivie de la 2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine et de la triméthylamine (environ 22 %), et enfin l'hexylamine (12 %).

La diéthylamine semble rassembler les caractéristiques d'un composé à la fois peu encombré et bien enrichi par l'effet inductif des deux groupements éthyles. Ceci pourrait justifier sa réactivité nucléophile intéressante vis-à-vis des TMS. Les résultats intermédiaires obtenus

pour la 2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine et la triméthylamine semblent être liés à l'encombrement stérique de l'atome d'azote dans ces deux composés, malgré l'induction des groupements substitués. Enfin, le faible taux de dégreffage mesuré pour l'héxylamine peut paraître surprenant : l'effet inductif de la chaîne carbonée ainsi que le faible encombrement de l'atome d'azote devrait conduire à un dégreffage plus important. L'état de surface du matériau partiellement silylé **LUS-AS<sub>1</sub>E** joue probablement ici un rôle : les silanols de surface non cappés, c'est-à-dire non recouverts par des groupements TMS, rendent la surface partiellement hydrophile. Cela peut fortement diminuer l'affinité de la surface avec la chaîne carbonée hydrophobe de l'hexylamine, et perturber l'approche de ce réactif.

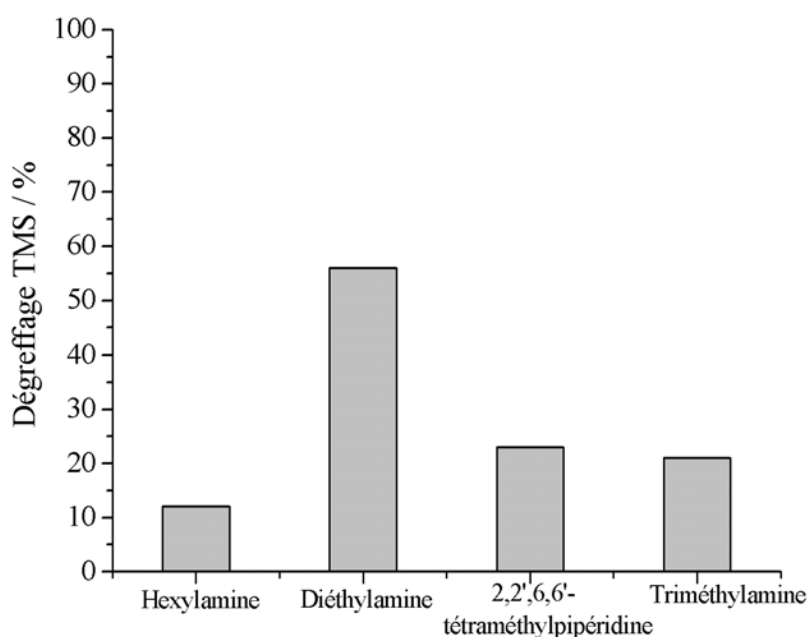


Figure 3. 23 : Influence de la nature du réactif nucléophile sur le dégreffage des TMS (%) de la **LUS-AS<sub>1</sub>E** (50 % TMS).

En conclusion, ces tests ont mis en évidence la réactivité des amines vis-à-vis des groupements TMS greffés en surface. Plus le composé utilisé est nucléophile (riche en électrons et peu encombré), plus le taux de dégreffage peut être important. Ceci confirme la possibilité de rupture de la liaison  $\equiv\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$  par attaque nucléophile directe.

### III-3.3.4 Influence du type d'ancrage

Enfin, l'influence du type d'ancrage (monopode ou multipode) a été évaluée à partir d'un matériau bifonctionnalisé. La **LUS-AS<sub>1</sub>EC** obtenue présente une surface recouverte à la fois par environ 40 % de groupements TMS (dits « monopodes ») et 50 % de groupements cyano-





dans des réactions de deux heures et d'une nuit. La tendance observée s'accroît : au bout de deux heures, 66 % des TMS sont dégreffés, et au bout d'une nuit, la quasi totalité des TMS est retirée. Dans tous les cas, la couverture en cyanopropyl a été maintenue. On précise que les valeurs relevées au bout de deux heures et d'une nuit sont bien relatives au matériau initial **LUS-AS<sub>1</sub>EC**, car les tests ont été à chaque fois menés avec du matériau **LUS-AS<sub>1</sub>EC** « neuf » non reconduit dans la réaction de test.

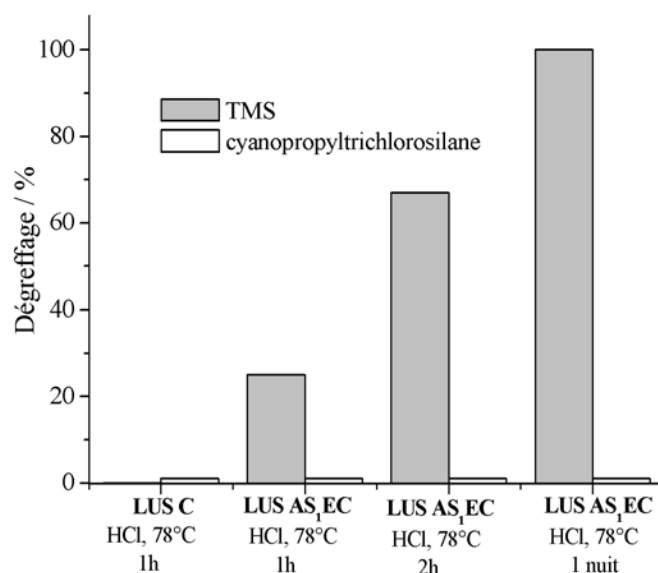


Figure 3. 25 : Influence du type d'ancrage sur le dégreffage.

On observe donc une sélectivité du dégreffage en fonction du type d'ancrage des fonctions présentes à la surface. Les fonctions monopodes, avec un seul point d'ancrage, ne résistent pas à l'action d'acide à chaud, alors que les fonctions multipodes, à deux ou trois points d'ancrage, sont maintenues à la surface.

### III-3.4 Conclusions

L'étude du dégreffage des fonctions TMS a permis de mettre en évidence les considérations expérimentales que l'on doit nécessairement prendre en compte pour un suivi contrôlé du recouvrement surfacique :

- travailler à basse température et avec des matériaux comportant une couverture en TMS suffisamment élevée.
- se méfier de l'utilisation de sources de proton  $H^+$  ou d'acide de Lewis (cuivre), ainsi que d'amines (riches en électrons et peu encombrées).

- préférer une fonctionnalisation de la surface à partir de molécules comportant plusieurs points d'ancrage (multipodes).

La rupture de la liaison  $\equiv\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$  semble être favorisée par l'addition électrophile de proton ou d'acide de Lewis sur l'oxygène du pied TMS, et finalisée par une substitution nucléophile réalisée par les molécules de solvants ou les réactifs nucléophiles éventuellement présents dans le milieu.

Pour aller plus loin, nous avons envisagé d'utiliser le processus de dégreffage de manière positive, c'est-à-dire non pas comme un écueil au maintien des fonctions TMS à la surface, mais au contraire comme moyen de retirer sélectivement ces fonctions. Il s'agirait de faire jouer aux molécules de TMS un rôle de cache moléculaire, comme les molécules de tensioactifs pour les premières étapes de fonctionnalisation du matériau. La mise en place de ce « pochoir inverse » est détaillée dans la suite.

### **III-4 Application : mise en place d'un « pochoir inverse »**

L'objectif de ce dernier travail est d'utiliser les résultats des tests de dégreffage des TMS pour protéger les fonctions silanols de surface par ces groupements TMS, puis de les déprotéger efficacement. Jusqu'à présent, le greffage partiel ou total de molécules de TMS à la surface était effectué dans le but de fonctionnaliser la surface de manière irréversible : créer une couverture plus ou moins hydrophobe ou permettre une bifonctionnalisation de la surface avec un isolement des sites. Bien que rendre la surface partiellement hydrophobe puisse être nécessaire à un certain stade de fonctionnalisation, cela pourrait être inutile voire gênant pour d'autres étapes ou pour le matériau final. Plus encore, les TMS introduits occupent une partie des silanols de surface, ce qui limite les possibilités de bifonctionnalisation. A notre connaissance, les seuls exemples de bifonctionnalisation avec isolement de site sont réalisés à partir de groupements TMS et d'une autre molécule<sup>[2, 11, 12]</sup>. Peut-on alors mettre en place une procédure de bifonctionnalisation qui utiliserait dans un premier temps les TMS comme agent espaceur, puis, une fois la deuxième fonction introduite, libérerait les emplacements des TMS en vue du greffage d'une troisième fonction ?

### III-4.1 Séquence de fonctionnalisation du matériau

Mettons à profit l'utilisation de différents types d'ancrage de molécules (monopode ou multipode) et de fonctions facilement détectables et quantifiables (suivi par IR). En effet, nous avons appris à greffer une fonction **f1**, puis une fonction **f2**. Nous avons montré que la fonction **f1** pouvait ensuite être retirée de manière sélective. Ce retrait peut-il être suivi du greffage d'une fonction **f3**, sans déplacement de la fonction **f2** (Figure 3. 26) ? Si c'est le cas, la fonction **f2** aura servi dans la dernière étape de cadre pour le greffage de la fonction **f3**. Il s'agit alors d'un effet de « pochoir inverse ».

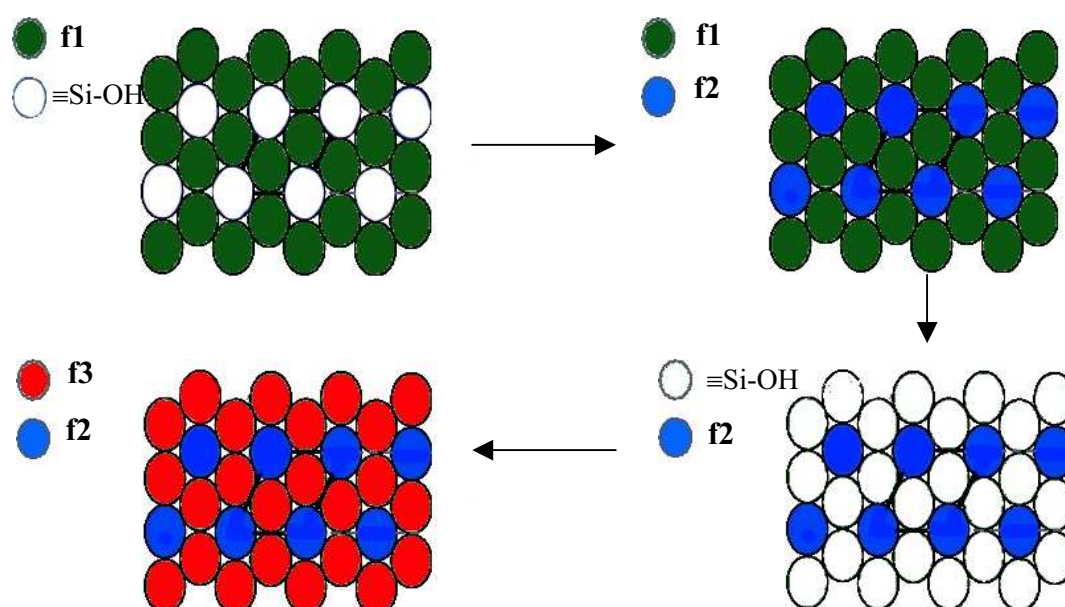


Figure 3. 26 : Schéma de la séquence dite de "pochoir inverse".

Dans la suite, on détaillera la séquence de fonctionnalisation du matériau qui met en place ce « pochoir inverse » réalisé par les groupements TMS, puis un suivi IR corrélé aux analyses élémentaires relevées à chaque stade permettra d'évaluer l'efficacité d'un tel procédé.

#### III-4.1.1 Choix du type d'ancrage

Comme on l'a vu ci-dessus, l'idée est d'utiliser la sélectivité du traitement [ $\text{HCl}$ ,  $78^\circ\text{C}$ ] vis-à-vis du type d'ancrage de la fonction greffée. Dans un premier temps, des groupements TMS monopodes **f1** sont introduits à la surface. Une deuxième fonction **f2** multipode de type trichlorosilane ( $-\text{SiCl}_3$ ) est ensuite greffée. Enfin, la troisième fonction **f3** introduite doit permettre de poursuivre le suivi semi-quantitatif effectué par IR. Notre choix s'est par

conséquent porté sur une attache de type -diméthylchlorosilane (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl), dont la signature IR devrait être facilement identifiable dans la fenêtre 700 - 900 cm<sup>-1</sup> (par analogie avec les TMS).

### III-4.1.2 Choix du type de fonction greffée

La séquence de fonctionnalisation du matériau est détaillée Figure 3. 27 :

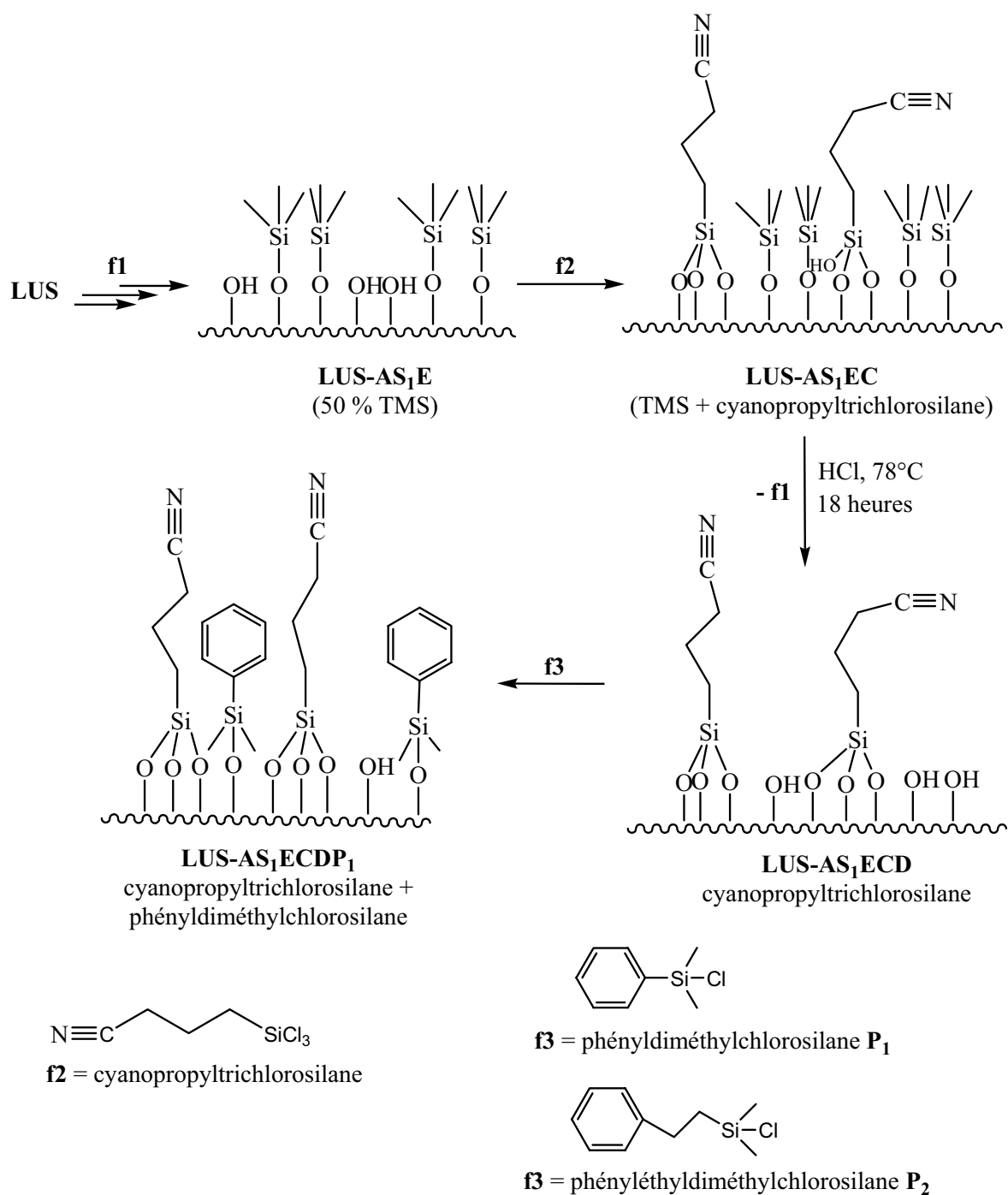


Figure 3. 27 : Séquence de fonctionnalisation dite de "pochoir inverse".

La fonction nitrile  $-C\equiv N$  a de nouveau été choisie pour être introduite en tant que deuxième fonction **f2**. En effet, on rappelle que la bande de vibration d'élongation de la liaison  $-C\equiv N$  sort distinctement à  $2250\text{ cm}^{-1}$ , et de plus ces molécules constituent la seule source d'atome d'azote sur le matériau. Le traitement des analyses élémentaires en sera simplifié. Enfin, la troisième fonction **f3** ne doit pas posséder des groupements qui puissent interagir avec ceux déjà présents à la surface ou interférer dans l'analyse IR du matériau. On a ainsi choisi d'introduire les molécules de phényl- ou phényléthyldiméthylchlorosilane. L'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la qualité du greffage de ces molécules pourra ainsi être testée.

### III-4.2 Suivi du « pochoir inverse » par spectroscopie IR et par analyses élémentaires

La famille de matériaux synthétisés a été suivie par IR et par analyses élémentaires, du matériau brut **LUS** au matériau bifonctionnalisé **LUS-AS<sub>i</sub>ECDP<sub>i</sub>** (**i = 1 ou 2**). L'ensemble des courbes obtenues est représenté Figure 3. 28.

On s'intéressera plus particulièrement aux trois fenêtres suivantes :

- $700 - 900\text{ cm}^{-1}$  : signature des fonctions **f1** et **f3** monopodes (TMS dans un premier temps, puis diméthylchlorosilane P<sub>1</sub> ou P<sub>2</sub>).
- $2200 - 2400\text{ cm}^{-1}$  : signature de la fonction **f2** multipode cyanopropyltrichlorosilane.
- $2800 - 3100\text{ cm}^{-1}$  : signature du tensioactif.

Le suivi qualitatif des vibrations  $\nu(\text{C-H})$  et  $\nu(\text{Si-C})$  montre que les étapes de fonctionnalisation de la **LUS** en **LUS-AS<sub>1</sub>E** consistent bien à extraire partiellement le tensioactif, à introduire une couverture partielle en TMS, puis à extraire le tensioactif restant tout en maintenant ces groupements à la surface. Dans la zone des vibrations  $\nu(\text{C-H})$  seuls les groupements méthyles  $-\text{CH}_3$  sont alors observables. Dans la deuxième étape, l'apparition de la bande de vibration  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  à  $2250\text{ cm}^{-1}$  atteste de l'introduction des molécules de cyanopropyltrichlorosilane dans le matériau **LUS-AS<sub>1</sub>EC**. Ceci est confirmé par la réapparition de bandes à  $2850$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements méthylènes  $-\text{CH}_2-$  présents dans la chaîne carbonée. La disparition des bandes  $\nu(\text{Si-C})$  à  $760$  et  $850\text{ cm}^{-1}$  et le maintien de celle à  $2250\text{ cm}^{-1}$  confirment le dégreffage sélectif des TMS pour le matériau **LUS-AS<sub>1</sub>ECD**.

Figure 3. 28 : Suivi IR de la séquence de pochoir inverse LUS  $\Rightarrow$  LUS-AS<sub>1</sub>ECDP.

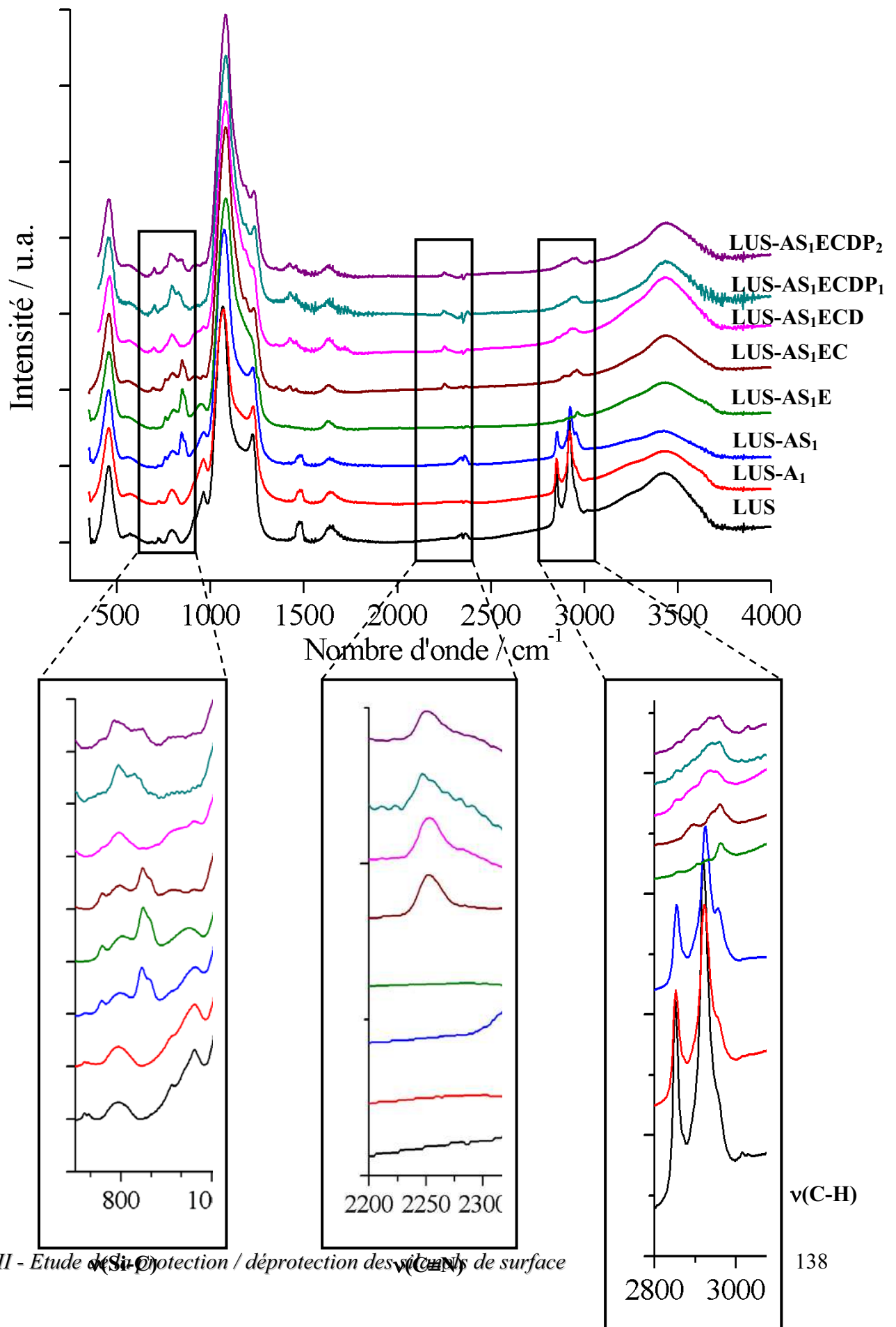


Tableau 3. 6 : Quantification des fonctions f1, f2 et f3 par IR et AE de la séquence de "pochoir inverse".

Matériaux	IR <sup>a</sup>				AE <sup>b</sup>			
	f1	f2	f3	Total	f1	f2	f3	Total
	$\nu(\text{Si-C})_{\text{TMS}}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Si-C})_{\text{P}_{1,2}}$		TMS/SiO <sub>2</sub>	cyano/SiO <sub>2</sub>	P <sub>1,2</sub> /SiO <sub>2</sub>	
% <sup>c</sup>	% <sup>c</sup>	% <sup>c</sup>	% <sup>d</sup>	% <sup>d</sup>	% <sup>d</sup>			
LUS TS	0,95 <b>100</b>	-	-	<b>100</b> <b>(± 5)</b>	0,22 <b>100</b>	-	-	<b>100</b> <b>(± 1)</b>
LUS C	-	0,10 <b>100</b>	-	<b>100</b> <b>(± 5)</b>	-	0,26 <b>100</b>	-	<b>100</b> <b>(± 1)</b>
LUS P <sub>1</sub>	-	-	0,67 <b>100</b>	<b>100</b> <b>(± 10)</b>	-	-	0,16 <b>100</b>	<b>100</b> <b>(± 1)</b>
LUS P <sub>2</sub>	-	-	0,42 <b>100</b>	<b>100</b> <b>(± 10)</b>	-	-	0,11 <b>100</b>	<b>100</b> <b>(± 1)</b>
LUS-AS <sub>1</sub>	0,48 <b>50</b>	-	-	<b>50</b> <b>(± 5)</b>	0,14 <b>64</b>	-	-	<b>64</b> <b>(± 3)</b>
LUS-AS <sub>1</sub> E	0,52 <b>55</b>	-	-	<b>55</b> <b>(± 5)</b>	0,15 <b>68</b>	-	-	<b>68</b> <b>(± 3)</b>
LUS-AS <sub>1</sub> EC	0,44 <b>46</b>	0,07 <b>70</b>	-	<b>116</b> <b>(± 10)</b>	0,12 <b>55</b>	0,25 <b>96</b>	-	<b>?</b>
LUS-AS <sub>1</sub> ECD	0 <b>0</b>	0,07 <b>70</b>	-	<b>70</b> <b>(± 10)</b>	0,04 <b>14</b>	0,21 <b>81</b>	-	<b>95</b> <b>(± 3)</b>
LUS-AS <sub>1</sub> ECDP <sub>1</sub>	-	0,045 <b>45</b>	0,30 <b>45</b>	<b>90</b> <b>(± 10)</b>	-	0,20 <b>77</b>	0,08 <b>50</b>	<b>?</b>
LUS-AS <sub>1</sub> ECDP <sub>2</sub>	-	0,20 <b>48</b>	0,04 <b>40</b>	<b>88</b> <b>(± 10)</b>	-	0,22 <b>85</b>	0,02 <b>23</b>	<b>108</b> <b>(± 3)</b>

<sup>a</sup> Intensité relative des bandes  $\nu(\text{Si-C})_{\text{TMS}}$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  et  $\nu(\text{Si-C})_{\text{P}_{1,2}}$  à respectivement 850, 2250 et 830 cm<sup>-1</sup> (spectres calibrés sur la bande à 450 cm<sup>-1</sup>, voir texte).

<sup>b</sup> Analyse rapportée au silicium inorganique en rapport molaire.

<sup>c</sup> pourcentage de recouvrement par rapport au recouvrement maximal obtenu pour une fonction greffée seule sur l'ensemble de la surface : 0,95 pour les TMS ; 0,10 pour les fonctions nitriles ; 0,67 pour P<sub>1</sub> et 0,42 pour P<sub>2</sub>.

<sup>d</sup> pourcentage de recouvrement par rapport au recouvrement maximal obtenu pour une fonction greffée seule sur l'ensemble de la surface : 0,22 pour les TMS ; 0,26 pour les fonctions nitriles ; 0,12 pour P<sub>1</sub> et 0,08 pour P<sub>2</sub>.

Enfin, la réapparition d'une bande vers  $830\text{ cm}^{-1}$  illustre le greffage des molécules de phényl- ( $P_1$ ) ou phényléthyldiméthylchlorosilane ( $P_2$ ) pour les matériaux **LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>1,2</sub>**. Le maintien de la bande à  $2250\text{ cm}^{-1}$  atteste de la bifonctionnalité du matériau obtenu.

L'étude semi-quantitative de ces matériaux est résumée dans le Tableau 3. 6. La colonne de droite regroupe les résultats obtenus d'après les analyses IR, c'est à dire les intensités relatives des bandes  $\nu(\text{Si-C})_{\text{TMS}}$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  et  $\nu(\text{Si-C})_{P_1, P_2}$  à respectivement  $850$ ,  $2250$  et  $830\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres ont été calibrés selon la procédure décrite précédemment. La colonne de gauche résume les résultats obtenus d'après les analyses élémentaires et thermogravimétriques des matériaux. Le détail des calculs qui relie les données brutes en atomes de carbone, azote et silicium aux rapports molaires en espèces /  $\text{SiO}_2$  inorganique est fourni en annexe.

Chaque technique peut être utilisée de manière indépendante lors du suivi des matériaux. On compare alors les chiffres relatifs à un stade de fonctionnalisation par rapport à un autre. Les tendances évoquées ci-dessus sont alors confirmées :

- maintien global de la couverture en TMS pendant les étapes d'extraction du reste du tensioactif puis de greffage des molécules de cyanopropyltrichlorosilane.
- dégreffage sélectif des fonctions TMS pour l'obtention du matériau **LUS-AS<sub>1</sub>ECD**.
- bifonctionnalisation réussie pour les matériaux **LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>1</sub>** et **LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>2</sub>**.

Toutefois, la profusion de techniques d'analyse n'est justifiée que si les résultats sont corrélés. Dans ce but, il nous est apparu plus simple de convertir les rapports obtenus par IR ou par analyses élémentaires en pourcentages de recouvrement. Il est alors nécessaire de préciser à quoi correspond un recouvrement de 100 %. Jusqu'à présent, un recouvrement total était considéré lorsqu'on atteignait 0,23 moles d'espèce greffée par moles de  $\text{SiO}_2$  inorganique, cette valeur étant établie d'après le recouvrement maximum obtenu avec des fonctions TMS. Cependant, dans le cas de fonctions multipodes cette valeur de 0,23 moles / moles de  $\text{SiO}_2$  inorganique n'a plus aucun sens. Il a donc été décidé qu'un recouvrement de 100 % correspondrait au recouvrement maximal obtenu pour un matériau monofonctionnalisé. La même définition a été appliquée en IR et en analyses élémentaires : ainsi une intensité relative de la bande  $\nu(\text{Si-C})_{\text{TMS}}$  à  $850\text{ cm}^{-1}$  de 0,95 ou un rapport molaire de 0,22 TMS/ $\text{SiO}_2$  inorganique correspondent à 100 % de recouvrement en TMS. De même, une intensité relative de la bande  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de 0,10 ou un rapport molaire de 0,26 cyano/ $\text{SiO}_2$  inorganique correspondent à 100 % de recouvrement en nitrile. Enfin, une intensité relative de la bande



$\nu(\text{Si-C})_{\text{P}_1}$  de 0,67 (0,42 pour  $\text{P}_2$ ) ou un rapport molaire de 0,12  $\text{P}_1/\text{SiO}_2$  inorganique (0,08 pour  $\text{P}_2$ ) correspondent à 100 % de recouvrement en  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$ . Les pourcentages de recouvrement partiels des fonctions pour les matériaux bifonctionnalisés ont ensuite été déduits par simple proportionnalité. Pour cela, un recouvrement linéaire des fonctions greffées a été supposé.

Cette définition du pourcentage de recouvrement est-elle pertinente ? Tout d'abord, nous avons cherché à comparer le « 100 % recouvrement » en IR au « 100 % recouvrement » en analyses élémentaires (Figure 3. 29). On observe que pour les fonctions monopodes TMS,  $\text{P}_1$  ou  $\text{P}_2$  le rapport IR / Analyses Élémentaires (AE) est cohérent, tandis que pour les fonctions cyanopropyles la correspondance est totalement différente. Ces comportements se retrouvent dans l'étude des pourcentages de recouvrement partiel des fonctions pour les matériaux bifonctionnalisés (Figure 3. 30). On remarque que l'évolution du rapport entre les pourcentages obtenus par IR et par AE pour différents matériaux est quasi linéaire pour la fonction TMS, et plutôt aléatoire pour la fonction cyanopropyle. Il est probable que cette disparité soit d'une part due à la faible intensité de la bande  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , et d'autre part à une surestimation de la quantité d'azote présente dans les matériaux concernés. On remarquera enfin que les cas de recouvrement total supérieur à 100 % sont recensés avec cette fonctionnalisation et en analyses élémentaires.

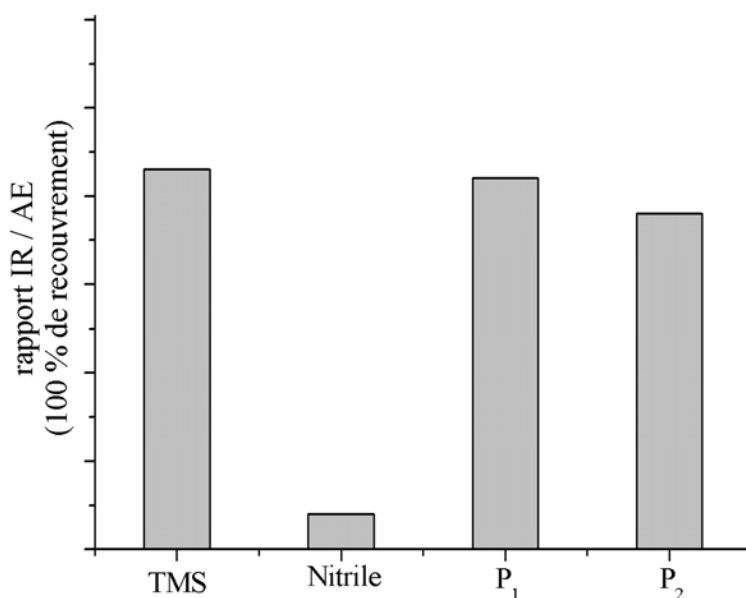


Figure 3. 29 : Corrélation IR / Analyses Élémentaires (AE) pour un recouvrement de 100 % en fonctions TMS, nitrile,  $\text{P}_1$  ou  $\text{P}_2$ .

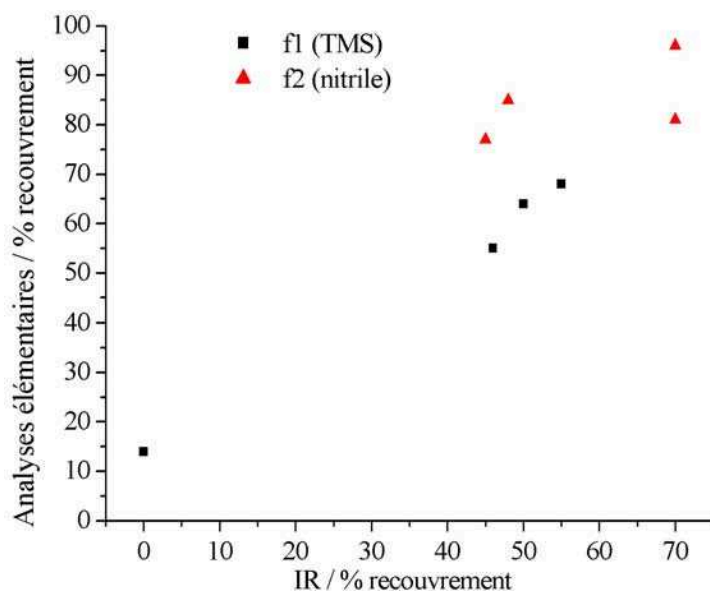


Figure 3. 30 : Corrélation IR / Analyses Elémentaires (AE) pour un recouvrement partiel en fonctions TMS et nitrile.

Pour conclure, il apparaît que l'utilisation de la spectroscopie IR comme outil d'analyse quantitative des fonctions greffées à la surface des matériaux permet l'obtention de résultats fiables, relativement cohérents avec les analyses élémentaires dans la mesure où les fonctions choisies ont un signal suffisamment important en IR. Dans notre cas, la fonction nitrile  $-C\equiv N$  n'est pas optimale.

En conclusion, ce premier chapitre de résultats est centré sur l'évolution du matériau partiellement silylé en présence de molécules de tensioactif **LUS-AS**. L'outil analytique par excellence est la spectroscopie IR, du fait de la signature caractéristique des groupements  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Suite à des observations réalisées par plusieurs membres du groupe, l'objectif initial était d'optimiser l'étape d'extraction du tensioactif par un ajout d'acide chlorhydrique HCl, la principale contrainte étant de maintenir les fonctions triméthylsilyles TMS à la surface du matériau. Ce premier travail a engendré la mise en place d'une étude pH-métrique des matériaux dans l'éthanol technique. Les titrages par une solution d'acide chlorhydrique HCl des matériaux brut **LUS** et partiellement silylé **LUS-AS** ont mis en évidence la réactivité acido-basique du couple silanol  $\equiv\text{SiOH}$  / silanolate  $\equiv\text{SiO}^-$  de surface. L'utilisation d'une telle technique a tout d'abord permis de répondre aux attentes expérimentales de l'étape d'extraction, en déterminant un protocole sûr pour retirer la totalité des molécules de tensioactif sans dégrader la couverture de TMS. Plus fondamentalement, l'exploitation des

titrages a contribué à l'étude des fonctions silanolates de surface : outre la détermination du pKa du couple, le nombre de fonctions  $\equiv\text{SiO}^-$  a été déterminé. Une corrélation avec les analyses élémentaires des matériaux a de plus permis d'insister sur les différences justifiées de décompte entre les silanolates recensés par titrage, les molécules de tensioactif recensées par analyses élémentaires et les silanols comptabilisés pour un matériau extrait ou calciné.


Les deuxième et troisième parties de ce travail sont focalisées sur l'apparente fragilité des fonctions TMS selon les conditions opératoires choisies. On a ainsi mis en évidence l'influence de la température, du taux de silylation du matériau, de la nature des agents de dégreffage et enfin de l'ancrage des fonctions greffées. Une première utilisation de ces résultats consiste à se prémunir de tout dégreffage intempestif en travaillant à basse température sur des matériaux à fort taux de recouvrement, l'ancrage le plus efficace étant celui de type multipode, *via* l'utilisation de trichlorosilanes par exemple. Une autre option consiste au contraire à provoquer un dégreffage sélectif des fonctions TMS en présence de fonctions multipodes. Une procédure de « pochoir inverse » a ainsi été mise en place, permettant la bifonctionnalisation et l'isolement des sites à la surface de matériaux par d'autres fonctions que les TMS.

Au final, l'étude de la réactivité des fonctions TMS greffées a montré qu'un certain nombre de conditions expérimentales couramment utilisées en synthèse pouvaient engendrer un dégreffage partiel non souhaité. On peut alors estimer que l'introduction de fonctions TMS n'est pas des plus pertinentes dans une séquence de fonctionnalisation d'un matériau. Il est cependant nécessaire de garantir l'isolement des sites tel qu'il est actuellement réalisé à partir de fonctions TMS. Peut-on envisager la transposition de la procédure de « pochoir moléculaire » sur des fonctions multipodes de type trichlorosilane ? L'écueil principal est qu'avec ce type de fonction le maintien d'une partie du tensioactif pendant l'étape de silylation partielle (**LUS-A** → **LUS-AS**) est loin d'être assuré. Des études sont actuellement en cours sur le greffage de molécules « agrafes » de type  $\equiv(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\equiv$ . L'attache bipode devrait augmenter la stabilité de l'ensemble, toutefois le contrôle de son immobilisation n'est pas encore garanti.

Le prochain chapitre de ce travail de thèse porte sur la finalisation de la fonctionnalisation des matériaux, à savoir l'immobilisation d'un complexe de ruthénium à la surface des solides. Les premières étapes de la séquence, correspondant à la mise en place du pochoir moléculaire, tiendront compte des résultats développés dans ce chapitre. Le reste sera étudié avec le même

soin de contrôle quasi moléculaire de chaque étape, dans l'objectif de caractériser au mieux les espèces présentes à la surface des matériaux.

- [1] S. Abry, Thèse : Ingénierie moléculaire de surface appliquée à la conception de catalyseurs hétérogènes bioinspirés, Université de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon, **2007**.
- [2] S. Abry, B. Albela, L. Bonneviot, *C. R. Chim.*, 2005, **8**, 741.
- [3] A. R. Badiei, S. Cantournet, M. Morin, L. Bonneviot, *Langmuir*, 1998, **14**, 7087.
- [4] J. R. Martinez, F. Ruiz, Y. V. Vorobiev, F. Perez-Robles, J. Gonzalez-Hernandez, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 7511.
- [5] S. W. Ong, X. L. Zhao, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**, 327.
- [6] L. H. Allen, Matijevi.E, *J. Colloid Interface Sci.*, 1969, **31**, 287.
- [7] N. Lang, P. Delichere, A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, **56**, 203.
- [8] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 6525.
- [9] R. P. Bell, *Acids and Bases - their quantitative behaviour*, Wiley & Sons, New York, **1952**.
- [10] G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution*, 3th ed., Masson, **1969**.
- [11] A. Badiei, L. Bonneviot, N. Crowther, G. M. Ziarani, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5911.
- [12] M. W. McKittrick, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3052.



**IV-Greffage séquentiel d'un  
complexe de ruthénium en  
milieu confiné**

# Sommaire

IV-1	Description de la synthèse multi-étapes .....	151
IV-1.1	Elaboration d'une stratégie de greffage .....	151
IV-1.2	Caractérisations structurales des matériaux .....	153
IV-2	Mise en place du pochoir moléculaire.....	155
IV-2.1	Nécessité du pochoir .....	155
IV-2.2	Suivi des groupements triméthylsilyl TMS.....	157
IV-3	Greffage de l'ancre moléculaire .....	160
IV-3.1	Introduction de l'intermédiaire isocyanatopropyl-diméthylchlorosilane .....	160
IV-3.2	Fonctionnalisation du groupement isocyanate en urée .....	161
IV-3.2.1	Introduction des molécules de 4-aminométhylpyridine .....	161
IV-3.2.2	Identification de la nature de l'ancre moléculaire obtenue .....	163
IV-3.2.2.1	Mise en évidence des fonctions urée et pyridine .....	163
IV-3.2.2.2	Caractérisations des fonctions produites par des réactions secondaires de surface	164
IV-3.2.3	Quantification des diverses fonctions obtenues à partir de l'isocyanate greffé	168
IV-4	Introduction du complexe de ruthénium .....	169
IV-4.1	Analyses de la sphère de coordination du ruthénium.....	172
IV-4.1.1	Preuves qualitatives d'introduction du précurseur .....	172
IV-4.1.2	Quantification des espèces greffées .....	176
IV-4.1.3	Preuves de coordination du précurseur .....	180
IV-4.2	Localisation des complexes de ruthénium .....	186

## Liste des figures

- Figure 4. 1 : Synthèse séquentielle du complexe supporté **Py@LUS-RuER**..... 152
- Figure 4. 2 : Diagrammes de diffraction aux rayons X des matériaux a) **LUS** (brut), b) **LUS-AS<sub>2</sub>E** (partiellement silylé à 80 % puis extrait) et c) **Py@LUS-RuER** (complexe de ruthénium supporté). Encart : Agrandissement x10 pour les pics 110 et 200..... 153
- Figure 4. 3 : Formation d'une fonction carbamate par réaction de l'isocyanate avec un silanol de surface..... 155
- Figure 4. 4 : Etude par RMN <sup>13</sup>C du greffage du groupement isocyanate : a) RMN <sup>13</sup>C liquide du composé isocyanatopropyltriéthoxysilane dans le chloroforme deutéré CDCl<sub>3</sub>, b) RMN <sup>13</sup>C CPMAS du solide **LUS-Ei** (isocyanatopropyltriéthoxysilane greffé sur une LUS totalement extraite) et c) RMN <sup>13</sup>C CPMAS du solide **LUS-ASEi** (isocyanatopropyldiméthylchlorosilane greffé sur une LUS partiellement silylée extraite)..... 156
- Figure 4. 5 : Spectres RMN MAS du <sup>29</sup>Si pour les matériaux a) **LUS-AS<sub>2</sub>** (partiellement silylé), b) **LUS-AS<sub>2</sub>E** (partiellement silylé extrait) et c) **Py@LUS**. Les rapports Si(M)/Si(Q) sont respectivement de 0,19 ; 0,17 et 0,22 pour ces matériaux. .... 159
- Figure 4. 6 : Suivi IR du recouvrement surfacique par les TMS pour les matériaux a) **LUS-AS<sub>2</sub>** (partiellement silylé) ; b) **LUS-AS<sub>2</sub>E** (partiellement silylé extrait) ; c) **Py@LUS** (ancrage moléculaire) ; d) **Py@LUS-RuER** (complexe supporté) et le complexe de référence e) Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les spectres ont été calibrés sur la bande à 450 cm<sup>-1</sup>..... 160
- Figure 4. 7 : Suivi par IR de la dégradation à l'air du composé isocyanate greffé a) **LUS-ASEi** ; b) après 3 jours d'exposition et c) après 8 jours d'exposition. Les spectres IR ont été calibrés sur le pic à 450 cm<sup>-1</sup>. .... 161
- Figure 4. 8 : Spectres RMN CPMAS du <sup>13</sup>C du matériau **Py@LUS** a) avant et b) après lavage à l'EtOH. (\* = bandes de rotation ; vitesse de rotation = 5kHz)..... 162
- Figure 4. 9 : Spectre IR du matériau **Py@LUS**. .... 163
- Figure 4. 10 : Représentation schématique des différentes fonctions de surface pouvant résulter de réactions secondaires à la surface du matériau **Py@LUS**..... 164
- Figure 4. 11 : Dérivées des ATG des matériaux **Py@LUS**, **LUS-AS<sub>2</sub>EN** et **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O**. .... 165
- Figure 4. 12 : Validation par RMN CPMAS <sup>13</sup>C du test de présence d'amine par le benzaldéhyde : a) **LUS-AS<sub>2</sub>EN** (partiellement silylée et contenant des molécules



d'aminopropyltriéthoxysilane et b) <b>LUS-AS<sub>2</sub>ENB</b> (après réaction avec le benzaldéhyde). (** = carbones des groupements éthoxy).....	167
Figure 4. 13 : Suivi par RMN CPMAS <sup>13</sup> C du test au benzaldéhyde réalisé sur le matériau <b>LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O</b> : a) spectre obtenu pour la <b>LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O</b> (partiellement silylée et greffée avec l'isocyanatopropyl diméthylchlorosilane puis hydrolysée) et b) après réaction avec le benzaldéhyde.....	168
Figure 4. 14 : Suivi IR de l'action de l'EtOH à reflux sur les fonctions TMS et urées du matériau a) <b>Py@LUS</b> et b) après traitement [EtOH, 78°C, 3h]. Les spectres ont été calibrés sur la bande à 450 cm <sup>-1</sup> . ....	170
Figure 4. 15 : Suivi UV-Visible solide de l'action de l'EtOH à reflux sur les fonctions urées du matériau a) <b>Py@LUS</b> et b) après traitement [EtOH, 78°C, 3h].....	171
Figure 4. 16 : Etape d'immobilisation du complexe de ruthénium Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> sur le matériau <b>Py@LUS</b> . ....	172
Figure 4. 17: Spectres RMN CPMAS <sup>13</sup> C des composés <b>Py@LUS</b> , Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> et <b>Py@LUS-RuER</b> . ....	173
Figure 4. 18 : Spectres UV-Visible solide du matériau a) <b>Py@LUS</b> , des deux références b) [Ru(dmp) <sub>2</sub> PyCl][PF <sub>6</sub> ] et c) Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> diluées dans un solide totalement silylé <b>LUS-TS</b> , et du matériau d) <b>Py@LUS-RuER</b> . ....	174
Figure 4. 19 : Spectres UV-Visible liquide dans le dichlorométhane du composé a) 4-aminométhylpyridine amPy) et des complexes b) [Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] et c) [Ru(dmp) <sub>2</sub> (amPy) Cl]Cl. ....	175
Figure 4. 20 : Etude IR de l'influence de l'étape d'introduction du complexe [Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] sur le matériau <b>Py@LUS</b> : a) spectre du complexe [Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] et b) spectre obtenu par soustraction des données du matériau <b>Py@LUS</b> à celles du matériau <b>Py@LUS-RuER</b> . ....	178
Figure 4. 21 : Etude par spectroscopie Raman de résonance des composés a) [Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], b) [Ru(dmp) <sub>2</sub> PyCl][PF <sub>6</sub> ] , c) <b>Py@LUS-RuER</b> , d) <b>Py@LUS-Ru(excès)</b> et e) <b>LUS-E-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</b> . ....	181
Figure 4. 22 : Cyclovoltamogrammes du composé [Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ([Ru] = 2.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) pour une vitesse de balayage de 0,1 V.s <sup>-1</sup> , en début et en fin d'étude (après 10 cycles environ). ....	184
Figure 4. 23 : Cyclovoltamogrammes effectués à la vitesse de balayage 0,1 V.s <sup>-1</sup> pour le composé [Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] après plusieurs cycles et le matériau <b>LUS TS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</b> en début d'expérience. ....	185

Figure 4. 24 : Diffractogrammes aux RX grands angles des matériaux a) <b>Py@LUS-RuER</b> et b) <b>Py@LUS-Ru(excès)</b> ainsi que du composé de référence c) $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$ . .....	186
Figure 4. 25 : Cyclovoltamogrammes du solide <b>Py@LUS-RuER</b> ( $[\text{Ru}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour des vitesses de balayage de 0,2, 1, 5 et 10 $\text{V.s}^{-1}$ dans l'ordre croissant. ....	187

## Liste des tableaux

Tableau 4. 1 : Données texturales des matériaux. ....	154
Tableau 4. 2 : Analyses élémentaires des matériaux <b>LUS</b> , <b>LUS-A<sub>2</sub></b> , <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> et <b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b> . .....	157
Tableau 4. 3 : Recouvrement (%) et quantité de matière ( $\text{mol/SiO}_2$ ) des différents groupements présents dans les matériaux <b>LUS</b> , <b>LUS-A<sub>2</sub></b> , <b>LUS-AS<sub>2</sub></b> et <b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b> .....	158
Tableau 4. 4 : Analyses élémentaires du matériau <b>Py@LUS</b> . ....	168
Tableau 4. 5 : Analyses élémentaires du matériau <b>Py@LUS-RuER</b> . ....	176
Tableau 4. 6 : Potentiels d'oxydation $E_{\text{ox}}$ par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag/AgNO}_3$ (mV) des composés de référence et des complexes dans les matériaux <b>Py@LUS(excès)</b> , <b>Py@LUS-RuER</b> et <b>LUSTS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</b> . ....	183
Tableau 4. 7 : Données quantitatives obtenues à partir de l'étude par cyclovoltamétrie du solide <b>Py@LUS-RuER</b> . ....	188
Tableau 4. 8 : Ordre de grandeur des coefficients de diffusion des espèces $\text{Ru(II)}$ présentes dans le précurseur $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$ et le solide <b>Py@LUS-RuER</b> .....	188

Ce chapitre porte sur la séquence multi-étapes d'immobilisation d'un complexe de ruthénium à la surface des pores du matériau de type LUS. De nombreuses techniques de caractérisation, telles que la diffraction aux rayons X, les analyses élémentaires et thermogravimétriques, les spectroscopies IR, UV-Visible et Raman, les analyses par RMN du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{29}\text{Si}$  et enfin la voltampérométrie cyclique, sont utilisées à chaque stade de fonctionnalisation. La corrélation de ces informations est réalisée dans le but de comprendre au mieux la nature et la répartition des espèces greffées à la surface des matériaux. Cette corrélation est indispensable, car chaque technique permet de lever le voile sur un aspect du matériau, mais tout comme un puzzle c'est l'ensemble des pièces qui donne la signification globale de l'étude. Notre démarche consiste en une véritable « dissection » des matériaux obtenus, à travers la confrontation aux résultats apportés pas à pas des modèles expérimentaux, des contre-exemples et de notre vision théorique de la surface des solides. Cette étude se montre d'autant plus complexe que la chimie du solide ne permet pas la purification des produits obtenus, autrement dit la présence à la surface de produits non souhaités semble inévitable. Loin de s'en cacher, ce travail prend en compte ces produits « secondaires » greffés et tente de les intégrer s'il y a lieu dans l'étude qualitative et quantitative des matériaux obtenus.

Une grande partie des résultats développés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans le *New Journal of Chemistry*<sup>[1]</sup>. Une étude complémentaire par spectroscopie de résonance Raman et par voltampérométrie cyclique approfondit ce travail. Un effort de quantification des espèces greffées à la surface des matériaux a de plus été particulièrement mené. La problématique est la suivante : de quoi est constituée la surface du matériau final **Py@LUS-RuER** ?

## **IV-1 Description de la synthèse multi-étapes**

### **IV-1.1 Elaboration d'une stratégie de greffage**

L'ancrage du complexe de ruthénium est réalisé selon la séquence décrite Figure 4. 1. Les quatre premières étapes permettent la mise en place du pochoir moléculaire réalisé par le greffage contrôlé des groupements triméthylsilyls TMS. La cinquième étape consiste à introduire en deux réactions l'ancre moléculaire **Py@LUS** : des molécules d'isocyanatopropyl diméthylchlorosilane sont tout d'abord greffées, puis directement engagées dans la formation d'une fonction urée à partir du réactif 4-aminométhylpyridine. Enfin, la dernière

étape décrit la métallation du matériau via la coordination du complexe de ruthénium  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  avec l'ancre  $\text{Py@LUS}$  ("dmp" = (2,9)-diméthyl-1,10-phénantroline).

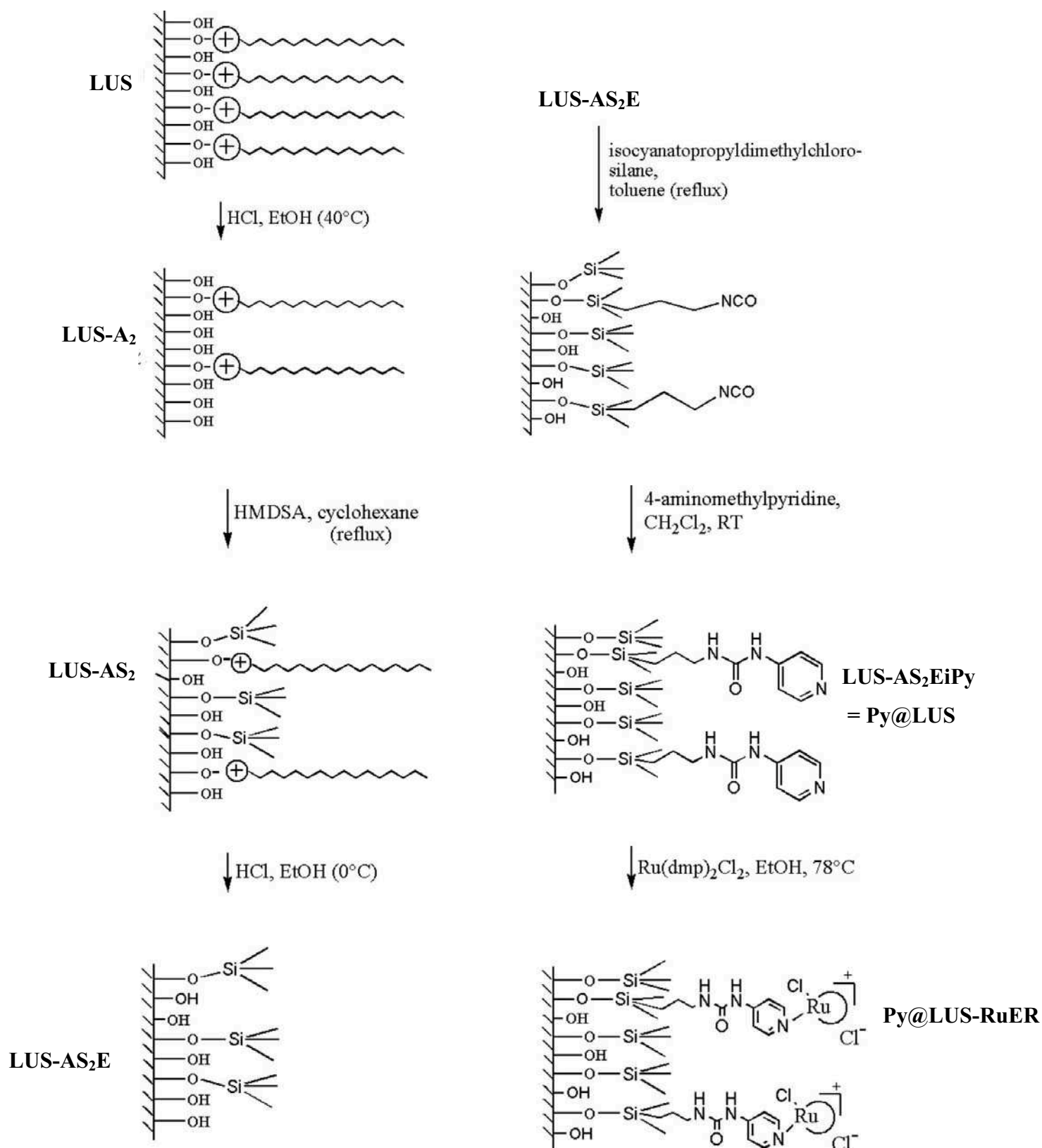


Figure 4. 1 : Synthèse séquentielle du complexe supporté **Py@LUS-RuER**.

La séquence opératoire conduisant au recouvrement partiel par les fonctions TMS a déjà été écrite dans le chapitre précédent. Par la suite, on s'attachera plus particulièrement à la description des étapes postérieures.

## IV-1.2 Caractérisations structurales des matériaux

Le contrôle de la mésosstructure des matériaux est indispensable à chaque stade de synthèse, car les greffages successifs subis par les matériaux peuvent générer un effondrement de la structure ou bien encore une obstruction des pores. La technique de diffraction aux rayons X à bas angles ( $2\theta = 2 - 10^\circ$ ) permet un suivi direct de la structure. Les diffractogrammes obtenus pour le matériau de base **LUS**, le matériau partiellement silylé et extrait **LUS-ASE** et le complexe de ruthénium supporté final **Py@LUS-RuER** sont présentés Figure 4. 2 : on observe que la structure hexagonale des pores, caractérisée par les pics de diffraction 100, 110, 200, est maintenue tout au long de la séquence de fonctionnalisation de la **LUS**.

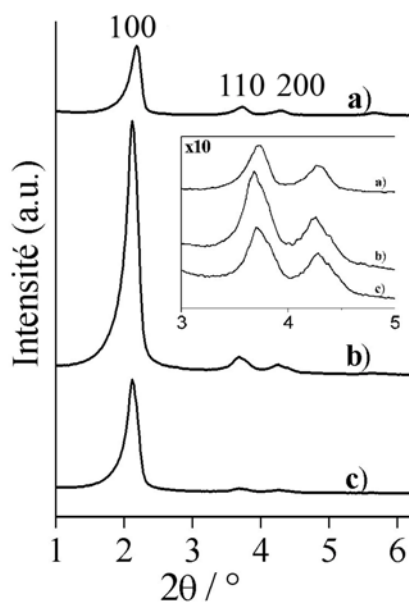


Figure 4. 2 : Diagrammes de diffraction aux rayons X des matériaux a) **LUS** (brut), b) **LUS-AS<sub>2</sub>E** (partiellement silylé à 80 % puis extrait) et c) **Py@LUS-RuER** (complexe de ruthénium supporté). Encart : Agrandissement x10 pour les pics 110 et 200.

L'étude des diagrammes de diffraction permet également de suivre la taille des pores et leur distribution dans les matériaux via la mesure du paramètre de maille et de la largeur à mi-hauteur du pic 100 (cf. II-2.2). Les valeurs, reportées dans le Tableau 4. 1, sont relativement similaires d'un matériau à l'autre, ce qui illustre le maintien de ces paramètres durant la séquence de traitements des solides. La variation de l'intensité du pic 100 est quant à elle bien

corrélée à l'évolution des matériaux. Cette intensité dépend de la différence de densité électronique entre les murs constitués de silice et l'intérieur des pores contenant les espèces organiques et métalliques introduites ou extraites lors des divers traitements. Ainsi, le pic augmente lors de l'obtention du matériau **LUS-A<sub>2</sub>** où une partie du tensioactif est retirée, puis il reste d'intensité semblable pour les solides **LUS-AS<sub>2</sub>**, **LUS-AS<sub>2</sub>E** et **Py@LUS** pour lesquels les modifications sont uniquement réalisées à la surface, ce qui ne modifie pas grandement la densité électronique à l'intérieur des pores. Enfin, cette intensité diminue lors de l'introduction du complexe de ruthénium, car sa présence affecte fortement la densité électronique du milieu du fait de son numéro atomique élevé ( $Z = 44$ ).

Tableau 4. 1 : Données texturales des matériaux.

Matériaux	<b>LUS</b>	<b>LUS-A<sub>2</sub></b>	<b>LUS-AS<sub>2</sub></b>	<b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b>	<b>Py@LUS</b>	<b>Py@LUS- RuER</b>
$d_{100}$ / nm	4,1	4,0	4,1	4,1	4,1	4,2
$a_0^a$ / nm	4,7	4,6	4,7	4,7	4,7	4,8
Intensité <sup>b</sup> / $10^3$ coups	30	80	110	110	120	50
Largeur à mi-hauteur <sup>b</sup> $2\theta / ^\circ$	0,22	0,26	0,22	0,22	0,22	0,20
Aire surfaccique (BET) / $m^2.g^{-1}$	1030	-	-	-	-	615
Volume poreux / $mL.g^{-1}$	0,96	-	-	-	-	0,46
Diamètre des pores <sup>c</sup> / nm	3,0	-	-	-	-	2,5

<sup>a</sup> paramètre de maille calculé à partir de  $d_{100}$  selon la formule  $a_0 = 2*d_{100}/3^{1/2}$ .

<sup>b</sup> Intensité au maximum du pic 100. <sup>c</sup> d'après la méthode BJH.

Les isothermes d'adsorption-désorption du diazote des matériaux **LUS** et **Py@LUS-RuER** peuvent être classées en type (IV) d'après la nomenclature IUPAC<sup>[2, 3]</sup>. Les courbes obtenues (cf. annexe C) sont caractéristiques de matériaux mésoporeux, et permettent la mesure d'un diamètre de pore égal à 3,0 nm pour la **LUS**, et 2,5 nm pour le matériau final **Py@LUS-RuER**. Cette diminution de taille des pores s'accompagne d'une réduction de la surface spécifique de 1030 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la **LUS** à 615 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le complexe supporté, ainsi que d'une diminution du volume poreux de 0,96 à 0,46 mL.g<sup>-1</sup>. Ceci est bien cohérent avec l'introduction d'un complexe de ruthénium à l'intérieur des pores. Notons enfin que les pores du matériau **Py@LUS-RuER** ne sont pas obstrués. Ceci permet d'envisager son utilisation en catalyse (cf. V.).

## IV-2 Mise en place du pochoir moléculaire

### IV-2.1 Nécessité du pochoir

La synthèse de l'ancre moléculaire à la surface du matériau transite par le greffage d'une fonction isocyanate, choisie car étant très réactive, et donc facilement fonctionnalisable par la suite. Cependant, cette réactivité peut également se manifester vis-à-vis des silanols de surface. On risque alors la formation de produits de type carbamates, décrits Figure 4. 3 :

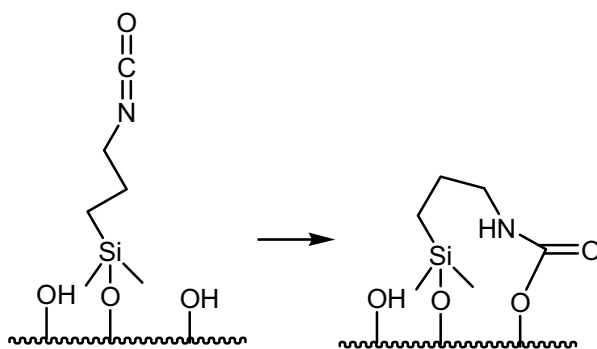


Figure 4. 3 : Formation d'une fonction carbamate par réaction de l'isocyanate avec un silanol de surface.

Nous avons cherché à évaluer ce risque, en comparant les analyses RMN CPMAS du <sup>13</sup>C (Figure 4. 4) pour deux matériaux : l'un uniquement recouvert de fonctions isocyanate (**LUS-Ei**), et l'autre bifonctionnalisé, comportant des fonctions isocyanate et triméthylsilyl TMS (**LUS-ASEi**), selon la procédure de pochoir moléculaire développée par le laboratoire<sup>[4, 5]</sup> (cf. III.).

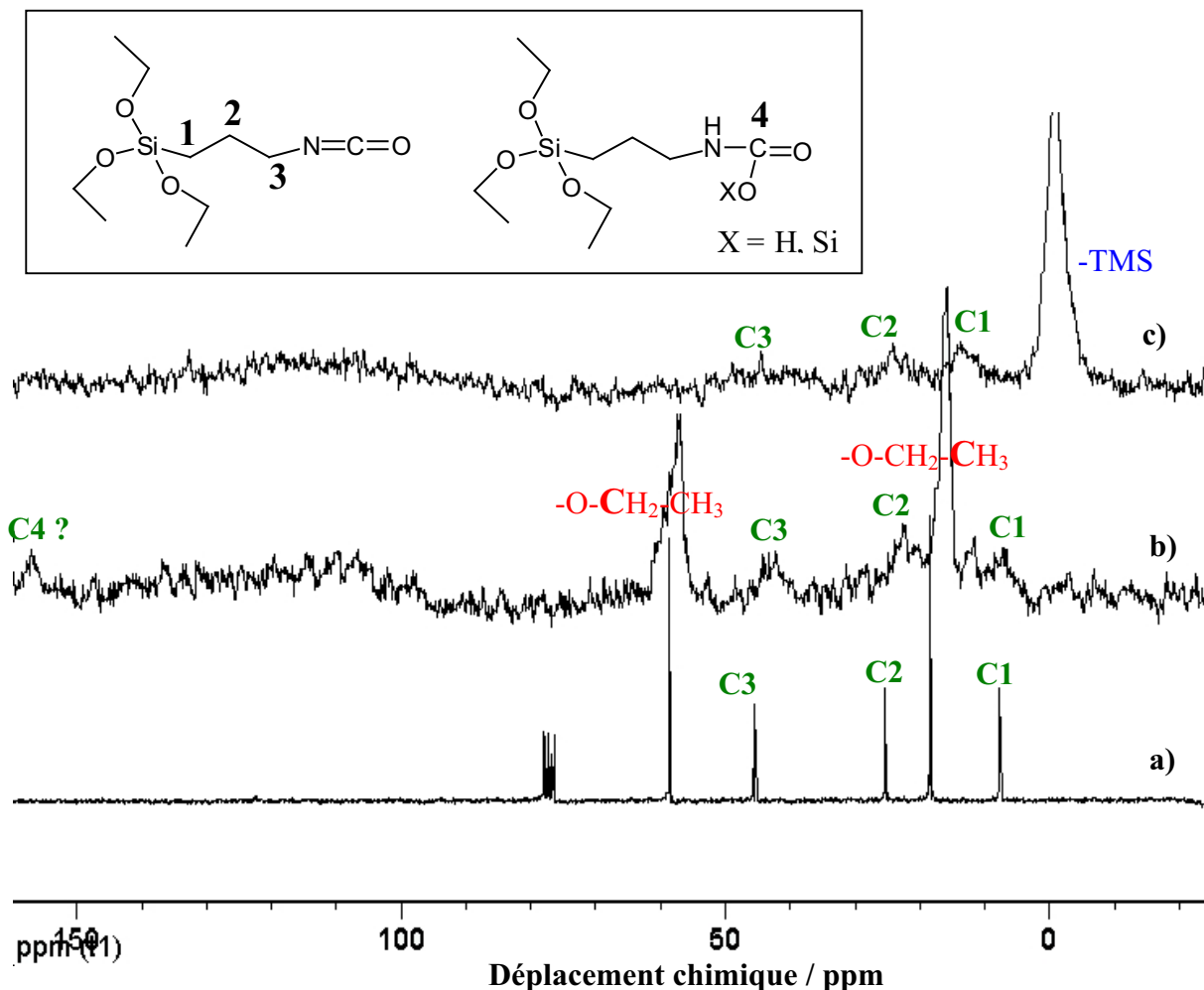


Figure 4. 4 : Etude par RMN  $^{13}\text{C}$  du greffage du groupement isocyanate : a) RMN  $^{13}\text{C}$  liquide du composé isocyanatopropyltriéthoxysilane dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ , b) RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS du solide **LUS-Ei** (isocyanatopropyltriéthoxysilane greffé sur une LUS totalement extraite) et c) RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS du solide **LUS-ASEi** (isocyanatopropyltriméthylchlorosilane greffé sur une LUS partiellement silylée extraite).

Le spectre RMN liquide du  $^{13}\text{C}$  du réactif isocyanatopropyltriéthoxysilane est représenté Figure 4. 4-a). Les atomes de carbone C1, C2 et C3 de la chaîne carbonée se distinguent facilement, en revanche il est difficile de situer l'atome de carbone quaternaire du groupe  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , estimé à  $\sim 130$  ppm. Pour le matériau monofonctionnelisé **LUS-Ei** (Figure 4. 4-b)), on retrouve les atomes de la chaîne propyl, mais de la même manière l'exploitation du spectre au-delà de 70 ppm n'est pas évidente. On remarque un signal vers  $\sim 155$  ppm, qui pourrait correspondre à l'atome de carbone C4 du groupement carbamate.

Qu'en est-il du matériau bifonctionnelisé **LUS-ASEi** (Figure 4. 4-c)) ? La bande centrée à  $\sim -5$  ppm atteste de la présence des groupements TMS, et on retrouve la signature des atomes de carbone de la chaîne carbonée. On remarque également l'absence de signal correspondant à la fonction isocyanate. On pourrait en déduire que l'isolement des fonctions isocyanates par les TMS a échoué, autrement dit que l'isocyanate s'est transformée en carbamate ou en



amine. Toutefois, ces expériences ayant été réalisées en tout début de thèse, plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans la comparaison des deux échantillons. En particulier, l'attache de la fonction isocyanate a été effectuée avec un –triéthoxysilane pour le solide **LUS-Ei** et un –diméthylchlorosilane pour la **LUS-ASEi**. Les coûts des réactifs n'étant pas du même ordre de grandeur, l'utilisation de molécules d'isocyanatopropyl-diméthylchlorosilane a été réservée à des matériaux plus aboutis (cf. II-3.4.1.), tandis que l'ensemble des tests préliminaires a été réalisé à partir d'isocyanatopropyltriéthoxysilane. Les signaux relatifs aux groupements éthoxy –OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sont ainsi bien visibles à 18 et 58 ppm pour les spectres a) et b). Malheureusement, aucune étude n'a pour l'instant été menée sur une famille complète obtenue à partir du triéthoxysilane, ce qui nous empêche de conclure sur l'influence même de la nature de l'accroche. Enfin, indépendamment de la mise en place d'une couverture partielle en TMS, on verra par la suite que la réactivité du groupement isocyanate exige des précautions supplémentaires dans son utilisation en synthèse. Pour conclure, la nécessité d'un isolement des fonctions isocyanates par les TMS n'a pas pour l'instant été démontrée, toutefois on verra par la suite que dans ces conditions la poursuite de la séquence de fonctionnalisation est possible.

## IV-2.2 Suivi des groupements triméthylsilyl TMS

Les premières étapes de fonctionnalisation du matériau ont été suivies par de nombreuses techniques. Tout d'abord, les analyses élémentaires couplées aux analyses thermogravimétriques des matériaux **LUS**, **LUS-A<sub>2</sub>**, **LUS-AS<sub>2</sub>** et **LUS-AS<sub>2</sub>E**, sont regroupées dans le Tableau 4. 2 et le Tableau 4. 3:

Tableau 4. 2 : Analyses élémentaires des matériaux **LUS**, **LUS-A<sub>2</sub>**, **LUS-AS<sub>2</sub>** et **LUS-AS<sub>2</sub>E**.

Matériaux	<b>LUS</b>	<b>LUS-A<sub>2</sub></b>	<b>LUS-AS<sub>2</sub></b>	<b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b>
C / SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	3,32	1,52	1,62	0,53
N / SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0,17	0,07	0,05	< 0,01 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> rapport molaire en mol / mol de SiO<sub>2</sub> inorganique (cf. II-2.4.).

<sup>b</sup> seuil de détection de l'azote

On rappelle (cf. II-2.4) que pour les matériaux **LUS** et **LUS-AS<sub>2</sub>**, la lecture de la quantité de tensioactif est directe et s'élève à  $n(\text{tensioactif}) = N / \text{SiO}_2$ , soit respectivement 0,17 et 0,07 moles par moles de SiO<sub>2</sub> inorganique.

Tableau 4. 3 : Recouvrement (%) et quantité de matière (mol/SiO<sub>2</sub>) des différents groupements présents dans les matériaux **LUS**, **LUS-A<sub>2</sub>**, **LUS-AS<sub>2</sub>** et **LUS-AS<sub>2</sub>E**.

Matériaux	<b>LUS</b>	<b>LUS-A<sub>2</sub></b>	<b>LUS-AS<sub>2</sub></b>	<b>LUS-AS<sub>2</sub>E</b>
Tensioactif				
% <sup>b</sup>	74 ± 1	30 ± 1	20 ± 1	0 <sup>c</sup>
(mol/SiO <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	(0,17)	(0,07)	(0,05)	
TMS	-	-	79 ± 3 (0,18)	77 ± 3 (0,17)

<sup>a</sup> rapport molaire en mol / mol de SiO<sub>2</sub> inorganique.

<sup>b</sup> pourcentage de recouvrement évalué en considérant qu'un rapport molaire de 0,23 espèce greffée / SiO<sub>2</sub> correspond à un recouvrement de 100 %.

<sup>c</sup> après l'extraction, la quantité de tensioactif est considérée comme nulle.

La conversion de ces rapports molaires en pourcentages de recouvrement rend la lecture plus facile : la surface du matériau brut **LUS** est recouverte à 74 ± 1 % par les molécules de tensioactif, puis lors de l'étape d'acidification partielle une partie du tensioactif est retirée, le reste recouvrant 30 % de la surface. Pour les solides **LUS-AS<sub>2</sub>** et **LUS-AS<sub>2</sub>E**, l'analyse doit prendre en compte la quantité de silicium organique apporté par les groupements –Si(Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub> greffés. Une fois cette correction effectuée, on obtient un recouvrement dû aux TMS de 79 % pour le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>**, les groupements étant dispersés parmi le tensioactif restant. Après extraction, ce recouvrement est de 77 % : la faible variation mesurée pendant cette étape indique que les groupements TMS ont bien été maintenus à la surface. Notons que pour obtenir un tel résultat, on fait une hypothèse sur la quantité de tensioactif présent dans la **LUS-AS<sub>2</sub>E** : les analyses élémentaires indiquent un taux en azote inférieur à la limite de détection de l'appareil, pour autant la quantité de tensioactif peut ne pas être rigoureusement nulle. Dans la suite des calculs, on estimera qu'à ce stade, l'extraction en tensioactif est totale.

Le suivi pseudo-quantitatif des TMS a également été réalisé par RMN MAS <sup>29</sup>Si (Figure 4. 5) et par IR (Figure 4. 6).

On rappelle que la technique de RMN du silicium <sup>29</sup>Si permet de distinguer les atomes de silicium –SiC<sub>3</sub>O (de type M) des atomes de type –Si(OH)O<sub>3</sub> (de type Q<sub>3</sub>) ou –SiO<sub>4</sub> (de type Q<sub>4</sub>). Les atomes de silicium de type M, de déplacement chimique ~15 ppm, correspondent aux groupements TMS greffés. Les silicium de type Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub>, respectivement de déplacement chimique ~ -100 et ~ -110 ppm, sont assignés aux silanols de surface et aux silicium de la

matrice<sup>[6]</sup>. Le rapport Si(M) / Si(Q) correspond ainsi au rapport molaire Si(organique) / SiO<sub>2</sub> (inorganique) étudié en analyses élémentaires.

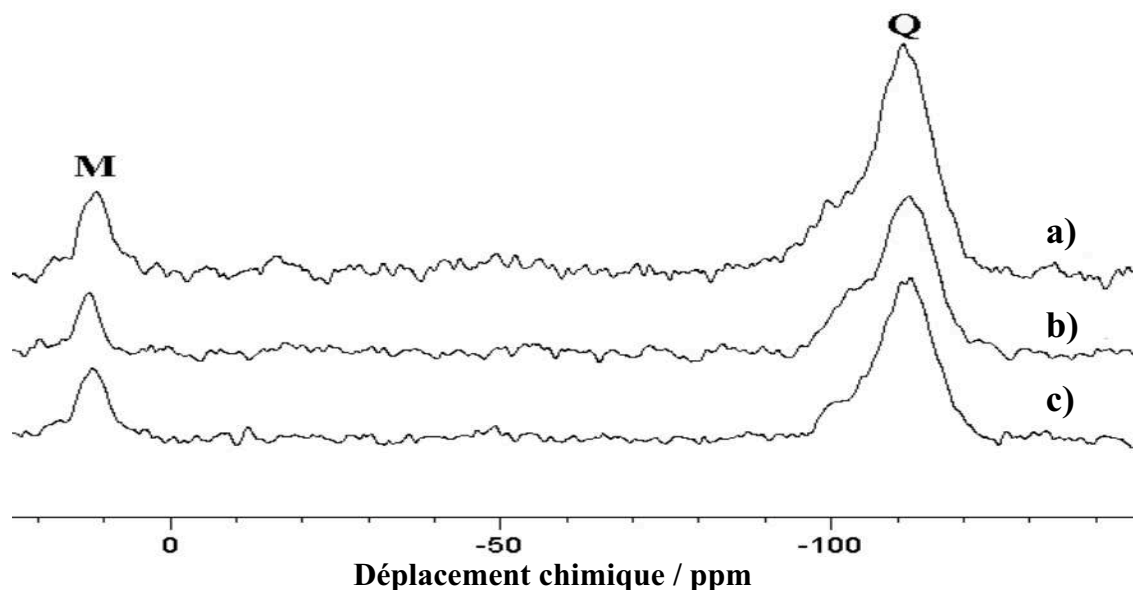


Figure 4. 5 : Spectres RMN MAS du <sup>29</sup>Si pour les matériaux a) **LUS-AS<sub>2</sub>** (partiellement silylé), b) **LUS-AS<sub>2</sub>E** (partiellement silylé extrait) et c) **Py@LUS**. Les rapports Si(M)/Si(Q) sont respectivement de 0,19 ; 0,17 et 0,22 pour ces matériaux.

Dans le cas des matériaux **LUS-AS<sub>2</sub>** et **LUS-AS<sub>2</sub>E**, les atomes de silicium organiques sont uniquement apportés via les groupements TMS : on retrouve alors que l'étape d'extraction ne dégrade pas la population en TMS, puisqu'on passe de Si(M) / Si(Q) = 0,19 ± 0,02 pour la **LUS-AS<sub>2</sub>** (Figure 4. 5-a)) à Si(M) / Si(Q) = 0,17 ± 0,02 pour la **LUS-AS<sub>2</sub>E** (Figure 4. 5-b)). Enfin, on mesure Figure 4. 5-c) un rapport de 0,22 ± 0,01. Ceci illustre qu'à l'issue des étapes de greffage de l'ancre moléculaire, la surface du matériau **Py@LUS** est totalement recouverte, sachant qu'un rapport molaire de 0,23 mol/mol de SiO<sub>2</sub> inorganique correspondant à 100 % de recouvrement<sup>[7]</sup>.

En parallèle, l'évolution des matériaux a été caractérisée par spectroscopie IR (Figure 4. 6). Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, la fenêtre d'étude se situe entre 700 et 1000 cm<sup>-1</sup>. Les bandes de vibration  $\nu$ (Si-C) et  $\nu$ (Si-O) relatives aux TMS (780 et 850 cm<sup>-1</sup>) sont d'intensités similaires pour les matériaux **LUS-AS<sub>2</sub>** et **LUS-AS<sub>2</sub>E**, ce qui confirme l'innocuité de l'extraction vis-à-vis des TMS. La bande de vibration  $\nu$ (Si-O) située à 980 cm<sup>-1</sup> et relative aux silanolates de surface, disparaît au profit de la bande  $\nu$ (Si-OH) située à 960 cm<sup>-1</sup>. La majorité des silanolates de surface est bien convertie en silanols au cours du retrait du tensioactif par ajout d'HCl. Lors du greffage et de la fonctionnalisation des molécules

d'isocyanatopropyldiméthylchlorosilane (matériau **Py@LUS**), l'intensité des bandes de vibration  $\nu(\text{Si-C})$  et  $\nu(\text{Si-O})$  augmente, et celle de la bande  $\nu(\text{Si-OH})$  diminue de manière cohérente. Enfin, les limites de la technique IR sont atteintes pour le matériau contenant le complexe de ruthénium, **Py@LUS-RuER** : le complexe précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  présente des bandes de vibration d'élongation  $\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$  dans la région  $840 - 860 \text{ cm}^{-1}$  qui interfèrent avec les  $\nu(\text{Si-C})$  à  $850 \text{ cm}^{-1}$ . On ne peut alors conclure sur le degré de silylation de ce matériau. Toutefois, l'intensité de la bande  $\nu(\text{Si-OH})$  semble légèrement augmenter, ce qui irait dans le sens d'un dégreffage partiel des fonctions de surface. Nous y reviendrons par la suite.

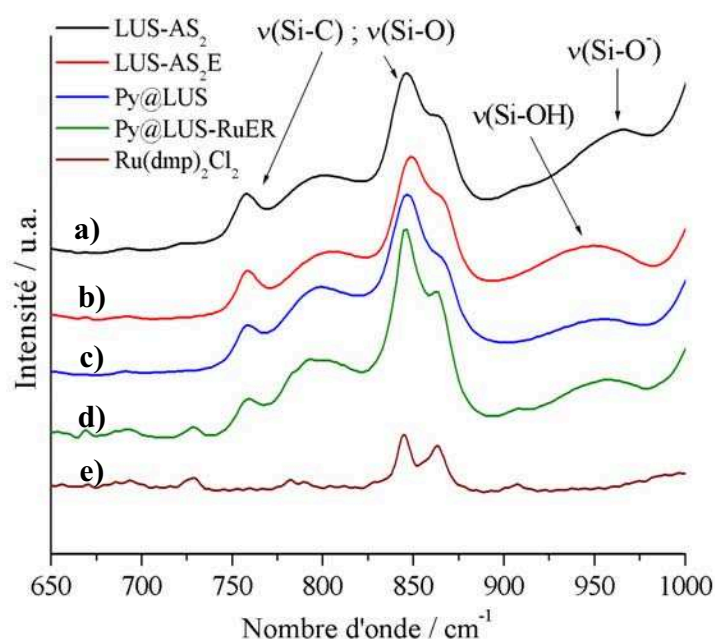


Figure 4. 6 : Suivi IR du recouvrement surfacique par les TMS pour les matériaux a) **LUS-AS<sub>2</sub>** (partiellement silylé) ; b) **LUS-AS<sub>2</sub>E** (partiellement silylé extrait) ; c) **Py@LUS** (ancrage moléculaire) ; d) **Py@LUS-RuER** (complexe supporté) et le complexe de référence e)  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$ . Les spectres ont été calibrés sur la bande à  $450 \text{ cm}^{-1}$ .

## IV-3 Greffage de l'ancrage moléculaire

### IV-3.1 Introduction de l'intermédiaire isocyanatopropyldiméthylchlorosilane

Le greffage de la fonction isocyanate constitue la première étape de construction de l'ancrage moléculaire. Du fait de la forte réactivité de cette fonction, un suivi des groupements s'est

révélé nécessaire : un échantillon de matériau **LUS-ASEi** (contenant des fonctions TMS et des groupements isocyanates greffés) est laissé à l'air. Un spectre IR est réalisé au bout de trois et 8 jours d'exposition (Figure 4. 7) :

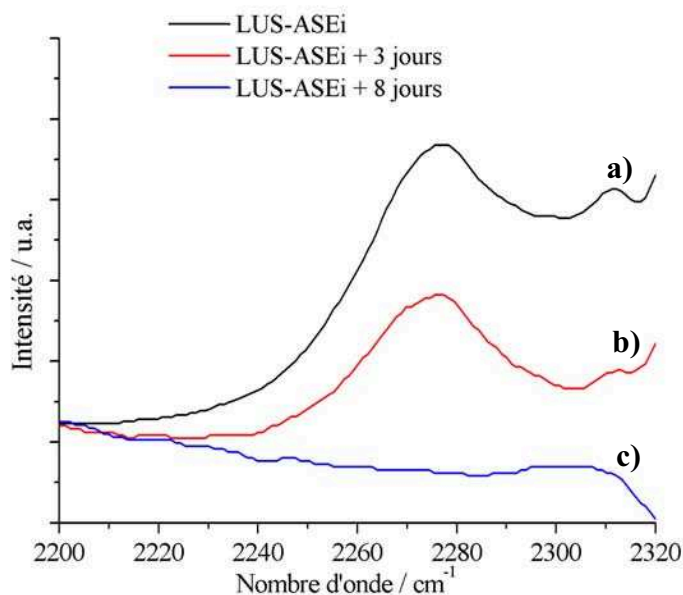


Figure 4. 7 : Suivi par IR de la dégradation à l'air du composé isocyanate greffé a) **LUS-ASEi** ; b) après 3 jours d'exposition et c) après 8 jours d'exposition. Les spectres IR ont été calibrés sur le pic à  $450\text{ cm}^{-1}$ .

La bande de vibration d'élongation  $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})$  se situe à  $2275\text{ cm}^{-1}$ . On observe sa diminution après trois jours de contact de l'échantillon à l'air, puis sa quasi-disparition au bout de 8 jours. Par conséquent, la fonctionnalisation dans l'étape suivante du groupement isocyanate en urée semble compromise si la majorité s'est dégradée en carbamate ou en amine. Le greffon isocyanate sera donc directement engagé dans l'étape suivante, l'introduction de la 4-aminométhylpyridine étant effectuée sous argon. Aucune caractérisation du matériau intermédiaire **LUS-ASEi** n'est donc réalisée.

## IV-3.2 Fonctionnalisation du groupement isocyanate en urée

### IV-3.2.1 Introduction des molécules de 4-aminométhylpyridine

La fonctionnalisation du groupement isocyanate en urée via l'introduction de molécules de 4-aminométhylpyridine a été suivie par RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  (Figure 4. 8).

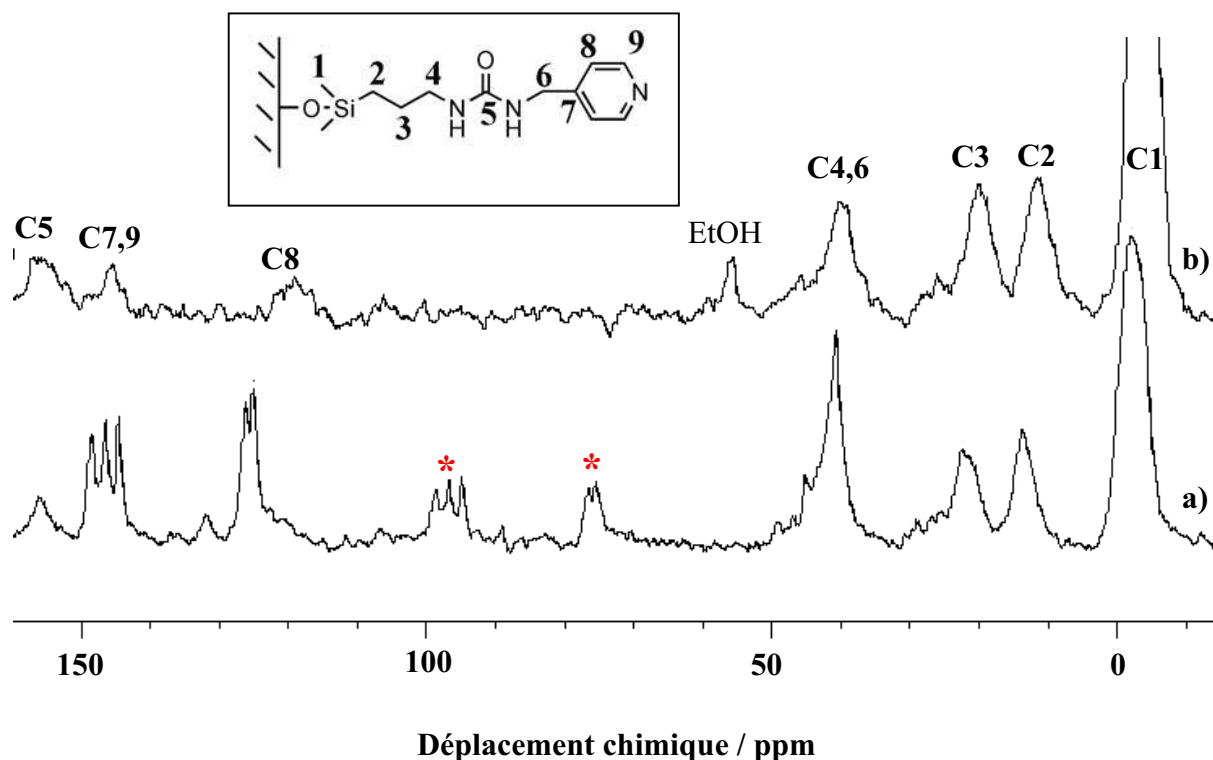


Figure 4. 8 : Spectres RMN CPMAS du  $^{13}\text{C}$  du matériau **Py@LUS** a) avant et b) après lavage à l'EtOH. (\* = bandes de rotation ; vitesse de rotation = 5kHz).

L'attribution des pics a été menée après avoir obtenu le composé en homogène (cf. partie II-3.). Le spectre Figure 4. 8-a) correspond au matériau directement obtenu après un traitement classique du solide (filtration et lavages au dichlorométhane et à l'acétone). On observe des pics larges correspondant aux greffons TMS ( $\sim -5$  ppm) et aux atomes de carbones de la chaîne propyl C2 ( $\sim 12$  ppm), C3 ( $\sim 20$  ppm) et C4 ( $\sim 45$  ppm). D'autres pics, beaucoup plus fins, sont situés à  $\sim 40$  ppm, et dans la région 120 – 150 ppm. Ils sont reliés aux atomes de carbone du fragment 4-aminométhylpyridine, soit respectivement le carbone C6 et les carbones aromatiques C7, C8 et C9. Enfin, un pic large, observé à  $\sim 155$  ppm, correspond au carbone C5 du groupement urée. L'allure des pics étant directement reliée à la mobilité des espèces présentes dans le matériaux<sup>[6, 8]</sup>, une partie des molécules de 4-aminométhylpyridine semble non immobilisée. Un lavage à l'éthanol à froid ( $0^\circ\text{C}$ ) a confirmé cette hypothèse : ce solvant polaire permet le retrait des molécules en excès, ce qui se traduit sur le spectre (Figure 4. 8-b) par la disparition des pics fins correspondant aux atomes de carbones C6, C7, C8 et C9. Le signal de l'atome de carbone C5 est maintenu, ce qui nous garantit que le lavage à l'éthanol n'a pas conduit à la dégradation de la fonction urée.

### IV-3.2.2 Identification de la nature de l'ancre moléculaire obtenue

Notre démarche consiste à contrôler au mieux chaque étape de fonctionnalisation du matériau. Dans ce cadre, l'objectif suivant est d'étudier plus précisément la nature de l'ancre moléculaire obtenue en se posant les questions suivantes :

- Quelles sont les techniques les plus pertinentes pour le suivi du groupement pyridinyl ou du groupement urée, qui illustrent la bonne formation du fragment désiré ?
- Peut-on visualiser et plus encore estimer la formation d'éventuels produits secondaires ?

#### IV-3.2.2.1 Mise en évidence des fonctions urée et pyridine

Le spectre IR du matériau **Py@LUS** est représenté Figure 4. 9. Outre les éléments liés aux TMS et déjà décrits précédemment, des bandes relativement larges peuvent être observées à 1570 et 1660  $\text{cm}^{-1}$ . On attribue ces signaux respectivement aux vibrations d'élongation  $\nu(\text{N-H})$  et  $\nu(\text{C=O})$  du groupement urée<sup>[9]</sup>.

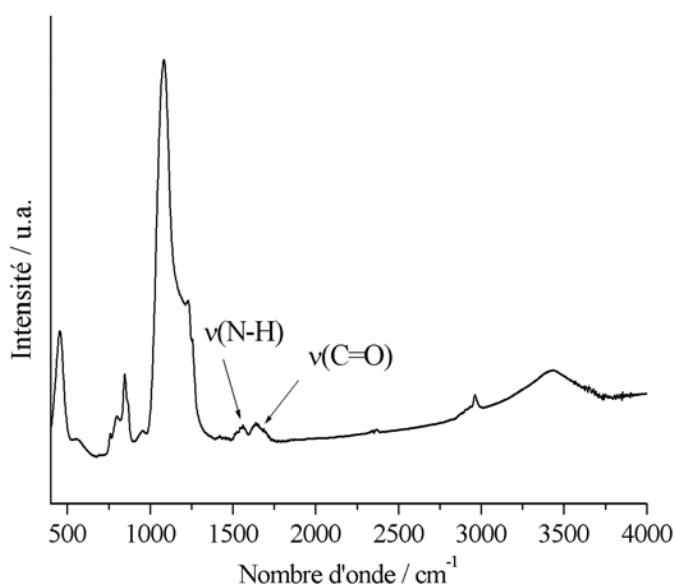


Figure 4. 9 : Spectre IR du matériau **Py@LUS**.

Le suivi du fragment pyridine est effectué par spectroscopie UV-Visible solide. Le spectre obtenu (Figure 4. 15) montre une seule bande relativement intense, située à  $\sim 254$  nm, et correspondant à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

#### IV-3.2.2.2 Caractérisations des fonctions produites par des réactions secondaires de surface

On l'a vu, la principale difficulté de l'étape d'immobilisation de l'ancre moléculaire réside dans le contrôle de la réactivité de la fonction isocyanate préalablement introduite. Malgré les précautions opératoires suivies (isolement des fonctions par les TMS et fonctionnalisation sous argon en urée), on peut s'attendre à la formation des produits secondaires suivants (Figure 4. 10) :

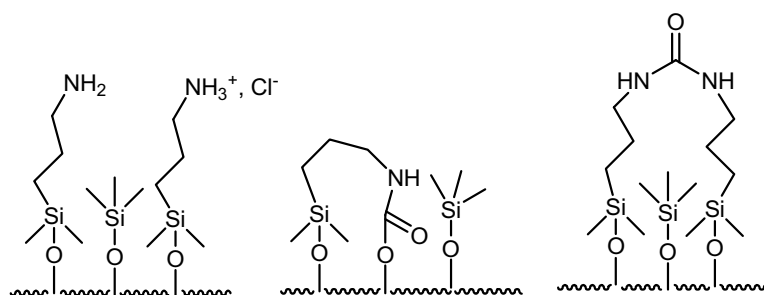


Figure 4. 10 : Représentation schématique des différentes fonctions de surface pouvant résulter de réactions secondaires à la surface du matériau **Py@LUS**.

A la suite d'une hydrolyse poussée, l'isocyanate peut se dégrader en amine  $-NH_2$  ou en amine protonée  $-NH_3^+$ ,  $Cl^-$  du fait de la présence résiduelle d'acide chlorhydrique HCl à la suite du greffage des fonctions -diméthylchlorosilane. On peut aussi observer des fonctions « carbamates »  $-NH-CO_2Si\equiv$  en cas d'interaction avec un silanol de surface. Une troisième possibilité résulte de la formation d'une fonction urée dite « symétrique » entre deux molécules d'isocyanatopropyldiméthylchlorosilane suffisamment proches pour qu'il y ait hydrolyse de la première en amine, puis réaction intermoléculaire de couplage entre cette amine et l'isocyanate voisin.

Ces produits secondaires sont-ils présents à la surface du matériau **Py@LUS**? Pour tenter de répondre à cette question, les cas de figure suivants ont été envisagés :

- La fonction isocyanate s'est hydrolysée en amine : la surface est alors recouverte de fonction amine et de fonctions TMS. La modélisation expérimentale d'un tel matériau est effectuée via le greffage sur le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>E** de molécules d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). On obtient le matériau nommé **LUS-AS<sub>2</sub>EN**.
- La fonction isocyanate est hydrolysée de manière non sélective : de même, un matériau simulant cette situation est obtenu en effectuant une hydrolyse forcée. Elle est réalisée en



plongeant le matériau dans un mélange d'éthanol technique et d'eau. On obtient le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O**.

Les dérivées des thermogrammes obtenus pour les trois matériaux **Py@LUS**, **LUS-AS<sub>2</sub>EN** et **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O** sont représentées Figure 4. 11. Trois domaines de température sont observables, dont la zone de désorption des solvants ( $T < 150$  °C) et la zone de dégradation thermique des TMS ( $400$  °C  $< T < 650$  °C). L'étude est ici menée sur la zone comprise entre  $180$  °C et  $400$  °C, correspondant à la dégradation thermique des fonctions autres que le TMS à la surface des matériaux. Dans le cas du matériau **Py@LUS** (courbe noire), on remarque deux vagues centrées à environ  $280$  °C (perte de masse =  $4,2$  %) et  $310$  °C (perte de masse =  $1,9$  %). Pour le matériau hydrolysé **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O** (courbe bleue), on observe dans cette région un pic à  $310$  °C avec un épaulement à  $280$  °C (perte de masse =  $6,0$  %). Enfin, pour le matériau comprenant des fonctions amines **LUS-AS<sub>2</sub>EN** (courbe rouge), une vague large est observée entre  $300$  et  $400$  °C (perte de masse =  $5,9$  %).

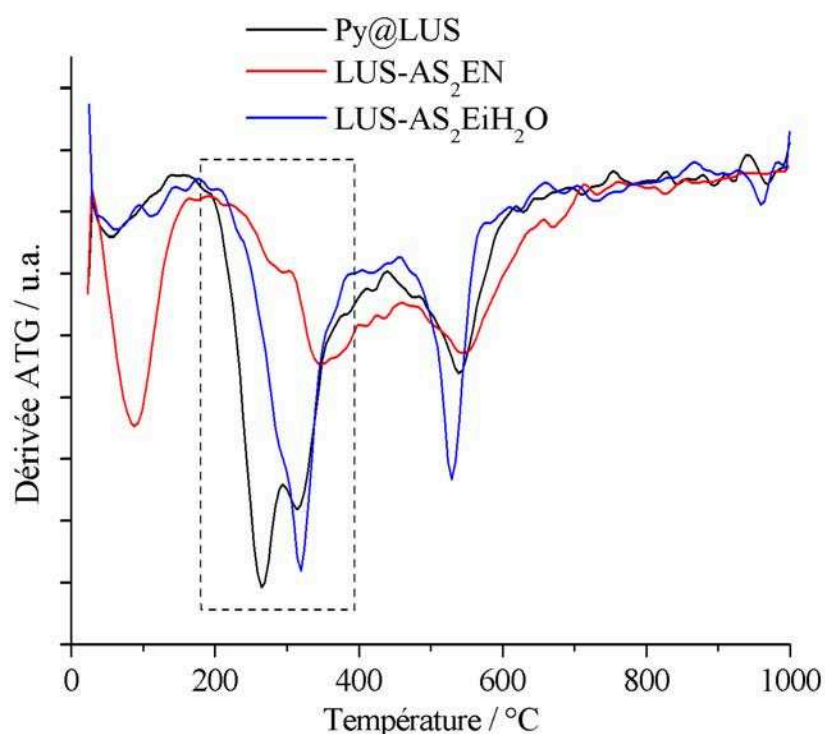


Figure 4. 11 : Dérivées des ATG des matériaux **Py@LUS**, **LUS-AS<sub>2</sub>EN** et **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O**.

L'interprétation des allures des courbes obtenues n'est pas évidente, car de nombreux paramètres peuvent intervenir au cours de la décomposition thermique des fonctions. En particulier, la quantité et la distribution de fonctions ou bien l'existence de liaisons hydrogènes peuvent influencer sur l'apport d'énergie thermique nécessaire à la décomposition.

Ainsi, on remarque que pour l'ensemble des matériaux bifonctionnels présentés ici, le profil de dégradation des TMS est beaucoup plus marqué que dans les cas précédemment illustrés de matériaux ne contenant que des TMS. Enfin, la courbe obtenue pour le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>EN** présente une zone comprise entre 180 °C et 400 °C plus élargie que les deux autres matériaux. On peut penser que cela est dû à la formation de liaisons hydrogènes entre certaines fonctions amines, qui par conséquent se dégraderaient avec un léger « retard » sur les amines libres.

Le profil obtenu pour le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O** ne ressemble pas à celui du matériau **LUS-AS<sub>2</sub>EN**. On en déduit que l'hydrolyse forcée des espèces présentes sur le matériau n'a probablement pas conduit à la formation d'amine, mais plutôt à l'amine protonée, au carbamate et/ou à l'urée « symétrique » décrite précédemment. Ce serait cohérent avec l'absence d'un pic de perte de masse en dessous de 150 °C, associé aux amines et à leur propension à retenir les solvants polaires protiques tels que l'eau et l'éthanol. On peut de plus penser que grâce au pochoir moléculaire réalisé par les groupements TMS, l'accès aux silanols de surface est rendu difficile, ce qui défavorise la formation de l'espèce carbamate. Pour conclure, il semblerait que la surface du matériau **Py@LUS** soit recouverte de fonctions urées, d'amines protonées et/ou d'urées symétriques, en plus des TMS. Cette hypothèse a été confrontée à une étude en RMN CPMAS du <sup>13</sup>C des différents matériaux. Notons que pour la suite le terme d' « urée » sera réservé au bras pyridine-urée.

La difficulté d'une discrimination rigoureuse des différents produits secondaires possiblement greffés à la surface vient de la similitude des groupements identifiables par spectroscopie, notamment au niveau des atomes de carbones de la chaîne propyl. En effet, sur les spectres RMN du <sup>13</sup>C, les déplacements chimiques attendus pour ces atomes de carbone, qu'ils soient voisins d'une fonction amine, carbamate ou urée ne se différencieraient que de quelques ppm. La largeur des pics observés sur les spectres rend ainsi leur attribution difficile dans le cas d'un mélange d'espèces. Afin de vérifier notre conclusion sur l'absence de fonction -NH<sub>2</sub>, nous proposons un test de couplage des amines avec le benzaldéhyde. Cette réaction, formant une imine, est quasi immédiate à température ambiante (cf. II-3.4.1.5.). Elle se caractérise facilement grâce à l'apparition de signaux dans la région ~120-140 ppm correspondants aux atomes de carbones aromatiques du noyau phényl apporté. Pour validation, la réaction de couplage a tout d'abord été réalisée sur le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>EN**, possédant uniquement des fonctions aminopropyl à la surface. Les spectres obtenus sont illustrés Figure 4. 12 :

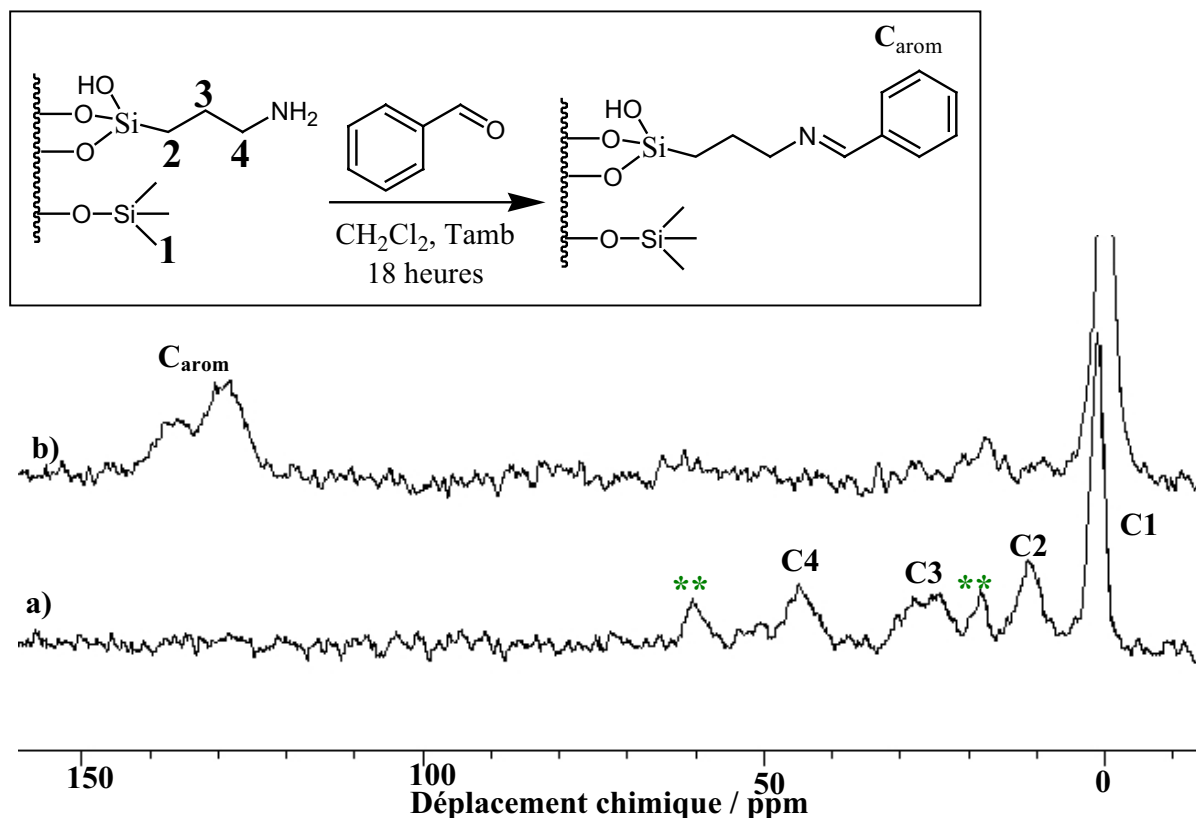


Figure 4. 12 : Validation par RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  du test de présence d'amine par le benzaldéhyde : a) **LUS-AS<sub>2</sub>EN** (partiellement silylée et contenant des molécules d'aminopropyltriéthoxysilane et b) **LUS-AS<sub>2</sub>ENB** (après réaction avec le benzaldéhyde). (\*\* = carbones des groupements éthoxy).

Le greffage des molécules d'aminopropyltriéthoxysilane s'accompagne de l'apparition des pics liés aux atomes de carbone C2, C3 et C4 de la chaîne propyl, respectivement à ~12, 25 et 45 ppm (spectre Figure 4. 12-a)). Après couplage avec le benzaldéhyde, les pics relatifs aux atomes de carbone du cycle aromatique sont bien visibles dans la région concernée (~120-140 ppm). Le benzaldéhyde peut servir de « sonde » à amine  $-\text{NH}_2$ .

Cette réaction est ensuite transposée sur le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O**. Les spectres RMN obtenus avant et après la réaction de couplage sont regroupés Figure 4. 13. La qualité des spectres n'est pas optimale, néanmoins aucun signal ne semble apparaître dans la fenêtre ~120-140 ppm. Par transposition, il n'y a donc a priori pas de fonctions  $-\text{NH}_2$  à la surface du matériau **Py@LUS**, ce qui confirme les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique.

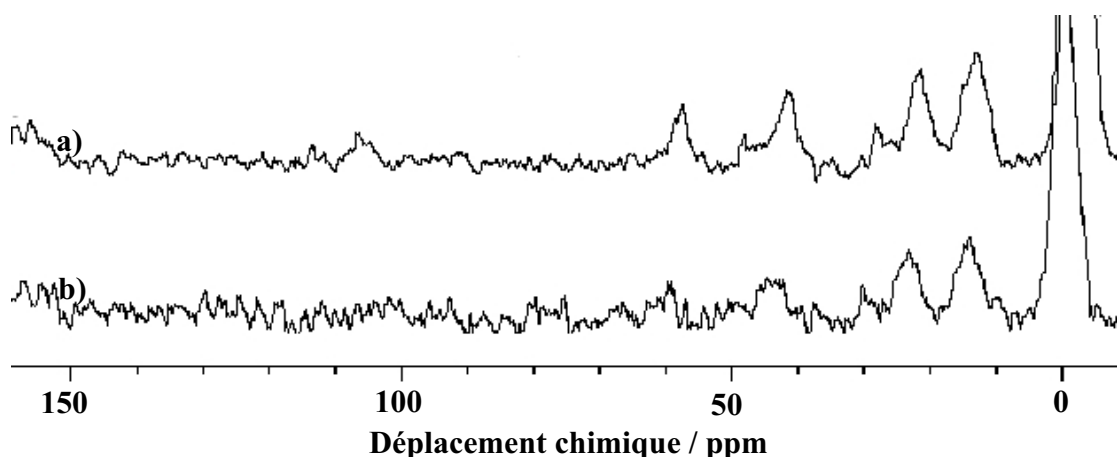


Figure 4. 13 : Suivi par RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  du test au benzaldéhyde réalisé sur le matériau **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O** : a) spectre obtenu pour la **LUS-AS<sub>2</sub>EiH<sub>2</sub>O** (partiellement silylée et greffée avec l’isocyanatopropyldiméthylchlorosilane puis hydrolysée) et b) après réaction avec le benzaldéhyde.

### IV-3.2.3 Quantification des diverses fonctions obtenues à partir de l’isocyanate greffé

Peut-on aller plus loin dans la description de la surface du matériau **Py@LUS** ? Les hauteurs relatives des vagues observées pour le thermogramme de ce matériau (Figure 4. 11) semblent indiquer une proportion relative de trois espèces pyridine-urée (urée) pour une amine protonée ou urée symétrique, que l’on regroupe sous le terme « autre ». On a alors cherché si cette estimation du recouvrement relatif de la surface était compatible avec les analyses élémentaires obtenues pour le matériau (Tableau 4. 4).

Tableau 4. 4 : Analyses élémentaires du matériau **Py@LUS**.

C / SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	N / SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TMS / SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> % <sup>c</sup>	urée / SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> % <sup>c</sup>	autre / SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> % <sup>c</sup>
0,82	0,09	0,18 78 ±3	0,03 13 ±3	0,01 4 ±3

<sup>a</sup> ±0,004. en moles par moles de SiO<sub>2</sub> total (inorganique + organique).

<sup>b</sup> en moles par moles de SiO<sub>2</sub> inorganique.

<sup>c</sup> pourcentage de recouvrement. On considèrera un recouvrement total pour 0,23 mol espèce/mol de SiO<sub>2</sub> inorganique.

Soit **x** la quantité de matière en urée en mole / mole de SiO<sub>2</sub> total, **y** celle en fonction « autre » et **z** celle en TMS. Les fonctions urées sont de formule brute réduite (SiC<sub>12</sub>N<sub>3</sub>). Les urées

symétriques sont de formule brute ( $\text{Si}_2\text{C}_{11}\text{N}_2$ ) et les amines protonées ( $\text{SiC}_5\text{N}$ ). Les rapports C/Si et N/Si étant quasiment les mêmes dans les deux cas, la quantification des espèces ne dépend pas de leur proportion relative. On choisit par la suite de prendre en compte l'espèce « autre » sous la forme ( $\text{SiC}_5\text{N}$ ). Les bilans effectués sur le nombre d'atomes de carbone et d'azote induisent alors le système d'équations suivant :

$$\text{Eq. 4. 1} \quad 12 x + 5 y + 3 z = 0,82 \text{ (bilan sur C)}$$

$$\text{Eq. 4. 2} \quad 3 x + y = 0,09 \text{ (bilan sur N)}$$

De plus, on a estimé la relation  $x = 3 y$ . On en déduit les valeurs suivantes :  $x = 0,026$  ;  $y = 0,009$  et  $z = 0,15$ .

Ces valeurs sont exprimées en moles par moles de  $\text{SiO}_2$  total. Pour s'affranchir de la contribution organique, on prend en compte un atome de silicium par fonction TMS, un atome de silicium par urée et un atome de silicium par fonction « autre ». On en déduit le taux de silicium organique issu des silanes :

$$\text{Si(organique)} = 0,026 + 0,009 + 0,15 = 0,185 \text{ d'où } \text{Si(inorganique)} = 1 - 0,19 = 0,815.$$

On obtient finalement la distribution d'espèces suivante :

- TMS /  $\text{SiO}_2$  inorganique = 0,18.
- urée /  $\text{SiO}_2$  inorganique = 0,03.
- autre /  $\text{SiO}_2$  inorganique = 0,01.

Les hypothèses développées ci-dessus semblent plutôt cohérentes : le recouvrement total est de  $96 \pm 3$  %, et le taux de recouvrement des TMS est similaire à celui obtenu pour le matériau parent LUS-AS<sub>2</sub>E (0,17 TMS /  $\text{SiO}_2$  inorganique, Tableau 4. 3).

## IV-4 Introduction du complexe de ruthénium

L'ultime étape de fonctionnalisation du matériau consiste à introduire l'espèce active de ruthénium. La technique choisie est la coordination du précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  via la substitution d'un des deux ligands chloro par la pyridine greffée dans le matériau **Py@LUS**.

Dans la première partie de ce travail de thèse, cette substitution a été effectuée dans le tétrahydrofurane (THF), à température ambiante pendant 48 heures. Ces conditions opératoires ont été tout d'abord suivies en milieu homogène, le produit obtenu étant caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ . Les protons des groupements méthyles portés par les phénantrolines du complexe sont en effet de bons indicateurs quant à l'efficacité de la substitution d'un chlore par une pyridine, car la perte de symétrie  $\text{C}_2$  qui en résulte dédouble le pic correspondant. C'est ce qui est observé pour la réaction en homogène. On en déduit que l'échange doit a priori se réaliser de la même manière sur le solide **Py@LUS-RuTA**.

Cette voie n'a cependant pas été majoritairement exploitée, car par la suite deux heures de réaction au reflux dans l'éthanol absolu se sont révélées suffisantes. Ces conditions opératoires, pourtant classiques dans les synthèses de complexes de ruthénium [Ru-diimines], n'ont pas été mises en place dès le début des manipulations à cause d'une crainte de dégradation des fonctions TMS et urées présentes à la surface du matériau **Py@LUS**. Par la suite, les expériences réalisées dans le cadre de l'étude du dégreffage des TMS (cf. III.) ont mis en évidence que l'éthanol n'était pas en lui-même un agent de dégreffage, mais qu'en présence de protons  $\text{H}^+$  une fragilité des TMS pouvait se manifester. De plus, la faible quantité d'eau présente dans le solvant choisi (EtOH absolu, HPLC) permet d'espérer un maintien des fonctions urées à la surface, même à la suite d'un traitement à chaud.

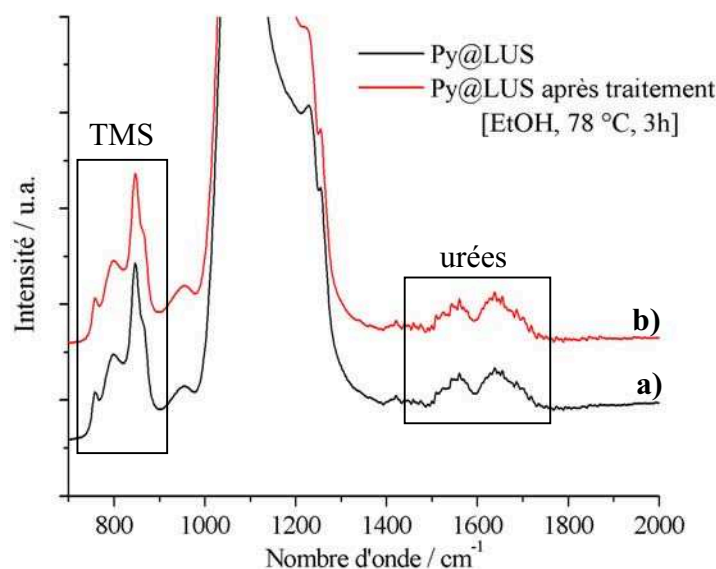


Figure 4. 14 : Suivi IR de l'action de l'EtOH à reflux sur les fonctions TMS et urées du matériau a) **Py@LUS** et b) après traitement [EtOH, 78°C, 3h]. Les spectres ont été calibrés sur la bande à 450  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour s'en convaincre, un échantillon de solide **Py@LUS** a été traité dans les mêmes conditions. Les analyses par spectroscopie IR et UV-Visible solide du matériau avant et après ce traitement sont résumées Figure 4. 14 et Figure 4. 15 :

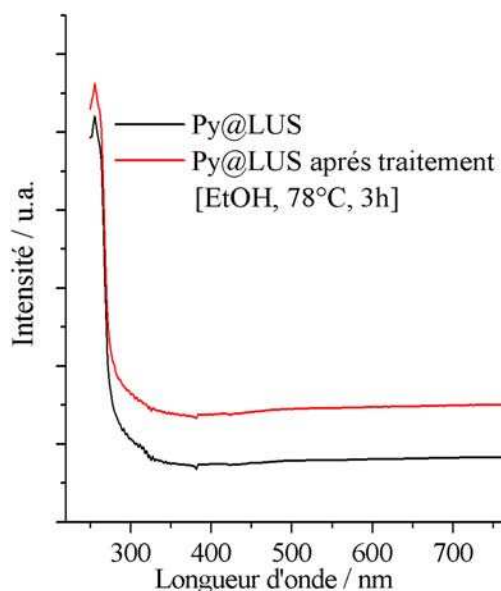


Figure 4. 15 : Suivi UV-Visible solide de l'action de l'EtOH à reflux sur les fonctions urées du matériau a) **Py@LUS** et b) après traitement [EtOH, 78°C, 3h].

Le traitement [EtOH, 78 °C, 3h] se révèle totalement inoffensif pour les fonctions greffées à la surface. En effet, en IR la fenêtre 700-900  $\text{cm}^{-1}$  permet de visualiser le maintien des fonctions TMS, et celle comprise entre 1450 et 1750  $\text{cm}^{-1}$  celui des fonctions urées. Ce résultat est de plus confirmé par UV-Visible solide : l'intensité de la bande d'absorption  $\pi \rightarrow \pi^*$  observée à  $\sim 254$  nm et relative à la pyridine ne varie pas après le traitement. Ceci signifie que la fonction urée qui lie le fragment pyridine au solide n'a pas été dégradée. Par conséquent, l'ensemble des procédures d'immobilisation (Figure 4. 16) des complexes de ruthénium dans les matériaux a par la suite été réalisé à reflux dans l'éthanol absolu. Cette étape a été suivie par de nombreuses techniques d'analyses (UV-Visible solide, RMN du  $^{13}\text{C}$ , analyses élémentaires, spectroscopie Raman de résonance et électrochimie). Les paragraphes suivants détaillent cette étude, en tentant de caractériser d'une part l'introduction du complexe de ruthénium, et d'autre part la coordination de ce complexe. Obtient-on la forme désirée **Py@LUS-RuER** ?

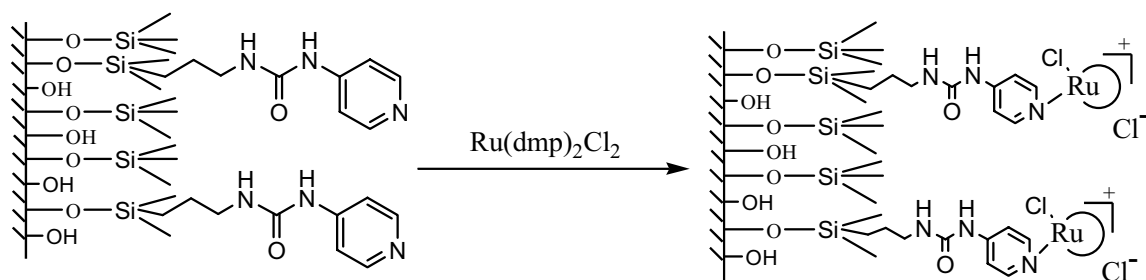


Figure 4. 16 : Etape d'immobilisation du complexe de ruthénium  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$  sur le matériau **Py@LUS**.

## IV-4.1 Analyses de la sphère de coordination du ruthénium

Les solides obtenus après métallation par le complexe de ruthénium  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  sont de couleur brique, plus ou moins foncée selon la teneur en ruthénium introduit. Ceci atteste directement de la présence de complexe de ruthénium à l'intérieur des pores des solides. Peut-on alors déterminer l'état de coordination du métal ?

### IV-4.1.1 Preuves qualitatives d'introduction du précurseur

La première question que l'on peut se poser concerne le devenir des ligands dmp : la structure du complexe greffé désiré étant relativement proche de celle du précurseur, la conservation de la forme  $\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{L})(\text{L}')$ , avec  $\text{L}=\text{L}'$  ou  $\text{L}\neq\text{L}'$ , constituerait un premier signe d'une incorporation réussie.

L'analyse par RMN CPMAS du  $^{13}\text{C}$  des solides avant et après incorporation du complexe  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$  est illustrée Figure 4. 17. Le spectre du matériau **Py@LUS** a déjà été commenté ci-dessus. Celui du précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  est relativement simple, puisqu'on distingue principalement deux types d'atomes de carbone : les carbones des groupements méthyles ( $-\text{CH}_3$ ) portés en positions 2 et 9 des phénantrolines, situés à  $\sim 23$  et  $30$  ppm, et les carbones aromatiques des deux phénantrolines qui constituent des massifs entre  $120$  et  $170$  ppm. Le spectre obtenu pour le matériau **Py@LUS-RuER** peut quasiment être obtenu par superposition des signaux du matériau **Py@LUS** (pointillés bleus) et du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  (pointillés rouges). En particulier, on retrouve les signaux à  $\sim 0$ ,  $13$ ,  $20$  et  $40$  ppm liés aux atomes de carbone des TMS et de la chaîne propyl de l'extrémité greffée, avec en plus un signal à  $\sim 30$  ppm qui semble correspondre à un des atomes de carbone du groupement  $-\text{CH}_3$  des ligands dmp. La zone des carbones aromatiques est un peu moins bien



résolue, car les signaux appartenant au fragment pyridinyl greffé (~120, 150 et 160 ppm) sont proches de ceux du fragment dmp (~127 et 135 ppm, entre autres). Il en résulte que le matériau final **Py@LUS-RuER** contient a priori bien l'ancre moléculaire greffée et un complexe de la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})(\text{L})(\text{L}')]$ , avec  $\text{L}=\text{L}'$  ou  $\text{L}\neq\text{L}'$ . Toute précision supplémentaire sur la nature de la sphère de coordination du métal n'est néanmoins pas accessible avec cette technique de caractérisation.

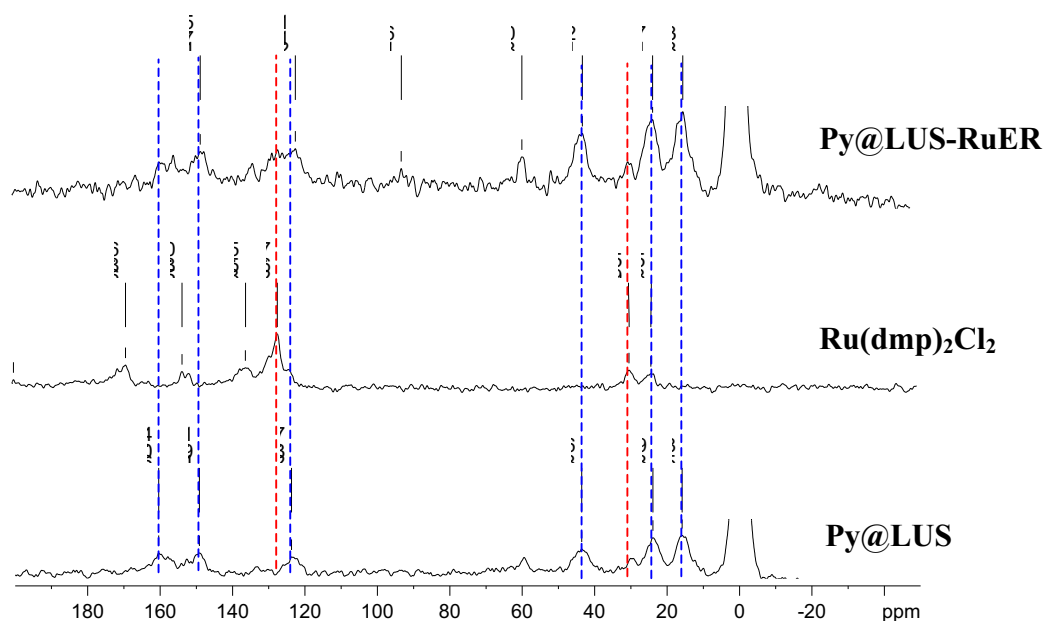


Figure 4. 17: Spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  des composés **Py@LUS**,  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$  et **Py@LUS-RuER**.

On l'a dit, les solides obtenus sont colorés, ce qui signifie que les matériaux absorbent dans le visible, de manière cohérente avec les caractéristiques spectroscopiques des complexes précurseurs. Les spectres UV-Visible solide obtenus après traitement de Kubelka-Munk sont regroupés Figure 4. 18. Le spectre obtenu pour le matériau **Py@LUS-RuER** semble être constitué d'au moins deux domaines, l'un compris entre 250 et 350 nm, et l'autre entre 350 et 650 nm. Le premier peut être relié aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la pyridine supportée et des ligands dmp, et le deuxième aux transitions de transfert de charge du métal vers les ligands MLCT  $d(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$ , L pouvant être la pyridine ou les ligands dmp<sup>[10-12]</sup>. Ce spectre peut être comparé à ceux obtenus pour le matériau parent **Py@LUS**, et les complexes de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$  incorporés dans une LUS totalement silylée **LUS TS**. Notons que ces deux références n'ont pu être utilisées pures, car les transitions MLCT des complexes étant très intenses ( $\epsilon \sim 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), la limite de saturation de l'appareil est

dépassée pour la quantité minimale de solide employée. Il a donc fallu les diluer dans un matériau si possible inerte, afin de limiter les interactions entre les complexes et le support. Notre choix s'est porté sur un matériau totalement silylé **LUS TS**, car c'est le solide qui est le plus similaire à notre matériau d'étude **Py@LUS**, de part sa structure et le recouvrement quasi-total de la surface. Notons que les solides sont obtenus par simple mélange mécanique de la silice et des complexes de ruthénium, et non par traitement à reflux dans l'éthanol absolu pendant trois heures. Ils ne sont en rien apparentés au matériau de référence **LUS-TS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** dont on parlera dans la suite.

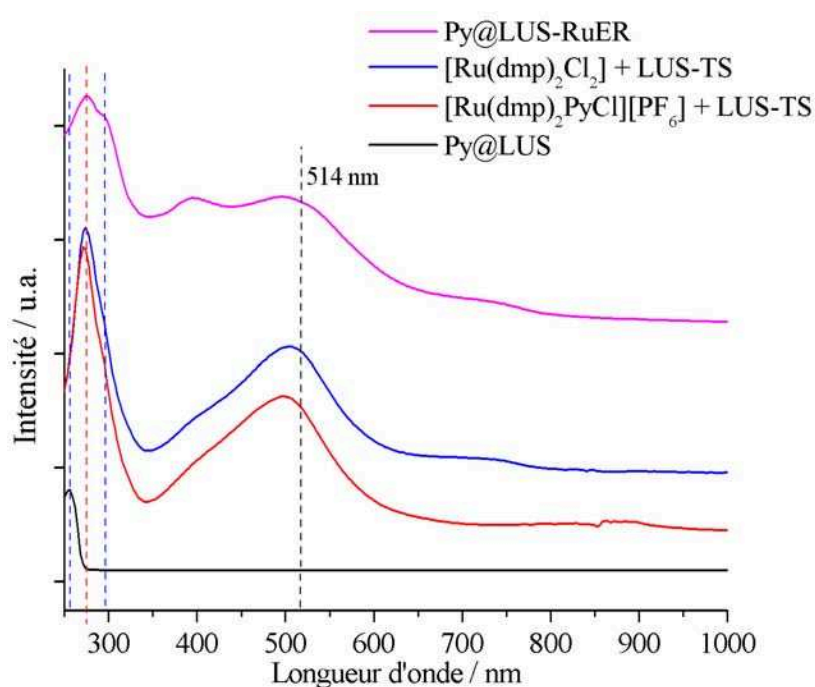


Figure 4. 18 : Spectres UV-Visible solide du matériau a) **Py@LUS**, des deux références b)  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$  et c)  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$  diluées dans un solide totalement silylé **LUS-TS**, et du matériau d) **Py@LUS-RuER**.

Les spectres obtenus pour les matériaux de référence sont constitués d'une bande à  $\sim 270$  nm (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des ligands dmp) et d'une bande large à  $\sim 500$  nm (transfert de charge MLCT). La corrélation entre ces spectres et celui du solide **Py@LUS-RuER** permet d'attribuer la bande à 274 nm observée pour ce matériau à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des ligands dmp. On en déduit que l'épaulement observé à  $\sim 295$  nm est relatif à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la pyridine supportée. Le déplacement de cette bande de  $\sim 254$  nm à  $\sim 295$  nm est de plus observé de manière similaire lors de l'étude spectroscopique de la réaction entre le complexe  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$  et le réactif 4-aminométhylpyridine (amPy) en milieu homogène (Figure 4. 19).

Ceci semble donc être en faveur d'une coordination réussie du groupement pyridinyl au ruthénium.

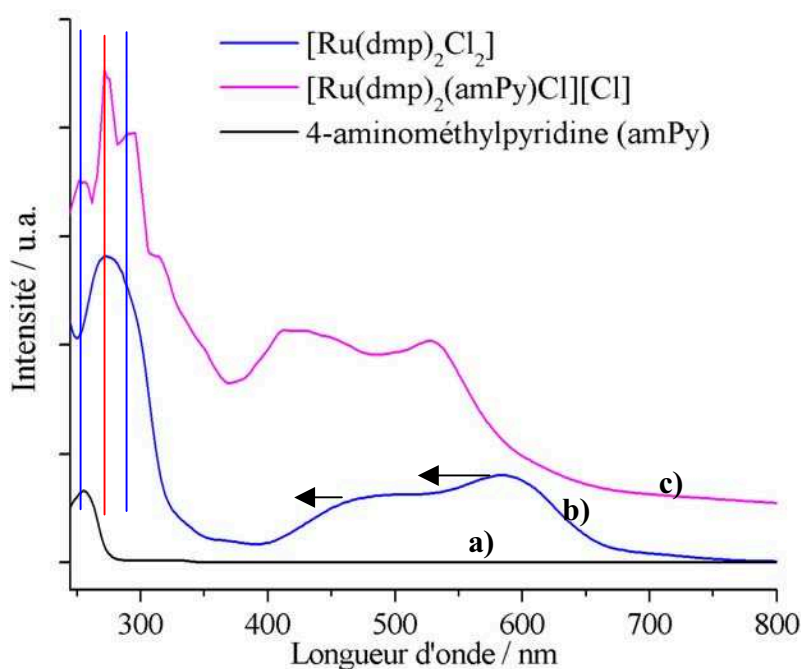


Figure 4. 19 : Spectres UV-Visible liquide dans le dichlorométhane du composé a) 4-aminométhylpyridine (amPy) et des complexes b)  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et c)  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{amPy})\text{Cl}]\text{Cl}$ .

L'attribution précise des bandes MLCT est plus délicate. D'après l'étude UV-Visible liquide, on s'attend à un déplacement vers le bleu des maxima d'absorption d'environ 50 nm si au moins un chlore est remplacé par la pyridine dans la sphère de coordination du ruthénium, de manière cohérente avec les exemples trouvés dans la littérature<sup>[10]</sup>. Les spectres obtenus pour les composés de référence dilués  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2] + \text{LUS TS}$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6] + \text{LUS TS}$  ne présentent pas de différences majeures. En particulier, le shift attendu, s'il est bien vers le bleu, est extrêmement léger ( $\sim 10$  nm) et ne saurait être utilisé pour justifier d'une quelconque coordination de la pyridine. La différence de comportement entre les phases liquide et solide peut être attribuée à la différence de polarité entre les deux milieux, en plus d'un éventuel effet de solvatochromisme en phase liquide. Toutefois, le système  $\pi$  des ligands dmp étant plus étendu que celui de la pyridine, on peut penser que la bande relevée à  $\sim 390$  nm correspond plutôt à la transition  $d(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{pyridine})$ , et celle à  $\sim 500$  nm à la transition  $d(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{dmp})$ <sup>[12]</sup>. Enfin, un léger épaulement peut être observé à  $\sim 730$  nm sur les spectres des matériaux  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2] + \text{LUS-TS}$  et  $\text{Py@LUS-RuER}$ . La nature de la transition correspondante n'a pas pu être déterminée, la position de cet épaulement étant assez

inhabituelle car de longueur d'onde particulièrement élevée. D'après la littérature, on peut néanmoins suggérer une transition de type  $^3\text{MLCT}^{[11]}$ .

En conclusion, le profil obtenu par UV-Visible solide pour le matériau **Py@LUS-RuER** illustre surtout l'intégrité du complexe introduit dans le solide. En revanche, le changement attendu de la sphère de coordination du ruthénium ne peut être établi de manière évidente.

#### IV-4.1.2 Quantification des espèces greffées

Les analyses élémentaires et thermogravimétriques obtenues pour le matériau **Py@LUS-RuER** sont résumées Tableau 4. 5 :

Tableau 4. 5 : Analyses élémentaires du matériau **Py@LUS-RuER**.

C/SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	N/SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Ru/SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TMS/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> % <sup>c</sup>	urée / SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> % <sup>c</sup>	autre/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> % <sup>c</sup>
0,75	0,09	0,008	0,11 48 ± 3	0,02 9 ± 3	0,007 3 ± 3

<sup>a</sup> en moles par moles de SiO<sub>2</sub> total (inorganique + organique).

<sup>b</sup> en moles par moles de SiO<sub>2</sub> inorganique.

<sup>c</sup> pourcentage de recouvrement. On considèrera un recouvrement total pour 0,23 mol espèce/mol de SiO<sub>2</sub> inorganique.

La première étape du traitement de ces données consiste à comptabiliser les atomes de carbone et d'azote apportés par le complexe de ruthénium. D'après les analyses décrites ci-dessus, la structure  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{L})(\text{L})']$  est maintenue dans le solide. Chaque ligand dmp possède 14 atomes de carbone et 2 atomes d'azote. On en déduit les relations suivantes :

$$\text{Eq. 4. 3} \quad \text{C}(\text{Ru}) = 0,008 \times 14 \times 2 = 0,21$$

$$\text{Eq. 4. 4} \quad \text{N}(\text{Ru}) = 0,008 \times 2 \times 2 = 0,03$$

d'où un reste en atomes de carbone et d'azote :

$$\text{Eq. 4. 5} \quad \text{C}(\text{fonctions greffées}) = 0,75 - 0,21 = 0,54$$

$$\text{Eq. 4. 6} \quad \text{N}(\text{fonctions greffées}) = 0,09 - 0,03 = 0,06$$

On s'est ramené à la situation du matériau parent **Py@LUS**, ce qui nous permet d'utiliser le système d'équations décrits précédemment :

**Eq. 4. 7**       $12 x + 5 y + 3 z = 0,54$  (bilan sur C)

**Eq. 4. 8**       $3 x + y = 0,06$  (bilan sur N)

**Eq. 4. 9**       $x = 3 y$

On en déduit les valeurs suivantes :  $x = 0,017$  ;  $y = 0,006$  et  $z = 0,10$ .

Le taux de silicium organique s'élève donc à  $\text{Si(organique)} = 0,017 + 0,006 + 0,10 = 0,12$  d'où  $\text{Si(inorganique)} = 1 - 0,12 = 0,88$ . On obtient finalement la distribution d'espèces suivante :

- TMS /  $\text{SiO}_2$  inorganique = 0,11.
- urée /  $\text{SiO}_2$  inorganique = 0,02.
- autre /  $\text{SiO}_2$  inorganique = 0,007.

Si on compare ces valeurs à celles obtenues pour le matériau parent **Py@LUS**, on détermine une perte d'environ  $35 \pm 6$  %, quelque soit le groupement considéré. L'introduction de l'espèce métallique engendre donc a priori un dégreffage partiel de ces fonctions monopodes (cf. III.). On peut tout d'abord envisager une action électrophile de l'ion ruthénium (II) en tant qu'acide de Lewis, semblable à celle évoquée pour l'ion cuivre (II) dans le chapitre précédent. Il paraît toutefois surprenant qu'un complexe aussi encombré puisse accéder au pied  $\equiv\text{O-SiMe}_2\text{R}$  des fonctions TMS ou urées greffées à la surface, surtout dans le cas du matériau **Py@LUS** pour lequel le recouvrement de surface est quasi total. Une autre possibilité provient de la présence supposée de fonctions ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) à la surface du matériau **Py@LUS**. On peut en effet penser que les conditions de la réaction de métallation aient permis de déplacer l'équilibre de déprotonation des amines, et dans ce cas de libérer des protons dans le milieu. On se retrouve alors dans les conditions de dégreffage les plus favorables : HCl à chaud (cf. III.).

On a alors cherché à visualiser ce dégreffage, en examinant plus précisément les spectres IR obtenus Figure 4. 6 pour les matériaux **Py@LUS** et **Py@LUS-RuER** ainsi que pour le précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ . Les spectres étant tous calibrés, une opération de soustraction des données obtenues après et avant l'introduction du ruthénium (Figure 4. 6) devrait faire apparaître les pics liés au complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ , et éventuellement d'autres correspondant

à l'évolution du solide pendant cette étape de fonctionnalisation. Les spectres obtenus sont illustrés Figure 4. 20 :

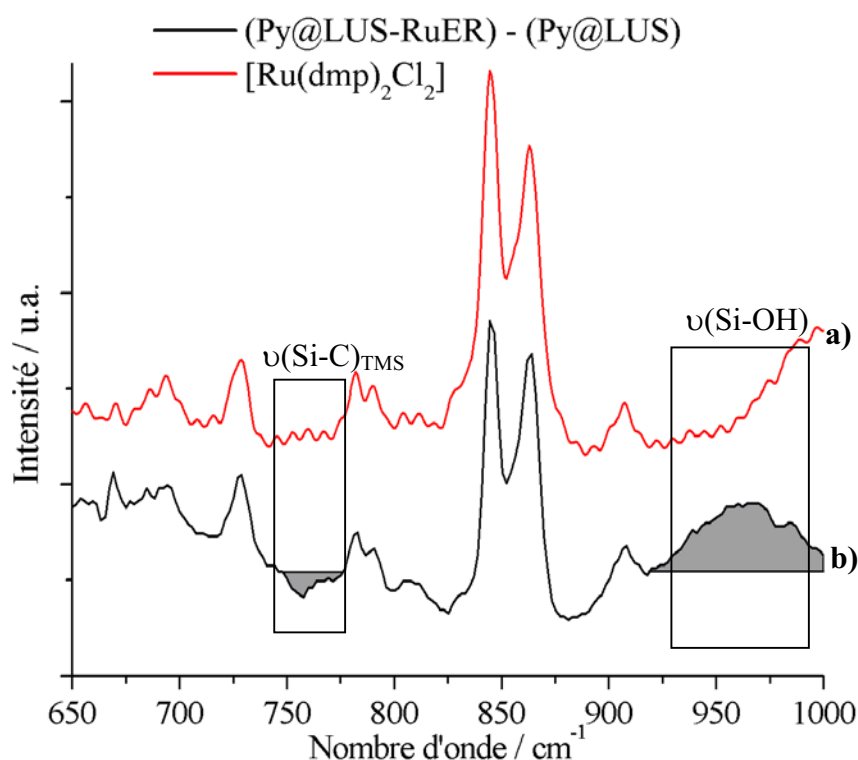


Figure 4. 20 : Etude IR de l'influence de l'étape d'introduction du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  sur le matériau **Py@LUS** : a) spectre du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et b) spectre obtenu par soustraction des données du matériau **Py@LUS** à celles du matériau **Py@LUS-RuER**.

Comme attendu, on retrouve pour le spectre obtenu par soustraction «(**Py@LUS-RuER**) - (**Py@LUS**)» la quasi-totalité des pics du précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ . De plus, on observe à  $760\text{ cm}^{-1}$  des valeurs « négatives », et à  $960\text{ cm}^{-1}$  des valeurs « positives » (encadrés). Les valeurs « négatives » sont attribuables à la diminution de l'intensité de la bande de vibration  $\nu(\text{Si-C})$  des groupements TMS à la suite de l'introduction du complexe. Les valeurs positives correspondent à l'augmentation de la bande de vibration  $\nu(\text{Si-OH})$  des groupements silanol de surface. Ceci est bien cohérent avec un dégreffage partiel des fonctions à la surface. Plus précisément, les spectres étant tous calibrés, à  $760\text{ cm}^{-1}$  on peut comparer en valeur absolue la hauteur du pic correspondant aux fonctions TMS dégreffées à celle du pic présent dans le matériau parent **Py@LUS**. On retrouve alors un taux de dégreffage d'environ  $40 \pm 7\%$ .

Enfin, une dernière exploitation des analyses élémentaires du solide **Py@LUS-RuER** permet d'évaluer la proportion de pyridines supportées potentiellement engagées dans la sphère de coordination du métal. En effet, si le matériau contient 0,008 moles de Ru par moles de  $\text{SiO}_2$

inorganique, alors au maximum 0,008 moles d'urée sont concernées. Rapportés aux 0,02 moles d'urée présente à la surface du matériau, on a donc la coordination d'au maximum 50 % des ancres moléculaires. Notons que le complexe de ruthénium a initialement été introduit dans des proportions quasi stoechiométriques (1,1 eq.) par rapport à la quantité supposée de bras moléculaires. Il s'est avéré que cette quantité de bras était surestimée, une partie des isocyanates greffés ayant conduit à la formation de produits secondaires. Le complexe de ruthénium a donc été introduit en excès par rapport aux fonctions pyridines, sans pour autant permettre la coordination de toutes ces fonctions.

Pour conclure, à ce stade l'état de surface du matériau **Py@LUS-RuER** peut être caractérisé de la manière suivante :

- environ 60 % de la surface est recouverte.
- ces 60 % sont constitués de 80 % de TMS, 15 % d'urée et 4 % d'autre fonctions.
- au maximum la moitié des ancres moléculaires est effectivement utilisée pour l'immobilisation d'un complexe de ruthénium.

La question suivante est de savoir si l'on peut préciser la nature des ligands présents dans la sphère de coordination de l'ion métallique. Les analyses précédentes semblent indiquer que chaque ion Ru (II) reste entouré des deux ligands dmp du complexe précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ . Que deviennent les deux ligands chloro lors de l'immobilisation du complexe au sein du matériau ?

Dans la suite de ce travail, notre démarche analytique se basera sur l'étude comparative du matériau final **Py@LUS-RuER** avec d'une part les complexes de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ , et d'autre part les matériaux **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** , **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  et **Py@LUS-Ru(excès)**. Le premier matériau, totalement silylé, mime le recouvrement de surface quasi total observé pour le matériau **Py@LUS**, tandis que le deuxième, totalement extrait, présente des silanols de surface disponibles pour une interaction avec le complexe précurseur. Enfin, un nouvel échantillon est introduit en tant qu'outil de comparaison : il s'agit du solide **Py@LUS-Ru(excès)**, dans le lequel le précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  a été volontairement introduit en excès (> 2 eq.). Le solide obtenu n'a de plus pas été correctement lavé à l'éthanol, l'objectif étant de laisser une partie du complexe de ruthénium présent dans le matériau sous sa forme initiale  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ . On espère pouvoir discriminer ce « mauvais » matériau (contenant a priori un mélange d'espèces) du « bon »

matériau **Py@LUS-RuER**. Enfin, pour la suite on choisit de négliger la réactivité potentielle des fonctions  $-NH_2/-NH_3^+$  présentes à la surface, du fait de leur faible quantité.

#### IV-4.1.3 Preuves de coordination du précurseur

A notre connaissance, il n'existe que peu d'exemples en littérature où la coordination d'un complexe métallique est précisément explicitée (cf. I-1.4.6.3.). Dans le cadre de notre travail, une preuve indirecte de coordination de la pyridine supportée a été avancée lors de l'étude UV-Visible solide et liquide des matériaux **Py@LUS** et **Py@LUS-RuER**. Il apparaît alors que seules des techniques permettant de caractériser un changement d'environnement du « point de vue » de l'ion métallique apporteront d'éventuelles réponses. Les analyses choisies en ce sens sont la spectroscopie Raman de résonance, où les interactions entre le métal et les ligands sont exaltées, et la voltampérométrie cyclique, où l'effet d'une substitution d'un ligand chloro par un ligand pyridine pourrait être visualisé via les valeurs de potentiel d'oxydation.

L'étude par spectroscopie Raman de résonance a été réalisée à 458, 514 et 647 nm. Le choix de ces longueurs d'onde a été effectué d'après les allures des spectres UV-Visible solide des matériaux contenant du ruthénium (cf. Figure 4. 18). En effet, on rappelle que l'objectif est d'irradier les échantillons à une longueur d'onde proche des maxima observés pour les transitions de transfert de charge MLCT des complexes supportés (390, 500 et peut-être 730 nm pour le matériau **Py@LUS-RuER**), afin d'exciter sélectivement les niveaux électroniques résultant des interactions métal-ligands. A ce stade d'écriture, seule l'étude à 514 nm a été complétée. Les spectres obtenus pour le matériau **LUS-TS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** se sont de plus révélés extrêmement bruités, probablement à cause de la faible teneur en ruthénium dans solide (pourcentage massique de 0,3 %). L'ensemble des spectres obtenus est regroupé dans la Figure 4. 21.



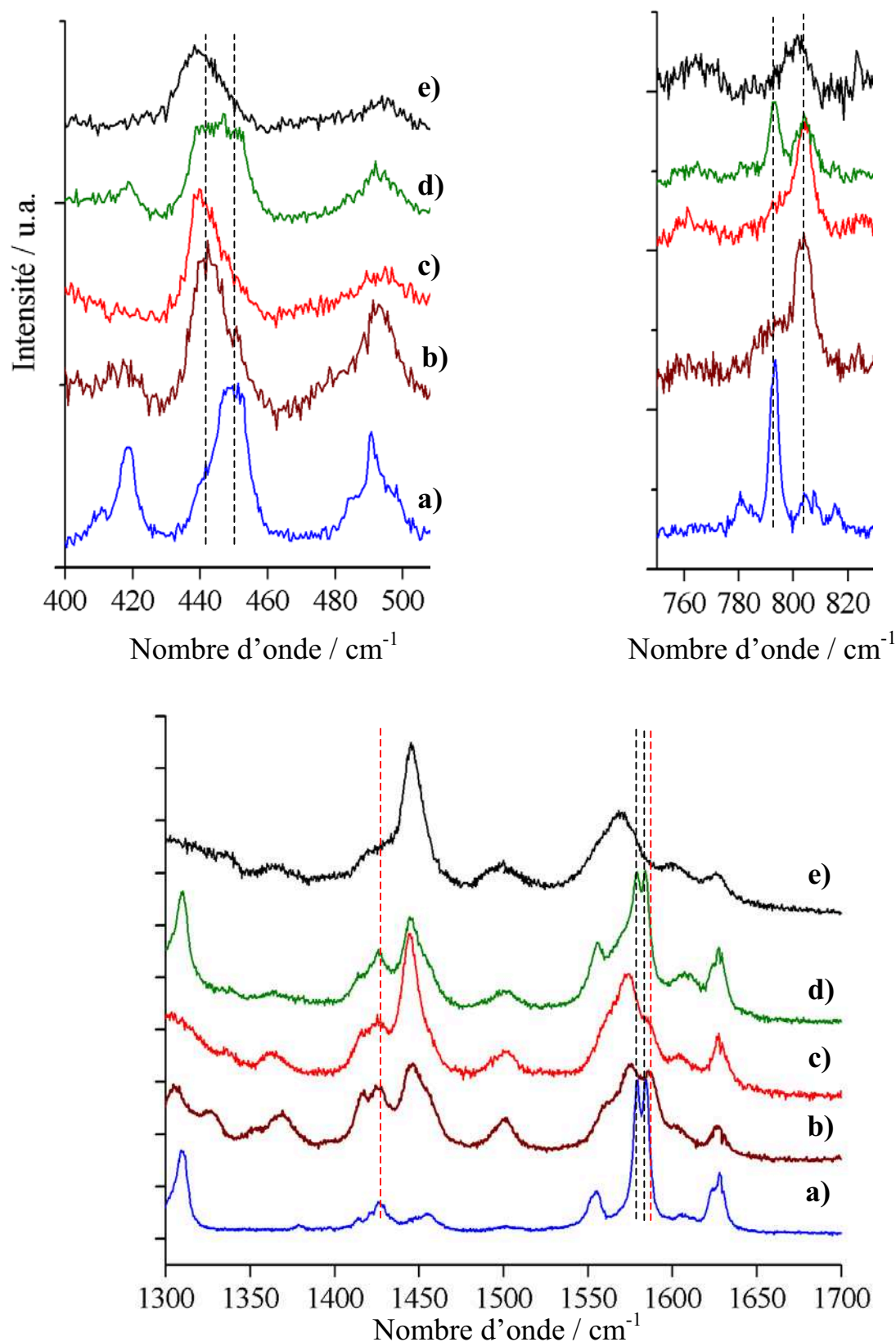


Figure 4. 21 : Etude par spectroscopie Raman de résonance des composés a)  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ , b)  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ , c)  $\text{Py@LUS-RuER}$ , d)  $\text{Py@LUS-Ru}(\text{excès})$  et e)  $\text{LUS-E-}[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ .

On cherche ici à comparer les signatures Raman obtenues pour les complexes de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ , ainsi que pour les matériaux **Py@LUS-RuER**, **Py@LUS-Ru(excès)** et **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** . L'attribution précise des bandes de vibration n'est pas évidente. D'après l'interprétation des spectres UV-Visible solide, on devrait majoritairement exciter les niveaux électroniques correspondant aux interactions Ru-dmp. Cependant, la bande liée aux MLCT étant très large, il est probable que d'autres interactions soient également prises en compte. De plus, un calcul simplifié des modes normaux de vibration (MNV) des complexes  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{XCl}]^+$ , de symétrie respective  $C_{2V}$  et  $C_s$ , indique dans les deux cas le même nombre de MNV actifs en Raman, toutefois de symétrie différente. Ces changements de symétrie semblent correspondre à de légères variations de position de pics pour les différents composés étudiés.

Pour la fenêtre  $400 - 550 \text{ cm}^{-1}$ , on observe une bande de vibration située à  $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ . Cette bande est déplacée à  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ . Pour les matériaux **Py@LUS-RuER** et **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** , la bande est localisée à  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ . Le profil obtenu pour le matériau **Py@LUS-Ru(excès)** est plus large, et semble correspondre à la superposition des deux pics. Une observation similaire est réalisée dans la fenêtre  $750 - 850 \text{ cm}^{-1}$  : le composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  est caractérisé par un pic à  $\sim 792 \text{ cm}^{-1}$ , déplacé à  $\sim 804 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ . Les matériaux **Py@LUS-RuER** et **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  présentent une unique bande à  $\sim 804 \text{ cm}^{-1}$ , tandis qu'on observe les deux pics pour le matériau **Py@LUS-Ru(excès)**. Enfin, les spectres obtenus entre  $1300$  et  $1750 \text{ cm}^{-1}$  confirment ces résultats, notamment par la présence d'un doublet de pics fin à  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  présent dans le composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et le matériau **Py@LUS-Ru(excès)**, et absent pour le composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$  et les matériaux **Py@LUS-RuER** et **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** . Enfin, on peut remarquer de légères différences entre les spectres obtenus pour les matériaux **Py@LUS-RuER** et **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  (traits pointillés rouges): outre une largeur de bandes plus importante pour le composé **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** , l'épaule observé à  $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$  pour le solide **Py@LUS-RuER** est moins marqué pour le matériau **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  et celui existant à  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  pour la **Py@LUS-RuER** ne se retrouve pas sur la **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** .

En conclusion, il apparaît clairement que les matériaux **Py@LUS-RuER** et **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  ne contiennent pas de complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  à l'intérieur des pores, contrairement au solide **Py@LUS-Ru(excès)** volontairement mal traité. L'étude comparative des spectres de résonance Raman semble indiquer que l'espèce de ruthénium contenue dans le

matériau **Py@LUS-RuER** présente une signature très proche de celle du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ . Cependant, les grandes similitudes observées entre les matériaux **Py@LUS-RuER** et **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  alertent sur la présence éventuelle d'une autre espèce de ruthénium à l'intérieur des pores, issue de l'interaction du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  avec la **LUS-E**. Ces interactions pourraient provenir des molécules d'eau résiduelle dans une LUS extraite et/ou des silanols de surface. On peut alors imaginer la formation de complexes  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{OH}_2)\text{Cl}][\text{Cl}]$  ou  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{O-Si}\equiv\text{C})\text{Cl}]$ . On ne peut donc pas conclure à ce stade sur la nature exacte du ou des complexes de ruthénium présents à la surface du matériau final **Py@LUS-RuER**.

Une étude par voltampérométrie cyclique a été effectuée avec Fabien Miomandre, Maître de Conférence au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, pour les composés de références  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ , ainsi que pour les matériaux **Py@LUS-RuER**, **Py@LUS-Ru(excès)**, **LUS TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  et **LUS E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** .

Les valeurs des potentiels d'oxydation  $E_{\text{ox}}$  mesurés par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  sont regroupés dans le Tableau 4. 6. Le complexe précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  présente un profil réversible où deux vagues d'oxydation sont détectées : une vague à  $\sim -60$  mV dont l'intensité diminue progressivement à chaque cycle, et une vague à  $\sim 580$  mV dont l'intensité augmente (Figure 4. 22). Le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$  est caractérisé par une seule vague de potentiel à  $\sim 550$  mV.

Tableau 4. 6 : Potentiels d'oxydation  $E_{\text{ox}}$  par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (mV) des composés de référence et des complexes dans les matériaux **Py@LUS(excès)**, **Py@LUS-RuER** et **LUSTS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** .

Composés	$E_{\text{ox}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ (mV)
$\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$	-60 ; +580
$[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$	+550
<b>Py@LUS-Ru(excès)</b>	-55 ; +580
<b>Py@LUS-RuER</b>	+550
<b>LUSTS-<math>[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]</math></b>	-75 ; +580

D'après les données trouvées dans la bibliographie<sup>[10, 11]</sup>, c'est la vague à  $\sim -60$  mV qui caractérise le système  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ . La substitution d'un ligand chloro chargé par un ligand pyridine neutre doit s'accompagner d'un déplacement cohérent d'environ +600 mV. L'observation d'une deuxième vague à  $\sim 580$  mV pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  est donc plus surprenante. Il ne s'agit a priori pas d'une impureté dans le réactif, car l'analyse RMN  $^1\text{H}$  est quasi formelle. L'évolution de l'intensité relative des ces vagues au cours des cycles semblerait plutôt indiquer la formation d'une autre espèce pendant l'étude, à l'intérieur de la cellule de voltampérométrie. Les mesures ayant été effectuées dans le dichlorométhane non distillé, il est vraisemblable que le complexe puisse avoir réagi avec des traces d'eau, formant ainsi une espèce de type  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ . C'est cette espèce que l'on détecterait à un potentiel d'oxydation  $\sim 580$  mV et dont la concentration augmenterait d'un cycle à l'autre.

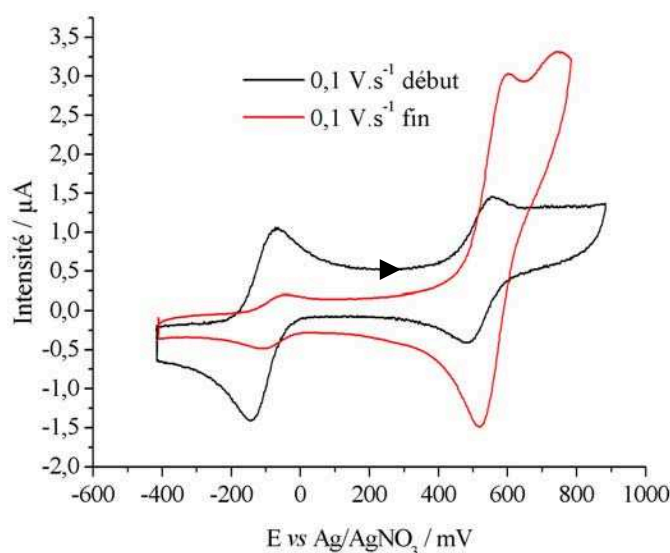


Figure 4. 22 : Cyclovoltammogrammes du composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  ( $[\text{Ru}] = 2.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) pour une vitesse de balayage de  $0,1$  V.s $^{-1}$ , en début et en fin d'étude (après 10 cycles environ).

Le matériau **Py@LUS-RuER** présente une seule vague d'oxydation à  $\sim 550$  mV. Ce profil est similaire à celui obtenu pour le composé de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ . Le solide **Py@LUS-Ru(excès)** fait apparaître deux vagues, l'une à  $\sim 55$  et l'autre à  $\sim 580$  mV, ce qui signale la présence de complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  à l'intérieur des pores. Notons que l'on confirme bien que le matériau **Py@LUS-RuER** n'en contient pas. Le profil obtenu pour le matériau **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  est quant à lui proche de celui du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  en fin d'étude (Figure 4. 23). Il semblerait que lors de la synthèse du matériau **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  ait évolué en l'espèce de type  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ .

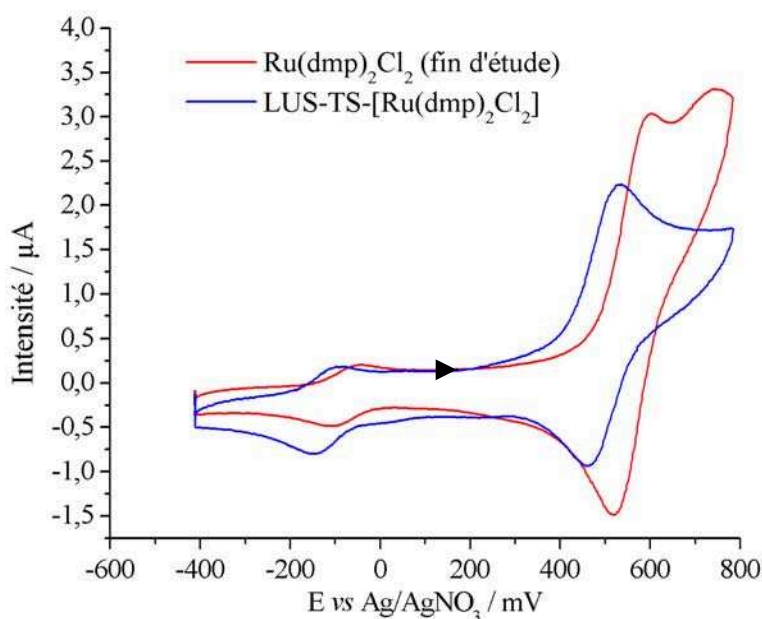


Figure 4. 23 : Cyclovoltammogrammes effectués à la vitesse de balayage  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le composé  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  après plusieurs cycles et le matériau **LUS TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  en début d'expérience.

Enfin, les voltammogrammes obtenus pour le solide **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  n'ont pu être exploités car ils ne présentaient aucune vague d'oxydation ou de réduction. Ceci ne peut être imputé à une trop faible concentration en ruthénium dans le matériau, car d'après les analyses élémentaires, le solide **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  contient environ 0,8 % en masse de ruthénium, tandis que le matériau **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  qui n'en contient que 0,3 % présente des vagues d'oxydation et de réduction tout à fait exploitables. On peut alors penser que les espèces présentes dans le matériau **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  aient un coefficient de diffusion extrêmement faible, ce qui justifierait l'absence de réponse électrochimique, même à faible vitesse de balayage. Il pourrait ainsi s'agir des espèces de type  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{O-Si}\equiv)\text{Cl}]$  évoquées précédemment, car leur localisation très proche de la surface réduirait très fortement leur mobilité au sein du matériau.

Au final, le matériau **Py@LUS-RuER** présente un comportement en voltampérométrie cyclique semblable à celui observé pour le complexe de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ , avec une seule vague d'oxydation à  $\sim 550 \text{ mV}$ . Cependant, l'identification des espèces  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{O-Si}\equiv)\text{Cl}]$  n'a pu être réalisée, a priori à cause de leur très faible mobilité. S'il est certain que le matériau **Py@LUS-RuER** ne contient plus de complexes libres  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ , il est donc plus délicat de conclure sur la nature exacte des formes greffées. Ces conclusions

confirment les premières observations effectuées par spectroscopie UV-Visible solide, et plus particulièrement celles réalisées par spectroscopie Raman de résonance.

#### IV-4.2 Localisation des complexes de ruthénium

Les études analytiques réalisées dans cette dernière partie ont pour objectif de localiser le(s) complexe(s) de ruthénium présent(s) dans le matériau final **Py@LUS-RuER**. Il est en effet indispensable d'être assuré de l'immobilisation des espèces métalliques par greffage avant de les engager dans une phase d'activité catalytique.

Une visualisation rapide du système peut être effectuée par diffraction aux rayons X aux grands angles ( $2\theta = 5-50^\circ$ ). En effet, un système contenant des complexes répartis de manière non uniforme au sein des pores se signalera par des pics de diffraction fins, liés aux agglomérats de cristaux de complexes. Au contraire, on s'attend à un diffractogramme quasi « plat » pour un matériau comportant des espèces greffées de manière homogène tout au long des canaux. Les diffractogrammes obtenus pour ces deux matériaux sont représentés Figure 4. 24 :

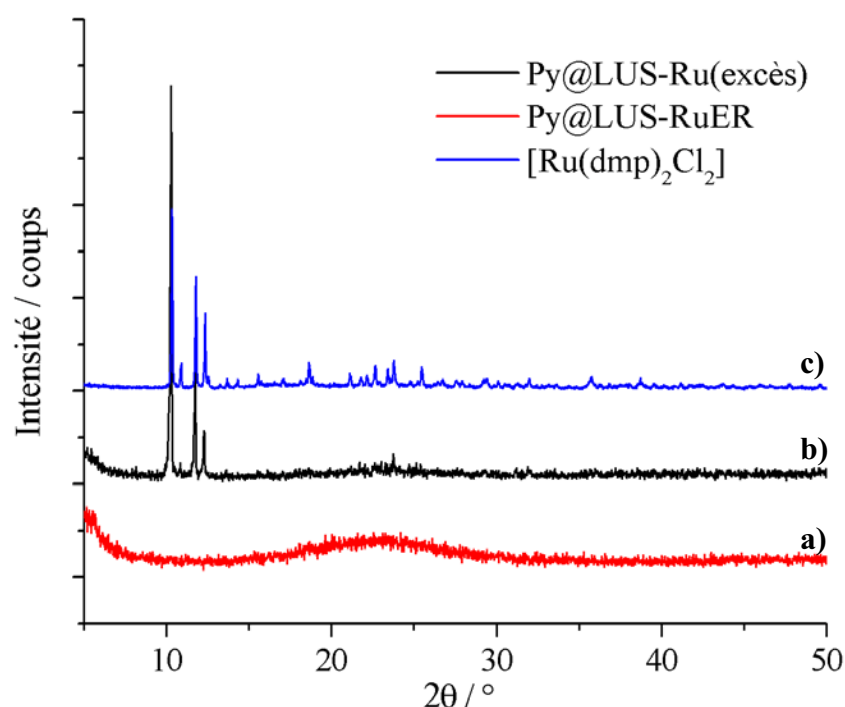


Figure 4. 24 : Diffractogrammes aux RX grands angles des matériaux a) **Py@LUS-RuER** et b) **Py@LUS-Ru(excès)** ainsi que du composé de référence c)  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$ .

Les courbes obtenues confirment les résultats précédemment évoqués : le matériau **Py@LUS-Ru(excès)**, volontairement mal traité, contient une certaine quantité de précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  libre, tandis que les espèces présentes dans le matériau **Py@LUS-RuER** sont bien dispersées de manière homogène. Notons que pour ces valeurs d'angles ( $2\theta > 5^\circ$ ), les pics liés à la structure hexagonale de l'enchaînement murs/trous de la **LUS** ne sont plus visibles.

Pour finir, la caractérisation des sites métalliques a été menée via un traitement quantitatif des données issues des cyclovoltamogrammes des complexes de référence et des les matériaux. La famille obtenue pour le matériau **Py@LUS-RuER** est représentée Figure 4. 25 :

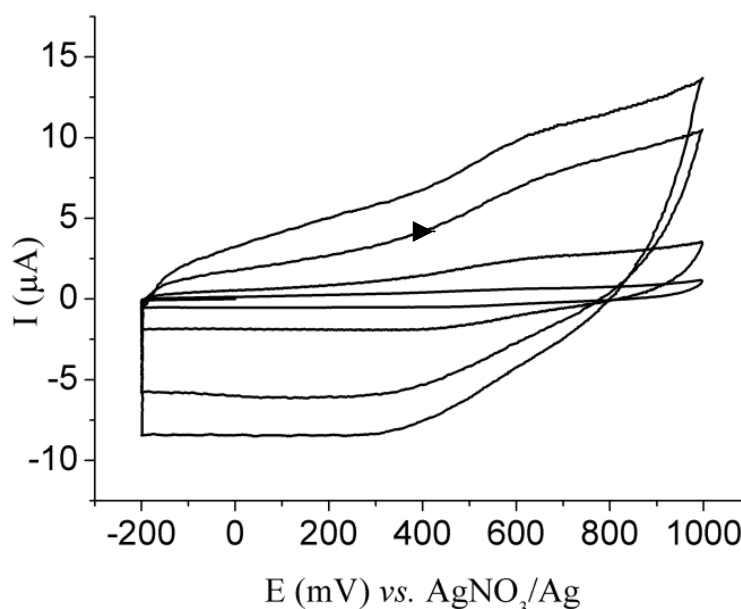


Figure 4. 25 : Cyclovoltamogrammes du solide **Py@LUS-RuER** ( $[\text{Ru}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour des vitesses de balayage de 0,2, 1, 5 et  $10 \text{ V.s}^{-1}$  dans l'ordre croissant.

On rappelle (cf. II-2.7.) que dans le cas d'un régime de diffusion, lorsque l'on fait varier la vitesse de balayage de potentiel  $v$ , l'intensité  $I_{\text{ox}}$  est proportionnelle à la racine carrée de cette vitesse. D'après les données extraites des cyclovoltamogrammes obtenus pour le matériau **Py@LUS-RuER** (Tableau 4. 7), le tracé des points  $\log(I) = f(\log(v))$  donne (après régression linéaire) une droite d'équation  $y = 0,48x - 0,45$ , avec le coefficient de corrélation très correct de 0,997. C'est cohérent avec un profil de diffusion isotrope. On peut alors appliquer la relation de Randles-Sevcik<sup>[13]</sup> :

$$D = \left( \frac{\beta}{0,44nFAC} \right)^2 \frac{RT}{nF}$$

avec D le coefficient de diffusion,  $\beta$  la pente de la droite  $I_{ox} = f(\sqrt{v})$ , n le nombre d'électrons échangés par espèce de ruthénium, F la constante de Faraday, A la surface de l'électrode de travail (en  $\text{cm}^2$ ) et C la concentration molaire en ruthénium (en  $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

Tableau 4. 7 : Données quantitatives obtenues à partir de l'étude par cyclovoltamétrie du solide **Py@LUS-RuER**.

Vitesse de balayage $v / \text{V.s}^{-1}$	Log(v)	$\sqrt{v}$	Intensité I / $\mu\text{A}$	Log(I)
0,1	-1	0,32	0,11	-0,96
0,5	-0,30	0,71	0,25	-0,60
1	0	1	0,36	-0,44
2	0,30	1,41	0,58	-0,24
5	0,70	2,24	0,85	-0,07
10	1	3,16	0,92	-0,04
20	1,30	4,47	1,47	0,17

Dans notre cas, un électron est échangé et A est ramenée à la surface géométrique de l'électrode, soit  $A = \pi\phi^2/4$  avec  $\phi = 0,1$  cm. La pente de la droite  $I_{ox} = f(\sqrt{v})$  est déterminée à partir des données présentes dans le Tableau 4. 7, et la concentration en ruthénium est établie à partir de la concentration massique en ruthénium du matériau et de sa densité. Les analyses élémentaires indiquent un pourcentage massique de 1,1 % pour **Py@LUS-RuER**, et on estime la densité du matériau à 1,0. Les coefficients obtenus sont regroupés dans le Tableau 4. 8 :

Tableau 4. 8 : Ordre de grandeur des coefficients de diffusion des espèces Ru(II) présentes dans le précurseur  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$  et le solide **Py@LUS-RuER**.

Composés	[Ru] / $\text{mol.cm}^{-3}$	Pente $I = f(\sqrt{v}) / \cdot 10^{-6}$ ( $\beta$ )	Coefficient de diffusion D / $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	5,9	$10^{-6}$
<b>Py@LUS-RuER</b>	$1 \cdot 10^{-4}$	0,3	$10^{-12}$



Les données nécessaires au calcul du coefficient de diffusion de l'espèce homogène  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  sont fournies en annexe. Au final, les ordres de grandeur calculés sont extrêmement différents pour le complexe précurseur ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) que pour l'espèce présente dans le matériau ( $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ceci permet d'affirmer que le complexe de ruthénium est bien greffé<sup>[14, 15]</sup>, et de ce fait perd beaucoup de mobilité par rapport à l'espèce en homogène. Notons que pour établir la valeur de ces coefficients de diffusion, on a fait l'hypothèse qu'il n'y avait qu'une seule espèce à la surface du matériau. Dans le cas contraire on ne pourrait exploiter les données, car la quantité en chaque espèce n'est pas accessible.

En conclusion, la corrélation de nombreuses techniques d'analyse a permis de construire progressivement une vision du système à chaque étape de sa fonctionnalisation. Les techniques d'analyses élémentaires et thermogravimétriques, de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  et de spectroscopie IR ont tout d'abord permis de suivre le maintien des fonctions triméthylsilyl (TMS) au cours des premières étapes de silylation partielle. Des études par RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ , spectroscopie UV-Visible solide, et de nouveau par spectroscopie IR et analyse thermogravimétrique, ont ensuite abouti à la caractérisation de la surface du matériau **Py@LUS**. Des hypothèses concernant la nature des fonctions greffées ont été confrontées aux caractérisations obtenues, et le matériau **Py@LUS** s'est révélé être constitué d'environ 80 % de TMS, 13% de pyridine supportée et 4% de fonctions dites « autres ». Le suivi de l'introduction du ruthénium via le précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  a enfin constitué l'enjeu majeur de ce chapitre. Le recouvrement de la surface ainsi que la présence de complexes de ruthénium ont tout d'abord été caractérisés par RMN du  $^{13}\text{C}$ , par spectroscopies IR et UV-Visible solide, et par analyses élémentaires et thermogravimétriques. Un dégreffage d'environ 40 % des fonctions de surface et la présence de complexes de la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{L})(\text{L}')]$  ont ainsi été mis en évidence. L'utilisation des techniques de spectroscopie Raman de résonance et d'électrochimie a ensuite complété la caractérisation des espèces de ruthénium présentes dans le matériau **Py@LUS-RuER**. L'étude comparative du matériau avec les complexes de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ , ainsi qu'avec les matériaux totalement silylés **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** , totalement extrait **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  et volontairement mal traité **Py@LUS-Ru(excès)** a permis de réduire les possibilités quant aux différentes espèces potentiellement présentes. Au final, il apparaît fort probable que le matériau **Py@LUS-RuER** contienne majoritairement l'espèce attendue  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})\text{Cl}][\text{Cl}]$ . Enfin, une étude par diffraction aux RX aux grands angles et par électrochimie a

permis de confirmer que les espèces présentes au sein du matériau **Py@LUS-RuER** étaient bien immobilisées de façon régulière.

L'effort majeur de ce travail, on l'a vu, a porté sur le contrôle de chaque étape de fonctionnalisation. Certains écueils techniques, comme la très grande réactivité de la fonction isocyanate, ont conduit à la formation de produits secondaires, qui au final diminuent la proportion de pyridine supportée à la surface, et donc la réactivité du matériau **Py@LUS** en terme de potentialité de coordination du ruthénium. Le greffage de fonctions monopodes s'est révélé ne pas être des plus pertinents pour l'étape d'introduction du ruthénium, effectuée à reflux de l'éthanol absolu. Pour un travail futur, on pourrait envisager le greffage de fonctions multipodes, de type trichlorosilane, car on a vu au chapitre précédent que l'effet du dégreffage étant dans ce cas fortement limité. La modification de la fonction chimique présente dans l'ancre moléculaire pourrait également de diminuer la formation de produits secondaires à la surface. On pourrait par exemple tenter de greffer un aldéhyde, de réactivité un peu moins forte que l'isocyanate, puis poursuivre sa fonctionnalisation en imine. Enfin, il apparaît que la principale difficulté dans la démarche de caractérisation des espèces avant et après introduction de complexe de ruthénium réside dans la trop grande similarité des espèces concernées. La pyridine que l'on cherche à coordonner a une structure atomique proche de celle des ligands dmp. Les changements observés sont relativement légers. On pourrait alors envisager de travailler à l'aide d'atomes ou de groupements « sondes » dont la signature évoluerait de manière beaucoup plus marquée. L'utilisation d'atomes de phosphore, et donc de la RMN du  $^{31}\text{P}$ , en serait un exemple.

L'ancrage du complexe de ruthénium au sein de la silice mésoporeuse a donc abouti. La prochaine étape consiste à tester ces matériaux en catalyse. L'étude sera développée dans le dernier chapitre de ce travail de thèse.

- [1] S. Calmettes, B. Albela, O. Hamelin, S. Menage, F. Miomandre, L. Bonneviot, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 727.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834.
- [3] K. S. J. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
- [4] S. Abry, Thèse : Ingénierie moléculaire de surface appliquée à la conception de catalyseurs hétérogènes bioinspirés, Université de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon, **2007**.
- [5] S. Abry, B. Albela, L. Bonneviot, *C. R. Chim.*, 2005, **8**, 741.
- [6] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York, **1987**.
- [7] A. R. Badiçi, S. Cantournet, M. Morin, L. Bonneviot, *Langmuir*, 1998, **14**, 7087.
- [8] G. Engelhardt, R. Radeaglia, H. Kelling, R. Stendel, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **212**, 51.
- [9] M. Benitez, D. Das, R. Ferreira, U. Pischel, H. Garcia, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5597.
- [10] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 860.
- [11] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Vonzelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85.
- [12] E. Sondaz, A. Gourdon, J. P. Launay, J. Bonvoisin, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **316**, 79.
- [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**.
- [14] C. P. Andrieux, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **111**, 377.

- [15] E. Martinez-Ferrero, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, O. Oms, D. Leclercq, A. Vioux, F. Miomandre, P. Audebert, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3762.

# V-Réactivité catalytique



# Sommaire

V-1	Oxydation catalytique .....	196
V-1.1	Suivi par CPG.....	196
V-1.2	Oxydation du thioanisole par le peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	197
V-1.2.1	Réactivité catalytique des complexes de ruthénium .....	198
V-1.2.1.1	Activité de(s) espèce(s) présente(s) à la surface des matériaux .....	198
V-1.2.1.2	Influence du confinement.....	201
V-1.2.2	Recyclabilité et résistance du matériau Py@LUS-RuER.....	202
V-1.3	Epoxydation du trans-stilbène et du cyclooctène par le diacétate de iodosylbenzène PhI(OAc) <sub>2</sub> .....	204
V-2	Caractérisations post-catalyse des matériaux.....	206
V-3	Catalyse énantiosélective : mise en place et perspectives.....	212

## Liste des figures

Figure 5. 1 : Bilan de la réaction d'oxydation dans l'acétone du thioanisole par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	197
Figure 5. 2 : Rendement (%) au cours du temps pour le composé de référence a) Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> et les matériaux b) LUS-TS-[Ru(dmp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] et c) Py@LUS-RuER. ....	199
Figure 5. 3 : Rendement (%) au cours du temps pour les matériaux a) LUS-TS, b) Py@LUS et c) Py@LUS après traitement [EtOH, 78°C, 3h]. .....	200
Figure 5. 4 : Rendement (%) au cours du temps selon les réactions de a) catalyse homogène à partir du complexe [Ru(dmp) <sub>2</sub> (4-picoline)Cl][PF <sub>6</sub> ] et b) catalyse hétérogène à partir du matériau Py@LUS-RuER. ....	200
Figure 5. 5 : TON du matériau Py@LUS-RuER après a) 1 cycle, b) 2 cycles et c) 3 cycles. ....	203
Figure 5. 6 : Bilans de la réaction d'époxydation dans le dichlorométhane du <i>trans</i> -stilbène et du cyclooctène par Phi(OAc) <sub>2</sub> . ....	204
Figure 5. 7 : Quantités d'époxyde et d'aldéhyde formés (μmol) au cours du temps pour deux cycles consécutifs du matériau Py@LUS-RuER. ....	205
Figure 5. 8 : Spectres UV-Visible solide obtenus pour le matériau Py@LUS-RuER a) avant catalyse et b) après catalyse. ....	206
Figure 5. 9 : Spectres Raman de résonance obtenus pour le matériau Py@LUS-RuER a) avant catalyse et b) après catalyse. ....	207
Figure 5. 10 : Spectres IR obtenus pour le matériau Py@LUS-RuER a) avant catalyse et b) après. Les spectres ont été calibrés sur la bande à 450 cm <sup>-1</sup> . ....	208
Figure 5. 11 : Spectre IR obtenu par soustraction des spectres après-avant catalyse du matériau Py@LUS-RuER. ....	208
Figure 5. 12 : Cyclovoltamogrammes obtenus pour le matériau Py@LUS-RuER a) avant catalyse et b) après catalyse pour une vitesse de balayage de 5 V.s <sup>-1</sup> . ....	210
Figure 5. 13 : Séquence de synthèse du complexe [Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] chiral. ....	213
Figure 5. 14 : Mesure de l'excès énantiomérique du complexe Δ-[Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> par RMN <sup>1</sup> H. ....	214
Figure 5. 15 : Mesure de l'ee du complexe Δ-[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] par RMN <sup>1</sup> H. ....	215

Ce chapitre présente la dernière partie de la thèse. Il s'agit ici de décrire la réactivité des complexes de ruthénium immobilisés dans les matériaux. Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (LCBM) au CEA de Grenoble, sous la responsabilité d'Olivier Hamelin et de Stéphane Ménage. Notons d'emblée que les résultats qui vont suivre sont à considérer comme des tests, uniquement destinés à estimer l'efficacité catalytique des matériaux précédemment décrits. Ainsi, aucune étude systématique (nature du substrat, de l'oxydant, du solvant, des concentrations et de la température) n'a été réalisée. Les tests d'oxydation du thioanisole par  $H_2O_2$  et d'alcène (*trans*-stilbène et cyclooctène) par  $PhI(OAc)_2$  ont été menés dans les conditions déterminées par le laboratoire grenoblois sur les systèmes homologues homogènes, à l'abri de la lumière du fait du caractère photosensible des complexes de ruthénium.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes particulièrement intéressés à la caractérisation des solides après catalyse, afin de vérifier l'intégrité ou la transformation éventuelle des catalyseurs. Cette étude a été effectuée à partir de données des spectroscopies IR, UV-visible solide, Raman de résonance et d'électrochimie, à travers la comparaison systématique du matériau **Py@LUS-RuER** avant et après catalyse.

Enfin, l'aspect énantiosélectif sera abordé *via* une démarche de synthèse puis d'immobilisation au sein du matériau **Py@LUS** de l'espèce énantioenrichie  $\Delta$ -[Ru(bipy) $_2$ Cl $_2$ ].

## V-1 Oxydation catalytique

### V-1.1 Suivi par CPG

La réaction peut être facilement suivie par GC (cf. II-6.1.), car les aires des pics de chromatographie sont directement proportionnelles à la quantité de composés présents dans le mélange injecté. La benzophénone est utilisée en tant que référence interne. La linéarité de la réponse du détecteur FID dans la gamme des concentrations utilisées pour la réaction a été vérifiée.

Prenons pour exemple la réaction d'oxydation du thioanisole par le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ . La progression de cette réaction est illustrée par des courbes montrant les quantités de sulfoxyde et de sulfone formés en fonction du temps. Le calcul s'effectue à partir du rapport des aires du produit considéré et de la référence, la benzophénone, sachant que la quantité de



benzophénone introduite dans le milieu est connue. La quantité de matière en sulfoxyde formé s'obtient ainsi de la manière suivante :

$$n_{(\text{sulfoxyde})} = \frac{A_{(\text{sulfoxyde})}}{A_{(\text{benzophénone})}} \times \rho_{(\text{sulfoxyde})} \times n_{(\text{benzophénone})}$$

avec  $n$  : quantité de matière ( $\mu\text{mol}$ ) ;  $A_{(X)}$  : aire du pic de l'espèce  $X$ ;  $\rho_{(X)}$  : coefficient de réponse de l'espèce  $X$ .

Le nombre de cycles catalytiques réalisés par le catalyseur (noté TON pour Turn Over Number) est un élément essentiel de détermination de l'efficacité du catalyseur. Il se calcule de la manière suivante :

$$\text{TON}_{(\text{sulfoxyde})} = \frac{n_{(\text{sulfoxyde})}}{n_{(\text{catalyseur})}}$$

Les courbes peuvent ainsi illustrer soit l'évolution en fonction du temps de la quantité de matière en sulfoxyde formé ( $n_{(\text{sulfoxyde})}$ ) lorsque l'on cherche à comparer les différents systèmes considérés, avec ou sans catalyseur, soit celle du  $\text{TON}_{(\text{sulfoxyde})}$  lorsqu'il s'agit d'évaluer les efficacités relatives des différents catalyseurs.

## V-1.2 Oxydation du thioanisole par le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$

Le bilan de la réaction d'oxydation du thioanisole par  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par un complexe de ruthénium est représenté Figure 5. 1 :

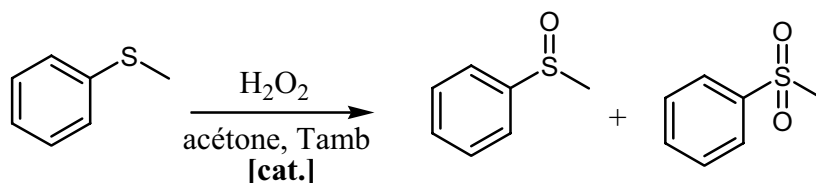


Figure 5. 1 : Bilan de la réaction d'oxydation dans l'acétone du thioanisole par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La sulfone, issue de la suroxydation du substrat, est dans notre cas un produit secondaire. En effet, celle-ci n'offre pas de centre stéréogène et n'a donc aucun intérêt en catalyse asymétrique. Pour les conditions opératoires catalyseur : substrat :  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 600 : 15$ , la sélectivité observée en homogène est nettement en faveur du sulfoxyde : sulfoxyde : sulfone =

9 :1 (résultats obtenus par le LCBM avec le catalyseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PF}_6]_2$ ). Se placer en fort excès de substrat permet donc *a priori* de favoriser la première étape d'oxydation au détriment de la seconde. Les conditions suivantes seront utilisées pour la catalyse hétérogène : à une solution de thioanisole à  $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'acétone seront ajoutés 30 mg de matériau contenant 1 % en masse de complexe de ruthénium supporté (soit une concentration de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La réaction de catalyse démarre à partir du moment où l'oxydant ( $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est introduit dans le milieu réactionnel.

### V-1.2.1 Réactivité catalytique des complexes de ruthénium

Dans la suite, l'activité catalytique du matériau final **Py@LUS-RuER** est déterminée et comparée à celles des complexes de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(4\text{-picoline})\text{Cl}][\text{PF}_6]$  (4-picoline = 4-méthylpyridine) d'une part, et celles des matériaux **LUS-TS** et **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  d'autre part. La stabilité du solide a de plus été évaluée en effectuant trois expériences subséquentes à partir du même échantillon. Enfin, le catalyseur a été soumis à l'action de 1000 équivalents d'agent oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$  afin de tester sa résistance et sa capacité à oxyder la totalité du substrat (600 eq.).

#### V-1.2.1.1 Activité de(s) espèce(s) présente(s) à la surface des matériaux

Pour la suite, les résultats sont présentés sous la forme de rendements par rapport à l'espèce en défaut, ici  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La réaction d'oxydation du thioanisole a tout d'abord été testée en l'absence de tout catalyseur, afin d'évaluer l'activité du peroxyde d'hydrogène seul. Dans l'acétone, on détermine 5,5 % de rendement au bout de 2 heures. Aucune trace de sulfone n'est relevée, ce qui confirme qu'un large excès de sulfure défavorise la poursuite de l'oxydation du sulfoxyde en sulfone.

La Figure 5. 2 illustre les rendements déterminés au cours du temps pour le matériau **Py@LUS-RuER**. Les activités du complexe précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et du matériau **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  ont été également été suivies, afin d'évaluer la réactivité du matériau seul et l'influence sur celle-ci de l'internalisation du complexe dans un support supposé inerte.

Les quantités en sulfone sont dans tous les cas négligeables, et n'augmentent pas en cours de catalyse. Les cinétiques sont relativement similaires, la quantité maximale de sulfoxyde étant obtenue après environ deux heures de réaction. On obtient ainsi 73 % de rendement pour le matériau **Py@LUS-RuER** contenant  $0,3 \mu\text{mol}$  de ruthénium, soit 11 TON. Dans les mêmes

conditions, le matériau **LUS-TS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** atteint 38 % de rendement (5,7 TON) et en phase homogène, le complexe précurseur [Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] est à 11 % de rendement (1,7 TON).

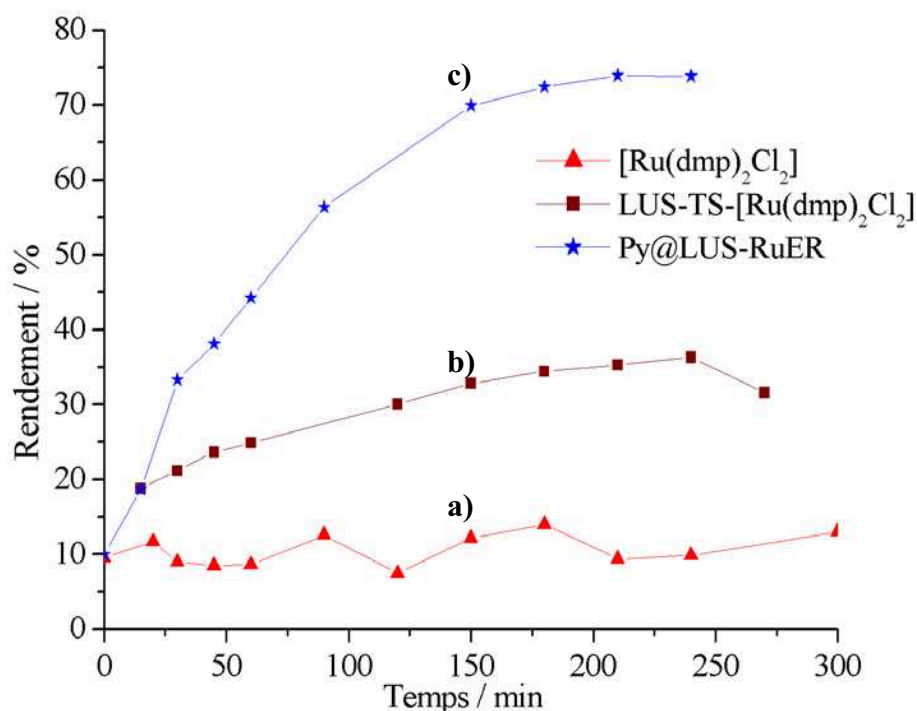


Figure 5. 2 : Rendement (%) au cours du temps pour le composé de référence a) Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et les matériaux b) LUS-TS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et c) Py@LUS-RuER.

Afin de déterminer la part du matériau seul dans l'activité catalytique, les solides **LUS-TS** (totalement silylé), **Py@LUS** (contenant des groupements TMS et les ancrés moléculaires) et ce même matériau après un traitement de trois heures à reflux (78°C) dans l'éthanol ont également été testés. Les résultats obtenus sont illustrés Figure 5. 3.

Dans ce cas également, les quantités de sulfone produites sont négligeables. Les rendements atteints par les matériaux sont de 38 % pour le solide **LUS-TS**, de 27 % pour le solide **Py@LUS** et de 13 % pour ce même solide ayant subi le traitement à chaud dans l'éthanol, ceci pour des temps réactionnels relativement similaires.

Enfin, l'activité catalytique du solide **Py@LUS-RuER** a été comparée à celle de son homologue en phase homogène, le complexe [Ru(dmp)<sub>2</sub>(4-picoline)Cl][PF<sub>6</sub>]. Les deux espèces de ruthénium étant électroniquement très proches, on espère ainsi évaluer l'effet de l'internalisation. Les résultats obtenus sont regroupés Figure 5. 4.

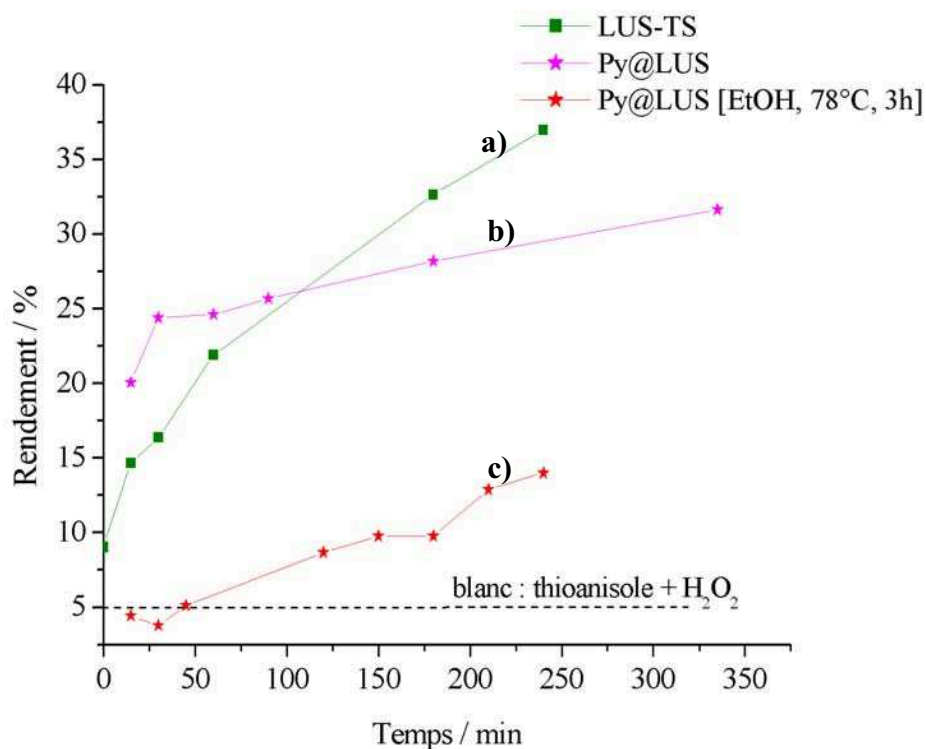


Figure 5. 3 : Rendement (%) au cours du temps pour les matériaux a) LUS-TS, b) Py@LUS et c) Py@LUS après traitement [EtOH, 78°C, 3h].

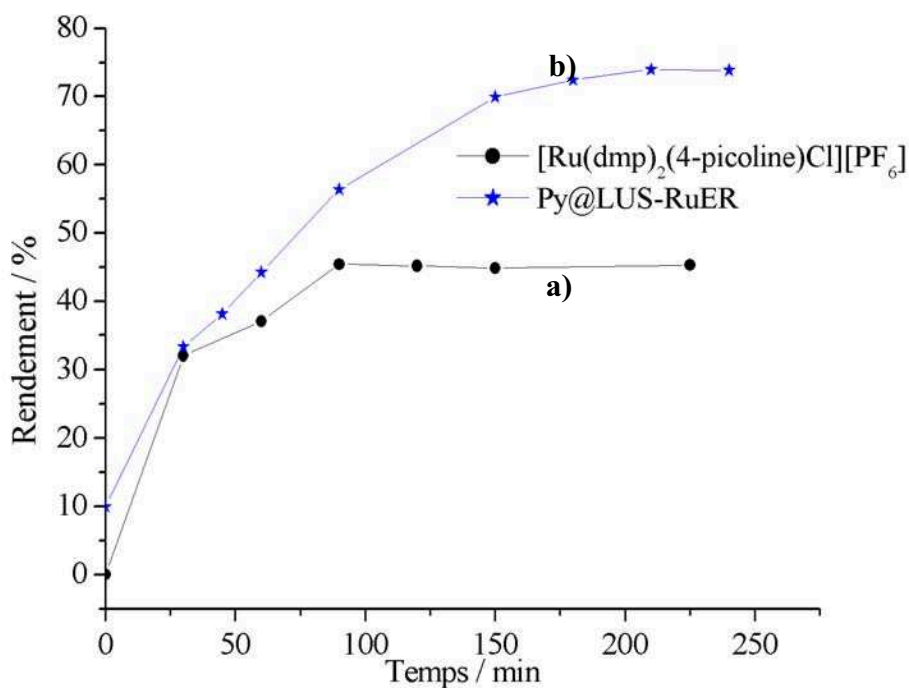


Figure 5. 4 : Rendement (%) au cours du temps selon les réactions de a) catalyse homogène à partir du complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(4\text{-picoline})\text{Cl}][\text{PF}_6]$  et b) catalyse hétérogène à partir du matériau Py@LUS-RuER.

En phase homogène, le rendement obtenu pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(4\text{-picoline})\text{Cl}][\text{PF}_6]$  est de 44 %.

#### V-1.2.1.2 Influence du confinement

Les valeurs obtenues pour les matériaux **LUS-TS** et **Py@LUS** sont relativement élevées et illustrent une implication non négligeable du matériau dans la catalyse, en l'absence de complexe de ruthénium. Cette action peut en premier lieu être liée à un effet dit « de confinement »<sup>[1-3]</sup>. Ce dernier pourrait en effet induire à l'intérieur des pores une augmentation locale des concentrations en substrat et en oxydant. On observe de plus que pour le solide traité à reflux dans l'éthanol l'activité catalytique a diminué de moitié. L'effet de confinement ne permet donc pas à lui seul d'expliquer l'activité des solides **LUS-TS** et **Py@LUS**. D'après le chapitre précédent, la mise au reflux dans l'éthanol du solide **Py@LUS** n'a pas engendré de modification de recouvrement de surface (cf. IV-4.). L'utilisation de ce solvant polaire et protique peut néanmoins permettre l'extraction d'espèces chargées telles que des molécules d'acide chlorhydrique, éventuellement présentes dans le matériau à la suite du greffage de fonctions organiques. L'acidité globale du matériau serait ainsi diminuée après le traitement. Si la réaction d'oxydation du thioanisole peut être catalysée par voie acide, alors ceci justifierait la baisse d'activité du solide **Py@LUS** traité. Au final, on gardera à l'esprit une activité de l'ordre de 15 % pour la matrice silicique, avant l'introduction du complexe de ruthénium.

De plus, d'après les résultats obtenus Figure 5. 4, l'activité de l'espèce supportée aurait été multipliée par environ 1,7 à la suite de son immobilisation à la surface du matériau mésoporeux, probablement grâce à l'effet de confinement décrit ci-dessus.

Enfin, les matériaux **LUS-TS** et **LUS-TS-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** présentent des taux de conversion en sulfoxyde relativement similaires entre eux, ce qui semble indiquer que les espèces de ruthénium présentes dans le solide n'ont pas ou très peu d'activité catalytique. Ceci est cohérent avec les résultats décrits dans le chapitre précédent et avec la faible réactivité observée pour le complexe précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$ . En revanche, les taux de conversion atteints pour le solide **Py@LUS-RuER** sont beaucoup plus élevés. D'après les conclusions du chapitre précédent, ce matériau contient les espèces  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})\text{Cl}]\text{Cl}$  attendues et probablement des espèces de type  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{O-Si}\equiv)\text{Cl}]\text{Cl}$  non souhaitées. Il manque ici l'étude de la réactivité du solide **LUS-E-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**. Si ce matériau se révélait être un

mauvais catalyseur d'oxydation du thioanisole, alors les espèces  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py} \text{ supportée})\text{Cl}]\text{Cl}$  seraient bien à l'origine de l'activité du matériau final **Py@LUS-RuER**.

Finalement, la séquence de synthèse multi-étapes du complexe de ruthénium supporté a donc bien abouti à un matériau efficace en catalyse d'oxydation du thioanisole par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . On peut cependant relever que la barre des 100 % de rendement n'est pas atteinte. La limitation à 75 % peut tout d'abord être due au phénomène de dismutation du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel. On pourrait probablement diminuer cela en contrôlant mieux la vitesse d'addition de l'oxydant, par exemple en utilisant un pousse-seringue. La quantité en ruthénium présente dans le matériau est de plus relativement faible (~1 % masse). Cette proportion est probablement encore diminuée du fait de la présence à la surface de matériau d'espèces de ruthénium possiblement non actives, telles que les complexes  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{O}-\text{Si}\equiv\text{Cl})]$  cités précédemment, qui peuvent engendrer une passivation partielle du matériau. Un meilleur contrôle des espèces pourrait à l'avenir permettre un taux d'incorporation en ruthénium plus élevé, et par conséquent une activité catalytique plus forte.

### **V-1.2.2 Recyclabilité et résistance du matériau **Py@LUS-RuER****

Les résultats obtenus pour le matériau **Py@LUS-RuER** au cours de trois cycles de recyclage consécutifs sont illustrés Figure 5. 5. A chaque fois, le matériau a été filtré, lavé à l'acétone jusqu'à ce que les filtrats soient incolores, puis remis en présence de substrat et d'oxydant selon la même procédure.

Les cinétiques sont très similaires d'un cycle à l'autre, ce qui va dans le sens d'une conservation de la structure du catalyseur. De plus, les données sont exprimées en TON, ce qui permet de comparer le TON maximal au TON égal à 15 théoriquement atteint si la totalité des 15 équivalents d' $\text{H}_2\text{O}_2$  était consommée dans l'oxydation du substrat. Il est intéressant de noter une augmentation de l'efficacité du catalyseur au fur et à mesure des recyclages : 9 TON (soit 60 % de rendement) sont ainsi atteints, puis 10 TON (67 %) et enfin 11 TON (73 %).

Les quantités de solide utilisées à chaque catalyse étant assez faibles (~30 mg), les analyses élémentaires en ruthénium n'ont été effectuées qu'au terme du troisième cycle de catalyse. Un pourcentage massique de 0,9 % a ainsi été mesuré, indiquant un relargage de 19 % du complexe de ruthénium (1,1 % en masse pour le matériau avant catalyse).

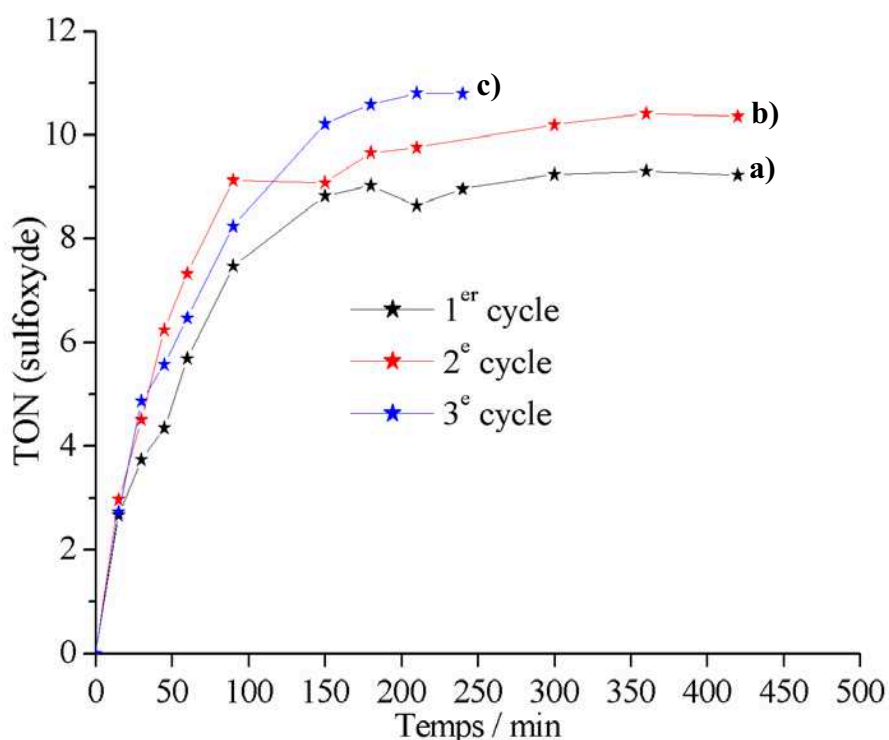


Figure 5. 5 : TON du matériau **Py@LUS-RuER** après a) 1 cycle, b) 2 cycles et c) 3 cycles.

Le catalyseur **Py@LUS-RuER** semble par conséquent particulièrement robuste. De plus, l'activité catalytique du solide augmente légèrement d'une unité de TON à chaque recyclage, et ceci d'autant plus que la concentration en ruthénium diminue au sein du matériau. On peut tout d'abord penser que l'accès au site catalytique puisse être favorisé d'un cycle à l'autre, du fait de la solvataion de molécules présentes dans les pores au cours des 24 heures de la réaction puis de leur extraction lors de la phase de récupération du catalyseur. D'autre part, il est possible qu'au cours de la réaction l'espèce active soit légèrement modifiée, *a priori* au niveau de la position labile initialement occupée par un chlore. La nouvelle espèce ainsi créée serait plus active que le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})\text{Cl}][\text{Cl}]$  initial. Notons que tout changement de sphère de coordination au niveau de la pyridine immobilisée induirait en effet le dégreffage du complexe, ce qui n'est apparemment pas le cas. Enfin, l'augmentation de l'activité catalytique du matériau pourrait être justifiée par le relargage progressif d'espèces inactives. Ceci aurait pour effet d'augmenter la proportion relative d'espèces actives au sein du matériau.

Enfin, l'étude de la résistance du matériau a été poussée en lui faisant subir trois ajouts consécutifs de 300, 300 et 400 équivalents de peroxyde d'hydrogène, soit 1000 équivalents au total, sur une quantité initiale de substrats de nouveau égale à 600 équivalents. L'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$

est fractionné afin de limiter sa dismutation dans le milieu réactionnel. Le substrat se trouvant cette fois-ci en défaut, le rendement de la réaction correspond au taux de conversion du sulfure. Les TON mesurés à la suite de chacun de ces ajouts sont de 274 (conversion 46 %), 504 (84 %) et 596 (99 %). Le catalyseur **Py@LUS-RuER** est donc plutôt robuste. Aucune analyse quantitative n'a pu être réalisée, mais le taux de relargage en ruthénium semble aussi important sinon plus que lors des trois cycles décrits ci-dessus, du fait de la couleur un peu plus soutenue des filtrats.

### V-1.3 Epoxydation du *trans*-stilbène et du cyclooctène par le diacétate de iodosylbenzène $\text{PhI}(\text{OAc})_2$

Le paragraphe suivant traite des deux essais d'époxydation effectués sur le matériau **Py@LUS-RuER**. Les réactions mises en jeu sont les suivantes (Figure 5. 6) :

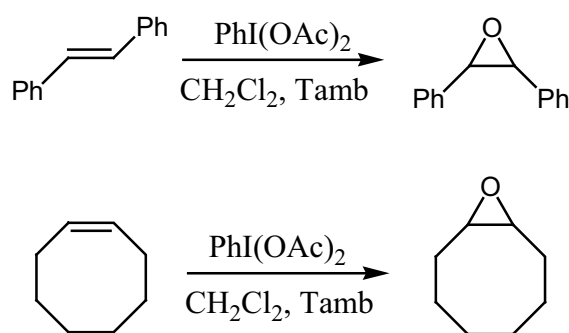


Figure 5. 6 : Bilans de la réaction d'époxydation dans le dichlorométhane du *trans*-stilbène et du cyclooctène par  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ .

Les réactifs sont introduits selon la stœchiométrie catalyseur : alcène : oxydant = 1 : 50 : 125, selon la procédure suivante (utilisée au LCBM) : à une solution d'alcène à  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le dichlorométhane seront ajoutés 30 mg de matériau contenant 1,1 % en masse de complexe de ruthénium supporté (soit une concentration de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La réaction de catalyse démarre à partir du moment où l'oxydant ( $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est introduit dans le milieu réactionnel. Cette fois-ci l'oxydant est introduit en excès car dans le cas du diacétate de iodosylbenzène, il n'y a plus de risque de dismutation de l'agent ou de sur-oxydation du produit. Une conversion totale est donc visée.

Le matériau **Py@LUS-RuER** a tout d'abord été engagé dans la réaction d'oxydation du *trans*-stilbène. Les résultats obtenus au bout d'un puis de deux cycles consécutifs de recyclage sont illustrés Figure 5. 7.



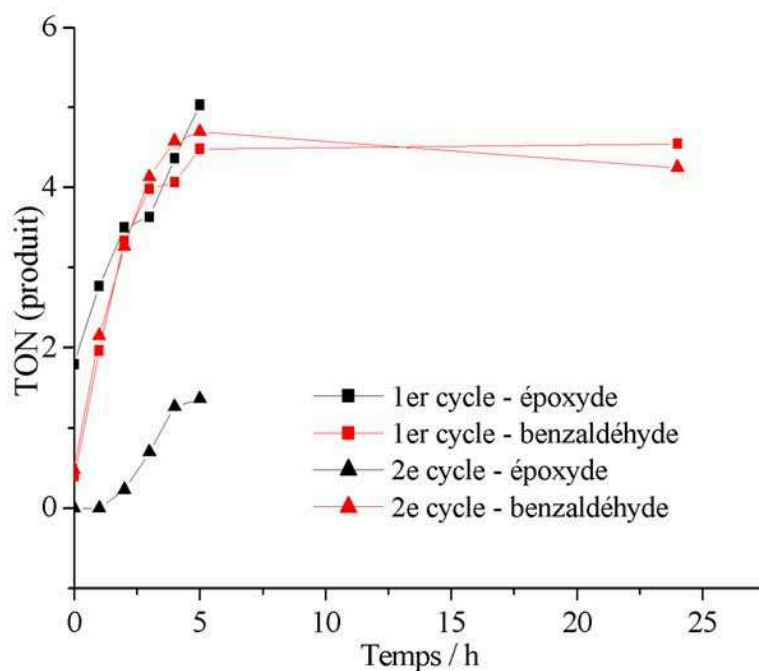


Figure 5. 7 : Quantités d'époxyde et d'aldéhyde formés ( $\mu\text{mol}$ ) au cours du temps pour deux cycles consécutifs du matériau **Py@LUS-RuER**.

Pour le premier cycle, on obtient à 5 heures de réaction 5 TON pour l'époxyde et 4,5 TON pour le benzaldéhyde. L'aldéhyde est un sous-produit et résulte de la coupure oxydante de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ . Les résultats obtenus pour le deuxième cycle sont de 1,4 TON pour l'époxyde et de 4,2 TON pour le benzaldéhyde. Au global, une conversion maximale de 20 % est atteinte.

Pour palier à la formation parasite d'aldéhyde, le choix du substrat s'est porté sur le cyclooctène, pour lequel la coupure oxydante est fortement défavorisée. Malheureusement, les résultats obtenus se sont révélés encore moins concluants (conversion  $< 10\%$ ).

Pour conclure, on retiendra que le matériau **Py@LUS-RuER** est un catalyseur sélectif, robuste, recyclable et assez efficace pour la réaction d'oxydation du thioanisole par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . C'est en revanche un mauvais catalyseur d'époxydation, du moins dans les conditions expérimentées. On peut penser que la faible activité observée soit due à des difficultés d'accessibilité des substrats aux sites catalytiques. Ceci peut probablement être justifié par un encombrement stérique ou par une faible affinité entre les substrats et la phase hétérogène. En particulier, les alcènes choisis sont moins polaires que le thioanisole utilisé en sulfoxydation : un essai d'époxydation d'alcène un peu plus polaire, possédant un hétéroatome par exemple, pourrait être une perspective dans l'étude de la réactivité du solide **Py@LUS-RuER**.

## V-2 Caractérisations post-catalyse des matériaux

Après trois cycles de recyclage de catalyse d'oxydation du thioanisole, le solide **Py@LUS-RuER** est récupéré et caractérisé par spectroscopies UV-Visible solide, Raman de résonance et IR, ainsi que par voltamétrie cyclique. Tout d'abord, les spectres UV-Visible solide obtenus sont illustrés Figure 5. 8 :

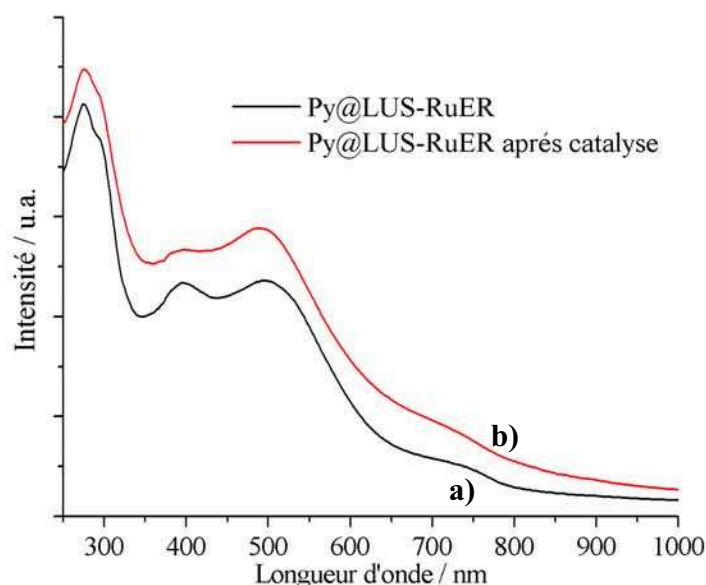


Figure 5. 8 : Spectres UV-Visible solide obtenus pour le matériau **Py@LUS-RuER** a) avant catalyse et b) après catalyse.

Les spectres du matériau avant et après catalyse sont relativement similaires, ce qui confirme la robustesse du catalyseur. Seul un léger déplacement vers le bleu des bandes de transfert de charge MLCT à 390 et 500 nm ( $d(\text{RuII}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$ ) peut être observé pour les ligands pyridine et dmp. La diminution des longueurs d'onde, ou l'augmentation de l'énergie nécessaire à ces transferts peut éventuellement être justifié par un simple raisonnement électrostatique. En effet, d'après le mécanisme de la réaction de catalyse, le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})\text{Cl}]^+$  se transformerait en l'espèce  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{L})]^{2+}$ , L pouvant être une molécule de solvant ou bien de sulfoxyde. Globalement, la densité électronique des ligands est diminuée, ce qui limite la déstabilisation des orbitales d du métal. En supposant que les orbitales moléculaires des ligands ne soient pas modifiées d'un complexe à l'autre, il

apparaît alors que l'écart énergétique entre les orbitales du métal et celles des ligands devient plus important pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{L})]^{2+}$ .

De même, la caractérisation du matériau après trois cycles de catalyse a été effectuée par spectroscopie Raman de résonance (Figure 5. 9) :

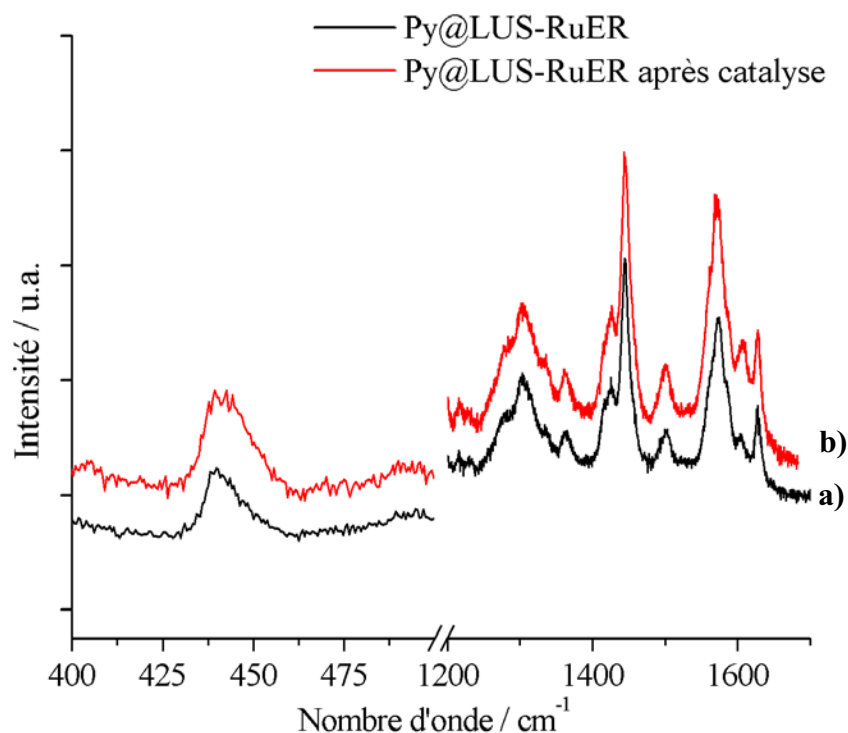


Figure 5. 9 : Spectres Raman de résonance obtenus pour le matériau **Py@LUS-RuER** a) avant catalyse et b) après catalyse.

Les spectres obtenus sont également extrêmement similaires. Ceci est cohérent avec le passage  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})\text{Cl}]^+ \rightarrow [\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{L})]^{2+}$ , qui ne s'accompagne d'aucun changement de symétrie du complexe.

Le matériau a ensuite été analysé par spectroscopie IR. Les spectres obtenus avant et après catalyse sont illustrés Figure 5. 10. Dans l'objectif de mettre en évidence les différences observables d'un spectre à l'autre, la soustraction « après – avant catalyse » a également été effectuée, les spectres ayant été préalablement calibrés. Le résultat obtenu est illustré Figure 5. 11.

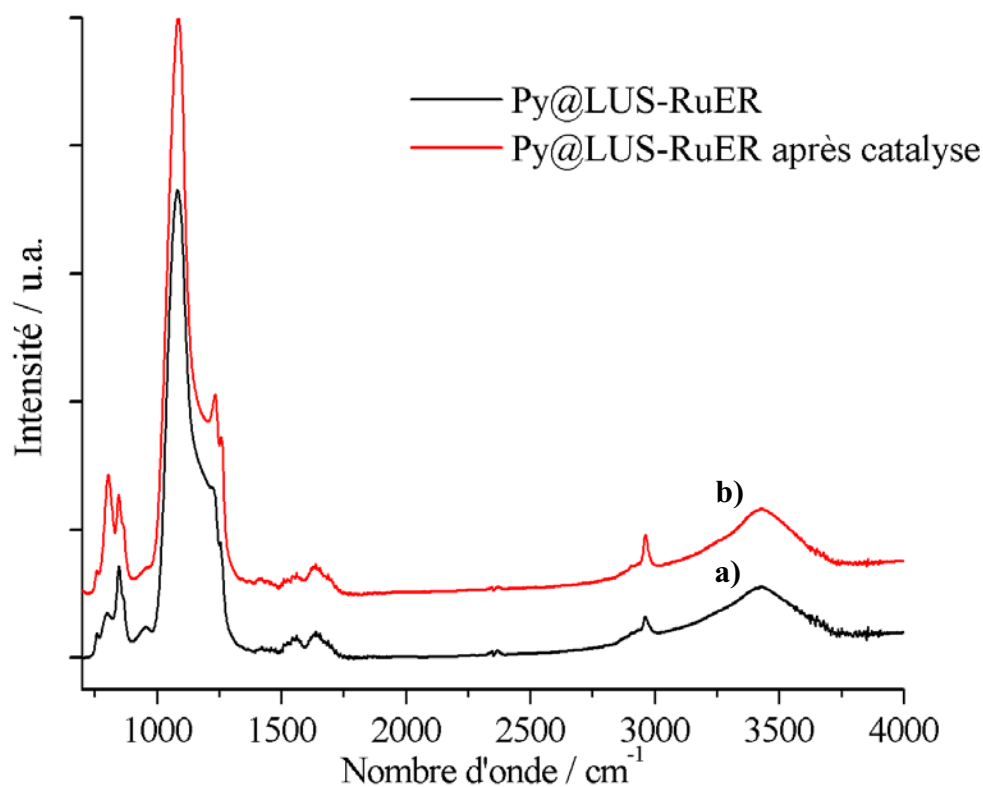


Figure 5. 10 : Spectres IR obtenus pour le matériau **Py@LUS-RuER** a) avant catalyse et b) après. Les spectres ont été calibrés sur la bande à  $450\text{ cm}^{-1}$ .

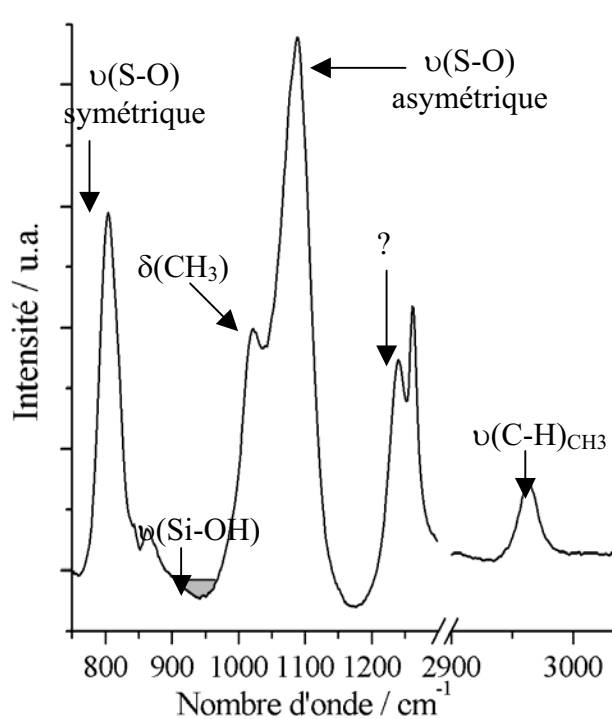


Figure 5. 11 : Spectre IR obtenu par soustraction des spectres après-avant catalyse du matériau **Py@LUS-RuER**.

D'après ces analyses, on observe l'augmentation de la bande de vibration située à  $800\text{ cm}^{-1}$ , la légère diminution de celle située à  $960\text{ cm}^{-1}$  et l'augmentation globale de la bande large située entre  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . La soustraction des spectres montre plus précisément l'apparition de deux bandes, à  $1010$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$ . On observe également l'apparition d'une bande de vibration située à  $1220\text{ cm}^{-1}$ . Les deux spectres sont ensuite très similaires entre  $1300$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, on note l'augmentation de la bande de vibration située à  $2960\text{ cm}^{-1}$ .

La similarité des bandes situées entre  $1300$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  indique le maintien des fonctions urées à la surface du matériau. De même, aucun dégreffage des fonctions TMS n'est *a priori* constaté d'après le profil des bandes de vibration  $\nu(\text{Si-O})$  et  $\nu(\text{Si-C})$  situées à  $760$  et  $850\text{ cm}^{-1}$ . L'augmentation de la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  n'est donc pas consécutive à une diminution relative de celles citées précédemment, mais plutôt à l'apparition d'une vibration supplémentaire qui coïnciderait avec la bande de vibration  $\nu(\text{Si-O})$  symétrique des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  présents dans les murs du matériau. Par cohérence avec la géométrie de ce mode, la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration d'élongation  $\nu(\text{S-O})$  symétrique du tétraèdre formé par la molécule de méthylphénylesulfoxyde, qui resterait malgré le lavage. La vibration d'élongation  $\nu(\text{S-O})$  antisymétrique correspondrait à la bande située à  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur de nombre d'onde est cohérente avec celle trouvée dans la littérature pour une molécule de sulfoxyde libre<sup>[4]</sup>. Cette supposition est de plus renforcée par des travaux réalisés par Heseck et al.<sup>[5]</sup> : le spectre IR du complexe  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$  présente une bande intense à  $1120\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration d'élongation  $\nu(\text{S-O})$  du diméthylsulfoxyde (DMSO) lié au ruthénium par le soufre. La coordination d'un sulfoxyde au centre métallique *via* l'atome de soufre induit en effet une augmentation du nombre d'onde de la bande de vibration  $\nu(\text{S-O})$ . L'effet donneur du soufre est de plus exalté si le métal est pauvre en électrons<sup>[6, 7]</sup>. Pour l'espèce  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{DMSO})(\text{Py supportée})]^{2+}$ , on s'attendrait alors à une bande de vibration  $\nu(\text{S-O})$  située vers  $1150\text{ cm}^{-1}$ . L'absence d'une telle bande tendrait à confirmer que le sulfoxyde n'est pas coordonné au centre métallique. On peut alors attribuer la bande « négative » observée sur la soustraction des spectres à une diminution de la quantité des silanols de surface à la suite de l'adsorption de molécules de méthylphénylesulfoxyde à la surface, probablement par création de liaisons hydrogènes avec l'atome d'oxygène du sulfoxyde<sup>[8]</sup>. Parallèlement, les bandes situées à  $1010$  et à  $2960\text{ cm}^{-1}$  ont été respectivement attribuées aux vibrations de déformation angulaire  $\delta(\text{CH}_3)$  et d'élongation  $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$  des groupements méthyles apportés par les molécules de sulfoxyde. La bande de vibration située à  $1220\text{ cm}^{-1}$  n'a quant à elle pas pu être attribuée.

Au final, il semble que complexe de ruthénium présent dans le matériau **Py@LUS-RuER** après catalyse ne soit pas sous la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{MPSO})]^{2+}$  (MPSO = méthylphénylsulfoxyde). On peut alors envisager la présence des espèces  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{acétone})]^{2+}$  et/ou  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py greffée})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , l'eau provenant de la solution aqueuse d' $\text{H}_2\text{O}_2$  injectée lors de la réaction de catalyse. L'absence de bande de vibration dans le domaine  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  infirme la présence d'un groupement cétone. Il est donc probable qu'à la suite de la catalyse, le complexe de ruthénium présent dans le matériau **Py@LUS-RuER** soit sous la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py greffée})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

Enfin, une étude par voltamétrie cyclique a été effectuée. Les voltamogrammes obtenus pour le matériau après catalyse ont pu être réalisés pour différentes vitesses de balayage, révélant ainsi un seule vague d'oxydation à  $+550\text{ mV}$  pour un système apparemment réversible. Ceux obtenus avant et après catalyse pour une vitesse de  $5\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  sont illustrés (Figure 5. 12) :

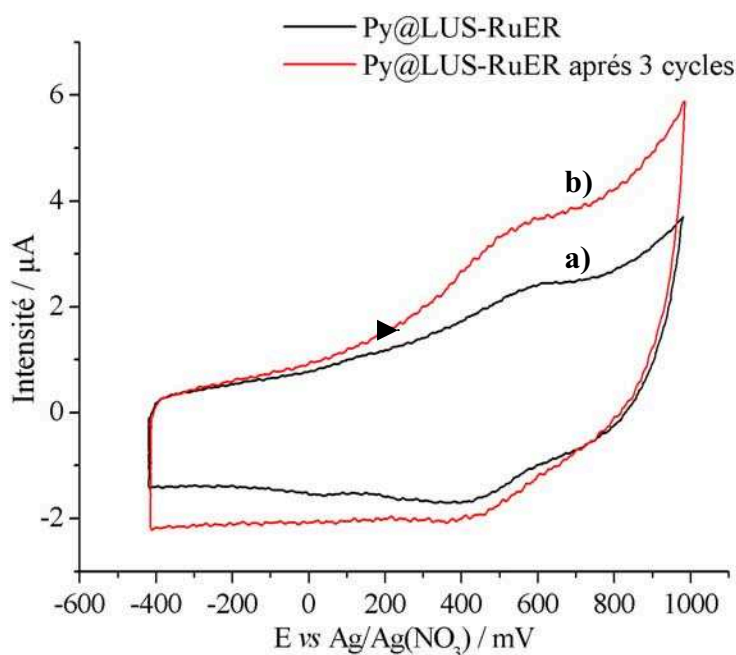


Figure 5. 12 : Cyclovoltammogrammes obtenus pour le matériau **Py@LUS-RuER** a) avant catalyse et b) après catalyse pour une vitesse de balayage de  $5\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La position de la vague d'oxydation est similaire pour le matériau avant ou après catalyse. Ceci confirme que le système est probablement sous la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Py}(\text{L})]$ , en conservant son ligand pyridine. La notification de la nature du ligand L n'est toutefois pas évidente d'après ces analyses.

On remarque de plus que pour une vitesse donnée, le courant d'oxydation est plus intense pour l'espèce présente dans le matériau après catalyse. D'après les données extraites des cyclovoltammogrammes réalisés à différentes vitesses de balayage (cf. annexe D), le tracé des points  $\log(I) = f(\log(v))$  donne (après régression linéaire) une droite d'équation  $y = 0,57x - 0,09$ , avec le coefficient de corrélation très correct de 0,998. On retrouve un profil de diffusion isotrope, qui permet d'appliquer, de la même manière que pour le matériau avant catalyse, la relation de Randles-Sevcik<sup>[9]</sup>, que l'on rappelle ci-dessous :

$$D = \left( \frac{\beta}{0,44nFAC} \right)^2 \frac{RT}{nF}$$

avec D le coefficient de diffusion,  $\beta$  la pente de la droite  $I_{ox} = f(\sqrt{v})$ , n le nombre d'électrons échangés par espèce de ruthénium, F la constante de Faraday, A la surface de l'électrode de travail (en  $\text{cm}^2$ ) et C la concentration molaire en ruthénium (en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Pour le matériau après catalyse, le coefficient  $\beta$  est évalué à  $1,1\cdot 10^{-6}$  par régression linéaire (coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9964$ ). La concentration en ruthénium est ici égale à  $0,8\cdot 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  d'après les analyses élémentaires. On en déduit un coefficient de diffusion D d'ordre de grandeur égal à  $10^{-11}$   $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . D'après cette valeur, on reste dans le domaine des espèces greffées<sup>[10, 11]</sup>, même si on perd un ordre de grandeur par rapport au coefficient de diffusion observé pour les espèces présentes dans le matériau avant catalyse. Ceci pourrait être justifié par une légère modification du système électrochimique envisagé, comme la formation de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  décrite ci-dessus.

Pour conclure, le matériau **Py@LUS-RuER** s'est révélé être un catalyseur d'oxydation du thioanisole par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  efficace (75 % de rendement), robuste (allant jusqu'à 596 TON) et recyclable avec un relargage en complexe de ruthénium limité à 19 % au bout de trois cycles. Tout ceci implique une coordination plutôt forte du ligand monodente pyridinyl supporté. Les tentatives d'époxydation d'alcène par le diacétate de iodosylbenzène ont été en revanche peu concluantes, que ce soit à partir du *trans*-stilbène ou du cyclooctène. Les caractérisations du matériau ont de plus été poussées après son utilisation en catalyse d'oxydation de sulfure. Les analyses UV-Vis solide, de spectroscopie Raman de résonance, et d'IR ont permis de conclure sur l'existence de la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , de plus la présence de sulfoxyde probablement adsorbé à la surface a été mise en évidence par

IR. Enfin, l'étude électrochimique du système a confirmé le maintien du greffage des complexes de ruthénium, ces derniers présentant un faible coefficient de diffusion  $D \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (on rappelle que dans le cas d'espèces libres en solution, on obtenait  $D \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. A court terme, la réactivité du matériau totalement extrait puis métallisé **LUS-E-[Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** doit être étudiée afin d'évaluer l'activité catalytique des espèces [Ru(dmp)<sub>2</sub>(O-Si≡)Cl][Cl] qui résulteraient de l'interaction du complexe [Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] avec un silane de surface. Ces résultats permettraient de conclure sur la nature de(s) l'espèce(s) actives à la surface du matériau **Py@LUS-RuER**. Pour aller plus loin dans la caractérisation des espèces présentes dans le matériau après son utilisation en catalyse, il serait intéressant d'effectuer des analyses XPS et EXAFS qui aideraient à la détermination de la nature et de la localisation (longueurs et angles de liaison) des plus proches voisins du centre métallique. D'autres complexes tels que des espèces de type [Ru(dmp)<sub>2</sub>(sulfoxyde)Cl][Cl] ou [Ru(dmp)<sub>2</sub>Py(H<sub>2</sub>O)][Cl]<sub>2</sub> devraient en parallèle être caractérisés de manière précise, afin de servir de composés de référence pour ces études.

La procédure d'immobilisation du complexe de ruthénium a donc été validée en milieu racémique. La démarche de catalyse énantiosélective peut alors être initiée, *via* la synthèse et l'immobilisation au sein du matériau **Py@LUS** de l'espèce énantioenrichie  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], dont la chiralité est centrée sur le métal, en transposant en milieu chiral les conditions expérimentales mises en point pour le complexe racémique [Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Le matériau **Py@LUS- $\Delta$ RuER** ainsi obtenu a été testé en catalyse d'oxydation énantiosélective du thioanisole. On rappelle que le meilleur excès énantiomérique obtenu en phase homogène pour cette réaction est de 18 %<sup>[12]</sup>. L'immobilisation d'un tel complexe en milieu confiné permet-elle d'augmenter cette valeur ?

### V-3 Catalyse énantiosélective : mise en place et perspectives

Le choix s'est porté sur le greffage du complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] énantioenrichi sur la phase solide **Py@LUS**. Le remplacement des ligands diméthyl-phérantrérolines par des bipyridines ne devraient en effet pas modifier drastiquement l'électronique du système, et de ce fait sa réactivité. Il est par ailleurs connu que les complexes [Ru(bipy)<sub>2</sub>Py(O)] sont de bons agents



d'oxydation (cf. I-2). De plus, la synthèse de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  énantiopure ou du moins énantiioenrichie n'a jamais été décrite. Celle de l'espèce  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  a été menée d'après les travaux de Duhram *et al.*<sup>[13]</sup> ainsi que Yamagishi *et al.*<sup>[14]</sup>. Notons que la synthèse du complexe  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  par photodissociation du complexe  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_3][\text{Cl}]_2$  n'a jamais été optimisée et qu'une étude complète reste à faire. Notre seul but étant d'obtenir le complexe  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  avec un excès énantiomérique suffisant pour envisager son greffage à la surface du matériau **Py@LUS**. La séquence de synthèse suivie est détaillée Figure 5. 13. Le complexe  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  chiral est ainsi obtenu en trois étapes à partir du mélange racémique  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3][\text{Cl}]_2$ .

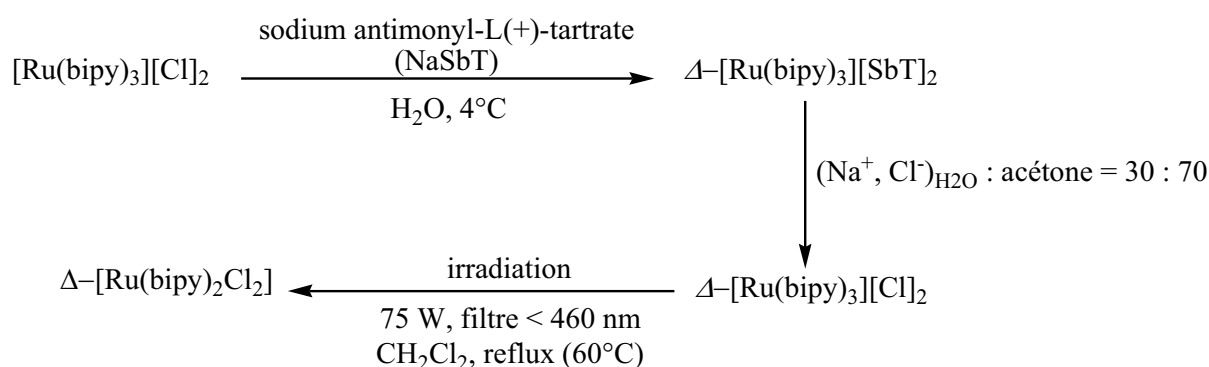


Figure 5. 13 : Séquence de synthèse du complexe  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  chiral.

La première étape consiste à dédoubler le mélange racémique par précipitation sélective d'un des deux énantiomères  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3][\text{Cl}]_2$  avec l'anion chiral antimonyl-(*L*)-tartrate de sodium (NaSbT). Le complexe énantiopur  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_3][\text{SbT}]_2$  obtenu est ensuite transformé en  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_3][\text{Cl}]_2$  par métathèse d'anions lors du dépôt du complexe sur une colonne de silice puis élution par un mélange acétone : solution à 10% d'une solution saturée de NaCl de rapport volumique 70 : 30 (v/v), à l'abri de la lumière (cf. II-4.2.). L'excès énantiomérique est ensuite mesuré par RMN  $^1\text{H}$  sur un échantillon après une nouvelle métathèse d'anions conduisant au complexe  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$  soluble dans le chloroforme deutéré et ajout de l'agent chiral ( $\Lambda, R$ )-(1,1'-binaphtalène-2,2'-diolato)(bis(tetrachlor-1,2-benzenediolato))-phosphate (V) ou Binphat<sup>[15]</sup>, utilisé comme agent de dédoublement RMN (Figure 5. 14).

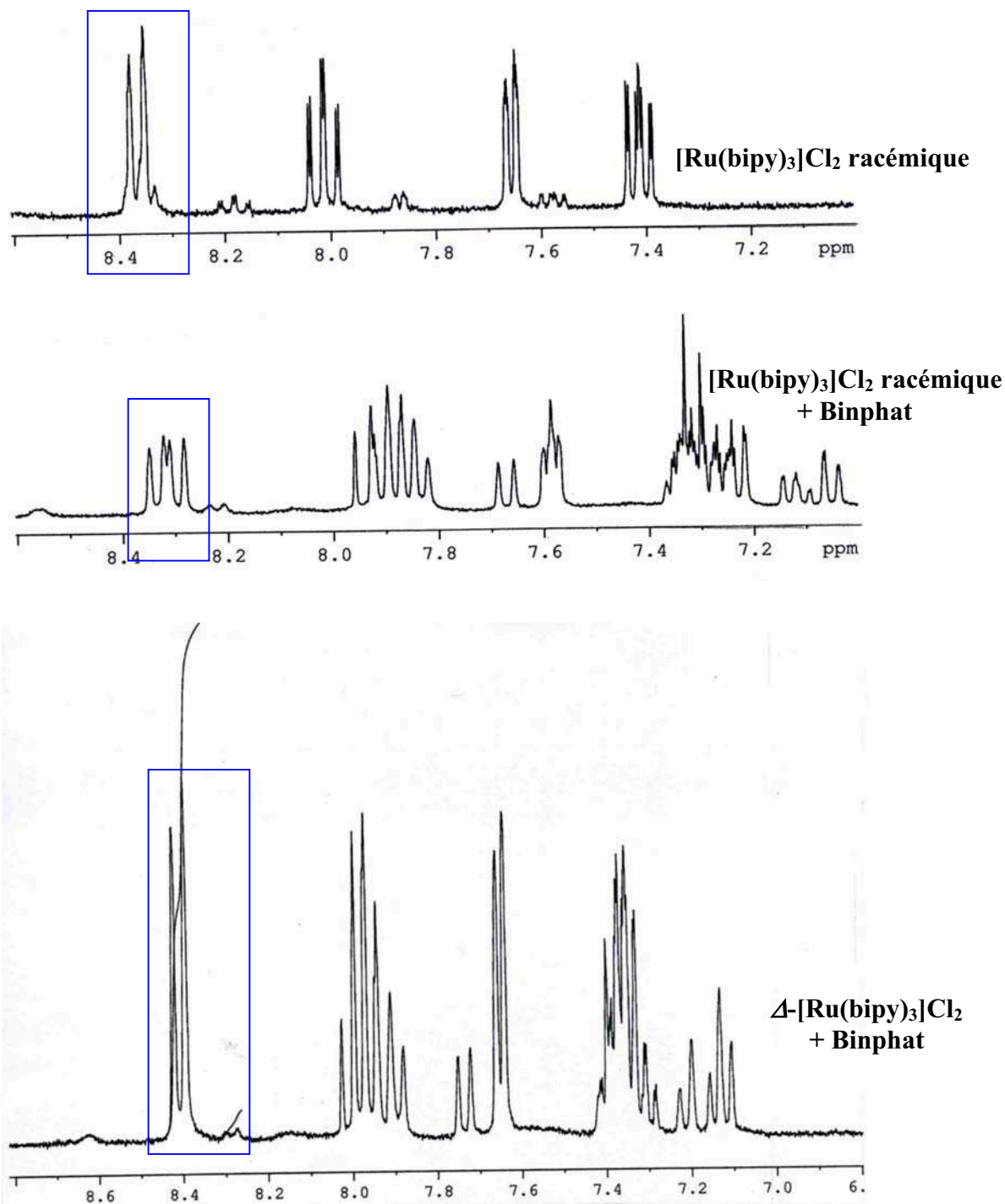


Figure 5. 14 : Mesure de l'excès énantiomérique du complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> par RMN <sup>1</sup>H.

L'anion chiral s'associe fortement aux deux énantiomères, formant de ce fait une paire de diastéréomères présentant des caractéristiques physiques différentes. En particulier, les signaux RMN sont dédoublés. Cette différence est particulièrement significative pour les protons sortant entre 8,36 et 8,44 ppm. L'excès énantiomérique est obtenu à partir de la mesure des intégrations de ces signaux pour chacun des énantiomères R et S :  $ee = (R-S)/(R+S)$ . A ce stade, on mesure  $ee = 100 \%$ .

L'étape suivante consiste à substituer par voie photochimique un ligand bipyridine par deux ligands chloros, sans perturber la chiralité du centre métallique. C'est l'étape la plus délicate, car elle n'a jamais été vraiment étudiée à ce jour. Il est clair que de nombreux paramètres peuvent influencer l'excès énantiomérique du complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] obtenu. On peut en particulier citer la puissance de la lampe, la présence ou l'absence d'un filtre, la distance entre la lampe et l'échantillon irradié, la température de la réaction ou encore la concentration en complexe initialement introduit dans le milieu. Une étude méthodologique aurait été nécessaire pour optimiser les conditions opératoires et déterminer un protocole reproductible et conduisant à un excès énantiomérique proche de 100 %. Par manque de temps, peu d'essais ont pu être menés, et seul le meilleur résultat est présenté Figure 5. 15 :

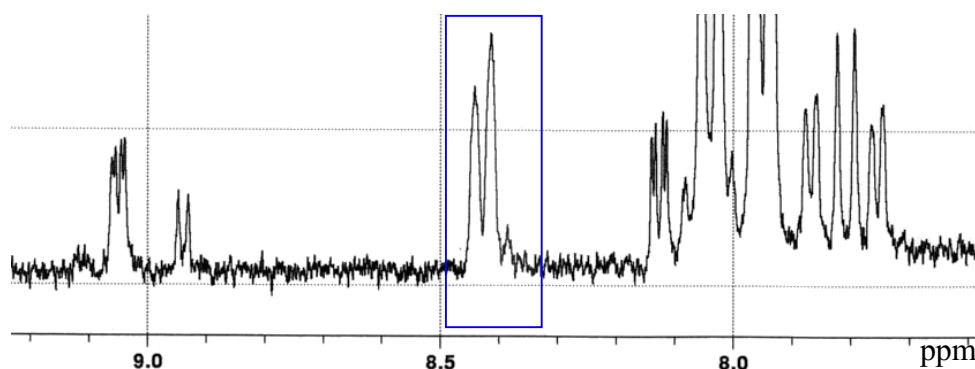


Figure 5. 15 : Mesure de l'ee du complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] par RMN <sup>1</sup>H.

La mesure de l'ee étant réalisée par ajout de l'anion chiral binphat, il est nécessaire que le complexe de ruthénium soit sous une forme chargée. Ce n'est pas le cas pour l'espèce  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. La réaction inverse de transformation du complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>3</sub>][Cl]<sub>2</sub> est donc effectuée (cf. II-4.3.). Il a en effet été montré que cette étape était réalisée avec une conservation totale de la chiralité du centre stéréogène. On mesure alors un excès énantiomérique de 75 %.

Enfin, le complexe  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] a été immobilisé dans le matériau **Py@LUS** selon la procédure de greffage décrite pour le complexe [Ru(dmp)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] racémique. Le matériau **Py@LUS- $\Delta$ RuER** obtenu est ensuite directement engagé dans la réaction d'oxydation du thioanisole par le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La réaction de catalyse est suivie par GC et GC chirale. Un excès énantiomérique d'environ 6 % a été mesuré.

A ce stade d'écriture du manuscrit, peu de conclusion ne peuvent donc être tirées au vu du manque de tentatives effectuées. L'influence du confinement sur l'induction d'un centre chirométallique sur la chiralité du sulfoxyde obtenu n'a donc pas véritablement pu être mise en évidence, cependant la porte de la chiralité reste entrouverte. Il est à noter que nous sommes bien conscients que cette dernière expérience devra être étoffée par la suite pour aboutir à des conclusions valables. En particulier, l'étude méthodologique du processus d'irradiation décrit ci-dessus est incontournable si l'on veut greffer sur la surface un complexe de ruthénium énantiomériquement pur. L'étude de l'étape de greffage de ce complexe en serait facilitée.

- [1] C. Li, H. D. Zhang, D. M. Jiang, Q. H. Yang, *Chemical Communications*, 2007, 547.
- [2] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 108.
- [3] C. E. Song, D. H. Kim, D. S. Choi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2927.
- [4] M. Calligaris, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 351.
- [5] D. Hesk, Y. Inoue, S. R. L. Everitt, H. Ishida, M. Kunieda, M. G. B. Drew, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1999, 3701.
- [6] T. Shamb, U. Radins, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics*, 2008.
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley-Interscience, **1995**.
- [8] C. Czeslik, Y. J. Kim, J. Jonas, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 9739.
- [9] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**.
- [10] C. P. Andrieux, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **111**, 377.
- [11] E. Martinez-Ferrero, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, O. Oms, D. Leclercq, A. Vioux, F. Miomandre, P. Audebert, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3762.
- [12] M. Chavarot, S. Menage, O. Hamelin, F. Charnay, J. Pecaut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4810.
- [13] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 860.
- [14] A. Yamagishi, K. Naing, Y. Goto, M. Taniguchi, M. Takahashi, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1994, 2085.
- [15] J. Lacour, A. Londez, C. Goujon-Ginglinger, V. Buss, G. Bernardinelli, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 4185.

# Conclusions et Perspectives

Mon travail de thèse a porté sur la mise au point d'une stratégie de greffage de complexes de ruthénium dans lesquels le seul élément stéréogène est le centre métallique lui-même. Ces complexes ont été fournis par le LCBM (Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux) du CEA Grenoble. L'étude du système racémique a constitué en elle-même une étape obligatoire afin d'évaluer l'efficacité du catalyseur. Le support choisi, une silice poreuse mésostructurée, nous a permis de garder un contrôle précis de la surface inorganique lors des diverses étapes de synthèse. L'internalisation des espèces de ruthénium, leur caractérisation, puis l'étude de leur réactivité en catalyse d'oxydation ont été réalisés *via* un suivi quasi moléculaire. C'est, à notre connaissance, la première tentative d'immobilisation d'un complexe chirométallique dans un solide poreux.

Dans l'objectif de contrôler au mieux l'ensemble de la séquence de fonctionnalisation des matériaux, de nombreuses techniques de caractérisation (diffraction de poudre aux rayons X, analyses élémentaires, analyse thermogravimétrique, spectroscopie par résonance magnétique nucléaire solide du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$ , spectroscopies IR et UV-Visible, Raman de résonance et enfin voltamétrie cyclique) ont été employées pour qualifier et de quantifier au mieux les espèces présentes à la surface.

Ce travail s'est articulé selon trois volets : tout d'abord, une étude de la protection et de la déprotection des fonctions silanol de surface ainsi qu'un suivi des fonctions triméthylsilyle TMS présentes à la surface ont été réalisés. L'immobilisation du complexe de ruthénium  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  au sein du matériau **Py@LUS** bifonctionnalisé a ensuite été détaillée. Enfin, les matériaux obtenus ont été testés en catalyse d'oxydation de thioanisole et d'alcènes.

La première partie a été centrée sur l'évolution du matériau partiellement silylé en présence de molécules de tensioactif **LUS-AS**. L'outil analytique par excellence s'est révélé être la spectroscopie IR, du fait de la signature caractéristique des groupements  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Suite à des observations réalisées par plusieurs membres du groupe, l'objectif initial était d'optimiser l'étape d'extraction du tensioactif par un ajout d'acide chlorhydrique HCl, la principale contrainte étant de maintenir les fonctions triméthylsilyles TMS à la surface du matériau. Ceci a engendré la mise en place d'une étude pH-métrique des matériaux dans l'éthanol technique. Les titrages par une solution d'acide chlorhydrique HCl des matériaux brut **LUS** et partiellement silylé **LUS-AS** ont mis en évidence la réactivité acido-basique du couple silanol  $\equiv\text{SiOH}$  / silanolate  $\equiv\text{SiO}^-$  de surface. L'utilisation d'une telle technique a tout d'abord permis de répondre aux attentes expérimentales de l'étape d'extraction, en déterminant un protocole

sûr pour retirer la totalité des molécules de tensioactif sans dégrader la couverture de TMS. Plus fondamentalement, l'exploitation des titrages a contribué à l'étude des fonctions silanolates de surface : outre la détermination du pKa du couple silanol  $\equiv\text{SiOH}$  / silanolate  $\equiv\text{SiO}^-$  de surface, le nombre de fonctions  $\equiv\text{SiO}^-$  a été déterminé. Une corrélation avec les analyses élémentaires des matériaux a de plus permis d'insister sur les différences justifiées de décompte entre les silanolates recensés par titrage, les molécules de tensioactif recensées par analyses élémentaires et les silanols comptabilisés pour un matériau extrait ou calciné. Notre étude a ensuite été focalisée sur l'apparente fragilité des fonctions TMS selon les conditions opératoires choisies. On a ainsi mis en évidence l'influence de la température, du taux de silylation du matériau, de la nature des agents de dégreffage et enfin de l'ancrage des fonctions greffées. Une première utilisation de ces résultats consiste à se prémunir de tout dégreffage intempestif en travaillant à basse température sur des matériaux à fort taux de recouvrement, l'ancrage le plus efficace étant celui de type multipode, *via* l'utilisation de trichlorosilanes par exemple. Une autre option consiste au contraire à provoquer un dégreffage sélectif des fonctions TMS en présence de fonctions multipodes. C'est en exploitant cette propriété qu'une procédure de « pochoir inverse » a été développée, permettant la bifonctionnalisation et l'isolement des sites à la surface de matériaux par d'autres fonctions que les TMS.

Dans une deuxième partie, nous avons consacré nos efforts à l'immobilisation du complexe de ruthénium  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  préparé par le LCBM (CEA Grenoble). La corrélation de nombreuses techniques d'analyse a permis de construire progressivement une vision du système à chaque étape de sa fonctionnalisation. Les techniques d'analyses élémentaires et thermogravimétriques, de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  et de spectroscopie IR ont tout d'abord permis de suivre le maintien des fonctions triméthylsilyl (TMS) au cours des premières étapes de silylation partielle. Des études par RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ , spectroscopie UV-Visible solide, et de nouveau par spectroscopie IR et analyse thermogravimétrique, ont ensuite abouti à la caractérisation de la surface du matériau **Py@LUS**. Des hypothèses concernant la nature des fonctions greffées ont été confrontées aux caractérisations obtenues, et le matériau **Py@LUS** s'est révélé être constitué d'environ 80 % de TMS, 13% de pyridine supportée et 4% de fonctions dites « autres ». Le suivi de l'introduction du ruthénium *via* le précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  a enfin constitué l'enjeu majeur de ce chapitre. Le recouvrement de la surface ainsi que la présence de complexes de ruthénium ont tout d'abord été caractérisés par RMN du  $^{13}\text{C}$ , par spectroscopies IR et UV-Visible solide, et par analyses élémentaires et



thermogravimétriques. Un dégreffage d'environ 40 % des fonctions de surface et la présence de complexes de la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{L})(\text{L}')]$  ont ainsi été mis en évidence. L'utilisation des techniques de spectroscopie Raman de résonance et d'électrochimie a ensuite complété la caractérisation des espèces de ruthénium présentes dans le matériau **Py@LUS-RuER**. L'étude comparative du matériau avec les complexes de référence  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{PyCl}][\text{PF}_6]$ , ainsi qu'avec les matériaux totalement silylé **LUS-TS- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$** , totalement extrait **LUS-E- $[\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2]$**  et volontairement mal traité **Py@LUS-Ru(excès)** a permis de réduire les possibilités quant aux différentes espèces potentiellement présentes. Au final, il en ressort que le matériau **Py@LUS-RuER** contient majoritairement l'espèce attendue  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})\text{Cl}]\text{Cl}$ . Une étude par diffraction aux RX aux grands angles et par électrochimie a de plus permis de confirmer que les espèces présentes au sein du matériau **Py@LUS-RuER** étaient bien immobilisées de façon régulière.

Enfin, le matériau **Py@LUS-RuER** a été testé en catalyse d'oxydation du thioanisole et d'alcènes. Le solide s'est révélé être un catalyseur d'oxydation du thioanisole par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la fois efficace (75 % de rendement), robuste (allant jusqu'à 596 TON) et recyclable. Un relargage modeste en complexe de ruthénium à hauteur de 19 % au bout de trois cycles a toutefois été observé. Tout ceci démontre que le greffage par lien de coordination à un ligand monodente pyridinyl s'avère relativement modeste. Les tentatives d'époxydation d'alcène par le diacétate de iodosylbenzène ont été en revanche peu concluantes, que ce soit à partir du *trans*-stilbène ou du cyclooctène. Les caractérisations du matériau ont de plus été poussées après son utilisation en catalyse d'oxydation de sulfure. Les analyses UV-Vis solide, de spectroscopie Raman de résonance, et d'IR ont permis de conclure sur l'existence de la forme  $[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{Py supportée})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , de plus la présence de sulfoxyde probablement adsorbé à la surface a été mise en évidence par IR. Enfin, l'étude électrochimique du système a confirmé le maintien du greffage des complexes de ruthénium, ces derniers présentant un faible coefficient de diffusion  $D \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (on rappelle que dans le cas d'espèces libres en solution, on obtenait  $D \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La procédure d'immobilisation du complexe de ruthénium adoptée dans ce travail a donc été validée pour la forme racémique du complexe. L'activité catalytique obtenue nous a permis d'envisager l'étude de la forme énanti enrichie. La catalyse énantiosélective a été initiée, comprenant la synthèse et l'immobilisation au sein du matériau **Py@LUS** de l'espèce

énantioenrichie  $\Delta$ -[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Le matériau **Py@LUS- $\Delta$ RuER** ainsi obtenu est en cours d'étude au moment de l'écriture de ce manuscrit.

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées. On l'a vu, la principale difficulté réside dans le contrôle précis de la nature des espèces greffées, en particulier à cause de la formation de produits secondaires non éliminables de la surface. On peut alors imaginer œuvrer à deux niveaux d'ingénierie de surface. Tout d'abord, il serait intéressant de travailler à la mise en place d'un pochoir moléculaire avec des fonctions multipodes, dont la résistance aux traitements de dégreffage a été prouvée. On conjuguerait ainsi l'isolement des sites et le maintien de cette couverture tout au long de la séquence de fonctionnalisation des matériaux. Ce travail constituerait en lui-même un enjeu difficile, car comportant un cahier des charges assez lourd. En effet, la nouvelle fonction devrait posséder au minimum deux points d'ancrage : prenons comme exemple un silane de type  $-\text{SiCl}_2$ . Le nombre de substituants potentiels du silicium est donc limité à deux, ce qui restreint la capacité de la molécule à hydrophober la surface. Le risque présenté ici est de perdre le côté « parapluie » des fonctions TMS. De plus, le contrôle fin du greffage de fonctions multipodes est par nature plus délicat du fait de l'augmentation des possibilités d'hydrolyse des fonctions triéthoxy-, triméthoxy- ou trichlorosilanes généralement utilisées pour ce type d'ancrage.

Par ailleurs, le greffage d'autres fonctions organiques pour l'ancre moléculaire, de réactivité un peu moins forte que celle des isocyanates utilisés dans ce travail, pourrait limiter la formation de produits secondaires. On l'a vu, un candidat potentiel pourrait par exemple être une fonction aldéhyde que l'on fonctionnaliserait en imine.

Enfin, il apparaît que la principale difficulté rencontrée dans la description des espèces présentes à la surface du matériau, avant et après introduction du complexe de ruthénium, réside dans la grande similarité des systèmes concernés. Le centre métallique conserve finalement une première sphère de coordination majoritairement constituée d'atomes d'azote, qu'ils appartiennent à un ligand pyridinyl ou à des ligands de type phénantroline. Les changements observés sont relativement légers. Par exemple, des atomes de phosphore, pourraient servir de sonde à double titre, en analyses élémentaires ou en RMN, au moyen du phosphore <sup>31</sup>P. Ceci pourrait amener des informations plus nettes sur la réussite du greffage par lien de coordination du complexe précurseur avec le ligand supporté. D'autres techniques, tel que les spectroscopies EXAFS ou XPS, aideraient à la description locale de la sphère de

coordination du centre métallique, en particulier sur la distinction des chlorures liés au ruthénium et ceux servant de contre ion avant et après le greffage.

Au final, seuls les tous premiers tests de catalyse énantiosélective ont pu être menés. Un autre sujet de thèse pourrait y être totalement consacré ! Si d'aventure les valeurs d'excès énantiomériques obtenus pour ces catalyseurs hétérogènes énantioenrichis se révélaient prometteurs, cela ouvrirait de grandes perspectives vers la catalyse hétérogène biomimétique, notamment dans l'obtention de systèmes combinant recyclabilité et énantiosélectivité. De là à s'approcher des excès énantiomériques supérieurs à 99 % régulièrement obtenus par certaines enzymes...

# **Annexes**

## A. Etude IR des tests de dégreffage - tableaux de données.

Tableau A. 1 : Suivi IR du dégreffage des TMS selon le taux de silylation de la **LUS-ASE**.

	IR Intensité $\nu(\text{Si-C})$ (850 $\text{cm}^{-1}$ )	IR dégreffage TMS <sup>a</sup> %	IR Intensité $\nu(\text{Si-C})$ (850 $\text{cm}^{-1}$ )	IR dégreffage TMS <sup>b</sup> %
	<b>LUS-AS<sub>1</sub>E (50 % TMS)</b>		<b>LUS-AS<sub>2</sub>E (80 % TMS)</b>	
LUS-AS <sub>1</sub> E	0,43	-	-	-
LUS-AS <sub>2</sub> E	-	-	0,70	-
HCl, 78°C	0	100	0,24	66
NH <sub>4</sub> Cl, 78°C	0,42	2	0,64	9
NaCl, 78°C	0,42	2	0,68	3
CuCl <sub>2</sub> , 78°C	0,27	37	0,50	29

<sup>a</sup> par rapport à **LUS-AS<sub>1</sub>E**.

<sup>b</sup> par rapport à **LUS-AS<sub>2</sub>E**.

Tableau A. 2 : Suivi IR du dégreffage des TMS sur une **LUS-AS<sub>1</sub>E (50% TMS)** selon le réactif électrophile.

	IR Intensité $\nu(\text{Si-C})$ (850 $\text{cm}^{-1}$ )	IR dégreffage TMS %
<b>LUS-AS<sub>1</sub>E (50% TMS)</b>	0,43	-
HCl, 78°C	0	100
Acide acétique, 78°C	0,42	2
NaCl, 78°C	0,42	2
NH <sub>4</sub> Cl, 78°C	0,42	2
NH <sub>4</sub> AcO, 78°C	0,29	33
CuCl <sub>2</sub> , 78°C	0,27	37
CuTf <sub>2</sub> , 78°C	0,45	-

Tableau A. 3 : Suivi IR du dégreffage des TMS sur une LUS-AS<sub>1</sub>E (50% TMS) selon le réactif nucléophile.

	IR Intensité $\nu(\text{Si-C})$ (850 cm <sup>-1</sup> )	IR dégreffage TMS %
<b>LUS-AS<sub>1</sub>E (50% TMS)</b>	0,43	-
Hexylamine	0,38	12
Diéthylamine	0,19	56
2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine	0,33	23
Triméthylamine	0,34	21

Tableau A. 4 : Suivi IR du dégreffage des TMS et des groupements cyanopropyltrichlorosilanes sur une LUS-AS<sub>1</sub>E (50% TMS).

	IR Intensité $\nu(\text{Si-C})$ (850 cm <sup>-1</sup> )	IR dégreffage TMS %	IR Intensité $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2250 cm <sup>-1</sup> )	IR dégreffage cyanopropyl %
<b>LUS C</b>	-	-	0,10	-
<b>LUS-AS<sub>1</sub>EC</b>	0,36	-	0,06	-
<b>LUS C</b> HCl, 78°C, 1h	-	-	0,10	0
<b>LUS-AS<sub>1</sub>EC</b> HCl, 78°C, 1h	0,27	25	0,06	0
<b>LUS-AS<sub>1</sub>EC</b> HCl, 78°C, 2h	0,12	66	0,06	0
<b>LUS-AS<sub>1</sub>EC</b> HCl, 78°C, 1nuit	0	100	0,07	0

## B. Traitement des analyses élémentaires du matériau LUS-AS<sub>1</sub> au matériau LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>1,2</sub>

### B.1. LUS TS : TMS (SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub>)

	Si (ATG)	C	N
% masse	90,0	9,8	<0,10
% mole	1	0,55	<0,10

$C(\text{TMS}) = C = 0,55$  d'où  $n(\text{TMS}) = \text{Si}(\text{TMS}) = C(\text{TMS})/3 = 0,18$ .

donc  $\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - \text{Si}(\text{TMS}) = 0,82$  et finalement  $n(\text{TMS}) = 0,18/0,82 = 0,22$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg.

### B.2. LUS C : cyanopropyltrichlorosilane (SiC<sub>4</sub>N)

	Si (ATG)	C	N
% masse	78,0	14,6	4,0
% mole	1	0,9	0,21

$N = n(\text{cyano}) = \text{Si}(\text{cyano}) = 0,21$ .

$\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - \text{Si}(\text{cyano}) = 0,79$  et finalement  $n(\text{cyano}) = 0,21/0,79 = 0,26$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg.

### B.3. LUS P<sub>1</sub> : phényldiméthylchlorosilane (SiC<sub>8</sub>)

	Si (ATG)	C	N
% masse	82,0	18,2	<0,10
% mole	1	1,16	<0,10

$n(\text{P}_1) = C(\text{P}_1)/8 = C/8 = 0,14$

$\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - \text{Si}(\text{P}_1) = 0,86$  et finalement  $n(\text{P}_1) = 0,14/0,86 = 0,16$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg.

### B.4. LUS P<sub>2</sub> : phényléthylchlorosilane (SiC<sub>10</sub>)

	Si (ATG)	C	N
% masse	83,4	16,8	<0,10
% mole	1	1,0	<0,10

$n(\text{P}_2) = C(\text{P}_2)/10 = C/10 = 0,10$

$\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - \text{Si}(\text{P}_2) = 0,90$  et finalement  $n(\text{P}_2) = 0,10/0,90 = 0,11$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg.

**B.5. LUS-AS<sub>1</sub> : TMS (SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub>) et tensioactif (C<sub>19</sub>N)**

	Si (ATG)	C	N
% masse	69,3	22,6	1,1
% mole	1	1,6	0,065

$N = n(\text{tensioactif}) = 0,065$  d'où  $C(\text{tensioactif}) = 19 \times 0,065 = 1,23$ .

$C(\text{TMS}) = C - C(\text{tensioactif}) = 1,6 - 1,23 = 0,36$  et  $n(\text{TMS}) = \text{Si}(\text{TMS}) = C(\text{TMS})/3 = 0,12$ .

donc  $\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - \text{Si}(\text{TMS}) = 0,88$  et finalement  $n(\text{TMS}) = 0,12/0,88 = 0,14$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg.

**B.6. LUS-AS<sub>1</sub>E : TMS (SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub>)**

	Si (ATG)	C	N
% masse	90,1	7,1	<0,1
% mole	1	0,4	<0,1

$C(\text{TMS}) = C = 0,4$  d'où  $n(\text{TMS}) = \text{Si}(\text{TMS}) = C(\text{TMS})/3 = 0,13$ .

donc  $\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - \text{Si}(\text{TMS}) = 0,87$  et finalement  $n(\text{TMS}) = 0,13/0,87 = 0,15$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg.

**B.7. LUS-AS<sub>1</sub>EC : TMS (SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub>) et cyanopropyltrichloro-silane (SiC<sub>4</sub>N)**

	Si (ATG)	C	N
% masse	79,1	15,7	3,30
% mole	1	0,99	0,18

$N = n(\text{cyano}) = \text{Si}(\text{cyano}) = 0,18$  donc  $C(\text{cyano}) = 4 \times 0,18 = 0,72$ .

$C(\text{TMS}) = C - C(\text{cyano}) = 0,99 - 0,72 = 0,27$  et  $\text{Si}(\text{TMS}) = C(\text{TMS})/3 = 0,09$ .

$\text{Si}_{\text{inorg}} = 1 - [\text{Si}(\text{TMS}) + \text{Si}(\text{cyano})] = 0,73$ .

finalement  $n(\text{TMS}) = 0,09/0,73 = 0,12$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg et  $n(\text{cyano}) = 0,18/0,73 = 0,25$  mol/mol  $\text{SiO}_2$  inorg.

**B.8. LUS-AS<sub>1</sub>ECD : cyanopropyltrichlorosilane (SiC<sub>4</sub>N)**

	Si (ATG)	C	N
% masse	80,1	12,8	3,2
% mole	1	0,78	0,17

$N = n(\text{cyano}) = \text{Si}(\text{cyano}) = 0,17$  donc  $C(\text{cyano}) = 4 \times 0,17 = 0,68$ .



$$C(\text{TMS}) = C - C(\text{cyano}) = 0,78 - 0,68 = 0,10 \text{ et } Si(\text{TMS}) = C(\text{TMS})/3 = 0,03.$$

$$Si_{\text{inorg}} = 1 - [Si(\text{TMS}) + Si(\text{cyano})] = 0,80.$$

finaleme nt  $n(\text{TMS}) = 0,3/0,80 = 0,04 \text{ mol/mol } SiO_2 \text{ inorg}$  et  $n(\text{cyano}) = 0,17/0,80 = 0,21 \text{ mol/mol } SiO_2 \text{ inorg}$ .

**B.9. LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>1</sub> : cyanopropyltrichlorosilane (SiC<sub>4</sub>N) et phényldiméthylchlorosilane (SiC<sub>8</sub>)**

	Si (ATG)	C	N
% masse	78,8	17,0	2,8
% mole	1	1,13	0,16

$$N = n(\text{cyano}) = Si(\text{cyano}) = 0,16 \text{ donc } C(\text{cyano}) = 4 \times 0,16 = 0,64.$$

$$C(P_1) = C - C(\text{cyano}) = 1,13 - 0,64 = 0,49 \text{ et } n(P_1) = Si(P_1) = C(P_1)/8 = 0,06.$$

$$Si_{\text{inorg}} = 1 - [Si(\text{cyano}) + Si(P_1)] = 0,78.$$

finaleme nt  $n(\text{cyano}) = 0,16/0,78 = 0,20 \text{ mol/mol } SiO_2 \text{ inorg}$  et  $n(P_1) = 0,06/0,78 = 0,08 \text{ mol/mol } SiO_2 \text{ inorg}$ .

**B.10. LUS-AS<sub>1</sub>ECDP<sub>2</sub> : cyanopropyltrichlorosilane (SiC<sub>4</sub>N) et phényléthyldiméthylchlorosilane (SiC<sub>10</sub>)**

	Si (ATG)	C	N
% masse	75,4	12,8	3,2
% mole	1	0,85	0,18

$$N = n(\text{cyano}) = Si(\text{cyano}) = 0,18 \text{ donc } C(\text{cyano}) = 4 \times 0,18 = 0,72.$$

$$C(P_2) = C - C(\text{cyano}) = 0,85 - 0,72 = 0,13 \text{ et } n(P_2) = Si(P_2) = C(P_2)/10 = 0,02.$$

$$Si_{\text{inorg}} = 1 - [Si(\text{cyano}) + Si(P_2)] = 0,80.$$

finaleme nt  $n(\text{cyano}) = 0,18/0,80 = 0,22 \text{ mol/mol } SiO_2 \text{ inorg}$  et  $n(P_2) = 0,02/0,80 = 0,025 \text{ mol/mol } SiO_2 \text{ inorg}$ .

### C. Isothermes d'adsorption / désorption du diazote $N_2$ du matériau $Py@LUS-RuER$

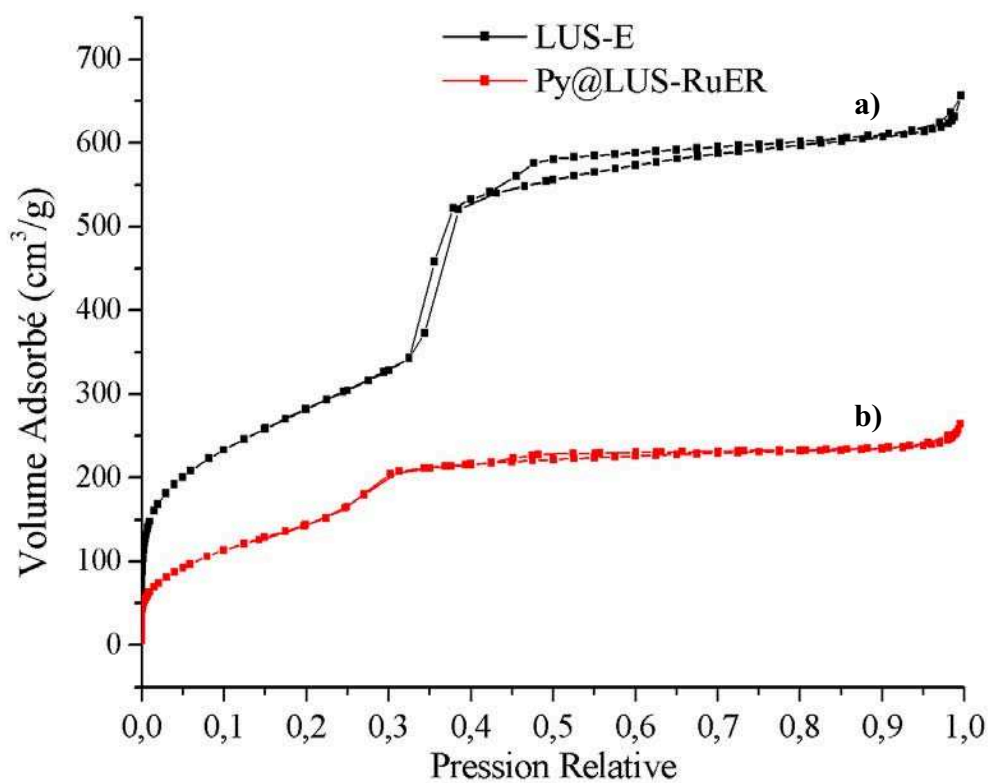


Figure C. 1 : Isothermes d'adsorption / désorption de  $N_2$  pour les matériaux a) **LUS-E** (LUS totalement extraite) et b) **Py@LUS-RuER** (contenant le complexe supporté).

## D. Données quantitatives obtenus par voltampérométrie cyclique

Tableau D. 1 : Données quantitatives obtenues à partir de l'étude par cyclovoltamétrie du composé  $\text{Ru}(\text{dmp})_2\text{Cl}_2$ .

Vitesse de balayage $v / \text{mV.s}^{-1}$	$\text{Log}(v)$	$\sqrt{v}$	Intensité $I / \mu\text{A}$	$\text{Log}(I)$
0,1	-1	0,32	-	-
0,2	-0,70	0,45	0,9	-0,04
0,5	-0,30	0,71	1,15	0,06
1	0	1	1,25	0,10
2	0,30	1,41	1,91	0,28
5	0,70	2,24	2,22	0,35
10	1	3,16	2,69	0,43

Tableau D. 2 : Données quantitatives obtenues à partir de l'étude par cyclovoltamétrie du composé **LUSTS-Ru**.

Vitesse de balayage $v / \text{mV.s}^{-1}$	$\text{Log}(v)$	$\sqrt{v}$	Intensité $I / \mu\text{A}$	$\text{Log}(I)$
0,1			0,23	
0,2	-0,70	0,45	0,82	-0,09
0,5	-0,3030	0,71	0,92	-0,03
1	0	1	1,09	0,04
2	0,30	1,41	1,63	0,21
5	0,70	2,24	2,33	0,37
10	1	3,16	2,50	0,40
20			2	
50	1,70	7,07	3	0,48

Tableau D. 3 : Données quantitatives obtenues à partir de l'étude par cyclovoltamétrie du composé **Py@LUS-RuER** après trois cycles de sulfoxydation.

Vitesse de balayage $v / \text{mV.s}^{-1}$	$\text{Log}(v)$	$\sqrt{v}$	Intensité $I / \mu\text{A}$	$\text{Log}(I)$
0,1	-1	0,32	0,52	-0,28
0,5	-0,30	0,71	0,72	-0,14
1	0	1	0,83	-0,08
5	0,70	2,36	1,83	0,26
10	1	3,16	3,38	0,53
50	1,70	7,07	7,33	0,86