



HAL
open science

Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame

Stéphanie Goubert-Renaudin

► **To cite this version:**

Stéphanie Goubert-Renaudin. Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2007. Français. NNT : 2007NAN10127 . tel-01748258

HAL Id: tel-01748258

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748258v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour l'Environnement
Unité Mixte de Recherche – UMR 7564
405 rue de Vandoeuvre – 54 600 Villers-Lès-Nancy

Faculté des Sciences et Techniques
UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés (STMP)
Ecole Doctorale SESAMES
Département de Formation Doctorale : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
Spécialité : Chimie et Electrochimie Analytiques

par

Stéphanie GOUBERT-RENAUDIN



**Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu
aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée
par des ligands dithiocarbamate et cyclame**



Soutenue publiquement le 17 décembre 2007 devant la commission d'examen composée de :

Président :	Dr. Michel MEYER	Chargé de Recherche CNRS, Dijon
Rapporteurs :	Pr. Marie-Joëlle MENU	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Pr. Franck DENAT	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Examineurs :	Pr. Raphaël SCHNEIDER	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
	Dr. Mathieu ETIENNE	Chargé de Recherche CNRS, Nancy
	Dr. Alain WALCARIUS	Directeur de Recherche CNRS, Nancy

Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour l'Environnement
Unité Mixte de Recherche – UMR 7564
405 rue de Vandoeuvre – 54 600 Villers-Lès-Nancy

Faculté des Sciences et Techniques
UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés (STMP)
Ecole Doctorale SESAMES
Département de Formation Doctorale : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
Spécialité : Chimie et Electrochimie Analytiques

par

Stéphanie GOUBERT-RENAUDIN



Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame



Soutenue publiquement le 17 décembre 2007 devant la commission d'examen composée de :

Président :	Dr. Michel MEYER	Chargé de Recherche CNRS, Dijon
Rapporteurs :	Pr. Marie-Joëlle MENU	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Pr. Franck DENAT	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Examineurs :	Pr. Raphaël SCHNEIDER	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
	Dr. Mathieu ETIENNE	Chargé de Recherche CNRS, Nancy
	Dr. Alain WALCARIUS	Directeur de Recherche CNRS, Nancy

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit de thèse n'est pas uniquement le fruit de mon travail, il est celui de l'ensemble des personnes qui sont intervenues avec leurs compétences et à divers degrés durant ces trois années.

Je me dois tout d'abord de remercier mon directeur de thèse Alain Walcarius. Bien que je ne me sois jamais montrée très loquace, j'aimerais qu'il trouve ici le témoignage de ma gratitude, ma considération et de ma sympathie à son égard. C'est toujours avec beaucoup de simplicité, d'enthousiasme et d'optimisme qu'il a supervisé ces travaux tout en me laissant suffisamment d'autonomie, ce que j'ai beaucoup apprécié. J'espère qu'à l'avenir, je saurai mettre à profit ce qu'il m'a enseigné.

Mes premiers mois de travail expérimental se sont déroulés sous la tutelle de Pr. Raphaël Schneider. J'aimerais le remercier pour son accueil, sa sympathie et son humour. J'ai beaucoup ri dans son Laboratoire. J'ai toujours été très bien accueillie par lui-même et ses étudiants et c'est avec une joie non dissimulée que je retournais occasionnellement faire de la synthèse organique.

Je tiens à remercier les Professeurs Marie-Joëlle Menu et Franck Denat d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteurs de ce lourd manuscrit. Je les remercie de leur lecture attentive, de leurs corrections et de leurs remarques. Je remercie également vivement Michel Meyer qui a accepté de présider mon jury et a également attentivement lu ce mémoire malgré le très court temps qui lui a été imparti. Si Bénédicte Lebeau et Claire Marichal n'ont malheureusement pas pu être présentes le jour de la soutenance, je les remercie sincèrement de leurs remarques et des discussions autour de ce manuscrit.

Je remercie également Mathieu Etienne, pour son rôle d'examineur mais surtout pour ses conseils durant ces trois dernières années, notamment lors de la mise au point de la méthode de suivi électrochimique de fixation de Co(II), mais aussi pour son implication dans l'étude de stabilité des silices cyclame et la mise au point du capteur ampérométrique.

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont fait intervenir un grand nombre de techniques expérimentales. Les analyses ICP-AES ont été effectuées par Jérôme Cortot, que je tiens à remercier particulièrement pour sa disponibilité et sa gentillesse! Je remercie également Jacques Lambert qui a réalisé les analyses XPS.

Les deux projets constituant ce travail de thèse ont fait intervenir une collaboration avec le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse. Un grand merci à Fabrice Gaslain qui a réalisé, entre autres, les analyses RMN en phase solide, les spectres de diffraction des rayons X, la synthèse de la majorité des silices co-condensées utilisées. Merci également à Laure Michelin pour les mesures de fluorescence X.

Dans le cadre du projet ANR, un second Laboratoire nous a fait profiter de ses compétences : le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la REcognition et la Séparation des métaux et molécules de Dijon. Merci notamment à Yoann Rousselin, doctorant qui a synthétisé les précurseurs silylés du cyclame.

Les travaux expérimentaux relatifs à la détection ampérométrique de Cu(II) ont été réalisés successivement par Romain Woehrly et Remy Alizant, stagiaires de deuxième année de l'IUT du Montet à Villers : un sincère merci à eux deux.

Je remercie également Christelle Despas pour ses divers conseils, son sourire et sa disponibilité.

Je tiens à remercier les anciens pour leur aide et leurs conseils précieux et divers : Cyril Delacôte, Hugues Aubriet et bien sûr Emilie Sibottier, avec qui nous nous sommes mutuellement soutenues pendant la période de rédaction et la préparation de la soutenance que nous avons vécues avec quelques semaines de décalage. Une pensée également pour Anne Delille qui nous a précédées de peu.

Je remercie les thésards de chimie organique, étudiants de Raphaël pour leur gentillesse, leur accueil et nos bons moments.

Je tiens également à remercier les personnes qui sont venues assister à ma soutenance. J'adresse une pensée à ceux qui n'ont pu être présents, mais qui l'étaient par la pensée.

Il me faut remercier ma mère : mon unique et ô combien silencieuse compagnie pendant la rédaction de ce manuscrit. Merci pour son aide et ses conseils divers (préparation du pot, tailleur...). Une pensée pour mon père et aussi pour mon frère.

Je n'oublie bien évidemment pas mes amis, copains-copines entre Metz, Nancy et Mulhouse-Bâle pour les sorties et les bons moments passés ensemble.

Un merci spécial à ma meilleure amie Songül pour son soutien, ses encouragements durant ces derniers mois comme durant toutes ces années d'amitié. Enfin, merci à André.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE I – DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	9
I.1. Généralités sur les silices	13
I.2. Fonctionnalisation des silices	23
I.3. Applications des silices organiquement modifiées : interactions avec les espèces métalliques	32
I.4. Silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate	42
I.5. Silices fonctionnalisées par des groupements cyclame	56
CHAPITRE II – ETUDE DE SILICES MESOPOREUSES FONCTIONNALISEES PAR DES GROUPEMENTS DITHIOCARBAMATE	73
II.1. Introduction	77
II.2. Synthèse des monomères siloxydithiocarbamate	81
II.3. Synthèse et caractérisation des silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate	110
II.4. Réactivité des matériaux vis-à-vis de Hg(II)	142
II.5. Accumulation de Co(II) sur les silices greffées par le siloxydithiocarbamate	150
II.6. Conclusions	180
CHAPITRE III – ETUDE DE SILICES MESOPOREUSES FONCTIONNALISEES PAR DES GROUPEMENTS CYCLAME	183
III.1. Introduction	187
III.2. Synthèse et caractérisation des matériaux	190
III.3. Comportement des matériaux en solution aqueuse	198
III.4. Etude électrochimique : dispersion des matériaux dans des électrodes à pâte de carbone	234
III.5. Conclusions	250
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	251
CHAPITRE IV – PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIEL ET METHODES	257
IV.1. Synthèse des monomères siloxydithiocarbamate	261
IV.2. Fonctionnalisation des silices	269
IV.3. Caractérisation des matériaux	273
IV.4. Analyse d'espèces métalliques	281
IV.5. Analyses pH-métriques	299
ANNEXES	301
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	305

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux hybrides organo-minéraux sont des solides qui combinent à la fois les propriétés d'une charpente inorganique rigide (stabilité mécanique, mésoporosité) et la réactivité chimique des fonctions organiques introduites. Le choix approprié de ces dernières permet de moduler la réactivité du matériau final. Ces matériaux suscitent un réel engouement et trouvent de nombreux domaines d'application. Au sein de notre équipe, nous développons les aspects analytiques et électrochimiques de ces solides au contact de solutions aqueuses. Ainsi, les propriétés complexantes de fonctions organiques vis-à-vis d'espèces métalliques sont exploitées dans le cadre de l'immobilisation de polluants, et particulièrement de métaux lourds. En outre, l'incorporation de tels matériaux au sein d'électrodes peut notamment permettre une amélioration de la détection voltampérométrique par la préconcentration préalable des analytes cibles à l'interface électrode / solution. Il a notamment été montré que les matériaux hybrides à structure mésoporeuse régulière permettent un meilleur accès aux sites réactionnels que leurs homologues non organisés et que les processus de transfert de matière y sont plus rapides. Ce dernier point a en outre pu être exploité pour accroître la sensibilité d'électrodes modifiées par ces solides.

Parmi tous les groupements organiques utilisés pour fonctionnaliser les silices, ceux portant un ou des atomes d'azote présentent un intérêt particulier tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Les silices aminées ont été effectivement largement étudiées et exploitées au cours de ces dernières décennies car elles possèdent des propriétés complexantes vis-à-vis de diverses espèces métalliques. Elles sont accessibles à partir de dérivés silylés facilement disponibles et elles sont souvent utilisées comme point de départ pour une fonctionnalisation par des groupements plus sophistiqués (ex : des peptides). Cependant, le caractère basique de ce groupement, associé à l'instabilité chimique de la silice en milieu alcalin, suscite des interrogations quant au comportement des silices aminées en solution aqueuse. En 2001, Etienne *et al.* ont proposé la première étude détaillée du comportement de silices aminopropylées en solution, démontrant notamment une dégradation importante de ces matériaux suite à un contact prolongé avec un milieu aqueux.¹ Cette dégradation est liée au caractère basique de la fonction amine et s'explique par une assistance nucléophile de l'azote à l'hydrolyse de la liaison siloxane. Il en résulte une libération de groupements basiques en solution et une dissolution progressive de la charpente silicatée, particulièrement préjudiciable dans le cas de matériaux mésoporeux à structure régulière (perte de structure).

¹ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188

C'est précisément cette instabilité des matériaux possédant des fonctions amine qui a constitué le fil conducteur des travaux menés dans le cadre de cette thèse en ayant en point de mire le souhait de limiter la dégradation de ces solides. Ceci a été abordé de deux manières différentes :

- Les silices aminées peuvent être exploitées en tant qu'agent de couplage de molécules pour permettre la fonctionnalisation de matériaux par des nouveaux groupements. Tel est le cas pour la préparation des silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate qui ont constitué notre premier axe de recherche.

Ces silices sont connues et exploitées depuis de nombreuses décennies en raison de l'affinité de la fonction dithiocarbamate pour un grand nombre d'espèces métalliques, métaux lourds et métaux de transition. Cependant, à ce jour, la seule voie d'accès à ces matériaux décrite dans la littérature consiste à faire réagir une silice aminée avec du disulfure de carbone, afin de générer les fonctions dithiocarbamate. Néanmoins, cette procédure, en deux étapes, soulève des interrogations quant à la quantitativité de la conversion des sites aminés en entités dithiocarbamate et aux conséquences que pourrait avoir la présence résiduelle de fonctions amine sur la stabilité du matériau final. De plus, cette réaction est le plus souvent réalisée en milieu basique, ce qui semble incompatible avec la faible stabilité chimique de la silice à des pH supérieurs à 8. Peu d'informations relatives à ces considérations sont évoquées dans la littérature.

L'objectif de cette étude a été tout d'abord de caractériser et de comprendre les limitations induites par cette voie de fonctionnalisation en deux étapes. Parallèlement, afin de s'affranchir de la présence éventuelle de fonctions amine résiduelles dans le matériau et de l'emploi d'une base, une nouvelle voie de préparation des silices modifiées par les groupements dithiocarbamate en une étape a été proposée sur base de la synthèse de précurseurs appropriés et a été confrontée à la procédure décrite dans la littérature.

- Notre second axe de recherche a porté sur l'étude de silices porteuses de fonctions aminées, avec pour but l'amélioration de leur stabilité en solution aqueuse par rapport aux silices aminopropylées. Pour cela, le recours à des groupements polyaminés cycliques, ici de type cyclame, a été proposé. En effet, la contrainte stérique et géométrique imposée aux fonctions amine pourrait être considérée comme un moyen de prévenir ou tout du moins de limiter les interactions des atomes d'azote, « prisonniers du cycle », avec la surface de la silice, et de là, limiter la dégradation du matériau par assistance nucléophile à l'hydrolyse. Trois précurseurs silylés du cyclame ont été étudiés (possédant respectivement 1, 2 et 4 bras

silylés) de manière à montrer l'influence du degré de silylation sur la stabilité du cyclame immobilisé. A ce stade, nous n'avons que très peu d'informations concernant le comportement de tels matériaux au contact de solutions aqueuses.

De plus, les dérivés cyclame sont connus pour leur capacité à former des complexes stables avec les métaux de transition. Ces propriétés de complexation peuvent d'ailleurs être modulées par la nature, la position et le nombre de groupements ajoutés sur ce cycle.

La première partie de ce manuscrit est un rappel des principales propriétés et caractéristiques des silices, de leurs voies de fonctionnalisation et des applications des matériaux hybrides à base de silice en chimie analytique et électrochimie. Ensuite, une attention particulière a été donnée à la présentation des groupements dithiocarbamate et cyclame et aux travaux relatifs à leur immobilisation sur silice, menés jusqu'ici.

L'étude de silices mésoporeuses fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate constitue la seconde partie de ce mémoire.

Le développement d'une nouvelle voie d'accès à ces matériaux a impliqué le recours à un organosilane porteur de la fonction dithiocarbamate. Un tel précurseur n'étant pas commercialement disponible, un travail de synthèse organique a tout d'abord été nécessaire afin d'obtenir ce précurseur de greffage direct.

Afin de répondre aux interrogations suscitées par la voie de fonctionnalisation décrite dans la littérature, des silices mésoporeuses (non organisées et à structure régulière) ont été fonctionnalisées selon deux protocoles : (1) celui en deux étapes mis en œuvre dans la littérature (greffage d'une amine puis réaction avec le disulfure de carbone) et (2) celui en une étape proposé dans ce travail (greffage direct de la fonction dithiocarbamate via le nouveau précurseur synthétisé). Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques afin de confronter ces deux voies de fonctionnalisation et d'en démontrer les limitations.

L'efficacité relative de ces deux procédures a ensuite été caractérisée sur base des propriétés complexantes de la fonction dithiocarbamate vis-à-vis de Hg(II).

Les fonctions dithiocarbamate sont également présentées comme de bons complexants d'autres espèces métalliques. Nous avons choisi Co(II) comme espèce modèle pour évaluer l'accessibilité des sites dithiocarbamate dans les silices ainsi que la vitesse de transfert de la matière dans ces matériaux. L'objectif final qui était d'évaluer le potentiel des silices porteuses de fonctions dithiocarbamate pour une application à la détection

voltampérométrie de ces espèces n'a cependant pas pu être atteint compte tenu de la trop faible affinité du groupement complexant pour cette espèce.

Le troisième volet de ce manuscrit est consacré à l'étude de silices fonctionnalisées par des groupements cyclame. L'idée conductrice de ce travail est de voir comment la structure du dérivé silylé du cyclame peut affecter les propriétés de la silice en terme de stabilité mais aussi de réactivité.

Dans une première partie, la préparation des matériaux à partir de trois dérivés silylés du cyclame, ainsi que leur caractérisation par différentes techniques d'analyse sont présentées. Le comportement des silices en solution est ensuite décrit et s'organise autour de trois axes : (1) la stabilité de ces matériaux en solution, (2) leur réactivité vis-à-vis des protons et (3) leur aptitude à complexer les ions Cu(II). La protonation de ces systèmes a permis d'évaluer l'accessibilité des espèces aux sites modifiés et la vitesse de transfert de matière au sein des matériaux. Les ions Cu(II) étant connus pour former des complexes stables avec le cyclame, ils ont été choisis comme espèce modèle afin de caractériser la réactivité des solides en suspension aqueuse.

La dernière section de ce chapitre traite de l'incorporation des silices fonctionnalisées dans des électrodes à pâte de carbone pour la détection voltampérométrique de Cu(II). Un effort particulier a été fourni pour montrer l'influence des propriétés de l'adsorbant sur la sensibilité de la détection. Nous avons également décrit la sélectivité du capteur.

Enfin, les différentes méthodes d'analyses et techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude sont présentées et regroupées dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE I
—
DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I – DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

<u>I.1. Généralités sur les silices</u>	13
I.1.1. Les silices pures	13
I.1.1.1. Les silices naturelles	13
I.1.1.2. Les silices synthétiques	13
I.1.1.3. Les silices mésoporeuses à structure organisée	15
I.1.2. Propriétés de surface des silices	19
I.1.2.1. Nature des groupements de surface	19
I.1.2.1.a. Groupements siloxane	19
I.1.2.1.b. Groupements silanol	19
I.1.2.2. Propriétés acido-basiques	20
I.1.2.3. Stabilité en milieu aqueux	21
<u>I.2. Fonctionnalisation des silices</u>	23
I.2.1. Définition	23
I.2.2. Modes de fonctionnalisation	23
I.2.2.1. Modification par imprégnation	24
I.2.2.2. Modification impliquant des liaisons covalentes	24
I.2.2.2.a. Greffage post-synthèse	24
I.2.2.2.b. Co-condensation : procédé sol-gel	27
Présentation du procédé sol-gel	27
Silices fonctionnalisées en une étape	27
I.2.2.2.c. Synthèse de matériaux hybrides mésoporeux périodiques : PMO	29
<u>I.3. Applications des silices organiquement modifiées : interaction avec les espèces métalliques</u>	32
I.3.1. Extraction solide-liquide	32
I.3.2. Détection et quantification électrochimique d'espèces métalliques par des électrodes modifiées	36
I.3.2.1. Préparation d'électrodes modifiées par des silices	37
I.3.2.2. Interêt des silices mésoporeuses en électrochimie : applications	40
<u>I.4. Silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate</u>	42
I.4.1. Généralités sur les dithiocarbamates	42
I.4.1.1. Présentation	42
I.4.1.2. Synthèse	43
I.4.1.2.a. Préparation des dithiocarbamates S-alkylés	43
I.4.1.2.b. Préparation des sels de dithiocarbamate	45
I.4.1.3. Applications	47
I.4.1.4. Propriétés chimiques	48
I.4.1.4.a. Propriétés acide base	48
I.4.1.4.b. Propriétés de complexation d'espèces métalliques	50
I.4.2. Silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate	51
I.4.2.1. Préparation	51
I.4.2.2. Application pour l'extraction solide-liquide d'espèces métalliques	52
I.4.2.3. Applications en électrochimie	55
<u>I.5. Silices fonctionnalisées par des groupements cyclame</u>	56
I.5.1. Généralités sur les cyclames	56
I.5.1.1. Présentation	56
I.5.1.2. Propriétés acido-basiques	57
I.5.1.3. Propriétés de complexation d'espèces métalliques	58

I.5.1.3.a. Mécanisme de complexation des cations métalliques	59
I.5.1.3.b. Conformations des complexes métalliques du cyclame	60
I.5.1.3.c. Effet de la fonctionnalisation du macrocycle	61
I.5.1.3.d. Effet du pH	63
I.5.2. Silices fonctionnalisées par des groupements cyclame	65
I.5.2.1. Préparation des silices	65
I.5.2.1.a. Post-modification d'une silice chloropropylée : voie indirecte	65
I.5.2.1.b. Greffage d'un cyclame silylé : voie directe	67
I.5.2.1.c. Emploi de cyclames <i>N</i> -tétrasilylés	67
I.5.2.2. Propriétés de complexation d'espèces métalliques	68
I.5.2.3. Applications	70

I.1. Généralités sur les silices

I.1.1. Les silices pures

La silice est un polymère inorganique de formule générale SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, consistant en un assemblage de molécules d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensées en géométrie tétraédrique.

Elle est abondamment présente à l'état naturel dans des minéraux, tels que le quartz, dans des plantes comme le bambou et le riz ou les organismes marins, par exemple les éponges et les diatomées. Il a également été démontré que la silice soluble, même à l'état de trace, intervient dans le développement des mammifères.

Néanmoins, les silices employées dans le cadre d'applications chimiques sont synthétiques.

I.1.1.1. Les silices naturelles

A l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Celle-ci se caractérise par un haut degré d'organisation et une structure dense.

Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules.

La surface spécifique de la silice, de l'ordre du m^2 / g voire moins, correspond à sa surface géométrique.

I.1.1.2. Les silices synthétiques

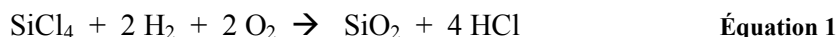
Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une aire spécifique (de 30 jusqu'à $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$) et une surface active beaucoup plus importantes que les silices cristallines, ce qui leur confère un intérêt particulier pour des applications physiques ou chimiques.

La surface spécifique, la taille des particules, le volume et la taille de pores sont autant de facteurs gouvernant la réactivité de la silice et qui peuvent être contrôlés indépendamment les uns des autres par le choix de la méthode de préparation et des paramètres spécifiques de celle-ci.

Trois grandes voies de synthèse des silices amorphes peuvent être distinguées en fonction de la nature du précurseur silicique engagé :²

² E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vranken, Characterization and Chemical Modification of Silica Surface, Elsevier, The Netherland, 1995

(1) - les silices pyrogéniques sont des silices produites par décomposition thermique d'halogénures de silicium en phase gazeuse en présence d'hydrogène et d'oxygène.



Cette réaction est réalisée à haute température, typiquement entre 1000 et 1100 °C, par l'emploi d'un plasma, d'une flamme ou d'un arc.

(2) - la synthèse peut être effectuée en milieu aqueux acide à partir de silicates solubles, principalement Na_2SiO_3 . L'hydrolyse puis la condensation de ces composés conduit à un sol, qui peut évoluer en fonction du pH en un gel de silice ($\text{pH} < 7$) ou en une silice de précipitation ($\text{pH} > 7$).



(3) - l'hydrolyse d'alkoxysilanes (avec $\text{R} = \text{Me}$ ou Et) en milieu hydroalcoolique conduit, après condensation et polymérisation, à un gel de silice.



Avec $\text{R} = \text{Me}$ ou Et

Lorsque cette réaction est menée en présence d'ammoniac, des billes monodisperses de silice, appelée silice de Stöber, sont obtenues.³

Tandis que les silices pyrogéniques (Equation 1) sont anhydres, les silices préparées en milieu aqueux (Equations 2 et 3) ont une surface hydroxylée et elles présentent d'ailleurs des propriétés assez similaires entre elles. Leurs synthèses sont souvent rassemblées sous le terme de procédé sol-gel, procédé dont la description sera faite plus loin dans ce chapitre.

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a établi une classification des matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, présentée dans le Tableau 1.

³ W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62-69

Tableau 1 – Classification des matériaux poreux établie par l’IUPAC.

Type de matériaux	Diamètre des pores
microporeux	0 – 2 nm
mésoporeux	2 – 50 nm
macroporeux	50 – 7500 nm
mégaporeux	> 7,5 μm

Ce travail de thèse ne porte que sur les matériaux de type mésoporeux.

I.1.1.3. Les silices mésoporeuses à structure organisée

En 1992, la Mobil Oil Corporation a découvert une nouvelle famille de matériaux silicatés inorganiques mésoporeux, appelée M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Matter) font partie.^{4,5}

Ces silices ont été synthétisées par polymérisation d’alkoxyde de silicium, tels que le tétraéthoxysilane (TEOS) ou le tétraméthoxysilane (TMOS), en milieu basique et en présence d’un tensioactif cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). La formation du réseau silicaté, par hydrolyse puis polycondensation du précurseur silicique suivant le procédé sol-gel, s’effectue alors autour des micelles auto-assemblées de tensioactif, qui joue donc le rôle d’agent directeur de structure. L’élimination du tensioactif, par extraction ou calcination, conduit au matériau final. Le schéma de principe de synthèse de ces matériaux est présenté Schéma 1.

⁴ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710-712

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. Mc Cullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114, 10834-10843

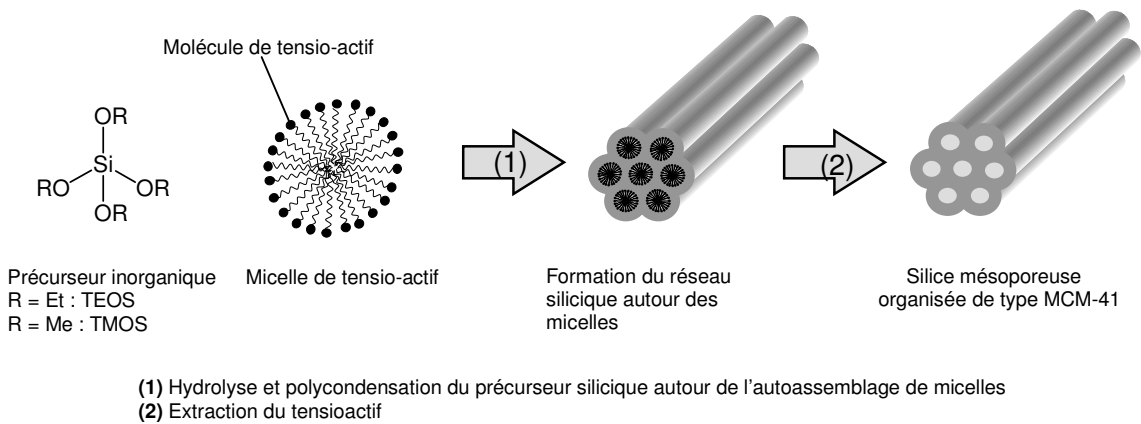


Schéma 1 : Représentation schématique du principe de synthèse des silices mésoporeuses organisées, ici d'une silice de type MCM-41.

Deux mécanismes sont actuellement proposés et discutés pour expliquer la formation de ces matériaux.⁶ Ils sont représentés Schéma 2 :

- la concentration en tensioactif est si importante que la phase cristalline liquide se forme sans nécessiter la présence d'un précurseur inorganique (TEOS ou TMOS) dans le milieu. Le réseau silicaté s'organise alors autour des micelles déjà auto-assemblées. Il s'agit du mécanisme 'true liquid-crystal template' ;
- la concentration en tensioactif est faible, les cristaux liquides se forment grâce à un assemblage coopératif entre ces molécules et celles de précurseurs inorganiques déjà présents dans le milieu (mécanisme 'cooperative liquid-crystal template')

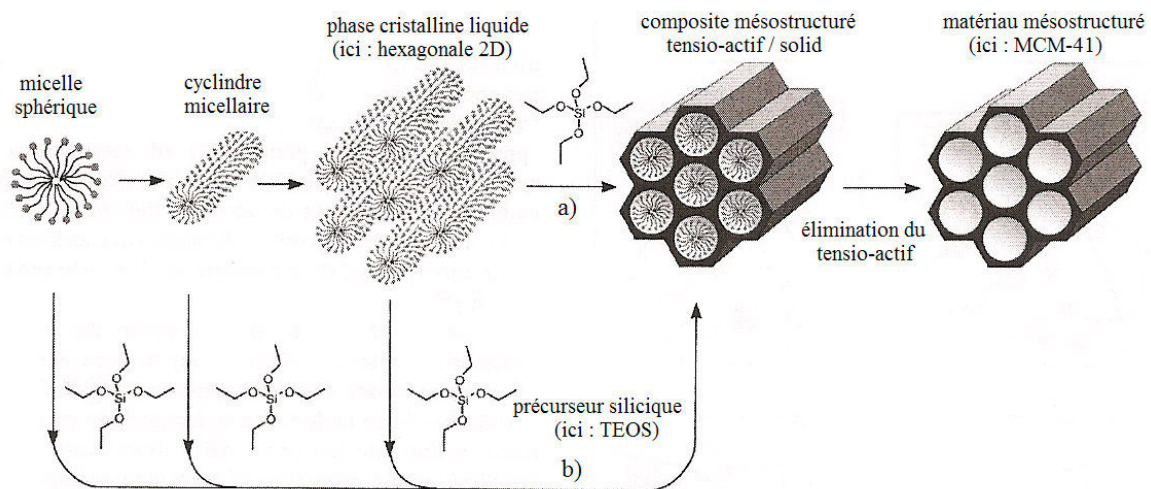


Schéma 2 : Synthèse de matériaux mésoporeux organisés : a) mécanisme 'true liquid-crystal template', b) mécanisme 'cooperative liquid-crystal template'.

⁶ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, 45, 3216-3251

Ces matériaux mésostructurés sont constitués de murs de silice amorphe, organisés à longue distance en mésopores cylindriques réguliers. Le diamètre de ces pores varie typiquement de 20 à 100 Å. Une telle organisation de la mésoporosité se traduit par des aires spécifiques extrêmement importantes, pouvant aller jusque 1500 m² / g, des volumes poreux supérieurs à 0,7 mL / g et une distribution de taille de pores bien définie.

De la concentration en tensioactif employée dépend l'arrangement spatial des micelles en solution, et de là, la structure du matériau final. Plusieurs structures ont ainsi été mises en évidence par diffraction des rayons X aux petits angles et permettent de distinguer plusieurs types de ces silices : ⁶

- les MCM-41, dont les pores sont arrangés de façon hexagonale dans l'espace ;
- les MCM-48, de structure cubique, dont les pores s'organisent dans les trois dimensions de l'espace ;
- les MCM-50, à organisation lamellaire consistant en un empilement de couches de silice séparées par des bicouches de tensioactif.

Une représentation de ces structures ainsi que le diffractogramme typique associé à chacune d'elles sont présentés Figure 1.

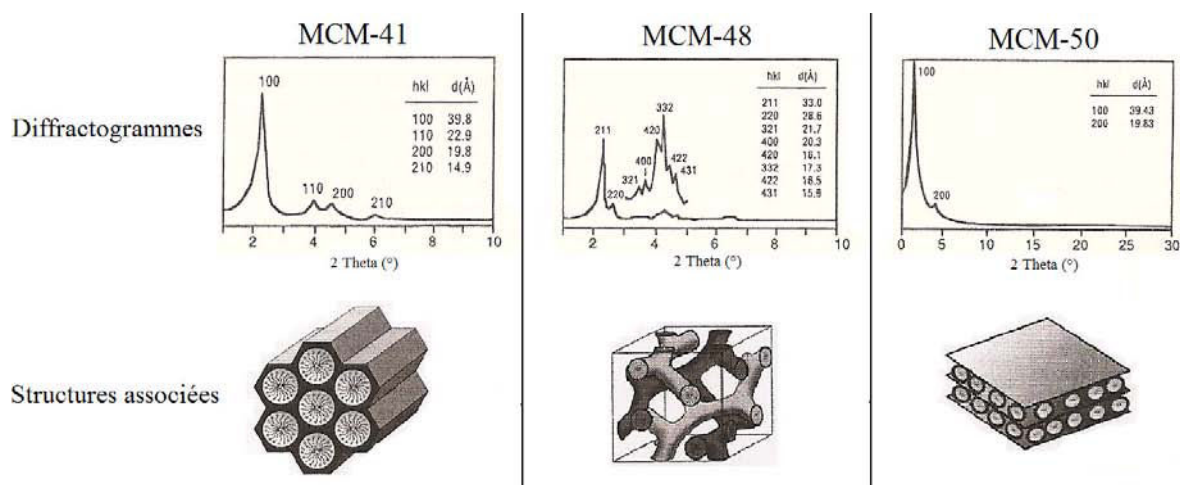


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X et structures proposées pour les silices mésoporeuses MCM-41, MCM-48 et MCM-50. Les structures sont représentées avant extraction du tensioactif.

Depuis leur découverte en 1992, plusieurs matériaux mésostructurés ont été synthétisés par modification de la nature du tensioactif ou du pH de la solution. L'emploi de tensioactifs de

⁶ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, 45, 3216-3251

type copolymère tribloc en milieu acide a ainsi conduit à la famille des matériaux SBA (Santa Barbara).⁷

Par rapport aux silices préparées avec des tensioactifs ioniques, ces matériaux offrent plusieurs avantages :

- une plus grande épaisseur des murs de silices séparant deux pores (15 - 40 Å contre 8 – 13 Å), et de là une stabilité accrue ;
- un contrôle plus précis de la taille des pores ;
- une extraction plus facile du tensioactif.

Le P123, de la famille des pluronics, est parmi les tensioactifs copolymères tribloc les plus utilisés. Il permet l'obtention de matériaux ayant des diamètres de pores de 45 à 300 Å et des épaisseurs de murs de l'ordre de 30 à 70 Å.

Depuis 1992, la synthèse de matériaux mésostructurés suscite un intérêt croissant et constitue un domaine de recherche des plus dynamiques. Ainsi, de nombreux travaux relatent la formation de matériaux organisés et le développement de nouvelles conditions de synthèse afin d'en moduler les propriétés.⁶

Dans le cadre de ce travail de thèse, dont l'objectif n'est nullement la conception ou l'optimisation de tels matériaux, les matériaux mésostructurés étudiés sont connus depuis plusieurs années : les MCM-41 et les SBA-15. Leur synthèse est détaillée dans le Chapitre IV de ce manuscrit.

Remarque : Dans la littérature, le terme « mésoporeux » renvoie très souvent aux matériaux mésoporeux à structure régulière, telles que ces MCM et SBA, et fait donc référence à l'organisation du matériau. Il s'agit cependant d'un abus de langage au vu de la définition instaurée par l'IUPAC, qui considère la taille de pores des matériaux et non pas l'organisation de leur structure. Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous en tiendrons à cette définition : le qualificatif « mésoporeux » désignera les silices mésoporeuses non organisées (de type K60 par exemple) et les silices mésoporeuses à structure régulière ou mésostructurées (MCM, SBA)

⁶ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, 45, 3216-3251

⁷ Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 1147-1160

I.1.2. Propriétés de surface des silices

La réactivité de la silice est conditionnée par ses propriétés de surface, puisque c'est au niveau de cette dernière que se déroulent les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu. La caractérisation et l'étude de la surface de silice ont pour cette raison fait l'objet de nombreux travaux.⁸

Dans notre cas, nous nous intéresserons surtout à sa réactivité en milieu aqueux.

I.1.2.1. Nature des groupements de surface

La réactivité de la silice est essentiellement gouvernée par la nature des groupements présents à sa surface, parmi lesquels les groupements silanol (Si-OH) et les groupements siloxane (Si-O-Si).

I.1.2.1.a. Groupements siloxane

De par leur caractère hydrophobe et leur faible réactivité, ces groupements sont très peu impliqués dans la chimie de surface en solution aqueuse.

Ils constituent l'essentiel des groupements de surface des silices pyrogéniques. Dans le cas des silices préparées en phase liquide, ils peuvent être générés par déhydroxylation à haute température (environ 1000°C). Cette réaction consiste en la condensation de deux groupements silanol voisins avec élimination d'eau, comme représenté Schéma 3.

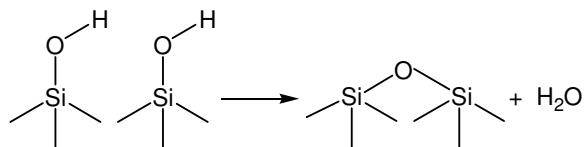


Schéma 3 : Formation d'un pont siloxane par condensation de groupements silanol.

I.1.2.1.b. Groupements silanol

Les groupements silanol conditionnent la réactivité de la silice. En effet, ils s'avèrent être des sites acide-base et d'adsorption, mais ils sont également impliqués dans les procédés de fonctionnalisation de la silice, décrits au paragraphe suivant.

On distingue plusieurs types de groupements silanol (Figure 2) parmi lesquels les silanols libres sont considérés comme les plus réactifs.

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

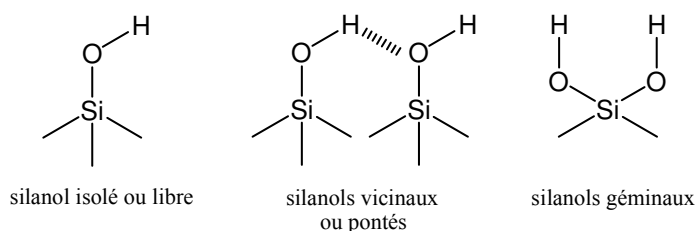


Figure 2 : Différents types de groupements silanol.

Depuis leur découverte en 1936, par Kiselev, les groupements silanol à la surface de la silice ont fait l'objet de nombreuses études visant à évaluer leur nombre par nm^2 .⁸ Il en ressort que leur concentration varie entre 4,5 et 8 groupes par nm^2 .^{9,10,11,12} Carteret a déterminé une valeur de 7,5 OH par nm^2 pour la silice commerciale Merck Kiesegel K60.¹³ La densité de silanols varie localement au sein d'un même matériau et dépend également de la température à laquelle est soumise la silice.¹⁰ Pour les matériaux de type MCM, le nombre de silanols mesuré est généralement inférieur à celui des silices non organisées. Des valeurs de l'ordre de 2 OH par nm^2 peuvent être mesurées.^{14,15} De plus, il dépend du mode de synthèse du matériau. Ainsi, lorsque le tensioactif est éliminé par calcination, les hautes températures employées conduisent à la condensation de silanols en groupements siloxane, alors que dans le cas de l'extraction du tensioactif (en milieu solvant à reflux ou à température ambiante en milieu alcoolique), cette condensation est limitée.^{16,17}

I.1.2.2. Propriétés acido-basiques

Les mesures de potentiels électrocinétiques ont permis d'évaluer à 2,5 le pH auquel la silice amorphe est neutre en milieu aqueux.¹⁰ Cela signifie qu'au-delà de cette valeur, la silice possède une charge de surface négative, favorable à la fixation d'espèces chargées positivement. Cette propriété a d'ailleurs été étudiée par Despas et mise à profit pour la

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

⁹ J. B. Peri, A. L. Hensley, Jr, *The Journal of Physical Chemistry*, **1968**, 72, 2926-2933

¹⁰ R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience Publication, New-York, **1979**

¹¹ L. T. Zhuravlev, *Langmuir*, **1987**, 3, 316-318

¹² R. F. de Farias, C. Airolidi, *Journal of Thermal Analysis*, **1998**, 53, 751-756

¹³ Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes, C. Carteret, *Thèse de l'Université de H. Poincaré, Nancy I*, **1999**

¹⁴ T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1996**, 92, 1985-1989

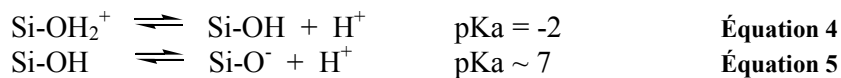
¹⁵ D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grun, K. K. Unger, *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 187-188, 109-116

¹⁶ M. H. Lim, A. Stein, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3285-3295

¹⁷ L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 2749-2754

fixation d'ions Cu^{2+} .¹⁸

Les groupements silanol ont un caractère amphotère, résumé par les deux équations ci-dessous :

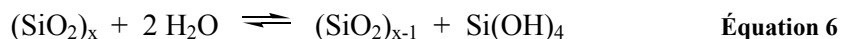


Le pKa du couple $\text{SiOH}_2^+/\text{SiOH}$ étant de -2, il n'intervient donc pas en milieu aqueux, il ne faut alors tenir compte que de la seconde équation.¹⁰

Les études indiquent que les différentes formes de groupements silanol ont des pKa différents. Il serait d'environ 5 pour les silanols libres et de 9 pour ceux vicinaux.¹⁹ La mesure globale du pKa conduit à une valeur aux alentours de 7, qui fait des groupements silanol des acides faibles, déprotonés par l'ammoniaque ou des amines organiques.^{20,21,22} Cette ionisation permet d'accroître la fixation de cations métalliques à la surface de la silice.

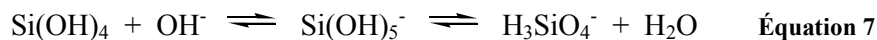
1.1.2.3. Stabilité en milieu aqueux

Le domaine de stabilité de la silice en milieu aqueux s'étend de pH 2 à 8. Dans de telles conditions, la mise en solution de la silice s'accompagne de la mise en place d'un équilibre correspondant à la réaction de désorption – adsorption de l'acide silicique Si(OH)_4 à la surface de la silice (Equation 6).



Cette réaction correspond à la solubilisation de la silice qui est mesurée par la concentration de Si(OH)_4 en solution à l'équilibre.

Au delà de pH = 9, la solubilisation de la silice augmente très rapidement, elle est catalysée par les ions OH^- et aboutit à la dissolution du matériau. En effet, le monomère Si(OH)_4 formé est immédiatement déprotoné sous la forme d'un silicate anionique, ce qui entraîne le déplacement de l'équilibre (Equation 6) vers la solubilisation de la silice, engendrant la dissolution progressive de l'édifice silicaté, résumée par l'Equation 7.



¹⁰ R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience Publication, New-York, 1979

¹⁸ Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-a-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques, C. Despas, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, 1998

¹⁹ S. Ong, X. Zhao, K. B. Eissenthal, *Chemical Physics Letters*, 1992, 191, 327-335

²⁰ P. Schindler, H. R. Kamber, *Helvetica Chimica Acta*, 1968, 51, 1781-1786

²¹ J. Sonnefeld, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 155, 191-199

²² C. Despas, A. Walcarius, J. Bessiere, *Talanta*, 1997, 45, 357-369

La dissolution de la silice est favorisée par la présence de cations en solution, qui viennent complexer les silicates formés. Elle dépend également d'autres paramètres, tels que la nature de la silice ou la taille de ses particules. De plus, la solubilisation de la silice diminue avec la fraction volumique de l'eau dans le milieu.¹⁰

Dans le cas de matériaux mésostructurés, cette instabilité de la silice en milieu aqueux est d'autant plus préjudiciable qu'elle se traduit par l'altération voire la destruction de l'organisation à longue distance du réseau silicaté.^{23,24} Ce phénomène peut intervenir par simple contact avec l'humidité de l'air.²⁵ D'ailleurs, Sayen a démontré que le traitement en milieu aqueux d'une silice MCM par NaOH engendre une perte totale de toute organisation du matériau, caractérisée par l'écrasement spectaculaire du diffractogramme de la silice ainsi traitée. Le même traitement en milieu éthanol à 95 % aboutit à une altération de l'organisation de la structure, mais s'avère toutefois beaucoup moins agressif.²⁶

L'introduction à la surface de la silice de groupements triméthyle ou de composés organiques permet de stabiliser ces matériaux.^{27,28} L'hydrophobie de ces groupements limite les interactions de la silice avec l'eau et donc sa solubilisation. Si cela est vrai pour des silices modifiées par des groupements thiol,²⁹ il n'en est pas de même pour les silices aminopropyliées.^{1,30} En cause, la basicité des fonctions amines, qui impose un pH local élevé au niveau de la silice. Il en résulte la dissolution de la charpente de silice en solution aqueuse et même en simple présence d'humidité dans l'air.³⁰

¹ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188

¹⁰ R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience Publication, New-York, **1979**

²³ M. V. Landau, S. P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 33, 149-163

²⁴ O. D. Tong, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 22, 211-224

²⁵ X. S. Zhao, F. Audsley, G. Q. Lu, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 4143-4146

²⁶ Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silices en solution aqueuse : applications électrochimiques, S. Sayen, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, **2003**

²⁷ K.A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nataka, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 9436-9440

²⁸ N. Igarashi, Y. Tanaka, S. I. Nakata, T. Tatsumi, *Chemistry Letters*, **1999**, 1, 1-2

²⁹ Approches analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, M. Etienne, **2001**

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

I.2. Fonctionnalisation des silices

Si les caractéristiques de la silice pure ont été brièvement résumées précédemment, sa fonctionnalisation permet de générer de nouveaux matériaux aux propriétés choisies et constitue un enjeu majeur dans de nombreux domaines d'applications, comme nous l'expliquerons plus tard.

I.2.1. Définition

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de modifier de manière contrôlée ses propriétés chimiques et physiques.

La silice ainsi obtenue est un matériau hybride organique-inorganique, dont l'intérêt réside dans le fait qu'il réunit en un seul solide :

- les propriétés de la charpente silicatée, telles que la stabilité mécanique (contrairement aux résines organiques qui souffrent de gonflement en solution), la mésoporosité et l'organisation à longue distance dans le cas de silices mésostructurées ;
- la réactivité chimique des groupements organiques introduits. Il peut s'agir par exemple des propriétés de complexation vis-à-vis d'espèces métalliques, comme il sera étudié dans ce travail de thèse.

Ceci est valable à condition que les groupements organiques restent actifs après immobilisation sur le support solide et qu'ils soient accessibles aux espèces présentes en solution.

La fonctionnalisation de silices par des composés inorganiques (tels que SiCl_4 , TiCl_4 ou CrO_2Cl_2) est également possible,² mais elle ne sera pas présentée ici.

I.2.2. Modes de fonctionnalisation

En fonction de la nature de la liaison liant la molécule organique à la matrice inorganique, les matériaux hybrides organique-inorganiques peuvent être divisés en deux catégories définies par Sanchez et Ribot :³¹

- les matériaux de classe I, dans lesquels le groupement est relié à la charpente inorganique par une liaison faible : liaison de type hydrogène, électrostatique ou de

² E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vranken, *Characterization and Chemical Modification of Silica Surface*, Elsevier, The Netherlands, **1995**

³¹ C. Sanchez, F. Ribot, *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1007-1047

Van der Waals. Le relargage de la partie organique observé lors de la mise en solution ou du lavage du solide par un solvant constitue le point faible de cette classe de matériaux ;

- les matériaux de classe II, où le modifiant organique est maintenu à la surface du solide par une liaison chimique forte de type covalente. Ces matériaux sont très attractifs en raison du caractère non hydrolysable de la liaison Si-C, qui permet de s'affranchir du relargage du composé organique en solution. Deux grandes voies de fonctionnalisation conduisent à ces silices :
 - le greffage post-synthèse
 - le procédé sol-gel

I.2.2.1. Modification par imprégnation

Elle repose sur des interactions faibles entre le modifiant organique et la matrice silicatée et implique soit des procédés d'adhésion ou d'interactions électrostatiques, soit l'inclusion du modifiant dans les pores du solide.

La modification de la silice se fait souvent par simple agitation de la solution contenant le modifiant et le gel de silice. C'est ainsi que l'immobilisation de l'aminanthraquinone³² et de la dithizone³³ ont été employées pour l'extraction d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses.

Ces matériaux sont néanmoins sujets à la perte de ligands organiques en solution, ce qui est limité par le greffage covalent de ce dernier à la surface du matériau.³⁴

I.2.2.2. Modification impliquant des liaisons covalentes

Ces procédures sont basées sur la réactivité des groupements silanol à la surface de la silice.

I.2.2.2.a. Greffage post-synthèse

Cette procédure consiste en l'attachement covalent du composé organique sur un support silicaté, organisé ou non, déjà formé. Elle repose sur la condensation des groupements silanol de la surface de la silice avec un organosilane, le plus souvent un chlorosilane ou un alkoxysilane. Parmi les alkoxysilanes, les composés porteurs des groupements éthoxy et

³² M. E. Mahmoud, *Analytical Letters*, **2002**, 35,1251-1267

³³ M. E. Mahmoud, M. M. Osman, M. E. Amer, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 415, 33-40

³⁴ M. E. Mahmoud, S. S. Haggag, T. M. Abdel-Fattah, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3956-3962

méthoxy sont les plus utilisés en raison de leur plus grande réactivité. La réaction mise en jeu est résumée Schéma 4.

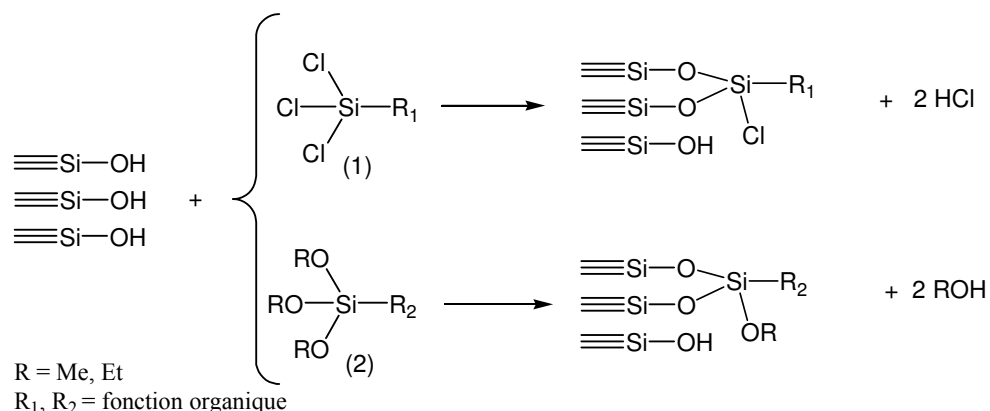


Schéma 4 : Procédure de modification de la surface de la silice par greffage à partir (1) de chlorosilanes et (2) d'alkoxysilanes.

La fonction organique R introduite dans le matériau peut être n'importe laquelle du moment que les conditions de greffage n'engendrent pas sa dégradation ou une altération de sa réactivité et qu'elle est disponible sous la forme d'organosilane. Néanmoins, en raison de la disponibilité des précurseurs commerciaux et de leur réactivité, les groupements organiques les plus fréquemment introduits sont des groupements alkyl-, aryl- ou des ligands amino-, cyano -, mercapto- et chloropropylés.

La fonctionnalisation de silices par des groupements plus complexes, dont les précurseurs silylés ne sont pas commercialement disponibles, est réalisable en deux étapes par post-modification des silices aminées ou chlorées. Les fonctions $-\text{NH}_2$ et $-\text{Cl}$ jouent alors le rôle d'agents de couplage d'autres molécules.^{8,35} C'est ainsi que sont synthétisées, par exemple, des silices modifiées par des groupements dithiocarbamate, amide, imine, des hétérocycles³⁶ et même des dendrimères.³⁷ Quelques exemples sont représentés Schéma 5.

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

³⁵ U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angewandte Chemie, International Edition*, **1986**, 25, 236-252

³⁶ P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000**, 101-110

³⁷ E. J. Acosta, C. S. Carr, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Advanced Materials*, **2004**, 16, 985-989

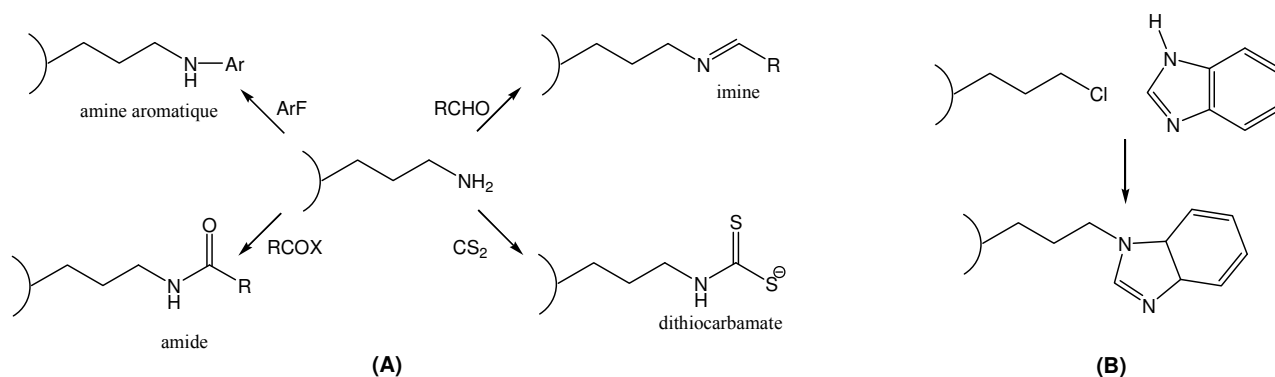


Schéma 5 : Post-modification d'une silice (A) aminopropylée et (B) chloropropylée.

Lors de la réaction de greffage, il est nécessaire de s'affranchir de la présence d'eau. En effet, celle-ci peut engendrer la polymérisation anarchique de l'organosilane, c'est-à-dire son auto-condensation. Celle-ci conduit à des greffages non reproductibles, mais aussi à des phénomènes de bouchages de pores du matériau.

La modification de la silice par greffage implique trois étapes :²

- un pré-traitement thermique de la silice à fonctionnaliser afin d'éliminer l'eau physisorbée à la surface du matériau. Il est dans notre cas réalisé par mise à l'étuve de la silice entre 100 et 130°C pendant douze heures ;
- la mise en solution sous agitation de la silice et de l'organosilane, dans un solvant organique anhydre, tel que le toluène, et sous atmosphère inerte ;
- un traitement thermique post-synthèse, appelé curing, qui permet d'éliminer les traces de solvant résiduelles, mais surtout de finaliser le processus de greffage de la molécule en permettant la co-condensation de l'organosilane physisorbé. Ce traitement a été réalisé dans ce travail par mise à l'étuve du matériau pendant deux heures à 100 ou 130°C.

Dans ce procédé de fonctionnalisation par greffage, le contrôle de la concentration de groupements organiques introduits et leur distribution sont liés aux nombres de groupements silanol à la surface de la silice et à leur accessibilité. Le taux de fonctionnalisation dépend alors de la réactivité des précurseurs employés ainsi que de la limitation diffusionnelle et de l'encombrement stérique au sein du matériau.

² E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vranken, Characterization and Chemical Modification of Silica Surface, Elsevier, The Netherland, 1995

I.2.2.2.b. Co-condensation : procédé sol-gel

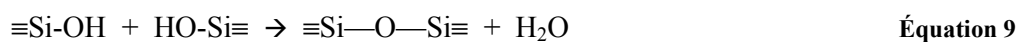
Présentation du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode employée pour la synthèse de silices pures. Il est basé sur la co-polymérisation d'un alcoxysilane - le plus couramment TEOS ou TMOS - en solution et repose sur deux étapes :³⁸

1- l'hydrolyse du motif siloxane de l'alkoxysilane en groupement silanol. Cette étape est catalysée par la présence d'un acide dans le milieu (pH = 3).



2- la condensation des molécules en un réseau tridimensionnel par formation de liaisons siloxane et élimination concomitante d'eau ou d'alcool, selon la nature des groupements mis en jeu. Cette réaction est quant à elle favorisée en milieu basique ou très acide.



Il est à noter que lors de ce procédé, ces deux étapes interviennent simultanément. Néanmoins, il est possible de rendre l'une prédominante par rapport à l'autre par le contrôle des conditions réactionnelles (notamment le pH du milieu). Bien que ces deux étapes ne soient donc pas clairement dissociées au cours du temps, l'hydrolyse partielle de l'alkoxysilane est indispensable pour que se produise ensuite la réaction de co-condensation. Ces deux réactions conduisent à la formation de clusters qui grandissent au fur et à mesure de la polycondensation, aboutissant à une suspension colloïdale appelée sol, puis à un gel. Lorsque cette synthèse est réalisée en présence d'un tensioactif, elle conduit à des silices mésostructurées, présentées section I.1.1.3. A ce procédé sol-gel est associé le concept de « chimie douce » car les réactions mises en œuvre se déroulent à température ambiante et pression atmosphérique, contrairement à la chimie des verres par exemple, qui emploie des conditions de température et de pression élevées.

Silices fonctionnalisées en une étape

Les conditions douces du procédé sol-gel sont compatibles avec les réactions impliquées en chimie organique, donnant ainsi la possibilité d'accéder à des matériaux hybrides par ce biais.

³⁸ C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, 1990

Les silices modifiées synthétisées par cette voie sont alors appelées ORMOSILs ; ORganically MOdified SILicates. Dans ce cas, la fonctionnalisation de la silice est réalisée par co-condensation d'un alkoxy silane et d'un organoalkoxy silane porteur du groupement organique, toujours selon le processus d'hydrolyse – condensation représenté Schéma 6 et 7. Si les premières synthèses selon cette voie ont été réalisées en l'absence d'agents structurants dans le milieu, à la fin des années 90, les groupes de Mann,³⁹ Macquarrie⁴⁰ et Stein⁴¹ ont décrit la préparation de matériaux hybrides selon ce procédé en présence d'un tensioactif.

1- Hydrolyse des précurseurs

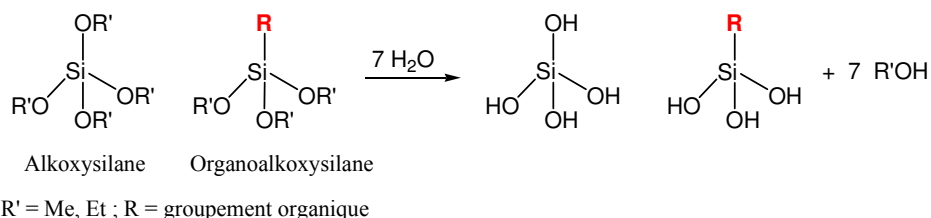


Schéma 6 : Hydrolyse des fonctions alkoxy des molécules d'alkoxy silane et d'organoalkoxy silane.

2- Condensation

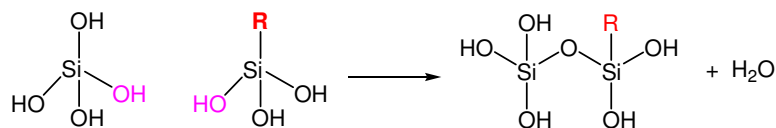


Schéma 7 : Co-condensation des molécules d'alkoxy silane et d'organosilane : formation du réseau silicique

Contrairement à la fonctionnalisation par greffage post-synthèse, cette voie directe permet alors l'incorporation du groupement organique pendant la constitution du réseau silicaté. Cela donne lieu à une distribution plus uniforme des fonctions organiques à la surface de l'ensemble de la silice par rapport à la méthode de greffage.⁴² Elle permet également de contrôler la quantité de groupements introduits en modulant le rapport alkoxy silane / organoalkoxy silane employé.⁴³ Néanmoins, un taux de fonctionnalisation trop important des matériaux conduit dans le cas de silices mésostructurées à une perte de leur organisation.^{43,44}

³⁹ S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chemical Communications*, **1996**, 1367-1368

⁴⁰ D. J. Macquarrie, *Chemical Communications*, **1996**, 1961-1962

⁴¹ M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 119, 4090-4091

⁴² M. H. Lim, A. Stein, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3285-3295

⁴³ L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 188-196

⁴⁴ A. Walcarius, C. Delacote, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 4181-4192

I.2.2.2.c. Procédé sol-gel employant des organosilanes bis- et multi-silylés : synthèse de matériaux hybrides mésoporeux périodiques : PMO (Periodic Mesoporous Organo-silicas)

L'hydrolyse et la co-condensation de précurseurs organiques bis-silylés ($[(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3]$) ou multi-silylés permet l'incorporation des groupements organiques, non plus à la surface, mais à l'intérieur des murs des pores de la silice. Le précurseur organique est donc dans ce cas directement incorporé dans le réseau tridimensionnel de la silice grâce à la formation de deux ou plusieurs liaisons covalentes au sein de la matrice. Ces précurseurs sont d'ailleurs appelés précurseurs pontés.

Lorsque cette synthèse est réalisée en l'absence de tensioactif dans le milieu réactionnel, elle conduit à des matériaux appelés polysilsesquioxanes. L'emploi d'un agent structurant permet d'accéder à des matériaux hybrides mésoporeux périodiques : les PMO (Periodic Mesoporous Organo-silicas), dont la synthèse et la structure sont représentées Schéma 8.

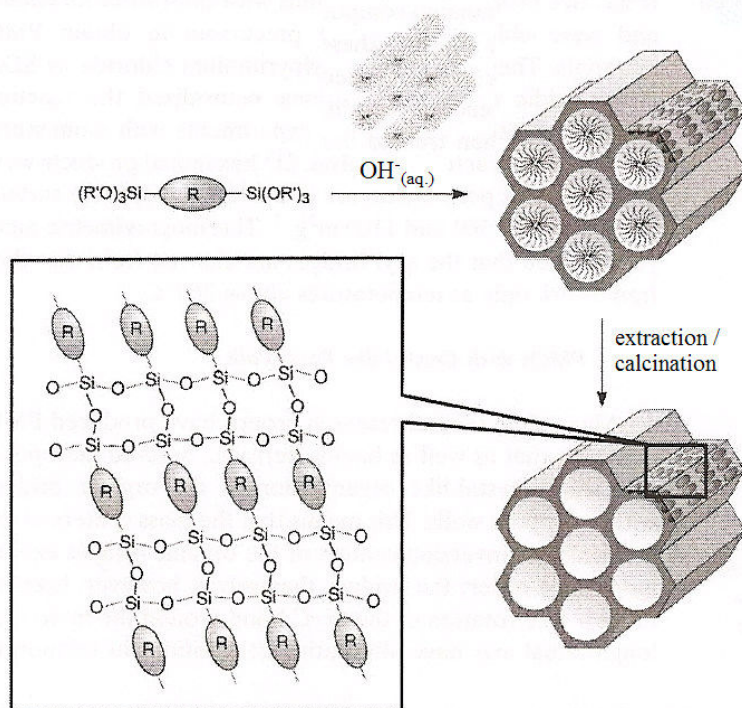


Schéma 8 : Synthèse de PMO en milieu basique. Cette représentation est idéalisée : les ponts formés par les molécules organiques peuvent être en réalité inclinés ou tordus les uns par rapport aux autres.

Les PMO se caractérisent par une organisation périodique de leurs pores et une distribution homogène de la taille de ces derniers. Un état de l'art relatif à la préparation de ces matériaux

a été effectué en 2006 par Hoffmann *et al.*⁶

Si ces composés bis-silylés sont connus depuis longtemps de par la chimie sol-gel ; ce n'est qu'en 1999 que trois groupes, indépendamment les uns des autres, décrivent la synthèse de ce type de matériaux.^{45,46,47} Ces derniers sont alors obtenus par condensation des précurseurs 1 ou 2 (Figure 3) en milieu basique en présence de tensioactifs ioniques de type CTAB (Bromure de CétylTriméthylAmmonium) ou OTAB (Bromure d'OctadécylTriméthylAmmonium).

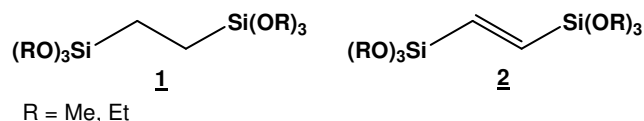


Figure 3 : Formule chimique des précurseurs bis-silylés employés lors des premières synthèses de PMO décrites en 1999.

Il apparaît que la flexibilité du précurseur organique ne doit pas être trop importante, sous peine d'aboutir à un matériau hybride non organisé. A ce titre, les composés aromatiques apparaissent comme particulièrement intéressants et ont été très étudiés.

Si les PMO ainsi formés présentent des diamètres de pores compris entre 2 et 5 nm, des efforts considérables ont été développés afin d'obtenir des diamètres plus importants. Ceci a pu être réalisé par l'emploi de tensioactifs non ioniques de type copolymère tribloc (tels que le P123 ou F127) en milieu acide. Le degré d'organisation de ces matériaux peut en outre être augmenté par l'ajout d'un sel inorganique (par exemple NaF) dans le milieu de synthèse. Les pores atteignent alors des diamètres de 6 à 9 nm.

Afin d'augmenter la stabilité mécanique et thermique de ces matériaux, le groupe d'Ozin a étendu la gamme des précurseurs employés aux précurseurs tris- et tétra-silylés, dont quelques exemples sont présentés Figure 4.

⁶ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, 45, 3216-3251

⁴⁵ S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 9611-9614

⁴⁶ B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3302-3308

⁴⁷ T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, 402, 867-871

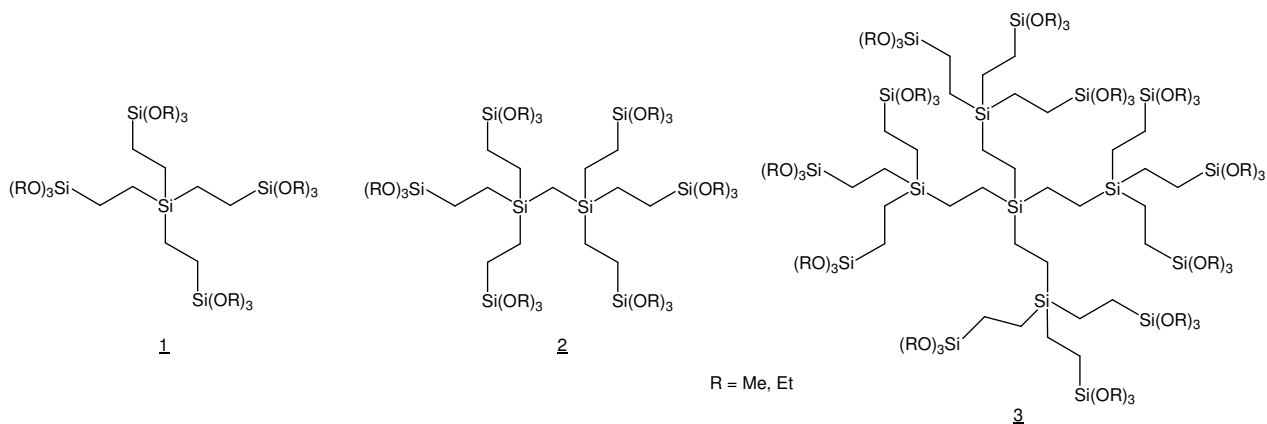


Figure 4 : Structure de quelques précurseurs multi-silylés employés par le groupe d'Ozin pour la synthèse de PMO.

D'autres voies de synthèses ont également été développées afin d'élargir la gamme de PMO accessibles :

- à partir d'un mélange de précurseurs organiques bis- et mono-silylés : le précurseur bis-silylé est incorporé dans les murs de la silice, tandis que le groupement organique du composé mono-silylé est localisé à la surface de la paroi de l'édifice et orienté vers la cavité poreuse. Ce dernier reste ainsi accessible pour des modifications chimiques ultérieures. Ces PMO sont dits bifonctionnels ;
- à partir de deux précurseurs bis-silylés différents : les deux molécules sont incorporées dans les murs de silice ;
- à partir de TEOS ou TMOS et d'un précurseur bis- ou multi-silylé : les matériaux ainsi préparés se caractérisent par des mésopores hautement organisés, de grandes surfaces spécifiques et une stabilité thermique importante tant que la proportion de précurseur bis-ou multi-silylé reste faible.

I.3. Applications des silices organiquement modifiées : interaction avec les espèces métalliques

Du fait qu'ils réunissent en un seul matériau les propriétés d'une charpente inorganique et la réactivité chimique des groupements organiques introduits, les silices organiquement modifiées suscitent un engouement considérable dans de nombreux domaines d'applications, parmi lesquels la chromatographie où elles sont employées en tant que phase stationnaire,⁴⁸ la catalyse^{49,50} et la complexation de métaux lourds.⁸ Ce dernier aspect est celui sur lequel reposent les travaux de cette thèse. Ces propriétés de complexation sont mises à profit pour l'extraction d'espèces métalliques à partir de solutions aqueuses mais également dans le domaine de l'électroanalyse.

I.3.1. Extraction solide-liquide

La modification de silices par des composés possédant une affinité envers des espèces métalliques est exploitée pour la dépollution d'eaux ou pour la préconcentration préalable d'analytes avant leur dosage par différentes méthodes analytiques. Cette étape de préconcentration permet d'augmenter la sensibilité et la sélectivité de la méthode.

Les principales silices fonctionnalisées employées dans ces procédés d'extraction solide – liquide de cations métalliques ont été rassemblées par Jal *et al.* en 2004.⁸ Elles se doivent de présenter une capacité de fixation maximale du ou des ions cibles. Cela implique qu'elles soient fortement fonctionnalisées mais aussi que les groupements immobilisés soient accessibles, et ce aussi rapidement que possible, aux espèces métalliques en solution.

Les silices amino- et mercapto-propylées sont sans conteste celles étant les plus étudiées dans le cadre de ces applications. Cela s'explique par le fait que ces matériaux peuvent facilement être préparés, puisque leur synthèse est réalisée à partir de précurseurs silylés simples facilement disponibles, que sont l'APTES (AminoPropylTriEthoxySilane) et le MPTMS (MercaptoPropylTriMéthoxySilane). De plus, l'immobilisation des groupements amine et

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

⁴⁸ O. V. Krokhin, A. D. Smolenko, N. V. Svintsova, O. N. Obrezkov, O. A. Shpigun, *Journal of Chromatography A*, **1995**, 706, 93-98

⁴⁹ U. Schubert, *New Journal of Chemistry*, **1998**, 18, 1049-1058

⁵⁰ D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, 97, 173-180

thiol permet d'obtenir une silice possédant de bonnes propriétés complexantes vis-à-vis de cations métalliques.

Ces caractéristiques expliquent le grand nombre de méthodes de préparation décrites pour ces matériaux. Ainsi, ils ont été synthétisés par greffage du précurseur silylé sur des silices non organisées^{51,52} et ordonnées,¹⁷ mais également par co-condensation.^{53,54} Leur incorporation dans des systèmes de type PMO a elle aussi été relatée.⁵⁵

Les propriétés de sorption des silices thiolées sont décrites pour le Hg(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Au(II).^{51,56,57,58,59,60,61} Néanmoins, c'est avec le Hg(II) que l'affinité de la fonction -SH est la plus forte et a par conséquent été la plus exploitée.^{62,63,64,65,66}

Cet élément est un des polluants les plus dangereux. Sa toxicité et l'affinité des fonctions soufrées envers cette espèce métallique en font l'élément privilégié des études d'immobilisation de métaux sur silice. Si les matériaux thiolés sont pour cela les plus communément employés, la fixation de Hg(II) sur des silices fonctionnalisées par les groupements dithizone,³³ dithiocarbamate,⁶⁷ dithioacétal,⁶⁸ mercaptothiazoline⁶⁹ ou encore thiourée⁸ a également été décrite.

Les groupes de Pinnavaia et Mercier ont beaucoup étudié la complexation de Hg(II) par les silices thiolées et l'influence de différents paramètres (teneur en groupements -SH, taille des

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

¹⁷ L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 2749-2754

³³ M. E. Mahmoud, M. M. Osman, M. E. Amer, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 415, 33-40

⁵¹ A. R. Cestari, C. Airoidi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 195, 338-342

⁵² K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 98, 235-241

⁵³ C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chemical Communications*, **1997**, 1769-1770

⁵⁴ D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, S. Tailland, K. A. Utting, *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 1843-1849

⁵⁵ K. Z. Hossain, L. Mercier, *Advanced Materials*, **2002**, 14, 1053-1056

⁵⁶ A. Aydin, U. Koklu, S. Tascioglu, *Chimica Acta Turcica*, **1987**, 15, 91-96

⁵⁷ U. Koklu, S. Tascioglu, *Chimica Acta Turcica*, **1988**, 16, 283-290

⁵⁸ S. Akman, H. Ince, U. Koklu, *Analytical Sciences*, **1991**, 7, 799-802

⁵⁹ A. R. Cestari, C. Airoidi, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **1995**, 6, 291-296

⁶⁰ E. F. S. Vieira, J. de A. Simoni, C. Airoidi, *Journal of Materials Chemistry*, **1997**, 7, 2249-2252

⁶¹ G. Hernandez, R. Rodriguez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1999**, 246, 209-215

⁶² L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials*, **1997**, 9, 500-503

⁶³ S. V. Mattigod, X. Feng, G. E. Fryxell, J. Liu, M. Gong, *Separation Science and Technology*, **1999**, 34, 2329-2345

⁶⁴ J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chemical Communications*, **1999**, 69-70

⁶⁵ J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 37, 41-48

⁶⁶ A. Bibby, L. Mercier, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 1591-1597

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

⁶⁸ M. E. Mahmoud, G. A. Gohar, *Talanta*, **2000**, 51, 77-87

⁶⁹ S. M. Evangelista, E. DeOliveira, G. R. Castro, L. F. Zara, A. G. S. Prado, *Surface Science*, **2007**, 2194-2202

particules, organisation du matériau) sur l'accessibilité des ions aux sites organiques.^{17,43,62,64,65} Si ces travaux traitent de la fixation de Hg(II) par des silices thiolées, peu de travaux sont néanmoins consacrés à la cinétique de diffusion de ces espèces dans ces matériaux. Le groupe de Fryxell décrit une vitesse de fixation élevée de Hg(II) dans les silices mésostructurées.⁶³ Cette lacune de la littérature a été comblée par le groupe de Walcarius : la caractérisation des processus de transfert de matière et de charges au sein des silices thiolées a fait l'objet de plusieurs publications.^{30,44,70,71}

L'ensemble de ces travaux a permis de mettre en évidence la plus grande accessibilité des sites organiques dans les silices mésostructurées comparées aux matériaux non organisés. Ainsi, contrairement aux silices non organisées, dans les silices de type MCM, 100 % des sites thiolés sont accessibles aux ions Hg(II). L'organisation uniforme des mésopores dans ces systèmes permet un accès plus facile aux fonctions organiques, en s'affranchissant des phénomènes de bouchage de pores ou d'encombrement stérique propres aux silices non structurées. La Figure 5 représente schématiquement la répartition des fonctions organiques au sein d'une silice ordonnée et d'une silice non organisée.

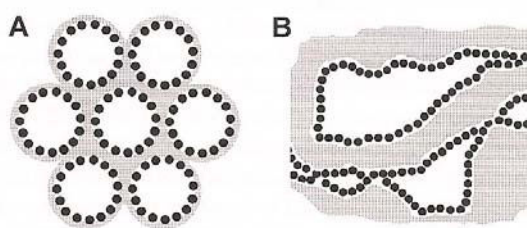


Figure 5 : Représentation schématique de la répartition des groupements organiques greffés, représentés par • dans (A) une silice ordonnée de type MCM-41 et (B) une silice non organisée.

L'étude de la fixation de Hg(II) sur les silices thiolées en milieu acide a néanmoins révélé que l'accessibilité au sein des silices mésostructurées peut être limitée lorsque la réaction de fixation implique la formation de charges à la surface de la silice. Il en résulte alors un champ

¹⁷ L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 2749-2754

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁴³ L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 188-196

⁴⁴ A. Walcarius, C. Delacote, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 4181-4192

⁶² L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials*, **1997**, 9, 500-503

⁶³ S. V. Mattigod, X. Feng, G. E. Fryxell, J. Liu, M. Gong, *Separation Science and Technology*, **1999**, 34, 2329-2345

⁶⁴ J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chemical Communications*, **1999**, 69-70

⁶⁵ J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 37, 41-48

⁷⁰ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766

⁷¹ A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3775-3783

électrique local qui limite, par répulsion électrostatique, la progression des espèces porteuses de la même charge à l'ensemble des sites.⁷²

L'accessibilité aux sites organiques est également limitée par une taille de pores trop faible (< 2 nm). En outre, si la synthèse par co-condensation permet de moduler la quantité de groupements –SH introduits dans le matériau, il apparaît qu'une augmentation de la teneur de ces groupements conduit à une diminution de la taille des pores (et donc à une diminution de l'accessibilité) et à une perte de l'organisation du matériau.

Les études de la cinétique de diffusion des ions Hg(II) dans les silices thiolées ont démontré que la vitesse de transfert de la matière dans les matériaux mésostructurés est supérieure à celle dans les matériaux non organisés. Une distinction peut être également faite selon la voie de fonctionnalisation employée. Ainsi, la diffusion des espèces est beaucoup plus rapide dans les premières minutes pour un solide ayant été fonctionnalisé par greffage que pour un matériau équivalent (diamètre de pores et structure semblables) préparé par co-condensation. Cette différence de comportement est liée à la répartition inhomogène des sites organiques dans le matériau greffé, qui sont localisés à proximité de l'entrée des pores. Une quantité de sites actifs plus importante est donc plus rapidement accessible dans ces solides comparés à ceux fonctionnalisés en une étape où les groupements organiques sont répartis de façon homogène sur la surface du matériau. La diffusion tend néanmoins à ralentir avec l'occupation progressive des sites. Le coefficient de diffusion apparent des espèces est également affecté par la densité de groupements organiques et la largeur des pores du matériau. Ainsi, la vitesse de diffusion des espèces dans un matériau est d'autant plus faible que la taille des pores est petite et le taux de fonctionnalisation important.

Les silices aminopropylées ont quant à elles été largement exploitées en raison de leur propriétés de complexation, principalement vis-à-vis du Cu(II),^{73,74,75} mais aussi de Co(II),

⁷² A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacote, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 508, 87-98

⁷³ M. Gimpel, K. Unger, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117-125

⁷⁴ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, S. A. Kholeif, E. M. I. Fathalla, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 525, 123-132

⁷⁵ J.A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surface Science*, **2005**, 590, 51-62

Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) et Mn(II).^{76,77,78,79,80,81} Pourtant, des travaux^{73,82} et en particulier ceux de Etienne *et al.*^{1,29} ont clairement mis en évidence l'instabilité de ces matériaux en solution. Celle-ci se manifeste par un relargage des organosilanes greffés et par la libération d'une forte quantité de silicium en solution. Cette dégradation est attribuée à la basicité des fonctions amine. Le mécanisme de libération mis en jeu est représenté Schéma 9. Il implique l'assistance nucléophile de l'atome d'azote à l'hydrolyse de la liaison siloxane maintenant l'aminosilane à la surface de la silice.⁷³

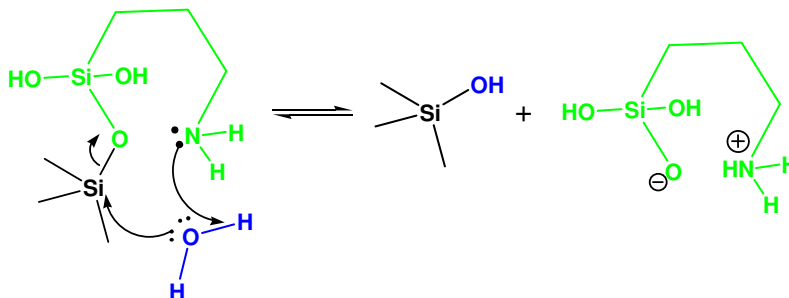


Schéma 9 : Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse de la liaison siloxane et de la libération de l'aminosilane à la surface de la silice aminée.

Le recours à un milieu tamponné acide n'est pas suffisant pour neutraliser les fonctions amine sous forme ammonium et ainsi empêcher la libération des aminosilanes en solution. Par contre, l'acidité d'une solution HNO₃ 0,1 M permet de contrebalancer la basicité des groupements amine et de limiter la dégradation de la silice.

I.3.2. Détection et quantification électrochimiques d'espèces métalliques en solution par des électrodes modifiées

Les propriétés complexantes des matériaux hybrides organique-inorganiques sont également exploitées dans le domaine de l'électroanalyse pour la détection voltampérométrique

¹ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188

²⁹ Approches analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, M. Etienne, **2001**

⁷³ M. Gimpel, K. Unger, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117-125

⁷⁶ E. Z. Soliman, *Analytical Letters*, **1997**, 30, 1739-1751

⁷⁷ C. Ekinçi, U. Koklu, *Spectrochimica Acta, Part B : Atomic Spectroscopy*, **2000**, 55B, 1491-1495

⁷⁸ I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, K. A. R. Salib, N. M. El-Ashgar, A. M. El-Hashash, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2002**, 177, 741-753

⁷⁹ N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan, U. Koklu, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2002**, 374, 977-980

⁸⁰ L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 22, 221-230

⁸¹ N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2005**, 34, 165-172

⁸² B. Zhmud, J. Sonnefeld, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 195, 16-27

d'espèces métalliques.^{83,84}

Comme dans tout type de capteurs, la qualité de la détection est limitée par la sensibilité et la sélectivité. La modification d'une électrode conventionnelle par une silice organiquement modifiée permet d'introduire une étape de préconcentration préalable de l'analyte cible à l'interface électrode / solution avant sa détection électrochimique, et d'ainsi améliorer la sensibilité de l'électrode.

La sélectivité du capteur peut également être modulée par le choix du ligand organique immobilisé à la surface de la silice, qui complexera préférentiellement une espèce métallique en excluant les autres.

La faible quantité de matériaux incorporée dans ces dispositifs impose de travailler avec des silices présentant à la fois une forte capacité d'adsorption de l'analyte cible (taux de fonctionnalisation important, sélectivité vis-à-vis de l'espèce considérée), une grande accessibilité des espèces en solution aux sites organiques et une vitesse élevée de transfert de la matière à ces sites, puisque de la vitesse à laquelle les analytes accèdent aux sites modifiés dépend la qualité de la détection électrochimique.

La caractérisation des vitesses de transfert de matière aux seins de silices organiquement modifiées a été largement étudiée au sein de notre équipe, notamment dans le cadre de la fixation de Hg(II) par des silices thiolées.^{71,85}

I.3.2.1. Préparation d'électrodes modifiées par des silices organiquement modifiées : SiO₂-MEs (Silica Modified Electrodes)

Les silices sont des matériaux isolants, c'est pourquoi leur exploitation en électrochimie, et donc la conception d'électrodes modifiées, requiert leur mise en contact intime avec un matériau conducteur.

Plusieurs types d'électrodes modifiées ont ainsi été développés et peuvent être divisés en quatre catégories :⁸⁴

- **la dispersion de la silice dans une électrode à pâte de carbone**⁸⁶

L'électrode est préparée par le mélange de trois constituants :

⁷¹ A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3775-3783

⁸³ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1217-1235

⁸⁴ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 701-718

⁸⁵ A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 414-421

⁸⁶ K. Kalcher, I. Svancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius in *Encyclopedia of Sensors*, vol. X, ed. C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko, American Scientific Publishers, **2006**, 1-147

- la silice mésoporeuse modifiée ou non, qui permet la préconcentration des espèces cibles à l'interface électrode / solution
- des particules de carbone, conductrices, au niveau desquelles se déroulent les processus électrochimiques
- un liant, chimiquement inerte, qui n'a d'autres fonctions que d'assurer la stabilité mécanique du mélange silice – particules de carbone. Il peut s'agir de paraffine ou d'huile minérale.

Il s'agit d'une méthode de préparation d'électrodes facile à mettre en œuvre et permettant de réaliser des mesures électrochimiques correctes. Un de ses avantages est qu'elle permet l'incorporation de n'importe quel type de silice. Cependant, elle souffre des effets de matrice liés à l'utilisation du mélange carbone – huile minérale.

Ce type d'électrodes a été exploité dans le développement de nombreux capteurs électrochimiques d'espèces métalliques.

Ainsi, l'incorporation de silices non modifiées dans une pâte de carbone a permis la détection de Cu(II) et de Hg(II) en milieu ammoniacal.^{87,88} Les propriétés de sorption des silices aminées ont naturellement été mises à profit pour la détection de Cu(II).^{89,90} De la même façon, l'immobilisation de silices thiolées au sein de pâte de carbone pour le dosage de Hg(II) est bien documentée.^{91,92}

Des silices fonctionnalisées par d'autres groupements ont également été employées. Ainsi, les silices modifiées par les groupements carnosine ont été utilisées pour la détection de Cu(II).⁹³ Les groupements acide carbamoylphosphonique ont quant à eux permis la détection simultanée de Cd(II), Co(II) et Pb(II).⁹⁴ Ils ont aussi été employés pour le dosage d'uranium.⁹⁵

Dans le cadre de cette thèse, c'est cette méthode de préparation d'électrodes modifiées qui a été exclusivement employée. Plus amples détails sur le principe de la méthode et la procédure expérimentale sont regroupés dans le Chapitre IV de ce manuscrit.

⁸⁷ A. Walcarius, C. Despas, P. Trens, M. J. Hudson, J. Bessiere, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, **1998**, 453, 249-252

⁸⁸ A. Walcarius, C. Despas, J. Bessiere, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 385, 79-89

⁸⁹ A. Walcarius, N. Luthi, J.-L. Blin, B.-L. Su, L. Lamberts, *Electrochimica Acta*, **1999**, 44, 4601-4610

⁹⁰ M. Etienne, J. Bessiere, A. Walcarius, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 76, 531-538

⁹¹ R. Agraz, M. T. Sevilla, L. Hernandez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, 390, 47-57

⁹² W. Yantasee, Y. Lin, T. S. Zemanian, G. E. Fryxell, *The Analyst*, **2003**, 128, 467-472

⁹³ S. Sayen, C. Gerardin, L. Rodehuser, A. Walcarius, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 422-430

⁹⁴ W. Yantasee, Y. Lin, X. Li, G. E. Fryxell, B. J. Busche, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 207-212

⁹⁵ W. Yantasee, Y. Lin, G. E. Fryxell, Z. Wang, *Electroanalysis*, **2004**, 16, 870-873

• électrodes composites carbone – céramique ou CCE

Ces électrodes ont été mises au point par le groupe de Lev.⁹⁶ Elles sont proposées comme une alternative aux électrodes à pâte de carbone, puisqu'elles permettent de s'affranchir de l'utilisation d'un liant. Leur préparation implique la dispersion de particules de graphite dans un sol de silice, qui est ensuite gélifié et séché plusieurs heures.

Néanmoins, des phénomènes de « craquage » du composite ainsi obtenu sont souvent observés et confèrent à ces électrodes une stabilité assez faible.

• électrodes imprimées

Ces électrodes ont été développées par le groupe de Wang.⁹⁷ L'encre est préparée en mélangeant le sol de la silice à une solution d'hydroxypropyl-cellulose et des particules conductrices de graphite ou d'or. Le mélange est ensuite déposé sur un support plat qui permet d'établir la connexion électrique avec le montage expérimental.

Ce type d'électrode est celui employé dans les dispositifs commerciaux de surveillance du taux de glucose des diabétiques.

La fabrication et les applications de ces électrodes ont été récemment regroupées par Honeychurch.⁹⁸

• électrodes à base de film mince de silice

Cette procédure est la plus communément employée pour la modification d'électrodes. Elle consiste en le recouvrement de la surface de l'électrode à modifier par un film de silice obtenu par le procédé sol-gel.

Plusieurs méthodes de dépôt de ce film sont décrites :

- le dropping, qui consiste à déposer le sol sur la surface de l'électrode et à le laisser évaporer ;
- le spin-coating, après le dépôt du sol, une centrifugation rapide de l'électrode assure l'évaporation du solvant ;
- le dip-coating, où l'électrode à modifier est immergée dans le sol puis retirée à vitesse contrôlée avant évaporation.

La modification des différentes conditions expérimentales permet de moduler la nature, la structure et les propriétés du film et de là, celles de l'électrode.⁸³

⁸³ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1217-1235

⁹⁶ M. Tsionsky, G. Gun, V. Giezer, O. Lev, *Analytical Chemistry*, **1994**, 66, 1747-1753

⁹⁷ J. Wang, P. V. A. Pamidi, *Analytical Chemistry*, **1997**, 69, 4490-4494

⁹⁸ K. C. Honeychurch, J. P. Hart, *Trends in Analytical Chemistry*, **2003**, 22, 456-469

Le dépôt sur électrode de carbone vitreux d'un mélange sol-gel incorporant des groupements tétrasulfure a ainsi permis le dosage des espèces Hg(II).⁹⁹ De la même façon, des films modifiés par les groupements -NH₂, COO⁻ et COOEt ont été formés et exploités pour leurs propriétés d'échanges d'ions.¹⁰⁰ Sayen a appliqué la formation électro-assistée de films de silice modifiée par le MPTMS à la détection voltampérométrique de Hg(II).²⁶ Cette approche a été étendue à l'APTES, pour le dosage de Cu(II) en milieu hydro-alcoolique.¹⁰¹

I.3.2.2. Intérêt des silices mésoporeuses organiquement modifiées en électrochimie : applications

L'emploi des silices mésoporeuses organiquement modifiées en électrochimie est très développé depuis une vingtaine d'années et a fait l'objet de nombreuses mises à jour par Walcarius.^{71,83,84,85,102,103,104}

Les techniques électrochimiques se sont révélées de bons outils pour la caractérisation des processus de transfert de matière au sein des silices organiquement modifiées. Par exemple, l'incorporation de ces matériaux dans des électrodes à pâte de carbone a été mise à profit afin d'évaluer la vitesse de diffusion des espèces Hg(II) dans des silices thiolées. Dans le cas de la fixation de Hg(II) sur les groupements thiol, la cinétique de la réaction chimique étant rapide, la limitation se situe au niveau des processus diffusionnels des ions au sein du matériau. Ainsi, l'intensité de la réponse électrochimique enregistrée renseigne sur la vitesse à laquelle les ions atteignent les sites thiolés, qui est propre au matériau étudié. La vitesse de fixation plus importante des ions observée dans les matériaux mésostructurés permet d'ailleurs d'améliorer la sensibilité de la détection comparée aux silices non organisées.

Les silices organiquement modifiées sont également exploitées dans de nombreux domaines de l'électrochimie, parmi lesquels :

²⁶ Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silices en solution aqueuse : applications électrochimiques, S. Sayen, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, **2003**

⁷¹ A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3775-3783

⁸³ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1217-1235

⁸⁴ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 701-718

⁸⁵ A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 414-421

⁹⁹ Y. Guo, A. R. Guadalupe, *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis*, **1999**, 19, 175-181

¹⁰⁰ C. C. Hsueh, M. M. Collinson, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 420, 243-249

¹⁰¹ A. Walcarius, E. Sibottier, *Electroanalysis*, **2005**, 17, 1716-1726

¹⁰² A. Walcarius, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3351-3372

¹⁰³ A. Walcarius, *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8, 693-712

¹⁰⁴ A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. M. Collinson, O. Lev, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 3663-3689

- la détection voltampérométrique d'espèces métalliques :
la modification d'électrodes par des silices fonctionnalisées permet la préconcentration chimique (par adsorption ou complexation par exemple) de l'analyte cible à l'interface électrode / solution avant sa détection électrochimique. Cette étape permet d'améliorer la sensibilité de la détection comparée à celle d'une électrode non modifiée. En outre, ces matériaux, dont les propriétés de complexation peuvent être modulées par le choix du groupement organique, peuvent affecter la sélectivité du capteur vis-à-vis d'une espèce par rapport à une autre ;

- l'électrocatalyse. Citons par exemple, l'oxydation de la 1,4-dihydrobenzoquinone par une MCM-41 porteuse de groupements 4-4'-bipyridinium ;¹⁰⁵

- les biocapteurs, qui reposent sur l'immobilisation de biomolécules (enzymes et autres protéines) dans des matériaux silicatés.^{106,107}

¹⁰⁵ A. Domenech, M. Alvaro, B. Ferrer, H. Garcia, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 12781-12788

¹⁰⁶ J. Wang, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 399, 21-27

¹⁰⁷ Q. Wang, G. Lu, B. Yang, *Biosensors and Bioelectronics*, **2004**, 19, 1269-1275

I.4. Silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate

I.4.1. Généralités sur les dithiocarbamates

I.4.1.1. Présentation

Les dithiocarbamates sont des composés comportant le motif NC(S)S dans leur structure. Leur formule générale est présentée Figure 6.

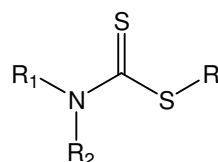


Figure 6

Lorsque R est un groupement carboné, le dithiocarbamate est dit substitué au niveau de sa partie thiol, on parle également de dithiocarbamate *S*-alkylé.

Les composés pour lesquels R n'est pas un groupe carboné mais un hydrogène constituent le groupe des acides dithiocarbamiques. Ce sont des composés peu stables susceptibles de se décomposer en amine et disulfure de carbone, comme décrit sur le Schéma 10.

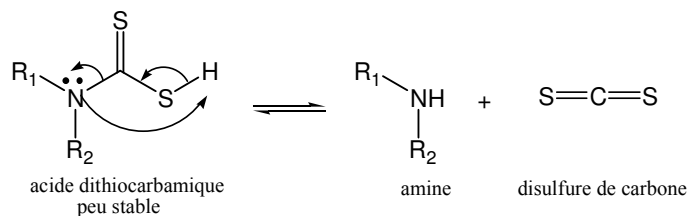


Schéma 10

L'emploi d'une base est indispensable à leur stabilisation sous forme de sels d'acides dithiocarbamiques, appelés également sels de dithiocarbamate, et par extension dithiocarbamates (Schéma 11).

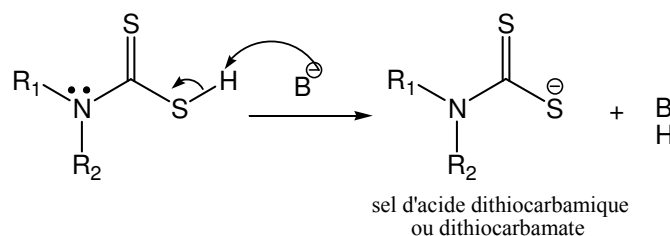


Schéma 11

I.4.1.2. Synthèse

Les travaux décrivant la formation de dithiocarbamates *S*-alkylés sont les plus nombreux et reposent sur différentes stratégies de synthèse. Par contre, peu de publications sont consacrées à la préparation des dithiocarbamates sous forme de sels.

I.4.1.2.a. Préparation des dithiocarbamates *S*-alkylés

Plusieurs voies d'accès aux dithiocarbamates *S*-alkylés sont répertoriées dans la littérature.

Dès le début du 20ème siècle, Bogert décrit la réaction d'un thiocyanate avec le disulfure d'hydrogène (Schéma 12).¹⁰⁸

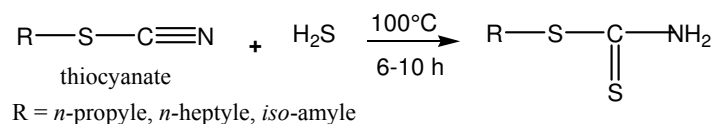


Schéma 12

Des méthodes faisant intervenir le thiophosgène et ses dérivés ont également été développées.¹⁰⁹ Un exemple représentatif de ce type de synthèse est présenté Schéma 13.

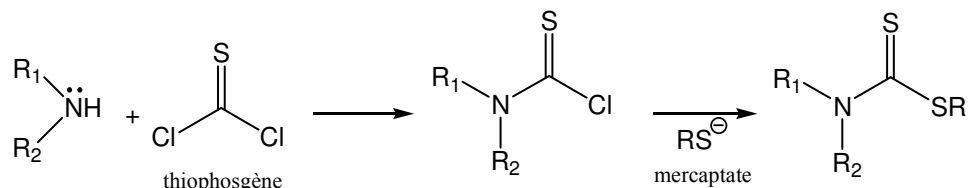


Schéma 13

Néanmoins, la toxicité et le coût de ces réactifs ont fait de ces procédés des méthodes peu à peu abandonnées, au profit de la réaction du disulfure de carbone avec une amine en présence d'un composé électrophile. Ce dernier peut être :

- un accepteur de Michael. Azizi *et al.* ont par exemple mis au point une synthèse de dithiocarbamates *S*-alkylés à partir d'amines primaires et secondaires en milieu aqueux à température ambiante (Schéma 14).¹¹⁰

¹⁰⁸ M. T. Bogert, *Journal of the American Chemical Society*, **1903**, 25,289-291

¹⁰⁹ J. T. R. Burke, B. S. Bajwa, A. E. Jacobsen, K. C. Rice, R. A. Streaty, W. A. Klee, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1984**, 27, 1570

¹¹⁰ N. Azizi, F. Aryanasab, L. Torkiyan, A. Ziyaei, M. R. Saidi, *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71, 3634-3635

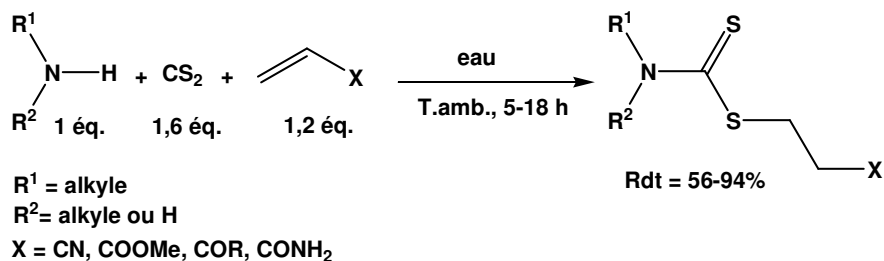


Schéma 14

- un dérivé halogéné, sur lequel va réagir le sel de dithiocarbamate formé par réaction de substitution nucléophile de l'atome d'halogène. Cette réaction a notamment été mise en œuvre par Ware *et al.* qui travaillent à partir d'amines primaires et emploient le phosphate de potassium comme base et l'iodure de méthyle dans l'acétone.¹¹¹ Le groupe de Salvatore a mis à profit cette réaction pour protéger de manière sélective des fonctions amine. Ils réalisent pour cela leur réaction en présence de CS₂, de carbonate de césium et de TBAI (iodure de tétrabutylammonium) dans le DMF à température ambiante.^{112,113} Azizi *et al.* ont même réalisé cette réaction en l'absence de solvant (Schéma 15).¹¹⁴

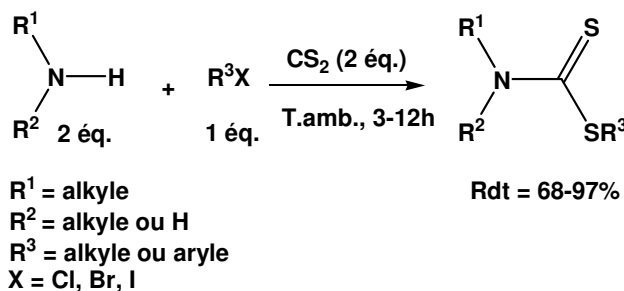


Schéma 15

Chaturvedi *et al.* ont également décrit d'autres voies d'accès aux dithiocarbamates, présentant l'avantage d'être chimiosélectives. Ils ont notamment utilisé la réaction de Mitsunobu, impliquant la réaction d'une amine primaire ou secondaire et d'un alcool avec CS₂ en présence de DEAD (DiEthylAzoDicarboxylate) et Ph₃P (triphenylphosphine) dans le DMSO (Schéma 16) pour préparer des dithiocarbamates *S*-alkylés.¹¹⁵

¹¹¹ R. W. Ware, S. B. King, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2000**, 10, 2779-2781

¹¹² R. N. Salvatore, S. Sahab, K. W. Jung, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 2055-2058

¹¹³ A. S. Nagle, R. N. Salvatore, R. M. Cross, E. A. Kapxhiu, S. Sahab, C. H. Yoon, K. W. Jung, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 5695-5698

¹¹⁴ N. Azizi, F. Aryanassab, M. R. Saidi, *Organic Letters*, **2006**, 8, 5275-5277

¹¹⁵ D. Chaturvedi, S. Ray, *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47, 1307-1309

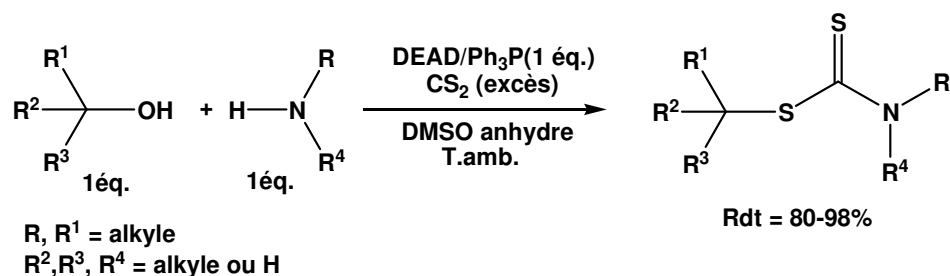


Schéma 16

Les mêmes auteurs ont aussi décrit la synthèse de dithiocarbamates à partir d'amines primaires et secondaires et CS₂ faisant intervenir un alcool tosylé et un catalyseur : le triton B.¹¹⁶

1.4.1.2.b. Préparation des sels de dithiocarbamate

La synthèse des sels de dithiocarbamate est, quant à elle, presque toujours réalisée par simple addition nucléophile d'une amine sur le disulfure de carbone en milieu basique. Le mécanisme est précisé Schéma 17.

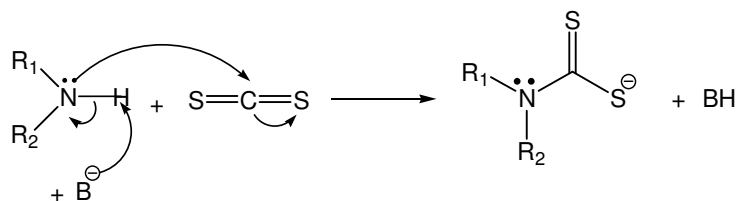


Schéma 17

Cette addition nécessite généralement des conditions dures, telles que l'emploi de bases fortes (KOH, NaOH) en milieu alcoolique ou hydroalcoolique, avec parfois des températures élevées et des temps de réaction importants. De plus, cette réaction est essentiellement réalisée à partir d'amines secondaires, plus nucléophiles et donc plus réactives que les amines primaires.

Ainsi, Fox *et al.* traitent le tétrakis[(propylamino)méthyl]resorcarène avec 4,3 équivalents de KOH et de CS₂ dans un mélange eau / éthanol, deux heures à température ambiante.¹¹⁷ De manière similaire, Brayton *et al.* forment les dithiocarbamates à partir d'une amine secondaire mise à réagir avec NaOH (1,0 éq.) et CS₂ (1,04 éq.) en milieu aqueux.¹¹⁸ Ce protocole, impliquant le recours à des bases inorganiques à température ambiante, a également été utilisé

¹¹⁶ D. Chaturvedi, S. Ray, *Monatshfte fuer Chemie*, **2006**, 137, 465-469

¹¹⁷ O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2000**, 39, 135-140

¹¹⁸ D. F. Brayton, K. Tanabe, M. Khiterer, J. Ziller, J. Greaves, P. J. Farmer, *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 6064-6072

avec quelques aménagements par Warshawsky *et al.*, Hussein *et al.*, Valentine *et al.*, entre autres.^{119,120,121,122,123,124}

Delaunay *et al.* emploient des conditions beaucoup plus dures. Ils décrivent la synthèse de dithiocarbamates à partir d'amines primaires traitées avec 1,5 équivalents de CS₂ et d'une solution aqueuse de carbonate de sodium Na₂CO₃ pendant quinze minutes à 100°C. Lorsqu'ils travaillent avec une amine secondaire, la réaction est réalisée avec 1,2 équivalents de triéthylamine et de CS₂ à reflux du dichlorométhane pendant 15 heures.¹²⁵ El-Saraf *et al.* emploient des conditions similaires : l'amine primaire est mise en présence de 5 équivalents de CS₂ et d'une solution alcoolique de KOH et est portée à reflux 12 heures.¹²⁶

Une autre voie de synthèse des sels de dithiocarbamate a été développée par Giboreau *et al.*¹²⁷ Elle consiste à former, à partir d'une amine primaire ou secondaire, le dithiocarbamate protégé par le groupement tributylétain. Ce groupement, stable en présence d'eau, d'alcool ou de bases non nucléophiles, est facilement déprotégé par le sulfure d'hydrogène et de sodium NaSH. Le groupe tributylétain joue alors le rôle de protection temporaire de la fonction dithiocarbamate et autorise la purification du composé, qui était impossible lorsque la fonction dithiocarbamate était sous forme saline. Les conditions opératoires mises au point par ces auteurs sont détaillées Schéma 18.

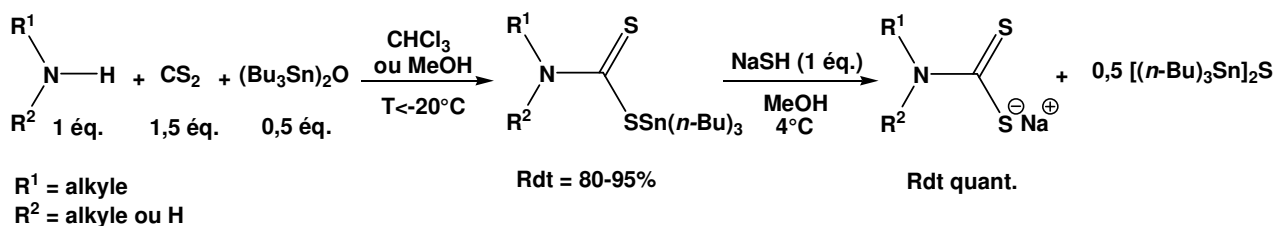


Schéma 18

¹¹⁹ A. Warshawsky, I. Rogachev, Y. Patil, A. Baskin, L. Weiner, J. Gressel, *Langmuir*, **2001**, 17, 5621-5635W.

¹²⁰ M. A. Hussein, A.-N. El-Shorbaji, A.-R. Khallil, *Archiv der Pharmazie Pharmaceutische und Medicinal Chemistry*, **2001**, 334, 305-308

¹²¹ M. Valentine, V. Amarnath, K. Amarnath, F. Rimmel, D. G. Graham, *Chemical Research in Toxicology*, **1995**, 8, 96-102

¹²² E. Lieber, R. C. Orłowski, *Journal of Organic Chemistry*, **1957**, 22, 88-89

¹²³ C. Len, A.-S. Boulogne-Merlot, D. Postel, G. Rinco, P. Villa, C. Goubert, E. Jeufrault, B. Mathon, H. Simon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1996**, 44, 2856-2858

¹²⁴ B. E. Cameron, M. C. Darkes, I. R. Baird, R. T. Skerlj, Z. L. Santucci, S. P. Fricker, *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 4102-4108

¹²⁵ D. Delaunay, L. Toupet, M. Le Corre, *Journal of Organic Chemistry*, **1995**, 60, 6604-6607

¹²⁶ G. A. El-Saraf, A. M. El-Sayed, A. M. M. El-Saghier, *Heteroatom Chemistry*, **2003**, 14, 211-217

¹²⁷ P. Giboreau, C. Morin, *Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59, 1205-1207

I.4.1.3. Applications

Les dithiocarbamates sont des composés qui trouvent des applications dans de nombreux domaines, parmi lesquels la vulcanisation,^{128,129} la protection de groupements aminés en synthèse organique¹¹³ ou la photopolymérisation.^{130,131}

Cependant, l'intérêt majeur des dithiocarbamates réside dans leur capacité à complexer un grand nombre d'espèces métalliques, métaux lourds et métaux de transition. Ceci leur confère d'ailleurs des activités biologiques exploitées dans le domaine médical^{132,133} ; ils peuvent notamment présenter une activité anti-tumorale^{134,135,136} ou agir comme inhibiteur de certaines enzymes par complexation du cation métallique présent dans le site actif.¹¹¹

Néanmoins, c'est dans le domaine de l'agriculture que les propriétés biologiques des dithiocarbamates sont les plus exploitées. Les complexes métalliques de sels de dithiocarbamate constituent une des plus importantes familles de fongicides organiques employée^{137,138,139,140} Parmi ces composés, citons le Métam ou Vapam (1), le Ziram (2) et un représentant de la famille des éthylène-bis-dithiocarbamates : le Nabam (3). Les structures de ces molécules sont présentées Figure 7.

¹¹¹ R. W. Ware, S. B. King, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2000**, 10, 2779-2781

¹¹³ A. S. Nagle, R. N. Salvatore, R. M. Cross, E. A. Kapxhiu, S. Sahab, C. H. Yoon, K. W. Jung, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 5695-5698

¹²⁸ P. J. Nieuwenhuizen, A. W. Ehlers, J. G. Haasnoot, S. R. Janse, J. Reedijk, E. J. Baerends, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 163-168

¹²⁹ S. Palaty, R. Joseph, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 103, 3516-3520

¹³⁰ T. Kobayashi, S. Takahashi, Y. Nosaka, N. Fujii, *Chemistry Letters*, **1992**, 1321-1324

¹³¹ P. Liu, J. Guo, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 102, 3385-3390

¹³² A. Golcu, *Transition Metal Chemistry*, **2006**, 31, 405-412

¹³³ D. Moellering, J. McAndrew, H. Jo, V. M. Darley-Usmar, *Free Radical Biology and Medicine*, **1999**, 26, 1138-1145

¹³⁴ S.-L. Cao, Y.-P. Feng, Y.-Y. Jiang, S.-Y. Liu, G.-Y. Ding, R.-T. Li, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2005**, 15, 1915-1917

¹³⁵ L. Ronconi, C. Marzano, P. Zanello, M. Corsini, G. Miolo, C. Macca, A. Trevisan, D. Fregona, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2006**, 49, 1648-1657

¹³⁶ H. Li, C. S. Lai, J. Wu, P. C. Ho, D. de Vos, E. R. T. Tiekink, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2007**, 101, 809-816

¹³⁷ J.-H. Kim, W.-W. Lam, G. B. Quistad, J. E. Casida, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1994**, 42, 2019-2024

¹³⁸ C. Len, D. Postel, G. Ronco, P. Villa, C. Goubert, E. Jeufraut, B. Mathon, H. Simon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1997**, 45, 3-6

¹³⁹ A. K. Malik, W. Faubel, *Pesticide Science*, **1999**, 55, 965-970

¹⁴⁰ C. Rafin, E. Veignie, M. Sancholle, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2000**, 48, 5283-5287

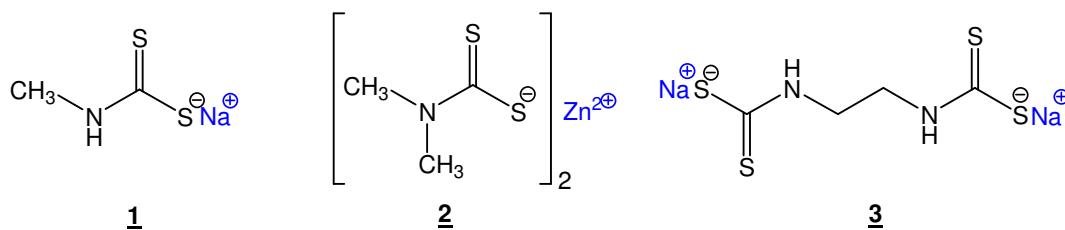


Figure 7

Les propriétés de complexation des sels de dithiocarbamate sont également mises à profit dans le domaine de la chimie supramoléculaire par le groupe de Beer.^{117,141,142} L'introduction de ligands dithiocarbamate dans des molécules de type calixarène, resorcarène ou caténane puis leur complexation avec diverses espèces métalliques permettent de moduler les propriétés (charge, couleur, magnétisme) de ces systèmes macrocycliques.

L'affinité de la fonction dithiocarbamate pour l'or a également été utilisée pour la fonctionnalisation par chimisorption de la surface de nanoparticules d'or.^{143,144}

I.4.1.4. Propriétés chimiques

I.4.1.4.a. Propriétés acide base

Les sels de dithiocarbamate sont des composés peu stables en milieu acide puisque leur forme protonée se décompose en amine et disulfure de carbone (Schéma 10, page 42). Cette réaction de décomposition a bien été étudiée par le groupe de Chakrabarti dans les années 70^{145,146,147,148} et plus récemment, par le groupe de Humeres.^{149,150}

Le groupe de Chakrabarti décrit le caractère monobasique (une seule protonation de la molécule a lieu) du groupement dithiocarbamate. La protonation de la fonction dithiocarbamate a lieu sur l'atome de soufre et non pas sur l'azote dont le doublet est engagé dans la mésométrie, et est suivie de la formation d'une liaison intramoléculaire entre cet atome

¹¹⁷O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2000**, 39, 135-140

¹⁴¹P. R. A. Webber, M. G. B. Drew, R. Hibbert, P. D. Beer, *Dalton Transactions*, 2004, 1127-1135

¹⁴²W. W. H. Wong, J. Cookson, E. A. L. Evans, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, J. P. Maher, P. Bishop, P. D. Beer, *Chemical Communications*, **2005**, 2214-2216

¹⁴³Y. Zhao, W. Perez-Segarra, Q. Shi, A. Wei, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 7328-7329

¹⁴⁴M. S. Vickers, J. Cookson, P. D. Beer, P. T. Bishop, B. Thiebaut, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16, 209-215

¹⁴⁵S. J. Joris, K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1969**, 41, 1441-1445

¹⁴⁶K. I. Aspila, S. J. Joris, C. L. Chakrabarti, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74, 3625-3629

¹⁴⁷S. J. Joris, K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 647-651

¹⁴⁸K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, V. S. Sastri, *Analytical Chemistry*, **1973**, 45, 363-367

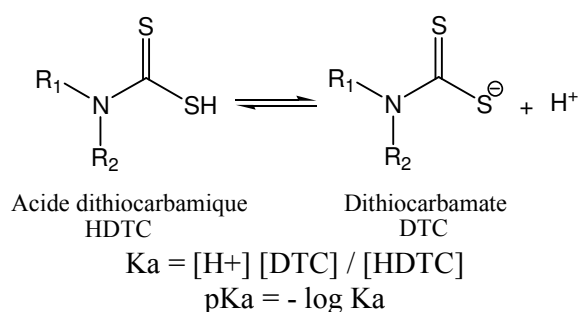
¹⁴⁹E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, J. D. Franco, A. Schutz, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, 1598-1603

¹⁵⁰E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de Sierra, *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, 1807-1813

d'hydrogène et l'atome d'azote. Il en résulte la formation de deux charges positives partielles : l'une sur l'atome d'azote, la seconde sur l'atome de carbone. La force de répulsion engendre la rupture de la liaison N-C et, de là, la libération de CS₂ et de l'amine correspondante. Garcia *et al.* par une étude théorique attribuent la décomposition des aryl-dithiocarbamates et du méthyl-dithiocarbamate au transfert intramoléculaire du proton de l'atome de S à celui d'azote assisté par une molécule d'eau.¹⁵¹

La protonation du dithiocarbamate intervient à des pH dont la valeur est inférieure à celle du pKa du couple considéré. Les dithiocarbamates ont un pKa moyen de 3 (Tableau 2).

Tableau 2 – Valeurs des pKa de quelques couples acide dithiocarbamique / dithiocarbamate.



Couple	pKa ^{152,153}
Diméthyl-dithiocarbamate R ₁ = R ₂ = Me	3,22
Diéthyl-dithiocarbamate R ₁ = R ₂ = Et	3,38
Méthyl-dithiocarbamate ou métam R ₁ = Me, R ₂ = H	3,02
Ethyl-dithiocarbamate R ₁ = Et, R ₂ = H	3,05

Ces propriétés restent valables pour les ligands dithiocarbamate immobilisés à la surface de silices. Le pH de la solution dans laquelle le matériau est mis en suspension doit être contrôlé et considéré.¹⁵⁴

¹⁵¹ J. I. Garcia, E. Humeres, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 2755-2761

¹⁵² R. R. Scharfe, V. S. Sastri, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1973**, 45, 413-415

¹⁵³ R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, version 6.0, NIST Standard Reference Data No. 46, Gaithersburg, MD, **2001**

¹⁵⁴ D. E. Leyden, G. H. Lutrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

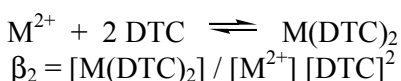
I.4.1.4.b. Propriétés de complexation d'espèces métalliques

La littérature décrit l'affinité de la fonction dithiocarbamate vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces métalliques. Parmi elles, citons Hg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Au(I), Cd(II), Ag(I), Zn(II), Pb(II), As(III), Bi(III), Pd(II).^{119,132,135,142,152,155,156,157,158,159,160}

Ces propriétés ont largement été exploitées pour la complexation d'espèces métalliques puis leur séparation par chromatographie liquide.^{157,158,159,161}

Le Tableau 3 regroupe les constantes de complexation de quelques dithiocarbamates avec divers cations métalliques divalents.^{152,153}

Tableau 3 – Valeurs des constantes de formation, exprimées sous forme log β_2 , de quelques complexes métalliques de dithiocarbamates en milieu aqueux.



M(II)	Diméthylthiocarbamate	Diéthylthiocarbamate
Hg(II)	36,0 ^a	38,2 ^a
Cu(II)	20,9 ^b	-
Pb(II)	16,3 ^a	17,7 ^c
Ni(II)	-	12,9 ^d
Zn(II)	-	11,6 ^c

^a KNO₃ 0,1 M, 25°C ; ^b KNO₃ 0,1 M, 20°C ; ^c KCl 1M, 25°C ; ^d KCl 0,1 M, 25°C

Il apparaît que les ions Hg(II) sont ceux envers lesquels la fonction dithiocarbamate présente l'affinité la plus forte. Cette propriété a d'ailleurs été largement exploitée pour l'immobilisation de Hg(II) sur des silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate.

¹¹⁹ A. Warshawsky, I. Rogachev, Y. Patil, A. Baskin, L. Weiner, J. Gressel, *Langmuir*, **2001**, 17, 5621-5635

¹³² A. Golcu, *Transition Metal Chemistry*, **2006**, 31, 405-412

¹³⁵ L. Ronconi, C. Marzano, P. Zanello, M. Corsini, G. Miolo, C. Macca, A. Trevisan, D. Fregona, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2006**, 49, 1648-1657

¹⁴² W. W. H. Wong, J. Cookson, E. A. L. Evans, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, J. P. Maher, P. Bishop, P. D. Beer, *Chemical Communications*, **2005**, 2214-2216

¹⁵² R. R. Scharfe, V. S. Sastri, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1973**, 45, 413-415

¹⁵³ R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, version 6.0, NIST Standard Reference Data No. 46, Gaithersburg, MD, **2001**

¹⁵⁵ V. Alverdi, L. Giovagnini, C. Marzano, R. Seraglia, F. Bettio, S. Sitran, R. Graziani, D. Fragona, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2004**, 98, 1117-1128

¹⁵⁶ A. Hunanicki, M. Minczewska, *Talanta*, **1967**, 14, 677-683

¹⁵⁷ J.-J. Yu, C. M. Wai, *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 842-845

¹⁵⁸ E. F. Hilder, M. Macka, P. R. Haddad, *Analyst*, **1998**, 123, 2865-2870

¹⁵⁹ H. Irth, G. J. de Jong, U. A. T. Brinkman, R. W. Frei, *Analytical Chemistry*, **1987**, 59, 98-101

¹⁶⁰ J. McCormick, B. P. Stormer, *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 2522-2524

¹⁶¹ J. N. King, J. S. Fritz, *Analytical Chemistry*, **1987**, 59, 703-708

I.4.2. Silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate

L'affinité de la fonction dithiocarbamate envers de nombreuses espèces métalliques explique l'intérêt suscité par la fonctionnalisation de matériaux par ces groupements. La préparation et l'étude de silices ainsi modifiées sont bien documentées depuis plusieurs décennies.^{67,162,163,164,165,166,167,168,169} Elles sont également décrites pour des résines,^{170,171,172,173,174} des matériaux composites polymère-organosmectite,¹⁷⁵ des dérivés d'amidon^{176,177} et des nanoparticules de carbone.¹⁷⁸ Les matériaux obtenus sont employés pour l'extraction des cations métalliques, le plus souvent à partir de solutions aqueuses (eaux usées, eaux naturelles ou de mer). Quelques travaux relatent également la fixation de métaux en milieu alcoolique.¹⁶⁴

I.4.2.1. Préparation

Une seule voie de préparation des silices porteuses de fonctions dithiocarbamate est proposée dans la littérature. Il s'agit d'une procédure en deux étapes (Schéma 19). Elle implique (1) l'accès à une silice aminée suivi de (2) sa réaction avec le disulfure de carbone, qui permet la conversion des fonctions amine en groupements dithiocarbamate. Cette réaction est généralement réalisée en présence d'une base telle que KOH, NaOH ou $\text{Et}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ (hydroxyde de tétraéthylammonium), mais certains auteurs n'en utilisent pas.⁶⁷

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶² D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108

¹⁶³ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, W. K. Nonidez, D. B. Werho, *Analytical Chemistry*, **1976**, 48, 67-70

¹⁶⁴ J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁶ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1417-1429

¹⁶⁷ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

¹⁷⁰ J. F. Dingman, K. M. Gloss, E. A. Milano, S. Siggia, *Analytical Chemistry*, **1974**, 46, 774-777

¹⁷¹ A. Miyazaky, R. M. Barnes, *Analytical Chemistry*, **1981**, 53, 299-304

¹⁷² A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, E. Piskin, *Reactive and Functional Polymers*, **2000**, 44, 235-243

¹⁷³ A. W. Trochimczuk, B. N. Kolarz, *European Polymer Journal*, **2000**, 26, 2359-2363

¹⁷⁴ A. McClain, Y.-L. Hsieh, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 218-225

¹⁷⁵ R. Say, E. Birlik, A. Denizli, A. Ersoz, *Applied Clay Science*, **2006**, 31, 298-305

¹⁷⁶ Y. J. Li, B. Xiang, Y. M. Ni, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 3881-3885

¹⁷⁷ E. Humeres, E. P. de Sousa, N. A. Debacher, A. E. Aliev, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15, 852-857

¹⁷⁸ X. An, H. Zeng, *Carbon*, **2003**, 41, 2889-2896

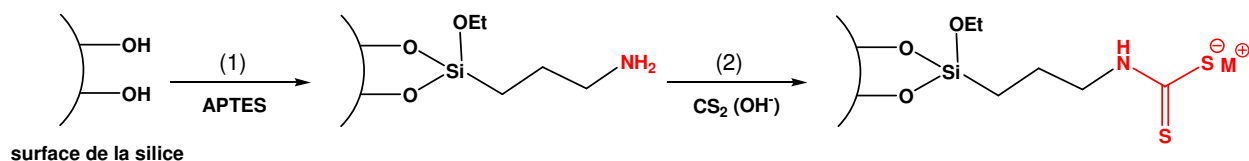


Schéma 19 : Préparation de la silice fonctionnalisée par des groupements dithiocarbamate.

Cette procédure est celle généralement utilisée pour la fonctionnalisation des autres types de solides mentionnés plus haut.

Si le taux de fonctionnalisation du matériau est déterminé par analyse élémentaire du soufre, peu de travaux abordent la quantitativité de la réaction de conversion des fonctions amine en dithiocarbamate. Par comparaison des taux de soufre et d'azote déterminés par analyse élémentaire de leur résine, Dingman *et al.* affirment que seulement un quart des fonctions amine a été converti en dithiocarbamates.¹⁷⁰ Trochimczuk *et al.* annoncent dans leur cas une valeur d'environ 70 %.¹⁷³ A notre connaissance aucune information abordant ce point n'est disponible dans le cas de matériaux silicatés.

1.4.2.2. Applications pour l'extraction solide – liquide d'espèces métalliques

Les silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate sont exploitées pour leur propriétés de sorption dans le cadre d'extractions solide-liquide d'espèces métalliques, principalement Hg(II),^{67,166,167} mais aussi Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ag(I) et Cd(II).^{162,163,164,165,168,169}

Les matériaux utilisés dans ces applications se doivent de posséder une grande capacité de fixation. Pour cela, ils doivent être fortement fonctionnalisés et surtout, les fonctions organiques introduites doivent être accessibles aux cations métalliques après

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶² D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108

¹⁶³ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, W. K. Nonidez, D. B. Werho, *Analytical Chemistry*, **1976**, 48, 67-70

¹⁶⁴ J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁶ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1417-1429

¹⁶⁷ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

¹⁷⁰ J. F. Dingman, K. M. Gloss, E. A. Milano, S. Siggia, *Analytical Chemistry*, **1974**, 46, 774-777

¹⁷³ A. W. Trochimczuk, B. N. Kolarz, *European Polymer Journal*, **2000**, 26, 2359-2363

immobilisation.⁸ Les études sur des silices thiolées et aminées ont permis de démontrer que les matériaux mésostructurés offrent une accessibilité des sites modifiés et une vitesse de transfert de matière accrues par rapport aux silices non organisées.^{30,62} La fonctionnalisation de silices organisées par les groupes dithiocarbamate a cependant été très peu étudiée. En effet, la réaction du disulfure de carbone est essentiellement réalisée sur des silices aminopropylées de type K60 ou K40, obtenues par greffage d'APTES ou APTMS à reflux du toluène, ou plus rarement commercialement disponibles. Vankatesan *et al.* ont néanmoins comparé la capacité d'extraction de Hg(II) de silices K60 et MCM-41 porteuses de fonctions dithiocarbamate.^{166,167} Malgré un taux de fonctionnalisation plus faible que la silice non ordonnée (0,25 mmoles de groupes dithiocarbamate / g contre 0,37 mmol / g pour la K60), le matériau MCM-41 permet d'extraire plus rapidement une quantité plus importante d'ions Hg(II) en solution (dans les mêmes conditions expérimentales, 70 % du Hg(II) en solution est extrait par la MCM-41 en 5 minutes, contre 30 minutes nécessaires avec la silice K60). Les auteurs l'attribuent à la facilité d'accès des ions Hg(II) aux sites organiques au sein du matériau organisé.

A notre connaissance, aucune étude ne décrit la fonctionnalisation par les groupements dithiocarbamate de silices aminées obtenues par le procédé sol-gel.

Afin d'améliorer les propriétés d'extraction des matériaux, plusieurs travaux relatent la fonctionnalisation de silices par des ligands porteurs de plusieurs fonctions dithiocarbamate.^{67,162,168,169} Elles sont préparées par réaction du disulfure de carbone avec une silice polyaminée, synthétisée à partir d'une silice chlorée, comme le représente le Schéma 20.

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁶² L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials*, **1997**, 9, 500-503

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶² D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108

¹⁶⁶ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1417-1429

¹⁶⁷ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

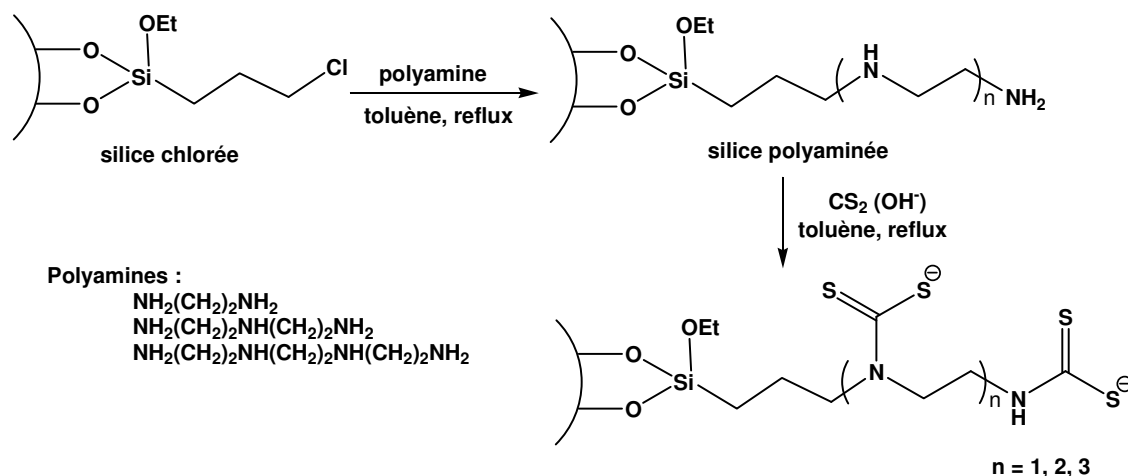


Schéma 20 : Voie de synthèse générale de silices fonctionnalisées par des ligands porteurs de plusieurs fonctions dithiocarbamate.

Leyden et Lutrell ont comparé les capacités d'extraction d'ions métalliques en solution aqueuse d'une silice porteuse d'un ligand *mono*-dithiocarbamate et d'une autre modifiée par un *bis*-dithiocarbamate. Les résultats obtenus montrent que la silice porteuse du *bis*-dithiocarbamate permet d'extraire une quantité d'ions métalliques deux fois supérieure par rapport à la silice *mono*-dithiocarbamate.¹⁶⁹

Mahmoud *et al.* comparent dans deux travaux différents, les capacités d'extraction de Hg(II) en solution aqueuse (milieu AcONa 0,1 M) de silices fonctionnalisées par des groupements *mono*- et *poly*-dithiocarbamate (ces dernières sont représentées Schéma 20). En 1999, par comparaison des taux de fonctionnalisation des matériaux et de la quantité de Hg(II) extrait, ils concluent que dans le cas de ligands porteurs de une et deux fonctions dithiocarbamate, tous les sites organiques sont engagés dans la complexation des ions Hg(II). Par contre, pour les silices modifiées par les groupements *tri*-et *tétra*-dithiocarbamate, seule la moitié des fonctions sulfurées présentes est impliquée dans la complexation de Hg(II), l'autre moitié étant inactive.⁶⁷

Cependant, en 2004, ces auteurs s'intéressent à nouveau à ces quatre silices et à leur capacité d'extraction de Hg(II) en solution aqueuse, toujours en milieu AcONa 0,1 M. Cette fois, ils indiquent que les silices fonctionnalisées par des ligands *tri*- et *tétra*-dithiocarbamate ont une réactivité optimale vis-à-vis de la complexation de Hg(II). Tous les sites organiques présents participent à la complexation des ions mercuriques, contre seulement la moitié dans le cas des

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Lutrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

silices porteuses de ligands *mono*-et *bis*-dithiocarbamate.¹⁶⁸ Aucune hypothèse n'est avancée pour expliquer cette différence de résultats et d'interprétation.

Si beaucoup de publications traitent de la préparation et de l'emploi de silices modifiées par les fonctions dithiocarbamate, peu de données existent sur la caractérisation physico-chimique de ces matériaux. Mahmoud *et al.*, en 2004, ont cependant effectué des analyses diverses (spectroscopie infrarouge, spectrométries de masse (SIMS et IE-MS), analyse par désorption thermique) de silices porteuses de une et plusieurs fonctions dithiocarbamate.¹⁶⁸ Leurs travaux restent cependant focalisés sur les propriétés de complexation de ces matériaux vis-à-vis d'espèces métalliques.

La plupart du temps, les auteurs s'assurent de la présence des fonctions dithiocarbamate par analyse infrarouge et déterminent le taux de fonctionnalisation de la silice par simple analyse élémentaire du soufre.^{67,164,165}

1.4.2.3. Applications en électrochimie

Plusieurs travaux relatent le comportement électrochimique de complexes dithiocarbamate – métal.^{179,180,181} Cependant, à notre connaissance, les silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate n'ont pas été exploitées pour des applications à la détection électrochimique d'espèces métalliques.

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶⁴ J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

¹⁷⁹ A. M. Bond, A. R. Hendrickson, R. L. Martin, J. E. Moir, D. R. Page, *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 3440-3446

¹⁸⁰ A. M. Bond, F. Scholz, *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 7460-7465

¹⁸¹ M. Lieder, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 1813-1822

I.5. Silices fonctionnalisées par des groupements cyclame

I.5.1. Généralités sur les cyclame

I.5.1.1. Présentation

Le cyclame ou 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane est un représentant de la famille des tétraazacycloalcanes, tétraamines cycliques. Sa structure est présentée Figure 8.

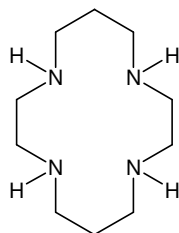


Figure 8 : Formule chimique du cyclame.

La substitution des atomes d'azote ou de carbone du cyclame par divers groupements permet d'accéder à toute une famille de dérivés cyclamiques, dont quelques exemples représentatifs sont présentés Figure 9.

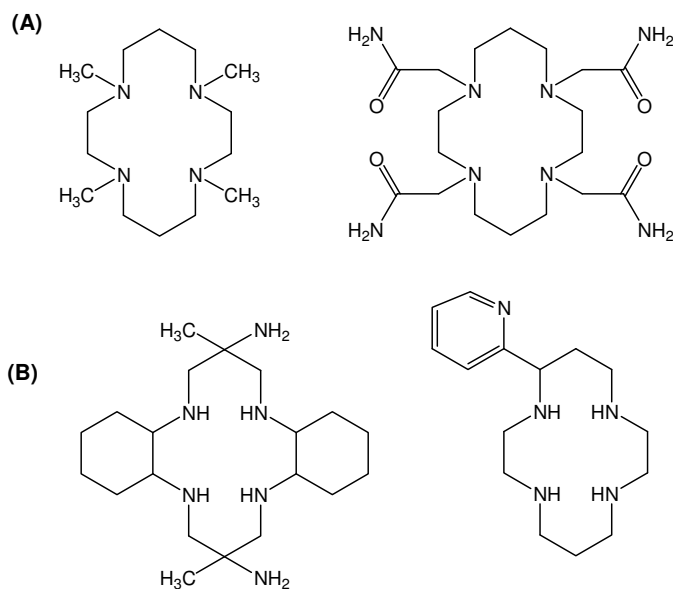


Figure 9 : Exemples de dérivés du cyclame : (A) *N*-substitués et (B) *C*-substitués.

Les tétraazacycloalcanes possèdent une grande affinité pour les métaux de transition et métaux lourds avec lesquels ils forment des complexes stables, plus stables que ceux formés

par des polyamines linéaires en raison de l'effet macrocyclique.^{182,183} Mais surtout, cette affinité peut être modulée par l'ajustement de la taille de la cavité du cycle, du nombre, de la position et de la nature des substituants fixés sur les atomes d'azote, conduisant à des molécules pouvant être sélectives vis-à-vis d'une espèce cible.^{184,185,186} Les propriétés de ces dérivés ont d'ailleurs été exploitées dans les domaines de la catalyse,¹⁸⁷ de la médecine^{188,189} et de la dépollution d'eaux.^{190,191}

1.5.1.2. Propriétés acido-basiques

Les cyclames sont des tétraamines cycliques. De ce fait, ils possèdent quatre sites de protonation. Néanmoins, le caractère fortement acide de deux de ces fonctions fait que le cyclame et ses dérivés se comportent comme des bases diprotiques faibles.^{153,184} Les espèces tri- et tétra-protonées ne se forment jamais en quantité significative, même en solution aqueuse très acide. Ceci est lié à l'accumulation de charges positives répulsives au sein du cycle lors de la protonation. D'ailleurs, afin de minimiser ces répulsions électrostatiques, les deux fonctions amine protonées sont celles diamétralement opposées.

La substitution des atomes d'azote engendre des modifications des valeurs des constantes de protonation des fonctions amine par rapport au cyclame non substitué. A titre de comparaison, les constantes de protonation du cyclame et du tétraméthylcyclame (cyclame dont les quatre atomes d'azote sont substitués par un groupement méthyle) sont rassemblées dans le Tableau 4.

¹⁵³ R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, version 6.0, NIST Standard Reference Data No. 46, Gaithersburg, MD, **2001**

¹⁸² H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73

¹⁸³ R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 2529-2586

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guilard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

¹⁸⁵ S. Fuzerova, J. Kotek, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2005**, 2908-2915

¹⁸⁶ Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L. F. Lindoy, B. R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Dalton Transactions*, **2003**, 1558-1566

¹⁸⁷ Sujandi, S. -C. Han, D. -S. Han, M. -J. Jin, S. -E. Park, *Journal of Catalysis*, **2006**, 243, 410-419

¹⁸⁸ X. Liang, P. J. Sadler, *Chemical Society Reviews*, **2004**, 33, 246-266

¹⁸⁹ J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Transactions*, **2007**, 971-978

¹⁹⁰ F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J. L. Babouhot, F. Denat, R. Guilard, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 179-187

¹⁹¹ F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille, R. Guilard, *Journal of Molecular Liquids*, **2005**, 118, 89-99

Tableau 4 – Valeurs des constantes de protonation successives du cyclame et du tétraméthylcyclame (I = 0,1 M, t = 25 °C).¹⁵³



Constantes de protonation	Cyclame	Tétraméthylcyclame (TMC)
log K(LH)	11,4	9,36
log K(LH ₂)	10,3	9,02
log K(LH ₃)	~1,6	2,54
log K(LH ₄)	~2,1	2,25

La substitution des quatre atomes d'azote entraîne dans ce cas une diminution de la basicité du macrocycle. Cette dernière n'est pas sans conséquence puisqu'elle affecte les propriétés de complexation du ligand vis-à-vis des espèces métalliques, comme nous le verrons plus loin.

I.5.1.3. Propriétés de complexation vis-à-vis d'espèces métalliques

De nombreux travaux ont étudié les propriétés complexantes des dérivés cyclame, particulièrement vis-à-vis de Cu(II),^{185,189,192,193,194,195,196,197} mais aussi de Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I), Mn(II) ou encore Au(III).^{182,184,186,198,199,200,201,202}

¹⁵³ R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, version 6.0, NIST Standard Reference Data No. 46, Gaithersburg, MD, **2001**

¹⁸² H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

¹⁸⁵ S. Fuzerova, J. Kotek, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2005**, 2908-2915

¹⁸⁶ Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L. F. Lindoy, B. R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Dalton Transactions*, **2003**, 1558-1566

¹⁸⁹ J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Transactions*, **2007**, 971-978

¹⁹² D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92, 2151-2153

¹⁹³ C.-T. Lin, D. B. Rorabacher, G. R. Cayley, D. W. Margerum, *Inorganic Chemistry*, **1975**, 14, 919-924

¹⁹⁴ P. G. Lye, A. Lawrance, M. Maeder, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2001**, 2376-2382

¹⁹⁵ P. Lubal, M. Kyvala, P. Hermann, J. Holubova, J. Rohovec, J. Havel, I. Lukes, *Polyhedron*, **2001**, 20, 47-55

¹⁹⁶ J. Kotek, P. Lubal, P. Hermann, I. Cisarova, I. Lukes, T. Godula, I. Svobodova, P. Taborisky, J. Havel, *Chemistry. A European Journal*, **2003**, 9, 233-248

¹⁹⁷ P. Lubal, J. Malecek, P. Hermann, J. Kotek, J. Havel, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1884-1892

¹⁹⁸ X. Liang, J. A. Parkinson, S. Parsons, M. Weishaupl, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 4539-4547

¹⁹⁹ E. K. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 2435-2439

²⁰⁰ B. S. Nakani, J. J. B. Welsh, R. D. Hancock, *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 2958-2959

²⁰¹ E. Kimura, Y. Kurogi, T. Takahashi, *Inorganic Chemistry*, **1991**, 30, 4117-4121

²⁰² I. Svobodova, P. Lubal, J. Plutnar, J. Havlickova, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2006**, 5184-5197

I.5.1.3.a. Mécanisme de complexation des cations métalliques

La complexation d'un cation métallique par le cyclame peut être expliquée par le mécanisme de Eigen-Winkler, qui décrit un processus faisant intervenir deux étapes et représenté Schéma 21.¹⁸²

- la mise en place très rapide d'un équilibre entre le ligand et le cation métallique solvaté d'un côté et le complexe à sphère externe métal-ligand de l'autre (étape (1)). Lors de cette réaction, l'un des atomes d'azote du cycle vient substituer une molécule de solvant de la sphère interne de coordination du cation métallique. Si cette étape est celle limitante dans la complexation de métaux par des ligands mono- et poly-dentates à chaîne ouverte, elle est très rapide dans le cas des ligands macrocycliques ;
- Une seconde phase lente : la formation de la seconde liaison métal – ligand (étape (2)) constitue l'étape déterminante de la réaction, puisqu'elle nécessite le changement de conformation du ligand, après l'établissement de la première liaison azote-métal, de façon à amener les autres atomes donneurs du cycle encore libres dans une position favorable à l'établissement de cette seconde liaison.

La rigidité du cycle est ici un facteur déterminant, puisqu'elle est responsable du ralentissement du changement de conformation. Il en résulte que la cinétique de formation des complexes métalliques est d'autant plus lente que le macrocycle est rigide.

Les étapes ultérieures successives de coordination du cation métallique par la formation de la troisième et quatrième liaison azote – métal sont très rapides (étape (3)), en raison de la structure cyclique du ligand et de la proximité des quatre atomes d'azote qui en découle. Ces étapes ne sont d'ailleurs pas observables par spectrophotométrie à écoulement bloqué à température ambiante.¹⁸²

¹⁸² H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73

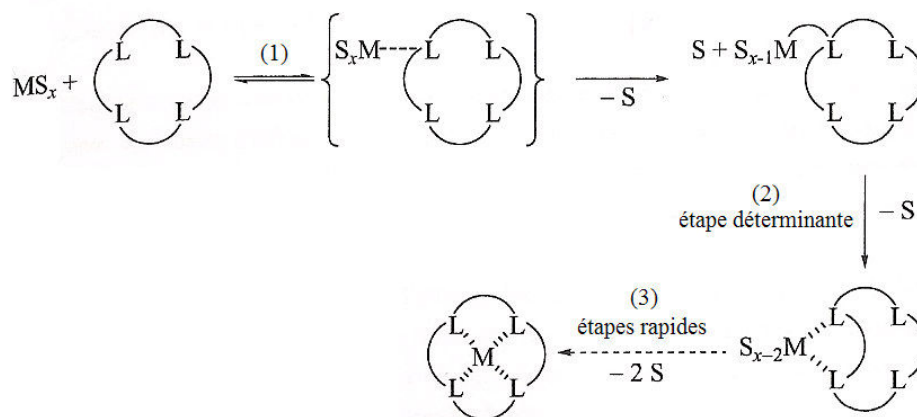


Schéma 21 : Représentation schématique du mécanisme de complexation d'un ion métallique M par un ligand macrocyclique selon Eigen-Winkler.

Le complexe métal – ligand intermédiaire ainsi obtenu n'est cependant pas dans sa conformation définitive, il fait en effet l'objet de réarrangements stéréochimiques ultérieurs afin de générer le complexe le plus stable thermodynamiquement.¹⁸²

I.5.1.3.b. Conformations des complexes métalliques du cyclame

Par la coordination du métal, les quatre atomes d'azote du cyclame deviennent des centres chiraux, qui conduisent à cinq stéréoisomères possibles : *trans*-I (RSRS) à *trans*-V (RRRR).^{182,188} Ils sont définis par l'agencement spatial des protons des fonctions amine. A l'état solide, la plupart des complexes de cyclame optent pour l'arrangement *trans*-III (RRSS), qui permet de minimiser les tensions de cycle et les interactions stériques. La conformation *trans*-I est souvent observée dans le cas de cyclames substitués par des groupements non coordinants de type alkyle. Ces cinq conformations sont représentées Figure 10.

¹⁸² H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73

¹⁸⁸ X. Liang, P. J. Sadler, *Chemical Society Reviews*, **2004**, 33, 246-266

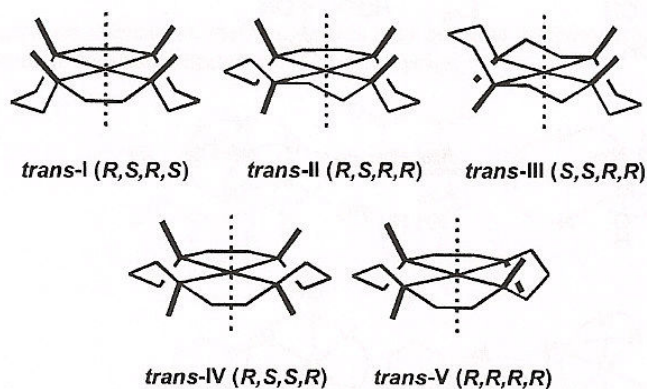


Figure 10 : Représentation des conformations *trans-I* à *trans-V* des complexes métal-cyclame.

I.5.1.3.c. Effet de la fonctionnalisation du macrocycle

L'adjonction de groupements sur le squelette cyclamique peut être réalisée au niveau d'un atome de carbone (*C*-fonctionnalisation) ou d'une amine secondaire (*N*-fonctionnalisation) (Figure 9, page 56). Elle n'est pas sans effet sur les propriétés du cyclame et elle est d'ailleurs exploitée afin d'en moduler le comportement.^{183,185,186}

L'ajout de groupements fonctionnels coordinants (c'est-à-dire possédant un atome ayant un doublet d'électrons libre) tels que les groupes carboxylate, phosphinate, acétate ou hydroxyle, permet d'augmenter la stabilité du complexe métallique formé.^{182,183,196} Non seulement les atomes donneurs de ces bras initient le processus de complexation du métal, en « attirant » le cation à proximité de la cage cyclamique, mais ils participent également à sa coordination. Ainsi, dans le cas du cyclame L¹ (Figure 11), l'atome de Pb est octacoordiné : il est prisonnier d'une cage constituée des quatre atomes d'azote du cycle et des atomes d'oxygène des quatre fonctions amide. La stabilité du complexe ainsi formé et la cinétique de complexation peuvent d'ailleurs être modulées par la nature des bras chélatants (nature de R).¹⁸⁴

¹⁸² H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73

¹⁸³ R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 2529-2586

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

¹⁸⁵ S. Fuzerova, J. Kotek, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2005**, 2908-2915

¹⁸⁶ Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L. F. Lindoy, B. R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Dalton Transactions*, **2003**, 1558-1566

¹⁹⁶ J. Kotek, P. Lubal, P. Hermann, I. Cisarova, I. Lukes, T. Godula, I. Svobodova, P. Taborsky, J. Havel, *Chemistry. A European Journal*, **2003**, 9, 233-248

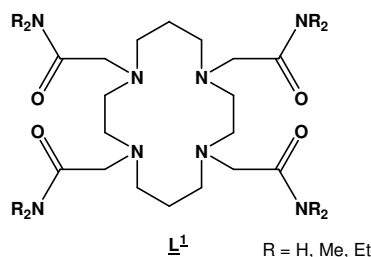


Figure 11 : Représentation de la structure du dérivé cyclamique étudié dans la complexation de Pb(II) par Cuenot *et al.*¹⁸⁴

La fonctionnalisation par des groupements non coordinants a également été étudiée.^{186,201} Parmi elles, citons la méthylation des fonctions amine du cyclame qui conduit au tétraméthylcyclame (TMC).^{199,200,203} Les données thermodynamiques relatives à la complexation de différents métaux par ces molécules sont rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 5 – Valeurs de constantes de formation des complexes métalliques du cyclame et du TMC en milieu aqueux (I = 0,1 M, t = 25°C).¹⁸⁸



Métal M	Log K	
	Cyclame	Tétraméthylcyclame
Cu(II)	28,1	18,3
Hg(II)	23,0	20,3
Ni(II)	22,2	8,6
Zn(II)	15,5	10,4
Co(II)	12,7	7,6
Cd(II)	11,3	9,0
Pb(II)	10,9	7,5

La *N*-tétraméthylation du cyclame engendre une diminution de la constante de formation des complexes, particulièrement forte dans le cas de Cu(II) et Ni(II). La méthylation des amines secondaires du cyclame conduit à la formation d'amines tertiaires, moins basiques. Malgré le caractère inductif donneur des groupements méthyle, le doublet électronique de l'azote est

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

¹⁸⁶ Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L. F. Lindoy, B. R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Dalton Transactions*, **2003**, 1558-1566

¹⁸⁸ X. Liang, P. J. Sadler, *Chemical Society Reviews*, **2004**, 33, 246-266

¹⁹⁹ E. K. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 2435-2439

²⁰⁰ B. S. Nakani, J. J. B. Welsh, R. D. Hancock, *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 2958-2959

²⁰¹ E. Kimura, Y. Kurogi, T. Takahashi, *Inorganic Chemistry*, **1991**, 30, 4117-4121

²⁰³ J. R. Roper, H. Elias, *Inorganic Chemistry*, **1992**, 31, 1202-1210

moins disponible pour la complexation du cation métallique. Cela se traduit par une distance azote-métal plus longue et un affaiblissement de la force du complexe. Roper *et al.* ont également observé une diminution de la cinétique de la complexation avec le TMC.²⁰³ Barefield *et al.*¹⁹⁹ et Nakani *et al.*²⁰⁰ décrivent la plus grande labilité du complexe par rapport au cyclame non fonctionnalisé, et sa fragilité accrue en milieu acide. Cette plus faible stabilité des complexes métalliques avec le TMC est attribuée à la substitution des quatre atomes d'azote par un groupement méthyle. Elle induirait une contrainte stérique empêchant le complexe métallique d'adopter la conformation dans laquelle il est thermodynamiquement le plus stable par l'inversion des deux atomes d'azote. Cette réaction est représentée Schéma 22.

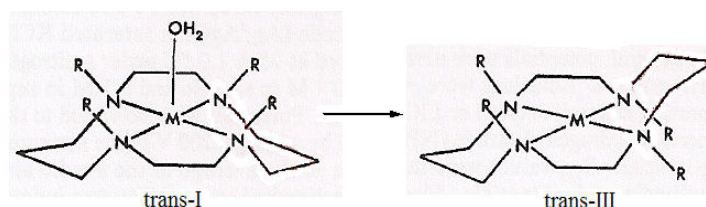


Schéma 22 : Représentation de la réaction d'inversion des deux atomes d'azote. Pour les ligands où R est un groupement alkyle, l'inversion ne peut avoir lieu.²⁰⁰

La fonctionnalisation d'un atome d'azote du cyclame par un groupement pyridine engendre également une cinétique de complexation moindre, attribuée à la rigidité de la molécule.¹⁸²

Néanmoins, la *N*-fonctionnalisation du cyclame par des groupements non coordinants peut aussi être exploitée afin d'améliorer les propriétés de complexation de la molécule. Ainsi, Dong *et al.* ont observés que la benzoylation des amines secondaires du cyclame conduit à une sélectivité de la molécule vis-à-vis de Ag(I) par rapport aux autres métaux de transition qu'ils ont étudiés.¹⁸⁶

1.5.1.3.d. Effet du pH

Le pH est un facteur affectant la cinétique de la réaction de complexation métal-cyclame. En effet, contrairement aux ligands soufrés et oxygénés, le cyclame existe avec différents degrés de protonation en fonction du pH, comme le représente le diagramme Figure 12.

¹⁸² H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73

¹⁸⁶ Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L. F. Lindoy, B. R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Dalton Transactions*, **2003**, 1558-1566

¹⁹⁹ E. K. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 2435-2439

²⁰⁰ B. S. Nakani, J. J. B. Welsh, R. D. Hancock, *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 2958-2959

²⁰³ J. R. Roper, H. Elias, *Inorganic Chemistry*, **1992**, 31, 1202-1210

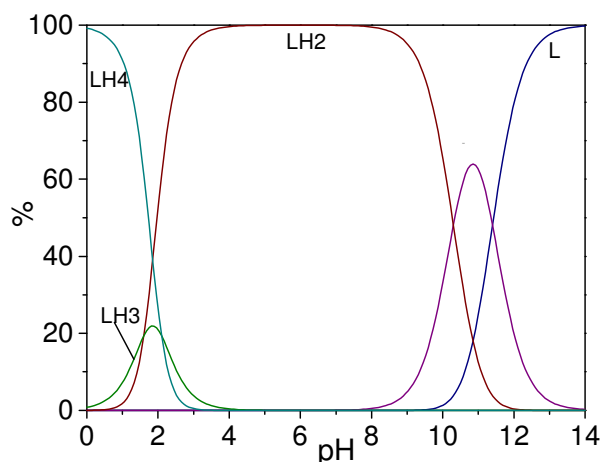


Figure 12 : Diagramme de distribution des espèces cyclame en fonction du pH, avec L = cyclame, LH = cyclame mono-protoné, LH2 = cyclame di-protoné, LH3 = cyclame tri-protoné, LH4 = forme tétra-protonée

Il est donc nécessaire de toujours considérer la forme sous laquelle il est présent. Il convient également de prendre en compte la spéciation du métal, elle aussi fonction du pH.

A de faibles pH, le cyclame est facilement protonable. La protonation des fonctions amine engendre un déplacement de l'équilibre de complexation du métal vers la dissociation du complexe.¹⁸⁸ A titre d'exemple, considérons la complexation de Cu(II) par le cyclame. Le diagramme de répartition des espèces de Cu(II) en fonction du pH est présenté Figure 13.

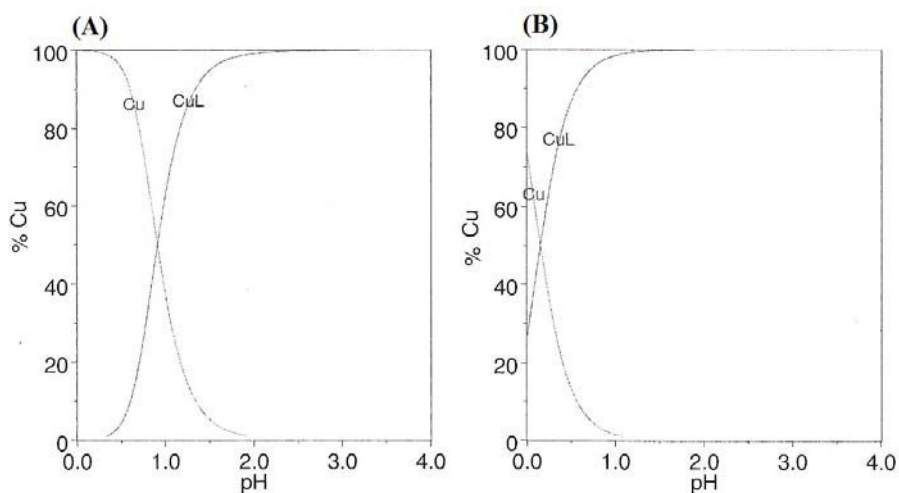


Figure 13 : Diagramme de distribution des espèces du cuivre(II) en présence de cyclame en fonction du pH : [Cu(II)] = [Cyclame] = (A) 10^{-6} M et (B) 10^{-3} M avec L = cyclame

Pour une concentration équimolaire en Cu(II) et en cyclame de 10^{-6} M (Figure 13, A) la complexation de l'ion métallique n'est totale qu'à partir de pH = 2. En dessous de cette valeur, l'état de protonation du cyclame entrave son interaction avec le cation. Les données thermodynamiques indiquent que le pH à partir duquel la complexation est totale est d'autant

¹⁸⁸ X. Liang, P. J. Sadler, *Chemical Society Reviews*, 2004, 33, 246-266

plus faible que la concentration du ligand et du métal est grande. Il est par exemple de 1 pour des concentrations de 10^{-3} M (Figure 13, B).

Les travaux menés dans le cadre de l'étude de la complexation de Pb(II) par différents dérivés cyclame ont montré que quel que soit le ligand considéré, la cinétique de complexation du cation métallique augmente lorsque l'acidité du milieu diminue.^{184,204}

I.5.2. Silices fonctionnalisées par des groupements cyclame

En raison de leur complexité, de leur coût et du fait que ces précurseurs soient difficilement accessibles, l'immobilisation de macrocycles et notamment de cyclames au sein de matériaux est assez peu relatée. Cependant, elle a beaucoup été étudiée dans le cadre de silices par les groupes de Corriu et de Guillard.

Des travaux rapportent également l'immobilisation de cyclames sur d'autres supports, tels que des nanoparticules,²⁰⁵ des microbilles de résine,²⁰⁶ de l'agarose²⁰⁷ ou de la cellulose.²⁰⁸

I.5.2.1. Préparation des silices

Plusieurs voies de préparation de silices fonctionnalisées par des ligands cyclame sont décrites.

I.5.2.1.a. Post-modification d'une silice chloropropylée : voie indirecte

La plus employée est la post-modification d'une silice chloropropylée avec le cyclame ou un de ses dérivés. Elle implique une réaction de substitution nucléophile des atomes de chlore et est présentée Schéma 23.

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

²⁰⁴ Caractérisation physico-chimique de ligands macrocycliques tétracarbamoyles et de leurs complexes métalliques. Application à un procédé d'élimination du plomb dans l'eau potable, F. Cuenot, *Thèse de l'Université de Bourgogne*, **2004**

²⁰⁵ S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent, *Macromolecules*, **1999**, 32, 9071-9073

²⁰⁶ C. Kavalik, S. A. Tuncel, B. Salih, *Separation and Purification Technology*, **2005**, 45, 32-40

²⁰⁷ D. B. Puranik, Y. Gao, A. Singh, R. E. Morris, A. Huang, L. Salvucci, R. Kamin, V. David, E. L. Chang, *Energy and Fuel*, **1998**, 12, 792-797

²⁰⁸ S. Sayen, F. Chuburu, E. Guillon, M. Aplincourt, H. Handel, M. Le Baccon, V. Patinec, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006**, 289, 126-132

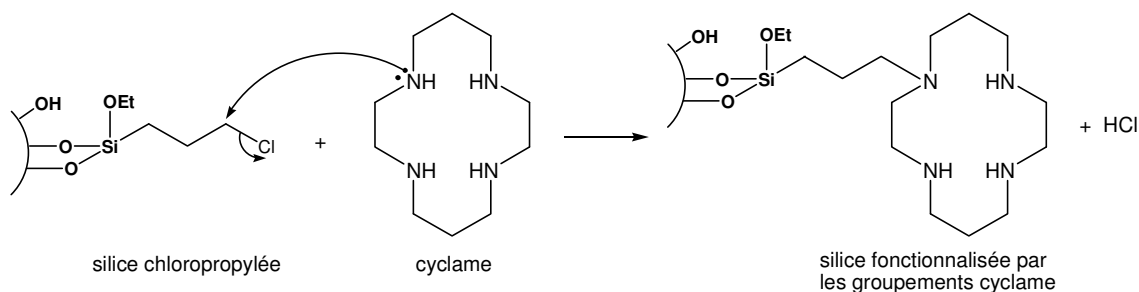


Schéma 23 : Préparation de silices fonctionnalisées par le groupement cyclame par post-modification d'une silice chloropropylée.

Ce protocole a été appliqué sur des silices chloropropyloées non organisées ou ordonnées, qui ont été synthétisées par greffage du chloropropyltriéthoxysilane^{190,209,210} ou co-condensation de ce précurseur par le procédé sol-gel.^{211,212}

Néanmoins, cette réaction souffre de plusieurs inconvénients :

- la substitution incomplète des sites chlorés, qui conduit à la présence de fonctions -Cl résiduelles dans le matériau final.

Dubois *et al.* décrivent une substitution incomplète des sites chlorés (35 % n'ont pas réagi) dans une silice non organisée de type K60 greffée par le chloropropyltriméthoxysilane.²¹³ Corriu *et al.* observent une substitution quantitative dans le cas de silices ordonnées co-condensées de type SBA.²¹² Cependant, ils notent une substitution incomplète lorsque le taux de fonctionnalisation du matériau est trop important. Ainsi, 80 % des sites Cl sont substitués pour un taux de fonctionnalisation du matériau de 1,24 mmol /g, contre 92 et 98 % avec des charges respectives de 0,87 et 0,51 mmol / g. Cette différence est attribuée à l'encombrement stérique généré. Ces mêmes auteurs ont également observé l'influence de la taille des pores de la silice sur le degré de substitution. 100 % des groupements -Cl sont substitués dans une silice co-condensée de type SBA de diamètre de pores 32 Å, par contre, cette valeur chute de 50 %, lorsque pour le même type de silice, le diamètre de pore est réduit à 20 Å.²¹¹

- la polysubstitution du cyclame. Certains cycles sont reliés à la silice par plus d'un atome d'azote.²¹³ Cette réaction est particulièrement gênante quand on sait que les propriétés

¹⁹⁰ F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J. L. Babouhot, F. Denat, R. Guilard, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 179-187

²⁰⁹ C. Gros, F. Rabiet, F. Denat, S. Brandes, H. Chollet, R. Guilard, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, 1209-1214

²¹⁰ A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Alauzun, W. Kafrouni, A. Medhi, C. Reye, R. J. P. Corriu, A. Gibaud, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2006**, 67, 875-881,

²¹¹ R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 159-166

²¹² R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, *New Journal of Chemistry*, **2004**, 28, 156-160

²¹³ G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, F. Denat, R. Guilard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261

du ligand sont affectées par le nombre de ses substituants (section I.5.1.3.c.). Corriu *et al.* ont montré, toujours dans le cas de silices co-condensées de type SBA, que la monosubstitution du cyclame peut être favorisée par des diamètres de pores larges et une distribution homogène des groupements -Cl dans le matériau.²¹¹

I.5.2.1.b. Greffage d'un cyclame silylé : voie directe

Afin de pallier aux limitations rencontrées lors de la fonctionnalisation en deux étapes, une seconde voie de préparation de ces silices a été développée. Elle repose sur la synthèse préalable d'un dérivé silylé du cyclame, non commercialement disponible, puis à son greffage sur silice ou à sa co-condensation selon le procédé sol-gel (Schéma 24).^{184,190,213} Cette méthode constitue, par opposition à la post-modification de silices chloropropylées, une voie d'accès directe aux matériaux fonctionnalisés par les groupes cyclame.

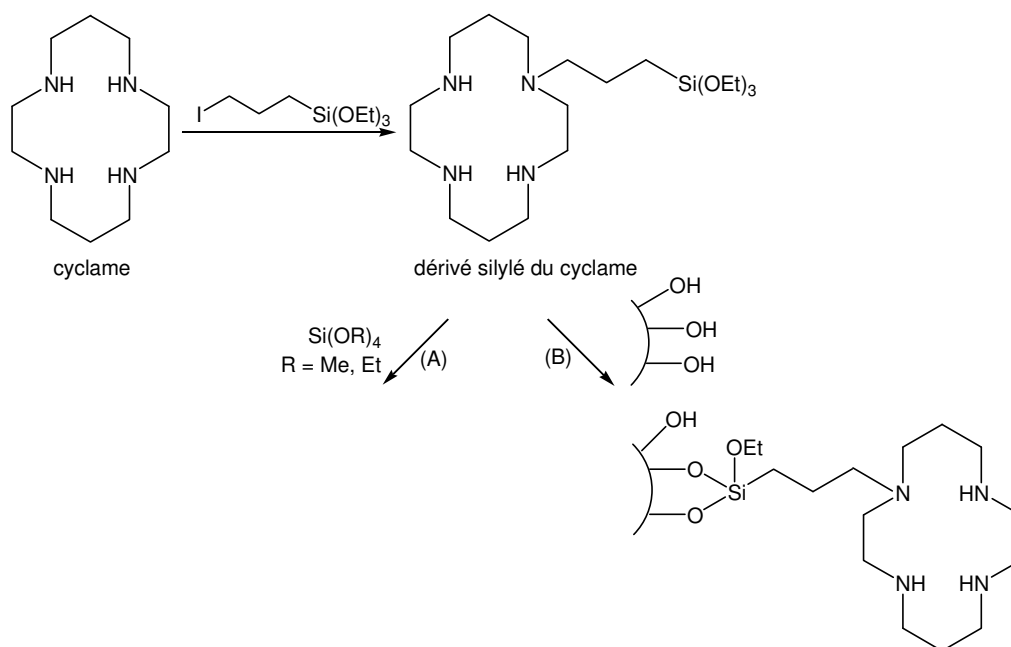


Schéma 24 : Préparation de silices fonctionnalisées par les groupements cyclame par voie directe : (A) co-condensation du dérivé silylé par le procédé sol-gel, (B) greffage sur silice.

I.5.2.1.c. Emploi de cyclames *N*-tétrasilylés

En 1999, Dubois *et al.* ont mis au point une nouvelle méthode de préparation de silices

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

¹⁹⁰ F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J. L. Babouhot, F. Denat, R. Guillard, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 179-187

²¹¹ R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 159-166

²¹³ G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261

fonctionnalisées par des groupements cyclame.²¹⁴ Elle repose sur l'hydrolyse et la co-condensation d'un dérivé *N*-tétrasilylé du cyclame (Figure 14) en présence de TEOS.

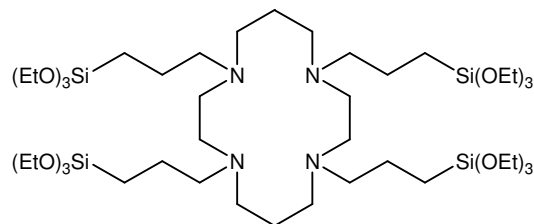


Figure 14 : Structure du dérivé de cyclame *N*-tétrasilylé

L'originalité de cette réaction repose sur la présence des quatre bras silylés du cyclame qui permet durant l'étape de condensation la construction de la matrice silicatée autour du groupement organique. Contrairement au procédé sol-gel employant un dérivé monosilylé du cyclame, les groupements cyclame ne sont pas ici introduits à la surface des pores mais sont totalement incorporés dans les murs de silice du matériau.

En 2007, le groupe de Corriu a réalisé l'hydrolyse et la co-condensation du cyclame *N*-tétrasilylé en présence de TEOS, d'un organoalkoxysilane (porteur d'une fonction $Z = -CN, SH$ ou Cl) et du tensioactif P123.²¹⁵ Ils ont ainsi obtenu en une seule étape un matériau hybride bifonctionnel : les unités cyclamiques sont présentes à l'intérieur des murs du matériau, tandis que les fonctions Z sont situées à sa surface.

1.5.2.2. Propriétés de complexation d'espèces métalliques

Les propriétés de complexation des groupements cyclame ont été mises à profit afin d'évaluer l'accessibilité de ces groupes dans les silices préparées. Pour cela, la métallation du solide est réalisée. Elle consiste à faire réagir la silice fonctionnalisée avec un sel métallique (le plus communément $CuCl_2$, $CoCl_2$, présent à hauteur de 0,5 à 2 équivalents par rapport aux groupements cyclame) en milieu alcoolique (éthanol ou méthanol). En fonction des auteurs, elle est réalisée à température ambiante ou à reflux avec des temps variant de 30 minutes à 24 heures.^{211,213,215,216}

²¹¹ R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 159-166

²¹³ G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261

²¹⁴ G. Dubois, R. J. P. Corriu, C. Reye, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Chemical Communications*, **1999**, 2283-2284

²¹⁵ J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17, 349-356

²¹⁶ G. Dubois, C. Reye, R. J. P. Corriu, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2001**, 40, 1087-1090

Gros *et al.* décrivent une métallation de 77 % des groupements cyclame par le Cu(II) dans une silice K60 préparée par voie indirecte.²⁰⁹ Ils expliquent cette valeur par la contrainte stérique imposée au cyclame dans le réseau silicaté qui réduirait la capacité de certains sites à complexer le métal par une conformation défavorable à la complexation. A cela s'ajouterait l'accès restreint des cations à certains groupements cyclame.

Dubois *et al.* observent une métallation par Cu(II) de 90 % des groupements cyclame dans des silices non organisées fonctionnalisées par voie indirecte. Par contre, cette valeur atteint 100 % dans le cas d'un système ordonné.²¹³

Une accessibilité des cations métalliques à tous les groupements cyclame est également décrite par Corriu *et al.* dans des silices mésostructurées fonctionnalisées par voie indirecte.²¹¹

Dans le cas des silices préparées à partir du cyclame *N*-tétrasilylé, deux stratégies sont étudiées :

- le précurseur silylé est métallé avant son hydrolyse et sa co-condensation, c'est-à-dire avant la formation du réseau silicaté ;
- le dérivé cyclamique est incorporé dans la matrice de silice, puis la métallation du xérogel est réalisée.

Dans la première méthode présentée, le procédé sol-gel n'affecte pas la complexation du cation : le cycle est assez flexible pour maintenir le cation métallique complexé.²¹⁴ Dans le cas où la métallation est réalisée après formation du réseau de silice, les propriétés complexantes du cyclame incorporé dans les murs de la silice demeurent intactes. Il apparaît même que l'intégralité de ces groupements est accessible aux cations métalliques.^{216,217}

De la même façon, Corriu *et al.* ont étudié la métallation par les ions Eu(III).²¹⁸ En solution, la métallation du cyclame non fonctionnalisé par ces cations est impossible ; elle requiert la

²⁰⁹ C. Gros, F. Rabiet, F. Denat, S. Brandes, H. Chollet, R. Guillard, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, 1209-1214

²¹¹ R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 159-166

²¹³ G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261

²¹⁴ G. Dubois, R. J. P. Corriu, C. Reye, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Chemical Communications*, **1999**, 2283-2284

²¹⁶ G. Dubois, C. Reye, R. J. P. Corriu, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2001**, 40, 1087-1090

²¹⁷ S. Brandes, G. David, C. Suspene, R. J. P. Corriu, R. Guillard, *Chemistry. A European Journal*, **2007**, 13, 3480-3490

²¹⁸ R. J. P. Corriu, F. Embert, Y. Guari, C. Reye, R. Guillard, *Chemistry. A European Journal*, **2002**, 8, 5732-5741

présence de quatre bras chélatants au niveau des azotes du cycle. D'ailleurs, si la rigidité de ces bras est trop importante, la complexation ne peut avoir lieu en raison de contraintes géométriques. Par contre, l'incorporation de Eu(III) dans les matériaux fonctionnalisés par les groupements cyclame est possible, indépendamment de la nature des groupements portés par le cyclame. Ces travaux mettent clairement en évidence la différence de comportement du cyclame de la solution au solide, qui est ici expliquée par la forte proximité des groupements cyclame lors du procédé sol-gel.

Enfin, la métallation par Cu(II) des PMO bifonctionnels préparés par Alauzun *et al.* indique que tous les groupements cyclame incorporés dans les murs de ces matériaux sont accessibles aux espèces métalliques.²¹⁵

1.5.2.3. Applications de ces matériaux

La majorité des applications des silices fonctionnalisées par les groupements cyclame nécessite la métallation préalable des cyclames par des métaux de transition. Comme nous l'avons vu, cette métallation peut être réalisée avant ou après incorporation du cyclame dans la matrice silicatée.

Les complexes métal-cyclame ainsi immobilisés sur support sont notamment employés dans le domaine de la catalyse. Ainsi, Sujandi *et al.* ont réalisé la métallation d'une SBA15 fonctionnalisée par des groupements cyclame avec Co(III) puis l'ont employée pour l'oxydation catalytique d'oléfines.^{219,220}

Le groupe de Guilard a exploité l'affinité des complexes cyclame-Cuivre^{217,221} et cyclame-Cobalt²¹³ immobilisés sur silice envers le dioxygène pour la détection de ce gaz.

Dans le cadre de ces travaux, la comparaison des propriétés de PMO préparés par des précurseurs *N*-tétrasilylés du cyclame et *N*-bisilylés (porteurs de deux bras propylsilylés et deux bras propyle) a été réalisée.²²¹ La texture et structure des matériaux ainsi préparés sont similaires et ne sont d'ailleurs pas affectées par la métallation avec Cu(II). Les solides ainsi

²¹³ G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, F. Denat, R. Guilard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261

²¹⁵ J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17, 349-356

²¹⁷ S. Brandes, G. David, C. Suspene, R. J. P. Corriu, R. Guilard, *Chemistry. A European Journal*, **2007**, 13, 3480-3490

²¹⁹ Sujandi, S. -C. Han, D. -S. Han, M. -J. Jin, S. -E. Park, *Journal of Catalysis*, **2006**, 243, 410-419

²²⁰ Sujandi, E. A. Prasetyanto, S. -C. Han, S. -E. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2006**, 27, 1381-1385

²²¹ Synthèse de matériaux hybrides incorporant des ligands chélatants tétraazotés. Application à la fixation de gaz, C. Suspène, *Thèse de l'Université de Bourgogne, Dijon*, **2007**

métallés possèdent une affinité vis-à-vis de O₂ semblable. Néanmoins, de par son degré de silylation moindre, le cyclame bi-silylé donne accès à un matériau possédant une plus grande flexibilité de ses murs, ce qui peut engendrer une perte de structure du solide. Cette étude a fait apparaître la nécessité de trouver un compromis entre une rigidité suffisante des murs de la silice pour garantir la stabilité chimique et thermique des matériaux et une certaine souplesse tout de même nécessaire à la formation des complexes avec les espèces oxygénées.

Malgré leur forte affinité pour les espèces métalliques, peu de travaux relatent l'emploi de ces silices dans le cadre d'extractions liquide-solide pour l'immobilisation de cations. Elles ont toutefois été exploitées pour la décontamination d'effluents pollués par des éléments radioactifs tel que U(VI)¹⁹⁰ ou encore l'élimination de Pb(II) dans l'eau de conduite.¹⁹¹

¹⁹⁰ F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J. L. Babouhot, F. Denat, R. Guillard, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 179-187

¹⁹¹ F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille, R. Guillard, *Journal of Molecular Liquids*, **2005**, 118, 89-99

CHAPITRE II

—

ÉTUDE DE SILICES MESOPOREUSES FONCTIONNALISÉES PAR DES GROUPEMENTS DITHIOCARBAMATE

CHAPITRE II – ETUDE DE SILICES MESOPOREUSES FONCTIONNALISEES PAR DES GROUPEMENTS DITHIOCARBAMATE

<u>II.1. Introduction</u>	77
<u>II.2. Synthèse des monomères siloxydithiocarbamate</u>	81
II.2.1. Synthèse des <i>N</i>-alkyldithiocarbamates	81
II.2.1.1. Introduction	81
II.2.1.2. Synthèse des <i>mono</i> -siloxydithiocarbamates	84
II.2.1.2.a. Etude préliminaire	84
• Emploi du phosphate de potassium	84
• Emploi d'alcoolates	85
II.2.1.2.b. Optimisation de la synthèse : contrôle de la structure du siloxydithiocarbamate	89
• Emploi d'alcoolates tertiaires dans le THF	89
• Emploi d'hydrures	91
• Influence du solvant	92
II.2.1.3. Synthèse des <i>bis</i> -siloxydithiocarbamates	93
II.2.1.4. Synthèse des <i>tris</i> -siloxydithiocarbamates	94
II.2.2. Synthèse des <i>N,N</i>-dialkyldithiocarbamates	97
II.2.2.1. Introduction	97
II.2.2.2. Synthèse des imines	99
II.2.2.2.a. A partir d'aldéhydes aliphatiques	101
• Cas de l'acétaldéhyde	101
• Cas du valéraldéhyde	101
II.2.2.2.b. A partir d'un aldéhyde aromatique : le benzaldéhyde	102
II.2.2.3. Réduction des imines : synthèse des amines secondaires	102
II.2.2.4. Synthèse des dithiocarbamates	103
II.2.3 Etude de la stabilité des précurseurs siloxydithiocarbamate dans les conditions de greffage sur silice	104
I.2.4. Conclusion	107
<u>II.3. Synthèse et caractérisation des silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate</u>	110
II.3.1. Introduction	110
II.3.1.1. Rappel de la problématique	110
II.3.1.2. Les différentes voies de fonctionnalisation et matériaux utilisés	112
II.3.1.2.a. Voies de fonctionnalisation	112
II.3.1.2.b. Silices étudiées	113
II.3.2. Caractérisation des matériaux	113
II.3.2.1. Analyse élémentaire et d'adsorption de N ₂ à 77 K	113
II.3.2.1.a. Analyse élémentaire	113
II.3.2.1.b. Analyse par adsorption de N ₂ à 77 K	117
II.3.2.2. RMN ¹³ C du solide	120
II.3.2.2.a. Silices greffées par l'APTES et le siloxydithiocarbamate	121
II.3.2.2.b. Silices aminées fonctionnalisées par réaction avec le disulfure de carbone	124
II.3.2.3. Diffraction des rayons X : DRX	128
II.3.2.4. Spectroscopie de photoélectrons X : XPS	131
II.3.2.4.a. Analyse de l'azote	132
II.3.2.4.b. Analyse du soufre	135
II.3.3. Conclusion	139
<u>II.4. Réactivité des matériaux vis-à-vis de Hg(II)</u>	142
II.4.1. Introduction	142

II.4.2. Extraction de Hg(II) par les silices aminées et dithiocarbamatées	142
II.4.2.1. Influence de la voie de fonctionnalisation	142
II.4.2.2. Influence de l'organisation du matériau	145
II.4.3. Cinétique de fixation de Hg(II) au sein de silices greffées par le siloxydithiocarbamate	146
II.4.4. Conclusion	148
<u>II.5. Accumulation de Co(II) sur les silices greffées par le siloxydithiocarbamate</u>	150
II.5.1. Introduction	150
II.5.2. Développement d'une méthode électrochimique de suivi cinétique de la fixation de Co(II) sur des silices organiquement modifiées	151
II.5.2.1. Détection électrochimique de Co(II) : Choix de l'électrode	153
II.5.2.1.a. Electrode à film de bismuth	153
II.5.2.1.b. Electrode à film de mercure	155
II.5.2.1.c. Electrode de carbone vitreux	156
II.5.2.1.d. Utilisation d'ultramicroélectrode de carbone	158
II.5.2.2. Suivi de la fixation de Co(II) par des matériaux fonctionnalisés : tests	161
II.5.2.2.a. Silices non modifiée et fonctionnalisée par les groupements dithiocarbamate	161
II.5.2.2.b. Fiabilité de la méthode électrochimique	163
II.5.3. Evaluation de la capacité de fixation de Co(II) par les silices modifiées : analyses en réacteur fermé	165
II.5.3.1. Matériaux modifiés par les fonctions dithiocarbamate	166
II.5.3.1.a. K60 greffée par le siloxydithiocarbamate	166
II.5.3.1.b. Résine commerciale	171
II.5.3.2. Silices mono- et poly-aminées	174
II.5.3.2.a. Préparation des silices	175
II.5.3.2.b. Principe des expériences	175
II.5.3.2.c. Influence de la nature du ligand aminé	176
II.5.3.2.b. Influence de la masse de silice introduite	178
II.5.4. Conclusion	179
<u>II.6. Conclusions</u>	180

II.1. Introduction

La fonctionnalisation de silices mésoporeuses par des groupements organiques conduit à des matériaux hybrides, présentant à la fois les propriétés de la charpente inorganique (stabilité mécanique, mésoporosité) et la réactivité chimique des groupements organiques introduits. Pour cette raison, ces matériaux suscitent un réel engouement et trouvent de nombreux domaines d'application parmi lesquels la chimie analytique et l'électrochimie. En effet, leur incorporation au sein d'électrodes peut notamment permettre une amélioration de la détection voltampérométrique par la préconcentration préalable des analytes cibles à l'interface électrode / solution. Notre équipe a notamment étudié la fonctionnalisation de silices par divers groupements organiques simples avec pour finalité soit l'immobilisation de polluants, soit la détection électrochimique d'éléments choisis, principalement des métaux lourds. Par exemple, la fonction amine a été exploitée pour la détection de Cu(II)⁹⁰ et le groupement thiol pour celle de Hg(II).⁷²

Souhaitant nous orienter vers de nouveaux types de ligands, plus sophistiqués, la fonction dithiocarbamate a retenu notre attention. En effet, son aptitude à complexer un grand nombre d'espèces, métaux lourds et métaux de transition, relatée dans la littérature, a déjà été exploitée après immobilisation sur des gels de silice. Ces solides permettent d'accumuler des cations métalliques.^{8,67,169}

Si de tels matériaux sont étudiés et employés depuis plusieurs décennies, leur synthèse est toujours décrite dans la littérature selon le même protocole impliquant deux étapes et présenté Schéma 25 : (1) l'accès à une silice aminée, suivi de (2) sa réaction avec le disulfure de carbone afin de convertir les fonctions amine en groupements dithiocarbamate. Cette réaction peut être effectuée avec ou sans base, cette dernière permettant la conversion de l'acide dithiocarbamique en dithiocarbamate.

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

⁷² A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacote, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 508, 87-98

⁹⁰ M. Etienne, J. Bessiere, A. Walcarius, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 76, 531-538

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

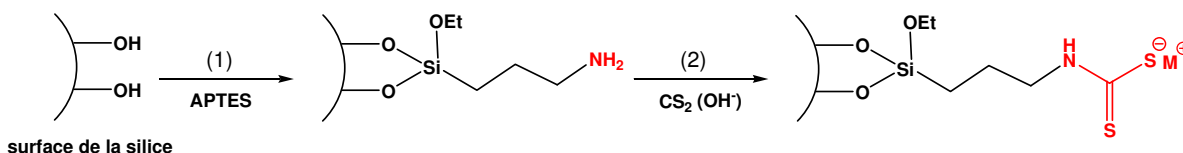


Schéma 25 : Fonctionnalisation de la silice par les groupements dithiocarbamate : procédure en deux étapes décrite dans la littérature.

Cependant, cette méthode de préparation suscite des interrogations quant à la quantitativité de la conversion des fonctions amine en entités dithiocarbamate. On peut effectivement se demander si la silice ainsi préparée est exclusivement fonctionnalisée par des groupements dithiocarbamate et est dépourvue d'amines résiduelles.

Si tel n'est pas le cas, la présence de ces fonctions amine ne pourrait-elle pas affecter la stabilité des solides obtenus, de même que leurs propriétés de complexation ?

L'emploi d'un composé basique devrait permettre d'assurer une conversion totale des sites aminés en fonctions dithiocarbamate. Néanmoins, au vu de l'instabilité chimique de la silice en milieu basique, le recours à de telles conditions n'engendrerait-il pas une altération de l'organisation des matériaux, particulièrement préjudiciable dans le cas de silices mésostructurées ?

Face à ces interrogations, la littérature offre peu de réponses. La caractérisation de silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate est peu décrite.¹⁶⁸ Certes, les analyses effectuées (analyse élémentaire, IR) attestent de la présence de fonctions dithiocarbamate au sein des matériaux,^{164,165} mais peu d'informations sont apportées quant à la quantitativité de la conversion des sites aminés et l'effet de l'emploi d'un composé basique sur la structure de la silice.¹⁶⁷

C'est au vu de ces considérations et des lacunes existantes dans la littérature que s'est organisé le travail ici présenté, articulé autour de deux idées conductrices :

- afin d'apporter des éléments de réponses aux questions suscitées par la fonctionnalisation en deux étapes, d'en démontrer et comprendre les limitations, la

¹⁶⁴ J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁷ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

caractérisation de silices modifiées par les groupements dithiocarbamate préparées selon cette procédure a été entreprise ;

- en parallèle, en vue de s'affranchir de ces limitations, une nouvelle voie de synthèse de silices modifiées par les groupements dithiocarbamate a été proposée. Elle consiste en le greffage direct sur la silice à fonctionnaliser d'un dérivé silylé porteur de la fonction dithiocarbamate : un siloxydithiocarbamate (Schéma 26).

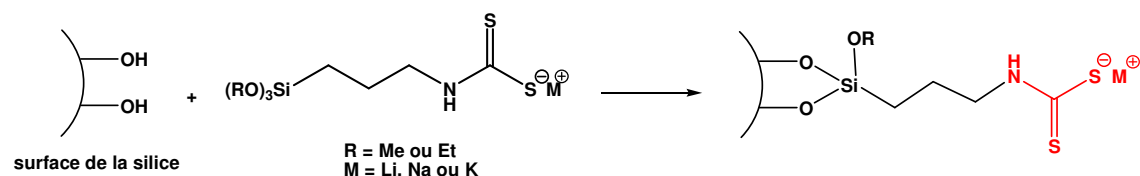


Schéma 26 : Fonctionnalisation de la silice par les groupements dithiocarbamate : procédure en une étape proposée.

Une caractérisation des silices préparées par cette approche a été réalisée de manière à confronter les deux voies de fonctionnalisation présentées.

Aucun dérivé siloxydithiocarbamate n'est à notre connaissance commercialement disponible. Un travail de synthèse organique s'est alors imposé en vue d'accéder à ces composés. La fragilité du motif siloxane de ces molécules confère à cette étude toute son originalité et sa difficulté. La première section de ce chapitre retrace les étapes de recherche et d'optimisation de conditions opératoires ayant conduit à une chimiothèque de dérivés siloxydithiocarbamate à partir des simples produits commerciaux que sont l'APTES et l'APTMS.

Disposant des précurseurs siloxydithiocarbamate, des silices ont pu être préparées par greffage de ces composés. Afin de comparer l'efficacité de ce nouveau protocole à celui décrit dans la littérature, des silices ont également été préparées selon la procédure en deux étapes à partir de silices aminées. La seconde partie de ce travail est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats de la caractérisation de l'ensemble de ces matériaux par différentes techniques physico-chimiques. La complémentarité de ces dernières a permis de confronter les deux modes de fonctionnalisation de silices étudiés et d'en comprendre les limitations.

Une fois ces silices fonctionnalisées, leurs propriétés complexantes ont été étudiées. Pour cela, leur aptitude à fixer deux espèces métalliques modèles, que sont Hg(II) et Co(II), a été évaluée. Une attention particulière a été portée à l'accessibilité de ces espèces aux sites actifs et à la cinétique des réactions de transfert de matière au sein de ces matériaux.

Ainsi, l'effet du mode de fonctionnalisation sur les propriétés de complexation de la silice a particulièrement été étudié dans le cas de Hg(II) et constitue la troisième section de ce chapitre.

Dans le cadre de l'étude de l'extraction de Co(II), une méthode de suivi cinétique de la fixation de cette espèce sur les silices a d'abord été développée et est présentée dans la section II.5. Les résultats de la fixation de Co(II) en réacteur fermé y sont ensuite décrits et sont confrontés aux données de la littérature.

II.2. Synthèse des monomères siloxydithiocarbamate

La nouvelle approche de fonctionnalisation des silices par des groupements dithiocarbamate proposée dans ce travail consiste en le greffage d'un organosilane porteur de la fonction dithiocarbamate sur la silice (Schéma 26, page 79). Ces composés ne sont pas commercialement disponibles ; leur synthèse doit être réalisée. Cette section décrit les différentes étapes de leur préparation.

II.2.1. Synthèse des *N*-alkylsiloxydithiocarbamates

II.2.1.1.Introduction

En raison des nombreuses applications des molécules ou solides à base de groupements dithiocarbamate, diverses méthodes permettant la synthèse de l'unité fonctionnelle dithiocarbamate ont été décrites dans la littérature (section I.4.1.2).

A notre connaissance, il n'existe que deux publications faisant état de la préparation d'organosilanes portant une fonction dithiocarbamate :

- en 1989, deux brevets de la société allemande DEGUSSA décrivent la synthèse de siloxydithiocarbamates à partir d'APTES ou d'APTMS.^{224,225} Cependant, ces composés n'intervenant qu'en tant qu'intermédiaires dans la synthèse de siloxythiourées (Schéma 27), ils n'ont fait l'objet d'aucune autre caractérisation que l'analyse élémentaire.

²²⁴ U. Deschler, P.Kleinschmitt, German Patent, **1989**, DE 38 21 464 A1

²²⁵ U. Deschler, P. Kleinschmitt, German Patent, **1989**, DE 38 21 465 A1

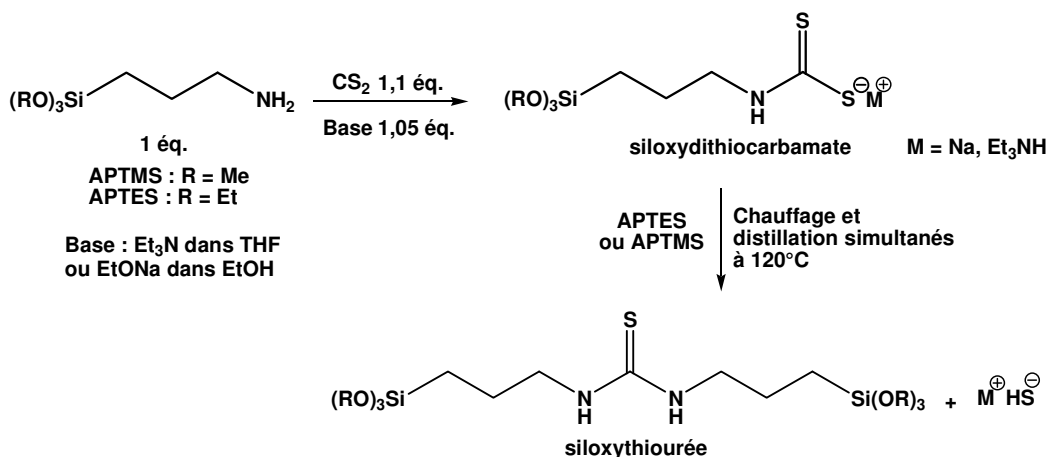


Schéma 27

Il convient également de signaler que plusieurs essais de reproduction des manipulations décrites dans ces brevets n'ont pas donné les résultats escomptés (section II.2.1.2.a.).

- au début des années 90, une équipe japonaise a publié la synthèse du DATMS (*N,N*-diéthylamino) - dithiocarbamoylpropyl(triméthoxysilane), composé obtenu par réaction du chloropropyltriméthoxysilane avec le diéthylthiocarbamate de sodium (Schéma 28).¹³⁰

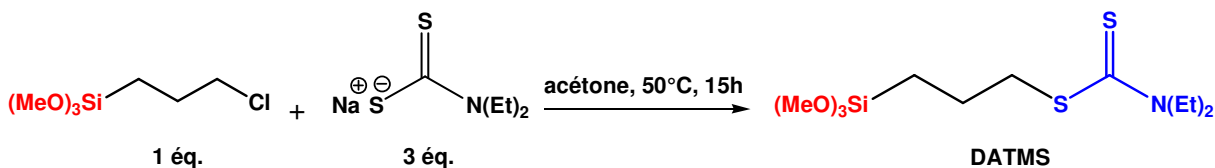


Schéma 28

Le DATMS a été utilisé comme photosensibilisateur afin d'initier des réactions de polymérisation. En outre, la fonction dithiocarbamate se présente ici, non pas sous la forme d'un sel d'acide dithiocarbamique, mais sous une forme *S*-alkylée, qui ne peut être employée pour la complexation d'espèces métalliques.

Dès lors s'est imposée la nécessité de développer une nouvelle voie de synthèse de siloxydithiocarbamates.

La littérature indique que la voie d'accès aux fonctions dithiocarbamate communément employée est la réaction d'addition nucléophile d'une amine sur le disulfure de carbone (Schéma 17, page 45).

¹³⁰ T. Kobayashi, S. Takahashi, Y. Nosaka, N. Fujii, *Chemistry Letters*, **1992**, 1321-1324

Notre premier objectif a donc consisté à mettre au point des conditions réactionnelles permettant la formation du siloxydithiocarbamate **2** à partir des amines primaires commerciales que sont l'APTES et l'APTMS (Schéma 29).

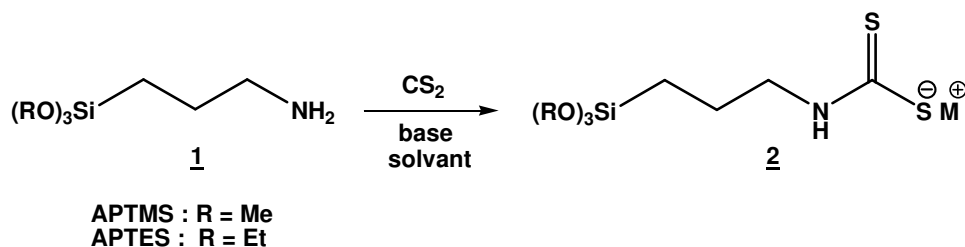


Schéma 29

Une étude bibliographique a montré que la formation de dithiocarbamates est traditionnellement réalisée à partir d'amines secondaires, plus nucléophiles et donc plus réactives que les amines primaires. Les protocoles mis en œuvre utilisent le plus souvent des milieux aqueux ou hydroalcooliques et des conditions très dures (emploi de bases inorganiques et d'un chauffage au reflux prolongé) (section I.4.1.2.b.).

De telles conditions ne peuvent cependant pas être employées dans le cadre de notre travail en raison de la présence du motif siloxane sur nos molécules de départ. En effet, la mise en contact de l'APTES ou APTMS avec l'eau conduirait, par attaque nucléophile de l'eau sur l'atome de silicium, à l'hydrolyse du motif siloxane puis à la polymérisation des monomères comme le représente le Schéma 30. Ce phénomène sera amplifié si une base est présente dans le milieu réactionnel.

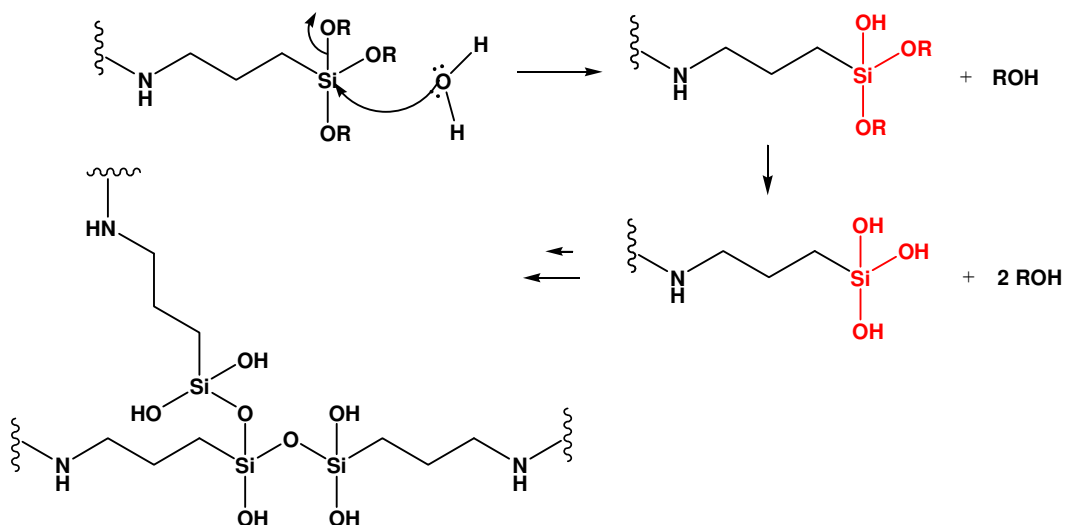


Schéma 30

Une éventuelle co-condensation, même partielle, des monomères dithiocarbamate doit absolument être évitée. En effet, le greffage sur silice d'un tel polymère générerait des

problèmes d'accessibilité des ions métalliques aux fonctions chélatantes par bouchage des pores du matériau et une répartition non homogène des fonctions dithiocarbamate à la surface de la silice. Ceci affecterait les propriétés des matériaux hybrides obtenus, telle que leur capacité de complexation d'espèces métalliques, risquant de compromettre la qualité de l'étude ultérieure.

En outre, la fragilité du motif siloxane nous oblige également à mettre au point une voie de synthèse quantitative du siloxydithiocarbamate puisque aucune méthode de purification classique ne pourra être mise en œuvre. Une chromatographie sur colonne de silice ne peut être envisagée en raison du caractère salin du dithiocarbamate (qui ne migrerait que très difficilement à travers la colonne) et d'un éventuel greffage partiel de la molécule sur la silice. De même, le suivi des réactions par chromatographie sur couche mince (CCM) ne peut pas être réalisé ici.

Ces considérations ont fait apparaître l'impératif de développer une méthode de synthèse originale et quantitative de siloxydithiocarbamates en milieu anhydre à partir d'amines primaires.

II.2.1.2. Synthèse des *mono-siloxydithiocarbamates*

II.2.1.2. a. Etude préliminaire

- **Emploi du phosphate de potassium K_3PO_4**

En s'inspirant du protocole décrit par Ware *et al.*,¹¹⁴ des premiers essais ont été réalisés à partir de l'APTMS (**1**) avec deux équivalents de phosphate de potassium anhydre et 2,5 équivalents de CS_2 dans l'acétone ou le dichlorométhane. La réaction est présentée Schéma 31.

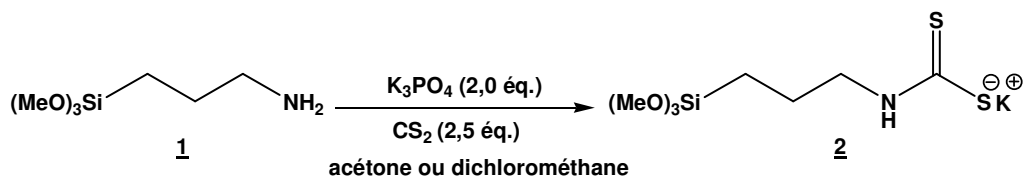


Schéma 31

Après filtration puis évaporation du mélange réactionnel sous pression réduite, l'analyse RMN 1H des produits bruts a révélé une conversion très faible de l'amine de départ (rapport

¹¹⁴ R. W. Ware, Jr., S. B. King, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2000**, 10, 2779-2781

2/1 : 25/75). Une augmentation du nombre d'équivalents de base et de CS₂, de la température (de l'ambiante jusqu'au reflux) ou du temps de réaction ne permet pas d'améliorer la conversion.

• **Emploi d'alcoolates**

Utilisation du système alcoolate-alcool à température ambiante

Les premiers essais ne s'étant pas avérés concluants, le recours à des systèmes basiques plus forts, en l'occurrence les alcoolates, a été envisagé.

Ces bases sont d'ailleurs celles employées dans le brevet de la société allemande Degussa.²²⁵

Ce dernier décrit la synthèse quantitative de siloxydithiocarbamates à partir d'APTMS et d'APTMS, avec 1,0 équivalent d'alcoolate et 1,1 équivalents de CS₂ dans l'éthanol après 1 heure à température ambiante (Schéma 32).

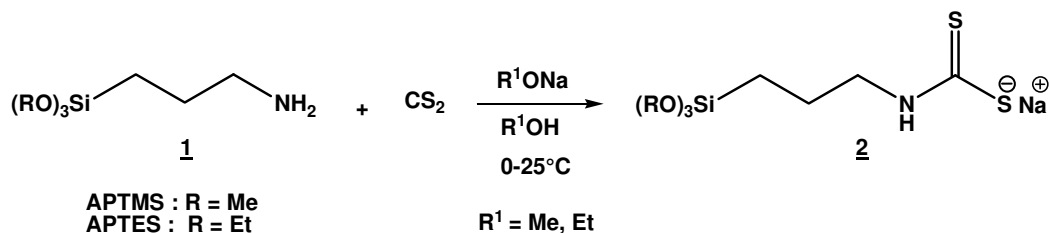


Schéma 32

Dans notre cas, la reproduction de ce protocole n'a pas permis la conversion complète de l'aminosiloxane en siloxydithiocarbamate. Les analyses RMN ¹H, dont les résultats sont récapitulés dans le Tableau 6, ont en effet révélé qu'un mélange de l'amine 1 et du dithiocarbamate 2 était obtenu en fin de réaction.

²²⁵ U. Deschler, P. Kleinschmitt, German Patent, 1989, DE 38 21 465 A1

Tableau 6 – Conditions expérimentales et résultats des synthèses de siloxydithiocarbamates 2 à l'aide du système alcoolate-alcool à température ambiante.

Entrée	Aminosiloxane <u>1</u>	Alcoolate R ¹ ONa (éq.)	CS ₂ (éq.)	<u>2/1</u> ^a
1	R = Me	MeONa (1,0)	1,1	76/24
2	R = Et	MeONa (1,0)	1,1	80/20
3	R = Et	EtONa (1,0)	1,1	69/31
4	R = Et	EtONa (1,2)	1,5	92/8

^a Rapport déterminé par analyse RMN ¹H du produit brut.

Même si la conversion de l'aminosiloxane est incomplète, elle est nettement améliorée par rapport aux essais préliminaires effectués avec le phosphate de potassium.

Une augmentation du nombre d'équivalents de base (1,2 éq.) et de disulfure de carbone (1,5 éq.) par rapport aux conditions décrites dans le brevet, conduit aux meilleurs résultats, avec un produit brut constitué à 92% du siloxydithiocarbamate 2 et à 8% de l'amine de départ (entrée 4, Tableau 6).

Utilisation du système alcoolate-alcool à reflux

Ces résultats encourageants, en particulier celui correspondant à l'entrée 4 du Tableau 6, nous ont conduit à poursuivre l'optimisation des conditions expérimentales. Pour cela, le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant deux heures. Les résultats des réactions ainsi menées sont regroupés dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Conditions expérimentales et résultats des synthèses de siloxydithiocarbamates 2 à l'aide du système alcoolate-alcool à reflux.

Entrée	Aminosiloxane <u>1</u>	Alcoolate R ¹ ONa (éq.)	CS ₂ (éq.)	Rendement (%)
1	R = Me	MeONa (1,2)	1,5	Quant.
2	R = Me	EtONa (1,2)	1,5	Quant.
3	R = Et	EtONa (1,2)	1,5	Quant.

Il apparaît que la mise au reflux du mélange réactionnel assure la conversion totale de l'amine et permet l'obtention quantitative du siloxydithiocarbamate après évaporation du solvant sous pression réduite.

Influence de la nature de l'alcoolate utilisé sur la structure du siloxydithiocarbamate isolé

Dans les réactions précédemment présentées, l'alcoolate employé était indifféremment EtONa ou MeONa quel que soit l'aminopropylsilane (APTES ou APTMS) engagé dans la réaction. Cependant, un examen attentif des spectres RMN ^1H et ^{13}C des produits **2** isolés a permis de mettre en évidence des réactions d'échanges entre le groupement alkoxy de l'alcoolate et celui de l'aminosiloxane (Schéma 33).

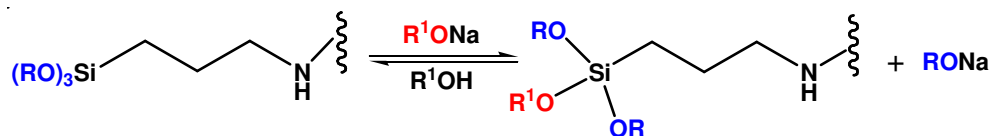


Schéma 33

Le motif siloxane du dithiocarbamate isolé est alors constitué de différents groupes alkoxy (R et R¹). Le spectre RMN ^1H présenté Figure 15 atteste de ce phénomène.

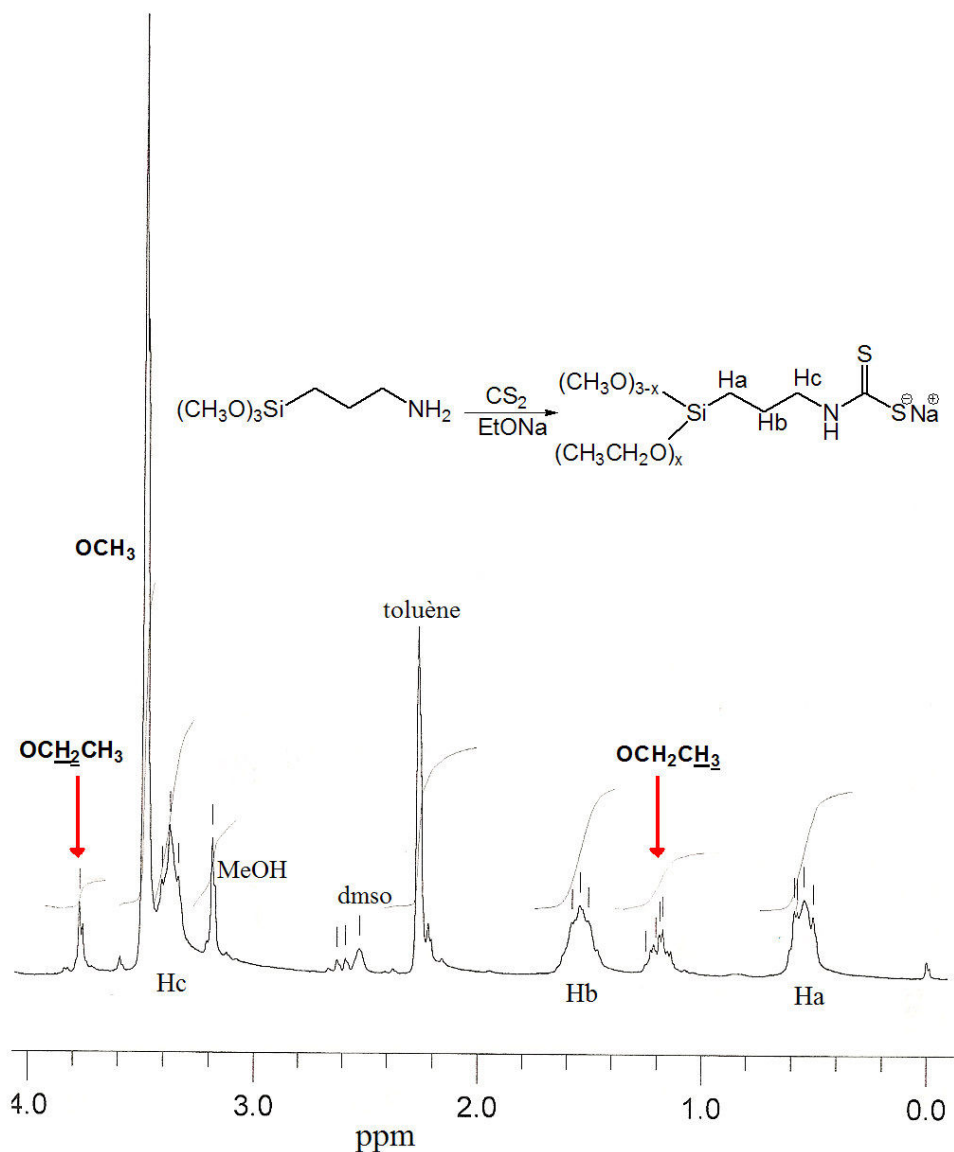


Figure 15 : Spectre RMN ^1H (200 MHz, dms0-d_6) du produit issu de la réaction de l'APTMS avec CS_2 en présence de EtONa . La réaction a été réalisée dans le toluène, le produit a été rincé avec du méthanol après synthèse.

La présence des signaux caractéristiques du groupement éthoxy à $\delta = 1,21$ ppm et $3,78$ ppm sur le spectre du produit final indique clairement qu'une partie des groupements méthoxy portés par le réactif a été substituée par l'alcoolate EtONa . L'intégration des signaux permet d'estimer cette proportion de groupements échangés à près de 35%.

Cette réaction est d'autant plus marquée lorsque l'amine de départ est l'APTMS. En effet, le groupe méthoxy est stériquement moins protégé face à cette substitution nucléophile que le groupe éthoxy. L'emploi d'un alcoolate porteur du même groupement alkoxy que

l'aminosilane de départ est donc primordial pour contrôler la structure du siloxydithiocarbamate préparé.

II.2.1.2.b. Optimisation de la synthèse : Contrôle de la structure du siloxydithiocarbamate

Afin de développer une méthode plus générale de synthèse de siloxydithiocarbamates, c'est-à-dire sans avoir à considérer la structure du motif alkoxy silane, et donc de s'affranchir des réactions de substitution nucléophile, plusieurs alternatives ont été envisagées :

- l'utilisation d'alcoolates tertiaires. Moins nucléophiles, tout en étant plus basiques que les alcoolates primaires, ils devraient permettre d'éviter ces réactions d'échange ;
- le recours à une autre famille de bases : les hydrures ;
- l'utilisation de solvants aprotiques tels que le THF et le toluène. Dans le cas de l'emploi d'alcoolate, le choix de ces solvants permet de ne pas avoir à accorder la nature de l'alcool avec l'alcoolate. En outre, le recours à des hydrures interdit la présence d'alcool dans le milieu, qui détruirait la base.

• Emploi d'alcoolates tertiaires dans le THF

Les premières réactions employant un alcoolate tertiaire ont été réalisées avec *t*-BuONa dans le THF. Les conditions expérimentales sont résumées Schéma 34.

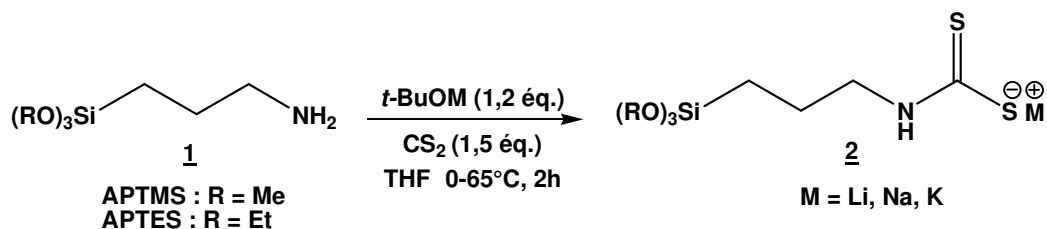


Schéma 34

L'emploi de *t*-BuONa conduit sans surprise à une conversion complète de l'amine de départ mais surtout, les spectres RMN ¹H et ¹³C des siloxydithiocarbamates isolés montrent une très forte diminution de la proportion de groupes alkoxy échangés. Ce phénomène est d'autant plus marqué avec l'APTMS.

La Figure 16 présente le spectre RMN ¹H du produit final obtenu après réaction de l'APTMS avec le disulfure de carbone en présence de *t*-BuONa.

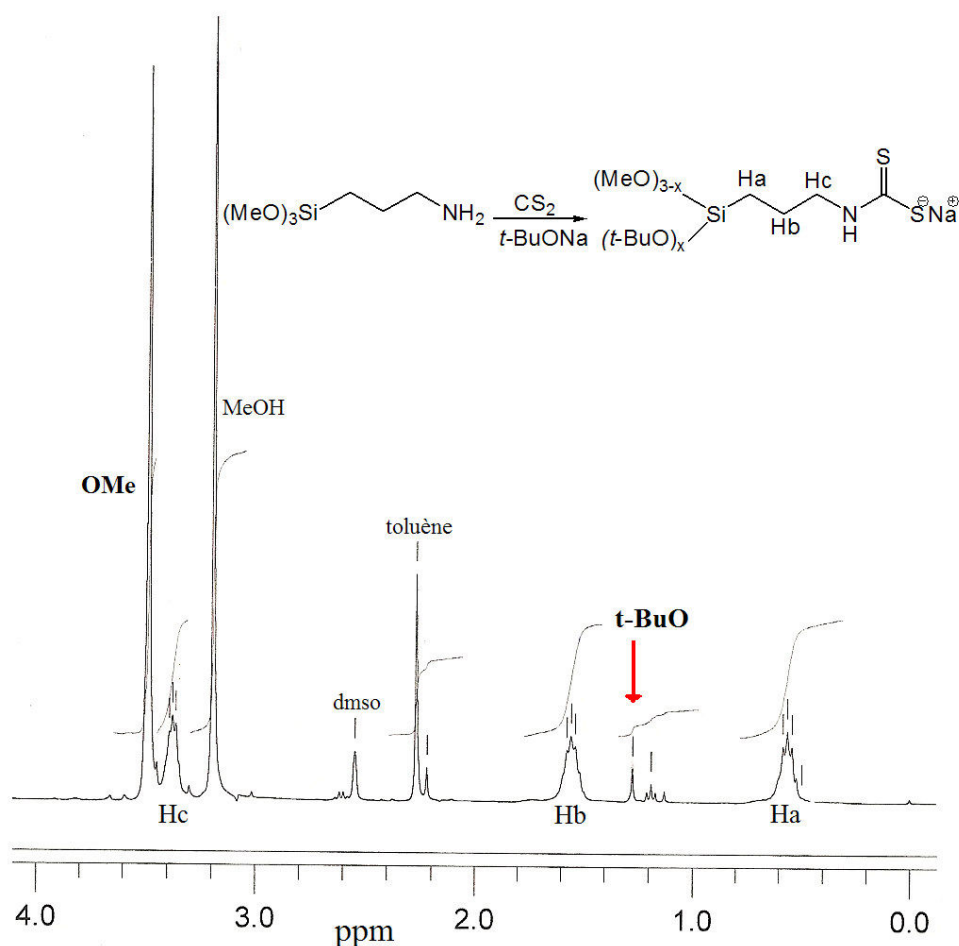
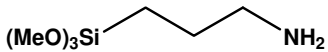
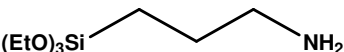


Figure 16 : Spectre RMN ^1H (200 MHz, dms0-d_6) du produit issu de la réaction de l'APTMS avec CS_2 en présence de $t\text{-BuONa}$. La réaction a été réalisée dans le toluène, le produit a été rincé avec du méthanol après synthèse.

Par intégration des signaux, la proportion de groupements MeO- substitués par les groupements $t\text{-BuO-}$, dont le singulet caractéristique est visible à $\delta = 1,27$ ppm, peut être estimée à 5%, alors qu'elle était de 35% lors de l'utilisation de EtONa dans les mêmes conditions réactionnelles.

Suite à ces résultats, les alcoolates $t\text{-BuOLi}$ et $t\text{-BuOK}$ ont été employés afin d'élargir la gamme des monomères synthétisés. L'accès à ces molécules permettrait d'étudier l'éventuelle influence du contre-ion sur les propriétés chélatantes des silices modifiées. Le Tableau 8 regroupe l'ensemble des résultats de ces expériences.

Tableau 8 – Résultats des synthèses de siloxydithiocarbamates **2** à l'aide d'alcoolates tertiaires dans le THF.

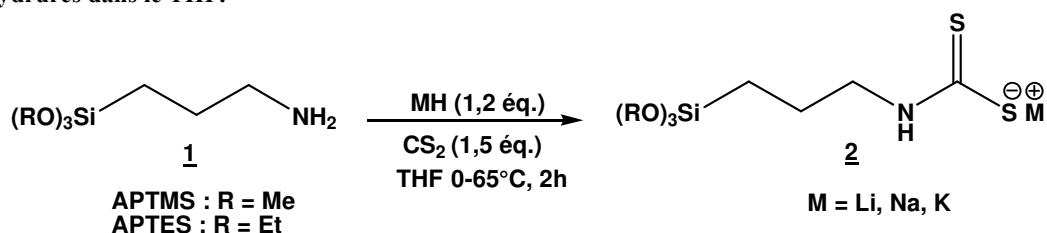
Entrée	Aminosilane 1	<i>t</i> -BuOM	Rendement (%)	Produit
1		<i>t</i> -BuOLi	98	2a
2		<i>t</i> -BuONa	Quant.	2b
3		<i>t</i> -BuOK	Quant.	2c
4		<i>t</i> -BuOLi	97	2a
5		<i>t</i> -BuONa	Quant.	2b
6		<i>t</i> -BuOK	Quant.	2c

Quel que soit le contre-ion de l'alcoolate tertiaire, les siloxydithiocarbamates sont isolés quantitativement et la conversion de l'amine de départ est totale.

• Emploi d'hydrures

Dans le cas de l'emploi d'hydrures, le protocole utilisé reste similaire à celui décrit précédemment à la différence que l'alcoolate tertiaire est remplacé par un nombre identique d'équivalents d'hydrure. Les conditions expérimentales et les résultats de ces réactions sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 – Conditions expérimentales et résultats des synthèses de siloxydithiocarbamates **2** à l'aide d'hydrures dans le THF.



Entrée	Aminosilane 1	MH	Rendement (%)	Produit
1		LiH	99	2a
2	$(MeO)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	NaH	97	2b
3		KH	99	2c
4		LiH	98	2a
5	$(EtO)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	NaH	95	2b
6		KH	98	2c

Les trois hydrures étudiés, LiH, NaH et KH ont conduit quantitativement aux siloxydithiocarbamates **2** sans aucune attaque de l'hydrure sur le motif siloxane. De plus, l'utilisation de ce type de bases permet également de s'affranchir des traces d'alcoolate résiduelles qui étaient précédemment observables sur les spectres RMN 1H et ^{13}C des produits isolés. Notons qu'ici, l'hydrure résiduel peut être détruit par hydrolyse au méthanol ou à l'éthanol en fin de réaction.

• Influence du solvant

Le greffage d'organosilanes sur silice est classiquement réalisé dans le toluène par mise au reflux du matériau et du monomère. C'est pourquoi les synthèses de siloxydithiocarbamates ont été menées en remplaçant le THF par du toluène.

Bien que dans ce cas, la conversion de l'amine de départ soit totale et la formation du siloxydithiocarbamate quantitative, des produits aromatiques résultant probablement d'une réaction de Friedel-Craft entre CS_2 et le toluène ont été formés. Il est donc préférable de travailler dans le THF afin de garantir la pureté des monomères siloxydithiocarbamate.

L'ensemble de ces résultats montre que le recours à des alcoolates tertiaires ou des hydrures (1,2 éq.) dans le THF s'avère être la méthode de choix pour synthétiser de manière quantitative les dérivés siloxydithiocarbamate à partir de l'APTES et APTMS, tout en préservant l'intégrité chimique des groupes alkoxy du motif siloxane.

Ainsi, par optimisation des conditions de la littérature, l'utilisation de différentes bases et l'étude de leur influence sur les produits de la réaction, une méthode de synthèse rapide, simple et quantitative de siloxydithiocarbamates a été développée à partir des précurseurs aminés silylés commerciaux correspondants.

II.2.1.3. Synthèse des *bis*-siloxydithiocarbamates

La méthodologie développée précédemment a été étendue au précurseur silylé *bis*-aminé commercial, le *N*-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine **3**, de manière à obtenir les *bis*-siloxydithiocarbamates **4**, dont les structures sont présentées Figure 17.

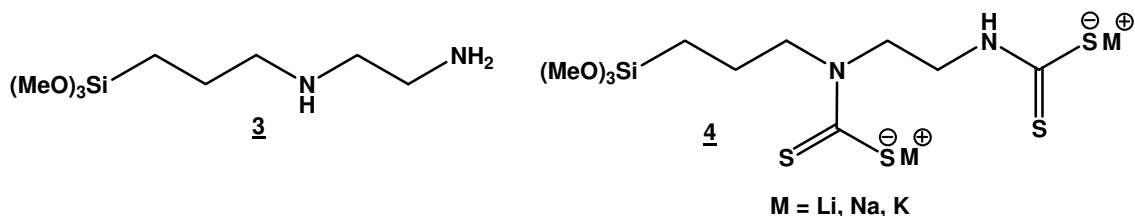


Figure 17

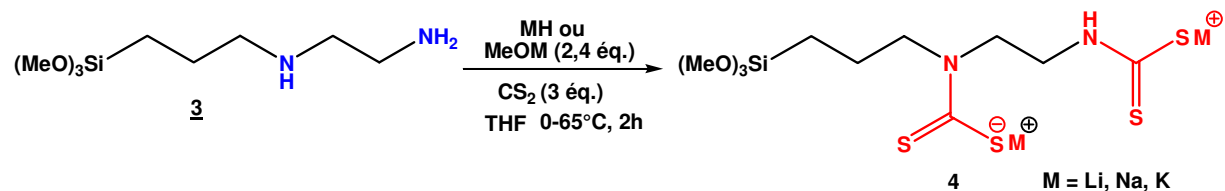
Le *bis*-siloxydithiocarbamate étant porteur de deux fonctions chélatantes dithiocarbamate, son greffage sur silice permettrait d'accéder à des matériaux ayant des capacités de fixation d'espèces métalliques accrues par rapport aux silices fonctionnalisées par un *mono*-siloxydithiocarbamate.¹⁶⁹

Comme notre protocole permet la formation d'un dithiocarbamate à partir d'une amine primaire, la présence de l'amine secondaire portée par le monomère *bis*-aminé **3** ne devrait pas engendrer de difficultés réactionnelles pour générer des fonctions dithiocarbamate. Seul le nombre d'équivalents de base et de CS₂ a dû être doublé.

Deux séries d'expériences ont été conduites : l'une utilisant un alcoolate comme base, la seconde un hydrure. Pour chacune, trois synthèses, correspondant aux trois contre-ions Li, Na et K, ont été réalisées. Les conditions expérimentales et les résultats sont récapitulés dans le Tableau 10.

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

Tableau 10 – Conditions réactionnelles et résultats des synthèses des *bis*-siloxydithiocarbamates **4** à partir du précurseur silylé *bis*-aminé **3**.



Entrée	Base	Rendement (%)	Produit
1	MeOLi	99	4a
2	MeONa	95	4b
3	MeOK	99	4c
4	LiH	99	4a
5	NaH	96	4b
6	KH	95	4c

Quelle que soit la nature de la base, l'emploi de 2,4 équivalents de celle-ci et 3,0 équivalents de CS₂ a permis la préparation des *bis*-siloxydithiocarbamates **4** avec des rendements supérieurs à 95%.

Il faut également souligner que lors de ces réactions, l'emploi de trois équivalents de CS₂ par rapport au précurseur *bis*-aminé permet de s'affranchir de la formation de la thiourée, décrite dans le brevet de la société DEGUSSA, où le disulfure est présent en défaut dans le milieu.²²⁴

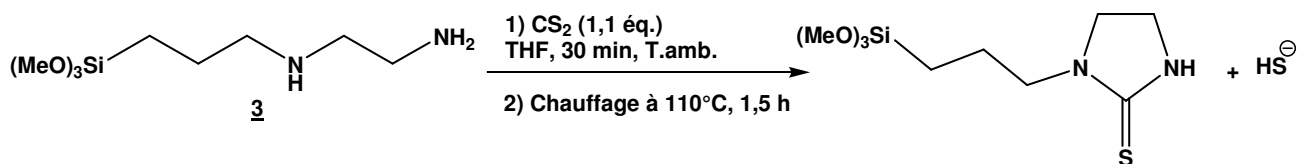


Schéma 35

II.2.1.4. Synthèse des *tris*-siloxydithiocarbamates

Les solides fonctionnalisés par des ligands portant trois centres dithiocarbamate ne sont pas garants d'une amélioration des propriétés chélatantes du matériau par rapport aux solides *bis*-

²²⁴ U. Deschler, P.Kleinschmitt, German Patent, 1989, DE 38 21 464 A1

fonctionnalisés.⁶⁷ Néanmoins, disposant du dérivé silylé *tris*-aminé commercial **5**, le 3-[2-(2-aminoéthylamino)éthylamino]propyltriméthoxysilane, le protocole de dithiocarbamation lui a été appliqué afin d'obtenir le *tris*-siloxydithiocarbamate **6** correspondant et de compléter notre chimiothèque. Ces composés sont représentés Figure 18.

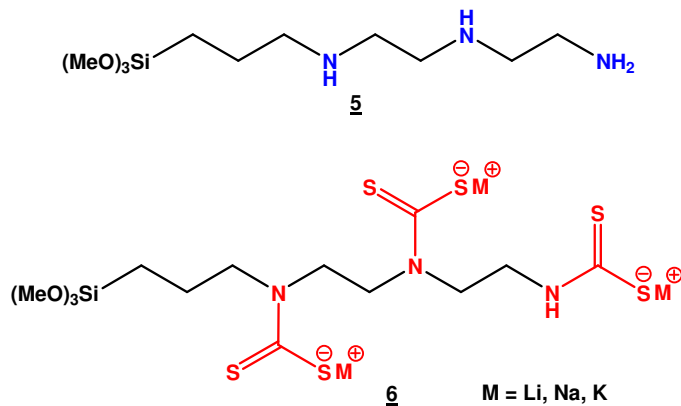
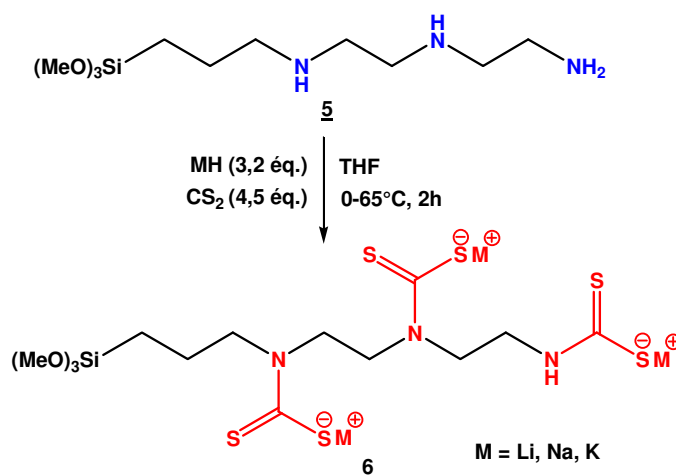


Figure 18

Les réactions ont été menées comme précédemment, avec cette fois des quantités d'hydrure et de disulfure de carbone ajustées à hauteur de 3,2 et 4,5 équivalents par rapport à l'amine de départ. Le Tableau 11 récapitule les conditions expérimentales et les résultats obtenus.

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

Tableau 11 – Conditions réactionnelles et résultats des synthèses des *tris*-siloxydithiocarbamates **6** à partir du précurseur silylé *tris*-aminé **5**.



Entrée	Base	Rendement (%)	Produit
1	LiH	98	6a
2	NaH	98	6b
3	KH	96	6c

L'utilisation de 3,6 équivalents d'hydrures et 4,5 équivalents de CS₂ dans le THF conduit aux *tris*-siloxydithiocarbamates attendus avec d'excellents rendements.

L'extension aux dérivés *bis*- et *tris*-aminés de la méthode développée pour la synthèse de *mono*-siloxydithiocarbamates a permis de former les siloxydithiocarbamates attendus. Le protocole de dithiocarbamation mis au point est donc une voie de synthèse efficace et généralisable aux polyamines, qui permet d'isoler quantitativement et rapidement les monomères souhaités. Son principal avantage réside dans le fait qu'il permet de préserver l'intégrité chimique du motif siloxane.²²⁷

²²⁷ S. Goubert-Renaudin, R. Schneider, A. Walcarius, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 2113-2116

II.2.2. Synthèse de *N,N*-dialkyldithiocarbamates

II.2.2.1. Introduction

Les études sur les silices greffées par le *mono*-siloxydithiocarbamate **2** (Figure 19), effectuées dans le cadre du Doctorat de Lydie Tzanis, semblent indiquer une instabilité de ces matériaux en milieu aqueux.

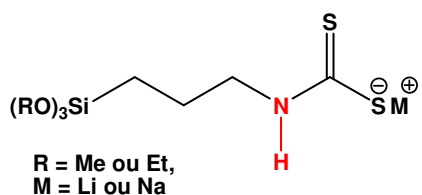


Figure 19

Celle-ci se traduit par un pH élevé (9,5 à 10) lors de la mise en suspension de la silice en solution aqueuse, suggérant la libération d'espèces basiques par le matériau, mais aussi par une libération de silicium en solution à pH libre presque aussi importante que celle observée dans le cas de silices aminopropylées. La fonction dithiocarbamate ($\text{pK}_a \sim 3$) est pourtant intrinsèquement moins basique que le groupement aminé (pK_a de la propylamine $\sim 10,5$), ce qui tend à indiquer que les groupements dithiocarbamate immobilisés à la surface de la silice réagissent et forment des espèces basiques.

La stabilité des dithiocarbamates en solution a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature qui ont mis en évidence le rôle joué par l'hydrogène porté par l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate dans les processus de dégradation du composé.^{147,149,169} Les Schémas 36 à 38 présentent ces voies de décomposition.

Sous l'action d'une base, la fonction dithiocarbamate peut se dégrader en isothiocyanate :

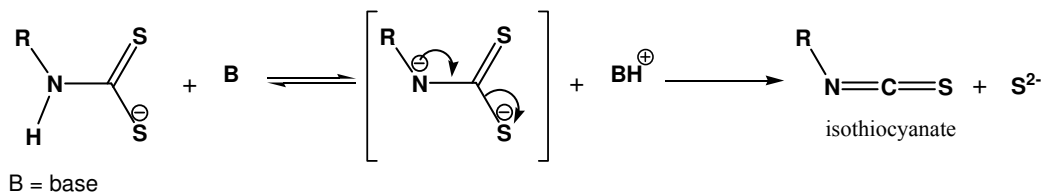


Schéma 36

¹⁴⁷ S. J. Joris, K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 647-651

¹⁴⁹ E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, J. D. Franco, A. Schutz, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, 1598-1603

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Lutrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

En milieu acide, le transfert intramoléculaire de l'hydrogène de l'atome d'azote vers l'atome de soufre aboutit également à la formation de l'isothiocyanate :

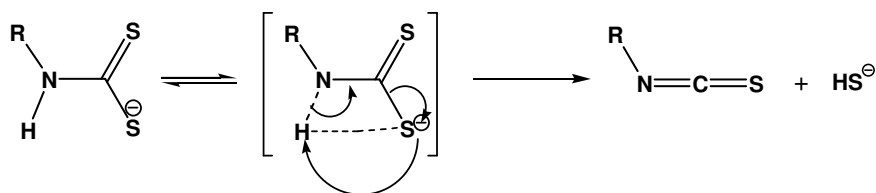


Schéma 37

Une dernière voie implique la protonation du dithiocarbamate suivie de la décomposition de l'acide dithiocarbamique peu stable en amine.

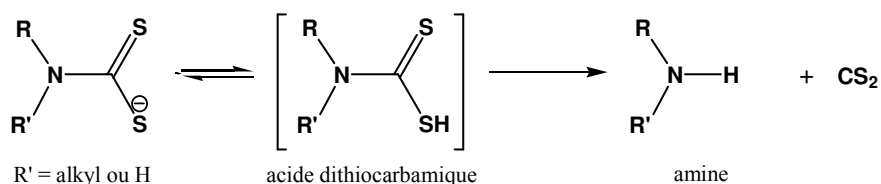


Schéma 38

En revanche, les dérivés *N,N*-dialkyldithiocarbamate, c'est-à-dire ceux dont l'azote est porteur de deux groupements alkyle, sont décrits comme plus stables que leurs homologues monoalkylés.^{147,169} En effet, la présence du second groupement alkyle empêche la décomposition en isothiocyanate et ralentit la dégradation en amine. Par conséquent, on peut supposer que le greffage de la silice par un *N,N*-dialkylsiloxydithiocarbamate (Figure 20), plutôt que par un *mono*-alkyldithiocarbamate, conduirait à un matériau plus stable en solution.

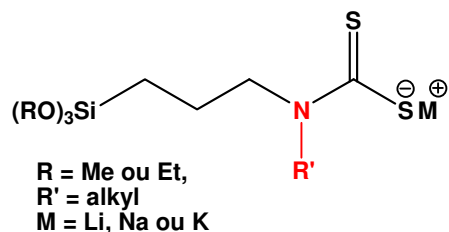


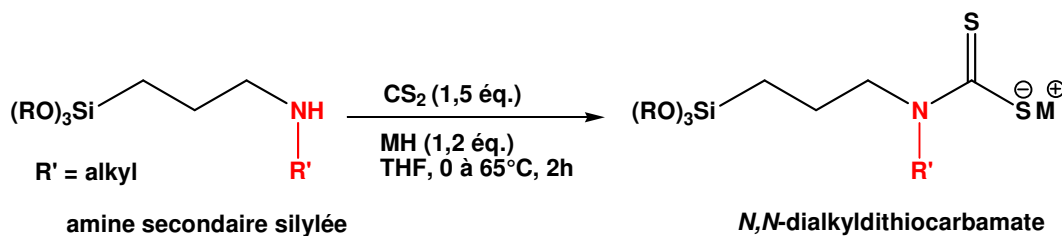
Figure 20

Afin de vérifier cette hypothèse, la synthèse de siloxydithiocarbamates *N,N*-dialkylés a été entreprise.

¹⁴⁷ S. J. Joris, K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 647-651

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Lutrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

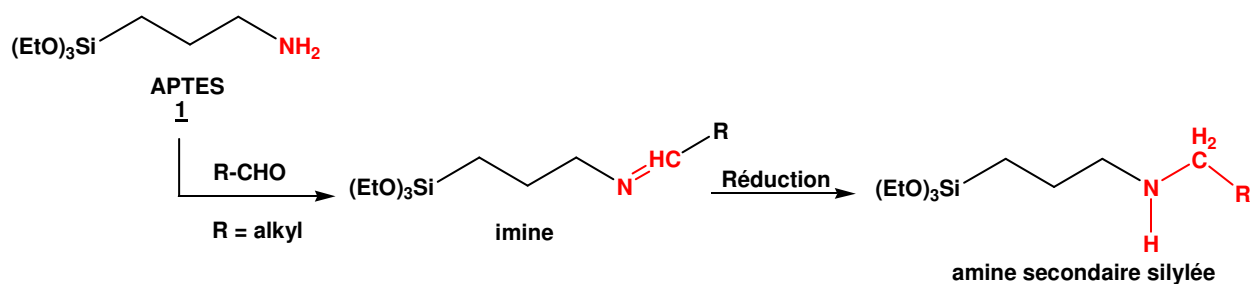
Ces composés devraient être facilement accessibles par l'application du protocole de dithiocarbamation précédemment mis au point sur une amine secondaire silylée, comme le décrit le Schéma 39.



Sch\u00e9ma 39

Cependant, les amines secondaires silyl\u00e9es ne sont pas commerciales et nous avons \u00e9t\u00e9 contraints de r\u00e9aliser leur synth\u00e8se.

Ces compos\u00e9s peuvent \u00eatre obtenus par amination r\u00e9ductrice d'amines primaires. Cette r\u00e9action implique d'abord la formation d'une imine par r\u00e9action d'un ald\u00e9hyde R-CHO avec une amine primaire silyl\u00e9e comme l'APTES, puis la r\u00e9duction de l'imine en amine secondaire (Sch\u00e9ma 40).



Sch\u00e9ma 40

II.2.2.2. Synth\u00e8se des imines

Les imines sont obtenues par addition nucl\u00e9ophile d'une amine sur un ald\u00e9hyde. Le m\u00e9canisme de cette r\u00e9action est d\u00e9taill\u00e9 Sch\u00e9ma 41.

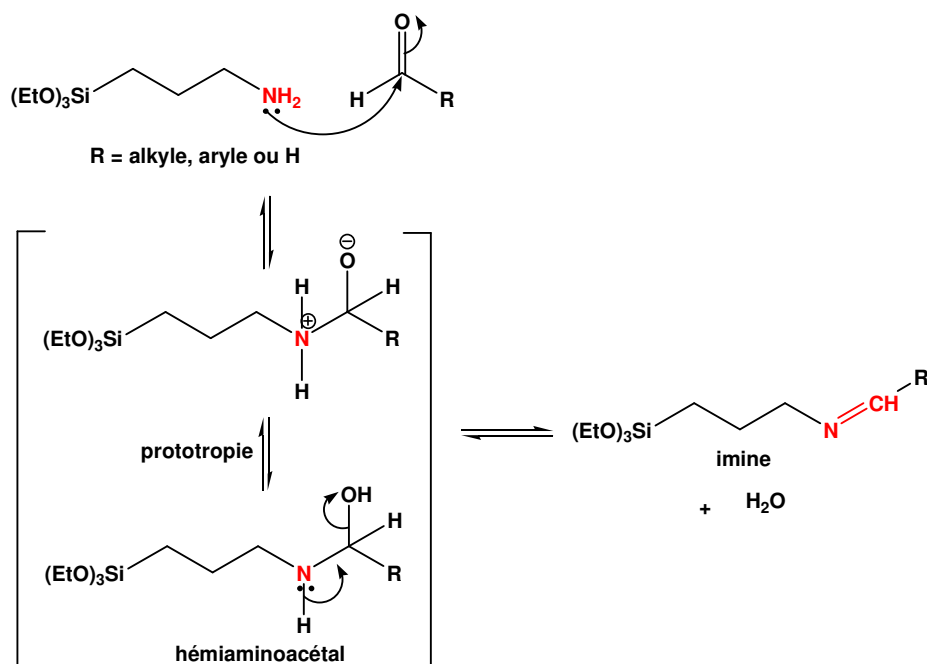


Schéma 41

L'imine et l'eau formées sont en équilibre avec l'amine primaire de départ et l'aldéhyde. L'eau doit être éliminée au fur et à mesure de la réaction afin de déplacer l'équilibre vers la droite et ainsi assurer la conversion maximale de l'amine primaire en imine. Pour ce faire, un montage de Dean-Starck peut être employé ou plus simplement, la réaction peut être réalisée en présence de tamis moléculaire, qui piège l'eau formée dans le milieu réactionnel.

Contrairement aux dithiocarbamates, la formation d'imines à partir d'aminopropylsilanes est bien documentée dans la littérature.^{228,229,230} Ces composés ont notamment été greffés sur des silices, voire même directement produits à partir de silices aminées, pour des applications en catalyse.^{231,232}

La synthèse de plusieurs *N,N*-dialkylsiloxydithiocarbamates a été entreprise. Disposer de plusieurs types de ces composés pourrait permettre de mettre en évidence une éventuelle influence de la structure du précurseur silylé sur les propriétés de complexation des silices ainsi greffées.

²²⁸ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. J. Pike, S. Wimperis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 633, 173-181

²²⁹ M. Lagasi, P. Moggi, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2002**, 182-183, 61-72

²³⁰ K. Yu, W. Sommer, M. Weck, C. W. Jones, *Journal of Catalysis*, **2004**, 226, 101-110

²³¹ K. A. Utting, D. J. Macquarrie, *New Journal of Chemistry*, **2000**, 24, 591-595

²³² A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martinez-Manez, J. Soto, D. Beltran, P. Amoros, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 2721-2731

Ainsi, deux types d'aldéhydes ont été employés :

- des aldéhydes aliphatiques, en l'occurrence l'acétaldéhyde (CH_3CHO) et le valéraldéhyde ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$)
- un aldéhyde aromatique : le benzaldéhyde.

II.2.2.2.a. A partir d'aldéhydes aliphatiques

• Cas de l'acétaldéhyde

Les premiers essais ont été effectués avec l'éthanal (ou acétaldéhyde), liquide très volatil (Téb = 21°C). Cette faible température d'ébullition a nécessité de mener la réaction en réacteur scellé afin d'éviter toute perte de ce réactif.

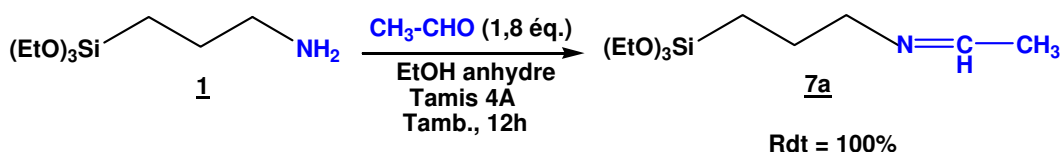


Schéma 42

Le protocole décrit par Bedford *et al.*,²²⁸ c'est-à-dire le traitement de l'aminosiloxane **1** par un excès d'acétaldéhyde (1,8 éq.) dans l'éthanol en présence de tamis moléculaire 4 Å, a conduit à l'imine **7a** de manière quantitative.

• Cas du valéraldéhyde

En parallèle, un autre aldéhyde aliphatique a également été employé afin de former l'imine silylée, il s'agit du *n*-pentanal ou valéraldéhyde. Sa masse moléculaire plus importante que celle de l'acétaldéhyde lui confère une température d'ébullition supérieure (Téb. = 102°C), susceptible de faciliter sa manipulation. Les premières expériences ont été menées dans des conditions similaires à celles employées pour la réaction avec l'acétaldéhyde. Cependant, l'analyse RMN ^1H du produit isolé a révélé la présence de l'imine attendue en mélange avec son énamine (Schéma 43).

²²⁸ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. J. Pike, S. Wimperis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 633, 173-181

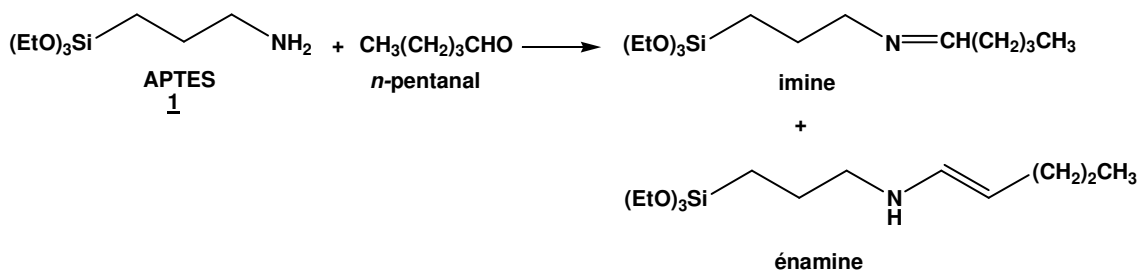


Schéma 43

Malgré une variation des conditions de réaction (40°C dans l'éthanol et à 80°C dans le toluène), l'imine a toujours été obtenue en mélange avec l'énamine. Celle-ci ne pourra pas être réduite en amine secondaire par NaBH_4 lors de l'étape ultérieure de réduction de l'imine. Nous n'avons donc pas poursuivi nos essais avec le valéraldéhyde.

II.2.2.b. A partir d'un aldéhyde aromatique : le benzaldéhyde

La formation de l'imine à partir de l'APTES et de l'acétaldéhyde n'ayant pas posé de problème particulier, le benzaldéhyde a également été étudié. Son emploi devrait permettre d'accéder facilement à l'imine correspondante puisque la présence du cycle aromatique rend ce type d'aldéhydes plus électrophiles et donc plus réactifs que leurs homologues aliphatiques. Contrairement à l'acétaldéhyde, la température d'ébullition plus élevée du benzaldéhyde ($T_{\text{éb.}} = 178\text{-}179^\circ\text{C}$) a permis de travailler en réacteur non scellé et sous atmosphère inerte dynamique, le mélange réactionnel a ainsi pu être chauffé à reflux de l'éthanol pendant 12 heures. Notons également qu'un équivalent de benzaldéhyde par rapport à l'amine a été employé (Schéma 44).

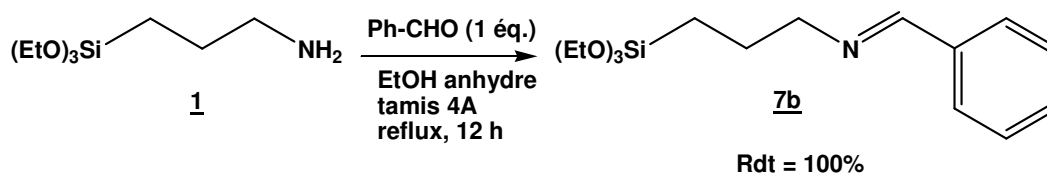


Schéma 44

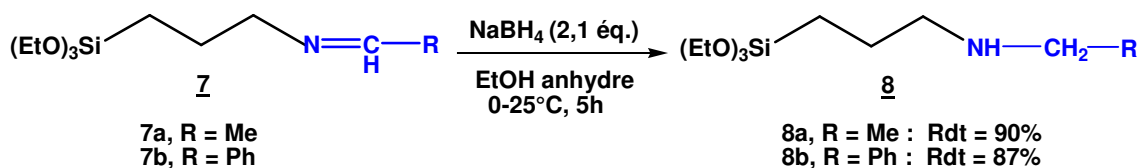
L'imine du benzaldéhyde **7b** a été isolée avec un rendement quantitatif après 12 h de réaction à reflux dans l'éthanol.

II.2.2.3. Réduction des imines : synthèse des amines secondaires

La réduction des imines permet de transformer la double liaison $\text{N}=\text{C}$ en liaison simple $\text{NH}-\text{CH}$ et ainsi d'accéder à l'amine secondaire. Cette réduction peut être réalisée par

hydrogénation catalytique ou par emploi d'un hydrure tel que le borohydrure de sodium NaBH₄.

Nous inspirant d'un des nombreux protocoles de la littérature,^{233,234} la réduction des deux imines (**7a-b**) précédemment synthétisées en amines secondaires (**8a-b**) a été effectuée en employant 2,1 équivalents de borohydrure de sodium NaBH₄ dans l'éthanol anhydre. Le Schéma 45 décrit la réaction et les résultats obtenus.



Les amines secondaires **8a-b** sont isolées avec des rendements proches de 90 %. Les analyses RMN ¹H et ¹³C confirment l'intégrité chimique du motif siloxane, qui n'a pas subi d'hydrolyse durant cette réaction.

En effet, la réduction des imines est ici une étape particulièrement délicate puisque l'emploi de NaBH₄ nécessite l'hydrolyse des sels de bore formés et requiert, par conséquent, un lavage à l'eau du produit brut obtenu. Afin de préserver au maximum le motif siloxane des molécules, ce lavage, indispensable, doit être effectué rapidement avec la plus grande précaution. Après évaporation du mélange réactionnel, le produit brut est solubilisé dans du dichlorométhane, le lavage à l'eau est réalisé dans une ampoule à décanter, les sels de bore se solubilisant dans cette phase aqueuse. Le séchage de la phase organique, sa filtration et son évaporation sous pression réduite permettent d'isoler l'amine secondaire avec une excellente pureté.

Il convient cependant de remarquer que le chauffage à 40°C et la mise à reflux du milieu réactionnel préconisés par les auteurs,²²⁹ ont engendré entre nos mains une hydrolyse partielle du motif siloxane lors des premiers essais. Le passage à des conditions plus douces (addition de NaBH₄ à 0°C, puis remontée progressive de la température jusqu'à l'ambiante) a donc été indispensable pour obtenir les amines secondaires silylées tout en maintenant intact le groupement siloxane.

²²⁹ M. Lagasi, P. Moggi, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2002**, 182-183, 61-72

²³³ S. Tollari, A. Fumagalli, F. Porta, *Inorganica Chimica Acta*, **1996**, 247, 71-74

²³⁴ W. W. H. Wong, D. E. Phipps, P. D. Beer, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2821-2829

II.2.2.4. Synthèse des dithiocarbamates

Disposant désormais d'amines secondaires silylées, le protocole de dithiocarbamation a pu être appliqué. Les amines de départ (**8a-b**) étant secondaires, c'est-à-dire plus nucléophiles que des amines primaires, ces conditions devraient permettre d'isoler sans difficultés les *N,N*-dialkyldithiocarbamates de manière quantitative. Les résultats sont présentés sur le Schéma 46.

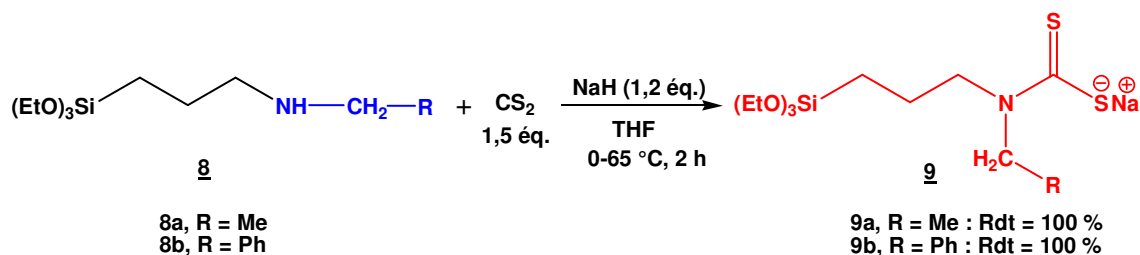


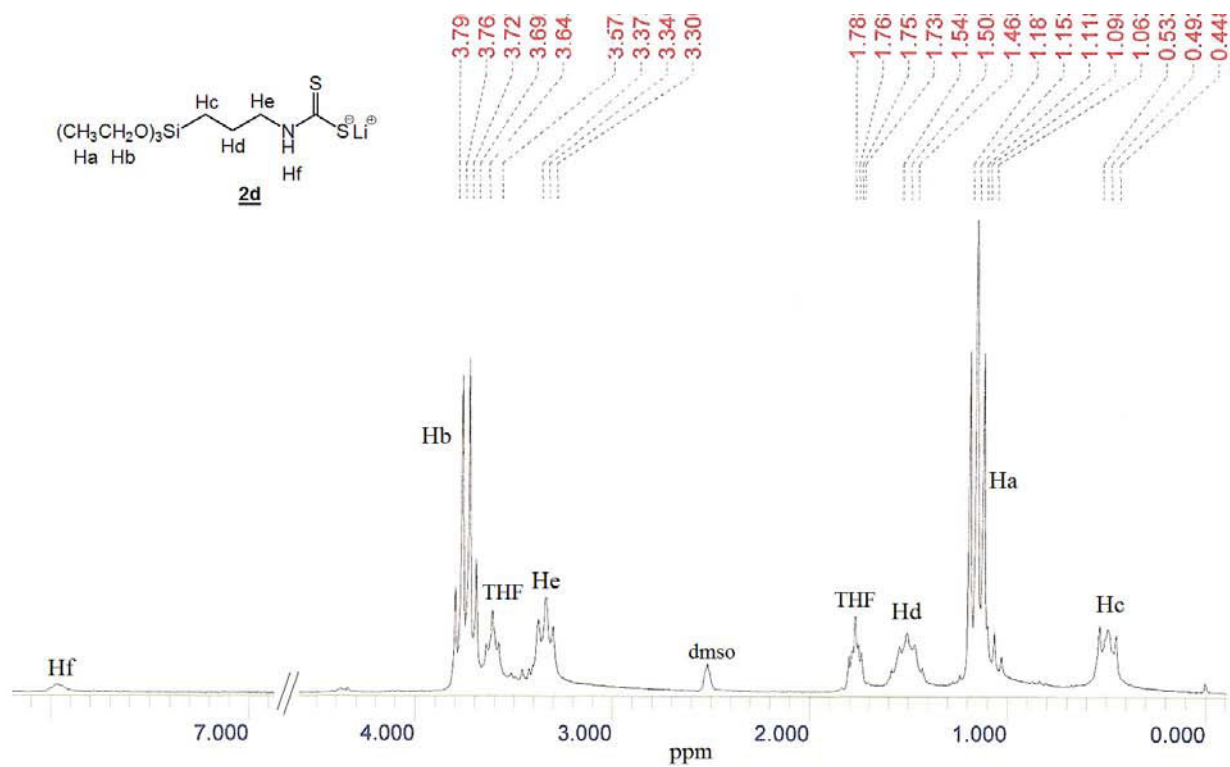
Schéma 46

Les deux siloxydithiocarbamates **9a** et **9b** ont été isolés de manière quantitative après traitement par CS_2 et NaH dans le THF.

II.2.3. Etude de la stabilité du précurseur siloxydithiocarbamate dans les conditions de greffage sur silice

Comme mentionné précédemment, le greffage d'un organosilane sur silice implique la mise au reflux de ces deux composants dans le toluène pendant deux heures. Avant de procéder à cette réaction, il était nécessaire de s'assurer de la stabilité des siloxydithiocarbamates à greffer dans de telles conditions. Pour cela, le monomère a été mis au reflux dans du toluène sous atmosphère inerte. Après 2, 5 et 24 heures, le solvant a été évaporé et les analyses RMN ^1H et ^{13}C du produit obtenu ont été réalisées. Les spectres enregistrés dans le cas du *mono*-siloxydithiocarbamate **2d** sont présentés Figures 21 et 22.

(A)



(B)

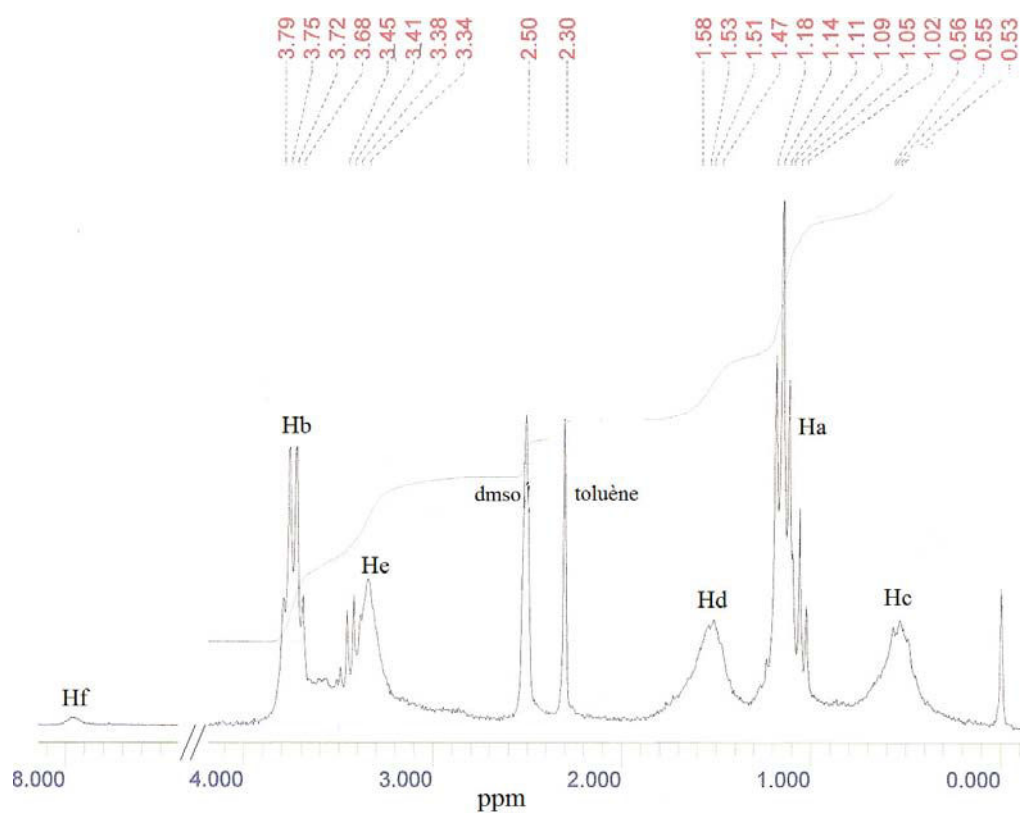


Figure 21 : Spectres RMN ^1H (200 MHz, $\text{dmsO}-d_6$) du *mono*-siloxydithiocarbamate **2d** (A) après synthèse et (B) après 24 heures au reflux du toluène.

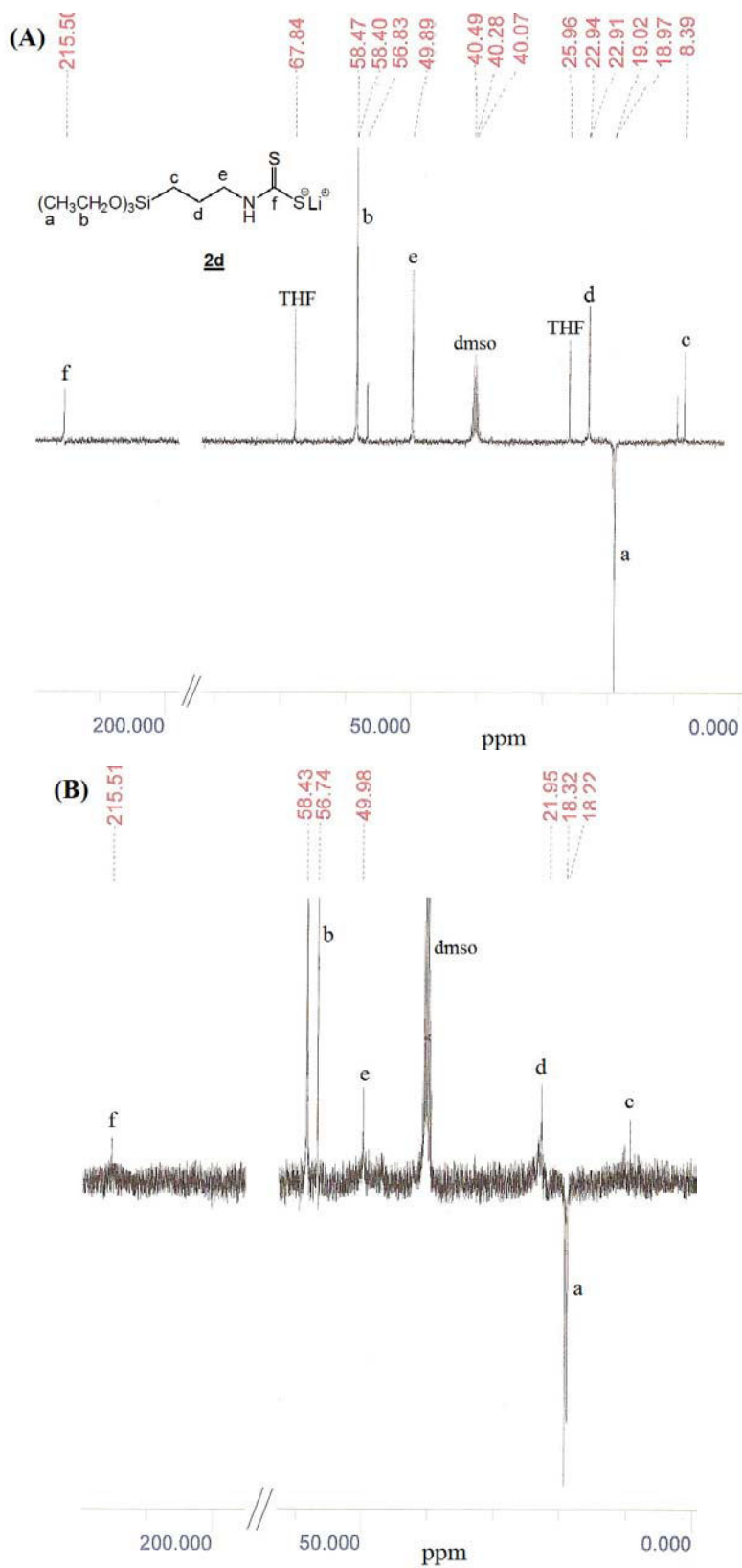


Figure 22 : Spectres RMN APT ^{13}C (50 MHz, dmsco-d_6) du *mono-siloxydithiocarbamate* **2d** (A) après synthèse et (B) après 24 heures au reflux du toluène.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C du composé **2d** ne montrent aucune dégradation de ce produit après 24 heures au reflux du toluène. Les spectres avant et après traitement sont identiques et démontrent ainsi la stabilité de la molécule dans ces conditions de greffage.

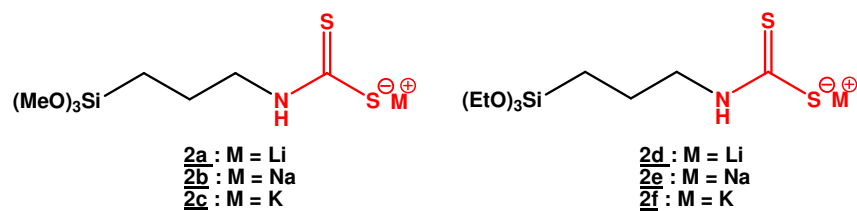
Le dédoublement des signaux des atomes de carbone a, b, c et des protons Ha, Hb est attribué à l'hydrolyse partielle du motif siloxane due à la présence d'eau résiduelle dans le dms $o-d_6$.

II.2.4. Conclusion

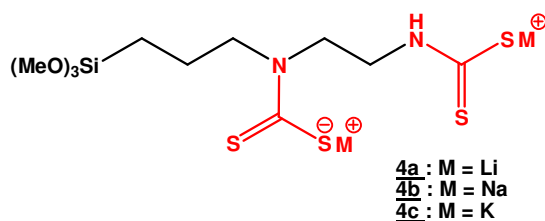
Nous avons mis au point une méthode de dithiocarbamation permettant d'accéder rapidement et efficacement à divers siloxydithiocarbamates à partir d'aminosiloxanes commerciaux. Nous disposons de quatorze organosilanes porteurs de la fonction dithiocarbamate (Figure 23) :

- des *N*-alkylsiloxydithiocarbamates possédant :

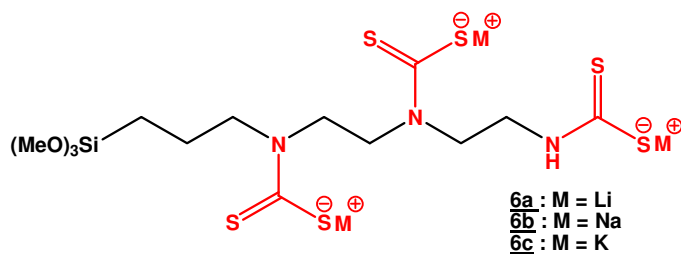
- 1 fonction dithiocarbamate :



- 2 fonctions dithiocarbamate :



- 3 fonctions dithiocarbamate :



- deux *N,N*-dialkylsiloxydithiocarbamates :

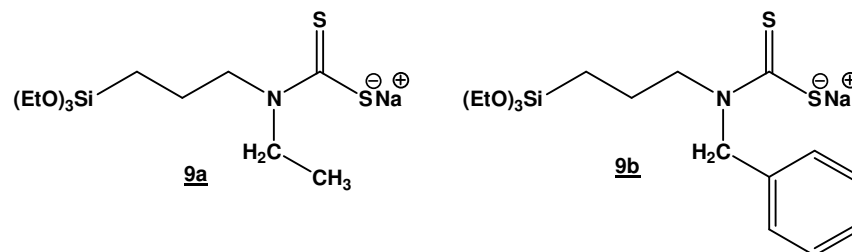


Figure 23

Les protocoles de synthèse ainsi que la caractérisation des composés synthétisés sont présentés dans le Chapitre IV de ce manuscrit.

La stabilité de ces molécules au reflux du toluène a permis d'entreprendre le greffage de ces composés sur silice afin de développer une nouvelle voie d'accès à des silices modifiées par

des fonctions dithiocarbamate. Les premiers travaux ont été menés avec le *mono*-siloxydithiocarbamate **2**.

En parallèle, des silices ont été fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate selon la procédure en deux étapes décrite dans la littérature. La caractérisation des silices obtenues par ces deux voies a permis de comparer ces deux approches et constitue la section suivante de ce chapitre.

Concernant les *N,N*-dialkylsiloxydithiocarbamates, leur greffage sur silice et la stabilité des matériaux résultants a fait l'objet d'études dans le cadre du Doctorat de Lydie Tzanis. Les résultats ont révélé que pour l'application visée (immobilisation sur cartouche de silice de Co(II) et Ni(II) par extraction solide-liquide), le *N,N*-dialkylsiloxydithiocarbamate benzylé **9b**, même s'il ne conduit pas à un matériau plus stable que celui greffé par le *mono*-siloxydithiocarbamate **2**, s'avère le plus intéressant.

Parmi les *mono*-siloxydithiocarbamates étudiés, aucune différence de comportement n'a été observée en fonction du contre-ion de la fonction dithiocarbamate, ni même entre les composés porteurs du motif $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ et $-\text{Si}(\text{OEt})_3$.

II.3. Synthèse et caractérisation des silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate

II.3.1. Introduction

II.3.1.1. Rappel de la problématique

Les silices modifiées par des fonctions dithiocarbamate sont étudiées et utilisées depuis de nombreuses années. Néanmoins, leur préparation est toujours décrite dans la littérature selon une même procédure impliquant deux étapes : (1) l'accès à une silice aminée, disponible commercialement ou qui peut être synthétisée par greffage d'un gel de silice par l'APTES par exemple, suivi de (2) la réaction de ce matériau avec le disulfure de carbone afin de générer les fonctions dithiocarbamate (Schéma 47). Cette réaction peut nécessiter le recours à une base. Le nombre d'équivalents de CS₂ employés ou la température de réaction sont fonction des auteurs.

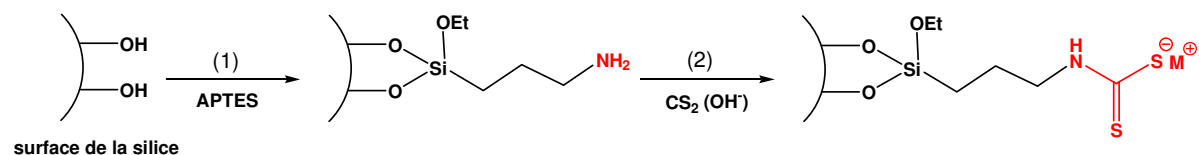


Schéma 47 : Fonctionnalisation de la silice par les groupements dithiocarbamate : procédure en deux étapes.

Même si cette voie d'accès reste la seule répertoriée dans la littérature, peu de travaux relatent une caractérisation complète des matériaux ainsi fonctionnalisés.¹⁶⁸ La plupart du temps, seule la présence des fonctions dithiocarbamate est brièvement décrite (analyse élémentaire, IR) et les silices greffées sont ensuite rapidement utilisées dans le cadre de l'application visée par les auteurs, traditionnellement la fixation d'espèces métalliques.^{67,164}

Ainsi, bien que ces analyses attestent de la conversion de fonctions amine en entités dithiocarbamate, elles ne permettent pas d'évaluer la quantitativité de cette réaction, qui reste un point inabordable dans la majorité des publications. En particulier, on reste peu renseignés sur

⁶⁷ M.E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶⁴ J.G.P. Espinola, J.M.P. de Freitas, S.F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

la présence d'amines résiduelles au sein des matériaux ainsi préparés.^{170,173} Ceci constitue pourtant un point très important lorsque l'on sait combien la présence de tels groupements basiques est susceptible d'influencer la stabilité chimique de la silice en milieu aqueux.¹

Actuellement encore, des questions subsistent donc sur la possibilité d'obtenir des silices fonctionnalisées intégralement par des groupements dithiocarbamate par cette voie de synthèse en deux étapes. Cet aspect revient à s'interroger sur la conversion totale des sites aminés en fonction dithiocarbamate, qui peut relever de deux types de limitations possibles :

- une limitation diffusionnelle des espèces au sein du matériau impliquant une accessibilité limitée des molécules de CS₂ aux sites aminés ;
- une limitation de type « réactionnel » (réactivité du disulfure de carbone sur les groupes -NH₂), conduisant à une conversion non quantitative des amines.

Le premier aspect peut être vérifié en comparant la quantitativité de la réaction du disulfure de carbone sur deux types de silices aminées : un gel non ordonné et un matériau mésoporeux à structure régulière. Ces solides mésostructurés fonctionnalisés permettent en effet une meilleure accessibilité des espèces aux sites réactionnels.^{30,62}

Concernant le second point, la réaction du disulfure de carbone sur la silice aminée pour former les groupes dithiocarbamate peut être conduite en l'absence ou en présence d'une base, qui permet la conversion de l'acide dithiocarbamique en dithiocarbamate. La limitation de type réactionnel peut être mise en évidence en comparant la quantitativité de la conversion des sites aminés en dithiocarbamate lorsque la fonctionnalisation est réalisée avec et sans base. En outre, l'instabilité chimique de la silice dans des conditions basiques suscite des interrogations quant aux conséquences de l'emploi d'une base sur l'organisation à longue distance des matériaux, en particulier dans le cas de silices mésostructurées. L'étude de silices organisées permettra d'étudier ce point.

La procédure de fonctionnalisation en deux étapes semble donc souffrir de limitations, que nous nous attacherons à vérifier et à caractériser dans ce travail.

¹ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁶² L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials*, **1997**, 9, 500-503

¹⁷⁰ J. F. Dingman, K. M. Gloss, E. A. Milano, S. Siggia, *Analytical Chemistry*, **1974**, 46, 774-777

¹⁷³ A. W. Trochimczuk, B. N. Kolarz, *European Polymer Journal*, **2000**, 26, 2359-2363

Par ailleurs, afin de pallier à ces limitations, une nouvelle voie de synthèse des silices fonctionnalisées par le groupement dithiocarbamate est proposée : le greffage direct d'un dérivé siloxydithiocarbamate, précédemment synthétisé, sur la silice (Schéma 48).

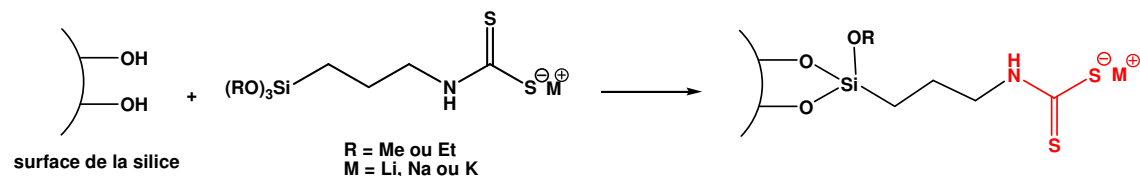


Schéma 48 : Fonctionnalisation de la silice par les groupements dithiocarbamate : procédure en une étape.

Cette procédure permettrait d'obtenir en une seule étape une silice intégralement modifiée par des groupes dithiocarbamate, tout en s'affranchissant de l'emploi d'un composé basique et de la présence d'amines résiduelles dans le matériau.

II.3.1.2. Les différentes voies de fonctionnalisation et matériaux utilisés

II.3.1.2.a. Voies de fonctionnalisation

Pour comparer l'efficacité de la méthode de préparation de silices modifiées par les groupements dithiocarbamate que nous proposons à celle décrite dans la littérature, des silices ont été synthétisées suivant ces deux voies de fonctionnalisation :

- la procédure en une étape (Schéma 48), qui consiste en le greffage direct du dérivé siloxydithiocarbamate 2, dont la structure est rappelée Figure 24.

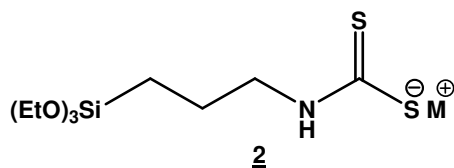


Figure 24: Représentation du dérivé siloxydithiocarbamate utilisé pour le greffage de silices.

- la procédure en deux étapes, décrite dans la littérature (Schéma 47, page 110): les silices sont greffées par l'APTES avant d'être traitées avec le disulfure de carbone.

Deux variantes de cette réaction ont été étudiées afin de vérifier l'existence éventuelle d'une limitation de type réactionnel dans le système :

- la réaction est réalisée sans base
- l'ajout d'une base, en l'occurrence l'hydroxyde de tétraéthylammonium, est réalisé dans le milieu lors du traitement de la silice aminée avec le disulfure de carbone

II.3.1.2.b. Silices étudiées

Ces réactions ont été effectuées sur plusieurs types de silices mésoporeuses, afin de mettre en évidence un éventuel effet de la voie de fonctionnalisation sur l'organisation du matériau :

- un gel de silice non organisé : K60. La taille moyenne de ses pores est de 7 nm.
Il s'agit d'une silice commercialisée par Merck.
- des silices ordonnées, dont la structure présente une organisation de type hexagonale.
 - o SBA-15, dont le diamètre des pores est de l'ordre de 7 nm
 - o MCM-41, dont le diamètre des pores est de l'ordre de 3 nm

Ces silices ont été préparées selon le procédé sol-gel par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse. Les protocoles opératoires ainsi que les caractéristiques de ces matériaux sont décrits dans le Chapitre IV.

II.3.2. Caractérisation des matériaux

II.3.2.1. Analyse élémentaire et analyse BET

Les trois types de silice, K60, MCM-41 et SBA-15, synthétisés par greffage de l'APTES ou du siloxydithiocarbamate **2** ont tout d'abord été caractérisés par analyse élémentaire et adsorption-désorption d'azote à 77 K.

II.3.2.1.a. Analyse élémentaire

Le Tableau 12 regroupe les valeurs du pourcentage massique d'azote de chaque silice déterminé par analyse élémentaire. A partir de ce pourcentage, le taux de fonctionnalisation (ou taux de greffage) du matériau est calculé : il s'agit du nombre de millimoles de précurseur silylé greffé par gramme de silice fonctionnalisée. Il a été obtenu en considérant qu'une mole d'azote est apportée par le greffage d'une mole d'organosilane (une molécule de chacun des précurseurs silylés ici étudié portant un atome d'azote).

Tableau 12 – Résultats des analyses élémentaires des silices K60, SBA-15 et MCM-41 greffées par l'APTES et le siloxydithiocarbamate 2. Le taux de fonctionnalisation de chaque matériau a été calculé à partir du pourcentage massique de l'élément azote obtenu par analyse.

Matériau	Pourcentage massique de l'élément Azote (%)	Taux de fonctionnalisation du matériau (mmol/g de silice fonctionnalisée)
K60 + APTES	1,80	1,28
K60 + siloxydithiocarbamate <u>2</u>	1,61	1,15
SBA-15 + APTES	2,03	1,45
SBA-15 + siloxydithiocarbamate <u>2</u>	1,75	1,25
MCM-41 + APTES	2,21	1,58
MCM-41+ siloxydithiocarbamate <u>2</u>	1,87	1,34

Que ce soit pour l'APTES ou le siloxydithiocarbamate, la présence d'azote au sein de chacune des silices analysées atteste du greffage effectif du matériau, que sa structure soit organisée ou non.

Les résultats obtenus montrent par ailleurs que pour l'ensemble des silices étudiées, K60, SBA-15 et MCM-41, le taux de fonctionnalisation de la silice aminée est environ 15 % supérieur à celui obtenu par greffage du monomère siloxydithiocarbamate 2 dans des conditions réactionnelles similaires.

Cette différence, certes peu importante, est probablement liée à la plus grande taille des dérivés dithiocarbamate par rapport à l'APTES et / ou à leur caractère chargé (la charge négative portée par l'atome de soufre est contre balancée par le contre-ion). Bien que dans la littérature, le taux de fonctionnalisation des matériaux porteurs de groupements dithiocarbamate soit généralement déterminé par l'analyse élémentaire du soufre, nous nous sommes basés, dans notre cas, sur celle de l'azote.^{67,164}

Effectivement, l'analyse élémentaire des siloxydithiocarbamates révèle que le rapport du nombre de moles d'atomes de soufre dans la molécule sur le nombre de moles d'atomes d'azote (noté par la suite S/N) vaut deux. Cette valeur est celle attendue puisque la fonction dithiocarbamate est constituée de deux atomes de soufre et un atome d'azote. Ces analyses ne laissent donc aucun doute quant à l'intégrité chimique de la fonction dithiocarbamate.

⁶⁷ M.E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶⁴ J.G.P. Espinola, J.M.P. de Freitas, S.F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

Néanmoins, dans le cas de l'analyse élémentaire de silices greffées par ces précurseurs, ce rapport excède rarement 1, ce qui traduirait une perte de soufre au niveau du matériau.

Les tests de stabilité effectués précédemment sur les monomères siloxydithiocarbamate ont démontré la stabilité de ces molécules dans les conditions de greffage. Par conséquent, il semblerait que la perte de soufre observée soit liée au greffage ou à la mise en contact du monomère avec la silice.

Deux hypothèses sont alors envisagées pour expliquer cette observation :

- une dégradation d'une partie des fonctions dithiocarbamate en fonctions amine à la surface du matériau.^{149,169} Comme représenté sur le Schéma 49, cette dégradation pourrait résulter de la réaction acide-base entre la fonction dithiocarbamate et un groupement silanol de la surface de la silice. La protonation du groupement dithiocarbamate conduirait à l'acide dithiocarbamique, peu stable, qui générerait une fonction amine par élimination de CS₂.

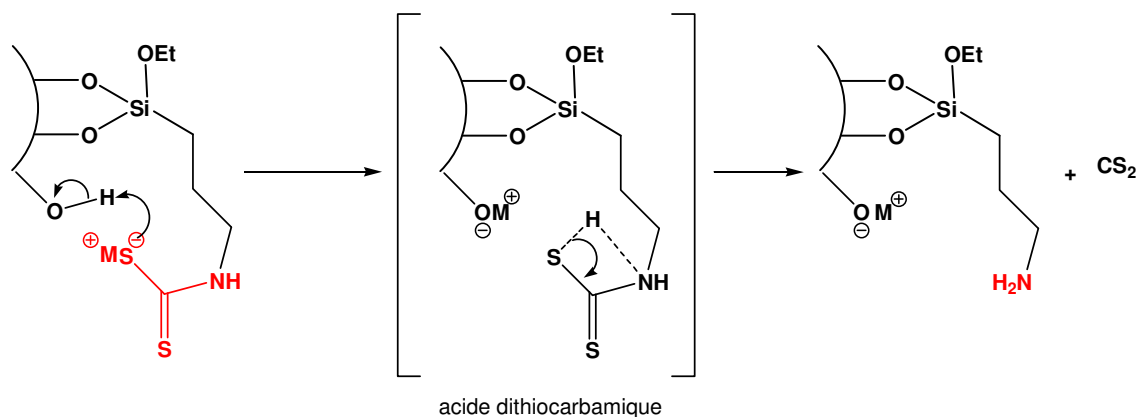


Schéma 49 : Mécanisme de dégradation de la fonction dithiocarbamate en fonction amine.

- une dégradation de la fonction dithiocarbamate en isothiocyanate, qui résulterait du transfert intramoléculaire du proton porté par l'azote vers le soufre (Schéma 50).^{147,236}

¹⁴⁷ S. J. Joris, K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 647-651

¹⁴⁹ E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, J. D. Franco, A. Schutz, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, 1598-1603

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

²³⁶ W. M. Draper, D. E. Wakeham, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1993**, 41, 1129-1133

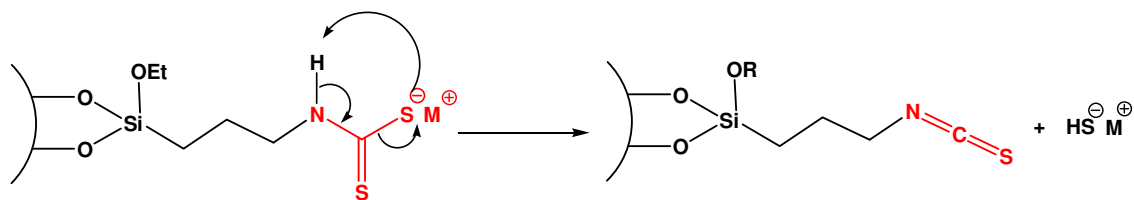


Schéma 50 : Mécanisme de dégradation de la fonction dithiocarbamate en fonction isothiocyanate.

Afin de vérifier ces hypothèses, plusieurs essais ont été réalisés en analyse élémentaire. On sait que si le rapport S / N du siloxydithiocarbamate est bien égal à 2, il chute à 1 après greffage de la molécule sur la silice.

L'analyse du mélange mécanique du précurseur **2** et de la silice K60 (broyage à l'aide d'un mortier et d'un pilon, selon une proportion de 2 mmol de précurseur par gramme de silice) conduit également à un rapport S / N de 1. Par contre, lorsque de la même façon, la molécule est mélangée à un polymère, le polyvinylglycol, le rapport S / N est maintenu à 2.

Ces tests ont été répétés avec un composé dithiocarbamate commercial, le diéthylthiocarbamate et ont conduit aux mêmes observations.

La présence de silice semble donc perturber le dosage de soufre en analyse élémentaire, dont la valeur est alors sous estimée. Ce phénomène avait déjà été suspecté lors de l'analyse de silices fonctionnalisées par des groupements thiol (-SH) précédemment menée au sein de notre équipe. A ce stade, nous ne pouvons donc conclure quant au maintien ou non de l'intégrité chimique des groupements dithiocarbamate greffés.

Aussi, la seule mesure de l'azote ne suffit pas pour déterminer la quantité de ligands dithiocarbamate présents sur les silices fonctionnalisées en deux étapes : ce seul élément ne donne aucune information sur le degré de conversion des amines en entités dithiocarbamate. D'ailleurs, en ce qui concerne les silices obtenues par réaction du disulfure de carbone en présence d'une base, l'hydroxyde de tétraéthylammonium, les résultats de l'analyse élémentaire montrent des pourcentages massiques d'azote très élevés (entre 10 et 15 %). Ils sont attribués à la présence de résidus de la base dans le matériau, et ce malgré le rinçage de ces silices avec l'isopropanol et le toluène après synthèse. Lorsque le traitement avec CS₂ est effectué en l'absence de base, le pourcentage d'azote est le même que celui présent dans la silice aminée de départ, comme attendu.

II.3.2.1.b. Adsorption de N₂ à 77 K : analyse BET

Les analyses BET ont été effectuées sur des silices greffées par l'APTES ou le dérivé siloxydithiocarbamate, ainsi que sur les silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate selon la procédure en deux étapes. L'aire spécifique de ces matériaux et leur volume poreux ont ainsi été déterminés. Les Tableaux 13 à 15 présentent les caractérisations des silices K60, SBA-15 et MCM-41. Les matériaux sont regroupés en fonction du nombre d'étapes que leur fonctionnalisation a impliqué.

Les tableaux regroupent également la variation de l'aire spécifique et du volume poreux par rapport à la silice non modifiée pour l'ensemble des matériaux fonctionnalisés.

Tableau 13 – Résultats des analyses BET des silices non organisées K60 : aire spécifique et volume poreux des silices K60 non modifiée, K60 fonctionnalisées par greffage des précurseurs amine et dithiocarbamate et K60 fonctionnalisées en deux étapes par réaction avec le disulfure de carbone. La variation (%) est relative à l'aire spécifique et au volume poreux des matériaux fonctionnalisés par rapport aux valeurs de la silice K60 non modifiée.

Matériau	Aire spécifique (m ² /g)		Volume poreux (mL/g)	
	Valeurs	Variation (%)	Valeurs	Variation (%)
K60	457	–	0,81	–
Fonctionnalisation en une étape :				
K60 + APTES	323	- 29	0,49	- 40
K60 + siloxydithiocarbamate <u>2</u>	258	- 44	0,38	- 53
Fonctionnalisation en deux étapes :				
K60 + APTES + CS ₂	339	- 26	0,46	- 43
K60 + APTES + CS ₂ + OH ⁻	197	- 57	0,29	- 64

Tableau 14 – Résultats des analyses BET des silices ordonnées SBA-15 : aire spécifique et volume poreux des silices SBA-15 non modifiée, SBA-15 fonctionnalisées par greffage des précurseurs amine et dithiocarbamate et SBA-15 fonctionnalisées en deux étapes par réaction avec le disulfure de carbone. La variation (%) est relative à l'aire spécifique et au volume poreux des matériaux fonctionnalisés par rapport aux valeurs de la silice SBA-15 non modifiée.

Matériau	Aire spécifique (m ² /g)		Volume poreux (mL/g)	
	Valeurs	Variation (%)	Valeurs	Variation (%)
SBA-15	703	–	0,98	–
Fonctionnalisation en une étape :				
SBA-15 + APTES	412	- 41	0,72	- 27
SBA-15 + siloxydithiocarbamate	314	- 55	0,57	- 42
Fonctionnalisation en deux étapes :				
SBA-15 + APTES + CS ₂	450	- 36	0,69	- 30
SBA-15 + APTES + CS ₂ + OH ⁻	232	- 67	0,39	- 60

Tableau 15 - Résultats des analyses BET des silices ordonnées MCM-41 : aire spécifique et volume poreux des silices MCM-41 non modifiée, MCM-41 fonctionnalisées par greffage des précurseurs amine et dithiocarbamate et MCM-41 fonctionnalisées en deux étapes par réaction avec le disulfure de carbone. La variation (%) est relative à l'aire spécifique et au volume poreux des matériaux fonctionnalisés par rapport aux valeurs de la silice MCM-41 non modifiée.

Matériau	Aire spécifique (m ² /g)		Volume poreux (mL/g)	
	Valeurs	Variation (%)	Valeurs	Variation (%)
MCM-41	1033	–	0,78	–
Fonctionnalisation en une étape :				
MCM-41+ APTES	739	- 28	0,40	- 49
MCM-41+ siloxydithiocarbamate	388	- 62	0,27	- 65
Fonctionnalisation en deux étapes :				
MCM-41+ APTES + CS ₂	796	- 23	0,41	- 47
MCM-41+ APTES + CS ₂ + OH ⁻	237	-77	0,16	-79

Tout d'abord, quels que soient son organisation et le traitement appliqué (fonctionnalisation en une ou deux étapes), le volume poreux et l'aire spécifique de la silice diminuent après fonctionnalisation. Cette perte est due au volume occupé par le précurseur silylé au sein du solide et atteste là encore du greffage effectif de ces molécules.

Pour chaque type de matériau, la comparaison des caractéristiques des silices greffées par l'APTES et des silices greffées par le siloxydithiocarbamate **2** permet qualitativement de différencier la silice porteuse des fonctions aminées et celle modifiée par les groupements dithiocarbamate. En effet, la diminution du volume poreux et de l'aire spécifique des silices greffées par le monomère siloxydithiocarbamate est, dans tous les cas, plus importante que celle observée dans le cas du greffage par l'APTES. Ainsi, dans le cas de la K60 aminopropylée, la diminution de l'aire spécifique et du volume poreux du matériau atteint 29 % et 40 %, contre respectivement 44 % et 53 % pour la silice fonctionnalisée par le siloxydithiocarbamate. Le taux de fonctionnalisation de la silice aminée, déterminé précédemment par analyse élémentaire, est pourtant supérieur (d'environ 15 %) à celui de la silice porteuse de fonctions dithiocarbamate. Cela peut s'expliquer par des considérations stériques. Le précurseur dithiocarbamate occupe un espace plus important que l'APTES au sein du matériau, son greffage engendre donc une perte de volume poreux et d'aire spécifique plus marquée.

Dans le cas de la fonctionnalisation en deux étapes, l'ensemble des silices aminées traitées avec le disulfure de carbone en l'absence de base présente des aires spécifiques et des volumes poreux très proches de ceux de la silice greffée par l'APTES. Ces caractéristiques, très différentes de celles des silices greffées par le monomère siloxydithiocarbamate **2**, laissent alors présumer d'une faible conversion des sites aminés en fonctions dithiocarbamate.

Lorsque la silice aminée est traitée de la même façon, mais en présence d'une base, les valeurs de l'aire spécifique et du volume poreux du matériau sont bien inférieures à celles des silices greffées par l'APTES et le siloxydithiocarbamate. La conversion complète des sites aminés en fonctions dithiocarbamate ne suffit donc pas à expliquer cette perte, de plus de 60 %, de l'aire spécifique et du volume poreux par rapport aux silices non modifiées. Elle résulte très certainement de l'écrasement de la structure de l'édifice silicaté des matériaux, liée à l'instabilité chimique de la silice dans des conditions basiques.

Un autre facteur explicatif de la diminution notable du volume poreux de ces matériaux est le probable bouchage des pores de la silice par des résidus de la base utilisée (hydroxyde de tétraéthylammonium). Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire, où le pourcentage d'azote au sein de ces matériaux apparaît anormalement élevé.

L'ensemble de ces résultats permet déjà de suspecter les limitations de la fonctionnalisation des silices par le groupement dithiocarbamate en deux étapes. En l'absence de base, la conversion des amines en entités dithiocarbamate semble faible puisque les silices résultantes ont des caractéristiques semblables à celles de la silice aminée de départ, tandis que l'emploi d'une base semble altérer le réseau silicaté du matériau. Par contre, aucune dégradation ne semble se produire suite au greffage du précurseur siloxydithiocarbamate sur la silice.

D'autres analyses sont nécessaires pour déterminer la nature chimique des groupements en surface et donc l'efficacité des différents protocoles à produire des matériaux dithiocarbamate. Ceci a notamment été étudié par RMN ^{13}C du solide.

II.3.2.2. RMN ^{13}C du solide

La RMN ^{13}C à l'état solide est une méthode analytique de choix pour déterminer la nature chimique des groupements présents au sein des matériaux fonctionnalisés.

Dans notre cas, des simulations informatiques préalables considérant les précurseurs en phase liquide indiquent que cette technique devrait permettre de distinguer les groupements propylamine des groupements propyl-dithiocarbamate. Ces simulations ont été réalisées avec le logiciel Chemdraw Ultra 8.0. et sont présentées Figure 25.

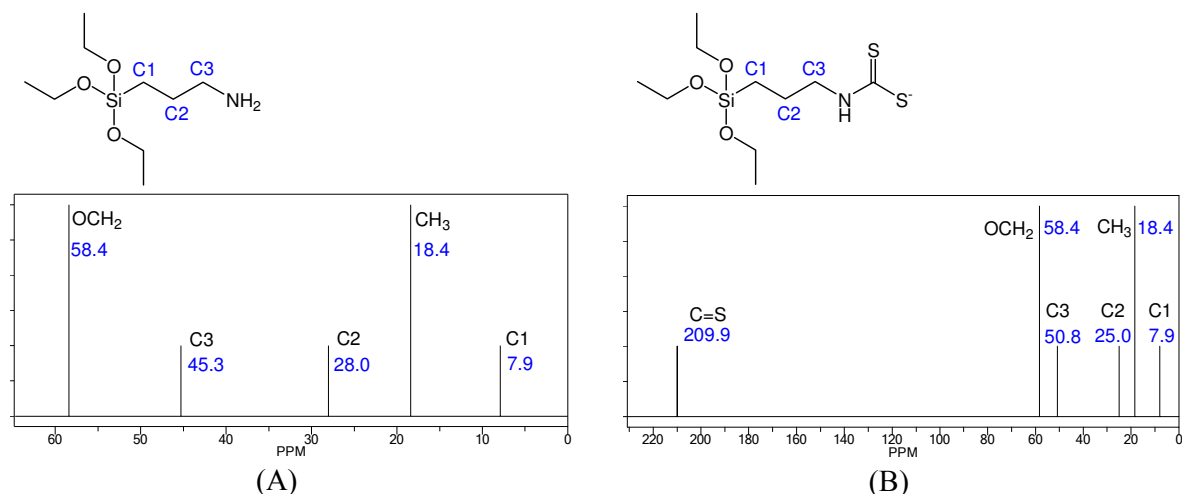


Figure 25 : Simulation informatique des spectres RMN ^{13}C de (A) l'APTES et (B) du dérivé silylé dithiocarbamate. Logiciel : Chemdraw Ultra 8.0.

La comparaison des deux spectres simulés indique que les carbones 2 et 3 portés par la chaîne propylée ont un déplacement chimique différent en fonction du groupement organique présent en bout de chaîne. Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une fonction amine, le carbone 3 est visible à $\delta = 45,3$ ppm et serait décalé d'environ 5 ppm vers les champs plus faibles à $\delta = 50,8$ ppm

dans le cas du groupe dithiocarbamate. De même, un écart de 3 ppm est observé entre le signal du carbone 2 enregistré sur la chaîne aminée (28,0 ppm) et celui de la chaîne dithiocarbamate (25,0 ppm). Ces deux atomes, en particulier le carbone 3 dont la différence de déplacements chimiques est la plus grande, permettraient donc d'identifier le groupement organique porté par la chaîne propylée.

Avant d'analyser l'ensemble de nos silices, il est nécessaire de s'assurer que les spectres enregistrés sont en accord avec ces simulations et permettent la distinction des deux types de fonctions, amine et dithiocarbamate.

II.3.2.2.a. Silices greffées par l'APTES et le dérivé siloxydithiocarbamate 2

Pour cela, les spectres RMN ^{13}C CP MAS des silices non organisées (K60) et ordonnées (SBA-15) greffées par l'APTES et le siloxydithiocarbamate 2 sont enregistrés. La structure de ces silices est schématisée Figure 26. Les spectres sont présentés Figure 27. La fenêtre spectrale s'étend ici de 0 à 65 ppm et permet de visualiser les signaux des carbones de la chaîne propyle greffée.

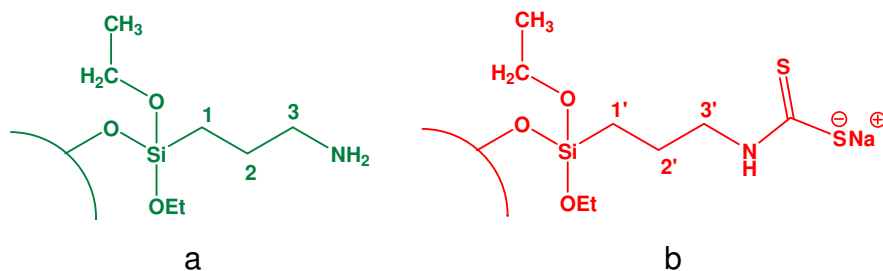


Figure 26 : Représentation schématique de la surface de la silice fonctionnalisée par (a) l'APTES et (b) le dérivé siloxydithiocarbamate 2. Chaque chiffre est associé à un atome de carbone.

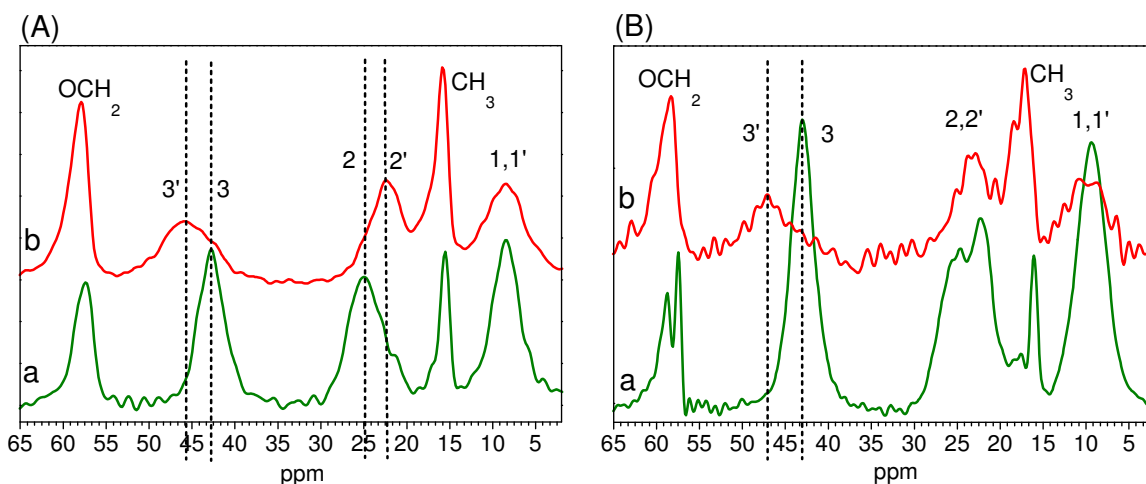


Figure 27 : Spectres RMN ^{13}C CP MAS en phase solide des silices (A) K60 et (B) SBA-15 greffées par (a) l'APTES et (b) le dérivé siloxydithiocarbamate **2**. Les chiffres correspondent au carbone associé identifié (voir Figure 26).

Dans le cas des silices K60 (Figure 27, A), les déplacements chimiques de la chaîne propylée permettent de mettre en évidence la signature spectrale différente des carbones 2 et 3 selon la nature du groupement organique. Ainsi, dans le cas de la chaîne propyl-dithiocarbamate (spectre b), le signal du carbone 2 est enregistré à 23 ppm contre 25 ppm lorsqu'il s'agit de la chaîne aminée (spectre a). Ces valeurs sont respectivement de 46 ppm et 42 ppm pour les carbones 3 et 3'. Ces variations permettent ainsi de différencier le groupement dithiocarbamate du groupement amine.

Concernant les silices SBA-15 (Figure 27, B), le déplacement chimique du carbone 3 de la chaîne propylée permet là aussi de distinguer les groupes amine des groupes dithiocarbamate puisque sa valeur est respectivement de 43 ppm (spectre a) et 47 ppm (spectre b). Par contre, dans ce cas, la distinction entre les deux groupements ne peut se faire que par le biais de ce carbone, puisque le déplacement chimique du carbone 2 ne semble pas ici affecté par la nature de la fonction organique. Dans la suite de nos travaux, nous nous focaliserons uniquement sur les déplacements chimiques du carbone 3.

Il est à noter que lorsque l'on observe attentivement les signaux du carbone 3' de la chaîne propyl- dithiocarbamate, que ce soit pour la silice K60 ou SBA-15, on peut deviner un léger épaulement au même niveau que le signal propre au carbone 3 la chaîne aminopropylée. De ce fait, nous ne pouvons exclure la présence de fonctions amine, qui proviendrait alors d'une perte de CS_2 de la fonction dithiocarbamate (Schéma 49, page 115) au sein des silices greffées par le siloxydithiocarbamate. Cependant, cette proportion apparaît faible au vu de l'intensité relative de cet épaulement par rapport au signal à $\delta = 46$ ppm.

La confrontation des simulations informatiques avec les déplacements chimiques enregistrés dans une fenêtre spectrale allant de 0 et 65 ppm montre que les valeurs théoriques et pratiques sont en adéquation. Ainsi, par exemple, dans le cas des carbones 2 et 3, les valeurs calculées par le logiciel sont seulement légèrement surestimées (entre 2 et 3 ppm) par rapport à celles obtenues.

Cette technique permet alors de distinguer les fonctions dithiocarbamate des fonctions amine grâce aux variations de déplacement chimique des atomes de carbones de la chaîne propylée.

Nous avons jusqu'à présent considéré les atomes de carbone de la chaîne propylée, la Figure 28 présente les spectres enregistrés pour les silices K60 sur une fenêtre spectrale plus large, de 0 à 210 ppm.

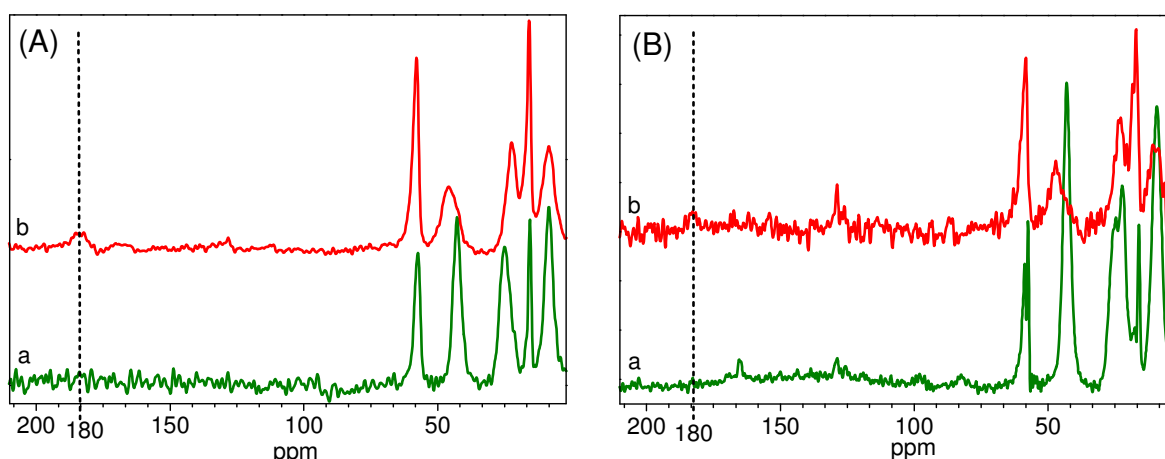


Figure 28 : Spectres RMN ^{13}C CP MAS en phase solide des silices (A) K60 et (B) SBA-15 greffées par (a) l'APTES et (b) le dérivé siloxydithiocarbamate 2.

Le carbone de la fonction dithiocarbamate est visible à $\delta = 180$ ppm (spectres b), tandis qu'aucun signal n'est bien entendu enregistré pour les silices aminées (spectres a). Néanmoins, l'intensité de ce pic, même s'il permet de mettre en évidence la fonction dithiocarbamate, est assez faible (ce qui n'est pas surprenant puisqu'il s'agit d'un carbone quaternaire). D'ailleurs, dans le cas des silices SBA-15 (Figure 28, B), il se distingue à peine du bruit de fond. C'est pourquoi, lors de travaux ultérieurs, nous nous sommes principalement attachés à l'étude et à l'interprétation des signaux dans une gamme spectrale restreinte (de 35 à 65 ppm).

II.3.2.2.b. Silices aminées fonctionnalisées par réaction avec le disulfure de carbone : procédure en deux étapes

L'analyse RMN ^{13}C CP MAS permettant de distinguer les groupes dithiocarbamate des fonctions amine au sein du matériau, les spectres des silices fonctionnalisées en deux étapes, par réaction du disulfure de carbone avec ou sans base, ont été enregistrés et devraient renseigner quant à l'efficacité de la conversion des sites aminés en dithiocarbamates.

• Silice non organisée K60

Les spectres caractéristiques des silices K60 sont regroupés Figure 29. Comme expliqué précédemment, la gamme des déplacements chimiques présentée se limite au domaine permettant l'étude du carbone 3 de la chaîne propylée.

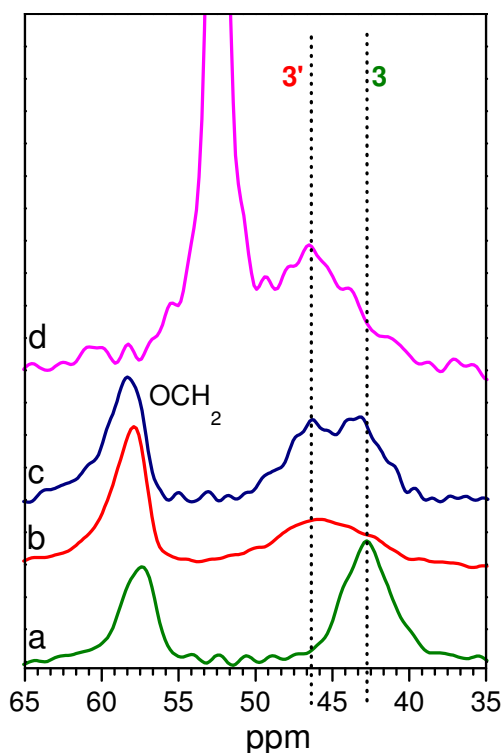


Figure 29 : Spectres RMN ^{13}C CP MAS en phase solide des silices K60 greffées par (a) l'APTES, (b) par le dérivé siloxydithiocarbamate 2 et fonctionnalisées en deux étapes par réaction avec le disulfure de carbone (1,5 éq.) : (c) en l'absence et (d) en présence d'hydroxyde de tétraéthylammonium. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Chapitre IV.

Les spectres des silices greffées par l'APTES (spectre a) et le dérivé siloxydithiocarbamate 2 (spectre b) ont déjà été présentés Figure 27, page 122.

Le spectre de la silice aminée traitée par le disulfure de carbone en l'absence de base (spectre c) révèle le dédoublement du signal attribué au carbone 3, à des valeurs de 43 ppm et 46 ppm. Par comparaison avec les spectres des silices propyl-amine et propyl-

dithiocarbamate, il apparaît que les fonctions amine et dithiocarbamate coexistent au sein de ce matériau, traduisant la conversion incomplète des sites aminés en entités dithiocarbamate. Si à première vue, l'intensité de chacun de ces signaux est comparable, elle doit être interprétée avec précaution. En effet, l'analyse RMN en mode CP MAS n'est pas quantitative ; l'intégration des signaux ne permet pas de déterminer la proportion de chaque type de groupements existant au sein du matériau. Néanmoins, les expériences ayant été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, l'intensité des signaux d'un spectre à l'autre permet d'apporter des informations semi-quantitatives concernant la conversion des fonctions amine en dithiocarbamate en fonction de la procédure de fonctionnalisation employée.

Le solide fonctionnalisé par la procédure en deux étapes en l'absence de base se caractérise par des intensités comparables des signaux propres aux groupements dithiocarbamate ($\delta = 47$ ppm) et amines ($\delta = 43$ ppm) (spectre c).

Dans le cas de la silice fonctionnalisée en présence d'une base (spectre d), le signal intense enregistré à 53 ppm est attribué aux résidus d'hydroxyde de tétraéthylammonium présents dans le matériau, déjà mis en évidence par l'analyse élémentaire et suspectés par l'analyse BET. D'ailleurs, l'intensité de ce signal est telle qu'elle semble partiellement masquer celle du carbone 3' à $\delta = 47$ ppm, qui correspond à la chaîne propyl-dithiocarbamate. Un épaulement du signal à 43 ppm atteste là encore de la conversion incomplète des sites aminés en dithiocarbamate. Néanmoins, l'intensité du signal à 47 ppm étant supérieure cette fois à celle du pic à 43 ppm, il semble, par comparaison avec le spectre c, que la proportion de groupement dithiocarbamate soit plus importante dans cette silice que dans celle fonctionnalisée sans base. L'emploi d'une base améliorerait vraisemblablement la conversion des sites aminés, même si celle-ci demeure incomplète.

D'ailleurs, la comparaison de l'intensité des signaux des carbones 3 et 3' des silices fonctionnalisées en deux étapes (spectres c et d) avec celle des signaux du matériau greffé par le monomère siloxydithiocarbamate (spectre b) semble indiquer que la méthode en une étape est celle conduisant à la proportion la plus importante de groupes dithiocarbamate dans la silice.

La conversion incomplète des sites aminés lors de la réaction avec le disulfure de carbone peut être le résultat d'une limitation diffusionnelle des espèces au sein du matériau ou d'une

limitation au niveau de la réactivité du disulfure de carbone sur les sites aminés, voire des deux à la fois.

L'étude des systèmes mésoporeux organisés, offrant une plus grande accessibilité aux espèces de par un volume poreux plus important et une organisation régulière à longue distance (limitation diffusionnelle faible), devrait fournir plus amples informations sur la nature des limitations existantes.

• Silices ordonnées SBA-15

Les différentes fonctionnalisations réalisées sur ces matériaux ordonnés sont les mêmes que celles précédemment conduites sur les silices K60. Cependant, pour la série des silices SBA-15, une synthèse supplémentaire a été menée. Elle correspond à la fonctionnalisation de la silice selon le protocole en deux étapes sans base et avec un large excès de CS₂ par rapport aux fonctions amine (15 équivalents au lieu de 1,5). Les résultats des analyses RMN ¹³C CP MAS des silices SBA-15 diversement fonctionnalisées sont présentés Figure 30.

Les spectres ont également été enregistrés sur les silices MCM-41, mais étant de moindre qualité et n'apportant pas d'informations supplémentaires par rapport aux silices SBA-15, ils ont été placés en annexe (Annexe 1).

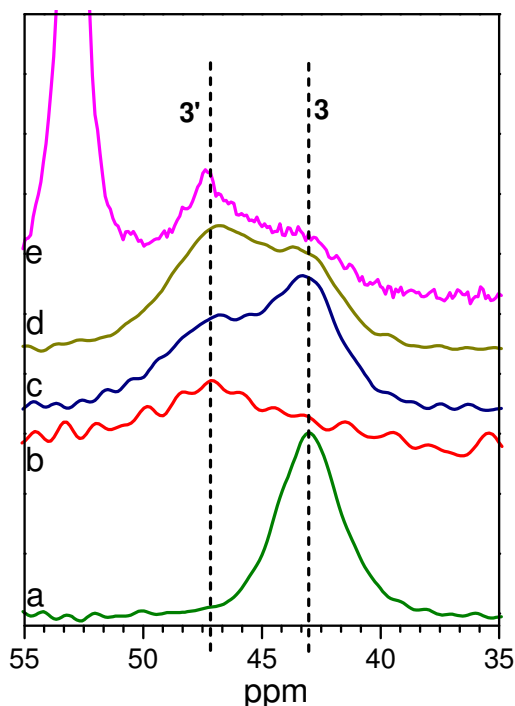


Figure 30 : Spectres RMN ¹³C CP MAS en phase solide des silices SBA-15 greffées par (a) l'APTES, (b) le dérivé siloxydithiocarbamate 2 et fonctionnalisées en deux étapes par réaction avec le disulfure de carbone : (c) en l'absence de base avec 1,5 éq. de CS₂, (d) avec 15 éq. et (e) en présence d'hydroxyde de tétraéthylammonium avec 1,5 éq. de CS₂. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Chapitre IV.

Les spectres des silices fonctionnalisées en deux étapes, que ce soit en l'absence (spectres c et d) ou en présence (spectre e) d'une base, montrent un dédoublement du signal du carbone 3' à $\delta = 43$ ppm et 47 ppm. Cela témoigne de la présence simultanée de fonctions amine et dithiocarbamate dans le matériau. Dans le cas de ces silices ordonnées, la fonctionnalisation en deux étapes ne permet donc pas d'accéder à une silice intégralement modifiée par les groupements dithiocarbamate.

La comparaison de l'intensité de chacun de ces deux signaux permet de quantifier de manière relative la conversion des sites aminés. Ainsi, pour la silice fonctionnalisée en l'absence de base avec 1,5 équivalents de CS₂ (spectre c), le pic correspondant au carbone 3 de la chaîne aminopropylée ($\delta = 43$ ppm) est plus intense que celui de la chaîne dithiocarbamate ($\delta = 47$ ppm). Par contre, dans le cas de la silice fonctionnalisée en l'absence de base mais avec 15 équivalents de CS₂, cette observation est inversée ; le signal à 47 ppm est plus intense que celui à 43 ppm. Ceci traduit une proportion d'amines résiduelles plus importante dans le matériau fonctionnalisé avec 1,5 équivalents de CS₂ que dans celui préparé en utilisant 15 équivalents. En employant une base (dont les résidus sont là aussi visibles à 53 ppm), le signal à 47 ppm est prédominant par rapport à celui à 43 ppm : la proportion de sites aminés n'ayant pas réagi est donc encore plus faible que dans les deux autres matériaux.

Bien que la conversion des sites aminés par réaction avec le disulfure de carbone s'avère toujours incomplète, elle est améliorée par l'emploi d'une base et dans une moindre mesure par une augmentation de la quantité de disulfure de carbone employée. Ces observations rejoignent celles faites lors de l'étude des silices non organisées.

Considérant la grande accessibilité offerte aux espèces par ces matériaux organisés, la conversion incomplète des fonctions amine lors de la fonctionnalisation en deux étapes résulte très probablement d'une limitation au niveau de la réactivité du disulfure de carbone sur la chaîne aminée.

L'analyse de la nature chimique des fonctions présentes à la surface des différents matériaux permet également de conclure quant à l'efficacité des différentes méthodes de fonctionnalisation de silices par des groupements dithiocarbamate :

- le greffage du monomère siloxydithiocarbamate produit en une seule étape un matériau fonctionnalisé par les groupements dithiocarbamate. Même si les spectres RMN ¹³C ne

permettent pas de conclure catégoriquement à l'absence de groupements aminés, qui pourraient provenir de la dégradation des groupements dithiocarbamate par perte de CS₂, cette éventualité est négligeable comparée à la quantité de groupements amine résiduels présents dans les silices fonctionnalisées par la procédure en deux étapes ;

- la fonctionnalisation par réaction du disulfure de carbone sur une silice aminée conduit, quelle que soit l'organisation du matériau, à une conversion incomplète des sites aminés qui se traduit par la présence de fonctions amine résiduelles dans le solide. Cette limitation se situe vraisemblablement au niveau de la réactivité du CS₂ sur les groupements -NH₂ du matériau. D'ailleurs, l'emploi d'une base améliore significativement cette conversion. Cependant, ce composé n'est pas complètement éliminé du matériau après synthèse, malgré les lavages au toluène et à l'isopropanol. La présence de ces résidus Et₄N⁺ pourrait d'ailleurs être due à la réaction de l'hydroxyde de tétraéthylammonium sur les groupes silanol de la surface de la silice. Il s'agirait d'une réaction de transfert de proton qui aboutirait à l'ionisation de la silice (Equation 11).



Despas a étudié ce phénomène, avec notamment Bu₄NOH, dans le cadre de son doctorat.¹⁸

Il est nécessaire d'ajouter que des analyses en InfraRouge auraient également permis de mettre en évidence la présence de fonctions amines résiduelles au sein des matériaux. Cette étude complémentaire a été réalisée dans le cadre du doctorat de Lydie Tzanis.

II.3.2.3. Diffraction des Rayons X : DRX

Les analyses précédemment effectuées ont démontré que le greffage du siloxydithiocarbamate conduit à l'obtention d'une silice modifiée par les groupements dithiocarbamate. Cette procédure permet de s'affranchir des fonctions amine résiduelles présentes dans les solides fonctionnalisés par réaction de groupements aminés avec le disulfure de carbone en l'absence de base. L'emploi d'une base permet d'améliorer la conversion des sites aminés et conduit à une silice majoritairement porteuse de groupements dithiocarbamate. Les résultats des analyses BET permettent cependant de suspecter une dégradation de la charpente des silices ainsi synthétisées, en raison des conditions basiques qui lui sont appliquées.

¹⁸ Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-a-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques, C. Despas, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I, 1998*

Afin de vérifier cette hypothèse et l'influence des différentes voies de fonctionnalisation sur la structure des matériaux, l'ensemble des silices SBA-15 et MCM-41 préparées a été analysé par diffraction des rayons X. Cette technique permet en effet de caractériser l'organisation à longue distance de silices mésostructurées.

Les diffractogrammes caractéristiques des matériaux de type MCM-41 diversement fonctionnalisés sont regroupés Figure 31.

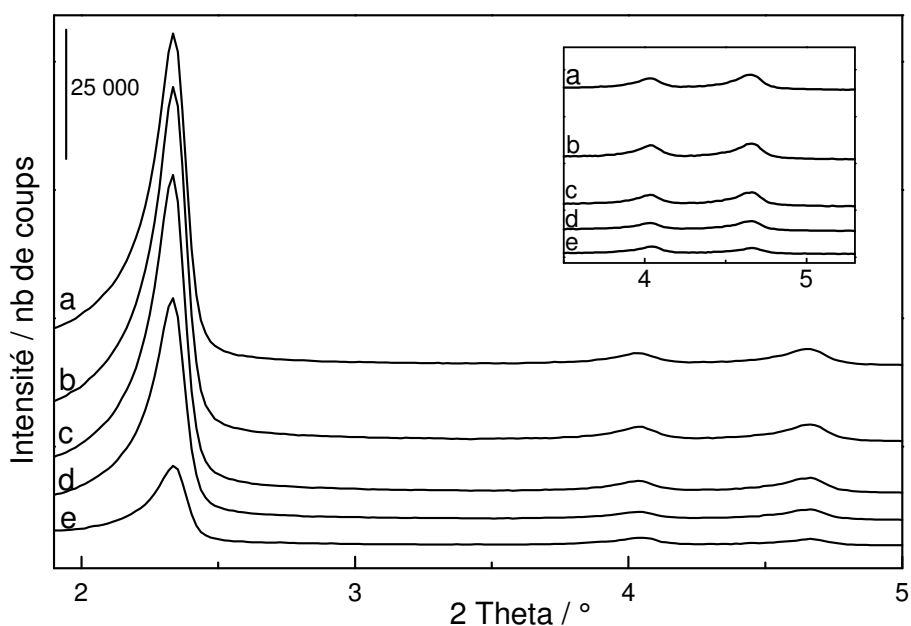


Figure 31 : Diffractogrammes de la silice MCM-41 : (a) non modifiée, greffée par (b) l'APTES, (c) le dérivé siloxydithiocarbamate 2 et fonctionnalisée en deux étapes par réaction avec le disulfure de carbone : (d) en l'absence de base et (e) en présence d'hydroxyde de tétraéthylammonium. L'insertion présente un agrandissement sur la région des raies de diffraction secondaires.

L'ensemble des diffractogrammes, avant et après fonctionnalisation, présente trois raies de diffraction à 2,3°; 4,0° et 4,6°. Elles sont caractéristiques d'une organisation hexagonale et correspondent aux plans réticulaires [100], [110] et [200] du matériau. L'organisation à longue distance de la silice après fonctionnalisation est donc maintenue.

Les diffractogrammes des silices greffées par l'APTES (diffractogramme b) et le siloxydithiocarbamate (diffractogramme c) sont semblables à celui de la silice MCM-41 non modifiée (diffractogramme a). Il en est de même pour la silice aminée traitée par le disulfure de carbone en l'absence de base (diffractogramme d). Les raies de diffraction restent donc bien définies après fonctionnalisation de la silice.

Par contre, dans le cas de la silice modifiée en deux étapes en présence d'une base (diffractogramme e), même si les raies de diffraction restent identifiables, la diminution de leur intensité traduit une altération de l'organisation à longue distance de la silice. Cette dégradation peut être attribuée au traitement basique que subit le matériau puisque la silice fonctionnalisée de la même façon, mais en l'absence de base (courbe d), présente un diffractogramme d'intensité plus forte. Toutefois, ce dernier est tout de même de plus faible intensité que celui de la silice aminée (diffractogramme b), ce qui semble indiquer que le simple traitement par le disulfure de carbone n'est pas anodin pour l'organisation à longue distance de la silice. Ceci aurait pu être vérifié par une expérience témoin dans laquelle la silice MCM-41 non modifiée aurait été traitée par le disulfure de carbone dans les conditions de greffage.

Néanmoins, les résultats de ces analyses par diffraction des rayons X permettent de confirmer l'action néfaste de l'utilisation d'une base, ce que les résultats de l'analyse BET suggéraient.

En 2003, une équipe indienne a également réalisé des analyses de diffraction des rayons X sur une silice MCM-41 avant et après fonctionnalisation par des groupements dithiocarbamate effectuée par la procédure en deux étapes en milieu basique.¹⁶⁷ Si les spectres sont présentés et décrits, les auteurs ne soulignent pas clairement la dégradation de l'organisation du matériau, qui est pourtant indubitable au vu des diffractogrammes. Ces silices ont été utilisées telles quelles pour l'étude de la fixation de Hg(II).

Il est également à noter que dans notre cas, l'altération de la mésoporosité observée est modérée, puisque le diffractogramme reste tout de même caractéristique d'un matériau mésostructuré. Cela est dû au fait que la fonctionnalisation a été réalisée ici en milieu organique (toluène-isopropanol), et non pas en milieu aqueux. Dans de telles conditions, l'organisation à longue distance d'une silice mésostructurée aurait été complètement détruite, comme l'a précédemment démontré Sayen.²⁶

La fonctionnalisation de la silice par le greffage du monomère siloxydithiocarbamate permet donc de préserver l'organisation de la silice, contrairement à la procédure en deux étapes en

²⁶ Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silices en solution aqueuse : applications électrochimiques, S. Sayen, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, **2003**

¹⁶⁷ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218

milieu basique qui conduit à un matériau, certes hautement fonctionnalisé, mais à la structure détériorée.

II.3.2.4. Spectroscopie de Photoélectrons X : XPS

Les analyses RMN ^{13}C CP MAS des silices ont permis d'identifier la nature chimique des groupements organiques présents dans le matériau (amine ou dithiocarbamate). Par le choix judicieux des conditions expérimentales de la technique RMN, des informations pourraient être également apportées concernant la forme chimique sous laquelle ces groupements peuvent exister. Néanmoins, prenant en compte les difficultés liées à la sensibilité de cette technique, nous nous sommes tournés vers la spectroscopie XPS, qui permet une analyse qualitative et surfacique des matériaux.

Dans le cas de silices greffées par les composés APTES ou APTMS, la littérature indique que la déconvolution des raies N 1s révèle la présence de deux signaux : ^{237,238,239,240}

- l'un caractérisé par une énergie de liaison d'environ 399,5 eV, attribué à la forme non protonée, c'est-à-dire libre, de l'amine : NH_2 ;
- le second, enregistré à $E \sim 401,5$ eV, lié à l'existence de la forme protonée du groupement amine, c'est-à-dire à la forme ammonium NH_3^+ . Cette dernière résulte de l'interaction de la fonction amine avec les groupes silanol de la surface de la silice (Schéma 51).

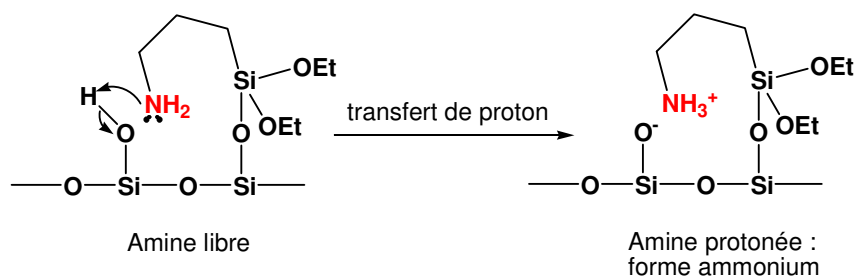


Schéma 51 : Représentation du mécanisme de protonation de l'APTES greffé à la surface de la silice.

Les silices que nous étudions étant fonctionnalisées par les groupements amine et dithiocarbamate, tout deux porteurs d'un atome d'azote, leur analyse XPS a été réalisée.

²³⁷ K. M. R. Kallury, U. J. Krull, M. Thompson, *Analytical Chemistry*, **1988**, 60, 169-172

²³⁸ K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir*, **1994**, 10, 492-499

²³⁹ X. Li, W. Xu, H. Jia, B. Zhao, B. Li, Y. Ozaki, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 274, 9-15

²⁴⁰ E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C. G. Pantano, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 298, 825-831

Dans le cas du groupement dithiocarbamate, le doublet électronique de l'atome d'azote est délocalisé par mésomérie et présente donc un caractère moins basique que l'azote de la fonction amine. De ce fait, son interaction avec les groupements silanol de la surface de la silice devrait être inexistante. On s'attend par conséquent à n'observer qu'un seul signal N 1s correspondant uniquement à la forme libre de l'amine, c'est-à-dire ici NHCS_2 .

Si au contraire, les analyses s'avèrent révéler l'existence de deux signaux (une forme libre et une forme protonée de l'azote), cela mettrait en évidence la présence de fonctions amine au sein du matériau. En effet, la forme protonée de la fonction dithiocarbamate est peu stable et conduit à la formation du groupement NH_2 dont la forme ammonium se caractérise par une énergie de liaison plus élevée. Ces deux signaux témoigneraient donc soit d'une fonctionnalisation incomplète des sites aminés en dithiocarbamate, soit de la dégradation des fonctions dithiocarbamate en amines.

II.3.2.4.a. Analyse de l'azote

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons X de l'azote a été effectuée sur les silices modifiées par l'APTES, par le dérivé siloxydithiocarbamate **2** et sur les silices fonctionnalisées par réaction avec le disulfure de carbone en l'absence de base. L'analyse des silices synthétisées en présence d'une base n'est pas exploitable en raison de la présence résiduelle d'hydroxyde de tétraéthylammonium dans le solide, qui masque les signaux propres aux fonctions organiques greffées.

Les déconvolutions des signaux N 1s des silices MCM-41 sont présentées Figure 32. Dans le cas des silices non organisées K60 et des silices ordonnées SBA-15, les spectres caractéristiques des signaux N 1s sont regroupés Figure 33. Les caractéristiques des signaux N 1s obtenus après déconvolution des signaux sont présentées dans le Tableau 16.

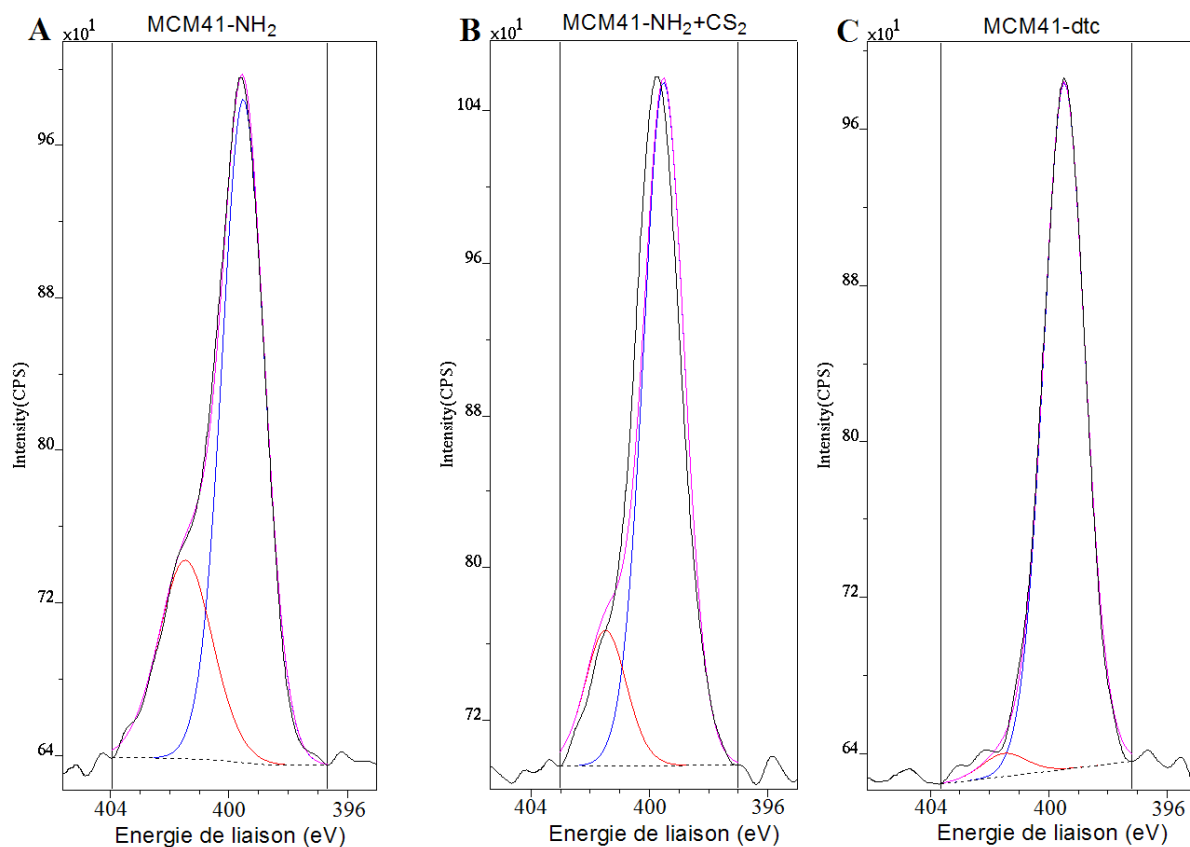


Figure 32 : Déconvolution des signaux XPS N 1s de la silice MCM41 (A) greffée par l'APTES et fonctionnalisée par les groupements dithiocarbamate : (B) par la procédure en deux étapes avec le disulfure de carbone en l'absence de base et (C) par greffage du monomère siloxydithiocarbamate 2.

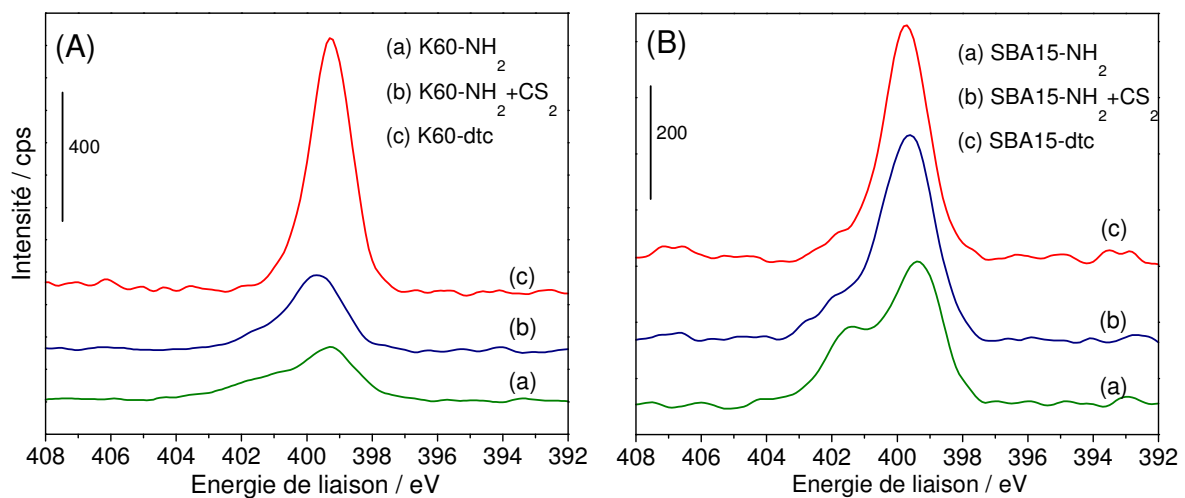


Figure 33 : Spectres XPS N 1s des silices (A) K60 et (B) SBA15 greffées par (a) l'APTES et fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate : (b) par la procédure en deux étapes avec le disulfure de carbone en l'absence de base et (c) par greffage du monomère siloxydithiocarbamate 2.

Tableau 16 - Caractéristiques des pics obtenus par déconvolution du signal XPS N 1s de l'élément azote des silices K60, SBA-15 et MCM-41 greffées par l'APTES (-NH₂), par le dérivé siloxydithiocarbamate 2 (-dtc) et fonctionnalisées par la procédure en deux étapes (-CS₂) : concentration atomique (%) de la forme considérée par rapport à l'ensemble des atomes d'azote.

Silice	Concentration atomique (%)	
	Signal à 399,5 eV	Signal à 401,5 eV
Silices greffées par l'APTES		
K60-NH ₂	69	31
SBA15-NH ₂	65	35
MCM41-NH ₂	72	28
Silices greffées par le siloxydithiocarbamate <u>2</u>		
K60-dtc	99,9	0,1
SBA15-dtc	86	14
MCM41-dtc	97	3
Silices fonctionnalisées par la procédure en deux étapes		
K60-NH ₂ +CS ₂	75	25
SBA15-NH ₂ +CS ₂	77	23
MCM41-NH ₂ +CS ₂	83	17

Pour chaque silice greffée par l'APTES, la dissymétrie du signal de l'azote révèle l'existence de deux populations caractérisées par des énergies de liaison de 399,5 eV et 401,5 eV et d'intensité relative moyenne 70:30. En accord avec ce qui est décrit dans la littérature, ces deux signaux correspondent respectivement à la forme libre de l'amine et à sa forme protonée.

En ce qui concerne les silices greffées par le monomère siloxydithiocarbamate, les spectres se caractérisent par un seul signal apparent N 1s avec une énergie de liaison à 399,5 eV. Ce signal est attribué à la forme libre de l'azote, c'est-à-dire dans ce cas au groupement NHCS₂.

La déconvolution de ces spectres révèle cependant la présence d'un second signal d'énergie de liaison 401,5 eV, qui, par analogie avec les silices aminopropylées, correspondrait à une forme protonée de l'azote. Or, dans le cas du groupement dithiocarbamate, la protonation de la fonction dithiocarbamate conduit à l'acide dithiocarbamique peu stable, qui se dégrade en fonction amine avec libération de CS₂ (Schéma 49, page 115). Le signal à 401,5 eV ne peut donc être dû qu'à l'existence de la forme ammonium de fonctions amine ainsi générées.

Si la présence de ce signal témoigne d'une légère dégradation des groupements dithiocarbamate déjà mise en évidence par l'analyse RMN ¹³C, elle est néanmoins très faible.

La proportion d'amines protonées dans le matériau n'excède pas 15 % dans le cas de la silice SBA-15 et les meilleurs résultats sont obtenus avec les silices K60 et MCM-41 pour lesquelles plus de 97 % de l'azote est sous forme libre.

Pour les silices fonctionnalisées par la procédure en deux étapes, les spectres révèlent l'existence des deux formes de l'azote (à 399,5 eV et 401,5 eV) dans un rapport 85:15. Comme pour les silices greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate **2**, la forme protonée serait celle de l'amine (NH_3^+), tandis que le signal à 399,5 eV serait la somme de la contribution des formes libres NHCS_2 et NH_2 . Le rapport entre les deux signaux indique que la proportion d'amines est ici supérieure à celle des silices préparées en une étape. La présence de groupements amine dans ces matériaux préparés en deux étapes peut résulter de la conversion incomplète des sites en fonctions dithiocarbamate et / ou de la dégradation de ces dernières.

Certes, ces résultats permettent de renseigner sur les formes chimiques des groupements présents au sein des silices, néanmoins, l'aspect quantitatif de ces analyses doit être interprété avec précaution. En effet, la spectroscopie de photoélectrons X est une analyse de surface et est par conséquent particulièrement bien adaptée à la caractérisation de métaux, d'oxydes ou de cristaux. Cependant, dans les cas d'échantillons poreux, elle ne peut pas rendre compte de la composition de l'ensemble du matériau.

Malgré cela, les résultats présentés semblent assez cohérents avec les analyses RMN ^{13}C . Ces dernières indiquaient la présence d'une proportion d'amines résiduelles beaucoup plus importante dans les silices fonctionnalisées en deux étapes en l'absence de base que dans les silices greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate.

II.3.2.4.b. Analyse du soufre

Les analyses XPS de l'élément soufre ont été réalisées sur les silices K60 et SBA-15 greffées par le monomère siloxydithiocarbamate et obtenues par la fonctionnalisation en deux étapes en l'absence de base. Nous avons également analysé une résine organique commerciale, dont le fournisseur n'a communiqué aucune caractéristique, si ce n'est qu'elle est porteuse de fonctions dithiocarbamate.²⁴¹ Son analyse permettra de comparer les résultats avec ceux des silices synthétisées.

Les spectres des matériaux sont présentés Figures 34 à 36.

²⁴¹ Résine Sumichelate Q10R fournie par Sumitomo Chemical Co., Japon

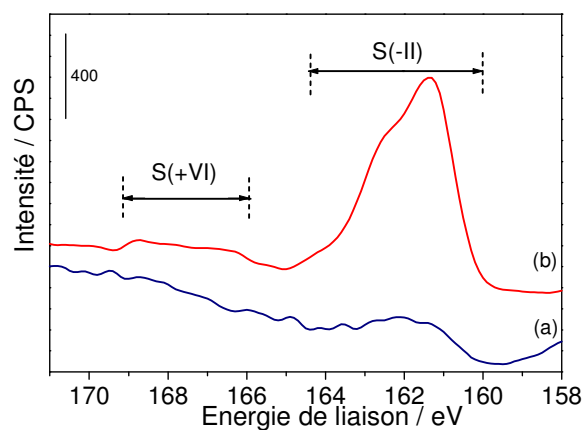


Figure 34 : Spectres XPS S 2p de la silice K60 (a) fonctionnalisée par la procédure en deux étapes et (b) greffée par le dérivé siloxydithiocarbamate 2.

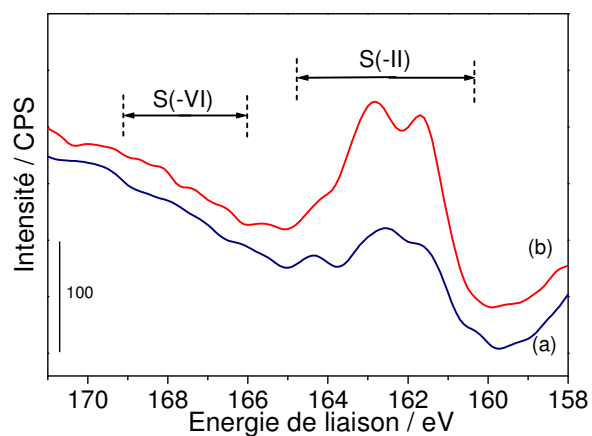


Figure 35 : Spectres XPS S 2p de la silice SBA-15 : (a) fonctionnalisée par la procédure en deux étapes et (b) greffée par le siloxydithiocarbamate 2.

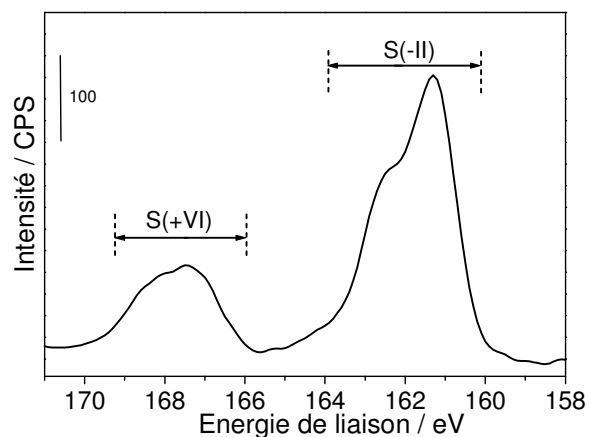


Figure 36 : Spectre XPS S 2p de la résine commerciale Sumichelate Q10R.

Pour les silices K60 (Figure 34) et SBA-15 (Figure 35), l'intensité du signal du matériau greffé par le dérivé siloxydithiocarbamate 2 (courbes b) est plus importante que celle des solides fonctionnalisés par réaction du CS₂ sur les groupements aminés (courbes a). Cela

indique une fois encore une proportion de soufre plus faible dans ces silices préparées en deux étapes, due à la conversion incomplète des sites aminés en entités dithiocarbamate. Ces résultats sont en accord avec les observations faites lors des analyses RMN ^{13}C .

Pour chaque matériau, quelle que soit la voie de fonctionnalisation, la déconvolution des signaux S 2p fait apparaître l'existence de plusieurs formes du soufre :

- une forme se caractérisant par les énergies de liaison les plus faibles correspondant aux électrons des orbitales S 2p $_{3/2}$ et S 2p $_{1/2}$ à environ 161,5 eV et 162,5 eV. Elle est celle majoritairement présente dans l'ensemble des matériaux et correspond à la présence de soufre S(-II), en accord avec l'état d'oxydation de cet élément dans la fonction dithiocarbamate ;
- des traces de formes de soufre impliquant des énergies de liaison plus hautes, avec les signaux des électrons S 2p $_{3/2}$ et S 2p $_{1/2}$ enregistrés à 168,0 eV et 169,0 eV. Ces derniers sont particuliers bien visibles pour la résine commerciale, mais sont absents dans le cas des silices SBA-15. Ils correspondraient à des atomes de soufre au degré d'oxydation +VI.

La présence de traces d'oxydation de la fonction dithiocarbamate dans le matériau ne peut être niée. Un tel phénomène est décrit dans la littérature. Ainsi, Jenett *et al.* présentent les résultats d'analyses XPS de l'élément soufre sur des silices greffées par le N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine traitées par le disulfure de carbone.²⁴² Deux états d'oxydation du soufre y sont décrits. L'une des formes se caractérise par des énergies de liaison faibles (S 2p $_{3/2}$ à 161,7 eV et S 2p $_{1/2}$ à 162,9 eV), attribuées aux groupements dithiocarbamate. La seconde implique des énergies de liaison plus importantes (S 2p $_{3/2}$ à 163,7 eV et S 2p $_{1/2}$ à 164,8 eV) et est attribuée à l'oxydation des groupements dithiocarbamate en ponts disulfure. En revanche, rien n'est mentionné concernant l'existence d'une forme oxydée du soufre au degré d'oxydation + VI, telle que nous l'observons.

Dans le cas de notre étude, cette forme correspondrait, d'après les tables, à un groupe sulfonate, ce qui est difficilement interprétable. Certes, la littérature relate l'oxydation de fonctions dithiocarbamate en sulfines ou sulfinates par exemple, mais ces réactions nécessitent toujours des conditions particulières, tel que l'emploi d'eau oxygénée ou d'acide

²⁴² H. Jenett, J. Knecht, G. Stork, *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, **1980**, 304, 362-368

métachloroperbenzoïque (*m*-CPBA).^{243,244,245,246} Elles ne sont bien sûr pas celles auxquelles sont exposées les silices durant leur synthèse et leur conservation.

Si nous ne pouvons identifier avec certitude la fonction chimique dont il est question, ce signal traduit toutefois une oxydation de la fonction dithiocarbamate, que nous attribuons au vieillissement du matériau au cours du temps. Son absence dans le cas de silices SBA-15 serait liée au faible laps de temps séparant la synthèse de ces matériaux de leur analyse XPS. Dans le cas de la résine Q10R, ce temps semble le plus long, ce qui est assez compréhensible puisqu'il s'agit d'un produit commercial.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'analyse XPS de l'élément soufre de la silice K60 greffée par le siloxydithiocarbamate **2** a été de nouveau réalisée plus de dix mois après la synthèse de ce matériau. A titre comparatif, le spectre obtenu lors de l'analyse effectuée moins d'un mois après la préparation de cette silice a été superposé. Les résultats sont présentés Figure 37.

²⁴³ Y. Segall, J.E. Casida, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1983**, 31, 242-246

²⁴⁴ Y. Watanabe, Y. Ishimura, *Journal of Organic Chemistry*, **1988**, 53, 2119-2120

²⁴⁵ D. Chevie, P. Metzner, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 8983-8986

²⁴⁶ S.Ng, J.W. Ziller, P.J. Farmer, *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 8301-8309

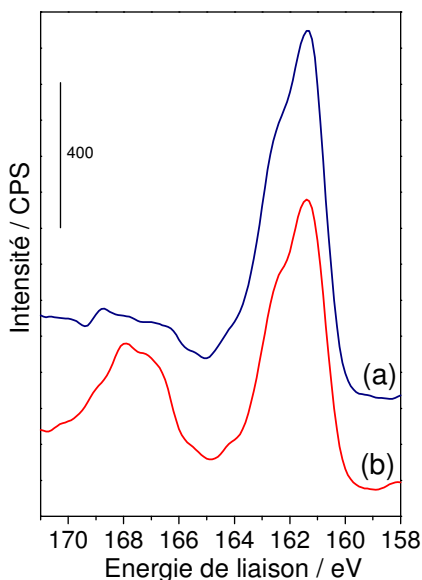


Figure 37 : Spectres XPS de l'élément S enregistrés pour la silice K60 greffée par le siloxydithiocarbamate 2 : (a) moins d'un mois après sa synthèse, (b) après plus de dix mois. Le matériau a été conservé dans un pilulier fermé.

L'intensité du signal attribué au degré d'oxydation +VI du soufre a augmenté en l'espace de quelques mois. Les analyses révèlent que la proportion de ces atomes a été multipliée par quatre (elle est passée de 4 % à 32 %). La présence de cette population peut donc effectivement être corrélée au vieillissement de la silice.

II.3.3. Conclusion

Ainsi, plusieurs matériaux ont été préparés selon les deux voies de fonctionnalisation décrites précédemment :

- la procédure en deux étapes de la littérature, qui consiste en la réaction du disulfure de carbone sur une silice aminée ;
- l'approche en une étape que nous avons proposée, à savoir le greffage sur silice du dérivé siloxydithiocarbamate 2.

Les différentes techniques d'analyse présentées et mises en œuvre ont permis, par l'apport d'informations structurales et chimiques complémentaires, de caractériser l'ensemble des silices synthétisées. Grâce à ces résultats, l'efficacité des deux voies de fonctionnalisation a pu être comparée en mettant en évidence l'existence de certaines limitations auxquelles nous avons proposé des explications.

Ainsi, même si la fonctionnalisation de silices par les groupements dithiocarbamate était réalisée jusqu'à présent selon une procédure en deux étapes, cette méthode n'assure pas une conversion complète des sites aminés du matériau en entités dithiocarbamate. L'étude d'une silice non organisée K60 et de silices ordonnées, SBA-15 et MCM-41, a démontré que cela

reste vrai quel que soit le degré d'organisation du matériau. Ceci suggère donc l'existence d'une limitation au niveau de la réactivité du disulfure de carbone vis-à-vis des groupements amine de la silice et non pas une limitation de l'accessibilité des molécules de CS₂ à ces groupements. D'ailleurs, l'emploi d'une base lors de cette procédure permet d'améliorer le degré de conversion des sites aminés en dithiocarbamates, mais pas de s'affranchir totalement de la présence d'amines résiduelles. En outre, le recours à un milieu alcalin altère l'organisation à longue distance de l'édifice silicaté. Enfin, dans notre cas, d'importantes traces de base subsistent dans le solide, malgré les lavages au toluène et à l'isopropanol après synthèse.

La préparation de silices par greffage du siloxydithiocarbamate **2** précédemment synthétisé a conduit en une seule étape à des matériaux quasiment exclusivement fonctionnalisés par des groupements dithiocarbamate et dont l'organisation à longue distance est maintenue intacte après fonctionnalisation. La présence éventuelle d'une faible quantité de groupements amine dans ces matériaux résulterait vraisemblablement de l'interaction de la fonction dithiocarbamate avec un groupement silanol de la surface de la silice. Néanmoins, même si ce phénomène ne peut être précisément quantifié, il reste négligeable comparé à la proportion de fonctions amine résiduelles présentes dans les silices préparées selon la procédure en deux étapes.

Ainsi, en plus de mettre en lumière les limitations de la procédure de fonctionnalisation classiquement employée, ces travaux démontrent déjà clairement l'intérêt du greffage du monomère siloxydithiocarbamate **2** sur la silice.

Les matériaux modifiés par les fonctions dithiocarbamate sont exploités pour leurs propriétés complexantes envers un grand nombre d'ions métalliques, notamment Cu(II),^{176, 247} Co(II)¹⁶⁵ et surtout Hg(II).^{67,166,167,168,172} Le recours à la fixation de Hg(II) devrait permettre de vérifier

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁶ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1417-1429

¹⁶⁷ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

¹⁷² A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, E. Piskin, *Reactive and Functional Polymers*, **2000**, 44, 235-243

¹⁷⁶ Y. J. Li, B. Xiang, Y. M. Ni, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 3881-3885

²⁴⁷ D. K. Ryan, J. H. Weber, *Talanta*, **1985**, 32, 859-863

les propriétés de complexation des silices préparées par greffage du monomère siloxydithiocarbamate et d'ainsi valider cette nouvelle voie de fonctionnalisation. De plus, après avoir montré comment la méthode de fonctionnalisation choisie affecte la nature des groupements organiques introduits et l'organisation à longue distance des silices obtenues, l'étude de la fixation de Hg(II) sur ces matériaux devrait permettre de voir comment les propriétés de complexation de ces silices peuvent elles aussi être affectées.

II.4. Réactivité des matériaux vis-à-vis de Hg(II)

II.4.1. Introduction

Les silices, et plus généralement les matériaux fonctionnalisés par les groupements dithiocarbamate (tels que des polymères ou des nanoparticules), sont étudiés et exploités en raison de leurs propriétés complexantes vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces métalliques et en particulier du mercure.^{67,166,167,168,172,174} Cet élément est en effet celui envers lequel la fonction dithiocarbamate possède la plus forte affinité (Tableau 3, page 50).

Le mercure apparaît donc être l'espèce métallique de choix pour s'assurer des propriétés complexantes des silices synthétisées par la nouvelle approche développée, à savoir le greffage du monomère siloxydithiocarbamate **2**.

La fixation de Hg(II) se révélerait ainsi un outil permettant de vérifier comment la voie de fonctionnalisation et la structure de la silice peuvent affecter les propriétés de complexation des matériaux, et notamment l'accessibilité des espèces métalliques aux sites actifs et la cinétique des réactions de transfert de matière au sein des matériaux.

II.4.2. Extraction de Hg(II) par les silices porteuses de fonctions amine et dithiocarbamate

II.4.2.1. Influence de la voie de fonctionnalisation

Les résultats des analyses présentées dans la section précédente ont démontré la présence de fonctions dithiocarbamate au sein des silices greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate et de celles fonctionnalisées par la procédure en deux étapes. Ces fonctions y coexistent avec des groupements amine dans des proportions variant selon la voie de préparation choisie. Afin de s'assurer de l'intégrité chimique des groupements dithiocarbamate introduits par greffage du

⁶⁷ M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304

¹⁶⁶ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1417-1429

¹⁶⁷ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218

¹⁶⁸ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727

¹⁷² A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, E. Piskin, *Reactive and Functional Polymers*, **2000**, 44, 235-243

¹⁷⁴ A. McClain, Y.-L. Hsieh, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 218-225

siloxydithiocarbamate et de comparer les propriétés de complexation de ces silices à celles des silices fonctionnalisées par la procédure en deux étapes, l'aptitude des matériaux à extraire le mercure a été étudiée. L'étude des silices greffées par l'APTES permettra quant à elle de mettre en évidence le comportement des groupements amine vis-à-vis de Hg(II).

Pour cela, des expériences en réacteur fermé ont été réalisées de façon à déterminer la quantité de mercure fixée par chaque matériau après un temps t .

Une quantité de silice choisie est mise en suspension dans une solution de Hg(II) de concentration initiale connue. La masse de silice est telle que le nombre de moles de groupements organiques introduits en solution est égal au nombre de moles de Hg(II) présents (c'est-à-dire $n_{\text{groupements fonctionnels}} / n_{\text{Hg(II)}} = 1$). Le nombre de groupes organiques par gramme de silice fonctionnalisée a été déterminé par analyse élémentaire de l'azote. La solution est ainsi placée sous agitation dans un réacteur fermé. Après un temps défini t (ici 14 h), la suspension est filtrée et la concentration résiduelle en mercure dans le filtrat est mesurée. De cette façon, la quantité de mercure adsorbée sur la silice est déterminée.

La solution initiale de Hg(II) a été préparée à pH = 5 (tampon acétique 0,1 M). Ces conditions sont adaptées à la fixation de Hg(II) sur les matériaux dithiocarbamate, comme le décrivent des travaux de la littérature.²⁴⁸ De plus, le caractère tampon du milieu permet de contrebalancer l'augmentation du pH du milieu observé lors de la mise en solution des silices, maintenant ainsi le pH de la solution constant.

La détermination de la capacité de fixation de Hg(II) par les matériaux implique la quantification de ces espèces en solution après filtration. Le Laboratoire possédant déjà une forte expérience dans l'étude de fixation de mercure sur des silices, le recours à la méthode électrochimique de dosage de Hg(II) sur électrode tournante d'or apparaît ici tout indiqué.^{30,249}

Les résultats des expériences sont regroupés sous forme d'histogrammes Figure 38.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

²⁴⁸ P. Ugo, L. M. Moretto, P. Bertocello, J. Wang, *Electroanalysis*, 1998, 10, 1017-1021

²⁴⁹ Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 387, 85-95

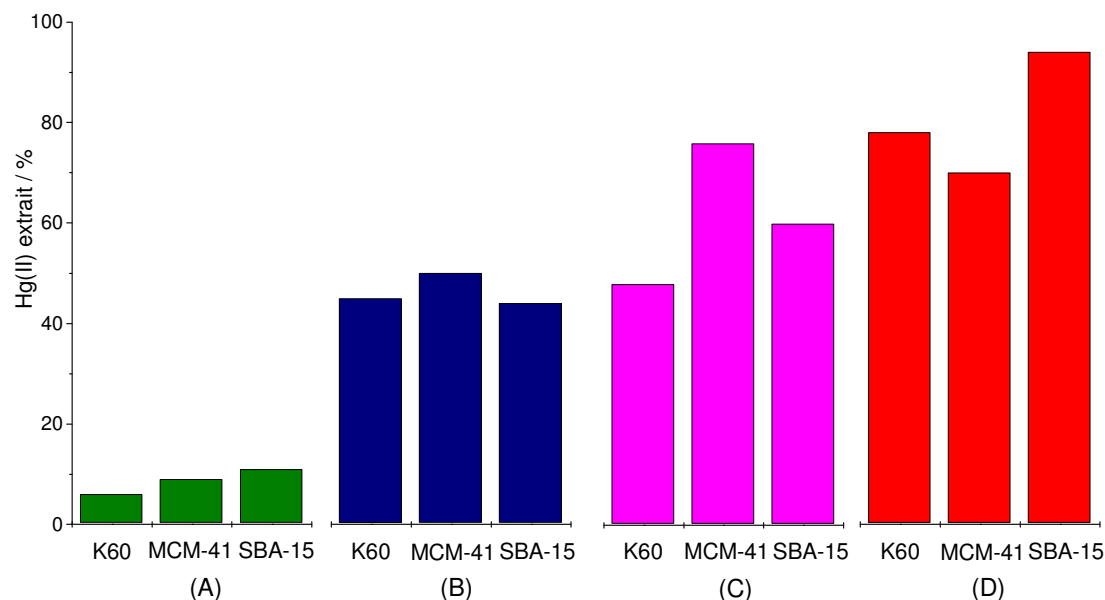


Figure 38 : Pourcentage de Hg(II) initialement présent en solution fixé après 14 heures par les silices mésoporeuses : (A) greffées par l'APTES, (B) fonctionnalisées par la procédure en deux étapes en l'absence de base, (C) en présence d'une base et (D) greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate 2. Conditions expérimentales : Solution initiale : $[Hg(II)] = 10^{-4}M$, tampon acétique 0,1 M, pH = 5, V = 200 mL, pH = 5 ; masses de silices ajoutées : (A) K60 (1,28 mmol de groupes NH_2/g) = 15,6 mg, MCM-41(1,51 mmol/g) = 13,3 mg, SBA-15 (1,44 mmol/g) = 13,9 mg, (B) et (C) K60 (1,26 mmol de groupes dithiocarbamate/g) = 15,9 mg, MCM-41(1,48 mmol/g) = 13,5 mg, SBA-15 (1,44 mmol/g) = 13,9 mg, (D) K60 (1,14 mmol/g) = 17,5 mg, MCM-41 (1,22) = 16,4 mg, SBA-15 (1,25 mmol/g) = 16,0 mg soit nombre de groupements organiques = nombre de moles de Hg(II) en solution = $2 \cdot 10^{-5}$ moles. La concentration de Hg(II) en solution après filtration a été déterminée par dosage sur électrode d'or tournante.

La quantité de Hg(II) initialement présent en solution fixée par les silices greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate atteint en moyenne 80% (Figure 38, D). Ceci atteste ainsi des bonnes propriétés complexantes de ces matériaux vis-à-vis de cette espèce.

Dans les mêmes conditions expérimentales, les silices aminées (A) fixent une quantité environ 10 fois moindre, révélant ainsi la plus faible affinité de la fonction amine pour le mercure.

Ces résultats rendent compte du caractère complexant des silices greffées par le siloxydithiocarbamate, lié à la présence des groupements dithiocarbamate.

Dans le cas des silices aminées ayant été traitées par le disulfure de carbone, la quantité de Hg(II) extraite est en moyenne de 46 % pour les silices préparées en l'absence de base (B) et atteint 61 % lorsqu'une base a été employée (C).

Ces matériaux adsorbent donc davantage de Hg(II) que les silices aminopropylées grâce à leurs groupements dithiocarbamate, mais moins que celles greffées par le monomère 2. Cette plus faible capacité à complexer le Hg(II) résulte de la présence de fonctions amine

résiduelles au sein de ces matériaux, moins complexantes des ions Hg(II) que les fonctions dithiocarbamate.

L'emploi d'une base améliore les propriétés de complexation des silices. Ceci peut être attribué à la conversion d'un plus grand nombre de sites aminés en entités dithiocarbamate, comme déjà démontrée par les analyses RMN ^{13}C .

Ces résultats font clairement apparaître l'intérêt de limiter le nombre de fonctions amine au sein des silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate.

II.4.2.2. Influence de l'organisation du matériau

La comparaison des quantités de Hg(II) extraites par la silice non organisée K60 et les silices mésostructurées SBA-15 et MCM-41 greffées par le siloxydithiocarbamate permet d'étudier l'effet de l'organisation du matériau sur l'extraction de cette espèce métallique.

La silice SBA-15 adsorbe 94 % de Hg(II) initialement présent en solution. Cette valeur est la plus importante obtenue pour les trois silices étudiées, puisque la K60 en fixe 78 % et la MCM-41, 70 %.

Ainsi, à diamètre de pores égal (~7 nm), la silice SBA-15 adsorbe une quantité de mercure plus importante (94 %) que la silice non organisée K60 (78 %). Le nombre de groupements dithiocarbamate introduits étant égal à la quantité de mercure en solution, cela signifie, en considérant qu'une fonction dithiocarbamate complexe un cation métallique, que 94 % des groupements dithiocarbamate de la silice SBA-15 sont occupés par un ion Hg(II) contre seulement 78 % dans la silice K60. On définit de cette façon le taux d'occupation des sites du matériau.

L'organisation à longue distance des pores de la silice SBA-15 se traduit par une accessibilité plus importante des espèces métalliques aux sites dithiocarbamate comparée à celle des silices K60. Dans ces matériaux non organisés, la sinuosité des pores rend plus difficilement accessibles, voire inaccessibles, certains sites actifs ; des phénomènes de bouchage de pores en sont très certainement responsables. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le cadre de travaux concernant les silices thiolées et silices aminées.^{30,70}

La silice MCM-41, silice organisée, fixe une quantité de mercure plus faible (70 %) que la silice SBA-15 (94 %). Ces deux matériaux ayant la même organisation, cette différence est liée à la taille de pores plus faible de la MCM-41 (~3 nm contre le double pour la SBA-15),

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁷⁰ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766

mais également à la diminution plus importante de la porosité de ce matériau après greffage du précurseur (perte de 65 %, contre 42 % dans le cas de la SBA-15), comme l'indiquent les valeurs des analyses BET (Tableau 14 et 15, page 118). Le volume poreux de la MCM-41 ainsi fonctionnalisée est de 0,27 mL/g, soit deux fois moins que celui de la SBA-15 (0,57 mL/g). Ces résultats sont en accord avec les conclusions dressées lors de l'étude de la fixation de mercure par des silices thiolées.^{30,70,250}

Néanmoins, malgré ce diamètre de pores deux fois plus faible, mais aussi un volume poreux moindre (0,27 mL/g contre 0,38 mL/g pour la K60), la silice MCM-41 fixe une quantité de mercure semblable à la silice K60, confirmant la grande accessibilité des sites actifs dans ces matériaux ordonnés liée à leur structure organisée.

La voie de fonctionnalisation des matériaux affecte donc leurs propriétés de complexation. Ainsi, le greffage du dérivé siloxydithiocarbamate, en limitant la présence de fonctions amine résiduelles dans la silice, conduit à un matériau aux propriétés de complexation accrues par rapport aux silices obtenues en deux étapes.

Ces expériences réalisées par mesure ponctuelle de l'extraction de Hg(II) mettent aussi en évidence l'intérêt des silices mésostructurées, qui permettent l'extraction d'une quantité plus importante de Hg(II) que les silices non ordonnées.

II.4.3. Cinétique de fixation de Hg(II) au sein des silices greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate

La mesure de la quantité de Hg(II) fixée par les silices greffées par le siloxydithiocarbamate après un temps t a permis de vérifier le pouvoir de complexation de ces matériaux. La comparaison du comportement de la silice K60 et des silices ordonnées SBA-15 et MCM-41 ainsi préparées a livré des informations quant à l'accessibilité des sites dithiocarbamate aux espèces Hg(II) dans ces matériaux. Cependant, ces expériences ne permettent pas de renseigner sur la vitesse d'accès de ces ions aux fonctions dithiocarbamate.

Afin de caractériser la cinétique de diffusion des espèces Hg(II) aux sites dithiocarbamate, la mesure de la quantité de mercure fixée à différents temps t durant les premières minutes suivant la mise en suspension de la silice a été réalisée. La comparaison des résultats obtenus

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁷⁰ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766

²⁵⁰ Etudes électroanalytiques de processus de transfert de matière et de charge au sein de silices mésoporeuses organiquement modifiées, C. Delacote, *Thèse de l'Université de Nancy I*, **2005**

avec les silices K60, SBA-15 et MCM-41 devrait permettre d'observer l'effet de la structure du matériau sur la vitesse d'accès des ions aux sites modifiés. Une telle étude est possible car la complexation de Hg(II) par la fonction dithiocarbamate est une réaction limitée par l'accessibilité des espèces à ces groupements et non pas par la cinétique de la réaction chimique de complexation, considérée ici comme rapide.

Les analyses ont été réalisées de la même façon que précédemment. Les prélèvements, filtrations de la suspension et dosages de Hg(II) ont été effectués à différents temps t sur une période de 24 heures.

Les résultats obtenus pour les trois matériaux étudiés sont superposés Figure 39.

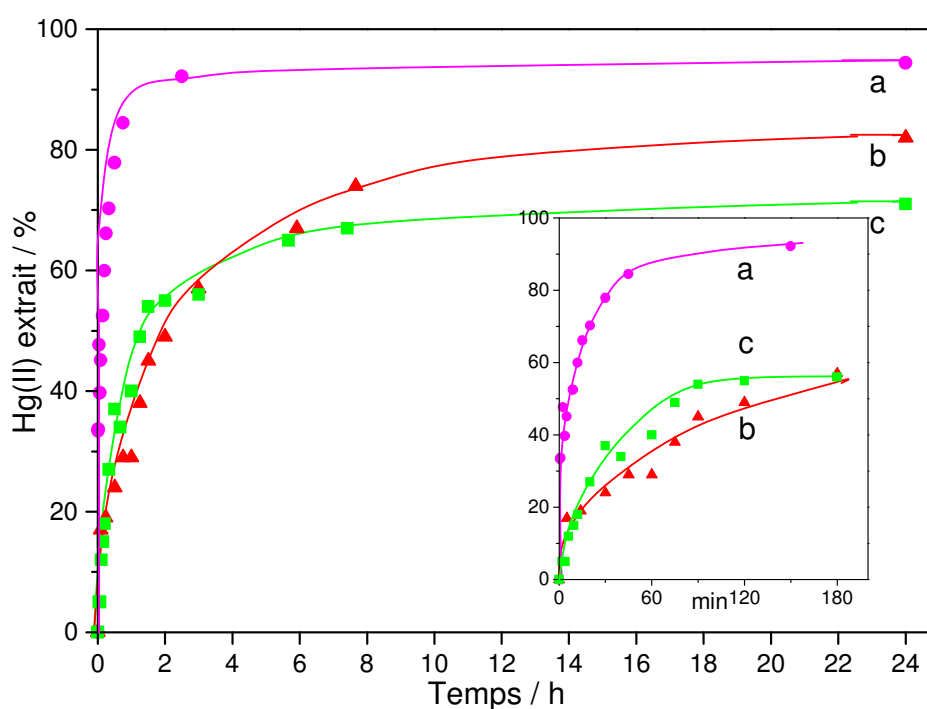


Figure 39 : Pourcentage de Hg(II) initialement présent en solution fixé par les silices greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate 2 au cours du temps : (a) SBA-15, (b) K60, (c) MCM-41. Conditions expérimentales : Solution initiale : $[Hg(II)] = 10^{-4}$ M, tampon acétique 0,1 M, pH = 5, V = 200 mL; masses de silices ajoutées : SBA-15 (1,25 mmol de groupes dithiocarbamate/g) = 16 mg, K60 (1,14 mmol/g) = 17,5 mg, MCM-41 (1,22 mmol/g) = 16,4 mg, soit nombre de groupements organiques = nombre de moles de Hg(II) en solution = $2 \cdot 10^{-5}$ moles. La concentration de Hg(II) en solution après filtration a été déterminée par dosage du Hg(II) sur électrode d'or tournante. En insertion est présenté un agrandissement des courbes durant les trois premières heures de l'expérience.

La quantité de Hg(II) extraite par les silices SBA-15 et MCM-41 augmente très rapidement durant les trois premières minutes de l'expérience. Elle atteint respectivement 92 % et 70 % avant de se stabiliser. Ce comportement est typique de matériaux ordonnés et a déjà été mis en évidence lors de l'étude de la fixation de Hg(II) par des silices thiolées. Il traduit une cinétique de diffusion rapide des ions Hg(II) au sein de la silice durant les premières minutes.

La stabilisation de la vitesse de diffusion provient du fait que lorsque les sites les plus accessibles sont occupés par le Hg(II), ces ions doivent ensuite progresser plus au coeur du matériau pour atteindre des fonctions dithiocarbamate non occupées. Ce remplissage est entravé par la diminution de l'espace libre au fur et à mesure de l'occupation des sites complexants.

La cinétique de fixation de Hg(II) est plus rapide dans la silice SBA-15 que dans la MCM-41. Si ces deux matériaux possèdent la même structure organisée hexagonale, le diamètre des pores de la MCM-41 est environ deux fois plus faible. La diminution de la taille des pores limite donc la diffusion des espèces pour un même type de matériau.

Dans le cas de la silice non organisée K60, la quantité de mercure extraite augmente régulièrement au cours du temps, attestant de la diffusion régulière des ions Hg(II) aux sites modifiés au sein de la silice. La cinétique de diffusion des espèces dans ce matériau est plus lente que celle dans les silices ordonnées. Cette différence provient de l'irrégularité des pores, qui limite la diffusion des espèces métalliques.

Au vu de ces résultats, le matériau SBA-15 apparaît comme le plus approprié pour une application de type capteur électrochimique, que nous n'avons pas considérée dans le cadre de cette thèse. En effet, la faible quantité de matériau incorporé dans ces dispositifs impose de choisir des solides offrant :

- une forte capacité de fixation de l'espèce métallique ;
- une accessibilité importante aux sites modifiés et une cinétique de diffusion des espèces rapide.

II.4.4. Conclusion

L'étude de la fixation de Hg(II) a révélé les propriétés complexantes des silices greffées par le dérivé siloxydithiocarbamate, validant ainsi cette nouvelle voie de fonctionnalisation. De plus, elle a clairement mis en évidence l'influence de la voie de fonctionnalisation sur les propriétés de complexation des matériaux. Ainsi, l'absence d'amines résiduelles confère aux matériaux préparés en une seule étape une efficacité accrue dans la fixation de Hg(II), comparés aux silices obtenues par réaction du disulfure de carbone dans lesquelles persistent des fonctions amine peu complexantes de Hg(II).

La caractérisation de la cinétique de fixation de Hg(II) sur les silices greffées par le siloxydithiocarbamate est en accord avec les études précédemment menées au sein du Laboratoire. Elle témoigne d'une grande accessibilité aux sites modifiés et d'une cinétique de transfert de matière rapide dans les matériaux ordonnés comparés à la silice non organisée K60. Ces résultats font d'ailleurs apparaître la silice SBA-15 comme le matériau le plus approprié pour des applications nécessitant une préconcentration rapide des analytes.

La fonction dithiocarbamate présente une affinité vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces métalliques. Après avoir mis à profit ses propriétés de complexation envers Hg(II) pour caractériser les matériaux préparés, nous avons décidé de compléter nos travaux par l'étude de la complexation d'un métal de transition : Co(II).

II.5. Accumulation de Co(II) sur les silices greffées par le siloxydithiocarbamate

II.5.1.Introduction

Le Hg(II) est l'espèce envers laquelle l'affinité de la fonction dithiocarbamate est la plus importante, mais d'autres métaux, tel que les métaux de transition peuvent également être complexés par cette fonction ; tel est le cas de Co(II).^{161,164,165,169} (Tableau 3, page 50)

Si le cobalt est un élément essentiel à l'état de trace (il constitue l'atome central du noyau de la cyanocobalamine ou vitamine B12), il est fortement suspecté d'être cancérigène à de trop fortes concentrations. Il favoriserait en effet le développement de cancers des voies respiratoires. Pourtant, le cobalt est un métal très largement utilisé dans l'industrie, notamment pour la fabrication d'alliages et d'aciers. A ce titre, la récupération de cet élément et son dosage revêtent un intérêt considérable.²⁵¹

Dans le cadre d'une action concertée incitative (ACI) intitulée « Diagnos-métaux urine », des membres de notre équipe s'intéressent à la préconcentration des espèces Co(II) et Ni(II) à partir d'urines de travailleurs exposés à ces métaux. L'objectif est de pouvoir détecter ces espèces en vue de quantifier leur impact toxicologique. Compte tenu de travaux antérieurs, il semblerait que les silices fonctionnalisées par le groupement dithiocarbamate puissent jouer ce rôle d'agent de préconcentration des espèces Co(II).^{8,152}

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons voulu évaluer l'intérêt de tels solides fonctionnalisés en tant qu'agent de préconcentration de Co(II) à la surface d'électrodes à pâte de carbone (modifiée par de la silice porteuse de groupements dithiocarbamate) en vue de leur détection ampérométrique. Ceci implique d'une part que les réactions de transfert de matière (notamment la préconcentration) soient les plus rapides possibles et d'autre part, que l'affinité du matériau pour l'analyte soit suffisamment grande (capacité importante). Il

⁸ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028

¹⁵² R. R. Scharfe, V. S. Sastri, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1973**, 45, 413-415

¹⁶¹ J. N. King, J. S. Fritz, *Analytical Chemistry*, **1987**, 59, 703-708

¹⁶⁴ J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

²⁵¹ P. Apostoli, *Journal of Chromatography B*, **2002**, 778, 63-97

convenait donc dans un premier temps de développer une méthode électrochimique de suivi de la cinétique de fixation des ions Co(II) au sein de tels matériaux. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur l'approche précédemment développée dans notre équipe pour les ions Hg(II).³⁰ Cependant, le comportement électrochimique de Co(II) a nécessité une mise au point assez longue, qui est décrite dans la première partie de cette section.

Par la suite, nous avons tenté d'appliquer la méthode du suivi de la fixation de Co(II) sur la silice fonctionnalisée par les groupements dithiocarbamate dans les conditions habituellement utilisées pour ce type de mesure (rapport métal / ligand unitaire).⁴⁴ Autant dire que les résultats se sont avérés être très décevants. Contrairement à ce qu'avait laissé entrevoir la littérature, l'affinité du groupement dithiocarbamate pour le Co(II) n'est pas suffisante pour atteindre des capacités de fixation élevées.^{162,169} Dans de telles conditions (faible capacité), le matériau n'est pas adapté à des applications de type capteur électrochimique (sensibilités trop faibles). Les silices fonctionnalisées par le groupe dithiocarbamate ne peuvent donc pas être exploitées en tant qu'agent modifiant d'électrodes en vue de l'analyse ampérométrique des ions Co(II) après préconcentration. Néanmoins, afin de pouvoir entrouvrir de nouvelles portes dans cette direction, nous avons voulu montrer que le recours à des silices aminées et polyaminées pouvait constituer une alternative.

II.5.2. Développement d'une méthode électrochimique de suivi cinétique de fixation de Co(II) sur des silices organiquement modifiées

Les applications des silices fonctionnalisées sont souvent conditionnées par la possibilité d'atteindre une vitesse d'accès aux sites réactionnels la plus rapide possible. Ceci est particulièrement important dans le domaine des capteurs électrochimiques. Dans le cas présent, la réaction concerne la fixation de Co(II) sur des solides fonctionnalisés par les groupements dithiocarbamate, avec ou sans amines résiduelles. Les processus peuvent être très rapides, en particulier dans le cas de silices mésoporeuses organisées. Par conséquent, la mise en suspension du matériau à $t = 0$ suivi de dosages ponctuels à différents temps t de la concentration résiduelle du métal en solution ne permet pas d'accéder à la courbe cinétique de fixation de l'espèce sur la silice.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁴⁴ A. Walcarius, C. Delacote, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 4181-4192

¹⁶² D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

Dès lors s'est imposée la nécessité de mettre au point un protocole permettant un suivi en continu, pendant un temps très court, de l'immobilisation des métaux sur le solide étudié. Une méthode électrochimique a ainsi été développée au sein du Laboratoire pour le suivi cinétique de la fixation d'ions mercuriques sur des silices modifiées par des groupements thiol.³⁰ Cette méthode est basée sur la chronoampérométrie à potentiel imposé à une électrode tournante de carbone vitreux. Elle permet dans des conditions optimisées et pour une gamme de concentrations données, la mesure *in situ* et en continu de la concentration de Hg(II) dans une solution. Ainsi, dès les premières secondes suivant la mise en suspension de la silice thiolée, la quantité de Hg(II) fixée par le matériau peut être déterminée. Son évolution au cours des premières minutes de l'expérience définit la cinétique de fixation de Hg(II) sur la silice.

L'objectif de cette étude est d'adapter cette méthode au suivi cinétique de la fixation de Co(II) sur des silices modifiées par le groupement dithiocarbamate ou autres.

Cependant, la simple détection électrochimique du Co(II) n'est pas triviale. En effet, un examen de la littérature révèle qu'elle est traditionnellement réalisée sur des électrodes à film de mercure ou de bismuth, en milieu ammoniacal tamponné et en présence d'un complexant (le plus souvent la diméthylglyoxime ou DMG).^{252,253,254,255} Or, de telles conditions ne sont pas adaptées à notre projet. Pour cause,

- l'emploi d'un milieu basique est incompatible avec les propriétés chimiques de la silice. La dispersion de particules de silice dans une telle solution entraînerait la dégradation de la structure du matériau, pouvant entraver la diffusion des espèces ;
- l'ajout d'un complexant de Co(II) dans la solution pourrait ralentir, voire empêcher, les processus de fixation / diffusion de ces ions sur la silice, en raison de l'existence des ions Co(II) sous forme complexée et non plus libre.

La première étape de ce travail a donc consisté en la détection électrochimique de Co(II), dans un milieu non complexant et à un pH permettant la fixation effective de Co(II) sur le matériau sans dégrader son intégrité chimique et structurale. Effectivement, si des pH élevés provoquent la dissolution de la silice, à pH trop faibles (inférieur au pKa de la fonction dithiocarbamate), le dithiocarbamate se dégradera en amine.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

²⁵² C. Locatelli, F. Fagioli, T. Garai, *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 1409-1413

²⁵³ A. Safavi, E. Shams, *Talanta*, **2000**, 51, 1117-1123

²⁵⁴ M. M. Ghoneim, A. M. Hassanein, E. Hammam, A. M. Beltagi, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, 367, 378-383

²⁵⁵ D. Sancho, L. Deban, I. Campos, R. Pardo, M. Vega, *Food Chemistry*, **2000**, 71, 139-145

II.5.2.1. Détection électrochimique de Co(II) : Choix de l'électrode

La détection de Co(II) est classiquement décrite dans la littérature sur des électrodes de mercure.^{252,253,254,255} Leurs propriétés (haute sensibilité, reproductibilité des mesures, large fenêtre dans les potentiels négatifs, formation d'amalgame du mercure avec de nombreux métaux) font des électrodes à base de mercure des électrodes de choix pour l'analyse des cations métalliques en voltampérométrie par redissolution anodique.

Cependant, de par la toxicité du mercure et de ses sels, des alternatives à leur utilisation ont été développées. Parmi elles, l'emploi d'électrodes à film de bismuth a montré des résultats intéressants pour la détection d'espèces métalliques. En plus d'offrir une bonne sensibilité, elles permettent l'obtention de signaux de redissolution bien définis. A cela s'ajoute la faible toxicité du bismuth et de ses composés.^{256,257,258,259,260}

Ces considérations nous ont conduits à étudier dans un premier temps le comportement de Co(II) sur une électrode à film de bismuth.

II.5.2.1.a. Electrode à film de bismuth

Les films de bismuth ont été déposés à la surface d'une électrode de carbone vitreux par l'application d'un potentiel réducteur à l'électrode à partir d'une solution de nitrate de bismuth.

Suite à divers essais préliminaires et s'inspirant de différents protocoles de la littérature,^{256,257,260} une optimisation de la formation de ces films a été menée en faisant varier la valeur du potentiel appliqué ($E = -1 \text{ V}$ à $-0,3 \text{ V}$ vs Ag/AgCl), le temps de dépôt ($t = 60$ à 900 s) et la nature de la solution (concentration en $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, présence de sels, pH).

Afin de s'assurer de l'électroactivité du Co(II) sur le film obtenu, des expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans une solution de Co(II) en milieu acétique $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$. Ce milieu a été choisi en vue de l'ajout ultérieur de silice dans la solution. Par son caractère tampon (pK_a acide acétique / acétate = $4,75$), il permettra de contrebalancer l'augmentation de pH observée lors de la mise en suspension des silices porteuses de la

²⁵² C. Locatelli, F. Fagioli, T. Garai, *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 1409-1413

²⁵³ A. Safavi, E. Shams, *Talanta*, **2000**, 51, 1117-1123

²⁵⁴ M. M. Ghoneim, A. M. Hassanein, E. Hammam, A. M. Beltagi, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, 367, 378-383

²⁵⁵ D. Sancho, L. Deban, I. Campos, R. Pardo, M. Vega, *Food Chemistry*, **2000**, 71, 139-145

²⁵⁶ J. Wang, J. Lu, U. A. Kirgoz, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 434, 29-34

²⁵⁷ A. Krolicka, A. Bobrowski, K. Kalcher, J. Mocak, I. Svancara, K. Vytras, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 1859-1863

²⁵⁸ E. A. Hutton, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, M. R. Smyth, *Electrochemistry Communications*, **2003**, 5, 765-769

²⁵⁹ J. Wang, *Electroanalysis*, **2005**, 17, 1341-1346

²⁶⁰ E. A. Hutton, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 537, 285-292

fonction dithiocarbamate et de maintenir ainsi le pH constant au cours de l'expérience. Des ajouts successifs de Co(II) dans la solution ont aussi été réalisés pour vérifier si l'intensité des signaux de réduction est proportionnelle à la concentration en Co(II).

Les meilleurs résultats ont été obtenus en suivant le protocole de formation de film décrit par Hutton *et al.*²⁶⁰ E = -0.3 V pendant 60 s, solution de dépôt : tampon acétique 0,1 M, pH = 4,5, [Bi(III)] = 50 mg/L, [NaCl] = 50 mg/L). Les voltampérogrammes enregistrés sont présentés Figure 40.

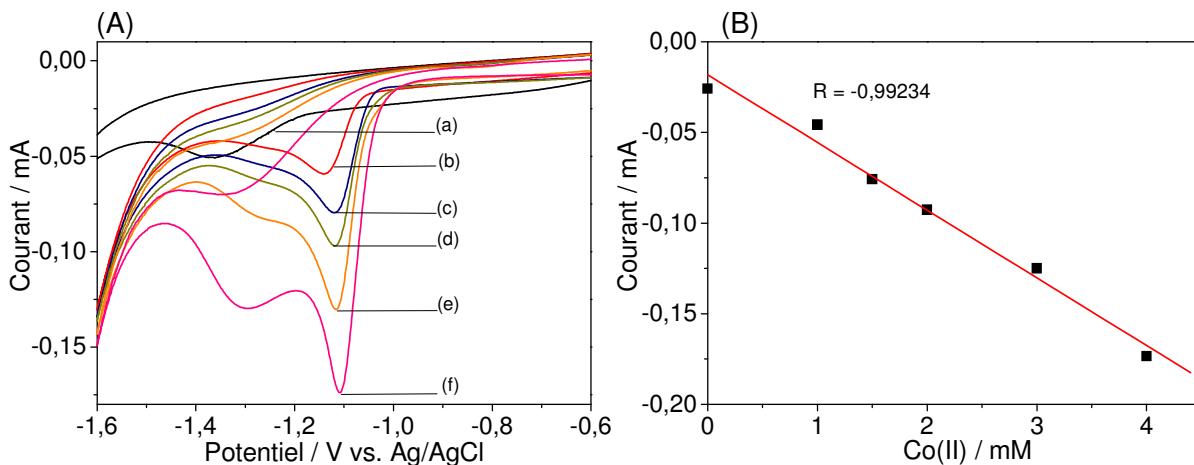


Figure 40 : (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à une électrode à film de bismuth en milieu acétique 0,1 M, pH = 4,5 , V = 30 mL, après des ajouts successifs d'aliqots d'une solution mère de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 5.10^{-2}$ M dans HNO_3 0,1 M, telle que la concentration de Co(II) en solution = (a) 0 mM, (b) 1,1 mM, (c) 1,5 mM, (d) 2,0 mM, (e) 3,0 mM et (f) et 4,0 mM. (B) Relation entre la concentration en Co(II) en solution et l'intensité du courant enregistré à E = -1,1 V vs Ag/AgCl.

La présence de Co(II) dans le milieu se traduit par l'apparition d'un signal à E = -1,1 V correspondant à la réduction de Co(II).

Ce signal est cependant suivi d'un second, d'autant plus intense à mesure que la concentration en Co(II) est élevée, ce qui pourrait correspondre à la formation de dépôts de nature ou d'activité différente. Nous n'avons pas cherché à élucider cet aspect dans le cadre de ce travail de thèse.

La Figure 40 (B), présente la relation reliant la concentration de Co(II) en solution à l'intensité du courant de réduction enregistrée à E = -1,1 V. Elle est linéaire dans une gamme de concentrations de Co(II) de 1,1 à 4 mM. Ainsi, dans ce domaine et dans ces conditions, l'intensité du courant enregistré conduit directement à la concentration en Co(II) dans la solution.

²⁶⁰ E. A. Hutton, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 537, 285-292

Dès lors, des essais de détection électrochimique de Co(II) par chronoampérométrie en conditions hydrodynamiques ont été réalisés. Les expériences ont été menées dans les mêmes conditions que celles précédemment mises en œuvre (milieu acétique 0,1 M, pH = 4,5). Le courant a été enregistré en imposant un potentiel à l'électrode de $E = -1,1$ V, permettant la réduction de Co(II) en Co(0). Cependant, malgré plusieurs tentatives, les courants enregistrés se sont avérés inexploitable. En effet, pour une concentration en Co(II) maintenue constante, l'intensité du courant enregistré augmentait ou diminuait au cours du temps. A cela s'ajoute le fait qu'ils étaient très bruités.

Ces premiers résultats nous ont conduits à abandonner l'idée de l'électrode à film de bismuth et à poursuivre les essais sur des électrodes à film de mercure classiquement utilisées dans le cadre de la détection de cations métalliques.

II.5.2.1.b. Electrode à film de mercure

La détection d'espèces métalliques sur ce type d'électrode est en effet bien documentée.^{252,253,254,255,261} Suivant les conditions décrites dans la littérature, le film de mercure a été déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux par application pendant 3 minutes d'un potentiel $E = -1,1$ V à l'électrode, à partir d'une solution de nitrate de mercure 10^{-3} M, KNO_3 0,1 M, HNO_3 10^{-2} M.^{257,262} Afin de limiter les possibilités d'oxydation du métal, ce film a été généré sous atmosphère inerte.

La détection électrochimique de Co(II) a été réalisée par des expériences de voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que celles précédemment employées lors de l'étude du film de bismuth, c'est-à-dire en milieu acétique 0,1 M à pH = 4,5 avec des concentrations croissantes en Co(II). Les voltampérogrammes enregistrés sont superposés Figure 41.

²⁵² C. Locatelli, F. Fagioli, T. Garai, *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 1409-1413

²⁵³ A. Safavi, E. Shams, *Talanta*, **2000**, 51, 1117-1123

²⁵⁴ M. M. Ghoneim, A. M. Hassanein, E. Hammam, A. M. Beltagi, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, 367, 378-383

²⁵⁵ D. Sancho, L. Deban, I. Campos, R. Pardo, M. Vega, *Food Chemistry*, **2000**, 71, 139-145

²⁵⁷ A. Krolicka, A. Bobrowski, K. Kalcher, J. Mocak, I. Svancara, K. Vytras, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 1859-1863

²⁶¹ C. J. Flora, E. Nieboer, *Analytical Chemistry*, **1980**, 52, 1013-1020

²⁶² E. A. Hutton, B. Ogorevc, S. B. Hocevar, F. Weldon, M. R. Smyth, J. Wang, *Electrochemistry Communications*, **2001**, 3, 707-711

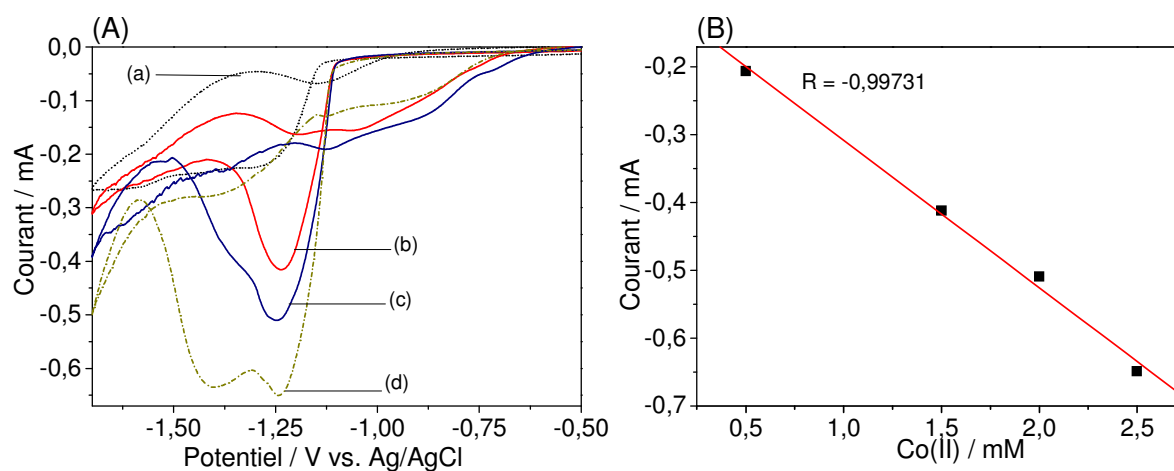


Figure 41 : (A) Voltampérométries cycliques enregistrées à une électrode à film de mercure en milieu acétique 0,1 M, pH = 4,5 , V = 50 mL, après des ajouts successifs d'aliqots d'une solution mère de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ M dans HNO_3 0,1 M, telle que la concentration de Co(II) en solution = (a) 0,5 mM, (b) 1,5 mM, (c) 2,0 mM, (d) 2,5 mM. (B) Relation entre la concentration de Co(II) en solution et l'intensité du courant de réduction enregistré à $E = -1,25$ V vs Ag/AgCl.

Encore une fois, on observe un premier signal à $E = -1,25$ V, attribuable à la réduction du Co(II) sur le film de Hg(0) et un second signal dès une concentration en Co(II) de 2 mM. La Figure 41 (B) indique une relation de proportionnalité entre la concentration en Co(II) en solution et l'intensité du courant de réduction enregistré à $E = -1,25$ V.

Des essais de détection électrochimique du Co(II) en chronoampérométrie à un potentiel de $E = -1,25$ V ont montré que cette relation de proportionnalité n'est pas conservée en conditions hydrodynamiques, rendant cette méthode inexploitable pour le suivi *in situ* de la consommation de Co(II) en présence d'un agent adsorbant en suspension.

Si les électrodes à film de mercure et de bismuth ne semblent pas adaptées pour les études à potentiel imposé en mode hydrodynamique, elles permettent toutefois la détection du Co(II) dans nos conditions (milieu acétique, pH modéré et non complexant) et dans la gamme de concentrations étudiées. Ces résultats amènent à renoncer à leur emploi tout en poursuivant nos efforts en s'orientant vers une détection directe de Co(II) sur carbone vitreux.

II.5.2.1.c. Electrode de carbone vitreux

La même démarche que précédemment a été suivie avec une électrode de carbone vitreux. Afin de s'assurer de l'électroactivité du Co(II) sur cette surface et dans ces conditions, des expériences de voltampérométrie cyclique ont de nouveau été réalisées.

Un milieu acétique à pH = 6,5, et non plus 4,5, a été employé. Cette augmentation de pH a eu pour but de limiter la présence de protons dans la solution, dont la réduction en hydrogène intervient à des potentiels proches de celle de Co(II) et se manifeste de façon visible par l'apparition de bulles à la surface de l'électrode, perturbant la mesure du courant de réduction. Les voltampérogrammes correspondants sont présentés Figure 42.

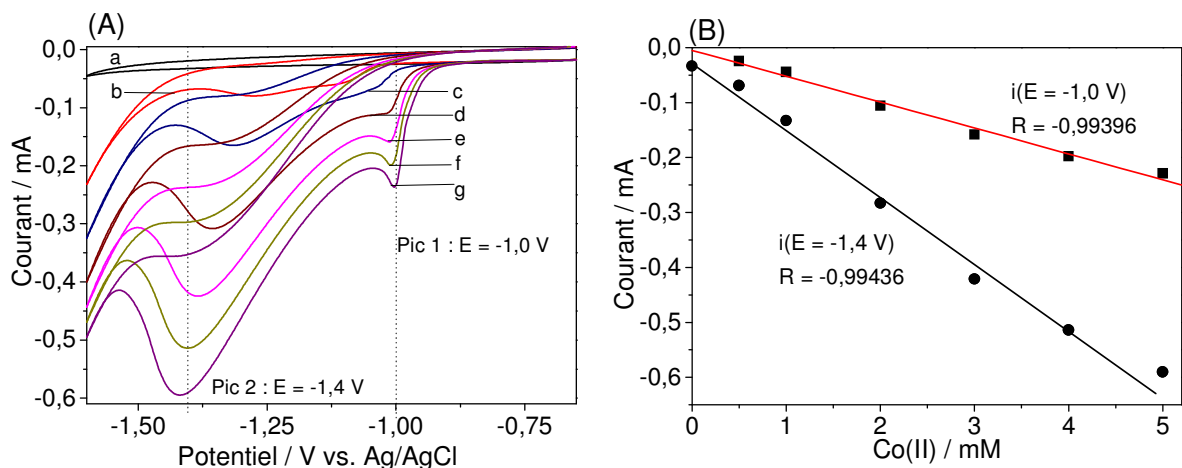


Figure 42 : (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à une électrode de carbone vitreux en milieu acétique 0,1 M, pH = 6,5 , V = 50 mL, après des ajouts successifs d'aliquots d'une solution mère de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ M dans HNO_3 0,1 M, telle que la concentration de Co(II) en solution = (a) 0 mM, (b) 0,5 mM, (c) 1,5 mM, (d), 2,0 mM, (e) 3,0 mM, (f) 4,0 mM et (g) 5,0 mM. (B) Relation entre la concentration de Co(II) en solution et l'intensité du courant de réduction enregistré à deux potentiels différents : i à $E = -1,0$ V et i à $E = -1,4$ V vs Ag/AgCl.

Les voltampérogrammes se caractérisent par la présence de deux signaux de réduction, l'un à $E = -1$ V, le second à environ $E = -1,4$ V. Ces signaux attestent de la réduction effective de Co(II) à la surface de l'électrode. De plus, l'intensité du courant de réduction enregistré est proportionnelle à la concentration en Co(II) dans la solution dans une gamme de 0 à 5 mM.

Le passage à des conditions hydrodynamiques en mode chronoampérométrie a alors été réalisé. Un chronoampérogramme caractéristique est présenté Figure 43.

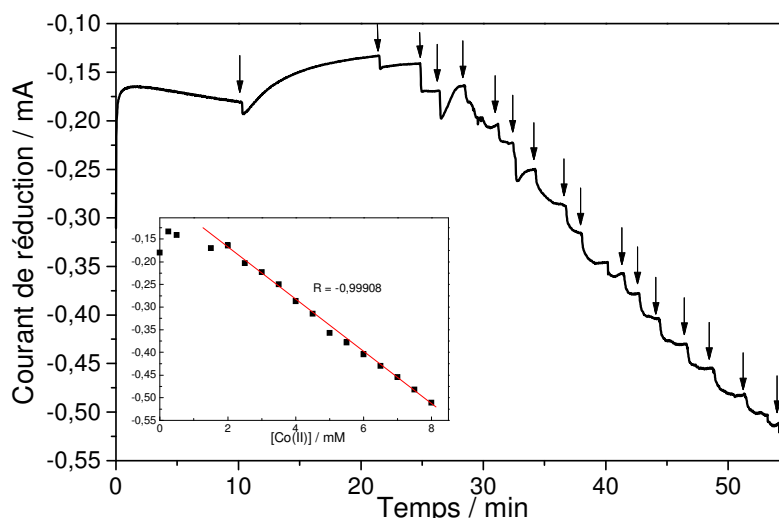


Figure 43 : Chronoampéromètre enregistré à une électrode tournante de carbone vitreux en milieu acétique 0,1 M, pH = 6,5, V = 30 mL à potentiel imposé $E = -1,35$ V vs Ag/AgCl. Chaque flèche correspond à un ajout en solution de 300 μ L d'une solution mère de Co(II) = $5 \cdot 10^{-2}$ M dans HNO₃ 0,1 M. Les concentrations en Co(II) en solution s'étendent ainsi de 0,5 mM à 8 mM, avec un incrément de 0,5 mM. En insertion est présentée la relation entre la concentration en Co(II) en solution et l'intensité du courant de réduction enregistré.

Après avoir introduit une quantité minimale de Co(II) (environ 0,5 mM), la réponse ampérométrique se stabilise et les ajouts ultérieurs se traduisent par des augmentations de courant proportionnelles à la concentration des espèces métalliques dans la solution.

L'insertion de la Figure 43 indique que la relation entre la concentration de Co(II) en solution et l'intensité du courant enregistré est linéaire dans une gamme allant de 2 à 8,0 mM.

L'électrode de carbone semble donc assez bien adaptée à notre problématique mais n'en reste pas moins limitée à une gamme de concentrations assez élevées (> mM). Afin d'abaisser ce domaine, nous avons eu recours à des ultramicroélectrodes.

II.5.2.1.d. Utilisation d'UltraMicroElectrode de carbone (UME)

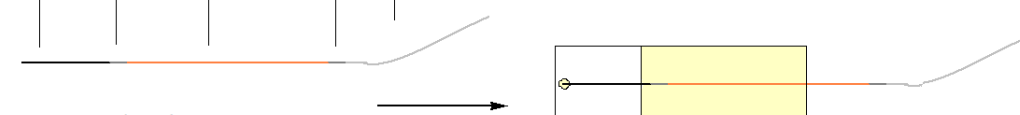
Ce type d'électrodes fait l'objet d'une présentation détaillée dans le Chapitre IV de ce mémoire.

Le comportement électrochimique de Co(II) sur électrode à fibre de carbone est très similaire à celui observé sur carbone vitreux. Evidemment, des courants d'intensité plus faible (dans le domaine du nA) sont enregistrés en raison de la plus faible surface électroactive de l'électrode. Afin de pouvoir appliquer ce type d'UME en conditions hydrodynamiques et en présence de matière en suspension, il a fallu optimiser plusieurs paramètres tels que la configuration de la fibre de carbone et le mode d'agitation de la solution.

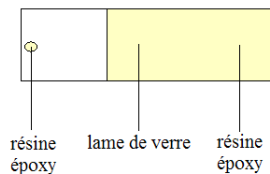
Effectivement, son faible diamètre (8 μM) confère à la fibre de carbone une souplesse et une fragilité accrues par rapport aux électrodes de taille standard (4 mm). Dès lors, la nécessité de l'immobiliser sur un support pour la protéger des turbulences créées par l'agitation de la solution s'est vite imposée. De nombreux systèmes ont été testés (immobilisation dans une gaine de verre, fixation sur une lamelle de verre), avant de retenir le montage dont le dispositif est présenté Schéma 52. Il est celui offrant la mise en œuvre la plus commode et la meilleure stabilité à la fibre de carbone.

1. Préparation de l'UME

fibre de carbone colle à argent fil de Cu(0) étamé colle à argent fil d'étain



2. Préparation du support



Immobilisation de l'UME sur le support

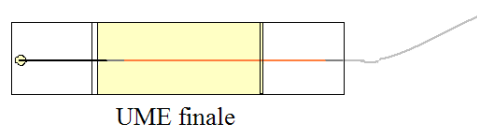
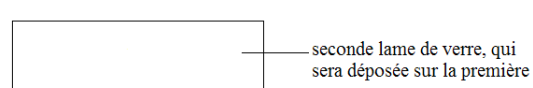


Schéma 52 : Représentation des étapes de la préparation de l'UME.

L'agitation de la solution, indispensable lors des analyses de chronoampérométrie, ne peut pas être ici assurée par la rotation de l'électrode. Elle doit l'être par une voie extérieure. Ce paramètre a aussi fait l'objet d'une optimisation. Si l'agitation magnétique a vite été écartée en raison du bruit généré par l'interférence du champ magnétique sur les faibles courants mesurés, l'agitation mécanique obtenue par l'immersion dans la solution d'une demi-hélice en verre reliée à un moteur électrique (Figure 44) permet d'obtenir une bonne homogénéisation de la solution.

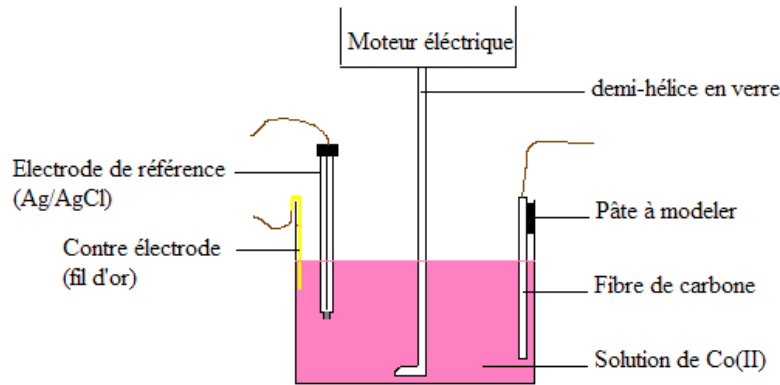


Figure 44 : Représentation du montage expérimental mis en œuvre pour les expériences de chronoampérométrie réalisées sur fibre de carbone.

En vue de limiter la formation de dépôt à la surface de la fibre de carbone due à la réduction de Co(II), le recours à une méthode impulsionnelle de chronoampérométrie a été envisagé. Au lieu d'imposer un potentiel réducteur de valeur constante à l'électrode de travail, il s'agit ici d'imposer une alternance de potentiels de réduction (assurant la réduction de Co(II) en Co(0) ; $E = -1,3 \text{ V}$) et d'oxydation (provoquant la réoxydation de Co(0), $E = 0 \text{ V}$) avec des intervalles de temps définis et des temps d'application choisis. Cette alternance d'impulsions de réduction et de redissolution devrait permettre la solubilisation du dépôt formé à la surface de l'électrode et donner lieu à des mesures plus reproductibles.

Le chronoampérogramme enregistré dans de telles conditions est présenté Figure 45.

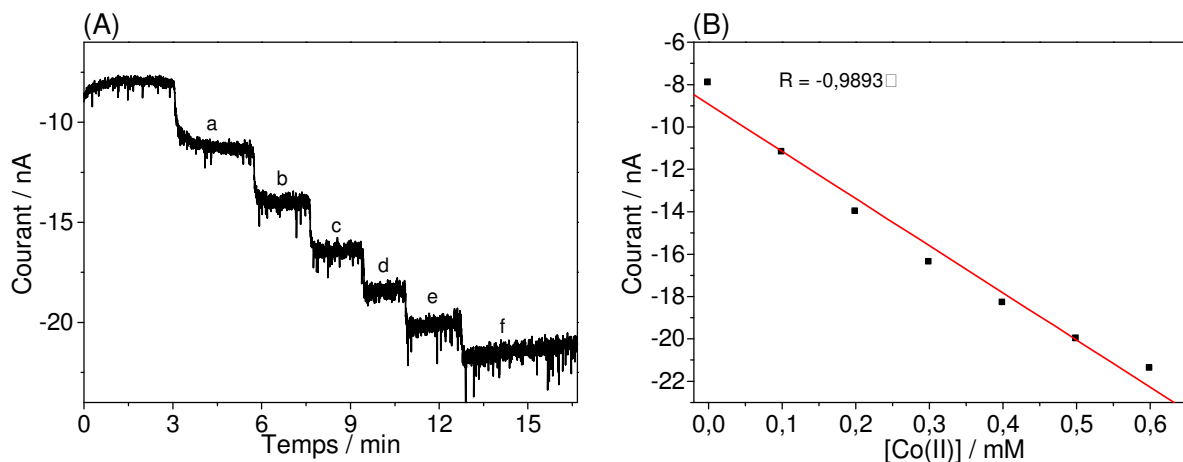


Figure 45 : (A) Chronoampérogramme enregistré en mode impulsionnel ($E_1 = -1,3 \text{ V}$, $E_2 = 0 \text{ V}$, temps d'intervalle = 0,3 s, largeur de pulse = 0,1 s) à une fibre de carbone en milieu acétique 0,1 M, pH = 6,5, $V = 50 \text{ mL}$, pour des concentrations croissantes en Co(II) (a) 0,1 mM, (b) 0,2 mM, (c) 0,3 mM, (d) 0,4 mM, (e) 0,5 mM et (f) 0,6 mM. (B) Relation entre la concentration en Co(II) en solution et l'intensité du courant de réduction enregistré.

Pour la gamme de concentrations en Co(II) étudiée, allant de 0,1 mM à 0,6 mM, le courant de réduction obtenu après chaque ajout de Co(II) est stable (Figure 45, A). De plus, les paliers

marquant ces ajouts de Co(II) dans la solution sont clairement définis. La Figure B met en évidence l'évolution quasi linéaire du courant de réduction enregistré en fonction de la concentration en Co(II) en solution allant de 0,1 à 0,6 mM.

Cette méthode de chronoampérométrie impulsionnelle semble donc la mieux appropriée à la détection électrochimique de Co(II) sur les UME de carbone. En outre, afin de limiter au mieux toute altération de la fibre de carbone et de là les perturbations de la mesure, chaque fibre de carbone n'est utilisée que pour une seule expérience.

L'ensemble de ces travaux réalisés en milieu acétique 0,1 M, pH = 6,5 montre que la détection électrochimique du Co(II) en milieu non ammoniacal et non complexant est possible. Si les électrodes à film de bismuth et de mercure ont rapidement montré leurs limitations, la détection directe de Co(II) sur carbone s'est avérée la plus concluante. L'étude et optimisation de plusieurs paramètres ont aboutit au développement d'une méthode de détection électrochimique, établissant une relation de proportionnalité entre le courant de réduction enregistré par chronoampérométrie multipulse et la quantité de Co(II) en solution dans une gamme de concentrations de 0,1 mM à 0,6 mM. Ainsi, la mesure du courant traversant l'électrode conduit à la concentration en Co(II) dans la solution.

Afin d'accéder à la vitesse de fixation de ions Co(II) sur des silices, il convient de vérifier que cette relation de proportionnalité est conservée lors de la mise en suspension de matériaux dans la solution.

II.5.2.2. Suivi de la fixation de Co(II) par des matériaux fonctionnalisés : tests

II.5.2.2.a. Silice non modifiée et silice fonctionnalisée par les groupements dithiocarbamate

Les premiers essais de suivi cinétique de la fixation de Co(II) selon la méthode précédemment décrite ont été réalisés avec un gel de silice K60, soit non modifié, soit greffé par le dérivé siloxydithiocarbamate **2**. Le premier matériau, inerte vis-à-vis de la fixation de Co(II), a été choisi afin de vérifier que la présence de particules en suspension dans le milieu n'altère pas la mesure ; le second a été étudié pour son aptitude à consommer les espèces Co(II) en solution.

L'expérience a été réalisée en chronoampérométrie en mode impulsif. Des ajouts successifs d'aliqots d'une solution de Co(II) ont été réalisés dans la solution afin d'établir une gamme de calibration permettant de relier la concentration en Co(II) à l'intensité du courant enregistré. Ensuite, une quantité choisie de silice K60 non modifiée a été additionnée dans le milieu, puis après un certain temps, la silice modifiée a à son tour été mise en suspension. La Figure 46 présente le chronoampérogramme enregistré.

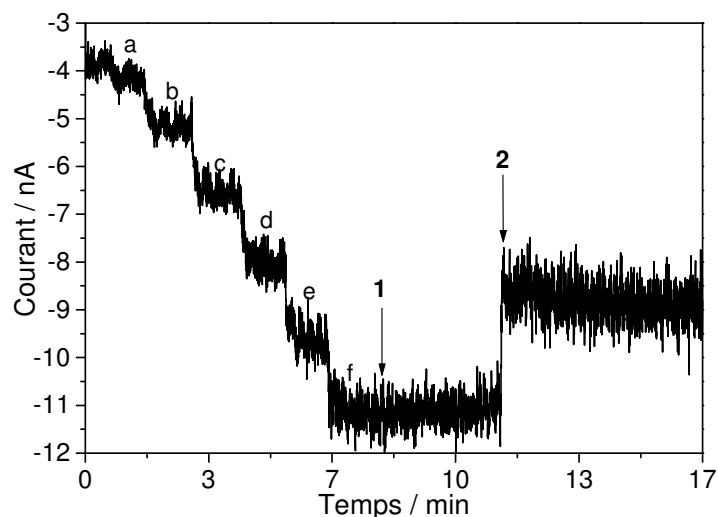


Figure 46 : Chronoampérogramme enregistré en mode impulsif ($E_1 = -1,3$ V, $E_2 = 0$ V, temps d'intervalle = 0,3 s, largeur de pulse = 0,1 s) à une ultramicroélectrode de carbone en milieu acétique 0,1 M, pH = 6,5, V = 200 mL, pour des concentrations croissantes en Co(II) (a : 0,1 mM, b : 0,2 mM, c : 0,3 mM, d : 0,4mM, e : 0,5 mM, f : 0,6mM) puis des ajouts de silices : 1- 20 mg de silice K60 non modifiée, 2 – 30 mg de silice K60 greffée par le siloxydithiocarbamate 2 tels que le nombre de moles de groupements dithiocarbamate = 2 nombre de moles de Co(II) en solution.

Les ajouts successifs de Co(II) en solution démontrent l'existence d'une relation de proportionnalité entre la concentration en Co(II) et le courant enregistré. L'ajout de K60 non modifiée (1) ne provoque pas de variation de l'intensité de courant de réduction, indiquant que la mesure électrochimique n'est pas perturbée par la mise en suspension de particules dans le milieu. Par contre, l'addition ultérieure de la silice modifiée (2) engendre une diminution immédiate et très brutale du courant cathodique, qui se traduit par l'apparition d'un palier. Une telle chute du courant cathodique ne peut pas être raisonnablement attribuée à la fixation de Co(II) sur le matériau, elle est en effet beaucoup trop brutale par rapport à ce que nous connaissons pour les réactions de complexation sur de tels adsorbants poreux.^{30,44,70}

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁴⁴ A. Walcarius, C. Delacote, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 4181-4192

⁷⁰ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766

En plus de ces résultats surprenants, nous nous sommes heurtés à un manque de reproductibilité des expériences, puisque l'introduction de la silice modifiée aboutit tantôt à une chute brutale du courant de réduction, tantôt à son augmentation progressive et importante.

Ces observations, pour le moins incohérentes et décevantes, nous ont amenés à nous interroger sur la validité de la méthode électrochimique développée.

II.5.2.2.b. Fiabilité de la méthode électrochimique : emploi de silices aminée et thiolée

L'emploi de silices modifiées par d'autres groupements complexants que la fonction dithiocarbamate constitue un test rapide qui devrait nous permettre d'évaluer la fiabilité de la méthode. En effet, si les résultats restent incohérents (augmentation du courant cathodique) ou n'offrent aucune information quant à la cinétique de fixation du Co(II), alors la méthode mise au point pourra être remise en cause et se révélera être inadaptée à l'étude des matériaux fonctionnalisés. Par contre, si la méthode fonctionne avec ces solides, on saura alors que c'est la présence de groupements dithiocarbamate qui est préjudiciable.

Le Laboratoire disposant de nombreux matériaux fonctionnalisés, deux silices ont été choisies :

- une silice thiolée : K60-SH, obtenue par greffage de la silice K60 par le MPTMS (MercaptoPropylTriMéthoxySilane)
- une silice aminée : K60-NH₂, synthétisée par greffage de l'APTES sur le gel de silice K60.

Les conditions opératoires de suivi de cinétique de fixation de Co(II) sont les mêmes que celles précédemment mises en œuvre.

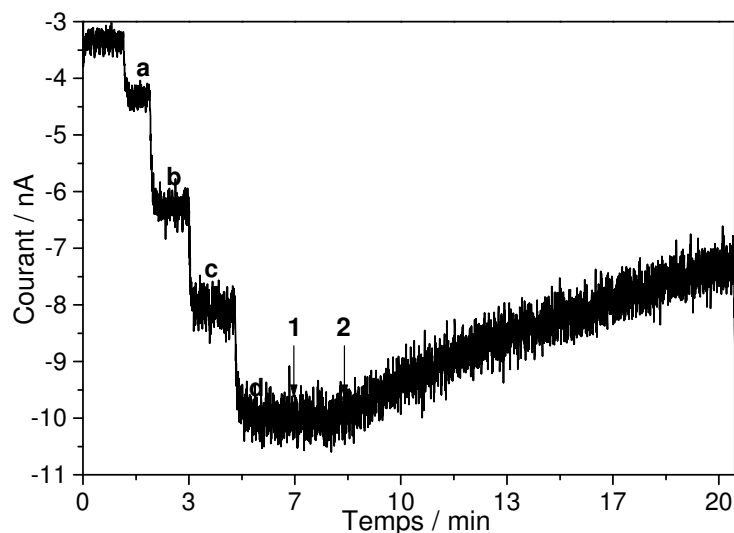


Figure 47 : Chronoampérométrie enregistrée en mode impulsionnel ($E_1 = -1,3$ V, $E_2 = 0$ V, temps d'intervalle = 0,3 s, largeur de pulse = 0,1 s) à une ultramicroélectrode de carbone en milieu acétique 0,1 M, pH = 6,5, $V = 200$ mL, pour des concentrations croissantes en Co(II) (a : 0,05 mM, b : 0,1 mM, c : 0,15 mM, d : 0,2 mM) puis des ajouts de silices : 1- 40mg de silice K60 non modifiée, 2 - 40mg de silice thiolée K60-SH telle que nombre de moles de groupements thiol = nombre de moles de Co(II) en solution.

Suite à la mise en suspension de la silice thiolée dans la solution de Co(II) (Figure 47, 2) une diminution du courant, progressive et régulière, est enregistrée. L'allure de la courbe est d'ailleurs similaire à celle obtenue pour la fixation de Hg(II) sur ce même matériau fonctionnalisé.^{70,250}

Dans le cas de silices aminées (Figure 48), on observe également une diminution du courant cathodique suite à la consommation des espèces Co(II) (2) et celle-ci est d'autant plus importante que la quantité d'adsorbant introduite en solution est grande, par exemple avec 10 fois plus de groupements amine en solution que d'ions Co(II) (2').

⁷⁰ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766

²⁵⁰ Etudes électroanalytiques de processus de transfert de matière et de charge au sein de silices mésoporeuses organiquement modifiées, C. Delacote, *Thèse de l'Université de Nancy I*, **2005**

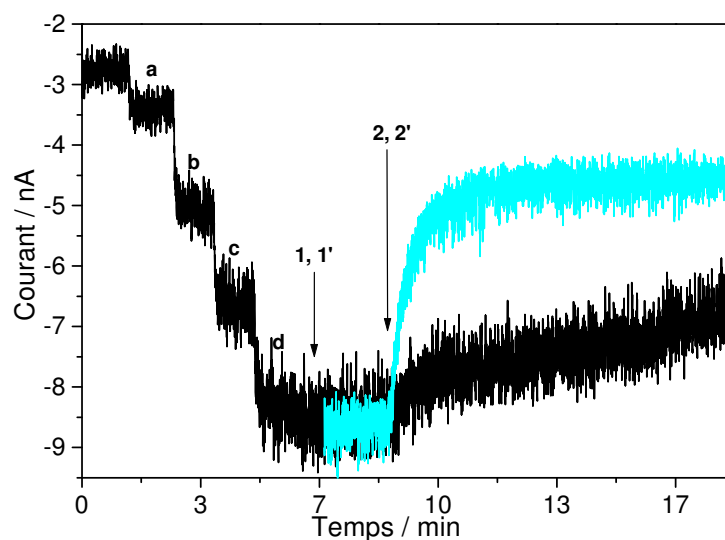


Figure 48 : Chronoampérommes enregistrés en mode impulsif ($E_1 = -1,3$ V, $E_2 = 0$ V, temps d'intervalle = 0,3 s, largeur de pulse = 0,1 s) à une fibre de carbone en milieu acétique 0,1 M, pH = 6,5, $V = 200$ mL, pour des concentrations croissantes en Co(II) (a : 0,05 mM, b : 0,1 mM, c : 0,15 mM, d : 0,2 mM) puis des ajouts de silices : 1 - 40 mg de silice K60 non modifiée, 2 - 40 mg de silice K60-NH₂ tels que nombre de groupements amine = nombre de moles d'ions Co(II) en solution, et courbe superposée en gris : 1' - 400 mg de silice K60 non modifiée, 2' - 400 mg de silice K60-NH₂ tels que nombre de moles de groupements amine = 10x nombre de moles d'ions Co(II) en solution.

On en arrive à la conclusion que la méthode proposée est bien applicable au suivi cinétique de la consommation d'espèces Co(II) par des silices fonctionnalisées, mais que la présence de groupements dithiocarbamate, pour une raison inconnue à ce stade, ne permet pas son utilisation. Ces observations nous amènent donc à devoir, avec regrets, abandonner cette méthode dans le cadre de l'étude de la fixation de Co(II) sur des silices modifiées par des groupements dithiocarbamate.

II.5.3. Evaluation de la capacité de fixation de Co(II) par les silices modifiées : analyses en réacteur fermé

La méthode électrochimique de suivi cinétique de fixation de Co(II) sur des matériaux adsorbants précédemment mise au point a malheureusement montré ses limitations lors de l'ajout de silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate. Ceci nous a conduit à envisager l'étude des réactions de complexation par le recours à des expériences en réacteur fermé. Ce type d'expériences, même s'il n'offre qu'une mesure ponctuelle et non pas continue de la consommation de Co(II) par les matériaux, devrait quand même permettre la détermination de la capacité d'adsorption des matériaux au cours du temps, mais avec moins de précision aux temps de contact courts entre le solide et la solution. Comme nous souhaitons évaluer la quantité maximale de Co(II) pouvant être fixée par la silice

fonctionnalisée, les expériences ont été réalisées avec des concentrations en Co(II) élevées et une quantité de matériau relative faible (contrairement aux études de type ‘remédiation’ décrites dans la littérature, qui consistent à évaluer l’aptitude de matériaux utilisés en large excès à immobiliser quantitativement des ions métalliques à partir de solutions diluées).^{162,169}

Principe des réactions en réacteur fermé

Au temps $t = 0$, une quantité choisie de silice fonctionnalisée est additionnée à une solution de Co(II) de concentration connue. A différents temps t , une petite partie de la solution, maintenue sous agitation durant toute la durée de l’expérience, est extraite du milieu par prélèvement / filtration et la concentration en Co(II) dans la phase liquide est déterminée par analyse ICP-AES. Cette procédure permet ainsi d’évaluer, par différence, la quantité de Co(II) fixée par le matériau en fonction du temps.

Connaissant le taux de fonctionnalisation de la silice, accessible par analyse élémentaire, la quantité de silice additionnée à la solution est ajustée afin de moduler le nombre d’équivalents de fonctions organiques par rapport aux espèces Co(II) présentes.

II.5.3.1. Matériaux modifiés par les fonctions dithiocarbamate

II.5.3.1.a. K60 greffée par le siloxydithiocarbamate 2

Afin de s’assurer du pouvoir complexant de ces silices, la consommation de Co(II) par une silice K60 greffée par le siloxydithiocarbamate 2 a été suivie en fonction du temps. La masse de solide additionnée a été choisie de façon à introduire les groupements dithiocarbamate en quantité équimolaire ou en excès par rapport à la quantité d’ions Co^{2+} initialement présents en solution, ce qui peut être noté $n_{\text{dithiocarbamate}} = 1, 5 \text{ ou } 10 n_{\text{Co(II)}}$.

Le phénomène de complexation d’espèces métalliques sur des adsorbants est largement dépendant du pH du milieu. En effet, des pH trop faibles y sont défavorables, tandis que des pH trop élevés peuvent engendrer une précipitation des métaux sous forme d’hydroxydes.^{78,165} En outre, dans le cas de matériaux modifiés par des groupements dithiocarbamate, il faut

⁷⁸ I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, K. A. R. Salib, N. M. El-Ashgar, A. M. El-Hashash, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2002**, 177, 741-753

¹⁶² D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

également tenir compte de la dégradation du dithiocarbamate à pH faible.¹⁴⁶ Après calcul du pH de formation de Co(OH)_2 dans nos conditions ($\text{pH} = 8,06$) et en nous basant sur des travaux de la littérature, les solutions initiales de Co(II) ont été préparées en milieu acétique 0,1 M, à $\text{pH} = 6,5$.^{163,169}

Cependant, l'ajout de la silice dans le réacteur provoque une augmentation du pH, qui doit donc être remesuré à la fin de chaque expérience afin de permettre une interprétation correcte des résultats. Effectivement, un pH final supérieur à 8 permet d'attribuer la quasi-totale disparition de Co(II) en solution à sa précipitation sous forme d'hydroxyde de cobalt, plutôt qu'à sa complexation par les fonctions organiques du matériau.

Les résultats des expériences sont regroupés Figure 49, le pH de la solution après 25 heures a été mesuré et est également indiqué.

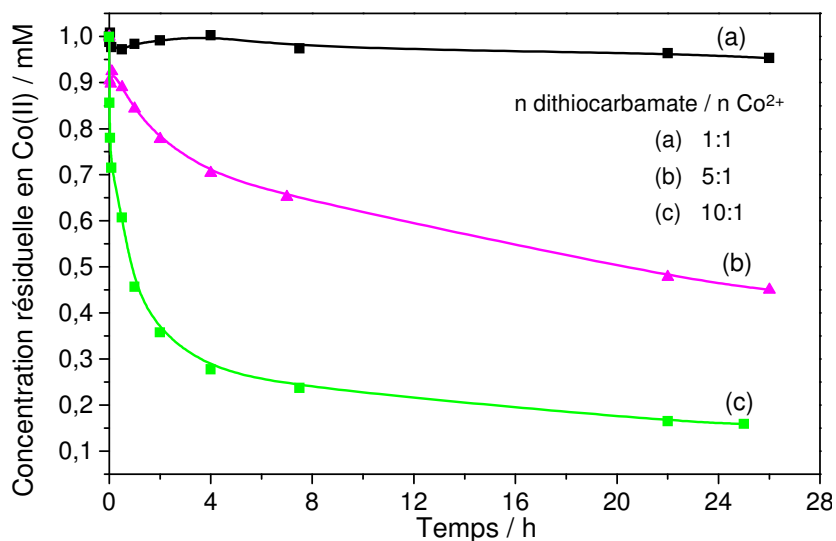


Figure 49 : Evolution de la concentration résiduelle de Co(II) en solution en fonction du temps après ajout de silice K60 greffée par le dérivé siloxydithiocarbamate **2**. Conditions expérimentales : Solution initiale : $[\text{Co(II)}] = 10^{-3}$ M, tampon acétique 0,1 M, $\text{pH} = 6,5$, $V = 200$ mL ; masses de silice ajoutée (1,0 mmol de groupes dithiocarbamate/g de silice fonctionnalisée) : (a) $m = 200$ mg soit $n_{\text{dithiocarbamate}} = n_{\text{Co(II)}} = 2.10^{-4}$ moles, pH de la solution après 25 h = 6,78 ; (b) $m = 1$ g soit $n_{\text{dithiocarbamate}} = 5 n_{\text{Co(II)}}$, pH de la solution après 25 h = 7,99 ; (c) $m = 2$ g soit $n_{\text{dithiocarbamate}} = 10 n_{\text{Co(II)}}$, pH de la solution après 25 h = 8,16. La concentration résiduelle de Co(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

La comparaison des trois courbes indique que plus la quantité de silice, c'est-à-dire de groupements dithiocarbamate, introduite est importante, plus la concentration résiduelle de Co(II) en solution est faible. Ainsi, après 25 heures, pour une quantité équimolaire de ligands dithiocarbamate et de Co(II) en solution (courbe a), 16 % du Co(II) initialement présent a

¹⁴⁶ K. I. Aspila, S. J. Joris, C. L. Chakrabarti, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74, 3625-3629

¹⁶³ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, W. K. Nonidez, D. B. Werho, *Analytical Chemistry*, **1976**, 48, 67-70

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

disparu. Lorsque les ligands organiques sont introduits en excès ($n_{\text{dithiocarbamate}} / n_{\text{Co(II)}} = 5$ (courbe b) et 10 (courbe c)), ces valeurs atteignent respectivement 45 et 95 %. Dans ces deux cas, la concentration d'ions Co^{2+} en solution diminue rapidement durant les quatre premières heures de l'expérience.

Néanmoins, comme expliqué précédemment, ces résultats se doivent d'être interprétés avec précaution, puisque les pH finaux proches de la zone de précipitation de l'hydroxyde de cobalt ne permettent pas d'exclure la participation de cette réaction dans la disparition de Co(II) observée. Ceci est particulièrement vrai lorsque les fonctions dithiocarbamate sont introduites en excès par rapport à Co(II) , puisque les pH finaux sont alors de l'ordre de 8. Même s'il est difficile d'attribuer la part de la contribution de chacun de ces deux phénomènes (précipitation et complexation) au cours du temps, ces premiers résultats s'avèrent assez décevants. Pour cause, à $\text{pH} = 6,78$ où la formation de Co(OH)_2 peut être négligée, seuls 15% du cobalt en solution ont disparu après 24 h pour une quantité équimolaire de groupes dithiocarbamate dans le milieu. Considérant la formation d'un complexe $\text{Co:dithiocarbamate}$ dans un rapport 1:1 dans le solide, ce résultat traduit un taux d'occupation des sites modifiés de la silice de 15 %.

Afin de s'affranchir de la formation de Co(OH)_2 et de ne travailler que dans des conditions où Co(II) existe sous sa forme soluble, l'expérience a été répétée en milieu acétique 0,1 M à $\text{pH} = 4,75$ avec $n_{\text{dithiocarbamate}} = 5 n_{\text{Co(II)}}$. Dans ces conditions, le pouvoir tampon de la solution (pK_a acide acétique/acétate = 4,75) devrait contrebalancer l'augmentation de pH liée à l'introduction de la silice et maintenir un pH constant au cours de l'expérience.

Dans un souci de comparaison, les résultats de cette expérience ainsi que la courbe précédemment obtenue à pH initial de 6,5 (courbe c, Figure 49) sont présentés Figure 50.

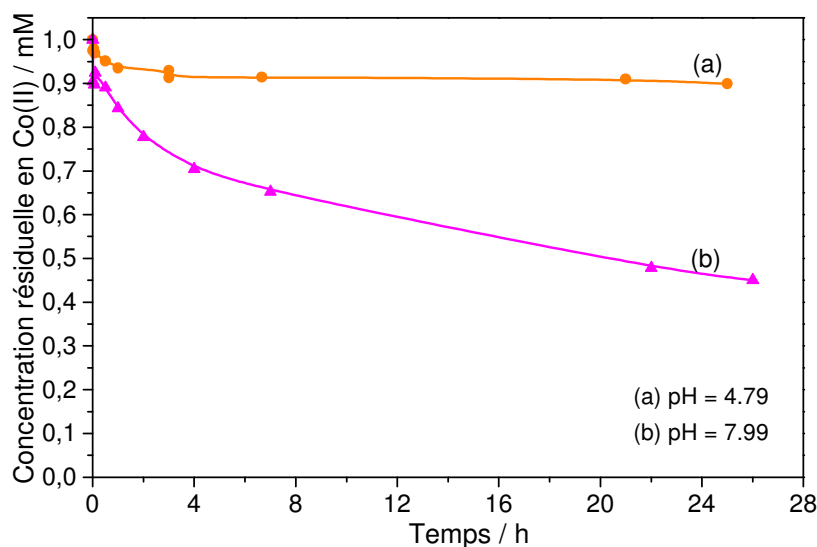


Figure 50 : Evolution de la concentration résiduelle de Co(II) en solution en fonction du temps après ajout de silice K60 greffée par le dérivé siloxydithiocarbamate **2**. Conditions expérimentales : masse de silice ajoutée (1,0 mmol de groupes dithiocarbamate / g de silice fonctionnalisée) : $m = 1$ g soit $n_{\text{dithiocarbamate}} = 5 n_{\text{Co(II)}}$; solution initiale : $[\text{Co(II)}] = 10^{-3}$ M, $V = 200$ mL, milieu acétique 0.1 M, (a) pH initial = 4,75, pH final = 4,79 ; (b) pH initial = 6,5, pH final = 7,99. La concentration résiduelle de Co(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

Comme attendu, le pH de la solution après plus de 24 heures indique que l'expérience s'est déroulée sans variation de pH. Dans ces conditions, à un pH de trois unités inférieur à celui où la précipitation de l'hydroxyde de cobalt commence, la formation de Co(OH)_2 peut être écartée ; la variation de la concentration de Co(II) en solution n'est alors que le fait de son immobilisation à la surface de la silice.

La courbe (a) révèle que la concentration résiduelle en Co(II) diminue durant les quatre premières heures de l'expérience pour se stabiliser à $9 \cdot 10^{-4}$ M. Ceci indique que 10 % du Co(II) initialement présent a été immobilisé sur le solide. La quantité de groupements dithiocarbamate mise en suspension étant cinq fois supérieure à la quantité de Co(II) en solution, il apparaît que seulement 2 % des sites dithiocarbamate introduits sont engagés dans la complexation des ions métalliques.

Ces résultats témoignent clairement d'une capacité de fixation de Co(II) extrêmement faible des silices greffées par le monomère siloxydithiocarbamate **2**. Ils permettent d'ailleurs d'expliquer partiellement l'absence de variations de la concentration de Co(II) lors de la mise au point du suivi électrochimique de la cinétique de fixation de ces ions sur les silices dithiocarbamate. Du fait de cette faible capacité de fixation, le suivi cinétique par cette méthode n'est pas possible.

Ces résultats s'avèrent donc particulièrement décevants, mais aussi très surprenants au vu des travaux décrits dans la littérature. En effet, en 1975, Leyden *et al.* ont étudié l'extraction de plusieurs espèces métalliques par une silice fonctionnalisée par des groupements dithiocarbamate en fonction du pH.¹⁶⁹ La quantité de Co(II) extraite par le matériau augmente avec le pH et l'extraction devient totale dès pH = 6 après 10 minutes. A pH = 1,5, les résultats indiquent que 60 % du Co(II) initialement présent en solution a déjà été adsorbé par le matériau. Il convient cependant de faire remarquer qu'à ce pH, les fonctions dithiocarbamate se sont très probablement dégradées en amines. Il est donc vraisemblable que l'extraction observée soit liée à la complexation des ions par ces fonctions aminées.

En 1976, les mêmes auteurs relatent l'extraction quantitative de Co(II) et Ni(II) par une silice porteuse de sites dithiocarbamate après 10 min à pH = 8,5.¹⁶²

Venkatesan *et al.* ont également étudié l'extraction de Co(II) par une silice fonctionnalisée par les groupements dithiocarbamate en fonction du pH.¹⁶⁵ Les résultats qu'ils ont obtenus sont plus proches des nôtres que ceux de Leyden *et al.* Ils ont observé qu'en dessous de pH = 7, la silice ne fixe pas Co(II). A partir de ce pH, la quantité de Co(II) en solution adsorbée par le matériau augmente avec le pH et elle atteint un maximum de 45 % à pH = 9,2. La précipitation de Co(II) sous forme d'hydroxyde ne leur permet pas d'étudier des pH plus élevés.

Ces considérations nous conduisent à suspecter une dégradation de la fonction dithiocarbamate greffée sur les silices au cours du temps. Elle aboutirait à une perte du pouvoir de complexation du solide et permettrait d'expliquer nos résultats décevants. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris l'étude de l'extraction de Co(II) par une résine commerciale porteuse de fonctions dithiocarbamate : Sumichelate Q10R.²⁴¹ La capacité d'extraction de Co(II) de ce matériau, dont la nature des fonctions dithiocarbamate ne peut être remise en cause, devrait permettre de déterminer si la faible capacité observée est propre aux silices préparées ou est caractéristique de la fonction dithiocarbamate dans les conditions étudiées.

¹⁶² D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

²⁴¹ Résine Sumichelate Q10R fournie par Sumitomo Chemical Co., Japon

II.5.3.1.b. Résine commerciale

La résine Sumichelate Q10R se présente sous la forme de particules rigides jaunes. Bien qu'aucune de ses caractéristiques ne nous ait été donnée par le fournisseur, certaines sont disponibles dans une publication du groupe de Wang.²⁴⁸ Cette dernière traite de l'incorporation de ce solide dans des électrodes imprimées dans le cadre de la détection de mercure. Le pourcentage du soufre que nous avons obtenu en analyse élémentaire est similaire à celui mentionné dans cette publication. Il correspond à un taux de fonctions dithiocarbamate de 1,25 mmol / g de matériau. Cette valeur est du même ordre que celles des silices préparées par greffage du siloxydithiocarbamate 2.

Les expériences précédemment réalisées avec la silice K60 greffée par le monomère siloxydithiocarbamate 2 ont été reproduites avec ce solide. Dans une solution de Co(II) de concentration initiale 10^{-3} M à pH = 6,5, une quantité de résine a été introduite de façon à ce que $n_{\text{groupements dithiocarbamate}} = 1, 5 \text{ et } 10 n_{\text{Co(II)}}$.

Contrairement au matériau silicaté, la mise en solution de ce polymère ne provoque pas de variation de pH. Ne disposant d'aucune information relative à la structure de ce produit (par exemple, le degré de substitution du groupement dithiocarbamate), aucune hypothèse expliquant cette différence ne peut être raisonnablement avancée.

Les résultats des expériences sont présentés Figure 51.

²⁴⁸ P. Ugo, L. M. Moretto, P. Bertoncetto, J. Wang, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1017-1021

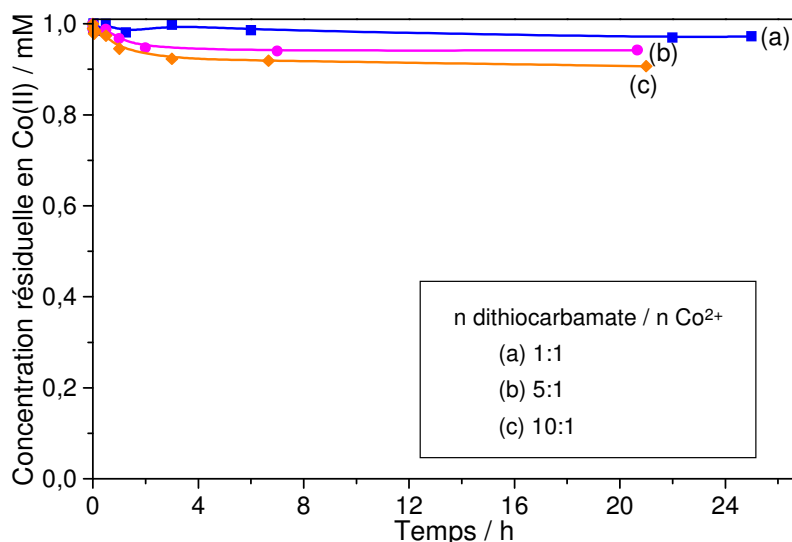


Figure 51 : Evolution de la concentration résiduelle de Co(II) en solution en fonction du temps après ajout de la résine commerciale Q10R. Conditions expérimentales : Solution initiale : $[\text{Co(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, tampon acétique $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 6,5$, $V = 200 \text{ mL}$; masses de solide ajoutées (1,25 mmol de groupes dithiocarbamate/g de matériau fonctionnalisé) : (a) $m = 160 \text{ mg}$ soit $n_{\text{dithiocarbamate}} = n_{\text{Co(II)}} = 2,10^{-4} \text{ moles}$, pH final de la solution = 6,10 ; (b) $m = 800 \text{ mg}$ soit $n_{\text{dithiocarbamate}} = 5 n_{\text{Co(II)}}$, pH final de la solution = 5,98 ; (c) $m = 1,6 \text{ g}$ soit $n_{\text{dithiocarbamate}} = 10 n_{\text{Co(II)}}$, pH final de la solution = 5,94. La concentration résiduelle de Co(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

Le pH de la solution après plus de 24 heures est suffisamment inférieur à celui pour lequel intervient la précipitation de Co(OH)_2 ($\text{pH} = 8,1$) pour considérer que la variation de concentration de Co(II) en solution est uniquement due à la complexation des espèces métalliques sur la résine.

Lorsque la quantité de sites dithiocarbamate introduits est égale à la quantité d'espèces métalliques en solution (courbe a), à peine 5 % du Co(II) présent est fixé par la silice après 24 heures. Lorsque la quantité de résine introduite est quintuplée (courbe b) ou décuplée (courbe c), la concentration résiduelle en Co(II) se stabilise après quatre heures et correspond à l'extraction respective de 3 et 5 % de Co(II). Cela représente un taux d'occupation des fonctions dithiocarbamate par les ions n'excédant pas 1 % !

Ces résultats démontrent indubitablement la faible capacité de fixation de Co(II) de la résine commerciale. Ils sont par ailleurs similaires à ceux obtenus avec les silices greffées par le siloxydithiocarbamate **2**.

L'expérience employant 10 équivalents de fonctions dithiocarbamate par rapport aux ions Co(II) a été reproduite avec cette fois avec un pH de 7,5 en milieu tamponné tris-hydroxyméthylaminométhane $0,1 \text{ M}$. L'augmentation d'une unité de pH devrait permettre d'extraire une quantité plus importante de Co(II) en solution. Les résultats sont présentés

Figure 52 et sont à titre comparatif superposés à la courbe obtenue à pH plus faible (courbe c, Figure 51).

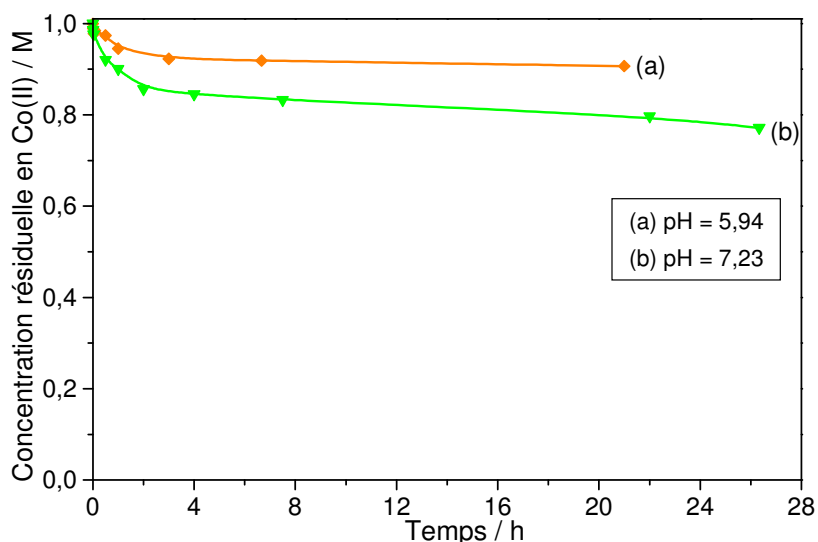


Figure 52 : Evolution de la concentration résiduelle de Co(II) en solution en fonction du temps après ajout de la résine commerciale Q10R. Conditions expérimentales : masse de résine ajoutée (1,25 mmol de groupes dithiocarbamate / g de matériau) : $m = 1,6$ g soit nombre de moles de groupements dithiocarbamate = $10 \times$ nombre de moles de Co(II); solution initiale : $[Co(II)] = 10^{-3}$ M, $V = 200$ mL, (a) milieu acétique 0,1 M, pH initial = 4,75, pH final = 5,94 ; (b) milieu tris-hydroxyméthylaminométhane 0,1M, pH initial = 7,5, pH final = 7,23. La concentration résiduelle de Co(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

Comme attendu, la concentration résiduelle en Co(II) est plus faible lorsque le pH de la solution est élevé, ce qui suggère la complexation d'une quantité plus importante des ions métalliques sur la résine. Ainsi, après plus de 24 heures, près de 20 % de Co(II) en solution a été extrait à pH = 7,2, contre à peine 10 % à pH = 5,9. Néanmoins, cette amélioration s'avère assez médiocre si l'on considère qu'elle a nécessité une augmentation de deux unités de pH et qu'elle aboutit à un taux d'occupation des fonctions dithiocarbamate de seulement 2 % !

L'ensemble de ces résultats démontre que les matériaux fonctionnalisés par les groupements dithiocarbamate ont une capacité d'extraction de Co(II) très faible dans les conditions étudiées. Cette observation est valable alors que les groupements dithiocarbamate sont présents en excès par rapport aux espèces métalliques et ce quel que soit le pH de la solution. Le recours à la résine commerciale permet d'affirmer que cette faible capacité semble indépendante de la nature du support, contrairement à ce que nous suspectons en songeant à une dégradation de la fonction dithiocarbamate sur silice. Elle serait vraisemblablement liée aux conditions expérimentales choisies.

En effet, comme expliqué précédemment, dans le cadre de l'application ici visée, nous avons travaillé avec des concentrations en Co(II) élevées (mM) et des rapports groupements dithiocarbamate / Co(II) n'excédant pas 10. Le but était d'immobiliser la plus grande quantité de Co(II) possible sur une faible masse de solide.

Dans le cas des travaux décrits dans la littérature, l'examen des conditions expérimentales révèle que les études où l'extraction de Co(II) est quantitative ont été réalisées à partir de solutions de Co(II) diluées et avec un rapport groupements dithiocarbamate / Co(II) pouvant largement atteindre 300. Ainsi, Leyden *et al.* ont travaillé avec des concentrations de l'ordre du μM et des rapports dithiocarbamate / Co(II) compris entre 25 et 300.^{162,169} Les résultats moins spectaculaires de Vankatesan *et al.* peuvent s'expliquer par le fait qu'ils ont été obtenus avec un rapport dithiocarbamate / Co(II) moindre (à peine 2).¹⁶⁵

L'hypothèse explicative à ces résultats nécessite de considérer la réaction de complexation mise en jeu dans ces travaux. Elle est en fait un équilibre entre le Co(II) en solution et celui complexé par les fonctions dithiocarbamate sur la silice. Il semblerait que lorsque le rapport dithiocarbamate / Co(II) n'est pas assez élevé, cet équilibre ne soit que faiblement déplacé vers la formation du complexe.

Ces résultats nous contraignent donc à abandonner l'emploi de tels matériaux dans une application de type capteur électrochimique de Co(II).

II.5.3.2. Silices mono- et poly-aminées

Si la fonction dithiocarbamate ne permet pas de satisfaire aux exigences requises pour la conception d'un dispositif de type capteur ampérométrique de Co(II), le recours à des silices modifiées par des fonctions amine pourrait constituer une alternative intéressante à ces matériaux.

Les silices aminées et polyaminées, facilement accessibles par greffage de précurseurs silylés commerciaux, sont en effet elles aussi étudiées pour leur affinité envers diverses espèces

¹⁶² D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

métalliques parmi lesquelles Co(II).^{76,78,80,81}

Afin d'étudier la faisabilité d'une telle application, la capacité d'extraction de ces silices vis-à-vis de Co(II) a été étudiée par la procédure de réactions en réacteur fermé. Les expériences ont été réalisées de façon à mettre l'accent sur l'influence du pH sur le pouvoir d'extraction de ces matériaux.

II.5.3.2.a. Préparation des silices aminées

Les silices étudiées ont été préparées par greffage du gel commercial de silice K60 par différents aminosilanes : une mono-amine, l'APTES ; une bis-amine, le 3-(2-éthylamino)propyltriméthoxysilane et une tris-amine, le 3-[2-(2-aminoéthylaminoéthylamino)éthylamino]propyltriméthoxysilane, dont les formules chimiques sont présentées Figure 53.

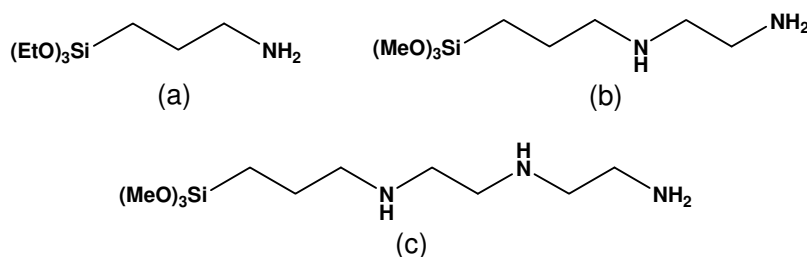


Figure 53 : Formule chimique des précurseurs silylés aminés employés pour la préparation des silices K60 aminées : (a) mono-amine ; (b) bis-amine et (c) tris-amine.

Le protocole opératoire de greffage est le même que celui employé pour la fonctionnalisation de la silice par le dérivé siloxydithiocarbamate 2.

Le taux de fonctionnalisation, correspondant à la quantité de ligands présents par gramme de silice fonctionnalisée, des matériaux après greffage est déterminé par analyse élémentaire de l'azote : 1,28 mmol/g pour la silice mono-aminée, 1,22 mmol/g pour la silice bis-aminée et 1,03 mmol/g pour la silice tris-aminée.

II.5.3.2.b. Principe des expériences

Afin de déterminer le pH optimal de fixation de Co(II), des expériences en réacteur fermé ont été mises en œuvre. Plusieurs solutions de Co(II) de même concentration ont été préparées en

⁷⁶ E. Z. Soliman, *Analytical Letters*, **1997**, 30, 1739-1751

⁷⁸ I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, K. A. R. Salib, N. M. El-Ashgar, A. M. El-Hashash, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2002**, 177, 741-753

⁸⁰ L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 22, 221-230

⁸¹ N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2005**, 34, 165-172

milieu non tamponné. Leur pH a été ajusté par l'ajout de quantités variables de HNO₃ et NaOH, de façon à couvrir un large domaine de pH. Le caractère basique des adsorbants provoque une augmentation du pH de la solution, qui doit par conséquent être remesuré en fin d'expérience.

Dans chaque solution, une même quantité de silice est mise en suspension et après deux heures sous agitation puis filtration, la quantité de Co(II) résiduelle dans le filtrat est mesurée par ICP-AES. Afin de visualiser le comportement de Co(II) en fonction du pH, une première expérience témoin a été réalisée comme décrit ci-dessus, mais sans ajout de silice. Dans ce cas, la disparition de Co(II) dans la solution ne peut être que le fait de sa précipitation sous forme d'hydroxyde Co(OH)₂, éliminé de la solution par l'étape de filtration. La courbe résultante est présentée Figure 54 (courbe « Co(OH)₂ »). Cette précipitation intervient ici dès pH = 8,1, en adéquation avec la valeur théorique de 8,06. Au delà de cette limite, l'étude de l'extraction de Co(II) par des matériaux n'est plus valable.

Il est à noter que l'augmentation de pH provoquée par la mise en solution de la silice n'est pas prévisible. Il est difficile d'estimer quel sera le pH de la solution en fin d'expérience. Il se peut qu'il soit au-delà de la gamme à étudier, ou plus couramment que plusieurs solutions de pH initial pourtant différent conduisent à un pH final similaire. Cela contraint à reproduire les expériences et à travailler avec un grand nombre de solutions initiales afin de couvrir le domaine de pH souhaité.

II.5.3.2.c. Influence de la nature du ligand aminé

Les expériences ont été menées dans des conditions similaires avec les trois silices aminées préparées, afin de comparer plus aisément le comportement de chacune. Les résultats sont rassemblés Figure 54.

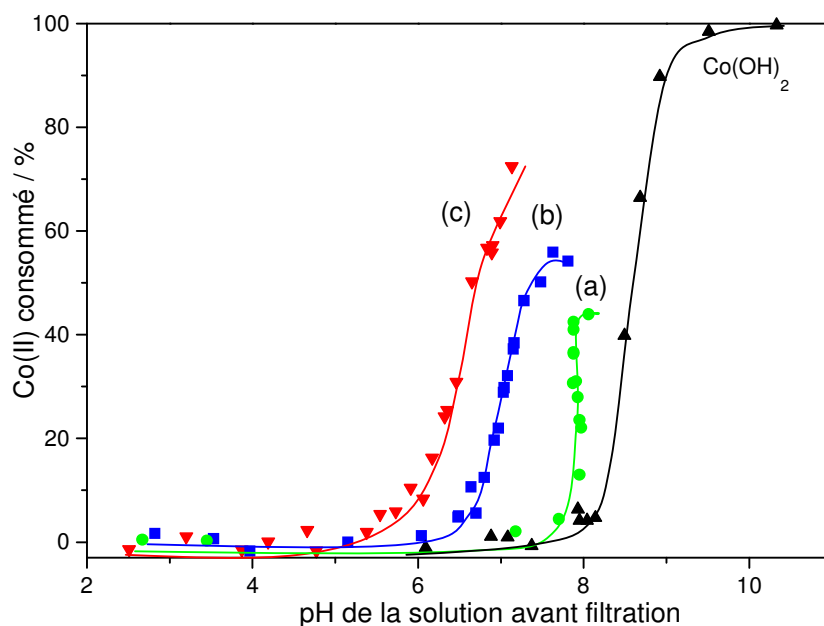


Figure 54 : Pourcentage de Co(II) initialement présent en solution extrait par les silices aminées après 2 heures en fonction du pH. Conditions expérimentales : Solution initiale : $[\text{Co(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V = 50 \text{ mL}$, pH ajusté par des ajouts de HNO_3 et NaOH ; masses de silices ajoutées : (a) K60 mono-aminée (1,28 mmol de ligand/g de silice fonctionnalisée) $m = 100 \text{ mg}$ soit $n_{\text{mono-amine}} = 2,5 n_{\text{Co}^{2+}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$; (b) K60 bis-aminée (1,22mmol/g) $m = 178 \text{ mg}$ soit $n_{\text{bis-amine}} = 2,2 n_{\text{Co}^{2+}} = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$; (c) K60 tris-aminée (0,6 mmol/g) $m = 250 \text{ mg}$ soit $n_{\text{tris-amine}} = 3 n_{\text{Co}^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$. La courbe « Co(OH)_2 » a été obtenue dans les mêmes conditions en l'absence de toute introduction de silices dans la solution de Co(II). La concentration de Co(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

L'extraction de Co(II) par la silice mono-aminée (courbe a) est très fortement dépendante du pH, puisqu'elle se déroule sur une plage de pH très réduite, située entre 7,5 et 8. Ce domaine est proche de la zone de précipitation de Co(OH)_2 (pH \sim 8). Par conséquent, la formation de cet hydroxyde peut être concomitante à la fixation des espèces métalliques sur le matériau, rendant cette silice peu attrayante dans le cadre de l'extraction d'ions métalliques.

Dans le cas de la silice bis-aminée (courbe b), la fixation des ions Co(II) intervient dès pH \sim 6,5. Cette valeur est encore diminuée avec l'emploi de la silice tris-aminée, pour laquelle l'extraction de Co(II) s'amorce à un pH légèrement supérieur à 5 (courbe c). Il est à noter que Leyden *et al.* ont précédemment étudié le comportement d'une silice fonctionnalisée par la diamine.¹⁶⁹ Ils ont observé une fixation de Co(II) intervenant dès 6,5, ce qui est en accord avec la valeur que nous obtenons.

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

Il apparaît donc que plus le ligand greffé est porteur de fonctions amine, plus l'extraction de Co(II) commence à des pH faibles, ce qui est attribuable à la force de complexation croissante du ligand vis-à-vis de Co(II) : $\log \beta(\text{CoL}) = 2,1$ pour la propylamine ; 5,6 pour l'éthylènediamine ; 8,0 pour la diéthylènetriamine.¹⁵³

II.5.3.2.d. Influence de la masse de silice introduite

Parallèlement à ces effets de pH, force est de constater que la capacité de fixation de Co(II) des silices aminées, bien qu'incontestablement supérieure à celle des silices modifiées par les groupements dithiocarbamate, s'avère relativement moyenne. En effet, la plus importante quantité de Co(II) initialement présente en solution extraite par le matériau n'excède pas 70 % et elle est obtenue avec la mise en suspension de trois équivalents de ligands tris-aminés. Afin d'étudier l'influence de la masse de silice introduite sur la quantité de Co(II) extraite, cette expérience a été répétée avec une masse de silice tris-aminée plus importante, telle que $n_{\text{tris-amines}} = 15 n_{\text{Co(II)}}$. Les résultats sont présentés Figure 55 et à titre comparatif, la courbe obtenue avec le rapport ligand tris-amine / Co(II) = 3 est retracée (courbe b).

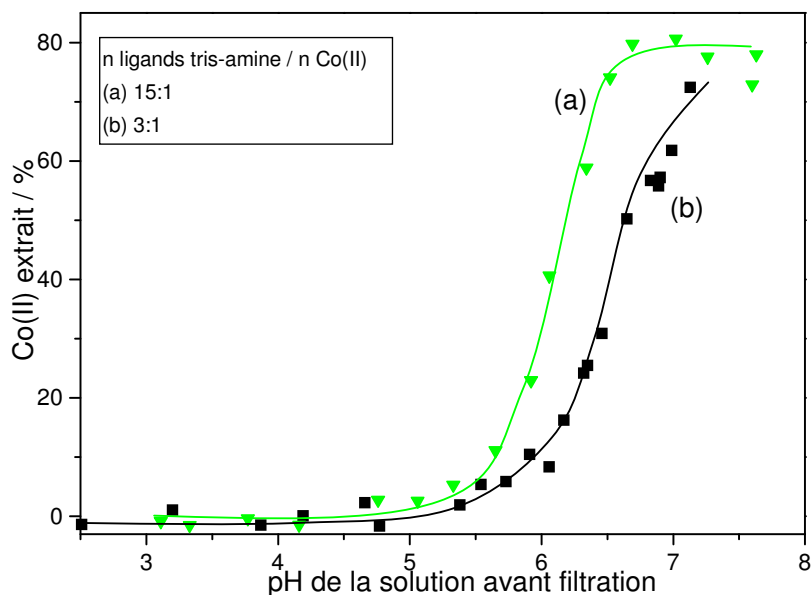


Figure 55 : Pourcentage de Co(II) initialement présent en solution extrait après 2 heures en fonction du pH par la silice K60 tris-aminée. Conditions expérimentales : Solution initiale : $[\text{Co(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V = 50 \text{ mL}$, pH ajusté par des ajouts de HNO_3 et NaOH ; masse de silices ajoutées : K60 tris-aminée (0,6 mmol de ligands tris-amine/g de silice fonctionnalisée) (a) $m = 1,25 \text{ g}$ soit $n_{\text{tris-amine}} = 15 n_{\text{Co}^{2+}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$; (b) $m = 250 \text{ mg}$ soit $n_{\text{tris-amine}} = 3 n_{\text{Co}^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$. La concentration de Co(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

¹⁵³ R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, version 6.0, NIST Standard Reference Data No. 46, Gaithersburg, MD, 2001

En quintuplant le nombre de ligands tris-amine mis en suspension (courbe a), la quantité d'ions Co^{2+} extraite atteint à peine 80 %, ce qui semble indiquer l'existence d'un équilibre entre le Co(II) présent en solution et le Co(II) extrait par la silice, empêchant la fixation d'une quantité plus importante d'ions.

Même si ces silices aminées s'avèrent plus efficaces pour la fixation de Co(II) que les matériaux dithiocarbamate, leur capacité d'immobilisation reste trop faible pour envisager leur incorporation dans un capteur électrochimique. En outre, l'extraction de Co(II) par ces matériaux se déroule dans des domaines de pH trop restreints et trop élevés pour une application en milieu urinaire dont le domaine de pH s'étend de 5,5 à 7,5.

II.5.4. Conclusion

Le développement de la méthode électrochimique du suivi cinétique de la fixation de Co(II) sur les matériaux silicatés a impliqué l'étude et l'optimisation de divers paramètres. Au cours de ce travail, une nouvelle méthode de détection de Co(II) a été mise au point avec pour originalité l'absence de tampon ammoniacal et de complexant dans le milieu. Les tests effectués en ajoutant des matériaux silicatés en solution semblent toutefois indiquer, que dans l'état actuel des travaux, cette méthode ne soit pas adaptée à l'étude des silices porteuses de fonctions dithiocarbamate.

La capacité d'extraction de Co(II) de ces dernières a néanmoins pu être évaluée par des expériences en réacteur fermé et les résultats se sont avérés très décevants.

Certes, ces matériaux ont prouvé leur efficacité dans le cadre d'extraction de Co(II) à partir de divers milieux aqueux, mais ces études ont été réalisées à partir de solution de Co(II) diluées et avec des rapports groupements dithiocarbamate / Co(II) importants. Ces conditions ne sont pas du tout celles que nous avons employées et il apparaît que ces solides ne sont pas du tout adaptés à une utilisation dans une application de type capteur électrochimique pour la détection de Co(II) . En effet, les faibles quantités de matériau incorporées dans de tels dispositifs exigent de recourir à des solides se caractérisant par une grande capacité de fixation de l'analyte cible et offrant à ces ions une grande accessibilité aux sites modifiés.

Le recours à des silices aminées et polyaminées permet d'améliorer l'extraction de Co(II) comparée aux silices fonctionnalisées par les groupes dithiocarbamate, mais les résultats obtenus ne permettent toutefois pas non plus d'envisager leur emploi dans une application à la détection électrochimique de Co(II) .

II.6. Conclusions

La nouvelle voie de fonctionnalisation de silices par les groupements dithiocarbamate proposée dans le cadre de ce travail impliquait le greffage de la silice par un siloxydithiocarbamate, composé non commercialement disponible.

Le travail de synthèse organique a permis d'accéder à une chimiothèque de siloxydithiocarbamates à partir de précurseurs aminés silylés simples et commerciaux. La difficulté et l'intérêt de ces synthèses résidaient dans l'impératif de préserver le motif siloxane des molécules de toute hydrolyse ou polymérisation. La réaction du disulfure de carbone sur le réactif aminé en présence d'un hydrure ou d'un alcoolate à reflux du THF a permis d'isoler les dithiocarbamates souhaités de manière quantitative.

Dès lors, la préparation des silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate a été réalisée sur trois types de silices (mésostructurées et non organisées) et selon les deux procédures présentées :

- la fonctionnalisation en deux étapes décrite dans la littérature
- le greffage du *mono*-siloxydithiocarbamate précédemment synthétisé.

Les informations structurales et chimiques apportées par les techniques d'analyses mises en œuvre ont permis la caractérisation des matériaux ainsi préparés. Celle-ci a indéniablement démontré les limitations du protocole de la littérature que nous suspicions déjà. Ainsi, la conversion des fonctions amine en dithiocarbamate est incomplète, que la réaction soit menée en milieu basique ou non. L'étude des silices organisées a révélé que cette conversion est limitée par la réactivité du disulfure de carbone sur les fonctions amine, plutôt que par la diffusion de la matière au sein des matériaux. Il n'est donc pas surprenant que l'emploi d'une base améliore cette conversion et la proportion de groupements dithiocarbamate dans le solide final. Cependant, le recours à un milieu basique altère l'organisation à longue distance des matériaux mésostructurés et aboutit à la présence de résidus de base au sein du solide.

Par contre, le greffage du *mono*-siloxydithiocarbamate conduit en une seule étape à une silice dépourvue d'amines résiduelles et dont la structure des mésopores à longue distance est préservée. Néanmoins, il semblerait qu'un faible pourcentage des fonctions dithiocarbamate greffées se dégrade sur la silice générant des groupements amine. Si ce phénomène n'a pas été

précisément quantifié, il est cependant négligeable comparé à la proportion d'amines dans les matériaux synthétisés en deux étapes.

Les propriétés complexantes de la fonction dithiocarbamate envers le Hg(II), décrites dans la littérature, ont été ici mises à profit pour compléter la caractérisation des solides préparés. Cette étude a permis de s'assurer de l'intégrité chimique de la fonction dithiocarbamate après son greffage sur silice. Elle a également souligné l'avantage de la voie de fonctionnalisation en une étape, en mettant en évidence l'intérêt de limiter la proportion de fonctions amines, peu complexantes de Hg(II) dans les matériaux fonctionnalisés par les groupements dithiocarbamate. De plus, les résultats de l'extraction de Hg(II) par ces silices sont en accord avec les travaux précédemment menés au Laboratoire ; l'organisation régulière des mésopores des silices mésostructurées permet une accessibilité et une vitesse de transfert de la matière aux sites organiques accrues comparées aux matériaux non organisés. D'ailleurs, la silice SBA15 est apparue comme le matériau le plus approprié pour une application en tant qu'agent de préconcentration d'espèces métalliques dans le cadre d'une détection électrochimique.

En revanche, l'étude de l'extraction de Co(II) par les silices greffées par le siloxydithiocarbamate s'est avérée décevante. Tout d'abord, la méthode électrochimique de suivi cinétique de la fixation de Co(II) sur les silices que nous avons mise au point n'a pu être appliquée aux matériaux fonctionnalisés par les groupements dithiocarbamate, pour une raison encore inexplicée. Cependant, des travaux complémentaires pourraient permettre de l'optimiser au mieux et de l'employer pour l'étude de matériaux autrement fonctionnalisés. Les expériences en réacteur fermé ont révélé que les quantités de Co(II) extraites par les matériaux porteurs de fonctions dithiocarbamate dans nos conditions de travail (rapport solide / solution élevé) sont beaucoup trop faibles pour envisager l'exploitation de ces solides dans une application de type capteur électrochimique.

Néanmoins, les travaux réalisés dans le cadre du Doctorat de Lydie Tzanis démontrent que les silices préparées par greffage de siloxydithiocarbamates (*mono*-siloxydithiocarbamate et *N,N*-dialkylsiloxydithiocarbamate benzylé) sont tout à fait adaptées à l'immobilisation de Co(II) et de Ni(II) présents à de faibles concentrations en solution aqueuse (rapport solide / solution élevé). Ces conditions sont proches de celles employées dans la littérature, où les silices fonctionnalisées par les groupes dithiocarbamate sont reconnues comme d'efficaces agents d'extraction d'espèces métalliques. Cette application est celle vers laquelle les recherches sont actuellement les plus actives.

Les essais effectués avec les silices aminées ont démontré que ces matériaux possèdent une capacité d'extraction de Co(II) supérieure à celle des silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate, qui demeure néanmoins insuffisante pour une application à la détection électrochimique de ces espèces.

Les silices polyaminées linéaires sont néanmoins apparues les plus intéressantes. Le recours à des polyamines de type cyclique pourrait permettre d'accéder à des matériaux aux propriétés de complexation encore accrues. De plus, si la fonction dithiocarbamate peut complexer un grand nombre d'espèces métalliques, l'emploi d'un ligand de type polyamine cyclique pourrait permettre d'induire une sélectivité dans la complexation d'espèces métalliques. Par ailleurs, les silices aminées étant connues pour leur instabilité en solution aqueuse, il serait tout à fait pertinent de voir comment la cyclisation du ligand peut affecter ou non la stabilité du matériau. Ces considérations nous ont alors amenés à nous tourner vers l'étude de la fonctionnalisation de silices par les groupements cyclame.

CHAPITRE III

—

ÉTUDE DE SILICES MESOPOREUSES FONCTIONNALISEES PAR DES GROUPEMENTS CYCLAME

CHAPITRE III – ETUDE DE SILICES MESOPOREUSES FONCTIONNALISEES PAR DES GROUPEMENTS CYCLAME

<u>III.1. Introduction</u>	187
<u>III.2. Synthèse et caractérisation des matériaux</u>	190
III.2.1. Préparation des matériaux	190
III.2.1.1. Structure des précurseurs silylés	190
III.2.1.2. Les deux types de silices utilisés	191
III.2.2. Caractérisation en phase solide	192
III.2.1.3.a. Analyse élémentaire	192
III.2.1.3.b. Adsorption de N ₂ à 77 K : analyse BET	193
III.2.1.3.c. Analyse XPS	194
III.2.3. Conclusion	197
<u>III.3. Comportement des matériaux en solution aqueuse</u>	198
III.3.1. Introduction	198
III.3.2. Stabilité en solution aqueuse	198
III.3.2.1. Etude à pH libre : analyses pH-métriques	198
III.3.2.2. Etude en milieu tamponné : analyse de la libération de silicium	201
III.3.2.2.a. Libération de silicium à pH libre	201
III.3.2.2.b. Libération de silicium à pH contrôlé	202
III.3.2.3. Suivi pH-métrique de la dégradation des matériaux	205
III.3.2.4. Conclusion	207
III.3.3. Réactivité des matériaux vis-à-vis des protons : Etude d'accessibilité aux cyclames	208
III.3.3.1. Dosage acide-base retour	208
III.3.3.2. Suivi cinétique de la protonation des matériaux	210
III.3.3.2.a. Effet de l'organisation de la silice	211
III.3.3.2.b. Effet du degré de silylation du cyclame	212
Silices organisées SBA15	213
Silices non ordonnées K60	214
III.3.3.3. Conclusion	215
III.3.4. Réactivité des matériaux vis-à-vis de Cu(II)	216
III.3.4.1. Effet du degré de silylation du cyclame	217
III.3.4.2. Effet de la quantité de matériau : mise en évidence d'une limitation	220
III.3.4.3. Détermination de la nature de la limitation – Effet cinétique	223
III.3.4.3.a. Influence du pH	223
III.3.4.3.b. Influence de la structure du matériau	225
III.3.4.4. Capacité maximale de fixation de Cu(II) des silices : analyse par fluorescence X	228
III.3.4.5. Conclusion	231
III.3.5. Conclusion	233
<u>III.4. Etude électrochimique : dispersion des matériaux dans des électrodes à pâte de carbone</u>	234
III.4.1. Introduction	234
III.4.2. Principe de l'analyse	234
III.4.3. Influence du milieu de détection sur la réponse électrochimique	236
III.4.4. Etude des facteurs affectant l'étape de préconcentration	237
III.4.4.1. Temps d'accumulation	237
III.4.4.2. Milieu d'accumulation	238
III.4.4.3. Caractéristiques de la silice fonctionnalisée	240

III.4.4.3.a. Influence du degré d'organisation du matériau	241
III.4.4.3.b. Influence de la structure du précurseur silylé	242
III.4.5. Influence de la composition du milieu sur la réponse électrochimique : étude d'interférence	243
III.4.6. Caractéristiques analytiques du capteur	247
III.4.7. Conclusion	249
<u>III.5. Conclusions</u>	250

III.1. Introduction

Les propriétés de complexation des fonctions aminées vis-à-vis d'espèces métalliques ont été largement décrites et exploitées au cours des dernières décennies.^{74,76,79,80} Les silices aminopropylées ont été parmi les plus étudiées, parce qu'elles sont préparées à partir de précurseurs silylés de structures simples (APTES et APTMS) et commercialement disponibles.^{2,52,79,81} Pourtant, ces silices souffrent d'un manque de stabilité. En solution aqueuse, leur instabilité se manifeste par un relargage de l'aminosilane en solution et par la dissolution progressive de la charpente silicatée. Ce point est particulièrement préjudiciable dans le cas de silices dont les pores sont organisés à longue distance. Ce manque de stabilité est lié à la basicité des groupements amine qui engendre l'hydrolyse locale du matériau en présence de molécules d'eau provenant de la solution.^{1,73,82}

L'idéal serait de pouvoir accéder à un matériau aminé possédant une stabilité accrue par rapport aux silices aminopropylées. Dans ce but, le recours à des groupements de type cyclame a été envisagé. A l'heure actuelle, peu de travaux ont été consacrés à la fonctionnalisation de matériaux par ces ligands sophistiqués et coûteux et à la caractérisation de leur comportement en solution aqueuse.^{190,191,205,208} Pourtant, ces molécules pourraient représenter une alternative intéressante aux silices aminopropylées au vue de ce que nous connaissons déjà :

- les quatre fonctions amines sont immobilisées dans une structure macrocyclique. Cela leur impose une contrainte géométrique et stérique bien plus importante que celle d'une

¹ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188

² E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of Silica Surface*, Elsevier, The Netherland, **1995**

⁵² K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 98, 235-241

⁷³ M. Gimpel, K. Unger, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117-125

⁷⁴ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, S. A. Kholeif, E. M. I. Fathalla, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 525, 123-132

⁷⁶ E. Z. Soliman, *Analytical Letters*, **1997**, 30, 1739-1751

⁷⁹ N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan, U. Koklu, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2002**, 374, 977-980

⁸¹ N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2005**, 34, 165-172

⁸² B. Zhmud, J. Sonnefeld, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 195, 16-27

⁸⁰ L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 22, 221-230

¹⁹⁰ F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J. L. Babouhot, F. Denat, R. Guillard, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 179-187

¹⁹¹ F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille, R. Guillard, *Journal of Molecular Liquids*, **2005**, 118, 89-99

²⁰⁵ S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent, *Macromolecules*, **1999**, 32, 9071-9073

²⁰⁸ S. Sayen, F. Chuburu, E. Guillon, M. Aplincourt, H. Handel, M. Le Baccon, V. Patinec, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006**, 289, 126-132

monoamine linéaire de type aminopropyle. Cette contrainte ne pourrait-elle pas éviter ou tout du moins limiter les interactions des fonctions amine avec la surface de la silice, et de là, la dégradation du matériau ?

- les molécules de type cyclame sont décrites pour leur aptitude à former des complexes stables avec diverses espèces métalliques. Leurs propriétés de complexation peuvent d'ailleurs être modulées, en particulier en terme de sélectivité vis-à-vis d'une espèce, par l'ajout de substituants choisis sur le cycle.^{184,185,186} Cette réactivité pourrait être exploitée dans des applications d'extraction liquide-solide d'espèces en solution : ne permettrait-elle pas de complexer une quantité plus grande d'analyte et d'extraire préférentiellement une espèce par rapport à d'autres? De même, cette réactivité et cette sélectivité ne pourraient-elles pas être mises à profit dans une application à la détection voltampérométrique d'un élément afin d'améliorer la sélectivité et la sensibilité du capteur.

Afin d'évaluer l'intérêt de cette stratégie, trois dérivés silylés du cyclame ont été employés pour la fonctionnalisation de silices. Ils ont tout trois été synthétisés par le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la REcognition et la Séparation des métaux et molécules (LIMRES) de Dijon et se caractérisent par des degrés de silylation différents. L'étude a été réalisée de façon à voir comment la structure du précurseur silylé peut affecter les propriétés du matériau en termes de stabilité et de réactivité. En effet, la multiplication du nombre de points d'ancrage à la surface de la silice pourrait limiter le relargage de l'organosilane en solution dû à l'hydrolyse. En outre, la substitution différente des atomes d'azote pourrait induire une différence de réactivité entre les matériaux préparés.

Deux types de silices ont été fonctionnalisés par ces précurseurs : (1) un gel de silice commercial non organisé : K60 et (2) une silice mésostructurée SBA15, préparée par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) de Mulhouse. Ainsi, l'influence de la structure du matériau sur son comportement a pu être étudiée.

La première partie de ce chapitre présente les trois précurseurs silylés et les matériaux étudiés. La fonctionnalisation des silices et les résultats de leur caractérisation en phase solide sont décrits.

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

¹⁸⁵ S. Fuzerova, J. Kotek, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2005**, 2908-2915

¹⁸⁶ Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L. F. Lindoy, B. R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Dalton Transactions*, **2003**, 1558-1566

La seconde partie est consacrée au comportement des différents matériaux en solution et se divise en trois volets :

- en premier lieu, la stabilité de la silice en milieu aqueux est considérée. Cette étude repose sur des dosages pH-métriques et sur la quantification de la libération de silicium par les matériaux au cours du temps ;

- la réactivité des silices vis-à-vis des protons est ensuite abordée. Les mesures pH-métriques simples présentées dans cette section ont permis d'évaluer l'accessibilité aux protons des sites organiques immobilisés au sein du matériau ;

- le troisième point traite d'un autre aspect de la réactivité des silices préparées : leurs propriétés de complexation vis-à-vis de Cu(II). Le système cuivre – cyclame est en effet bien décrit en solution.^{185,189,195,196,197,199} Cette espèce a donc été choisie comme modèle pour l'étude du complexe cyclame immobilisé – Cu(II).

Enfin, la dernière section de ce chapitre présente l'exploitation des propriétés de complexation des matériaux incorporés au sein d'une électrode à pâte de carbone pour la détection ampérométrique de Cu(II).

La confrontation des résultats obtenus par l'ensemble de ces caractérisations a permis d'établir les conclusions présentées dans ce chapitre et d'émettre des hypothèses quant aux processus se déroulant au sein de ces matériaux fonctionnalisés par les groupements cyclame.

¹⁸⁵ S. Fuzerova, J. Kotek, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2005**, 2908-2915

¹⁸⁹ J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Transactions*, **2007**, 971-978

¹⁹⁵ P. Lubal, M. Kyvala, P. Hermann, J. Holubova, J. Rohovec, J. Havel, I. Lukes, *Polyhedron*, **2001**, 20, 47-55

¹⁹⁶ J. Kotek, P. Lubal, P. Hermann, I. Cisarova, I. Lukes, T. Godula, I. Svobodova, P. Taborsky, J. Havel, *Chemistry. A European Journal*, **2003**, 9, 233-248

¹⁹⁷ P. Lubal, J. Malecek, P. Hermann, J. Kotek, J. Havel, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1884-1892

¹⁹⁹ E. K. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 2435-2439

III.2. Synthèse et caractérisation des matériaux

III.2.1. Préparation des matériaux

III.2.1.1. Structure des précurseurs silylés

Les silices fonctionnalisées par le groupement cyclame ont été préparées par greffage de différents précurseurs silylés, dont la structure est présentée Figure 56. Leur synthèse a été effectuée au Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la REconnaissance et la Séparation des métaux et molécules (LIMRES) de Dijon.

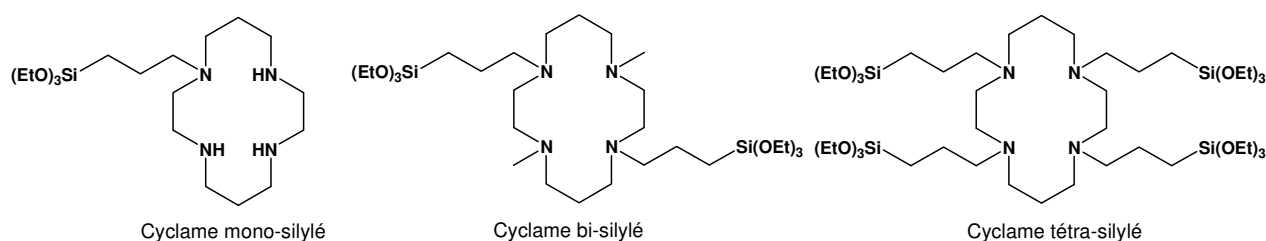


Figure 56 : Formule chimique des trois précurseurs silylés du cyclame étudiés dans ce travail.

Dans la suite du manuscrit, ces précurseurs seront nommés respectivement dérivé mono-, dérivé bi- et dérivé tétra-.

Ces trois molécules se distinguent par un degré de silylation différent, dont l'augmentation induit une contrainte stérique croissante de la molécule.

Si les précurseur bi- et tétra- possèdent donc un nombre de bras silylés différents, ils sont tous deux porteurs de quatre fonctions amine tertiaire. En phase gazeuse, la substitution des atomes d'hydrogène de l'ammoniac par un nombre croissant de groupements alkyle induit une augmentation de la basicité de l'amine, qui peut être ainsi résumée : amine III > amine II > amine I > NH₃. Néanmoins, en solution aqueuse, les valeurs de pKa de différentes amines indique que la basicité d'une amine suit une séquence différente : NH(CH₃)₂ (log K = 10,77) ~ NH₂(CH₃) (log K = 10,63) > N(CH₃)₃ (log K = 9,82) > NH₃ (log K = 9,28).²⁶⁴ Ainsi, le dérivé mono-silylé est vraisemblablement plus basique que les deux autres précurseurs. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I (section I.5.1.3), ce facteur influence les propriétés complexantes de la molécule.

²⁶⁴ A Bencini, A. Bianchi, E. Garcia-Espana, M. Micheloni, J. A. Ramirez, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 188, 97-156

III.2.1.2. Les deux types de silices utilisés

Les silices mésoporeuses ordonnées offrent une accessibilité et une vitesse de diffusion plus importantes des analytes aux sites actifs comparées aux silices non organisées. A ce titre, la comparaison du comportement de silices fonctionnalisées non organisées et mésostructurées permet de renseigner sur les phénomènes de transfert de la matière au sein de ces matériaux.^{30,62} En outre, de par leurs propriétés, les silices mésostructurées ont déjà prouvé leur intérêt dans le cadre de la détection électrochimique d'espèces métalliques, puisqu'elles permettent une amélioration de la sensibilité du capteur comparées à leurs homologues non organisés.^{71,83}

Ainsi, les trois précurseurs du cyclame ont chacun été greffés sur deux types de silices :

- un gel de silice amorphe commercial K60, dont la structure n'est pas organisée ;
- une silice mésostructurée SBA-15, dont les mésopores sont organisés selon une géométrie de type hexagonale. Elle a été préparée par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse.

Ces deux matériaux ont un diamètre de pores moyen de l'ordre de 7 nm.

La fonctionnalisation des silices est réalisée selon un protocole de greffage traditionnellement utilisé au Laboratoire et résumé Schéma 53. Une millimole de précurseur et 50 mL de toluène sont utilisés par gramme de silice à fonctionnaliser. Celle-ci est préalablement placée toute une nuit à l'étuve à 130°C. Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, le cyclame silylé est additionné à la silice en suspension dans le toluène. Après deux heures au reflux, la silice est filtrée, rincée avec du toluène et laissée à sécher deux heures à l'étuve à 130°C, puis conservée dans un dessiccateur sous vide.

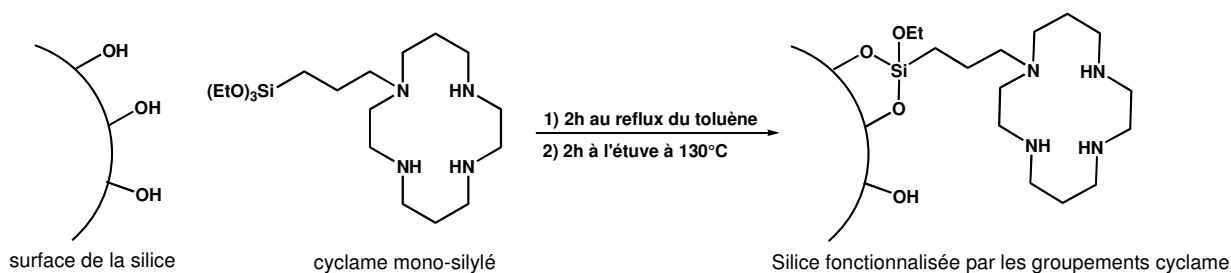


Schéma 53 : Fonctionnalisation de la silice par les groupements cyclame : processus de greffage.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁶² L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials*, **1997**, 9, 500-503

⁷¹ A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3775-3783

⁸³ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1217-1235

Ultérieurement, les silices K60 obtenues par greffage du dérivé mono-, bi- et tétra-silylé seront respectivement appelées K60-mono, K60-bi et K60-tétra. De la même façon, les silices SBA15 fonctionnalisées seront nommées SBA15-mono, SBA15-bi et SBA15-tétra.

Deux millimoles sont habituellement employées lors du greffage d'organosilanes de types APTES, MPTMS ou siloxydithiocarbamates. Néanmoins, l'encombrement stérique plus important des dérivés du cyclame conduit à n'introduire dans le milieu qu'une millimole de ces précurseurs par gramme de silice à fonctionnaliser. En effet, nos collègues dijonnais du LIMRES ont démontré qu'au delà de cette valeur, l'augmentation de la quantité de cyclame silylé n'améliore pas significativement le taux de fonctionnalisation du matériau (pour 1 millimole de cyclame silylé introduite, la quantité greffée est de l'ordre de 0,7 mmol/g, mais elle n'atteint que 0,8 mmol/g en travaillant avec 2 mmoles de précurseur). Ce seuil constitue alors le meilleur compromis entre le taux de greffage et le rapport cyclame utilisé / cyclame greffé.²¹³ Notons également qu'il a été démontré au Laboratoire qu'une valeur de 2 millimoles dans le cas de l'APTES est nécessaire pour atteindre le degré de fonctionnalisation le plus élevé (1,5 mmol/g de silice).¹ Cette différence provient sans doute du volume moindre occupé par cet aminosilane comparé aux précurseurs du cyclame.

III.2.2. Caractérisation en phase solide

Chacune des silices a été greffée par les trois précurseurs du cyclame, conduisant ainsi à un ensemble de six matériaux fonctionnalisés. Ils ont été caractérisés en premier lieu par analyse élémentaire, adsorption de N₂ à 77K et spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

III.2.2.1. Analyse Élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'azote permettent de déterminer le taux de fonctionnalisation ou charge des matériaux, c'est-à-dire la quantité de groupements cyclame présents par gramme de silice fonctionnalisée après greffage. Ces valeurs sont consignées dans le Tableau 17.

¹ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188

²¹³ G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261

Tableau 17 - Résultats des analyses élémentaires des silices K60 et SBA-15 greffées par les trois dérivés silylés du cyclame : taux de fonctionnalisation des matériaux exprimé en mmol de groupements cyclame par gramme de silice fonctionnalisée, déterminé par moyenne des valeurs obtenues à partir de n échantillons.

Silice	Fonctionnalisation (mmol/g)			Silice	Fonctionnalisation (mmol/g)		
	Moyenne	Ecart-type	n		Moyenne	Ecart-type	n
K60-mono	0,52	0,081	5	SBA15-mono	0,63	0,087	4
K60-bi	0,37	0,047	4	SBA15-bi	0,46	0,085	2
K60-tétra	0,25	0,047	5	SBA15-tétra	0,31	0,027	3

Quelle que soit l'organisation de la silice, l'augmentation du degré de silylation du cyclame se traduit par une diminution de la quantité de groupements incorporée au sein du matériau. Ce phénomène est attribué à l'encombrement stérique croissant de la molécule. D'autre part, pour un même nombre de groupements silanol disponibles à la surface de la silice, le nombre de sites Si-OH nécessaires à la fixation de l'organosilane est d'autant plus important que le nombre de bras silylés augmente. Ainsi, la fixation du dérivé mono-silylé n'engage qu'un groupement silanol, tandis que celle du dérivé tétra- pourrait en nécessiter jusque quatre.

La comparaison des résultats des deux types de silices révèle des taux de fonctionnalisation plus importants des SBA-15 par rapport aux K60 (en moyenne 1,3 fois plus élevés). Cette différence est vraisemblablement liée à la structure organisée des silices SBA-15 et à leur aire spécifique plus grande.

III.2.2.2. Adsorption de N₂ à 77K : analyse BET

La surface spécifique et le volume poreux des silices K60 et SBA-15 ont été déterminés avant et après fonctionnalisation par les groupements cyclame. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 18.

Tableau 18 - Résultats des analyses BET: aire spécifique et volume poreux des silices K60 et SBA-15 non modifiées, greffées par les dérivés mono-, bi- et tétra-silylé du cyclame et de la K60 fonctionnalisée par l'APTES. La variation (%) est relative à l'aire spécifique et au volume poreux des matériaux fonctionnalisés par rapport aux valeurs de la silice non modifiée. Le taux de fonctionnalisation de chaque matériau est rappelé dans la colonne de droite (charge en cyclame en mmol/g).

Silice	Aire spécifique (m ² /g)		Volume poreux (mL/g)		Charge en cyclame (mmol/g)
	Valeurs	Variation (%)	Valeurs	Variation (%)	
K60	457	–	0,81	–	–
K60-mono	316	-34	0,40	-51	0,60
K60-bi	380	-21	0,46	-43	0,35
K60-tétra	399	-17	0,47	-42	0,23
K60-APTES	323	-33	0,49	-40	1,28
SBA15	836	–	1,13	–	–
SBA15-mono	368	-56	0,60	-47	0,73
SBA15-bi	400	-52	0,60	-47	0,52
SBA15-tétra	441	-47	0,59	-48	0,31

Le greffage des molécules induit une diminution du volume poreux et de la surface spécifique des matériaux.

Pour les deux séries de silices, K60 et SBA-15, la perte de volume poreux de chacun des trois matériaux fonctionnalisés est sensiblement la même (en moyenne -45% pour les K60 et -47% pour les SBA15) malgré des charges en cyclame diminuant avec le degré de silylation du précurseur. Ces données sont en accord avec l'encombrement stérique croissant du macrocycle lié à un degré de silylation plus important.

A titre comparatif, les caractéristiques d'une silice K60 greffée par l'APTES sont présentées. Le volume poreux occupé par l'ensemble des molécules greffées est du même ordre de grandeur que celui observé dans le cas des dérivés cyclame, alors que le taux de greffage de la silice est bien plus important (1,28 mmol/g). Ceci doit être lié à l'encombrement stérique moindre du groupement aminopropyle comparé aux groupements cyclame.

III.2.2.3. Analyse XPS

Comme expliqué précédemment (section II.3.2.4), la spectroscopie de photoélectrons X a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs formes de l'azote à la surface d'une

silice fonctionnalisée par l'APTES. L'une est attribuée à la forme amine libre NH_2 (~399 eV) et l'autre, à sa forme protonée ammonium NH_3^+ (~401 eV), qui résulte de l'interaction de la fonction NH_2 avec un groupement silanol de surface (Schéma 51, page 131).^{237,238,239,240}

L'identification et la proportion des formes sous lesquelles existent les amines des groupements cyclame immobilisés au sein du matériau renseignent sur les interactions entre le macrocycle et la surface de la silice. Ces résultats, comparés à ceux la silice aminopropylée, permettent de voir si ces interactions sont limitées par la structure cyclique du cyclame. Les spectres XPS de l'élément azote obtenus sont présentés Figure 57 et les caractéristiques des signaux sont regroupées dans le Tableau 19.

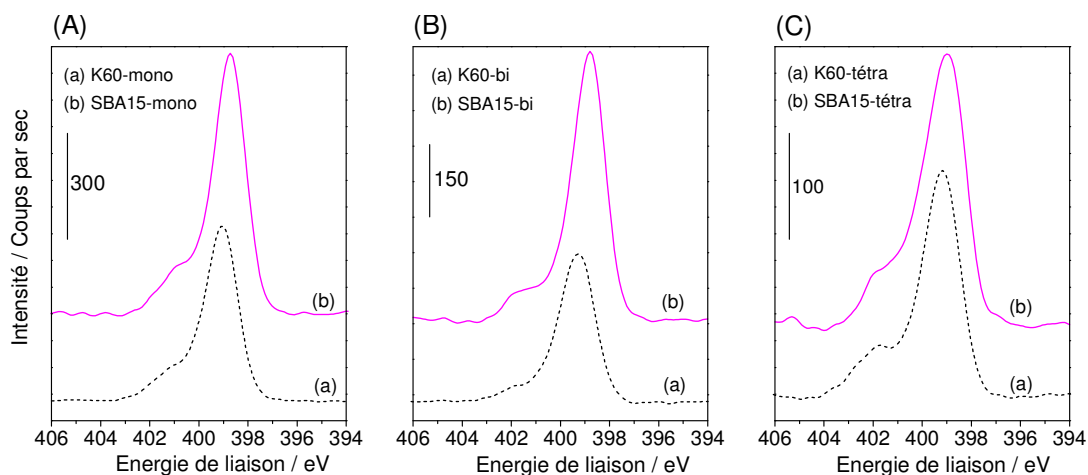


Figure 57 : Spectres XPS N 1s des silices K60 (courbes a) et SBA-15 (courbes b) greffées par le cyclame (A) mono-silylé, (B) bi-silylé, (C) tétra-silylé.

²³⁷ K. M. R. Kallury, U. J. Krull, M. Thompson, *Analytical Chemistry*, **1988**, 60, 169-172

²³⁸ K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir*, **1994**, 10, 492-499

²³⁹ X. Li, W. Xu, H. Jia, B. Zhao, B. Li, Y. Ozaki, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 274, 9-15

²⁴⁰ E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C. G. Pantano, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 298, 825-831

Tableau 19 - Caractéristiques des pics obtenus par déconvolution des signaux XPS N 1s de l'élément azote des silices K60 et SBA-15 et MCM-41 greffées les dérivés mono-, bi- et tétra-silylés du cyclame : position des pics (eV) et concentration atomique (%) de la forme considérée par rapport à l'ensemble des atomes d'azote.

Silice	Concentration atomique (%)*	
	Signal à 399,0 eV	Signal à 400,3 eV
K60-mono	73	27
SBA15-mono	77	23
K60-bi	61	39
SBA15-bi	84	16
K60-tétra	59	41
SBA15-tétra	64	35
K60-APTES	69	31

* la déconvolution du signal a été imposée aux valeurs d'énergie de liaison de 399,0 et 400,3 eV

Pour l'ensemble des silices, la déconvolution du signal N 1s révèle l'existence de deux signaux caractérisés par des énergies de liaison de 399,0 eV et 400,3 eV. Ces signaux sont attribués respectivement à la forme libre des amines et à leur forme protonée. Ainsi, malgré la contrainte géométrique liée à l'emprisonnement des fonctions amine au sein de la structure cyclique, celles-ci sont toujours capables d'interagir avec les groupements silanol de la surface de la silice.

En outre, l'organisation du matériau ne semble pas influencer le rapport amine libre / amine protonée dans le cas du greffage par les précurseurs mono- et tétra-silylés. Ces rapports sont respectivement de 75:25 et 60:40. Par contre, dans le cas des silices fonctionnalisées par le précurseur bi-, le rapport observé pour la SBA15 est assez surprenant. Il semblerait indiquer que l'interaction des groupements cyclame avec la surface de la silice soit différente dans le matériau organisé comparé à la silice non ordonnée. Néanmoins, à ce stade de nos travaux, il apparaît difficile d'avancer une hypothèse explicative à ces résultats.

La comparaison des rapports obtenus pour les matériaux K60 fonctionnalisés par les groupements cyclame révèle que les amines des précurseurs bi- et tétra- interagissent quantitativement de manière semblable avec la surface de la silice, mais de façon plus importante que pour le dérivé mono-. Ces premiers résultats laissent penser à une conformation différente du précurseur mono- comparée à celle des précurseurs bi- et tétra-.

En considérant la silice K60-APTES, le rapport amines libres / amines protonées est semblable à celui de la silice K60-mono. L'immobilisation des fonctions amine au sein du groupement cyclame ne permet donc pas de réduire leurs interactions avec la surface de la silice. D'ailleurs, elles sont même accrues dans le cas des dérivés bi- et tétra-

L'hypothèse avancée pour expliquer ces résultats se réfère à la multiplication des bras silylés du cyclame qui permettrait le greffage du cycle parallèlement à la paroi du mésopore, le 'plaquant' contre la charpente silicatée. Cet arrangement rendrait ainsi propices les interactions entre les groupements silanol et les fonctions amine de par une distance moindre que dans le cas du cyclame mono-silylé ou de l'APTES. Une analyse RMN ²⁹Si des silices permettrait de caractériser le degré de condensation du précurseur au sein de chaque matériau et pourrait apporter des informations permettant d'étayer cette hypothèse.

III.2.3. Conclusion

Les premières caractérisations physico-chimiques font apparaître des différences entre les matériaux. Elles révèlent également que la contrainte géométrique et stérique imposée aux fonctions amine dans le cyclame ne permet pas de s'affranchir ni de limiter les interactions de ces groupements avec la surface de la silice, à l'origine de l'instabilité des silices aminopropylées. Cependant, il est nécessaire de souligner que les analyses XPS sont menées en phase solide dans des conditions de vide poussé, qui peuvent modifier les propriétés du matériau. De plus, les informations apportées par cette technique doivent être interprétées prudemment dans le cas de l'analyse de matériaux poreux tels que les silices. Il est par conséquent indispensable de compléter ces premiers résultats par une étude du comportement des silices en solution pour caractériser leur stabilité et leur réactivité.

III.3. Comportement des matériaux en solution aqueuse

III.3.1. Introduction

L'étude du comportement des matériaux en solution s'est articulée autour de deux aspects : la stabilité et la réactivité de ces silices. Les travaux ont été orientés de façon à mettre en évidence l'éventuelle influence du degré de silylation du cyclame et de l'organisation du matériau sur ces propriétés.

La stabilité des silices fonctionnalisées a été abordée par la caractérisation de l'éventuelle libération des organosilanes greffés au cours du temps. L'étude des silices greffées par l'APTES avait permis de mettre en évidence le relargage de l'aminosilane en solution aqueuse.^{1,73,82} Comme déjà mentionné, ce processus de dégradation pourrait être limité par le recours à des ligands aminés cycliques mais aussi être défavorisé par le nombre de bras silylés du cyclame qui assurerait un meilleur maintien de l'organosilane à la surface de la silice.

La réactivité des matériaux a tout d'abord été étudiée par des réactions de protonation des fonctions amine du macrocycle. Cette réaction de cinétique rapide a été mise à profit pour caractériser l'accessibilité des groupements cyclame et la diffusion des protons au sein de ces matériaux.

Les propriétés complexantes des silices ont ensuite été considérées. En raison de l'affinité des groupements cyclame en solution pour le Cu(II), cette espèce a été choisie afin d'apporter des informations complémentaires sur la réactivité des cyclames immobilisés sur silice.

III.3.2. Stabilité en solution aqueuse

III.3.2.1. Etude à pH libre : analyses pH-métriques

La stabilité des silices en solution a tout d'abord été évaluée par une simple mesure de pH d'une solution après mise en suspension de la silice fonctionnalisée. Ainsi, le pH d'une solution aqueuse non tamponnée de pH initial = 7, dans laquelle la silice a été ajoutée, a été mesuré après 30 minutes. Pour chaque matériau, la quantité a été ajustée de sorte que le

¹ M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188

⁷³ M. Gimpel, K. Unger, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117-125

⁸² B. Zhmud, J. Sonnefeld, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 195, 16-27

nombre de groupements cyclame introduit en solution soit le même ($n = 3 \cdot 10^{-5}$ moles). Les résultats sont regroupés Tableau 20.

Tableau 20 – pH de la solution après mise en suspension des silices K60 et SBA15 greffées par les différents précurseurs silylés du cyclame. Conditions expérimentales : Solution initiale : $[KCl] = 10^{-2}$ M, $V = 25$ mL, $pH = 7$; masse de silice ajoutée : K60-mono (0,60 mmol de groupes cyclame/g de silice) : 50,4 mg ; K60-bi (0,35 mmol/g) : 86,1 mg ; K60-tétra (0,23 mmol/g) : 131,9 mg ; SBA15-mono (0,73 mmol/g) : 40,9 mg ; SBA15-bi (0,34 mmol/g) : 89,0 mg ; SBA15-tétra (0,52 mmol/g) : 57,7 mg. Le pH a été mesuré après 30 minutes.

Silice	pH	Silice	pH
K60-mono	9,7	SBA15-mono	9,4
K60-bi	8,8	SBA15-bi	8,5
K60-tétra	8,5	SBA15-tétra	7

La mise en suspension de la silice provoque une augmentation du pH de la solution pour l'ensemble des matériaux, excepté pour la SBA15-tétra, pour laquelle aucune variation de pH n'est observée. Cette dernière expérience a d'ailleurs été reproduite et a toujours conduit à ce résultat.

Cette augmentation du pH met en évidence le relargage d'espèces basiques en solution. Pour un même type de silice (K60 ou SBA15), le pH de la solution est d'ailleurs d'autant plus élevé que le degré de silylation du cyclame est faible. Cela laisse présager d'une libération des groupements cyclame plus importante et donc d'une stabilité plus faible du matériau lorsque les groupements sont maintenus à la surface de la silice par un nombre de bras silylés moindre.

Pour des silices fonctionnalisées par le même précurseur, le pH obtenu par mise en suspension de la silice SBA15 est inférieur à celui enregistré avec son homologue K60. L'organisation du matériau semble donc également influencer sa stabilité en solution, particulièrement dans le cas des silices greffées par le dérivé tétra-silylé, où cette différence de pH est la plus importante.

Afin de quantifier cette libération des groupements cyclame en solution, les expériences ont été répétées dans les mêmes conditions et après un temps t (30 minutes et 7 jours), la solution a été filtrée. Le filtrat a été titré par une solution de HCl à 10^{-3} M et la quantité d'organosilanes libérée a été déterminée en considérant qu'une molécule de cyclame est protonée au niveau de deux de ses quatre atomes d'azote. La perte de ligands est exprimée en

pourcentage par rapport à la charge initiale en cyclame du matériau (déterminée par analyse élémentaire de l'azote). Les résultats sont regroupés Tableau 21.

Tableau 21 – Proportion de groupements cyclame greffés libérés en solution en fonction du temps par les silices K60 et SBA15 greffées par les trois dérivés silylés du cyclame. Les résultats sont exprimés en pourcentage de groupements greffés. Conditions : solution d'eau distillée, silices K60 : V = 25 mL ; masse de silice ajoutée : K60-mono (0,60 mmol/g) : 50,0 mg ; K60-bi (0,35 mmol/g) : 86,0 mg ; K60-tétra (0,23 mmol/g) : 132,0 mg ; Silices SBA15 : V = 50 mL ; masse de silice ajoutée : SBA15-mono (0,73 mmol/g) : 40,9 mg ; SBA15-bi (0,52 mmol/g) : 57,7 mg ; SBA15-tétra (0,34 mmol/g) : 89,0 mg. Détermination par dosage acido-basique.

Silice	Groupements cyclame libérés (%)		Silice	Groupements cyclame libérés(%)
	Temps en solution			Temps en solution
	30 min	7 jours		30 min
K60-mono	26	40	SBA15-mono	26
K60-bi	8,5	14	SBA15-bi	7
K60-tétra	4,6	8	SBA15-tétra	3,4

Quelle que soit la structure de la silice, la quantité de groupements cyclame libérée en solution est d'autant plus importante que le degré de silylation du précurseur est faible. Ainsi, dans le cas des silices K60, 40 % des dérivés mono-silylés greffés sont relargués en solution après une semaine, ce qui est respectivement trois et cinq fois supérieur à la quantité libérée par les silices K60-bi et K60-tétra. Cette dernière apparaît d'ailleurs particulièrement stable au vu de sa faible perte d'organosilanes.

L'hypothèse explicative avancée est basée sur le nombre croissant de liaisons siloxane maintenant les groupes cyclame à la surface de la silice lié au nombre de bras silylés. Ainsi, le cyclame mono-silylé n'étant relié à la silice que par un bras propyle, la rupture de cette unique liaison engendre sa libération. Dans le cas du précurseur bi-silylé, la rupture d'une de ses liaisons ne suffit pas à le relarguer en solution, et pour le dérivé tétra-, même si trois de ces liaisons sont rompues, le macrocycle restera fixé à la charpente silicatée (dans l'hypothèse où le cyclame est relié à la silice par ses quatre bras silylés).

D'autre part, pour les trois silices K60 étudiées, la libération d'organosilanes est un processus rapide puisque environ 60 % de la quantité libérée après une semaine l'est déjà après 30 minutes. L'expérience étant réalisée en réacteur fermé, il est probable qu'un équilibre se soit établi entre les groupements cyclame à la surface de la silice et ceux en solution. De plus, quelle que soit la silice, la quantité d'organosilanes libérée après sept jours est inférieure à

celle greffée. Des molécules de cyclame sont donc encore présentes à la surface de la silice dans ces conditions après une semaine.

La comparaison des résultats des silices K60 et SBA-15 ne permet pas d'établir une différence de comportement des matériaux liée à leur organisation. Au vu de l'erreur expérimentale, les faibles écarts de valeurs ne peuvent être tenus pour significatifs. Ces résultats démontrent par contre indubitablement que la stabilité de la silice en solution aqueuse croît avec le degré de silylation du cyclame greffé.

III.3.2.2. Etude en milieu tamponné : analyse de la libération de silicium

A pH libre, les silices fonctionnalisées par les groupements cyclame se caractérisent par un relargage de l'organosilane en solution. Afin de limiter cette dégradation, les systèmes ont été étudiés dans des milieux de pH contrôlé. Ne pouvant plus recourir aux analyses pH-métriques, nous avons décidé d'utiliser l'ICP-AES et de suivre la libération de silicium par le matériau au cours du temps.

En effet, la dégradation d'une silice se traduit par la libération de cet élément en solution, qui peut provenir de deux phénomènes :

- la libération de l'organosilane, suite à l'hydrolyse de la liaison siloxane le reliant à la charpente silicatée ;
- la dissolution de la silice, qui intervient en milieu basique.

Les expériences ont été réalisées en réacteur fermé (mise en suspension de la silice – prélèvement d'un aliquot – dosage de silicium dans ce dernier). Une quantité précise de silice a été mise en suspension dans un milieu choisi à $t = 0$. A différents temps t , une partie de la solution a été prélevée par filtration de la suspension et la quantité de silicium dans le filtrat a été mesurée par analyse ICP-AES.

III.3.2.2.a. Libération de silicium à pH libre

Nous avons tout d'abord reproduit l'expérience à pH-libre avec les silices K60 fonctionnalisées par les trois précurseurs silylés du cyclame. Le pH de la solution est alors uniquement imposé par le matériau.

La charge en macrocycles de ces matériaux étant différente, la quantité de silice ajoutée est ajustée de sorte que le nombre de groupements cyclame introduits en solution soit le même (ici $n = 2,4 \cdot 10^{-5}$ moles).

La Figure 58 représente l'évolution de la quantité de silicium libérée au cours du temps pour chaque silice K60.

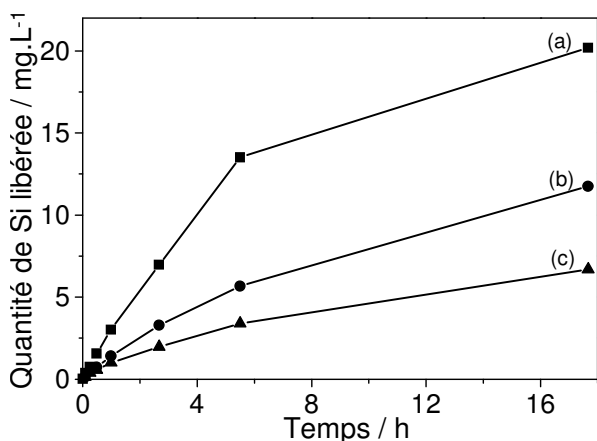


Figure 58 : Evolution de la quantité de silicium libérée en solution au cours du temps par les silices K60 fonctionnalisées par les différents précurseurs silylés du cyclame : (a) K60-mono, (b) K60-bi, (c) K60-tétra. Conditions expérimentales : eau distillée, V = 100 mL ; masses de silice ajoutée : (a) K60-mono (0,47 mmol groupements cyclame/g) : m = 50,0 mg + 57,7 mg de K60 non modifiée, (b) K60-bi (0,34 mmol/g) : m = 70,7 mg + 37 mg de K60 non modifiée, (c) K60-tétra (0,22 mmol/g) : m = 107,7 mg, telles que masse totale de silice = 107,7 mg et nombre de moles de groupements cyclame introduits = $2,4 \cdot 10^{-5}$ moles. La concentration de silicium en solution a été déterminée par analyse ICP-AES.

La quantité de silicium libérée en solution est d'autant plus importante que le degré de silylation du précurseur cyclame est faible. Ainsi, après 18 heures, la quantité de silicium libérée par la silice K60-tétra (courbe c) est respectivement environ 3 et 2 fois plus faible que celle libérée par les silices K60-mono (courbe a) et K60-bi (courbe b).

Toute libération de silicium dans la solution traduit la dégradation de la silice. On retrouve alors la hiérarchie de stabilité des matériaux précédemment mise en évidence par les expériences pH-métriques : K60-tétra > K60-bi > K60-mono.

III.3.2.2.b. Libération de silicium à pH contrôlé

Imposer à la solution un pH permet de s'affranchir des variations de ce dernier au cours de l'expérience et pourrait limiter la dégradation observée à pH libre. Les expériences ont été ici réalisées en milieu acétate 0,1 M, à pH = 3,2 ; 4,7 et 5,7.

La procédure expérimentale est la même que celle suivie lors de l'étude à pH libre. Les résultats sont rassemblés Figure 59.

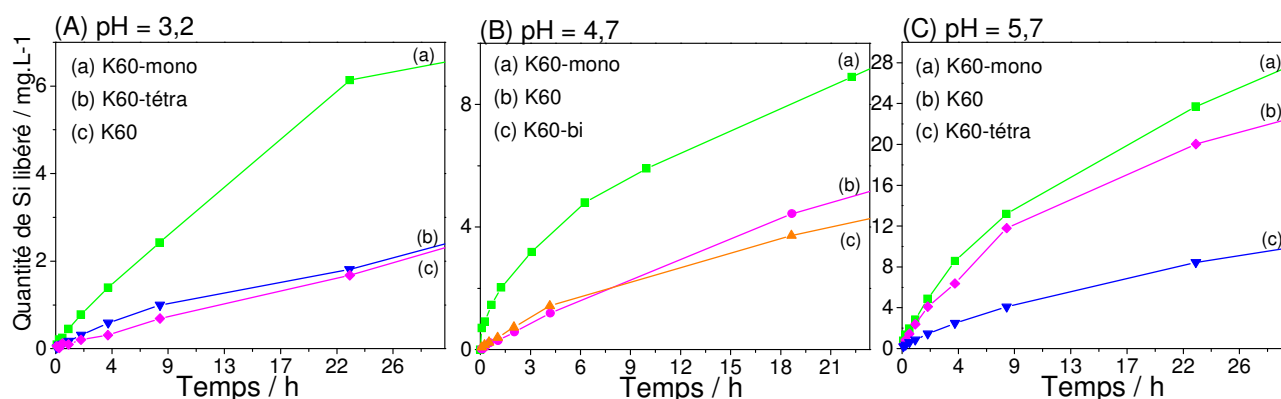


Figure 59 : Evolution de la quantité de silicium libérée en solution au cours du temps par les silices K60 en milieu acétique à pH imposé : (A) pH = 3,2 ; (B) pH = 4,7 ; (C) pH = 5,7. Conditions expérimentales : milieu acétique 0,1 M, (A) V = 100 mL ; masses de silice ajoutée : (a) K60-mono (0,60 mmol groupements cyclame/g) : m = 50,0 mg + 77,0 mg de K60 non modifiée, (b) K60-tétra (0,23 mmol/g) : m = 127,0 mg, (c) K60 non modifiée : 127 mg telles que masse totale de silice = 127,0 mg et nombre de moles de groupements cyclame = 3.10^{-5} moles ; (B) V = 200 mL, masses de silice ajoutée : (a) K60-mono (0,60 mmol/g) : 100 mg, (b) K60 non modifiée : m = 100 mg, (c) K60-bi (0,35 mmol/g) : 171,0 mg telles que nombre de groupements cyclame = 6.10^{-5} moles; (C) V = 100 mL, masses de silice ajoutée : (a) K60-mono (0,60 mmol/g) : 50 mg + 77,0 mg de K60, (b) K60 non modifiée : 127,0 mg, (c) K60-tétra (0,23 mmol/g) : 127,0 mg, telles que masse totale de silice = 127,0 mg et nombre de moles de groupements cyclame introduits = 3.10^{-5} moles. La concentration de silicium en solution a été déterminée par analyse ICP-AES.

La libération de silicium est fortement dépendante du pH initial de la solution. Pour l'ensemble des matériaux, elle est d'autant plus importante que le pH du milieu est élevé. Ainsi, après 22 heures, la quantité de silicium libérée dans le cas de la silice K60-mono est de l'ordre de 6 mg / L à pH = 3,2, de 9 mg / L à pH = 4,7 et atteint 24 mg / L à pH = 5,7. Ces observations sont conformes aux propriétés chimiques de la silice, dont la dissolution est favorisée à des pH élevés.

Dans le cas de la silice K60, la libération de silicium ne peut provenir que de la dissolution de la charpente silicatée. Par conséquent, la différence de comportement entre cette silice et celles fonctionnalisées renseigne sur la libération d'organosilanes en solution. Ainsi, la libération rapide de silicium par la K60-mono dès sa mise en suspension est attribuée au relargage des groupements cyclame en solution. Ce phénomène est particulièrement bien visible à pH = 3,2 et 4,7. Néanmoins, plus le pH augmente et plus cette différence de comportement entre les deux silices tend à se réduire. Ainsi, après 9 heures, à pH = 3,2, la quantité de silicium libérée par la silice K60-mono est 4 fois plus grande que celle libérée par la K60 ; à pH = 4,7, elle est 2,5 fois supérieure et à pH = 5,7, les deux silices libèrent une quantité similaire de silicium (~ 12-13 mg / g). L'explication avancée se réfère aux propriétés chimiques de la silice : lorsque le pH augmente, la quantité de silicium libérée issue de la dissolution de la silice l'emporte sur celle liée à la libération des organosilanes, masquant plus ou moins ce relargage. D'ailleurs, la même expérience a été réalisée à pH = 7 et le

comportement des matériaux ne présente plus de différence : l'influence de la présence des groupements cyclame sur la dissolution de la silice n'est plus clairement visible.

A pH 3,2 et 4,7, les silices K60-bi et K60-tétra ont quant à elles un comportement proche de la silice non modifiée, ce qui démontre la faible libération des groupements cyclame par ces matériaux.

A pH = 5,7, la silice K60-tétra libère même une quantité de silicium moindre que la K60. Ceci indiquerait une stabilisation de ce matériau due au greffage du précurseur tétra-silylé. En augmentant l'hydrophobicité de la surface de la silice, il la rendrait moins sensible aux attaques basiques et à la dégradation.

Ces résultats révèlent qu'imposer un pH au milieu ne permet pas de s'affranchir complètement de la libération du précurseur silylé. L'acidité de la solution n'est pas suffisante pour contrebalancer la basicité du matériau et neutraliser les fonctions amine des groupements cyclame. Celles-ci imposent localement (c'est-à-dire au niveau de la surface du matériau et non pas de la solution) un pH basique, responsable de la dégradation de la silice et de la libération de silicium.

Le recours à un milieu acide plus fort a été envisagé. L'expérience a été répétée avec la K60-mono et K60 non modifiée dans une solution de HNO₃ 0,1 M. Les résultats sont présentés Figure 60. Les courbes correspondant à l'expérience à pH = 4,7 en tampon acétique 0,1 M et à pH libre ont été rappelées.

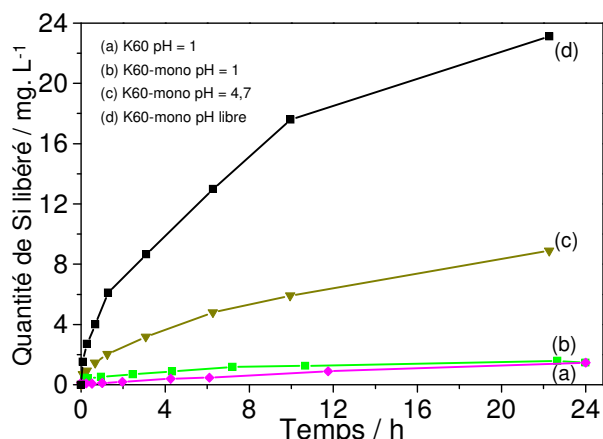


Figure 60 : Evolution de la quantité de silicium libérée en solution au cours du temps à différents pH : (a) K60 non modifiée pH = 1, K60-mono à (b) pH = 1, (c) pH = 4,7, (d) pH libre. Conditions expérimentales : (a) et (b) : HNO₃ 0,1 M, V = 200 mL ; masses de silice ajoutée : (a) K60 : m = 100 mg ; (b) K60-mono (0,51 mmol groupements cyclame/g) : m = 100 mg, (c) milieu acétate 0,1 M ; pH = 4,7, V = 200 mL, masse de silice ajoutée : K60-mono : 100 mg, (d) V = 100 mL, eau distillée, masse de silice K60-mono : 50 mg. La concentration de silicium en solution a été déterminée par analyse ICP-AES.

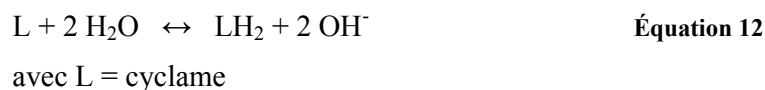
A pH = 1, le comportement de la silice K60-mono est très similaire à celui de la silice non modifiée, indiquant qu'il n'y a quasiment pas de libération du précurseur silylé en solution dans ces conditions. L'acidité du milieu est ici suffisante pour neutraliser la basicité des groupements cyclame et stabiliser la silice. D'ailleurs, la comparaison avec les résultats

obtenus à pH = 4,7 et à pH libre est particulièrement révélatrice : la quantité de silicium libérée par la silice K60-mono atteint 23 mg / L après 22 heures à pH libre, 9 mg / L à pH = 4,7 et seulement 1,6 mg / L à pH = 1.

III.3.2.3. Suivi pH-métrique de la dégradation des matériaux

Les expériences précédentes ont mis en évidence la libération des groupements cyclame en solution au cours du temps et ont permis de la quantifier par des mesures ponctuelles. Ici, la vitesse à laquelle se déroule ce processus a été caractérisée grâce à un suivi en continu du pH de la solution.

L'expérience a été réalisée dans une solution de 50 mL de KCl à 10^{-2} M, à pH = 7 et sous atmosphère inerte. La silice fonctionnalisée y a été ajoutée au temps $t = 0$ et sa masse a été ajustée de façon à ce que la quantité de groupements cyclame introduit (ici $n = 3 \cdot 10^{-5}$ moles) soit la même pour chaque silice. Les valeurs de pH enregistrées sont ensuite traduites en nombre de moles de OH^- libérées en fonction du temps. Pour l'interprétation de ces résultats, on considère qu'une mole de groupements cyclame libérée en solution réagit avec deux moles d'eau et génère deux moles d'ions hydroxyles, selon l'Equation 12.



Les résultats obtenus avec l'ensemble des matériaux sont regroupés Figure 61.

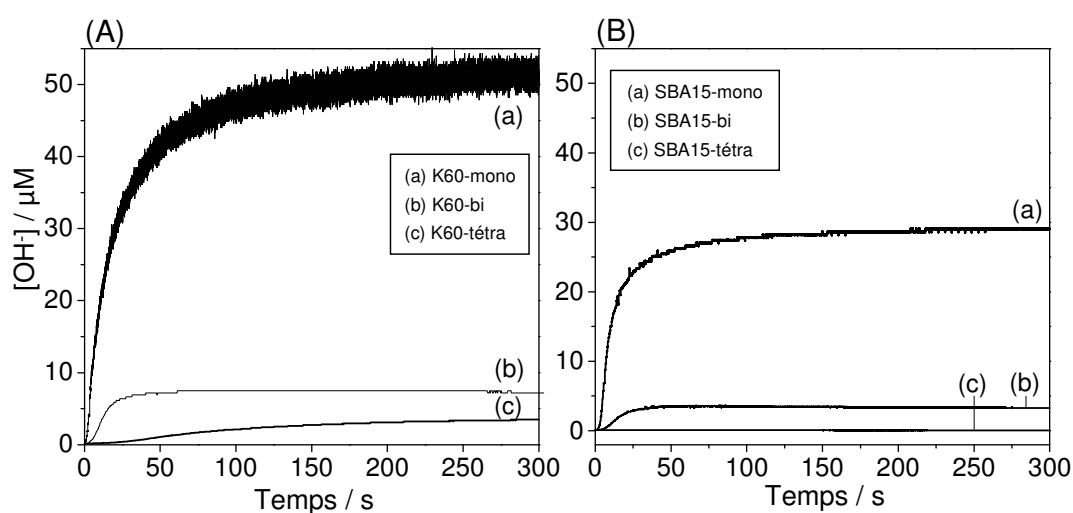


Figure 61 : Evolution de la concentration en espèces OH^- au cours du temps dans une solution de pH initial = 7 après mise en suspension des silices (A) K60 et (B) SBA-15 greffées par les précurseurs silylés du cyclame. Conditions expérimentales : Solution initiale : 50 mL de $[\text{KCl}] = 10^{-2}$ M, $V = 50$ mL, pH = 7, sous atmosphère d'argon, (A) masse de silice ajoutée : (a) K60-mono (0,60 mmol/g) : 50,4 mg, (b) K60-bi (0,35 mmol/g) : 86,1 mg, (c) K60-tétra (0,23 mmol/g) : 131,9 mg ; (B) Masse de silice ajoutée : SBA15-mono (0,73 mmol/g) : 40,9 mg, SBA15-bi (0,52 mmol/g) : 57,5 mg, SBA15-tétra (0,34 mmol/g) : 89,0 mg telles que nombre de groupements de cyclame introduits = $3 \cdot 10^{-5}$ moles.

Pour l'ensemble des matériaux, excepté la SBA15-tétra, le pH de la solution après mise en suspension de la silice augmente avant d'atteindre un palier. L'expérience a d'ailleurs été réalisée sur une durée de 30 minutes et pour ces temps assez longs, une diminution progressive du pH est observée pour tous les matériaux étudiés. Nous ne l'attribuons pas à la dérive de la mesure au fil du temps, mais plutôt à un effet tampon de la silice dissoute.

Effectivement, il est nécessaire ici de souligner que le pH mesuré prend en compte plusieurs facteurs, qui sont :

- la libération des groupements cyclame en solution
- la libération d'espèces autres provenant de la dissolution de la charpente silicatée.

Dans le cadre de ce travail, nous avons fait l'hypothèse que durant les premières minutes de l'expérience ($t < 5$ min), le pH enregistré est lié principalement à la libération des groupements cyclame. D'ailleurs, la confrontation de ces résultats avec ceux obtenus dans le cadre du suivi de la libération de silicium à $\text{pH} = 4,7$ après 5 minutes révèle qu'ils sont cohérents (Tableau 22). Les valeurs sont du même ordre de grandeur et il n'est pas surprenant de constater que la quantité de groupements cyclame libérée en solution est moindre en milieu tamponné $\text{pH} = 4,7$ qu'à pH libre. Par conséquent, notre hypothèse est acceptable.

Tableau 22 – Quantité de groupements cyclame libérés en solution après 5 minutes par les silices K60-mono et K60-bi, exprimée en $\mu\text{mol} / \text{g}$ de silice. Comparaison des résultats des mesures pH-métriques et de la libération de silicium par analyse ICP-AES.

Silice	Mesures pH-métriques		Mesures ICP-AES – $\text{pH} = 4,7$	
	OH^- générés ($\mu\text{mol/g}$ de silice)	Cyclames libérés ($\mu\text{mol/g}$ de silice)	Si libéré ($\mu\text{mol/g}$ de silice)	Cyclames libérés ($\mu\text{mol/g}$ de silice)
K60-mono	51	<u>25</u>	49	<u>49</u>
K60-bi	4,2	<u>2,1</u>	2,5	<u>1,2</u>

L'examen des courbes révèle que pour les deux types de silices étudiés, la cinétique d'apparition de formes OH^- en solution durant les cinq premières minutes est d'autant plus rapide que le degré de silylation du précurseur cyclame est faible.

Ceci peut être expliqué par le fait que le temps nécessaire à l'hydrolyse d'une liaison siloxane est plus faible que pour en hydrolyser deux, trois voire quatre. Ces résultats tendraient ainsi à indiquer que le nombre de liaisons formées entre le groupement cyclame et la surface de la silice croît avec le degré de silylation de ce dernier. Ceci mérite d'être vérifié par des analyses RMN ^{29}Si .

Le comportement des matériaux tétra est une fois de plus intrigant. Les résultats obtenus avec la silice K60-tétra et SBA15-tétra sont regroupés Figure 62.

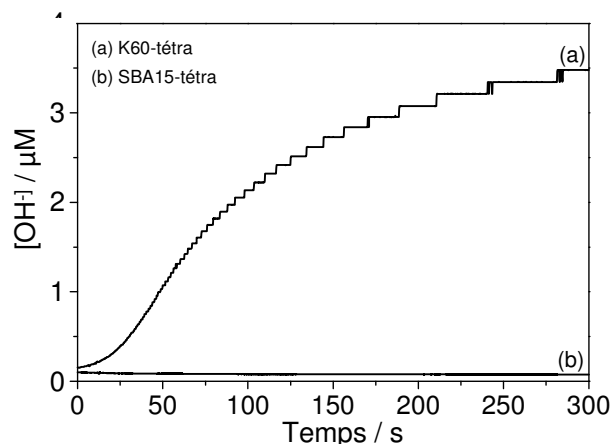


Figure 62 : Evolution de la concentration en espèces OH^- au cours du temps d'une solution de pH initial = 7 après mise en suspension des silices (a) K60-tétra et (b) SBA15-tétra. Conditions expérimentales : Solution initiale : 50 mL de $[\text{KCl}] = 10^{-2} \text{ M}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, sous atmosphère d'argon, masse de silice ajoutée : (a) K60-tétra (0,23 mmol/g) : 131,9 mg, (b) SBA15-tétra (0,52 mmol/g) : 57,7 mg.

La mise en suspension de la silice SBA15-tétra ne s'accompagne d'aucune variation du pH, ce qui traduit la faible libération d'organosilanes en solution durant la durée de l'expérience. Ce comportement diffère de celui de la K60-tétra. L'organisation de la silice influence donc ici considérablement la stabilité du matériau. Le greffage du précurseur sur les mésopores réguliers de la silice ferait intervenir un nombre peut être plus important de liaisons siloxane que dans le cas de la silice non organisée, améliorant son maintien à la surface du matériau.

III.3.2.4. Conclusion

Plusieurs facteurs semblent gouverner la stabilité de la silice fonctionnalisée par les groupements cyclame.

Comme nous le suspicions, il s'agit tout d'abord du degré de silylation du précurseur. L'augmentation du nombre de bras silylés se traduit par une libération de groupements cyclame en solution moindre. Ceci semble lié au maintien accru de la molécule à la surface de la silice de par la multiplication du nombre de liaisons siloxane formées.

De manière un peu plus surprenante, la stabilité du matériau est également affectée par son organisation. Lorsqu'elles sont fonctionnalisées par le même précurseur du cyclame, les SBA15 se révèlent plus stables comparées à leurs équivalents non organisés K60. L'hypothèse avancée se réfère à la différence de géométrie adoptée par le groupement cyclame au sein de chaque solide et qui impliquerait des degrés de condensation différents. A ce stade de nos travaux, cela reste hypothétique et mérite d'être plus approfondi, notamment par des études de réactivité en solution.

III.3.3. Réactivité des matériaux vis-à-vis des protons : étude de l'accessibilité des groupements cyclame

Après avoir étudié la stabilité des silices en milieu aqueux, nous nous sommes ensuite intéressés à la réactivité de ces matériaux, avec tout d'abord la caractérisation de l'accessibilité des sites organiques greffés aux protons.

Les expériences présentées dans cette section consistent donc en des dosages acide-base et des mesures de pH de la solution au cours du temps. Ce sont des protocoles faciles à mettre en œuvre, rapides et riches en informations.

III.3.3.1. Dosage acide-base retour

L'accessibilité des groupements cyclame de la silice aux protons est mesurée pour chaque matériau par dosage acide-base retour. Pour cela, 50 mg de silice sont mis en suspension dans une solution de 10 mL d'HCl 10^{-2} M, ce qui correspond à un excès de protons par rapport à la quantité de ligands introduite. Après 24 heures sous agitation, le dosage du filtrat de la suspension par une solution de NaOH $9,9 \cdot 10^{-3}$ M permet d'accéder, par différence, à la quantité de protons fixée par la silice.

Le diagramme de spéciation du cyclame (non silylé) en fonction du pH, présenté Figure 12, page 64, nous conduit à travailler avec l'hypothèse que dans ces conditions une molécule de cyclame réagit avec deux protons

Le pourcentage de groupements greffés protonés après 24 heures peut ainsi être déterminé. Ces valeurs sont présentées Tableau 23.

Tableau 23 - Pourcentage de groupements cyclame greffés ayant été protonés après 24 heures, déterminé par dosage acide-base retour.

Matériaux	Cyclames protonés	Matériaux	Cyclames protonés
K60-mono	93%	SBA15-mono	70%
K60-bi	95%	SBA15-bi	68%
K60-tétra	90%	SBA15-tétra	50%

Les valeurs indiquées correspondent strictement à la proportion de groupements cyclame protonés après 24 heures, c'est-à-dire ayant été à la fois accessibles aux protons et ayant réagi avec ces espèces. Il serait par conséquent inadéquat de dire que ces valeurs reflètent la proportion de sites accessibles aux protons, puisque 'site accessible' ne signifie pas

nécessairement 'ayant réagi'. Dans la suite du texte, nous utiliserons donc le terme de groupement réactif au sens global, c'est-à-dire au sens de 'ayant été protoné'.

Entre 90 et 95 % des groupements cyclame des silices K60 fonctionnalisées ont été protonés. Le degré de silylation ne semble pas ici induire de différences significatives dans la réactivité du matériau vis-à-vis de ces espèces.

Comparativement, les SBA15 fonctionnalisées se caractérisent par une protonation moindre de leurs sites (entre 50 % et 70 % sont protonés). Ce comportement est d'ailleurs particulièrement marqué dans le cas du précurseur tétra-silylé, où la moitié des groupes cyclame greffés n'a pas réagi avec les protons après 24 heures.

Cette accessibilité plus faible aux sites réactionnels au sein de structures organisées peut paraître étonnante au premier abord car ces solides se caractérisent par un accès aisé à tous leurs sites actifs.^{30,62} Cependant, en accord avec les précédentes observations réalisées lors de la protonation de systèmes greffés par l'APTES, il semblerait que la formation de charges au sein des mésopores réguliers puisse être un facteur limitant.³⁰ La protonation des fonctions amine engendrerait la formation de charges positives (forme ammonium) tapissant les parois cylindriques des pores organisés de la SBA15, contrairement aux contre-ions associés (ici Cl⁻) qui eux restent plus mobiles. Il en résulterait la formation d'un champ électrique local qui, par répulsion, générerait une limitation de l'accès des protons aux groupements amine localisés plus au cœur du matériau. Dans le cas de silice K60, cet effet de charge est moindre de par la répartition plus aléatoire des cycles aminés à la surface de la silice.

On notera que des limitations d'environ 30 % sont observées dans le cas des matériaux SBA15-mono et SBA15-bi, ces valeurs étant très proches de celles obtenues pour des silices fonctionnalisées par des groupes aminopropyle.³⁰ Par contre, la silice SBA15-tétra présente une réactivité plus faible, qui pourrait être expliquée par le greffage du cyclame contre la paroi du mésopore. Dans le cas de la K60-tétra, cette conformation plaquée ne serait pas favorisée en raison de l'irrégularité des pores et assurerait au macrocycle une réactivité accrue.

Si les expériences en mode statique de titrage acide-base retour permettent d'évaluer la proportion des cyclames ayant réagi avec les protons après 24 heures, le suivi en continu de

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁶² L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials*, **1997**, 9, 500-503

cette protonation durant les premières minutes apportera des informations complémentaires sur la cinétique de transfert de matière au sein des différents matériaux.

III.3.3.2. Suivi de la cinétique de protonation des matériaux

Le suivi pH-métrique a pour but de déterminer à quelle vitesse les sites pouvant être protonés sont atteints par les protons. Dans le cadre des expériences présentées dans cette section, nous ne tenons donc pas compte de la proportion de groupements cyclame présents dans le matériau ne réagissant pas avec les protons.

L'introduction, à un temps $t = 0$, d'une quantité déterminée de silice fonctionnalisée dans une solution de HCl de concentration précise engendre une augmentation du pH de la solution, du fait de la protonation des groupements cyclame de la silice. Ainsi, la mesure en continu du pH de la solution renseigne sur la cinétique de disparition des protons en solution. De cette façon, à tout moment, la quantité Q de protons fixée par les fonctions amine des groupements cyclame de la silice peut être calculée à partir d'une simple mesure de pH.

Pour l'ensemble des expériences, 112 μL de HCl 0,1 M préparé à partir d'une solution normalisée 1 M, ont été introduits dans 20 mL d'eau distillée. Cette quantité a été choisie de sorte à obtenir une solution d'acide de $\text{pH} = 3$, correspondant à l'existence des groupements cyclame à plus de 95% sous forme bi-protonée (Figure 12, page 64). Le suivi pH-métrique de la solution est alors réalisé après dispersion rapide des particules de silice fonctionnalisée dans la solution ($t = 0$) sous agitation. L'ordre d'ajout des réactifs est (1) l'acide et (2) le matériau afin de limiter la dégradation des silices portant des groupements cyclame, qui pourrait intervenir en milieu aqueux.

La quantité de matière mise en suspension est choisie en ne considérant que les groupements cyclame accessibles aux protons par gramme de matériau. Leur nombre a été déterminé par dosage acide base retour (Tableau 23, page 208) et ne correspond donc pas au taux de fonctionnalisation du matériau, donné par l'analyse élémentaire, mais bien à la quantité réellement active de ces groupements.

A $\text{pH} = 3$, deux amines sur les quatre portées par le cyclame sont protonables. Par conséquent, deux moles de protons sont nécessaires à la protonation d'une mole de cyclame. La quantité de silice mise en solution est telle que le rapport $n_{\text{amines protonables}} / n_{\text{H}^+} = 1$. Cela signifie que 100% des groupements cyclame introduits seront protonés à l'équilibre.

Le suivi pH-métrique permet alors d'accéder à la cinétique de protonation du matériau. Elle est exprimée par l'évolution du rapport Q/Q_0 au cours du temps, où Q est la quantité de

groupements cyclame protonés et Q_0 la quantité maximale de ces groupements pouvant être protonés. Ce rapport varie donc de 0 à 1, de $t = 0$ jusqu'à ce que tous les macrocycles protonables aient réagi, ce qui correspond à la disparition des protons en solution.

III.3.3.2.a. Effet de l'organisation de la silice

La cinétique de protonation des amines étant considérée comme une réaction très rapide, le facteur limitant est uniquement la diffusion des protons dans les matériaux. On sait que les vitesses de transfert de matière dépendent des caractéristiques du matériau (porosité, degré d'organisation).^{30,70}

Les premières expériences ont été réalisées avec les silices K60 et SBA-15 greffées par le dérivé mono-silylé du cyclame. La Figure 63 présente les courbes obtenues.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁷⁰ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766

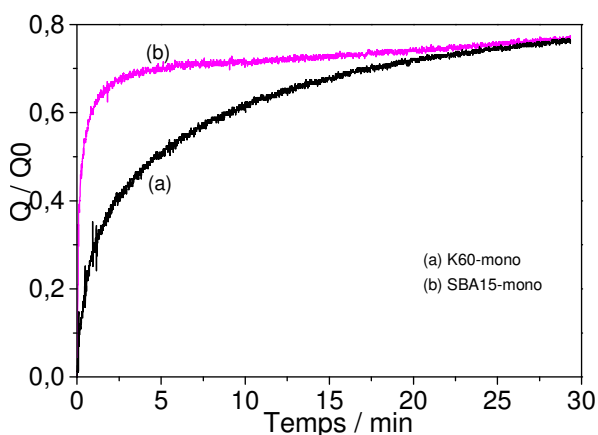


Figure 63 : Evolution du rapport Q/Q_0 en fonction du temps pour les silices greffées par le précurseur mono-silylé du cyclame : (a) K60-mono, (b) SBA15-mono. Conditions : la silice a été dispersée dans 20 mL d'eau distillée dans lesquels 112,4 μ L d'HCl 0,1 M ont été ajoutés. Masse de silice : SBA15-mono (0,56 mmol/g) : 15,0 mg, K60-mono (0,60 mmol/g) : 10,1 mg.

Dans le cas de la silice K60-mono (courbe a), le rapport Q/Q_0 augmente progressivement et régulièrement au cours du temps. Pour la silice SBA-15-mono (courbe b), il augmente très rapidement durant les deux premières minutes avant de se stabiliser dans le temps caractéristique de l'expérience (il atteindra 1 à l'équilibre). Ainsi, après 30 minutes, près de 80 % des groupements cyclame protonables ont été atteints dans les deux matériaux, mais après 30 secondes, cette proportion est déjà de 55 % dans la silice SBA-15, contre seulement 20 % pour la silice K60.

Ces deux silices présentant une taille de pores similaire (~ 7 nm), cette différence de comportement est directement liée à l'organisation du matériau. En raison de sa structure régulière, la silice SBA-15 se caractérise par une vitesse de diffusion et un accès des protons aux groupements cyclame très rapides durant les premières minutes. La stabilisation du rapport Q/Q_0 ensuite observée traduit un ralentissement de la vitesse de diffusion des protons dans la silice, qui peut être attribué, comme dans le cas des silices greffées par l'APTES, à l'effet de charge apparaissant au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de protonation.³⁰ La vitesse de protonation de la silice K60-mono est certes plus lente mais l'allure de la courbe permet de voir que la diffusion des protons au sein de ce matériau est régulière. Elle n'est en effet dans ce cas pas trop limitée par la création d'un champ électrique local.

III.3.3.2.b. Effet du degré de silylation du cyclame

Les expériences ont été réalisées ici avec les deux séries de silices SBA-15 et K60 greffées par les trois précurseurs du cyclame.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

• Silices organisées : SBA15

Les courbes de cinétiques de protonation de silices SBA15 sont présentées Figure 64.

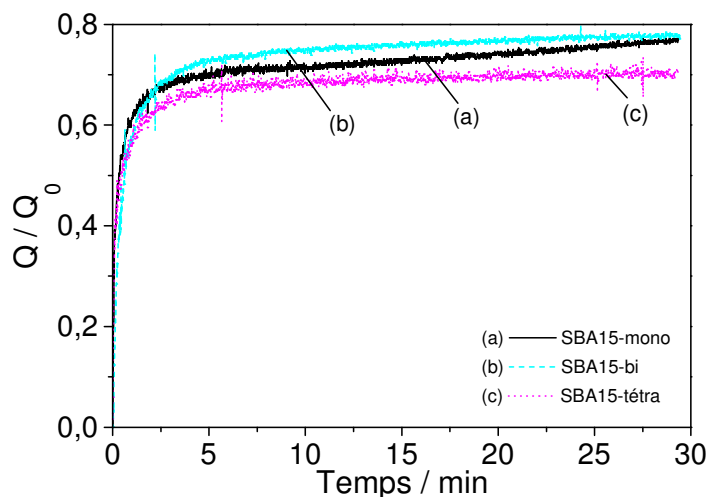


Figure 64 : Evolution du rapport Q/Q_0 en fonction du temps pour les silices SBA15 fonctionnalisées par les groupements cyclame : (a) SBA15-mono, (b) SBA15-bi, (c) SBA15-tétra. Conditions : la silice a été dispersée dans 20 mL d'eau distillée dans lesquels 112,4 μ L d'HCl 0,1 M ont été ajoutés. Masse de silice : (a) SBA15-mono (0,56 mmol/g) : 15,0 mg, (b) SBA15-bi (0,52 mmol/g) : 15,9 mg, (c) SBA15-tétra (0,34 mmol/g) : 33,7 mg.

Mis à part un léger décrochement aux temps faibles pour la SBA15-bi, les courbes enregistrées pour les trois matériaux sont quasiment superposables : la cinétique de disparition des protons est très rapide durant les deux premières minutes de l'expérience (60 % des groupes cyclame sont alors atteints par les protons), puis elle ralentit. Ces résultats démontrent que la cinétique de protonation n'est pas ici affectée par le degré de silylation du cyclame ; les protons diffusent de manière égale au sein des trois silices.

Un facteur explicatif peut être la porosité semblable de ces matériaux greffés, puisque les analyses BET (Tableau 18, page 194) ont révélé un volume poreux de 0,6 mL/g pour chacun. Les études précédemment menées sur les silices aminopropylées ont mis en évidence l'influence de ce paramètre sur la cinétique de fixation des protons : une porosité importante permet une cinétique de protonation rapide.^{29,30,70}

Ces mêmes travaux ont également démontré qu'une charge croissante en amine du matériau induit des vitesses de protonation plus lentes. Cette observation n'est ici pas valable, puisque au vu des charges en cyclame des silices ici considérées (SBA15-mono : 0,56 mmol/g,

²⁹ Approches analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, M. Etienne, **2001**

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁷⁰ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766

SBA15-bi : 0,52 mmol/g, SBA15-tétra : 0,34 mmol/g), il apparaît que la densité de groupements fonctionnels n'affecte en rien la vitesse d'accès des protons à ces sites.

• **Silices non ordonnées : K60**

Les expériences ont été réalisées de la même façon avec la série des matériaux K60. Les résultats sont regroupés Figure 65.

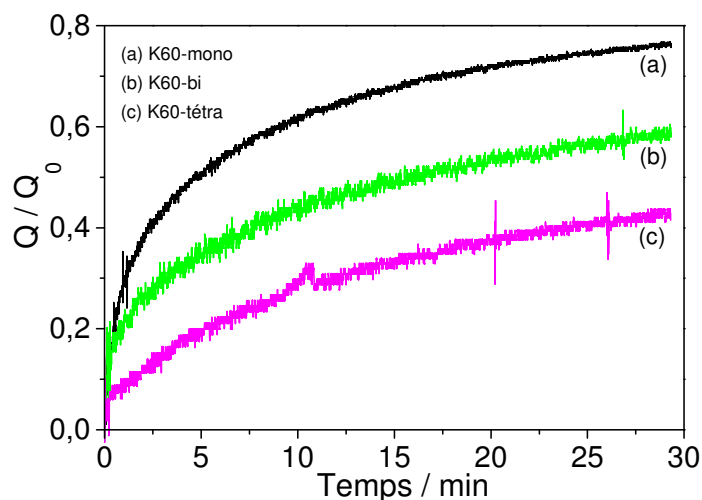


Figure 65 : Evolution du rapport Q/Q_0 au cours du temps pour les silices K60 fonctionnalisées par les groupements cyclame : (a) K60-mono, (b) K60-bi, (c) K60-tétra. Conditions : la silice a été dispersée dans 20 mL d'eau distillée dans lesquels 112,4 μ L d'HCl 0,1 M ont été ajoutés. Masse de silice : K60-mono (0,60 mmol/g) : 10,1 mg, K60-bi (0,35 mmol/g) : 16,8 mg, K60-tétra (0,22 mmol/g) : 28,5 mg.

Cette fois, la cinétique de protonation du matériau est d'autant plus lente que le degré de silylation du cyclame augmente.

La différence de volume poreux entre les différents matériaux ne permet pas ici d'expliquer les résultats obtenus, puisque ces valeurs seraient en faveur d'une cinétique de protonation plus rapide dans les matériaux K60-bi et K60-tétra par rapport à la K60-mono, ce qui ne correspond pas aux résultats enregistrés (Tableau 18, page 194).

De même, le taux de fonctionnalisation en cyclame des trois silices (K60-mono : 0,60 mmol/g, K60-bi : 0,35 mmol/g, K60-tétra : 0,22 mmol/g) ne permet pas de corrélérer les différences de cinétique obtenues avec la densité en groupements fonctionnels. Effectivement, la cinétique de protonation est ici la plus rapide avec la silice la plus fortement chargée (K60-mono) et est la plus lente avec la moins densément greffée (K60-tétra).

Au vu de ces considérations, il apparaît qu'un degré de silylation croissant du cyclame rendant la fixation de protons plus lente, doit être expliqué autrement. A ce stade, l'hypothèse

avancée précédemment lors de l'étude de la stabilité des matériaux semble gagner en cohérence. Elle considère une géométrie différente des cyclames multi-bras dans les systèmes organisés et dans ceux non ordonnés. Celle-ci n'induirait pas une limitation diffusionnelle trop importante dans les systèmes de type SBA15, car les groupements cyclame y tapisseraient régulièrement les parois des mésopores. Par contre, dans le cas des matériaux non ordonnés, elle pourrait entraver la progression des protons vers les groupements fonctionnels. Une représentation schématique de cette hypothèse est présentée Figure 66.

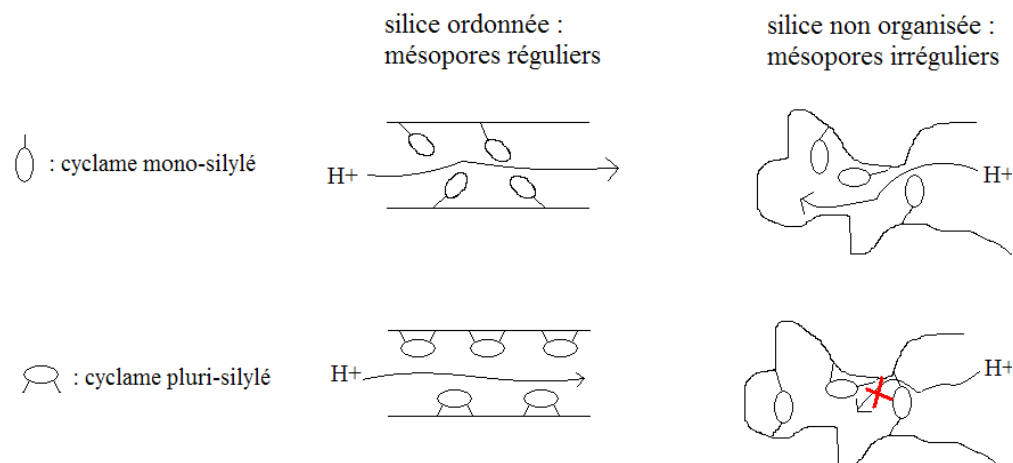


Figure 66 : Représentation schématique de la géométrie des groupements cyclame mono- et pluri-(c'est-à-dire bi- et tétra- silylés) greffés au sein de silices ordonnées et non organisées et de la diffusion des protons dans ces matériaux.

Il est nécessaire de souligner que dans l'interprétation de ces résultats la taille des particules du matériau n'a pas été prise en compte. Celle-ci est pourtant un facteur affectant fortement la diffusion des espèces. Néanmoins, dans le cadre de la comparaison des solides ayant été préparés à partir du même matériau, soit K60, soit SBA15, on peut considérer que la taille des particules des silices fonctionnalisées est similaire et n'intervient donc pas.

III.3.3.3. Conclusion

La confrontation des résultats obtenus en mode statique et dynamique conduit à plusieurs observations :

- la proportion de groupements cyclame protonables est moindre dans les matériaux organisés que dans ceux non ordonnés. Il existe donc une différence de réactivité du précurseur dans ces deux types de matériaux ;
- le degré de silylation du cyclame n'influence pas le pourcentage de groupements greffés accessibles aux protons au sein des silices K60. Il est d'environ 95 % pour ces trois

matériaux. Néanmoins, cette protonation des sites accessibles est différente d'un matériau à un autre : elle est d'autant plus rapide que le degré de silylation est faible. La diffusion des protons vers les sites organiques souffre d'une limitation attribuée à un effet « d'écran électrostatique » lié à la formation de charges positives tapissant les parois mésoporeuses ;

- dans le cas des silices mésostructurées, si le nombre de groupements cyclame protonés après 24 heures diminue avec un degré de silylation croissant, la vitesse à laquelle ces groupements réactifs sont protonés est indépendante de ce facteur. Il ne semble pas y avoir de limitation à la diffusion des protons vers ces sites.

En ajoutant à ces observations les résultats obtenus par l'étude de la stabilité, il apparaît une balance entre stabilité et réactivité des matériaux. En effet, les matériaux les plus stables (degré de silylation croissant, mésostructuration) sont ceux dont la réactivité vis-à-vis des protons est moindre. Le cas de la SBA15-tétra est d'ailleurs très révélateur : en solution, elle ne relargue pas d'aminosilanes, par contre, seulement la moitié de ses groupements cyclame sont accessibles aux protons.

III.3.4. Réactivité des matériaux en solution aqueuse vis-à-vis de Cu(II)

Les groupements cyclame sont connus pour leur affinité envers un certain nombre d'espèces métalliques,^{182,183,198,201} parmi lesquelles Cu(II).^{185,189,192,193,197} L'étude de la réactivité des silices modifiées par ces groupements en solution vis-à-vis de Cu(II) devrait permettre de compléter les informations fournies par les résultats de l'étude du comportement en milieu aqueux, notamment en terme d'équilibre stabilité – réactivité. De plus, si la réaction de protonation des groupes cyclame n'est pas limitée par la cinétique de réaction chimique, il n'est pas dit qu'il en soit de même pour la complexation, dont on sait déjà que les constantes de vitesse sont fonction du pH lorsque le ligand cyclame est solubilisé en milieu aqueux.¹⁸⁴

¹⁸² H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73

¹⁸³ R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 2529-2586

¹⁸⁴ F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910

¹⁸⁵ S. Fuzerova, J. Kotek, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2005**, 2908-2915

¹⁸⁹ J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Transactions*, **2007**, 971-978

¹⁹² D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92, 2151-2153

¹⁹³ C.-T. Lin, D. B. Rorabacher, G. R. Cayley, D. W. Margerum, *Inorganic Chemistry*, **1975**, 14, 919-924

¹⁹⁷ P. Lubal, J. Malecek, P. Hermann, J. Kotek, J. Havel, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1884-1892

¹⁹⁸ X. Liang, J. A. Parkinson, S. Parsons, M. Weishaupl, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 4539-4547

²⁰¹ E. Kimura, Y. Kurogi, T. Takahashi, *Inorganic Chemistry*, **1991**, 30, 4117-4121

Afin d'évaluer la capacité de piégeage de Cu(II) des silices porteuses des groupements cyclame, des expériences en réacteur fermé ont été mises en œuvre. L'effet de plusieurs facteurs sur la capacité d'extraction de ces silices a été étudié pour caractériser ces matériaux et les processus intervenant dans la complexation de cuivre (II) sur les groupements cyclame ainsi immobilisés.

III.3.4.1. Effet du degré de silylation du cyclame

Les études de stabilité des matériaux et de leur réactivité vis-à-vis des protons ont révélé qu'un degré de silylation croissant du précurseur conduit à une augmentation de la stabilité du matériau tout en diminuant sa réactivité vis-à-vis des protons.

L'extraction de Cu(II) par les silices K60-mono, K60-bi et K60-tétra a alors été étudiée en fonction du temps.

La silice a été mise en suspension dans une solution de Cu(II) à $2 \cdot 10^{-4}$ M ($t = 0$). Sa masse a été ajustée de sorte que pour chaque matériau : $n_{\text{cyclame}} / n_{\text{Cu(II)}} = 2$. A différents temps t , une partie de la suspension a été filtrée et la quantité de Cu(II) dans le filtrat a été mesurée par analyse ICP-AES. Par différence avec la concentration de la solution initiale, la quantité de Cu(II) extraite par le solide a pu être déterminée.

Comme déjà observé (section III.3.2), le caractère basique des silices fonctionnalisées par les groupes cyclame provoque une augmentation du pH lors de leur mise en suspension dans une solution non tamponnée. Afin de maîtriser cette variation pouvant augmenter la dissolution de l'édifice silicaté et/ou le relargage de ligands en solution, les expériences ont été réalisées en tampon acétate 0,1 M, pH = 4,75.

Les résultats sont regroupés Figure 67.

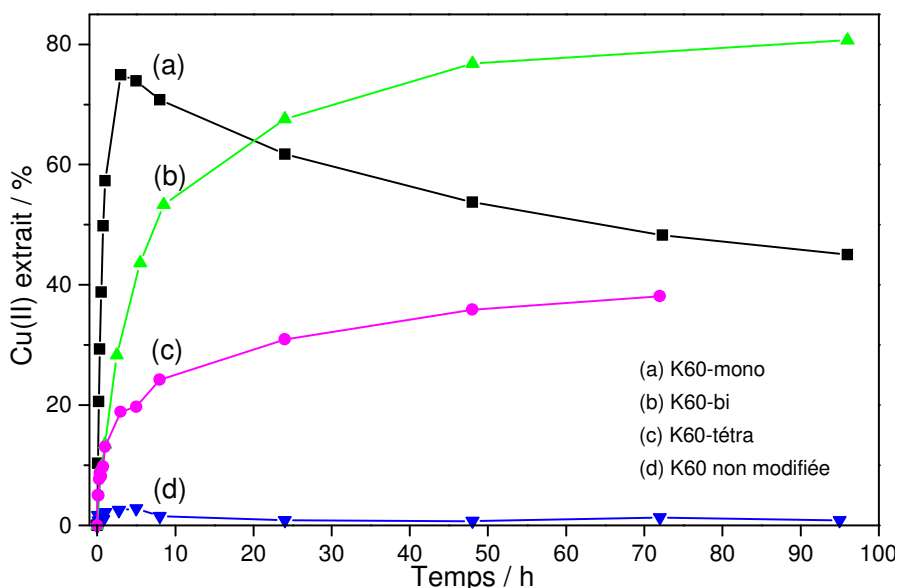


Figure 67 : Evolution en fonction du temps du pourcentage de Cu(II) initialement présent en solution extrait par les silices K60 : (a) K60-mono, (b) K60-bi, (c) K60-tétra et (d) K60 non modifiée. Conditions : solution initiale : $[Cu(NO_3)_2] = 2.10^{-4} M$, $V = 100 mL$, milieu acétate $0,1 M$, $pH = 4,75$; masse de silice ajoutée : K60 non modifiée : $100 mg$, K60-mono ($0,60 mmol/g$) = $66,4 mg$, K60-bi ($0,34 mmol/g$) = $119,5 mg$, K60-tétra ($0,23 mmol/g$) = $176,8 mg$ telle que nombre de moles de groupements cyclame = $2 \times$ nombre de moles de Cu(II) en solution = 4.10^{-5} moles La concentration résiduelle de Cu(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

Les résultats attestent de la complexation effective de Cu(II) par les silices fonctionnalisées, contrairement à la silice K60 non modifiée (courbe d) qui ne permet pas l'extraction de ces espèces. La fixation de Cu(II) sur les silices modifiées est donc attribuable à la formation du complexe Cu(II) – cyclame à la surface du matériau.

Quelle que soit la silice fonctionnalisée considérée, la valeur de Cu(II) extraite au cours du temps n'atteint pas 100%. Du Cu(II) est toujours présent en solution et ce même après plus de quatre jours de mise en contact du matériau avec la solution. Ce résultat est d'autant plus surprenant que la masse de silice ajoutée est telle que les ions Cu(II) sont en défaut (50 %) par rapport aux groupements cyclame. En outre, ces observations semblent en désaccord avec les données thermodynamiques qui prévoient une complexation quantitative de Cu(II) par les molécules de cyclame pour des rapports molaires unitaires (Figure 13, page 64). Remarquons néanmoins que ces données sont valables pour le cyclame en solution et non pas immobilisé sur support. Ces résultats semblent toutefois déjà indiquer l'existence d'une limitation dans la fixation de Cu(II) par les silices.

D'autre part, lors des études d'adsorption d'espèces sur support solide décrites dans la littérature, il apparaît de manière générale que la quantité d'analytes extraite augmente au

cours du temps jusqu'à atteindre un seuil maximal qui définit l'état stationnaire de la réaction ou d'équilibre selon le cas.^{66,68,165}

Ceci est ici observable pour les silices K60-bi (courbe b) et K60-tétra (courbe c). Par contre, le comportement de la silice K60-mono (courbe a) s'en distingue : la quantité de Cu(II) extrait augmente en fonction du temps, atteint un maximum après 3 heures (environ 75 % du Cu(II) présent en solution a été extrait) puis diminue au cours du temps sur la durée de l'expérience. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par le passage en solution du complexe Cu(II)-cyclame silylé de par l'hydrolyse de la liaison siloxane maintenant l'organosilane à la surface de la charpente silicatée. Ceci met ici parfaitement en évidence la dégradation du matériau en milieu aqueux. Il s'établit alors un équilibre entre les espèces Cu(II) complexées en solution et celles complexées au sein du solide. Il reste peut-être également des ions Cu(II) libres en solution. Le Schéma 54 résume les différentes espèces et les équilibres mis en jeu lors de la complexation de Cu(II) par ces matériaux.

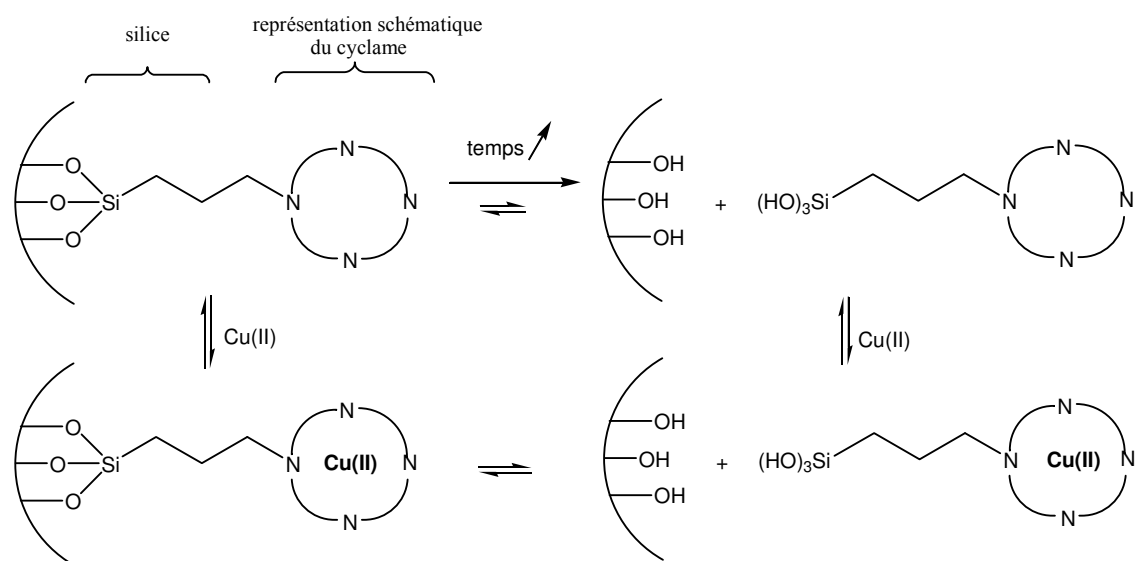


Schéma 54 : Représentation simplifiée des espèces et équilibres susceptibles d'être mis en jeu lors de la complexation de Cu(II) par les silices fonctionnalisées par les groupements cyclame.

La complexation du Cu(II) par la silice est d'ailleurs visible à l'œil nu, puisqu'elle s'accompagne d'une coloration rose du matériau. La présence du complexe Cu(II)-cyclame silylé en solution se traduit quant à elle par une coloration rose du filtrat.

⁶⁶ A. Bibby, L. Mercier, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 1591-1597

⁶⁸ M. E. Mahmoud, G. A. Gohar, *Talanta*, **2000**, 51, 77-87

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

La comparaison de la quantité maximale de Cu(II) extraite par les trois solides révèle des différences en fonction de la nature du précurseur silylé. Ainsi, la quantité maximale de Cu(II) extraite par les silices K60-mono et K60-bi, bien qu'atteinte à des temps différents, se situe aux alentours de 70-80 %. La silice K60-tétra adsorbe quant à elle à peine 40% du Cu(II) initialement présent en solution. Cette silice semble donc moins réactive comparée aux deux autres matériaux. La comparaison des courbes dans les premières minutes de l'expérience indique également que la vitesse d'extraction de Cu(II) est d'autant plus rapide que le degré de silylation du cyclame est faible. Ceci témoigne d'une réactivité accrue avec un nombre de bras silylés moindre.

L'hypothèse explicative avancée fait intervenir la rigidité du macrocycle induite par un nombre de bras silylés croissant ; lorsque le cyclame est relié à la silice par deux, trois ou quatre bras silylés, il ne pourrait adopter que plus difficilement la conformation favorable à la complexation des ions métalliques. Par contre, lorsqu'il est maintenu au support par une seule de ses liaisons, il disposerait d'une flexibilité accrue lui permettant de moduler sa conformation plus facilement.

Ces premières expériences permettent de retrouver la balance entre stabilité et réactivité déjà mise en évidence lors de l'étude de la protonation de ces matériaux. Le degré de silylation croissant s'accompagne d'un gain de stabilité du matériau (relargage moindre voire inexistant de l'organosilane au cours de l'expérience), mais il lui confère également une réactivité plus faible. La silice K60-bi semble constituer le meilleur compromis entre ces deux paramètres ; sa cinétique de complexation vis-à-vis de Cu(II) est plus rapide que celle de la silice K60-tétra et elle est plus stable que la silice K60-mono.

III.3.4.2. Effet de la quantité de matériau : mise en évidence d'une limitation

L'extraction de Cu(II) par les silices n'est pas totale bien que les groupements cyclame soient présents en excès par rapport aux ions métalliques (rapport $n_{\text{cyclame}} / n_{\text{Cu(II)}} = 2$). L'extraction de Cu(II) par les trois silices K60 fonctionnalisées a été étudiée en modulant la quantité de matériau introduite en solution de sorte que le rapport $n_{\text{groupements cyclame}} / n_{\text{Cu(II)}} = 1, 2, 3$ voire 5 dans certains cas.

Le principe de ces expériences reste le même que précédemment ; seule la quantité de silice introduite a été ajustée. Les résultats obtenus sont regroupés Figures 68 à 70.

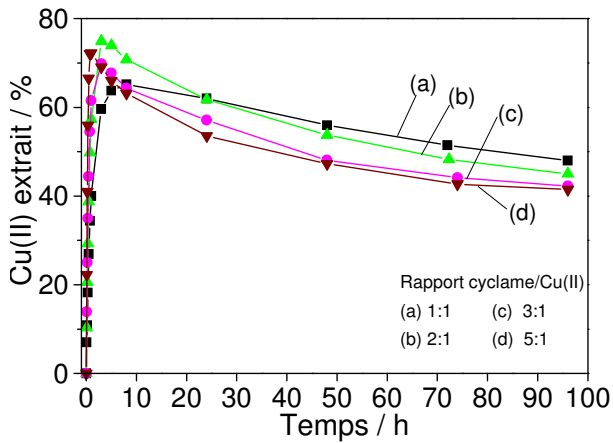


Figure 68 : Evolution en fonction du temps du pourcentage de Cu(II) initialement présent en solution extrait par la silice K60-mono avec un rapport nombre de moles de cyclame / nombre de moles de Cu(II) = (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 5. Conditions : solution initiale : $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.10^{-4} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$, milieu acétate $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,75$; masse de silice ajoutée : K60 mono ($0,60 \text{ mmol/g}$) : (a) $33,5 \text{ mg}$, (b) $66,7 \text{ mg}$, (c) $100,4 \text{ mg}$, (d) $167,0 \text{ mg}$. La concentration résiduelle de Cu(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

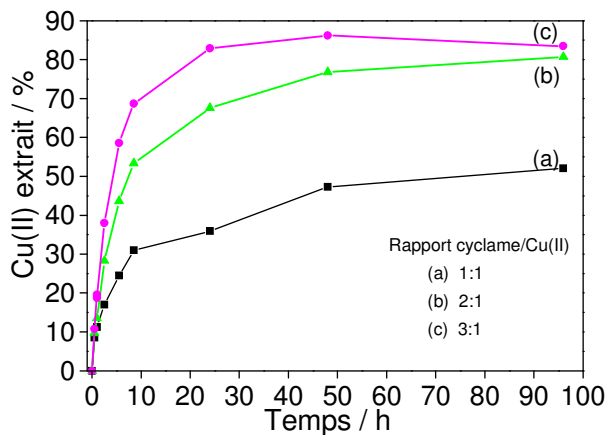


Figure 69 : Evolution en fonction du temps du pourcentage de Cu (II) initialement présent en solution extrait par la silice K60-bi avec un rapport nombre de moles de cyclame / n de moles de Cu(II) = (a) 1, (b) 2, (c) 3. Conditions : solution initiale : $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.10^{-4} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$, milieu acétate $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,75$; masse de silice ajoutée : K60-bi ($0,35 \text{ mmol}$ de groupements cyclame/g) : (a) $57,1 \text{ mg}$, (b) $114,3 \text{ mg}$, (c) $171,4 \text{ mg}$. La concentration résiduelle de Cu(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

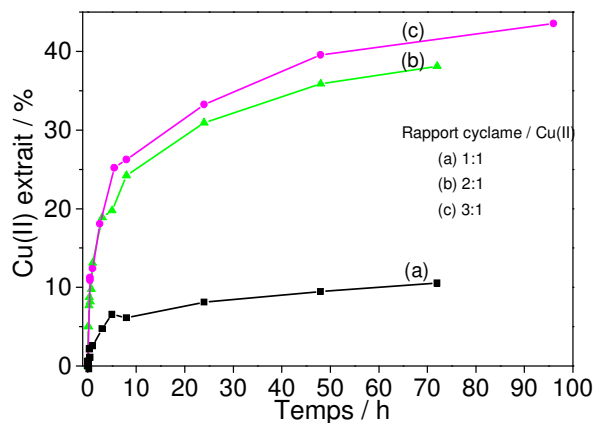


Figure 70 : Evolution en fonction du temps de la quantité de Cu(II) extraite par la silice K60 tétra avec un rapport nombre de moles de cyclame / nombre de moles de Cu(II) = (a) 1, (b) 2, (c) 3. Conditions : solution initiale : $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.10^{-4} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$, milieu acétate $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,75$; masse de silice ajoutée : K60 tétra ($0,22 \text{ mmol}$ de groupements cyclame/g) : (a) $91,0 \text{ mg}$, (b) $181,8 \text{ mg}$, (c) $272,3 \text{ mg}$. La concentration résiduelle de Cu(II) après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

Tableau 24 - Caractéristiques de l'extraction de Cu(II) par les silices K60 fonctionnalisées par les groupements cyclame : influence de la quantité de matière mise en suspension.

Silice	Equivalent ^a	Extraction maximale	
		Cu(II) extrait / %	Temps / h
K60-mono	1	65	8
	2	74	5
	3	70	3
	5	72	1
K60-bi	1	52	96 ^b
	2	81	96 ^b
	3	86	48
K60-tétra	1	11	72 ^b
	2	38	72 ^b
	3	44	96 ^b

^aEquivalent = $n_{\text{groupements cyclame introduits}} / n_{\text{Cu(II) en solution}}$

^b Aucun maximum ni stabilisation de la quantité de Cu(II) extraite au cours du temps n'ont été ici observés. Les valeurs indiquées correspondent donc à la durée de l'expérience.

L'ensemble de ces résultats démontre que quelles que soient la nature et la masse de silice considérées, la quantité de Cu(II) extraite par le solide n'atteint jamais 100 %.

Pour la silice K60-mono (Figure 68), il semble que cette extraction ne puisse être totale de par le phénomène de relargage des groupements cyclame concomitant qui intervient rapidement. Dans ce cas, l'augmentation de la quantité de matériau ne permet pas d'améliorer significativement la quantité de Cu(II) extraite, qui plafonne à 70 % pour chacun des quatre rapports étudiés. Plus la masse de silice ajoutée est grande et plus la quantité de groupements cyclame (non complexés) relargués en solution est importante. Il en résulte une quantité moindre de Cu(II) immobilisé sur le solide.

En outre, la dégradation du matériau intervient d'autant plus rapidement que la quantité de silice additionnée est grande. Ce comportement est particulièrement marqué pour la silice K60-mono. Ainsi, pour un rapport $n_{\text{cyclame}} / n_{\text{Cu(II)}}$ de 1, 2, 3 et 5, l'extraction maximale de Cu(II) est atteinte après respectivement 8, 5, 3 et seulement 1 heure. Au delà, la concentration en Cu(II) dans la solution augmente, témoignant du relargage des complexes Cu(II)-cyclame du solide à la solution.

Concernant la K60-bi (Figure 69) et K60-tétra (Figure 70), la quantité de Cu(II) maximale extraite augmente avec la quantité de silice additionnée.

Aucun phénomène de dégradation n'est observable pour la silice K60-bi lorsque $n = 1$ et 2 (courbes a et b). Par contre, pour une quantité de silice plus importante, la diminution de la quantité de Cu(II) extraite après deux jours indique une dégradation de la silice. La stabilité de ce matériau semble donc affectée lorsque sa quantité en solution augmente ; cela est lié à la quantité plus importante de groupements cyclame mis en solution qui aboutit à la libération d'une quantité plus grande d'espèces complexantes entrant en compétition avec les groupements cyclame maintenus à la surface du matériau.

L'extraction de Cu(II) par la silice K60-tétra ne cesse d'augmenter sur la durée de l'expérience. Aucun phénomène de relargage des groupements cyclame n'est donc observé même après quatre jours en solution. Cela témoigne une fois de plus de la stabilité remarquable de ce matériau en solution.

III.3.4.3. Détermination de la nature de la limitation – Effet cinétique

III.3.4.3.a. Influence du pH

La complexation d'ions métalliques par les ligands aminés est affectée par le pH du milieu.^{73,76,78,79} Si les expériences présentées jusqu'à présent ont été réalisées en tampon acétique 0,1 M (pH = 4,75), les expériences suivantes ont été menées en faisant varier le pH de la suspension afin de voir comment ce paramètre pourrait affecter l'extraction de Cu(II).

Nous avons travaillé avec la silice K60-mono et un rapport $n_{\text{groupements cyclame}} / n_{\text{Cu(II)}} = 2$. Les solutions de Cu(II) à $2 \cdot 10^{-4}$ M ont été préparées dans une gamme de pH de 1,5 à 5,7. Les résultats sont présentés Figure 71.

⁷³ M. Gimpel, K. Unger, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117-125

⁷⁶ E. Z. Soliman, *Analytical Letters*, **1997**, 30, 1739-1751

⁷⁸ I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, K. A. R. Salib, N. M. El-Ashgar, A. M. El-Hashash, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2002**, 177, 741-753

⁷⁹ N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan, U. Koklu, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2002**, 374, 977-980

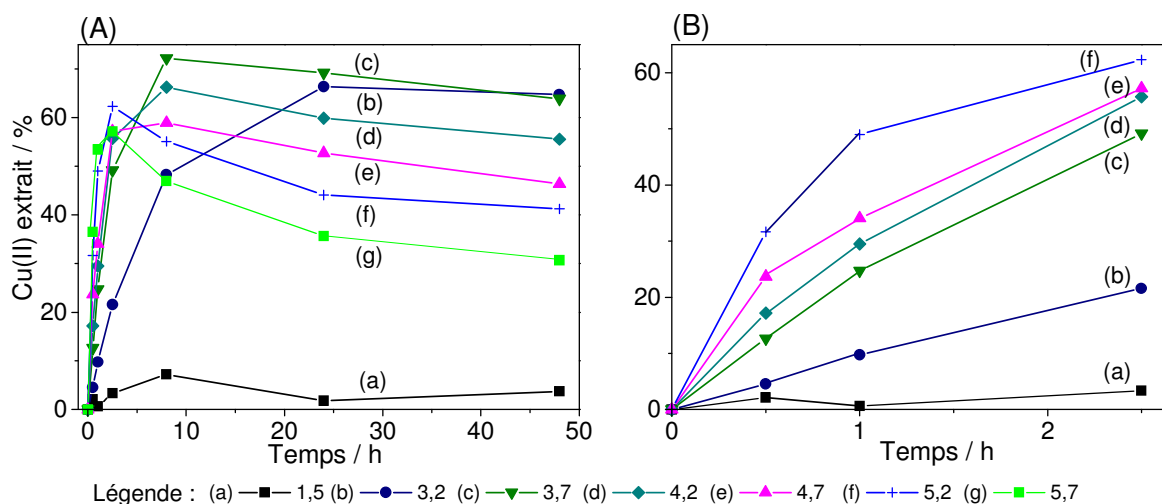


Figure 71: Evolution en fonction du temps du pourcentage de Cu(II) initialement présent en solution extrait par la silice K60-mono à différents pH : (a) 1,5 ; (b) 3,2 ; (c) 3,7 ; (d) 4,2 ; (e) 4,7 ; (f) 5,2. Conditions : solution de $[Cu(NO_3)_2] = 2.10^{-4} M$, $V = 100 mL$ (a) milieu HNO_3 pH = 1,5 et (b) à (f) milieu acétate 0,1 M ; masse de silice ajoutée : K60-mono (0,60 mmol de groupements cyclame/ g) : 66,7mg. La concentration résiduelle en Cu(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES. La figure B est un agrandissement des premières heures de l'expérience.

Si l'extraction de Cu(II) par la silice K60-mono est significative dans une gamme de pH allant de 3,2 à 5,7, elle est négligeable à pH = 1,5. Ce résultat est en accord avec les données thermodynamiques (Figure 13, page 64).

En outre, quel que soit le pH de la solution, l'extraction de Cu(II) n'atteint pas 100 %, les pourcentages maximaux culminent entre 60 et 70 %. La variation du pH ne permet pas de s'affranchir de la limitation existante.

L'agrandissement des premières heures de l'expérience révèle que la vitesse de fixation de Cu(II) sur la silice est d'autant plus grande que le pH de la solution est élevé. Ainsi, après une heure, près de 50 % de Cu(II) est extrait à pH = 5,2 (courbe f), contre 30 % à pH = 4,2 (courbe d) et seulement 10 % à pH = 3,2 (courbe b).

Si l'augmentation du pH conduit à une cinétique d'extraction accrue, elle se traduit également par une dégradation plus rapide du matériau au cours du temps. Aucun phénomène de relargage du cyclame en solution n'est observable en dessous de pH = 3,7. Par contre, il apparaît après 8 heures à pH = 4,7 (courbe e) et dès 2 h 30 à pH = 5,7 (courbe g). La dégradation du matériau est favorisée à pH plus important, ce qui est en accord avec ce que les études de stabilité ont révélé.

Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une balance : l'augmentation du pH induit la fixation plus rapide de Cu(II) sur la silice mais accélère également le phénomène de relargage du complexe Cu(II)-cyclame en solution.

III.3.4.3.b. Influence de la structure du matériau

Ayant remarqué l'existence d'une limitation dans la fixation de Cu(II) sur les silices K60 fonctionnalisées par le groupement cyclame, les expériences ont été reproduites avec les silices SBA15-mono, SBA-bi et SBA-tétra. Elles ont été réalisées là encore en tampon acétique 0,1 M, pH = 4,75 avec un rapport $n_{\text{cyclames}}/n_{\text{Cu(II)}} = 2$. Les résultats sont regroupés Figure 72 et sont présentés de manière à comparer le comportement des silices ordonnée et non organisée, toutes deux greffées par le même précurseur.

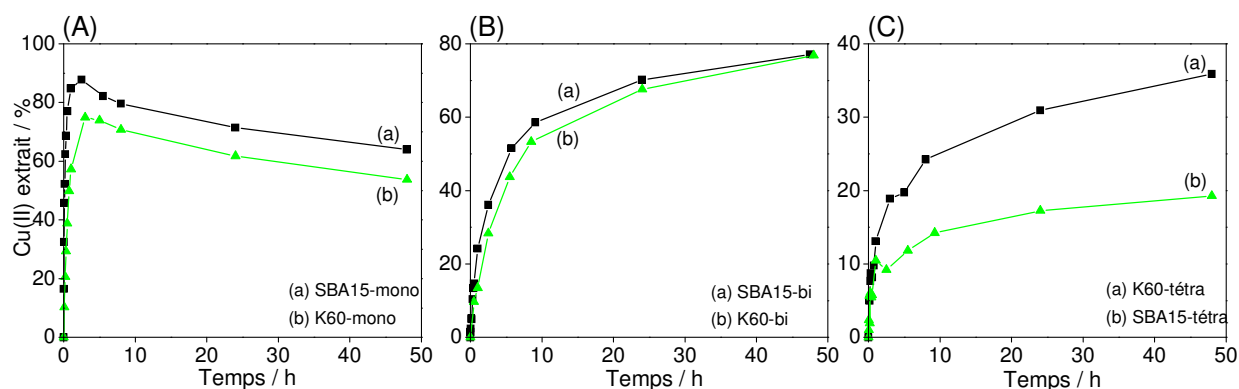


Figure 72 : Evolution en fonction du temps du pourcentage de Cu(II) initialement présent en solution extrait par les silices K60 et SBA15 fonctionnalisées par (A) le cyclame mono-silylé (a) SBA15-mono, (b) K60-mono, (B) le cyclame bi-silylé, (a) K60-bi, (b) SBA15-bi (C) le cyclame tétra-silylé (a) K60-tétra, (b) SBA15-tétra. Conditions expérimentales : $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.10^{-4} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$, milieu acétate 0,1 M, pH = 4,75 ; masse de silice ajoutée : (A) (a) SBA15-mono (0,561 mmol/g) : $m = 71,9 \text{ mg}$, (b) K60-mono (0,60 mmol/g) : $m = 66,7$; (B) (a) SBA15-bi (0,522 mmol/g) : $m = 76,6 \text{ mg}$, (b) K60-bi (0,350 mmol/g) : $m = 114,3 \text{ mg}$; (C) (a) K60-tétra (0,220 mmol/g) $m = 181,8 \text{ mg}$, (b) SBA15-tétra (0,338 mmol/g) : $m = 119,0 \text{ mg}$, telles que nombre de moles de cyclames / nombre de moles de Cu(II) = 2. La concentration résiduelle de Cu(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES.

La quantité de Cu(II) extraite par la SBA15-mono (Figure 72A, courbe a) est supérieure de 10 % à celle adsorbée par la silice K60-mono (courbe b). Néanmoins, cette différence ne peut être raisonnablement tenue pour significative. En outre, le comportement des silices SBA15-bi et K60-bi (Figure 72B) est très similaire sur la durée de l'expérience. Ces résultats indiquent que la silice mésostructurée ne conduit pas à l'extraction d'une quantité de Cu(II) significativement plus importante que son homologue non organisé.

Le comportement des silices greffées par le cyclame tétra-silylé (Figure 72C) est quant à lui différent, puisque la silice K60-tétra (courbe a) permet l'extraction d'une quantité plus importante de Cu(II). Après deux jours, elle a fixé deux fois plus de Cu(II) que la SBA15-

tétra (courbe b). Loin d'améliorer l'extraction de Cu(II), la mésostructuration de la silice semble ici induire une réactivité moindre des groupements cyclame vis-à-vis du Cu(II). Cette observation rejoint celle déjà faite lors de l'étude de la protonation de ces matériaux.

Le recours à un matériau mésostructuré ne semble pas accélérer la vitesse d'extraction de Cu(II). Ceci peut paraître surprenant car on sait que la diffusion des espèces au sein des silices organisées est moins limitée que dans leurs homologues non ordonnés, comme c'est notamment le cas pour le Hg(II) dans les silices fonctionnalisées par les groupements thiol.^{30,71} Ici, il semble donc que l'étape limitante de la vitesse d'extraction ne soit pas directement liée aux processus de transfert de matière au sein du matériau.

Dans le but de déterminer plus précisément la nature du processus limitant de vitesse, nous avons tenté de jouer sur la vitesse de complexation de Cu(II) par le cyclame. Les expériences précédentes ont révélé que la fixation de cette espèce sur le matériau est dépendante du pH et qu'elle est d'autant plus rapide que le milieu est basique. Afin de pouvoir influencer la cinétique de cette réaction de complexation, nous avons reproduit les expériences en travaillant à deux pH différents : 3,2 (où la cinétique de fixation est lente) et 5,7 (où elle est la plus rapide pour la gamme de pH étudiée). Les résultats sont rassemblés Figures 73 et 74.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁷¹ A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3775-3783

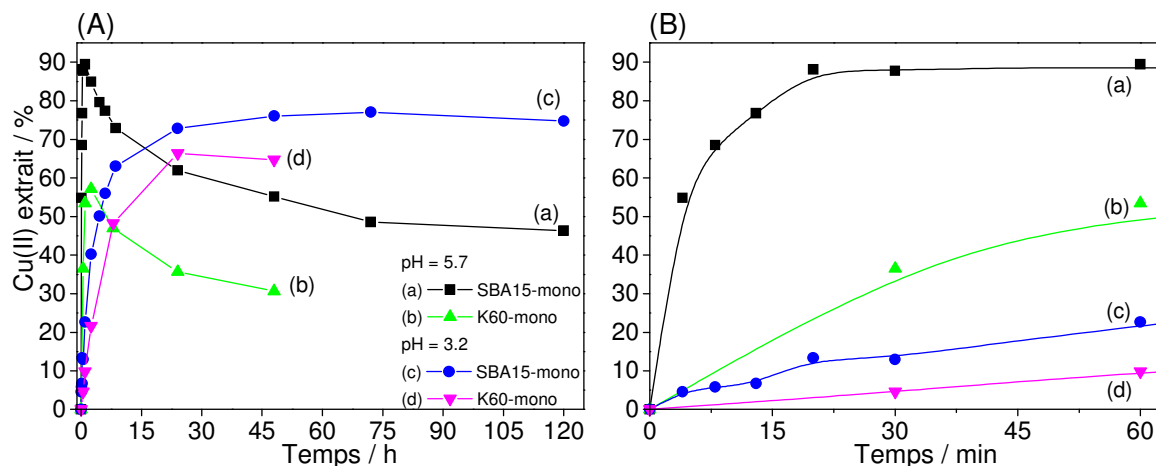


Figure 73 : Evolution en fonction du temps du pourcentage de Cu(II) initialement présent en solution extrait par les silices K60 et SBA15 fonctionnalisées par le dérivé mono-silylé du cyclame. Conditions expérimentales : $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.10^{-4} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$, milieu acétate $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 5,7$ et $\text{pH} = 3,2$; masse de silice ajoutée : (a), (c) SBA15-mono ($0,561 \text{ mmol/g}$) : $m = 71,5 \text{ mg}$, (b) (d) K60-mono ($0,60 \text{ mmol/g}$) : $m = 66,7 \text{ mg}$, telles que nombre de moles de cyclame / nombre de moles de Cu(II) = 2. La concentration résiduelle de Cu(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES. La figure B est un agrandissement des premières minutes de l'expérience.

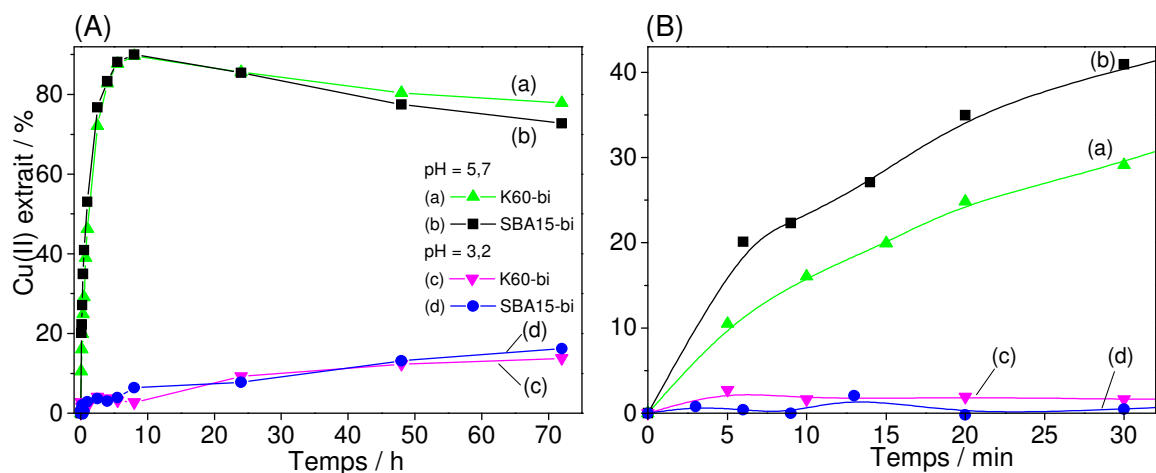


Figure 74 : Evolution en fonction du temps du pourcentage de Cu(II) initialement présent en solution extrait par les silices K60 et SBA15 fonctionnalisées par le dérivé bi-silylé du cyclame. Conditions expérimentales : $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.10^{-4} \text{ M}$, $V = 100 \text{ mL}$, milieu acétate $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 5,7$ et $\text{pH} = 3,2$; masse de silice ajoutée : (a), (c) K60-bi ($0,335 \text{ mmol/g}$) : $m = 119,6 \text{ mg}$, (b) (d) SBA15-bi ($0,522 \text{ mmol/g}$) : $m = 76,7 \text{ mg}$, telles que nombre de moles de cyclame / nombre de moles de Cu(II) = 2. La concentration résiduelle de Cu(II) en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES. La figure B est un agrandissement des premières minutes de l'expérience.

A $\text{pH} = 3,2$, les silices SBA15-bi et K60-bi (Figure 74, courbes c et d) ne présentent pas de différence de comportement. Il en est de même pour les silices SBA15-mono et K60-mono (Figure 73, courbes c et d), qui extraient une quantité de Cu(II) similaire ; c'est donc la vitesse de la réaction de complexation qui est limitante.

A $\text{pH} = 5,7$, l'extraction de Cu(II) par la silice SBA15-mono (Figure 73, courbe a) est plus rapide que celle de la K60-mono (courbe b). Ainsi, après 30 minutes, près de 90 % du Cu(II) en solution a été extrait par la silice SBA15-mono, contre 37 % avec la K60-mono. La

Figure 74B révèle que la silice mésostructurée SBA15-bi (courbe b) permet elle aussi l'extraction d'une quantité plus importante de Cu(II) par rapport à son équivalent non organisé K60-bi (courbe a). Après 30 min, les quantités de Cu(II) extraites par ces deux silices sont respectivement 41 % et 29 %.

Cette différence de comportement entre les silices SBA15 et K60 uniquement observable à pH = 5,7 met en évidence une différence de la cinétique de diffusion des espèces métalliques dans les matériaux. Elle est plus rapide dans le cas de la silice mésostructurée.

Sur base de ces expériences réalisées à deux pH et au moyen de deux matériaux différents (organisés ou non), plusieurs conclusions peuvent être dressées :

- à pH = 3,2, la limitation observée serait essentiellement liée à la cinétique de la complexation Cu(II)-cyclame immobilisé qui est lente ;
- à pH = 5,7, la cinétique de cette réaction est plus rapide, la limitation prépondérante serait d'ordre diffusionnel.

Dans ce dernier cas (pH = 5,7), il est difficile d'affirmer si la limitation existante est liée uniquement à la vitesse de transfert de matière dans le solide ou si la cinétique de la réaction de complexation entre également en jeu. Il semblerait qu'il y ait une balance entre ces deux limitations au sein d'un même système. En effet, à pH = 5,7, la différence de comportement entre la SBA15-bi (Figure 74, courbe b) et la K60-bi (Figure 74, courbe a) est moindre par rapport à celle observée pour les deux matériaux greffés par le cyclame mono-silylé (Figure 73, courbes a et b) (plus réactif que le groupement bi-silylé). Dans les systèmes greffés par le cyclame bi-silylé, la limitation liée à la réaction de complexation serait donc plus importante que celle existante dans les matériaux modifiés par le dérivé mono. Pour ces derniers, comparativement aux silices bi-, la limitation d'ordre diffusionnel serait plus importante. Cela serait d'ailleurs en accord avec le fait que la multiplication des bras induit une baisse de la réactivité du matériau.

III.3.4.4. Capacité maximale de fixation de Cu(II) des silices : analyse par fluorescence X

Dans les conditions précédemment étudiées, le Cu(II) était présent en défaut ou tout au plus en quantité équimolaire par rapport aux groupements cyclame de la silice. Afin de déterminer le pourcentage de macrocycles greffés pouvant être engagés dans la complexation de Cu(II), c'est-à-dire la capacité maximale de fixation de Cu(II), nous nous sommes placés dans des

conditions où cette espèce est présente en très large excès de façon à saturer les sites organiques du matériau.

100 mg de silice ont ainsi été mis en suspension dans 20 mL d'une solution de Cu(II) à 0,375 M en tampon acétique à pH = 4,75. La suspension a été laissée sous agitation 24 heures à température ambiante. Le solide a ensuite été filtré, rincé avec de l'eau distillée puis séché. Ce protocole a été suivi pour l'ensemble des six matériaux fonctionnalisés par les groupements cyclame.

Une durée de vingt quatre heures a été choisie de manière à s'affranchir, ou tout du moins de limiter le relargage de l'organosilane en solution qui fausserait la mesure de la capacité de fixation de Cu(II) par le matériau. Les silices greffées par le cyclame bi- et tétra-silylé n'ont pas montré de signe de dégradation dans le cas des études d'extraction de Cu(II) à pH = 4,7. En ce qui concerne les silices K60-mono et SBA15-mono, nous avons observé un relargage de l'organosilane en solution d'autant plus important et rapide que la quantité de silice mise en suspension est grande. Ici, travailler avec un large excès de Cu(II) par rapport au matériau pourrait permettre de limiter ce phénomène.

Dans le cadre de cette expérience, pour chacun des matériaux, la mise en suspension dans la solution de Cu(II) s'est immédiatement accompagnée d'une coloration de la silice, attestant de la complexation rapide des ions Cu(II) par les groupements cyclame. L'intensité de la couleur des solides récupérés après 24 heures décroît avec le degré de silylation du cyclame greffé sur la silice. De plus, les silices fonctionnalisées de type SBA15 sont de couleur plus claire que leur équivalent K60. Un cliché des produits obtenus en fin de réaction est présenté Figure 75.

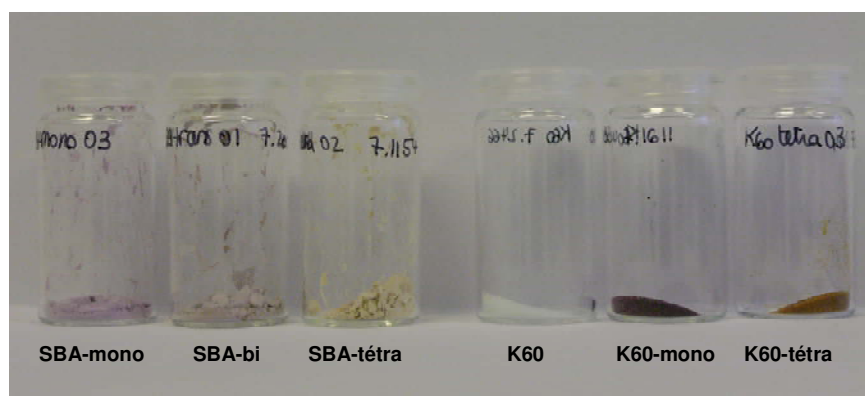


Figure 75 : Photographie des silices fonctionnalisées par les groupements cyclame après fixation de Cu(II) : SBA15-mono, SBA15-bi, SBA15-tétra, K60-mono et K60-tétra. Le pilulier K60 correspond à la silice K60 non fonctionnalisée ayant subi le même traitement.

L'intensité de la coloration pourrait traduire le taux d'occupation des groupements cyclame. La différence de teinte des silices K60 et SBA15 greffées par un même précurseur silylé serait liée à une géométrie différente du complexe Cu(II)-cyclame, pouvant être due à la conformation différente adoptée par le même dérivé cyclamique dans les deux matériaux. Des analyses complémentaires sont indispensables afin de vérifier la validité de cette hypothèse.

La concentration de Cu(II) dans les matériaux après réaction a été déterminée par fluorescence X. Ces analyses ont été réalisées au LMPC de Mulhouse. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 25. Ils sont accompagnés de la charge en cyclame des silices déterminée avant réaction par analyse élémentaire de l'azote.

Tableau 25 – Pourcentage de groupements cyclame occupés par le Cu(II) après 24 heures. La quantité de Cu(II) dans la silice a été déterminée par fluorescence X, la charge du matériau en groupements cyclame a été calculée à partir de l'analyse élémentaire de l'azote avant complexation.

Silice	Cu(II) ¹	Cyclame ²	Sites occupés (%)	Silice	Cu(II) ¹	Cyclame ²	Sites occupés (%)
K60-mono	0,35	0,60	59	SBA15-mono	0,30	0,56	53
K60-bi	0,18	0,33	54	SBA15-bi	0,18	0,52	34
K60-tétra	0,031	0,22	14	SBA15-tétra	0,027	0,34	8

¹ déterminé par fluorescence X, exprimée en mmol/g de silice

² déterminé par analyse élémentaire de l'azote, exprimée en mmol/g de silice

Malgré la forte concentration en Cu(II) employée et un temps de réaction de 24 heures, la proportion de groupements cyclame complexés par le Cu(II) n'atteint jamais 100 %. Elle culmine à 60 % avec la K60-mono. Ces résultats sont bien différents de ceux présentés dans la littérature qui décrivent une accessibilité entre 80 et 100 % des groupements cyclame aux ions métalliques.^{209,213,216,217} Il convient néanmoins de faire remarquer que ces réactions de métallation sont toujours effectuées en milieu alcoolique, et non pas en solution aqueuse, et peuvent nécessiter des conditions assez dures (chauffage au reflux pendant 24 heures).

²⁰⁹ C. Gros, F. Rabiet, F. Denat, S. Brandes, H. Chollet, R. Guillard, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, 1209-1214

²¹³ G. Dubois, R. Tripièr, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261

²¹⁶ G. Dubois, C. Reye, R. J. P. Corriu, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2001**, 40, 1087-1090

²¹⁷ S. Brandes, G. David, C. Suspene, R. J. P. Corriu, R. Guillard, *Chemistry. A European Journal*, **2007**, 13, 3480-3490

Les proportions de groupements cyclame occupés par le Cu(II) dans les silices K60-mono et SBA15-mono sont similaires (respectivement 59 et 53%). Le degré d'organisation du matériau fonctionnalisé par le cyclame mono-silylé ne semble donc pas influencer la réactivité vis-à-vis de Cu(II) (au sens global du terme : accessibilité et réactivité dans la complexation).

Dans le cas des silices greffées par le cyclame bi-silylé, la K60-bi est plus réactive que la SBA15-bi. L'organisation régulière des mésopores semble pour ce précurseur diminuer la réactivité du groupement cyclame envers les espèces métalliques.

Les taux d'occupation des groupements cyclame au sein de la K60-mono et K60-bi après 24 heures sont comparables (59 % et 54 %). Par contre, il est quatre fois plus faible dans le cas de la silice K60-tétra (14 %), qui apparaît faiblement réactive dans le temps de réaction considéré. Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment obtenus lors de l'étude de l'effet du degré de silylation sur les silices K60 fonctionnalisées.

Dans le cas des silices SBA15, le taux d'occupation des groupements cyclame augmente lorsque le degré de silylation du précurseur décroît. Contrairement aux silices K60-mono et K60-bi, la réactivité des précurseurs mono- et bi-silylés est bien différente (54 % des groupements occupés dans la SBA15-mono et 34 % dans la SBA15-bi).

Au vu de ces résultats, une hiérarchie de la réactivité des matériaux peut être établie et résumée ainsi : K60-mono ~ K60-bi ~ SBA15-mono > SBA15-bi > K60-tétra > SBA15-tétra.

III.3.4.5. Conclusion

Le comportement des silices fonctionnalisées vis-à-vis de Cu(II) a permis de mettre en évidence l'influence du degré de silylation du cyclame sur la réactivité du matériau. Il apparaît ici encore une balance entre la réactivité et la stabilité des solides. Ainsi, si l'augmentation du degré de silylation du cyclame engendre une stabilité accrue du matériau, elle se traduit également par une cinétique de fixation de Cu(II) plus lente et une quantité de Cu(II) extraite plus faible.

Malgré les différentes conditions employées, aucun des matériaux ne conduit à l'extraction quantitative de Cu(II) en solution, ce qui reflète l'existence d'une limitation à la fixation de

Cu(II) par les silices. On sait que l'extraction d'une espèce par le solide est conditionnée par deux facteurs :

- la vitesse à laquelle les ions atteignent les sites organiques au sein du matériau ;
- la vitesse de formation du complexe métal-ligand.

Le recours aux silices fonctionnalisées mésostructurées SBA15 et les études concernant l'effet du pH ont permis de mieux comprendre les limitations existant dans le système Cu(II) - cyclame :

- à de faibles pH, la cinétique de fixation de Cu(II) est essentiellement limitée par la cinétique de la réaction chimique de formation du complexe Cu(II)-cyclame immobilisé ;
- à des pH moins acides, nous avons observé que la cinétique de cette réaction chimique est plus rapide. La cinétique de fixation de Cu(II) est alors majoritairement dépendante de la vitesse de transfert de la matière dans le matériau.

Cette balance entre la limitation d'ordre diffusionnel et celle d'ordre chimique serait vraisemblablement différente en fonction de la structure du cyclame silylé. L'augmentation du degré de silylation conduirait à une contribution croissante de la limitation d'ordre chimique. L'hypothèse avancée se référerait à la conformation différente du cyclame immobilisé au sein du matériau.

III.3.5. Conclusion

L'augmentation du degré de silylation du cyclame conduit à une stabilité accrue de la silice en solution. Elle est attribuée au meilleur maintien de l'organosilane à la surface du matériau de par la formation d'un nombre de liaisons siloxane croissant. En outre, les systèmes mésostructurés se montrent également moins sujets à la dégradation que leurs équivalents non organisés K60.

L'étude du comportement des silices fonctionnalisées vis-à-vis des protons et de Cu(II) a permis de démontrer l'existence d'une balance entre stabilité et réactivité du matériau : les matériaux les plus stables s'avèrent les moins réactifs. En outre, l'étude des propriétés complexantes des matériaux semble indiquer que la complexation de Cu(II) sur les groupements cyclame immobilisés obéit à une cinétique lente, contrairement au système Hg(II)-thiol par exemple, qui se caractérise par une cinétique rapide. La vitesse de cette réaction de complexation peut néanmoins être modulée par la variation du pH du milieu. Il semblerait que cette limitation soit le résultat d'une balance entre la cinétique de la réaction de complexation et la cinétique de transfert de matière dans le solide.

L'ensemble de ces considérations fait apparaître la silice K60-bi comme étant le meilleur compromis entre stabilité et réactivité, comparée à la K60-mono sujette à dégradation et aux silices greffées par le cyclame tétra-silylé très peu réactives.

III.4. Etude électrochimique : dispersion des matériaux dans des électrodes à pâte de carbone

III.4.1. Introduction

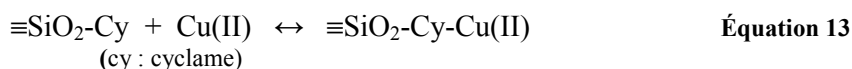
Les expériences réalisées en réacteur fermé ont permis de mettre en évidence les propriétés complexantes des groupements cyclame immobilisés à la surface de la silice vis-à-vis de Cu(II). Cette affinité peut être mise à profit pour une application à la détection électrochimique de Cu(II) par l'incorporation de ces matériaux dans des électrodes à pâte de carbone.

Si le comportement des matériaux en solution a révélé l'influence du degré de silylation du cyclame greffé et de l'organisation du matériau sur la stabilité et la réactivité des silices préparées, ces facteurs pourraient également influencer les performances du capteur, ce que nous nous sommes attachés à étudier.

III.4.2. Principe de l'analyse

La détection ampérométrique d'espèces métalliques par les électrodes à pâte de carbone modifiée par de la silice peut être présentée comme une extraction chimique solide-liquide de l'analyte à détecter réalisée à la surface de l'électrode (étape d'accumulation) juste avant une détection électrochimique. Ces deux étapes, « accumulation chimique » et « détection électrochimique », sont brièvement décrites et mises en équation ci-dessous. Davantage de détails expérimentaux sont présentés dans le Chapitre IV de ce manuscrit.

* **Etape 1** : Accumulation chimique des ions Cu(II) à la surface de l'électrode de travail



La réaction de complexation des ions Cu^{2+} sur les groupements cyclame de la silice se déroule dans une solution de Cu(II) de faible concentration (jusqu'à 10^{-8} M) comparée aux études effectuées en réacteur fermé. Elle est réalisée sous agitation régulière (afin d'assurer un apport de matière constant au cours du temps à l'interface électrode / solution) et en circuit ouvert, c'est-à-dire en l'absence de tout potentiel à l'électrode. La force motrice de cette réaction est en effet uniquement l'affinité chimique existant entre les ions Cu^{2+} et les groupements cyclame.

Cette étape permet la préconcentration des ions à la surface de l'électrode, avant leur détection électrochimique.

***Etape 2 :** Détection électrochimique des ions Cu(II) précédemment accumulés

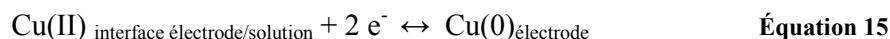
Le caractère non conducteur de la silice, à la surface de laquelle le Cu(II) est accumulé lors de l'étape de préconcentration, ne permet pas sa détection électrochimique directe. Une étape assurant la désorption de Cu(II) est donc indispensable afin de permettre sa détection au niveau des particules de graphite conductrices de la pâte de carbone.

L'électrode de travail est pour cela plongée dans une solution électrolytique dépourvue de Cu(II) constituant le milieu de détection et un potentiel réducteur lui est immédiatement appliqué. Deux réactions se déroulent alors simultanément :

- la désorption des ions Cu(II) par décomplexation en milieu acide :

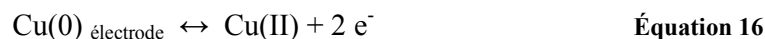


- la réduction électrochimique des espèces Cu(II) désorbées en Cu(0), cette dernière étant assurée en imposant un potentiel $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$:



Il est important de souligner que ces réactions sont confinées au niveau de l'interface électrode / solution. C'est pourquoi, contrairement à l'étape d'accumulation, la détection est réalisée en l'absence de convection.

Vient ensuite l'étape de détection proprement dite ; elle est assurée par la redissolution anodique des espèces Cu(0) en ions Cu(II) :



Un balayage en potentiel (de $E = -0,5 \text{ V}$ à $0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$) est alors appliqué à l'électrode de travail, provoquant la réoxydation du cuivre métallique en Cu(II). Cela se traduit par l'apparition d'un pic de redissolution anodique sur le voltampérogramme enregistré, dont l'aire et/ou l'intensité sont proportionnelles à la concentration en Cu(II) dans le milieu d'accumulation.

Un exemple de voltampérogramme obtenu après un cycle d'accumulation-détection est présenté Figure 76. La réponse de l'électrode modifiée par la silice K60-mono a été enregistrée en milieu acide nitrique après deux minutes d'accumulation, d'abord dans un

milieu dépourvu de Cu(II) (courbe a), puis dans un milieu contenant Cu(II) à 10^{-6} M (courbe b).

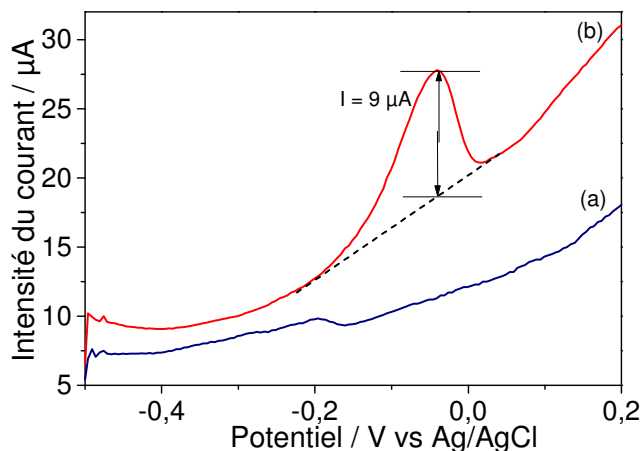


Figure 76 : Réponse de l'électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice K60-mono. Conditions : Accumulation : 2 min, tampon acétique 0,1 M, pH = 4,7, avec (a) [Cu(II)] = 0 M et (b) [Cu(II)] = 10^{-6} M ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s d'électrolyse à $E = -0,5$ V vs Ag/AgCl dans HNO_3 3 M.

La réponse enregistrée après accumulation dans une solution dépourvue de Cu(II) (courbe a) ne présente aucun signal de redissolution anodique. Par contre, dans le cas où l'accumulation a été réalisée dans une solution contenant des ions Cu(II), le voltampérogramme (courbe b) se caractérise par un signal à $E = -0,05$ V attribuable à la réoxydation des espèces Cu(0) en Cu(II). Ceci témoigne de la préconcentration effective des ions Cu(II) à la surface de l'électrode lors de l'étape d'accumulation et de leur détection ultérieure.

III.4.3. Influence du milieu de détection sur la réponse électrochimique

Bien que la décomplexation de Cu(II) des groupements cyclame de la silice n'ait pas été étudiée dans le chapitre précédent, les données thermodynamiques indiquent que cette réaction nécessite un milieu très acide (Figure 13, page 64). Une solution d'acide nitrique a donc été envisagée comme milieu de détection.

Afin de vérifier si la concentration en acide peut influencer le signal de redissolution anodique enregistré, la détection de Cu(II) a été réalisée dans une solution HNO_3 de concentration allant de 0,01 M à 3 M. Les résultats sont présentés Figure 77.

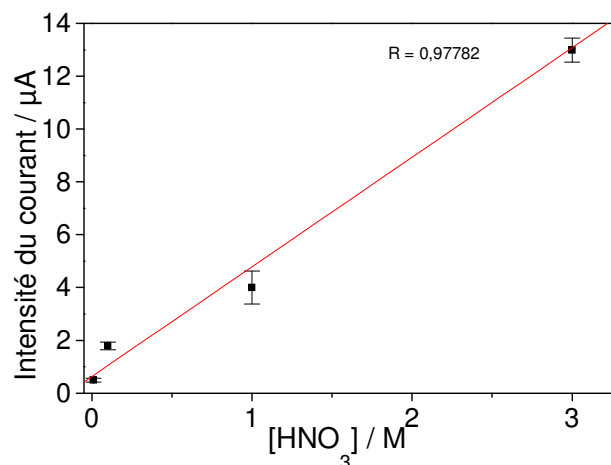


Figure 77 : Intensité du courant enregistré à l'électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice K60-mono en fonction de la concentration en acide du milieu de détection. Conditions : Accumulation : 2 min, solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à 10^{-6} M, milieu citrate 0,1 M, pH = 4,6 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s d'électrolyse à $E = -0,5$ V vs Ag/AgCl dans une solution de HNO_3 de concentration 0,01 ; 0,1 ; 1 et 3 M. Pour chaque concentration, l'expérience a été répétée trois fois.

La réponse de l'électrode augmente quasi linéairement avec la concentration de HNO_3 , mettant en évidence l'efficacité accrue de la désorption du $\text{Cu}(\text{II})$. L'intensité du signal enregistré dans un milieu HNO_3 3 M est ainsi vingt cinq fois supérieure à celle obtenue en milieu 0,01 M. Une concentration croissante en protons permet donc un déplacement plus efficace de l'équilibre (Equation 14, page 235) vers la libération de $\text{Cu}(\text{II})$.

Il est probable que des concentrations en acide supérieures à 3 M aient permis d'obtenir une réponse encore plus importante de l'électrode. Néanmoins, pour ne pas manipuler des solutions acides trop concentrées, une concentration à 3 M apparaît comme le meilleur compromis entre intensité du signal électrochimique et sécurité au Laboratoire.

III.4.4. Etude des facteurs affectant l'étape de préconcentration

III.4.4.1. Temps d'accumulation

L'influence du temps d'accumulation sur l'intensité de la réponse électrochimique a également été étudiée. Pour cela, plusieurs expériences ont été réalisées avec une solution de $\text{Cu}(\text{II})$ à 10^{-5} M et des temps d'accumulation croissants de 2 à 40 minutes. Les voltampérogrammes obtenus sont regroupés Figure 78.

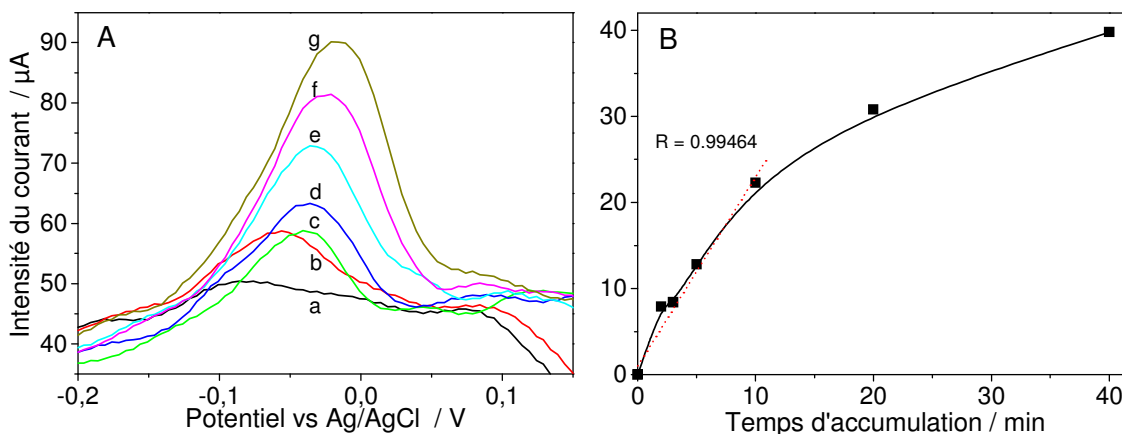


Figure 78 : Réponse de l'électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice K60-mono en fonction du temps d'accumulation. (A) : voltampérogrammes enregistrés ; (B) courant résultant de la soustraction du courant enregistré et de celui du blanc (courbe a). Conditions : Accumulation : solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à 10^{-5} M, milieu citrate 0,1 M, pH = 6,5, temps d'accumulation : (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min, (f) 20 min, (g) 40 min ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s d'électrolyse à $E = -0,5\text{V}$ vs Ag/AgCl dans HNO_3 3 M.

L'intensité du pic de redissolution augmente avec la durée du temps d'accumulation, ce qui est lié à la quantité croissante de Cu(II) accumulée à la surface de l'électrode lors de l'étape de préconcentration.

La relation entre la réponse de l'électrode et le temps d'accumulation est linéaire dans une gamme allant de 2 min à 10 min. Au-delà, il semblerait que la réponse électrochimique atteigne un plateau.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- la concentration en Cu(II) (10^{-5} M) assez élevée dans laquelle ces expériences ont été réalisées pourrait aboutir à une saturation des sites organiques de la surface de l'électrode à des temps d'accumulation supérieurs à dix minutes ;
- l'étape de détection se déroule sur un temps faible (2 min), peut être insuffisant pour que tous les ions Cu(II) les plus au cœur de la silice puissent être désorbés et détectés à la surface de l'électrode.

III.4.4.2. Milieu d'accumulation

Les études d'extraction de Cu(II) en réacteur fermé ont révélé l'influence du pH sur la complexation de cette espèce par les différents matériaux. Le pH pourrait donc être un facteur susceptible d'influencer la réponse électrochimique de l'électrode.

Dans un premier temps, nous avons enregistré la réponse d'une électrode modifiée par la silice K60-mono après accumulation dans un milieu citrate 0,1 M dans un domaine de pH de

2 à 8. De la même façon, la réponse d'une électrode modifiée par de la silice K60 non fonctionnalisée a été mesurée. Les résultats sont regroupés Figure 79.

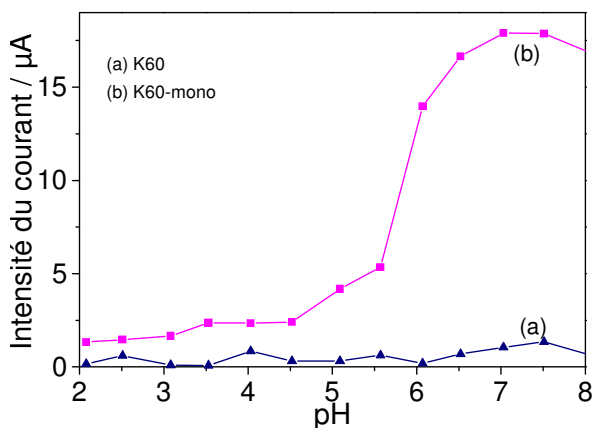


Figure 79 : Intensité du courant enregistré à l'électrode à base de silice : (a) K60 non modifiée, (b) K60-mono. Conditions : Accumulation : 2 min, Cu(II) = 10^{-5} M, milieu citrate 0,1 M; détection : HNO₃ 3 M, redissolution anodique par voltampérométrie « ondes carrées » après 60 s d'électrolyse à E = -0,5 V.

Sur tout le domaine de pH considéré, aucune réponse significative de l'électrode modifiée par la silice K60 non fonctionnalisée n'est enregistrée (courbe a). Par contre, dès pH = 5, l'électrode à base de K60-mono permet la détection de Cu(II) (courbe b). Ces résultats indiquent que la réponse électrochimique enregistrée dans ce cas résulte de la complexation des ions Cu(II) par les groupements cyclame de la silice et non pas de la simple adsorption de Cu(II) sur la surface de la pâte de carbone.

La réponse de l'électrode modifiée par la silice K60-mono est négligeable avant pH = 5. Au-delà de cette valeur, son intensité augmente progressivement pour atteindre un palier dès pH = 7. La complexation de Cu(II) par les groupements cyclame immobilisés ne se fait donc pas sur tout le domaine de pH considéré. Cette observation semble pourtant en désaccord avec les données thermodynamiques présentées Figure 13 page 64, qui indiquent la formation du complexe Cyclame-Cu(II) à des pH inférieurs à 2.

La confrontation de ces données et des résultats expérimentaux nous amène à émettre l'hypothèse de l'existence d'une limitation d'ordre cinétique, qui pourrait être liée à la nature du milieu d'accumulation.

L'expérience a alors été répétée avec l'électrode modifiée par la silice K60-mono dans deux autres milieux d'accumulation : acétate et phtalate. Les résultats sont regroupés Figure 80 et à titre de comparaison, la courbe enregistrée en milieu citrate y est rappelée (courbe c).

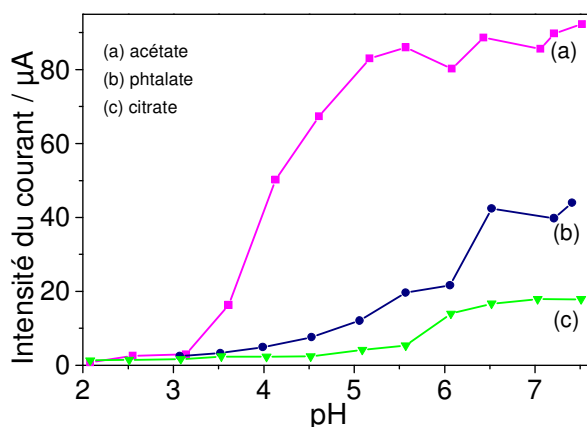


Figure 80 : Intensité du courant enregistré à l'électrode à base de silice K60-mono en fonction du pH dans différents milieux d'accumulation. Conditions : Accumulation : 2 min, Cu(II) = 10^{-5} M, (a) milieu acétate, (b) phtalate, (c) citrate 0,1 M ; détection : HNO₃ 3 M, redissolution anodique par voltampérométrie « ondes carrées » après 60 s d'électrolyse à E = -0,5V.

Quel que soit le milieu étudié, l'évolution de la réponse de l'électrode en fonction du pH est similaire : elle est négligeable aux faibles pH puis augmente progressivement avant d'atteindre un plateau. La nature du milieu ne permet donc pas de s'affranchir de la limitation semblant exister.

Toutefois, l'intensité de la réponse électrochimique correspondant au plateau diffère selon le milieu et est résumée ainsi : I acétate (90 µA) > I phtalate (40 µA) > I citrate (18 µA). Les données thermodynamiques relatives à la complexation de Cu(II) par ces espèces indiquent que le pouvoir complexant de ces ligands vis-à-vis de cette espèce croît selon : acétate ($\log \beta(\text{CuL}_2) = 2,43$) < phtalate ($\log \beta(\text{CuL}_2) = 6,08$) < citrate ($\log \beta(\text{Cu}_2\text{L}) = 8,1$). Il apparaît donc que plus la force de complexation du milieu envers le Cu(II) est grande et plus l'intensité de la réponse électrochimique est faible.

Néanmoins, la constante de formation du complexe Cu(II)-cyclame ($\log \beta(\text{CuL}) = 28,1$) est nettement supérieure à celles correspondant aux complexes formés avec les ligands étudiés. Par conséquent, le fait que la force de complexation du milieu affecte la quantité de Cu(II) accumulée lors de l'étape de préconcentration chimique indique que la fixation de Cu(II) sur la silice semble plutôt limitée par des critères cinétiques.

III.4.4.3. Caractéristiques de la silice fonctionnalisée

Les expériences réalisées en réacteur fermé ont permis de mettre en évidence l'influence des caractéristiques de la silice fonctionnalisée (degré d'organisation, degré de silylation du cyclame) sur la fixation de Cu(II). Il ne serait donc pas étonnant que ces caractéristiques puissent aussi influencer la réponse d'électrodes modifiées par ces matériaux.

III.4.4.3.a. Influence du degré d'organisation du matériau

Les réactions réalisées en réacteur fermé ont montré que le degré d'organisation de la silice fonctionnalisée n'influence pas de manière significative la cinétique de fixation de Cu(II) sur le matériau, excepté à des temps de mise en contact solide / solution faibles. Ces conditions sont celles justement employées dans les applications électrochimiques.

Aussi, la réponse électrochimique d'électrodes modifiées par les silices K60-mono et SBA15-mono a été enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales à deux concentrations en Cu(II) (10^{-8} M et 10^{-6} M). Les résultats sont rassemblés Figure 81.

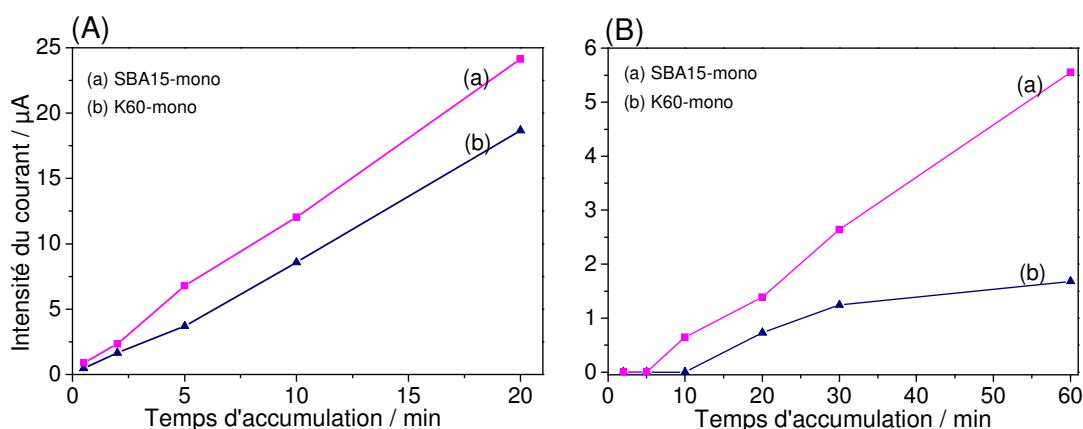


Figure 81 : Intensité du courant enregistré à une électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice (a) SBA15-mono et (b) K60-mono en fonction du temps d'accumulation pour deux concentrations de Cu(II) (A) $[Cu(II)] = 10^{-6}$ M et (B) $[Cu(II)] = 10^{-8}$ M. Conditions : Accumulation : solution de $Cu(NO_3)_2$ à 10^{-6} M et 10^{-8} M en milieu citrate 0,1 M, pH = 6,4 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s à $E = -0,5$ V dans HNO_3 3 M.

Pour une concentration en Cu(II) de 10^{-6} M (Figure 81A), l'intensité des réponses des deux électrodes ne présente pas de très grandes différences. De plus, pour ces deux matériaux, une réponse électrochimique est enregistrée dès une minute d'accumulation. Le recours à la silice ordonnée SBA15 n'offre donc pas d'avantage significatif par rapport à la silice K60 dans ces conditions.

A une concentration en Cu(II) plus faible (10^{-8} M), aucune réponse n'est enregistrée avec l'électrode à base de K60-mono pour des temps d'accumulation inférieurs à 10 min : le cuivre n'est pas détecté (Figure 81B, courbe b). Par contre, avec la silice SBA15-mono, la détection est effective après seulement cinq minutes d'accumulation (courbe a).

Pour des temps d'accumulation supérieurs à dix minutes, la différence d'intensité des courants enregistrés entre les deux électrodes traduit seulement un léger avantage en faveur du matériau organisé.

Les silices mésostructurées ont pourtant déjà démontré leur intérêt en électrochimie, notamment dans le cas de la détection de Hg(II) par des électrodes à pâte de carbone modifiée par des silices thiolées. La complexation de Hg(II) sur les groupements thiol obéit à une cinétique rapide. Par conséquent, la fixation de Hg(II) sur les silices thiolées est uniquement limitée par la vitesse à laquelle les ions atteignent les sites organiques. La diffusion des espèces au sein de matériaux à structure régulière étant beaucoup plus rapide que celle au sein de silices non organisées, l'emploi de silices mésostructurées permet d'améliorer la sensibilité de la détection électrochimique.^{30,71}

Ici, l'absence d'amélioration de la réponse électrochimique indique que la fixation de Cu(II) sur les silices n'est pas régie par la cinétique de diffusion des ions Cu(II) au sein du matériau, mais plutôt par la cinétique de la réaction chimique de complexation elle-même, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en réacteur fermé.

Compte tenu de la faible amélioration apportée par le matériau organisé et du coût plus élevé de ce dernier, nous avons opté pour l'utilisation de silice K60 dans le cadre de cette application capteur.

III.4.4.3.b. Influence de la structure du précurseur silylé

L'étude de l'extraction de Cu(II) en réacteur fermé a démontré l'influence du degré de silylation du cyclame sur la stabilité et la réactivité des silices fonctionnalisées. Aussi, nous avons voulu voir si ce facteur peut influencer la détection électrochimique.

Le comportement d'électrodes modifiées par les silices K60-mono, K60-bi et K60-tétra a donc été étudié. Les résultats sont présentés Figure 82.

³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

⁷¹ A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3775-3783

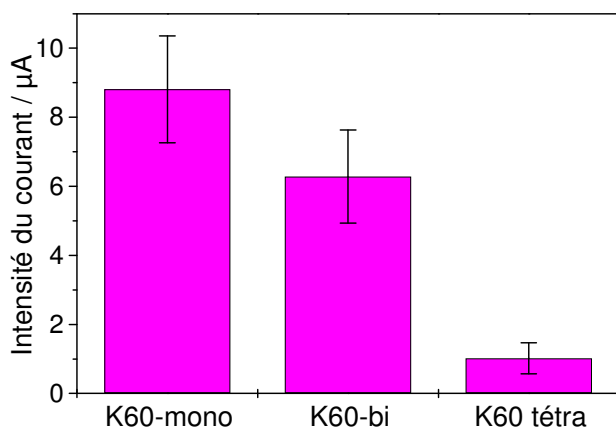


Figure 82 : Moyenne et écart types de l'intensité des courants enregistrés à des électrodes à pâte de carbone modifiée par de la silice K60-mono, K60-bi et K60-tétra. Conditions : Accumulation : 5 min, solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à $5 \cdot 10^{-7}$ M, milieu acétate 0,1 M, pH = 5,5 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s à $E = -0,5$ V dans HNO_3 3 M. Pour chaque électrode, trois mesures ont été réalisées.

La moyenne de l'intensité des courants enregistrés est d'autant plus importante que le degré de silylation du précurseur cyclame est faible : $I_{\text{K60-mono}} > I_{\text{K60-bi}} \gg I_{\text{K60-tetra}}$. Ainsi, elle est de l'ordre de 1 μA avec la silice K60-tétra et est respectivement 6 et 9 fois plus importante avec la K60-bi et K60-mono. Un degré de silylation croissant conduit donc à l'accumulation d'une quantité moindre de $\text{Cu}(\text{II})$ à l'électrode, permettant d'établir une hiérarchie de l'efficacité des précurseurs immobilisés sur silice qui est en accord avec celle observée lors des expériences en réacteur fermé.

Il est à noter que pour la suite des expériences, la silice K60-bi a été privilégiée par rapport à la K60-mono, qui offre pourtant une réponse électrochimique supérieure. Cela est lié à la stabilité accrue de la silice fonctionnalisée par le cyclame bi-silylé en solution (démontrée par les expériences en batch), comparée à la silice K60-mono. L'emploi de K60-bi pourrait permettre de limiter la dégradation de l'électrode au cours du temps et prévenir ainsi une éventuelle altération de la réponse électrochimique pour une utilisation prolongée en solution.

III.4.5. Influence de la composition du milieu sur la réponse électrochimique : étude d'interférence

L'analyse d'échantillons réels implique la présence de plusieurs espèces métalliques dans le milieu d'accumulation, qui peuvent modifier la réponse de l'électrode en interférant sur la détection électrochimique du $\text{Cu}(\text{II})$. Plusieurs types d'interférences peuvent ainsi apparaître :

- les interférences compétitives : l'espèce interférente se fixe elle aussi sur les sites actifs de la silice à la surface de l'électrode, empêchant l'analyte cible de s'y complexer et engendrant une perte de la sensibilité du signal enregistré ;

- les interférences de signal : la présence de l'interfèrent se caractérise par l'apparition d'un signal de redissolution, qui se superpose à celui du métal étudié, empêchant la détermination exacte de son intensité ;
- les interférences de ligands : dans le milieu d'accumulation, l'ion métallique peut être complexé par un ligand (le plus classiquement organique) qui entrave sa diffusion vers l'interface électrode / solution ou « gêne » sa complexation sur les sites actifs de la silice. L'interférence se traduit alors par une diminution de la réponse du capteur.

Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas étudié l'effet de la présence de ligands organiques dans le milieu d'accumulation, mais uniquement d'espèces métalliques qui sont :

- des métaux de transition, groupe dont fait partie le cuivre : Cr(III), Co(II), Ni(II) ;
- des métaux lourds : Ag(I), Hg(II), Pb(II) ;

Toutes ces espèces sont susceptibles de s'accumuler à la surface de l'électrode et de par leur caractère électroactif, elles pourraient générer des signaux de redissolution supplémentaires et affecter la détection électrochimique de Cu(II).

- des métaux alcalins et alcalino-terreux : Na(I), Ca(II). Ils ne sont pas électroactifs, mais en raison de leur présence à des concentrations variables dans les eaux à analyser, leur influence sur la réponse du capteur se doit d'être étudiée.

Afin de mettre en évidence l'éventuel effet interférent d'une de ces espèces, la réponse de l'électrode a été mesurée à partir d'une solution de Cu(II) de concentration définie dans laquelle a été introduite l'espèce métallique M à une concentration égale, dix fois et cent fois supérieures à celle de Cu(II). Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes : la réponse de l'électrode après accumulation dans la solution de Cu(II) dépourvue d'interfèrents est normalisée à 100 %, la réponse enregistrée en présence d'autres espèces métalliques est exprimée relativement à cette valeur. Les résultats sont regroupés de manière à visualiser les conditions affectant l'intensité du signal de redissolution anodique de Cu(II) enregistré (Figure 83).

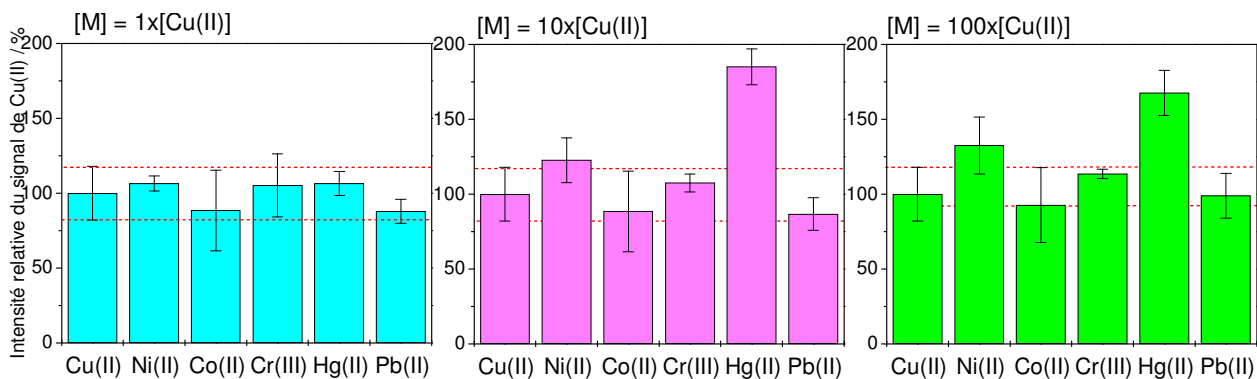


Figure 83 : Intensité relative de la réponse de l'électrode en présence d'espèces métalliques : étude d'interférence. Conditions : électrode modifiée par la silice K60-bi ; Accumulation : 5 min, solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à 5.10^{-7} M contenant une espèce métallique M telle que $[\text{M}] = 1x [\text{Cu}(\text{II})] = 5.10^{-7}$ M, $[\text{M}] = 10x[\text{Cu}(\text{II})] = 5.10^{-6}$ M, $[\text{M}] = 100x[\text{Cu}(\text{II})] = 5.10^{-5}$ M, milieu acétate 0,1 M, pH = 5,5 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s à $E = -0,5$ V dans HNO_3 3 M. Pour chaque concentration en interférent étudiée, la réponse de l'électrode a été mesurée trois fois.

Plusieurs espèces métalliques semblent affecter la réponse de l'électrode :

- quelle que soit la concentration à laquelle ils se trouvent dans le milieu, le Co(II) et le Pb(II) induisent une diminution de la réponse de l'électrode de l'ordre de 10%. Cette interférence traduit une compétition entre ces cations et les ions Cu^{2+} pour l'accès aux groupements cyclame de la silice lors de l'étape de préconcentration. Les ions Co^{2+} et Pb^{2+} , en se complexant eux aussi aux macrocycles, occupent des sites qui ne seront plus disponibles pour les cations Cu^{2+} . La quantité de cuivre (II) accumulée puis détectée est donc moindre.

En outre, en présence de Pb(II) dans le milieu d'accumulation, un second signal à $E = -0,4$ V, potentiel plus faible que celui de Cu(II), apparaît sur le voltampérogramme enregistré (Figure 84). Son intensité augmente avec la concentration en Pb(II). Il s'agit du signal de redissolution anodique du Pb(II). Cette espèce se réduit et s'oxyde donc dans la même fenêtre de potentiel que Cu(II) dans nos conditions. Par contre, ce phénomène n'est pas observé en présence de Co(II) ; les cations se complexent aux molécules de cyclame, mais ne sont pas détectés.

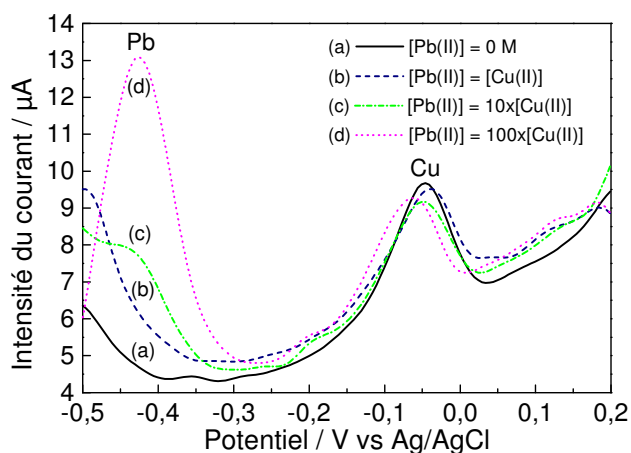


Figure 84 : Voltampérogrammes enregistrés en présence de Pb(II) à différentes concentrations dans le milieu d'accumulation. Conditions : électrode modifiée par K60-bi ; Accumulation : 5 min, solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à $5 \cdot 10^{-7}$ M avec $[\text{Pb}(\text{II})] =$ (a) 0 M, (b) $5 \cdot 10^{-7}$ M ($1x[\text{Cu}(\text{II})]$), (c) $5 \cdot 10^{-6}$ M ($10x[\text{Cu}(\text{II})]$), (d) $5 \cdot 10^{-5}$ M ($100x[\text{Cu}(\text{II})]$), milieu acétate 0,1 M, pH = 5,5 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s à $E = -0,5$ V dans HNO_3 3 M.

- A des concentrations dix et cent fois supérieures à celle de Cu(II), la présence de Hg(II) et de Ni(II) engendre une augmentation non négligeable de la réponse de l'électrode (respectivement de 80% et 30%). Elle est liée à la superposition du signal de redissolution anodique de ces espèces et de celui de Cu(II), traduisant une interférence de signal (Figure 85). Ce phénomène témoigne de l'accumulation concomitante de l'espèce interférente à la surface de la silice et des propriétés électrochimiques proches des trois espèces Hg(II), Ni(II) et Cu(II).

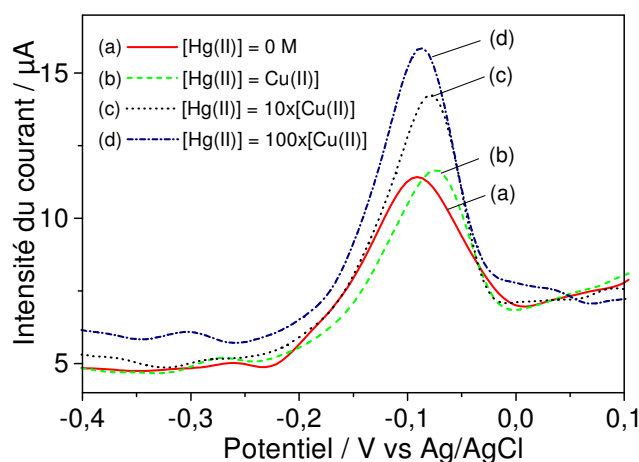


Figure 85 : Voltampérogrammes enregistrés en présence de Hg(II) à différentes concentrations dans le milieu d'accumulation. Conditions: électrode modifiée par K60-bi, Accumulation : 5 min, solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à $5 \cdot 10^{-7}$ M avec $[\text{Hg}(\text{II})] =$ (a) 0 M, (b) $5 \cdot 10^{-7}$ M ($1x[\text{Cu}(\text{II})]$), (c) $5 \cdot 10^{-6}$ M ($10x[\text{Cu}(\text{II})]$), (d) $5 \cdot 10^{-5}$ M ($100x[\text{Cu}(\text{II})]$), milieu acétate 0,1 M, pH = 5,5 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s à $E = -0,5$ V dans HNO_3 3 M.

Enfin, il est enfin à noter que quelle que soit sa concentration, la présence d'Ag(I) dans le milieu d'accumulation interfère sur la détection électrochimique.

La sensibilité du capteur à la force ionique du milieu a également été évaluée en travaillant avec les ions Na(I) et Ca(II) présents à une concentration un million de fois supérieures à celle de Cu(II).

Les résultats sont présentés Figure 86.

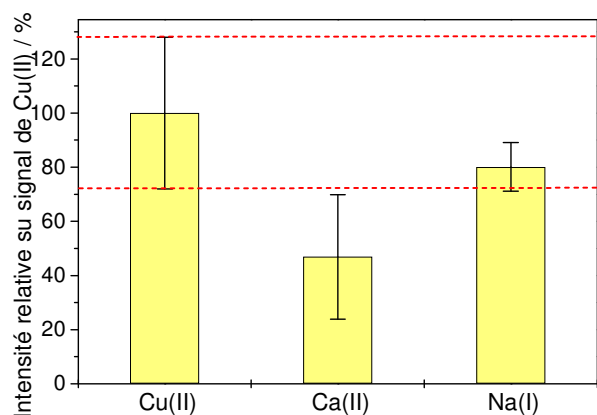


Figure 86 : Intensité relative de la réponse de l'électrode en présence de Ca(II) et Na(I). Conditions : électrode modifiée par K60-bi, Accumulation : 5 min, solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à $5 \cdot 10^{-7}$ M contenant Ca(II) ou Na(I) telle que $[\text{M}] = 1000000 \times [\text{Cu}(\text{II})] = 0,5$ M, milieu acétate 0,1 M, pH = 5,5 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s à $E = -0,5$ V dans HNO_3 3 M.

La présence d'ions Ca(II) ou Na(I) à 0,5 M dans le milieu engendre une perte de l'intensité de la réponse de l'électrode, de plus de 50% dans le cas du calcium et d'environ 20% dans le cas du sodium.

Cette étude d'interférence témoigne de la bonne sélectivité des groupements cyclame vis-à-vis de Cu(II). En effet, même s'il a été démontré que plusieurs éléments perturbent la détection électrochimique de cette espèce, ils ont été introduits à des concentrations ne reflétant pas celles auxquelles ils peuvent être présents dans des eaux naturelles ou de distribution.

III.4.6. Caractéristiques analytiques du capteur

Afin d'évaluer le domaine de concentrations dans lequel le capteur est utilisable, la réponse de l'électrode modifiée par la silice K60-mono a été enregistrée à la suite d'ajouts successifs de Cu(II) dans le milieu d'accumulation.

Dans un premier temps, nous avons travaillé avec un temps d'accumulation de 2 minutes et une concentration en Cu(II) de l'ordre du $\mu\text{molaire}$. Les résultats sont présentés Figure 87.

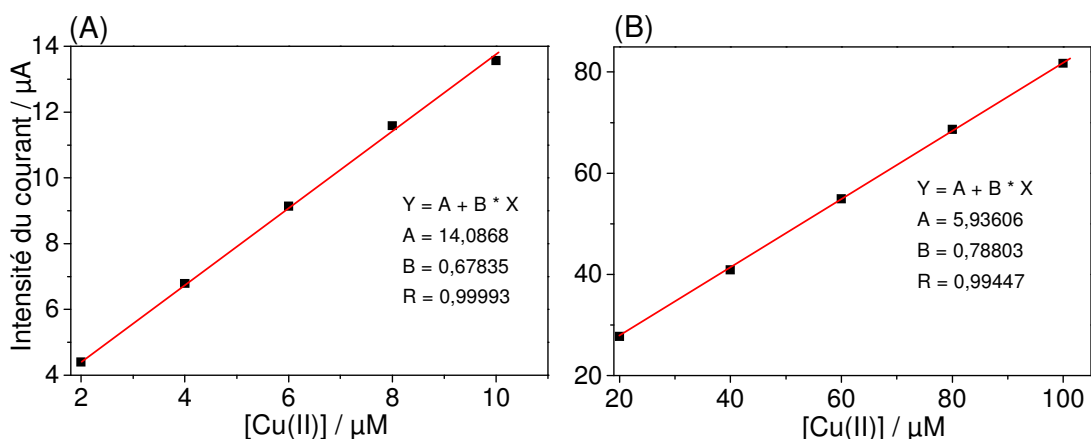


Figure 87 : Intensité du courant enregistré à une électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice K60-mono en fonction de la concentration en Cu(II). Conditions : Accumulation : 2 min, solution de Cu(NO₃)₂ de concentrations allant de (A) : 2 à 10 μM et (B) : 20 à 100 μM , milieu citrate 0,1 M, pH = 6,4 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s d'électrolyse à E = -0,5 V vs Ag/AgCl dans HNO₃ 3 M.

Le courant de redissolution enregistré est proportionnel à la concentration en cuivre dans une gamme allant de 2 à 100 μM. Un changement de pente est cependant observé à partir de [Cu(II)] = 20 μM.

Jusque 100 μM, concentration maximale étudiée, la réponse croit proportionnellement à la concentration en Cu(II) traduisant l'absence de saturation des groupements cyclame.

Afin d'évaluer la capacité de l'électrode à détecter le Cu(II) à des concentrations encore plus faibles, une seconde expérience a été menée de la même façon avec cette fois un temps d'accumulation de 30 minutes. Les concentrations étudiées sont alors de l'ordre du nmolaire. L'intensité du courant de redissolution anodique en fonction de la concentration en Cu(II) est présentée Figure 88.

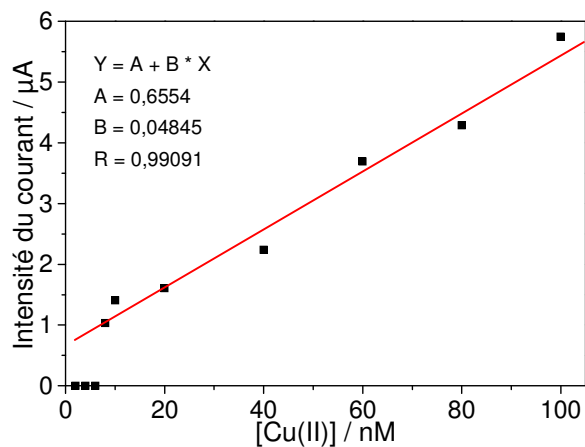


Figure 88 : Intensité du courant enregistré à l'électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice K60-mono en fonction de la concentration en Cu(II). Conditions : Accumulation : 30 min, solution de Cu(NO₃)₂ de concentrations allant de 2 nM à 100 nM, milieu citrate 0,1 M, pH = 6,4 ; Détection : redissolution anodique par voltampérométrie à ondes carrées après 60 s d'électrolyse à E = -0,5 V vs Ag/AgCl dans HNO₃ 3 M.

En dessous de 8 nM, aucune réponse n'est clairement mesurable (rapport signal / bruit < 3) ; la concentration en Cu(II) est trop faible pour être détectée par l'électrode dans les conditions étudiées. A partir de cette concentration, l'intensité du courant à l'électrode évolue linéairement en fonction de la concentration dans un domaine allant de 8 nM à 100 nM.

III.4.7. Conclusion

Les propriétés complexantes des silices fonctionnalisées par les groupements cyclame ont permis la mise au point d'un capteur pour la détection voltampérométrique de Cu(II). En outre, cette étude a révélé que le comportement des différents matériaux (K60 et SBA15 greffées par les dérivés mono-, bi- et tétra-silylés du cyclame) au sein de l'électrode est semblable à celui observé en réacteur fermé. Ainsi, la réponse du capteur est d'autant plus intense que le degré de silylation du précurseur cyclame est faible, indiquant une affinité croissante des matériaux vis-à-vis de Cu(II). D'une manière surprenante, le recours à une silice mésostructurée n'offre pas d'avantage significatif par rapport à un matériau non ordonné, suggérant que la limitation rencontrée dans la fixation de Cu(II) est plutôt liée à la réaction chimique elle-même qu'à la diffusion des espèces au sein du matériau.

Le capteur développé dans le cadre de travail présente une bonne sélectivité vis-à-vis de Cu(II) et peut être utilisé dans un domaine de concentrations allant de 8 nM à 100 μ M.

III.5.Conclusions

La contrainte géométrique imposée aux fonctions amine par la structure cyclique du ligand ne permet pas de s'affranchir de l'interaction des atomes d'azote avec la surface de la silice et du relargage conséquent de l'organosilane en solution. Néanmoins, comme nous en avons fait l'hypothèse, une augmentation du degré de silylation du cyclame greffé assure un meilleur maintien du ligand à la surface de matériau et ralentit sa dégradation. De manière plus étonnante, les silices mésostructurées fonctionnalisées SBA15 se sont avérées plus stables que leurs équivalents non ordonnés.

L'étude de la réactivité des silices en solution a mis en évidence l'existence d'une balance entre la stabilité et la réactivité du matériau. Il apparaît indéniablement que plus le matériau est stable vis-à-vis de l'hydrolyse et moins il est réactif, que ce soit vis-à-vis des protons ou de Cu(II).

Les expériences en réacteur fermé et au sein d'électrodes à pâte de carbone ont mis en évidence l'existence de deux types de limitations cinétiques à la fixation de Cu(II) sur les matériaux : l'une de nature chimique (vitesse de complexation), l'autre physique (diffusion vers les sites actifs).

La balance entre ces deux limitations dépend à la fois du pH, de la structure des matériaux et du nombre de bras par lesquels le cyclame est accroché à la silice. Le recours à un matériau greffé par le cyclame mono-silylé, en milieu neutre et sur base d'un matériau non ordonné, a tendance à induire des limitations d'ordre diffusionnel alors que les matériaux mésostructurés fonctionnalisés par les cyclames moins réactifs et utilisés en milieu basique conduisent à des limitations cinétiques chimiques. Des analyses complémentaires, notamment en RMN ^{29}Si et UV-Vis, doivent être effectuées afin de confirmer les hypothèses avancées pour expliquer ces premières observations.

En outre, l'incorporation de ces silices dans des électrodes à pâte de carbone s'est révélée adaptée à la détection voltampérométrique de Cu(II). Les travaux pourraient être étendus à la détection d'autres espèces métalliques.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

De par la complémentarité des différentes approches proposées dans le cadre de ce travail et des techniques d'analyse employées, l'étude des silices fonctionnalisées par les ligands dithiocarbamate et cyclame a permis de proposer des solutions au manque de stabilité des matériaux à base de silice portant des groupements aminés.

Dans le cas de silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate, l'unique voie de préparation décrite dans la littérature était basée sur la réaction d'une silice aminée avec le disulfure de carbone. Nous avons pu démontrer que cette procédure en deux étapes conduit à la présence de fonctions aminées résiduelles dans le matériau. La conversion des amines en dithiocarbamates serait vraisemblablement limitée par la réactivité du disulfure de carbone plutôt que par l'accessibilité des fonctions $-NH_2$ au sein du matériau. En outre, la préparation de ces silices en milieu basique, si elle permet une amélioration de la conversion en dithiocarbamates, engendre une dissolution de la charpente silicatée particulièrement préjudiciable dans le cas de silices mésostructurées. Afin de pallier à ces limitations, nous avons proposé et mis au point une méthode de fonctionnalisation de silices par les groupements dithiocarbamate en une seule étape reposant sur le greffage d'un monomère siloxydithiocarbamate. Ce précurseur silylé n'étant pas commercialement disponible, sa synthèse a été préalablement réalisée durant les premiers mois de cette thèse. Cette méthode s'avère être une bonne alternative à celle citée dans la littérature puisqu'elle permet de préserver l'organisation de la silice après fonctionnalisation mais surtout de s'affranchir des fonctions amine résiduelles, induisant de ce fait une meilleure stabilité chimique du matériau résultant.

Bien qu'il soit difficile de déterminer quelles sont les proportions de fonctions amine n'ayant pas réagi lors de la synthèse en deux étapes, les expériences de fixation de $Hg(II)$ ont démontré qu'elles sont suffisantes pour affecter les propriétés de complexation du matériau alors que les silices fonctionnalisées en une étape par des groupements dithiocarbamate se sont révélées être de bien meilleurs adsorbants. Malheureusement, les propriétés complexantes des silices préparées avec ce monomère n'ont pu être exploitées pour la fixation de $Co(II)$ en vue d'une application éventuelle à la détection voltampérométrique de cette espèce.

Les silices porteuses de ligands aminés possèdent de bonnes propriétés de complexation d'espèces métalliques mais elles se caractérisent aussi par un manque de stabilité en solution aqueuse. La fonctionnalisation de silices par les groupements cyclame, polyamines cycliques,

a été envisagée afin d'accéder à des matériaux aux propriétés de complexation similaires voire même améliorées et avec une stabilité accrue en solution. Les analyses réalisées dans le cadre de ce travail ont démontré que la structure cyclique du ligand ne permet pas de s'affranchir du relargage de l'organosilane en solution. Toutefois, ce phénomène est limité par l'adjonction de bras silylés sur le cyclame, qui assure un meilleur maintien du macrocycle à la surface de la silice. Cette augmentation du degré de silylation n'est pourtant pas sans conséquence sur la réactivité du matériau, puisqu'une balance entre stabilité et réactivité a pu être établie grâce aux études de protonation des silices et d'extraction de Cu(II). La fixation de Cu(II) sur les matériaux semble d'ailleurs limitée par la cinétique de la réaction chimique de complexation de Cu(II) sur le cyclame immobilisé, plutôt que par la vitesse de transfert de matière comme c'est le cas dans les systèmes à cinétique de complexation rapide. Une hypothèse avancée fait appel à la réactivité moindre du cycle liée à son immobilisation sur support. Des études complémentaires permettront certainement d'étayer ces hypothèses.

L'incorporation de ces silices dans des électrodes à pâte de carbone a permis la détection voltampérométrique de Cu(II). Les études de fixation de Co(II) sur les systèmes polyaminés linéaires avaient laissé entrevoir que ces ligands pourraient être adaptés à la détection électrochimique de cette espèce. Le recours à des ligands polyaminés cycliques, comme le cyclame, pourrait constituer une voie prometteuse dans cette direction.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont démontré que l'adjonction de bras silylés sur le cyclame est une bonne stratégie pour augmenter la stabilité du matériau aminé. Cependant, la rigidité du cyclame ainsi immobilisé semble entraver sa réactivité et notamment la complexation de Cu(II) sur ces adsorbants. Les travaux ultérieurs pourraient donc être orientés de manière à optimiser ce rapport entre stabilité et réactivité des matériaux. Cela pourrait être envisagé par la fonctionnalisation de silice par des groupements cyclame autrement substitués que ceux ici étudiés. Celle-ci pourrait consister par exemple en l'adjonction de deux ou trois bras silylés au niveau des atomes de C par exemple (assurant la stabilité de l'organosilane sur la silice) et un ou plusieurs bras coordinants (porteurs d'une fonction de type amide par exemple, qui pourrait permettre d'accroître la cinétique de complexation et pourquoi pas la sélectivité vis-à-vis d'analytes cibles). Bien sûr, il convient déjà d'évaluer la faisabilité d'une telle synthèse, de choisir soigneusement les points de substitution du cycle afin de limiter au mieux sa rigidité une fois immobilisé sur support, mais aussi de voir si l'encombrement stérique d'une telle molécule peut être compatible avec son greffage sur silice.

L'optimisation du ligand cyclame semble primordiale avant d'envisager la fonctionnalisation par greffage de matériaux mésostructurés obtenus par co-condensation, voire même l'incorporation directe du cyclame modifié lors du procédé sol-gel (l'encombrement stérique de la molécule pourrait peut être rendre difficile cette synthèse).

Comme mentionné précédemment, la détection électrochimique de Co(II) par les silices modifiées par les groupements dithiocarbamate n'ayant pas été possible, le recours à des silices porteuses de ligands de type cyclame pourrait constituer une bonne alternative. La cinétique de fixation de cette espèce sur ce type de matériau pourrait être mise au point lors de ce travail.

CHAPITRE IV
—
**PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIELS
ET METHODES**

CHAPITRE IV – PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIEL ET METHODES

<u>IV.1. Synthèse des monomères siloxydithiocarbamate</u>	261
IV.1.1. Description des protocoles opératoires	261
IV.1.1.1. Synthèse des <i>N</i> -alkyldithiocarbamates	261
IV.1.1.2. Synthèse des <i>N,N</i> -dialkyldithiocarbamates	261
IV.1.1.2.a. Synthèse des imines silylées	261
IV.1.1.2.b. Réduction des imines : synthèse des amines secondaires	262
IV.1.1.2.c. Synthèse des dithiocarbamates	262
IV.1.2. Caractérisation des molécules synthétisées	262
<u>IV.2. Fonctionnalisation des silices par les groupements dithiocarbamate et cyclame</u>	269
IV.2.1. Silices étudiées	269
IV.2.1.1. Protocoles de synthèse des silices mésostructurées	269
IV.2.1.2. Caractéristiques des matériaux	270
IV.2.2. Fonctionnalisation par les groupements dithiocarbamate	271
IV.2.3. Fonctionnalisation par les groupements cyclame	272
<u>IV.3. Caractérisation des matériaux</u>	273
IV.3.1. Analyse élémentaire	273
IV.3.2. Isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K : Analyse BET	273
IV.3.3. Diffraction des Rayons X : DRX	275
IV.3.4. Spectroscopie de Photoélectrons X : XPS	277
IV.3.5. Résonance Magnétique Nucléaire du solide: RMN	278
<u>IV.4. Analyse d'espèces métalliques</u>	281
IV.4.1. Analyse en solution	281
IV.4.1.1. Analyse par torche à plasma : ICP-AES	281
IV.4.1.2. Méthodes électrochimiques	283
IV.4.1.2.a Généralités	283
IV.4.1.2.b. Méthodes voltampérométriques	284
Voltampérométrie cyclique	284
Voltampérométrie par redissolution anodique	286
Voltampérométrie diffusionnelle impulsionnelle	287
Voltampérométrie à ondes carrées	288
IV.4.1.2.c. La chronoampérométrie	289
IV.4.1.2.d. Utilisation d'Ultramicroélectrodes (UME)	290
IV.4.1.2.e. Applications des méthodes électrochimiques	290
Dosage de Hg(II) sur électrode d'or tournante	290
Dosage de Cu(II) sur électrode à pâte de carbone modifiée	293
IV.4.2. Analyse sur solide : fluorescence X	298
<u>IV.5. Analyses pH-métriques</u>	299
IV.5.1. Dosage acide-base retour	299
IV.5.2. Cinétique de protonation des silices	299
IV.5.3. Suivi pH-métrique de la dégradation des silices	300

IV.I. Synthèse des monomères siloxydithiocarbamate

IV.1.1. Description des protocoles de synthèse

IV.1.1.1. Synthèse des *N*-alkyldithiocarbamates 2, 4 et 6

IV.1.1.1.a. Utilisation d'alcoolates tertiaires

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'azote, le *tert*-butylate de sodium *t*-BuONa (12 mmol) est dissout dans 20 mL de THF anhydre. La solution est ensuite refroidie à 0°C et l'aminopropyltrialcoxysilane (10 mmol) et le CS₂ (15 mmol) y sont ajoutés goutte à goutte. Cette addition s'accompagne d'une forte effervescence due à la libération de H₂ et d'une coloration jaune du milieu réactionnel. Après une demi-heure sous agitation à 0°C, le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 2 heures. Les siloxydithiocarbamates sont isolés par évaporation du mélange réactionnel sous pression réduite et sont utilisés sans purification supplémentaire

IV.1.1.1.b. Utilisation d'hydrures

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'azote, une suspension de NaH (12 mmol) dégraissé dans 20 mL de THF anhydre est refroidie à 0°C. A cette suspension sont ajoutés goutte à goutte l'aminopropyltrialcoxysilane (10 mmol) et le CS₂ (15 mmol). Cette addition s'accompagne d'une forte effervescence due à la libération de H₂ et d'une coloration jaune du milieu réactionnel. Après une demi-heure sous agitation à 0°C, le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 2 heures. Les siloxydithiocarbamates sont isolés par évaporation sous pression réduite du mélange réactionnel et sont utilisés sans purification supplémentaire.

Les monomères siloxydithiocarbamate sont des solides ou des huiles jaunes.

IV.1.1.2. Synthèse des *N,N*-dialkyldithiocarbamates 9a-b

IV.1.1.2.a. Synthèse des imines silylées 7a-b

A partir de l'acétaldéhyde

A température ambiante, l'acétaldéhyde (18 mmol) est additionné à l'APTES (10 mmol) solubilisé dans 10 mL d'éthanol anhydre sur tamis moléculaire (1,5 g) dans un bicol maintenu sous atmosphère inerte. La réaction est exothermique. Le bicol est ensuite scellé et est placé

sur une table d'agitation à température ambiante, toute une nuit. Après filtration, l'imine **7a** est isolée par évaporation du solvant sous pression réduite.

A partir du benzaldéhyde

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'azote, l'APTES (10 mmol) est solubilisé dans 10 mL d'éthanol anhydre sur tamis moléculaire (1,5 g). Le benzaldéhyde (10 mmol) est alors additionné. La réaction est exothermique. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 12 heures. Après filtration, l'imine **7b** est isolée par évaporation du solvant sous pression réduite.

Les imines synthétisées sont des huiles de couleur jaune pale.

IV.1.1.2.b. Réduction des imines : synthèse des amines secondaires 8a-b

Sous atmosphère inerte et à 0°C, le borohydrure de sodium (21 mmol) est ajouté à l'imine (10 mmol) solubilisée dans 15 mL d'éthanol anhydre. Cette réaction est exothermique et s'accompagne d'un dégagement gazeux d'hydrogène. Après 8 heures sous agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est évaporé sous pression réduite. Du dichlorométhane est ajouté au produit brut et les sels de bore sont éliminés par un lavage rapide de la phase organique à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis évaporée sous pression réduite.

Les amines secondaires silylées **8a-b** se présentent sous la forme d'une huile jaune pale.

IV.1.1.2.c. Synthèse des dithiocarbamates 9a-b

Les dithiocarbamates sont formés en suivant le même protocole que celui décrit précédemment pour la synthèse des *N*-alkyldithiocarbamates.

IV.1.2. Caractérisation des molécules synthétisées

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés au service commun de RMN de l'Université Henri Poincaré - Nancy I, sur deux spectromètres BRUKER : AM400 à 400 MHz et à 100 MHz et AC200 à 200 et 50 MHz. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au pic résiduel du solvant ou par rapport à l'étalon interne (TMS : Tétraméthylsilane : $\delta_H = 0$ ppm). La multiplicité des signaux RMN est décrite comme suit : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés en mode APT (Attached Proton test) afin de permettre l'identification plus aisée des carbones quaternaires et secondaires (signaux positifs) et des carbones primaires et tertiaires (signaux négatifs).

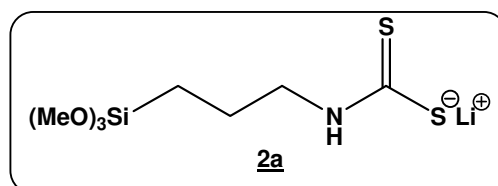
Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN ELMER 841. Les analyses ont été effectuées à l'aide de pastilles de NaCl ou de KBr.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par combustion sur un analyseur élémentaire FTA / Thermofinnigan Flash 1112 au service d'analyse élémentaire de l'Université H. Poincaré - Nancy I.

IV.1.2.1. *N*-alkyldithiocarbamates **2**, **4** et **6**

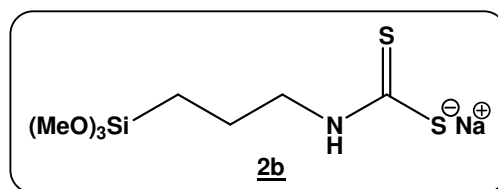
IV.1.2.1.a. *Mono*-siloxydithiocarbamates **2a-f**

Préparés à partir de l'APTMS



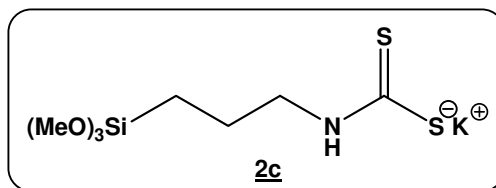
RMN ^1H (200 MHz, *dms* o -*d6*) : δ (ppm) = 8,0 (sl, NH), 3,48 (s, 9H), 3,37 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 1,60-1,47 (m, 2H), 0,56 (t, $J = 8,8$ Hz, 2H)

RMN ^{13}C (50 MHz, *dms* o -*d6*) : δ (ppm) = 214,8, 49,9, 49,7, 21,8, 6,3



RMN ^1H (200 MHz, *dms* o -*d6*) : δ (ppm) = 8,17 (sl, NH), 3,48 (s, 9H), 3,36 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 1,64-1,45 (m, 2H), 0,56 (t, $J = 9,4$ Hz, 2H)

RMN ^{13}C (50 MHz, *dms* o -*d6*) : δ (ppm) = 213,9, 50,3, 49,3, 22,2, 6,5

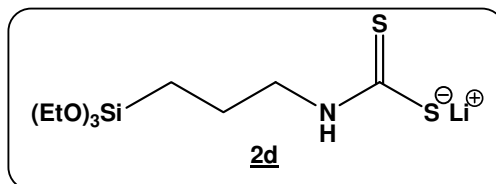


RMN ¹H (200 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,18 (sl, NH), 3,43 (s, 9H), 3,34 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,59-1,40 (m, 2H), 0,53 (t, *J* = 9,4 Hz, 2H)

RMN ¹³C (50 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 214,8, 49,9, 49,8, 21,8, 6,4

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 3368, 2942, 1627, 1487, 1292, 1082, 943

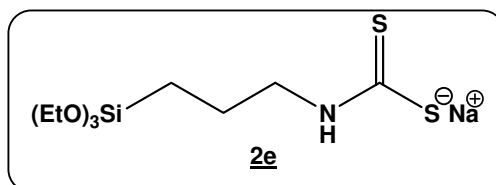
Préparés à partir de l'APTES



RMN ¹H (200 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 7,98 (sl, NH), 3,72 (q, *J* = 6,8 Hz, 6H), 3,30 (td, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,63-1,44 (m, 2H), 1,12 (t, *J* = 6,8 Hz, 9H), 0,46 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H)

RMN ¹³C (50 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 214,8, 57,9, 49,4, 22,4, 18,5, 7,9

IR (NaCl) : ν (cm⁻¹) = 3368, 2975, 1637, 1491, 1295, 1103, 1079, 945

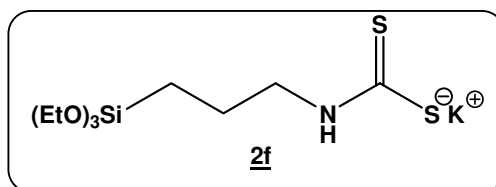


RMN ¹H (400 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,04 (sl, NH), 3,74 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H), 3,34 (td, *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,64-1,43 (m, 2H), 1,15 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H), 0,50 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H)

RMN ¹³C (100 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 213,9, 57,7, 49,2, 21,9, 18,1, 7,4

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 3400, 2974, 1631, 1518, 1490, 1294, 1104, 1079, 953

Analyse Élémentaire Calculée pour C₁₀H₂₂NNaO₃S₂Si : C, 37,59 ; H, 6,94 ; N, 4,38 ; Na, 7,20 ; O, 15,02 ; S, 20,07 ; Si, 8,79. **Trouvée** : C, 37,82 ; H, 7,04 ; N, 4,55 ; S, 20,28.

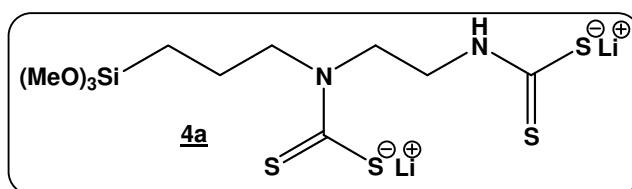


RMN ¹H (200 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,03 (sl, NH), 3,75 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H), 3,39 (td, *J* = 6,6 Hz, 2H), 1,66-1,45 (m, 2H), 1,16 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H), 0,52 (t, *J* = 8,4 Hz, 2H)

RMN ¹³C (50 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 214,5, 57,8, 49,5, 21,1, 18,3, 7,7

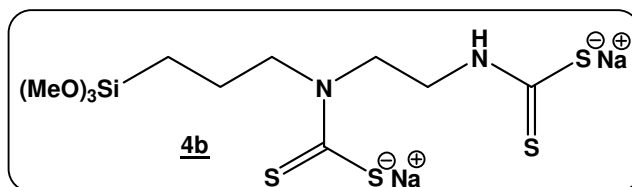
IR (NaCl) : ν (cm⁻¹) = 3338, 2974, 1625, 1485, 1293, 1102, 1079, 946

IV.1.2.1.b. *Bis*-siloxydithiocarbamates **4a-c**



RMN ¹H (200 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,39 (sl, NH), 4,18 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H), 3,95 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H), 3,58 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 3,49 (s, 9H), 1,83-1,72 (m, 2H), 0,49 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H)

RMN ¹³C (50 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 214,8, 214,0, 54,6, 49,8, 45,3, 19,8, 6,1

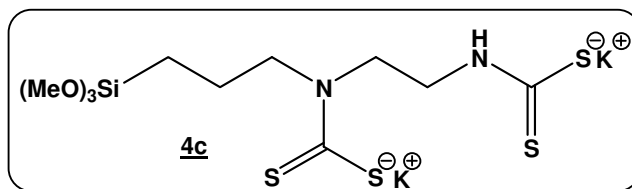


RMN ¹H (200 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,27 (sl, NH), 4,15 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 3,94 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 3,57 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 3,43 (s, 9H), 2,80-1,52 (m, 2H), 0,48 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H)

RMN ¹³C (50 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 214,4, 213,4, 54,8, 49,9, 45,1, 19,7, 6,0

IR (NaCl) : ν (cm⁻¹) = 3338, 2942, 1625, 1492, 1398, 1194, 1090, 959 cm⁻¹

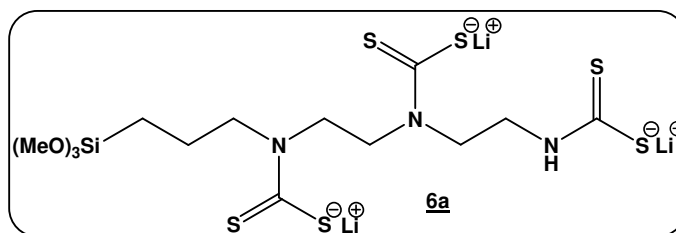
Analyse Élémentaire Calculée pour C₁₀H₂₀N₂Na₂O₃S₄Si : C, 28,69 ; H, 4,82 ; N, 6,69 ; Na, 10,98 ; O, 11,47 ; S, 30,64 ; Si, 6,71. **Trouvée** : C, 28,29 ; H, 5,37 ; N, 7,02 ; S, 30,21.



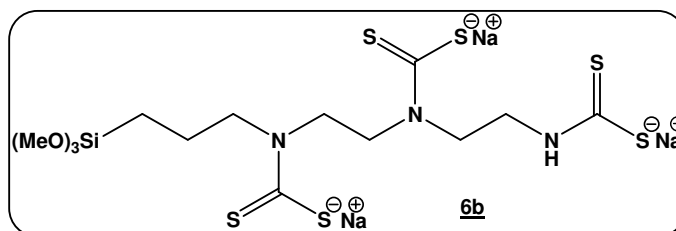
RMN ¹H (200 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,28 (sl, NH), 4,13 (t, *J* = 4,8 Hz, 2H), 3,92 (t, *J* = 4,6 Hz, 2H), 3,55 (t, *J* = 4,8 Hz, 2H), 3,45 (s, 9H), 1,83-1,48 (m, 2H), 0,46 (t, *J* = 4,2 Hz, 2H)

RMN ¹³C (50 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 214,6, 213,7, 54,7, 49,9, 45,1, 19,7, 6,0

IV.1.2.1.c. *Tris*-siloxydithiocarbamates **2a-f**



RMN ¹H (400 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,56 (sl, NH), 4,32 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H), 4,27-4,09 (m, 4H), 4,04-3,86 (m, 4H), 3,47 (s, 9H), 1,93-1,60 (m, 2H), 0,49 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H)

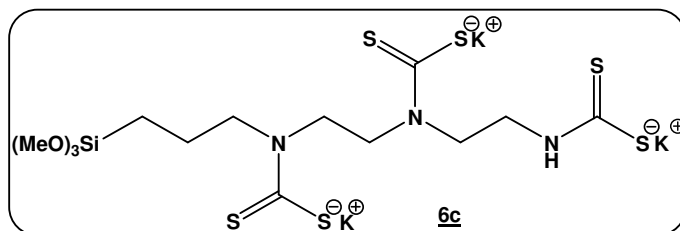


RMN ¹H (400 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,57 (sl, NH), 4,30 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H), 4,25-4,12(m, 4H), 4,02-3,92 (m, 4H), 3,46 (s, 9H), 1,72-1,61 (m, 2H), 0,46 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H)

RMN ¹³C (100 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 215,4, 214,7, 213,8, 56,4, 50,8, 49,6, 48,1, 48,0, 46,7, 21,3, 7,1

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 3395, 2974, 2942, 1463, 1397, 1189, 1039, 959

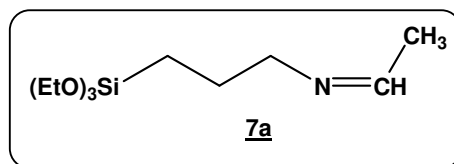
Analyse Élémentaire Calculée pour C₁₃H₂₄N₃Na₃O₃S₆Si : C, 27,89 ; H, 4,32 ; N, 7,51 ; Na, 12,32 ; O, 8,57 ; S, 34,37 ; Si, 5,02. **Trouvée** : C, 27,58 ; H, 4,62 ; N, 7,63 ; S, 33,95.



RMN ¹H (200 MHz, dms_o-d₆) : δ (ppm) = 8,67 (sl, NH), 4,40-4,32 (m, 2H), 4,28-4,17 (m, 4H), 4,09-3,92 (m, 4H), 3,48 (s, 9H), 1,83-1,63 (m, 2H), 0,49 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H)

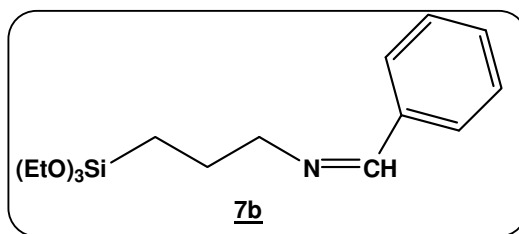
IV.1.2.2. *N-N*, dialkyldithiocarbamates **9**

IV.1.2.2.a. Imines silylées **7a-b**



RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,70 (ql, *J* = 4,6 Hz, 1H), 3,82 (q, *J* = 6,8 Hz, 6H), 3,35 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H), 1,94 (d, *J* = 4,6 Hz, 3H), 1,80-1,60 (m, 2H), 1,22 (t, *J* = 6,8 Hz, 9H), 0,60 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H)

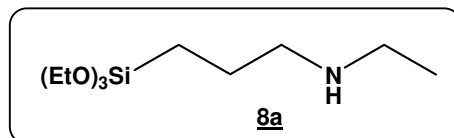
RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 160,3, 63,6, 58,0, 23,8, 21,7, 18,1, 7,8



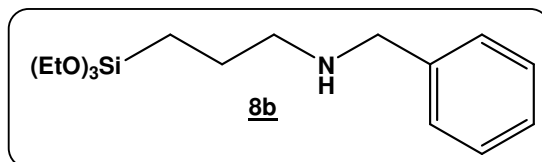
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,26 (s, 1H), 7,75-7,60 (m, 2H), 7,45-7,30 (m, 3H), 3,82 (q, *J* = 7,2 Hz, 6H), 3,61 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H), 1,93-1,74 (m, 2H), 1,22 (t, *J* = 7,2 Hz, 9H), 0,68 (t, *J* = 8,2 Hz, 2H)

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 165,0, 133,7, 127,7, 126,9, 125,8, 57,5, 53,7, 24,9, 18,7, 8,0

IV.1.2.2.b. Amines secondaires silylées 8a-b



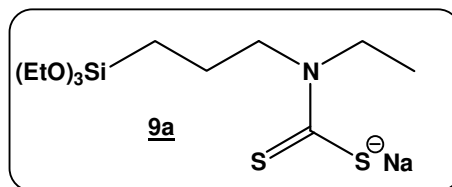
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 3,82 (q, $J = 7,2$ Hz, 6H), 2,80-2,50 (m, 4H), 1,60-1,42 (m, 2H), 1,23 (q, $J = 6,8$ Hz, 9H), 1,11 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 0,63 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H)



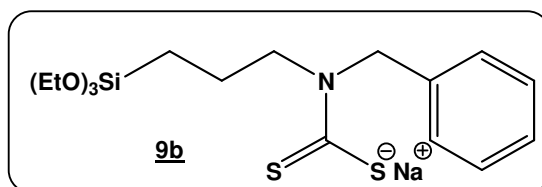
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7,4-7,1 (m, 5H), 3,81 (q, $J = 6,8$ Hz, 9H), 2,62 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,74-1,51 (m, 2H), 1,21 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H), 0,64 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H)

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 140,7, 128,3, 128,0, 126,8, 58,3, 53,8, 52,1, 23,4, 18,3, 8,0

IV.1.2.2.c. *N-N*, dialkyldithiocarbamates 9a-b



RMN ^1H (200 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$) : δ (ppm) = 3,97 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H), 3,77 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H), 2,37-2,23 (m, 2H), 1,43-1,31 (m, 2H), 1,15 (q, $J = 7,0$ Hz, 9H), 0,97 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H), 0,50 (t, $J = 5,0$ Hz, 2H)



RMN ^1H (200 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$) : δ (ppm) = 7,40-7,20 (m, 5H), 5,43 (m, 2H), 3,85 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H), 3,66 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H), 1,12 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H), 0,39 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H)

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 215,4, 140,2, 128,9, 128,1, 127,2, 58,7, 56,0, 55,2, 20,6, 19,0, 10,3

IV.2. Fonctionnalisation des silices par les groupements dithiocarbamate et cyclame

IV.2.1. Silices étudiées

Plusieurs types de silices ont été fonctionnalisés dans le cadre de ce travail :

- une silice non organisée commercialisée par Merck : Kieselgel K60,
- deux silices mésostructurées SBA-15 et MCM-41 synthétisées par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) de Mulhouse.

IV.2.1.1. Protocoles de synthèse des silices mésostructurées

Ces deux silices sont synthétisées en utilisant le principe du procédé sol-gel. La SBA-15 est préparée d'après un mode opératoire dérivé de la synthèse décrite par Zhao *et al.*²⁶⁸ La MCM-41 est quant à elle synthétisée d'après un protocole publié par Schumacher *et al.*²⁶⁹

• MCM-41

A un mélange eau – éthanol (50 mL/50 mL) maintenu sous agitation et à température ambiante sont délicatement ajoutés 0,9 g de bromure d'hexadécyltriméthylammonium. Après dissolution du composé, 13,6 mL d'une solution d'hydroxyde d'ammonium sont additionnés. La solution est alors laissée 10 min sous agitation, avant l'ajout de 3,64 mL de TEOS. L'agitation est alors maintenue pendant 6 heures à température ambiante. La solution est ensuite placée dans un ballon équipé d'un réfrigérant et chauffée à 90°C sous agitation pendant 24 heures.

Le solide est alors isolé par filtration sur büchner, abondamment rincé à l'eau et laissé sécher à l'étuve à 70°C pendant 12 heures.

La calcination du tensioactif est réalisée par chauffage du matériau à l'air avec une montée en température de 4 heures jusqu'à 550°C et 6 heures à cette température.

²⁶⁸ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552

²⁶⁹ K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, K. K. Unger, R. Ulrich, A. du Chesne, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Advanced Materials*, **1999**, 14, 1194-1198

- **SBA-15**

4 grammes de tensioactif pluronic P123 sont additionnés à une solution d'acide chlorhydrique obtenue par dilution de 19,4 mL d'acide chlorhydrique concentré dans 126,8 mL d'eau distillée. La solution est vigoureusement agitée à 40°C dans un bain d'huile jusqu'à la dissolution complète du tensioactif (~3 heures). 9,1 mL de TEOS sont ensuite rapidement additionnés et la solution est maintenue sous agitation à 40°C pendant 24 heures. Elle est ensuite placée à l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

Le solide est isolé par filtration sur büchner, rincé avec un peu d'eau puis de l'éthanol avant d'être laissé à sécher à l'étuve à 90°C pendant 12 heures.

La calcination du tensioactif est réalisée par chauffage du matériau à l'air avec une montée en température de 4 heures jusqu'à 500°C et 6 heures à cette température.

IV.2.1.2. Caractéristiques des matériaux*

- **K60**

Aire spécifique : 457 m²/g

Volume poreux : 0,81 mL/g

Taille de pore moyen : 70 Å

Taille moyenne des particules : 118 µm

- **MCM-41**

Aire spécifique : 1033 m²/g

Volume poreux : 0,78 mL/g

Taille de pore moyen : 30 Å

Elle se présente sous la forme de billes de 0,2 à 0,5 µm de diamètre

- **SBA-15**

Aire spécifique : 836 m²/g

Volume poreux : 1,13 mL/g

Taille de pore moyen : 70 Å

Elle se présente sous la forme de cristaux de 0,8 µm.

* Contrairement à la silice commerciale K60, les silices SBA-15 et MCM-41 sont synthétisées en laboratoire. Par conséquent, leurs caractéristiques (aire spécifique et volume

poreux notamment) peuvent légèrement varier d'une synthèse à l'autre. Ici, les valeurs présentées sont celles propres à deux matériaux ayant été employés au cours de ce travail de thèse.

IV.2.2. Fonctionnalisation par les groupements dithiocarbamate

IV.2.2.1. Greffage de la silice par l'APTES ou le dérivé siloxydithiocarbamate 2

Les protocoles de fonctionnalisation de silices par ces deux organosilanes sont semblables. Les silices aminées sont commercialement disponibles mais peuvent être facilement synthétisées par greffage de l'APTES, tel que nous l'avons fait.

Deux millimoles de l'organosilane (APTES ou siloxydithiocarbamate 2) et 50 mL de toluène anhydre sont utilisés par gramme de silice à fonctionnaliser. Celle-ci est préalablement placée toute une nuit à l'étuve à 130°C. Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, l'organosilane est additionné à la silice en suspension dans le toluène anhydre. Après deux heures au reflux, le solide est filtré, rincé avec du toluène et laissé sécher deux heures à l'étuve à 100°C. La silice ainsi obtenue est conservée dans un dessiccateur sous vide.

IV.2.2.2. Fonctionnalisation en deux étapes : réaction de la silice aminée avec le disulfure de carbone

○ Réaction sans base

La silice aminée est traitée avec 1,5 équivalents de CS₂ (en considérant une teneur en fonctions amine de 2 mmol/g de matériau fonctionnalisé) pendant deux heures au reflux du toluène. Elle est ensuite filtrée, rincée avec du toluène et mise à sécher à l'étuve à 100°C pendant deux heures puis conservée sous vide dans un dessiccateur.

○ Réaction en présence d'une base

Le protocole ci-après est basé sur la procédure expérimentale décrite par Leyden et Luttrell en 1975,¹⁶⁹ couramment reprise dans des publications ultérieures.^{164,165}

¹⁶⁴ J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38

¹⁶⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284

¹⁶⁹ D. E. Leyden, G. H. Luttrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617

La silice aminée est traitée avec 1,5 équivalents de CS₂ en présence d'hydroxyde de tétraéthylammomium à 25 % dans le méthanol (nombre de moles égal à celui de CS₂), d'isopropanol et de toluène. 50 mL de toluène et 10 mL d'isopropanol sont utilisés par gramme de silice aminée. Après deux heures à reflux, la silice est filtrée, rincée avec de l'isopropanol et du toluène, laissée sécher deux heures à 100°C puis conservée dans un dessiccateur sous vide.

IV.2.3. Fonctionnalisation par les groupements cyclame

Une millimole du dérivé silylé du cyclame et 50 mL de toluène anhydre sont utilisés par gramme de silice à fonctionnaliser. Celle-ci est préalablement placée toute une nuit à l'étuve à 130°C. Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, l'organosilane est additionné à la silice en suspension dans le toluène anhydre. Après deux heures au reflux, le solide est filtré, rincé avec du toluène et laissé sécher deux heures à l'étuve à 130°C. La silice ainsi obtenue est conservée dans un dessiccateur sous vide.

IV.3. Caractérisation des matériaux

IV.3.1. Analyse élémentaire

Cette technique a été employée dans la caractérisation des monomères dithiocarbamate silylés synthétisés et afin de déterminer les taux de fonctionnalisation des silices modifiées préparées.

L'analyse élémentaire conduit aux pourcentages massiques des éléments C, H, N, S, O présents dans l'échantillon. La combustion de celui-ci a lieu à haute température (940°C) en présence d'anhydride tungstique (WO_3) et sous courant d'oxygène pendant un temps très court (15s). La décomposition résultante génère du CO_2 , H_2O , SO_2 et des oxydes d'azote NO_x , réduits en diazote par du cuivre, tandis que le montage est balayé par un courant d'hélium. Ces produits de combustion sont ensuite dosés par chromatographie gazeuse.

Les compositions centésimales pour les éléments C, H, N, O et S ont été obtenues par combustion sur un analyseur élémentaire FTA / Thermofinnigan Flash 1112 au Service d'Analyse Élémentaire de l'Université H. Poincaré - Nancy I.

IV.3.2. Isotherme d'adsorption de N_2 à 77K : Analyse BET

L'analyse BET est basée sur l'adsorption de gaz à la surface d'un solide poreux. Elle a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour déterminer l'aire spécifique des silices, la taille de leurs pores ainsi que leur volume poreux total. Cette technique permet également de caractériser la structure poreuse d'un matériau.

Les phénomènes d'adsorption de gaz à la surface de solides sont dus à des forces d'interaction, liaisons de Van der Waals et liaisons hydrogène, entre les atomes constituant la couche superficielle de ce solide et les molécules de la phase gazeuse. Ces phénomènes interviennent quelles que soient la nature du matériau et du gaz.

L'appareil Coulter SA3100 utilisé au laboratoire permet de mesurer par une technique volumétrique la quantité de gaz adsorbée par le solide (cm^3/g) en fonction de la pression relative, qui représente la pression d'équilibre du gaz P par rapport à sa pression de vapeur saturante P_0 . Dans notre cas, le gaz sonde employé est l'azote, mais il peut s'agir d'eau, de benzène ou d'argon. La courbe résultante est une isotherme d'adsorption-désorption de N_2 .

Pour des raisons pratiques et historiques, les mesures sont réalisées à 77 K, température d'ébullition de l'azote.

La partie de l'isotherme enregistrée à de faibles pressions, entre $P/P_0 = 0,05$ et $0,15$, correspond à la formation d'une monocouche d'azote à la surface de la silice. Le recours à l'équation de BET (Brunauer, Emmett et Teller, du nom des auteurs l'ayant établie) conduit alors à la surface spécifique de la silice (m^2 / g).

A des pressions relatives plus élevées et jusqu'à $P/P_0 > 0,4$ s'effectue l'adsorption de la seconde couche de molécules gazeuses et le remplissage des micropores.

Pour $P/P_0 > 0,4$, l'isotherme traduit l'adsorption multicouche ainsi que la condensation capillaire du gaz dans les mésopores et une partie des macropores du matériau. Au fur et à mesure que la pression relative augmente, la proportion des pores remplis par l'azote augmente jusqu'à saturation c'est-à-dire $P/P_0 = 1$.

L'adsorption est un phénomène réversible qui peut être obtenu par diminution de la pression de gaz et auquel est associée une isotherme de désorption.

A chaque structure poreuse d'un solide correspond une isotherme caractéristique, l'IUPAC en recense 6 types, présentés Figure 89 :

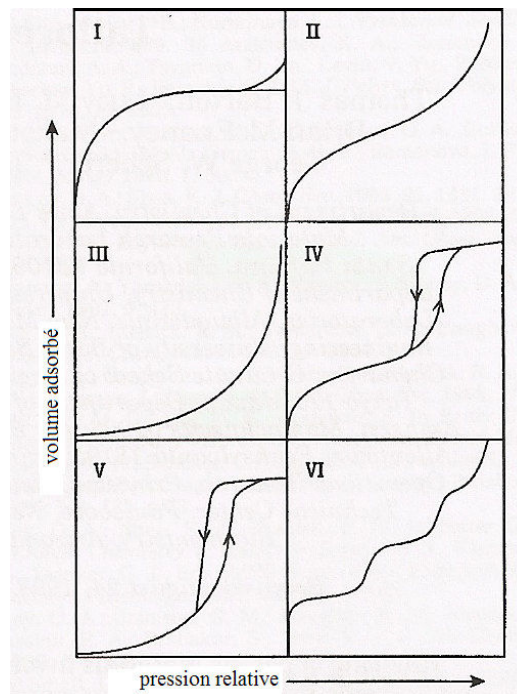


Figure 89 : Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC.

- le type I est caractéristique d'adsorbants microporeux, l'adsorption des molécules est limitée par effet stérique à une ou deux couches ;
- les types II et III sont propres aux solides non poreux et macroporeux, pour lesquels le nombre de couches de molécules adsorbées n'est en principe pas limité ;
- les types IV et V sont caractéristiques de solides mésoporeux, présentant une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les mésopores ;
- le type VI correspond à une adsorption multicouche sur un substrat non poreux ou macroporeux.

Les silices mésoporeuses se caractérisent par des isothermes de type IV. L'apparition d'une hystérèse sur les isothermes d'adsorption des matériaux mésoporeux à des pressions supérieures à 0,4 est due au fait que le processus d'adsorption-désorption est non réversible : la quantité d'adsorbat sur la branche de la désorption est toujours plus grande que sur la branche d'adsorption.

En général, la fonctionnalisation de la silice conduit à une diminution de la surface spécifique, de la taille des pores et du volume poreux total du matériau, mais n'affecte pas la forme de l'isotherme.

IV.3.3. Diffraction des Rayons X : DRX

Cette technique a été employée pour caractériser l'organisation à longue distance des silices mésostructurées SBA-15 et MCM-41 étudiées, elle repose sur l'interaction des rayons X avec la matière.

Les analyses ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre PANanalytical X'PERT PRO, équipé d'une anode de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$, $0,5 < 2\theta < 10^\circ$, $0,02 \text{ }^\circ/\text{s}$) par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse.

Le solide à analyser est irradié par des rayons X de longueur d'onde λ . Lorsque cette longueur d'onde incidente est du même ordre de grandeur que la distance entre les plans du réseau cristallin du solide, indexés par les indices de Miller hkl, alors ce solide diffracte les rayons X.

Le phénomène de diffraction est illustré Figure 90 et obéit à la loi de Wulf-Bragg.

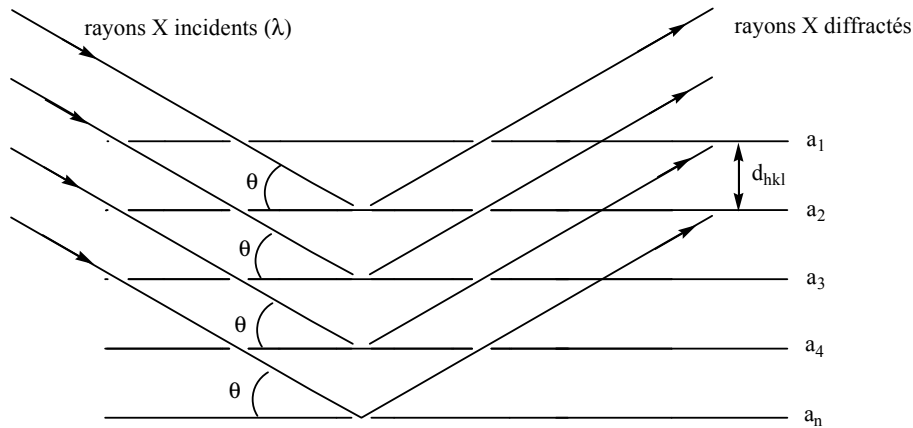


Figure 90 : Représentation schématique du phénomène de diffraction des rayons X par un solide avec λ : longueur d'onde du rayonnement incident ; θ : angle de diffraction ; d_{hkl} : distance entre les plans du réseau cristallin ; a_n : plans réticulaires.

Loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Équation 17}$$

avec : n = nombre entier

λ = longueur d'onde du rayon incident

d_{hkl} = distance entre les plans du réseau cristallin

θ = angle de diffraction ou angle de Bragg

Les diffractogrammes représentent l'intensité de diffraction en fonction de l'angle de Bragg.

Si les silices non organisées sont amorphes et par conséquent ne diffractent pas les rayons X, les silices mésostructurées sont certes constituées de murs de silice amorphe mais organisés à longue distance, ce qui est visible par diffraction des rayons X aux petits angles ($0,4^\circ < \theta < 5^\circ$). Cette technique est d'ailleurs appelée SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Comme dit précédemment, à chaque type d'organisation correspond un diffractogramme caractéristique. Les matériaux SBA-15 et MCM-41 possèdent une organisation hexagonale de leurs pores, dont le diffractogramme typique est présenté Figure 91.

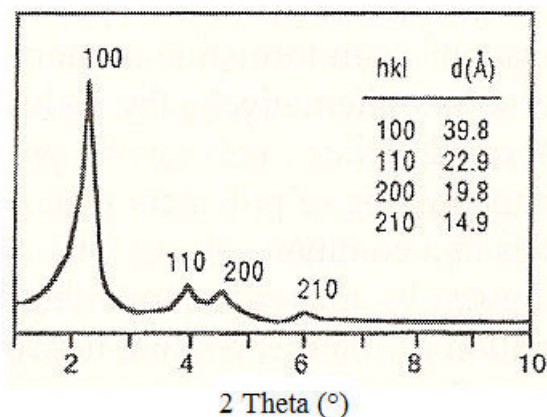


Figure 91 : Diffractogramme typique d'une silice mésostructurée à l'organisation hexagonale de type MCM-41.

IV.3.4. Spectroscopie de Photoélectrons X : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Cette technique a ici été mise en œuvre pour l'analyse des silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate et cyclame. L'analyse du signal de l'azote permet de déterminer la proportion de groupements amine et ammonium, tandis que l'élément soufre renseigne sur les degrés d'oxydation des fonctions dithiocarbamate.

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra. La source, constituée d'une anode d'aluminium, émet des photons X d'énergie 1486,6 eV (raie $K\alpha$ de l'aluminium).

La spectroscopie de photoélectron X, aussi appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de surface, non destructive et quantitative, basée sur l'interaction des photons avec la matière : l'effet photoélectrique.

L'échantillon est irradié par un rayonnement monochromatique de photons d'énergie $h\nu$. L'énergie d'un photon peut alors être absorbée par un électron d'un atome du solide, provoquant ainsi son éjection hors du matériau, avec une énergie cinétique E_c . L'appareillage permet la mesure précise de cette énergie cinétique, qui conduit à l'énergie de liaison du photoélectron dans le matériau, reportée sur le spectre enregistré. L'expérience est conduite sous un vide poussé, environ 10^{-8} Torr, de façon à ce que le photoélectron éjecté conserve son énergie cinétique constante, mais aussi afin de préserver la surface de l'échantillon de toute contamination extérieure.

Cette technique renseigne sur les éléments présents dans l'échantillon, car à chaque atome de la classification périodique (sauf l'hydrogène) correspondent des valeurs d'énergies de liaison propres, mais aussi sur l'environnement chimique des atomes, puisque le déplacement chimique des signaux, de quelques eV, dont les valeurs pour chaque élément sont tabulées, permet de déterminer leur degré d'oxydation. De manière générale, plus le degré d'oxydation d'un élément est grand et plus l'énergie de liaison associée est importante.

L'XPS permet l'analyse de la surface des matériaux. Les photoélectrons analysés dont l'énergie cinétique est comprise entre 0 et 1500 eV proviennent des couches superficielles de l'échantillon situées à une profondeur entre 0,3 et 3 nm.

IV.3.5. Résonance magnétique nucléaire du solide : RMN

Les analyses de RMN ^{13}C CP MAS en phase solide ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse. Les conditions d'enregistrement sont précisées dans le Tableau 26. Les spectres ont été traités avec le logiciel Topspin.

Tableau 26 – Paramètres expérimentaux d'enregistrement des spectres RMN ^{13}C CP MAS à l'état solide.

Paramètres d'enregistrement	
ω_0 (MHz)	75,47
$\pi/2$ (μs)	4 à 5
Temps de recyclage (s)	10
Temps de contact (ms)	2
Fréquence de rotation (kHz)	4

Grâce à l'existence d'un moment magnétique associé, un noyau possédant un spin de valeur $\frac{1}{2}$ (tels que ^1H et ^{13}C) peut être considéré comme une aiguille aimantée microscopique dont l'orientation est quelconque, sauf si elle est placée dans un champ magnétique. Elle peut alors s'orienter soit parallèlement à celui-ci, soit anti-parallèlement. On crée ainsi deux niveaux d'énergie distincts (un niveau de basse énergie et un niveau de haute énergie). Lorsque le noyau est soumis à une radiation électromagnétique de fréquence ν , une transition peut avoir lieu entre ces deux niveaux. La fréquence à laquelle a lieu cette transition est appelée fréquence de résonance (ν_0). La spectroscopie de résonance nucléaire enregistre l'énergie nécessaire pour faire passer le noyau à l'état de haute énergie, sous forme d'un signal de

fréquence. La position de ce signal, appelée déplacement chimique et exprimée en partie par million par rapport à une référence, dépend de la nature des liaisons de l'atome visé et renseigne ainsi sur l'environnement local du noyau.

Pour réaliser des mesures de résonance nucléaire, il faut un champ magnétique homogène, un émetteur haute fréquence pour l'irradiation de l'échantillon et une unité de mesure pour enregistrer l'énergie de résonance absorbée en fonction de la fréquence ou de l'intensité du champ. Pour des raisons de sensibilité et de dispersion en déplacements chimiques, le champ magnétique doit être aussi élevé que possible.

A cause de la faible proportion de ^{13}C dans le mélange naturel des isotopes du carbone (1,108%) et de sa constante gyromagnétique nettement plus faible en comparaison de celle du proton, les intensités des signaux du ^{13}C et du ^1H sont dans un rapport 1:6000 pour des concentrations équivalentes en H et C. Cette faible abondance naturelle permet de faire abstraction de tout couplage carbone-carbone. Les résonances ne sont donc élargies que par deux facteurs, l'anisotropie d'effet d'écran et les couplages dipolaires ou indirects avec les noyaux abondants, (généralement les protons).

Si en phase liquide, le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenniser l'anisotropie des interactions, il n'en est pas de même dans les solides. Les résonances enregistrées en phase solide sont donc plus larges que celles observées à l'état liquide.

Pour augmenter la sensibilité des mesures en RMN ^{13}C , des méthodes ont été mises au point. Ainsi, les couplages dipolaires ou indirects peuvent être annihilés par découplage de spin. L'élargissement dû à l'anisotropie d'effet d'écran peut être moyennée par rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning). Cette méthode conduit à de véritables spectres haute résolution en phase solide qui ne contiennent cependant que des informations de déplacements chimiques. On peut améliorer les performances par transfert de polarisation des noyaux abondants vers les noyaux rares (Cross Polarization).

Ainsi, la technique RMN ^{13}C CP MAS consiste à transférer l'aimantation des protons (noyaux abondants) vers les carbones (noyaux plus rares) via le couplage dipolaire entre ces deux noyaux. Cela permet d'augmenter le rapport signal/bruit. Du temps de transfert de l'aimantation (temps de contact) dépend la proximité spatiale des noyaux observés. Pour de faibles temps de contact, seuls les carbones les plus proches des protons seront observés, ce qui explique que les carbones quaternaires soient les plus difficiles à observer, contrairement

aux carbones primaires. Ainsi, contrairement à la technique MAS, le recours à la polarisation croisée ne permet pas d'obtenir des informations quantitatives.

La séquence de polarisation croisée est schématisée Figure 92.

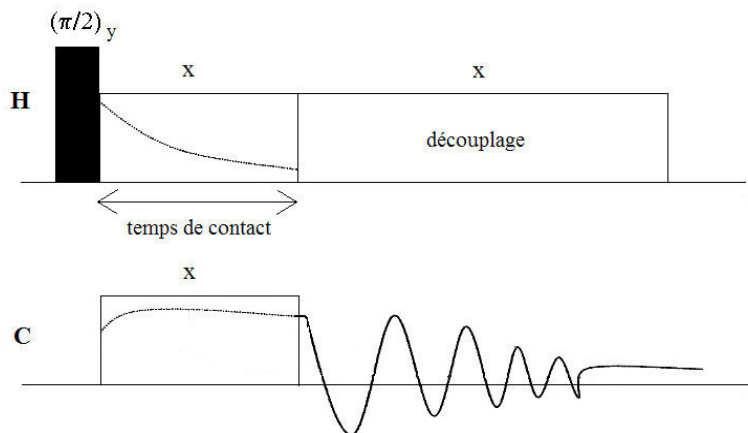


Figure 92 : Séquence de polarisation croisée.

Le découplage du proton permet d'augmenter l'intensité du signal enregistré et d'éliminer tous les couplages proton-carbone.

IV.4. Analyse d'espèces métalliques

IV.4.1. Analyse en solution

IV.4.1.1. Analyse par torche à plasma : ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)

Cette spectroscopie atomique d'émission est une méthode d'analyse élémentaire et quantitative d'un élément en solution aqueuse et repose sur les transitions énergétiques des atomes. Elle a été mise en œuvre dans le cadre de ce travail pour le dosage de cuivre et de cobalt.

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire sur deux appareils : un Perkin-Elmer Plasma 2000 et un Jobin-Yvon Ultima.

Lorsqu'un atome passe par perte d'électron de son état fondamental M stable à un état excité, M* de plus haute énergie, il absorbe de l'énergie. La relaxation ultérieure de l'état excité instable à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon, dont le rayonnement se situe dans le domaine du visible (entre 160 et 800 nm). La spectroscopie d'émission atomique repose sur ce principe et consiste en l'analyse de ces raies d'émission.

Le dosage spectroscopique d'espèces atomiques ne peut se faire que dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels soient bien séparés les uns des autres. Il s'ensuit que la première étape de toute spectroscopie atomique est l'atomisation, un processus par lequel l'échantillon à analyser est volatilisé et décomposé de manière à obtenir un gaz atomique.

Tout commence dans la chambre de nébulisation où l'échantillon aqueux est dispersé en fines gouttelettes dans un flux d'argon. L'aérosol ainsi formé est entraîné par le flux de gaz vers la torche à plasma.

Le plasma est formé à partir d'argon gazeux auquel sont appliquées des décharges électriques. Sous l'effet de celles-ci, les atomes sont ionisés et les électrons ainsi générés sont accélérés dans un champ électromagnétique. Leur énergie cinétique est telle qu'ils entrent en collision avec d'autres atomes, provoquant leur ionisation. Il en résulte une ionisation en chaîne, qui aboutit à la formation du plasma, dont la température peut atteindre jusque 10000°C.

Dès que les gouttelettes de l'échantillon pénètrent dans ce plasma, elles sont désolvatées et les particules solides résultantes sont immédiatement vaporisées, les éléments sont alors atomisés et ionisés : les atomes ou ions passent de l'état fondamental à un état excité instable, avant de retourner dans leur état énergétique le plus stable, qui s'accompagne de l'émission de radiations dans le domaine du visible.

Chaque élément est caractérisé par l'émission de raies de longueur d'onde qui lui sont propres et un même atome peut émettre à différentes longueurs d'onde. Il en résulte que la présence des différentes espèces dans le plasma conduit à l'émission d'une radiation polychromatique. Un monochromateur est donc indispensable afin de ne détecter qu'une seule longueur d'onde correspondant à la raie la plus sensible de l'élément à doser. Dans le cas du cuivre, la longueur d'onde choisie est $\lambda_{\text{Cu}} = 327,396 \text{ nm}$, pour le cobalt ; $\lambda_{\text{Co}} = 238,292 \text{ nm}$.

Si la longueur d'onde est propre à un élément, l'aire du signal enregistré est quant à elle liée à la quantité des atomes de celui-ci.

Avant tout dosage, une gamme de solutions étalons de l'élément à doser est analysée de façon à tracer une droite de calibration reportant l'aire du signal obtenu à une longueur d'onde déterminée en fonction de la concentration de cet élément. L'aire du pic mesuré pour l'échantillon à doser est reportée sur cette droite et permet d'accéder à sa concentration en solution.

Cette technique permet de mesurer des concentrations inférieures à 10^{-6} M . De plus, par le choix approprié des longueurs d'onde, elle permet également de doser plusieurs éléments lors d'une même analyse. Si elle s'applique à la quantification de pratiquement tous les éléments de la classification périodique, le dosage de mercure dans notre cas ne s'est pas avéré probant. Il semblerait que les cations s'accumulent le long des parois du conduit assurant l'arrivée de la solution dans la chambre de nébulisation, conduisant à des valeurs de concentrations incohérentes.

Néanmoins, si cette méthode est parfaitement adaptée au dosage d'éléments métalliques en solution, elle ne livre aucune information sur le degré d'oxydation ou la forme sous laquelle se trouve l'élément considéré.

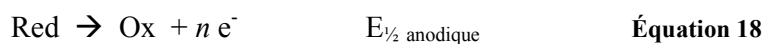
IV.4.1.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques ont été mises en œuvre au cours de ce travail afin, soit de doser des espèces métalliques en solution, soit de caractériser les silices fonctionnalisées notamment la vitesse de transfert de matière en leur sein.

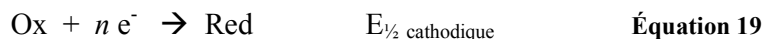
IV.4.1.2.a. Généralités

Les techniques électrochimiques sont basées sur l'exploitation des réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction d'une espèce à la surface d'une électrode. Ces réactions impliquent un transfert d'électrons entre l'espèce électroactive et l'électrode et sont divisées en deux catégories :

- les réactions d'oxydation, qui correspondent à la perte d'un ou plusieurs électrons par l'espèce électroactive :



- les réactions de réduction, qui se caractérisent par un gain d'électron(s) :



A chaque réaction est associé un potentiel caractéristique, appelé potentiel de demi-vague.

Les expériences effectuées ici sont réalisées avec des montages à trois électrodes :

- une électrode de travail ou électrode indicatrice. C'est au niveau de l'interface entre la surface de cette électrode et la solution qu'ont lieu les phénomènes électrochimiques. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs sortes d'électrodes de travail ont été utilisées : des disques plans de carbone vitreux ou d'or de 4 mm de diamètre sertis dans un barreau de matériau inerte, des ultramicroélectrodes de carbone, ainsi que des électrodes à pâte de carbone modifiées ;

- une électrode de référence. Elle se caractérise par son potentiel constant et permet d'imposer ou de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Ici, il s'agit de l'électrode au chlorure d'argent, notée Ag/AgCl ;

- une électrode auxiliaire ou contre électrode, assurant le passage du courant traversant l'électrode de travail sans passer par l'électrode de référence. Elle joue le rôle symétrique à celui de l'électrode indicatrice (anode quand l'électrode de travail est une cathode, et vice versa) et se doit d'être constituée d'un métal inattaquable. Nous avons employé un fil de platine ou d'or pour nos expériences.

Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat, appareil qui génère des signaux d'une part et impose et contrôle la tension ou le courant appliqué à l'électrode de travail d'autre part. Plusieurs potentiostats ont été utilisés dans le cadre de cette thèse : un Autolab et un μ Autolab, GPES Electrochemical Analysis System, EcoChemie, ainsi qu'un potentiostat / galvanostat Modèle 273, EGG Instruments, Princeton Applied Research.

Dans toute mesure électrochimique, il est primordial de contrôler l'état de surface de l'électrode de travail. C'est pourquoi avant toute mesure, l'électrode de travail (sauf pour les électrode à pâte de carbone qui sont polies sur une feuille de papier) subit un traitement mécanique qui consiste à polir sa surface à l'aide de tissus recouverts de substances abrasives, dans notre cas de la poudre de diamant et de l'alumine (1 μm , 0,3 μm et 0,05 μm), suivi d'un rinçage de sa surface à l'eau distillée et à l'éthanol 95 %. Ainsi, la surface électroactive de l'électrode se rapproche au mieux de sa surface géométrique.

Ce traitement mécanique peut être suivi d'un traitement électrochimique, qui consiste à appliquer un potentiel élevé, c'est-à-dire oxydant, à l'électrode de travail de façon à débarrasser sa surface d'éventuelles impuretés.

IV.4.1.2.b. Méthodes voltampérométriques

Les techniques voltampérométriques ont pour objet la mesure du courant traversant l'électrode de travail en fonction du potentiel qui lui est imposé. Les courbes $i = f(E)$ résultantes constituent des voltampérogrammes.

Plusieurs types de voltampérométries ont été mis en œuvre.^{270,271,272}

• La voltampérométrie cyclique

Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un balayage en potentiel dit triangulaire (linéaire) : (1) un balayage « aller » à partir d'un potentiel à courant nul E_i jusqu'à une valeur finale E_f , puis (2) le balayage « retour » de E_f à E_i . Le signal d'excitation délivré par le potentiostat correspondant est représenté Figure 93.

²⁷⁰ Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisations*, vol P3, P-2126 (03-1999)

²⁷¹ Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisations*, vol P3, P-2127 (03-1999)

²⁷² Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisations*, vol P3, P-2128 (03-1999)

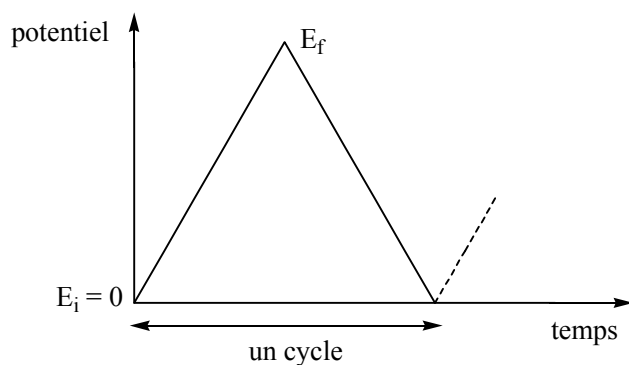


Figure 93 : Représentation du signal d'excitation imposé à l'électrode de travail par le potentiostat en fonction du temps selon la méthode voltampérométrique cyclique avec E_i : potentiel initial ; E_f : potentiel final.

Cette mesure est réalisée en milieu non agité. Le voltampérogramme enregistré a une forme cyclique, dont l'allure générale est présentée Figure 94 et commentée ci dessous.

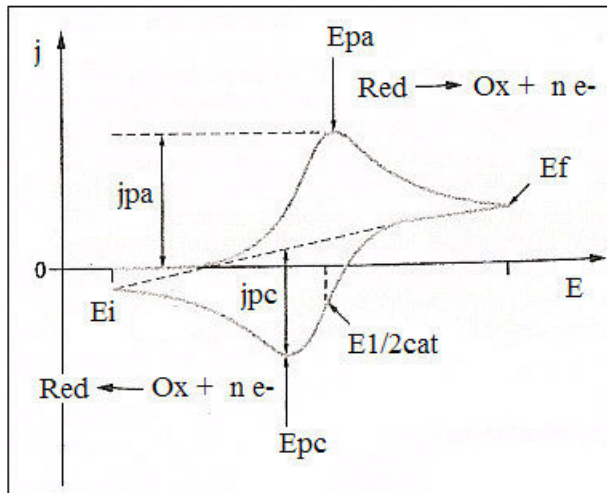


Figure 94 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique, avec E_{pa} : potentiel de pic anodique (V) ; E_{pc} : potentiel de pic cathodique (V) ; j_{pa} : densité de courant du pic anodique (A / cm^2) ; j_{pc} : densité de courant du pic cathodique (A / cm^2) ; E_i : potentiel initial ; E_f : potentiel final ; $E_{1/2cat}$: potentiel de demi-vague cathodique.

Dans le cas d'une solution contenant une espèce réductrice Red en solution, l'application lors du balayage aller ($E_i \rightarrow E_f$), d'un potentiel supérieur à E_i , permet l'oxydation du réducteur à la surface de l'électrode, ce qui se traduit par l'apparition d'un courant anodique croissant, dont l'intensité décroît progressivement au cours du temps en raison de la diminution de la quantité d'espèces Red au niveau de l'interface électrode / solution du fait de sa transformation électrochimique en Ox. Le voltampérogramme présente alors un pic d'oxydation.

Lors du balayage retour ($E_r \rightarrow E_i$), les espèces Ox précédemment accumulées à l'interface électrode / solution par oxydation de Red sont réduites ; le courant cathodique enregistré donne lieu à l'apparition d'un second pic, signal de réduction.

Le voltampérogramme cyclique enregistré a une forme caractéristique de la vitesse de transfert des électrons entre l'espèce électroactive et l'électrode et permet ainsi de distinguer des systèmes dits rapides des systèmes lents.

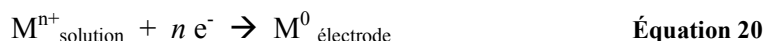
Le courant de pic est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive en solution

• La voltampérométrie par redissolution anodique

Cette méthode permet de doser des espèces présentes en solution à des concentrations trop faibles pour être détectées par les méthodes traditionnelles. Cela est rendu possible par l'étape de préconcentration des espèces à la surface de l'électrode avant leur détection électrochimique par voltampérométrie, qui permet d'augmenter la sensibilité de la méthode. Son principe a été exploité dans notre cas pour la détection de cuivre et de mercure en solution.

1. Etape de préconcentration

Dans le cas d'une espèce métallique, l'accumulation à la surface de l'électrode est réalisée par électrolyse, c'est-à-dire application d'un potentiel suffisamment faible pour assurer la réduction des ions en métal.

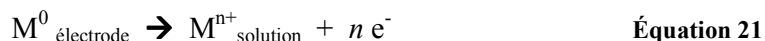


Cette étape est réalisée pendant un temps défini et sous un régime de diffusion convection stationnaire, afin d'assurer un apport constant de matière à l'électrode.

L'espèce métallique présente en solution à l'état de trace devient ainsi concentrée à la surface de l'électrode sous la forme d'un dépôt.

2. Redissolution anodique : détection voltampérométrique

Dans un second temps, en milieu non agité, l'application d'un balayage en potentiel de l'électrode vers des valeurs positives permet la réoxydation du dépôt métallique, c'est-à-dire sa redissolution.



Simultanément, l'intensité du courant traversant l'électrode est enregistrée et laisse apparaître un pic de courant cathodique correspondant à cette redissolution, qui constitue le pic de redissolution anodique, comme représenté Figure 95.

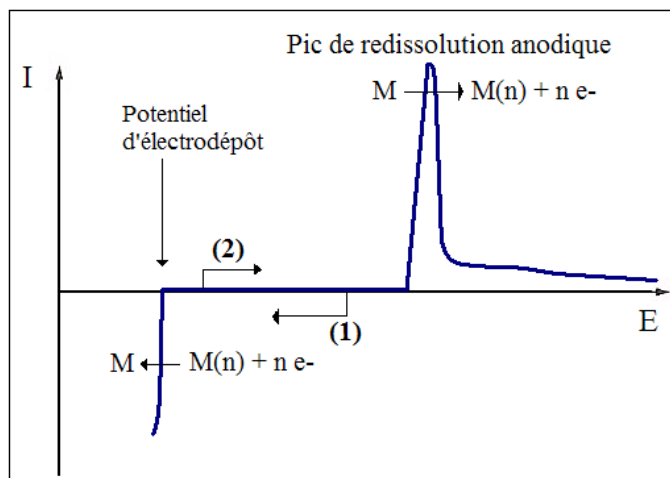


Figure 95 : Procédure et allure du voltampérogramme obtenu par redissolution anodique : (1) balayage cathodique en vue de la formation du dépôt métallique par réduction des ions en solution au potentiel d'électrodépôt choisi et (2) balayage anodique après repos conduisant à la formation du signal de redissolution.

Ce signal a une intensité proportionnelle à la concentration des ions métalliques dans la solution initiale.

- **La voltampérométrie différentielle impulsionnelle**

Cette voltampérométrie est celle mise en œuvre pour la détection de Hg(II) sur électrode d'or tournante.

Elle consiste à appliquer un balayage continu en potentiel en fonction du temps sous la forme d'une suite d'incrément de potentiel. Le signal d'excitation délivré par le potentiostat au cours du temps est représenté Figure 96.

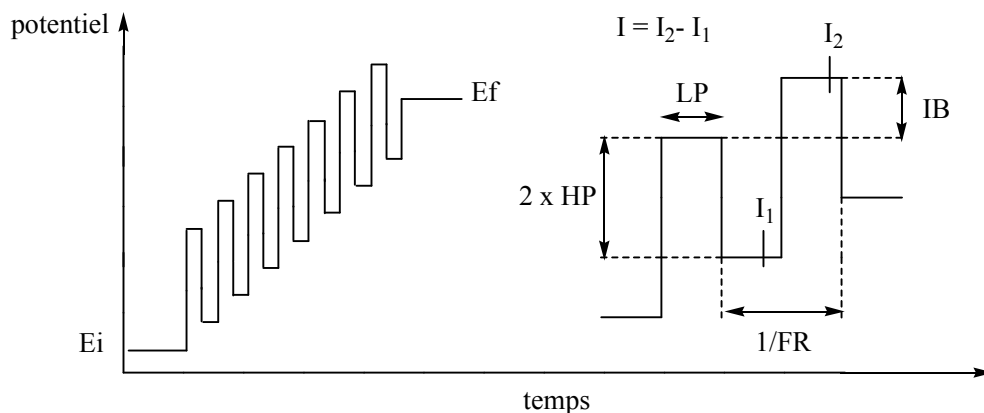


Figure 96 : Représentation du signal d'excitation imposé à l'électrode de travail par le potentiostat en fonction du temps selon la méthode voltampérométrique différentielle impulsionnelle avec E_i : potentiel initial ; E_f : potentiel final, LP : largeur de l'impulsion ; HP : hauteur de l'impulsion ; IB : incrément de balayage ; FR : fréquence (Hz) ; I_1 et I_2 représentent les deux fenêtres d'échantillonnage du courant.

Le courant est mesuré avant le début de chaque impulsion et avant la fin de celle-ci. Le voltampérogramme différentiel à impulsions est la représentation de la différence d'intensité obtenue par ce double échantillonnage du courant en fonction du potentiel.

Cette méthode permet de minimiser la part du courant capacitif, maximal au début de chaque impulsion, dans la réponse voltampérométrique enregistrée et d'accroître ainsi celle du courant faradique, conduisant de cette façon à une augmentation de la sensibilité de la méthode.

L'intensité du signal enregistré sur le voltampérogramme est proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution.

- **La voltampérométrie à ondes carrées**

Cette méthode a été employée pour la détection de Cu(II) par les électrodes à pâte de carbone, dans le cadre de la mise au point d'un nouveau capteur électrochimique.

Le potentiostat délivre une série d'impulsion ondes carrées superposées à des pas croissants de potentiel. La succession des impulsions permet l'augmentation régulière du potentiel après chaque impulsion, la séquence d'excitation est présentée Figure 97.

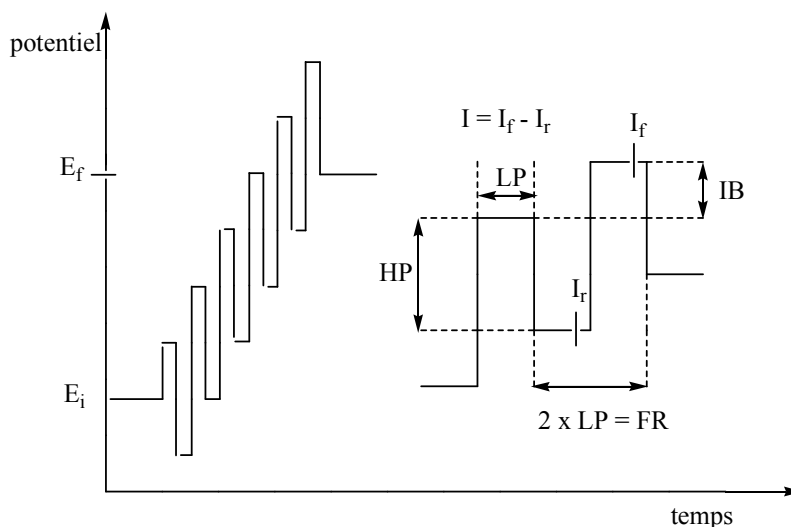


Figure 97 : Représentation du signal d'excitation imposé à l'électrode de travail par le potentiostat en fonction du temps selon la méthode voltampérométrique à ondes carrées avec E_i : potentiel initial ; E_f : potentiel final, LP : largeur de l'impulsion ; HP : hauteur de l'impulsion ; IB : incrément de balayage ; FR : fréquence (Hz) ; I_f et I_r représentent les deux fenêtres d'échantillonnage du courant.

La mesure du courant est effectuée à chaque période (correspondant à $2 \times LP$) avant (I_r) et à la fin de chaque impulsion (I_f) : la différence entre ces deux valeurs est tracée en fonction du potentiel et conduit au voltampérogramme. Tout comme pour la voltampérométrie différentielle impulsionnelle, cette méthode permet de limiter la participation du courant capacitif dans la réponse enregistrée.

L'intensité du signal enregistré sur la voltampérogramme est ici encore proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution.

IV.4.1.2.c. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie permet la mesure au cours du temps du courant traversant l'électrode de travail tout en lui imposant un potentiel constant. Le choix d'un potentiel permettant la réduction des espèces électroactives en solution se traduit par l'apparition d'un courant cathodique.

L'expérience est réalisée sous régime de diffusion convection stationnaire de façon à ce que le flux d'espèces à l'électrode soit constant au cours du temps et que le courant enregistré le soit également.

La valeur de ce courant est bien sur fonction de la concentration de l'espèce en solution, mais aussi de la vitesse de convection de la solution et de la surface de l'électrode.

Cette technique a été mise en œuvre pour le suivi de la fixation de Co(II) sur les silices fonctionnalisées.

IV.4.1.2.d. Utilisation d'ultramicroélectrodes (UME)

Ces électrodes ont été employées dans ce travail dans le cadre de l'étude de la cinétique de fixation de Co(II) par des silices fonctionnalisées.

Ces électrodes se caractérisent par des surfaces considérablement plus faibles que celles d'électrodes classiques usuelles (de l'ordre du mm²) puisqu'elles sont de l'ordre du μm².

Cette diminution de la surface électroactive se traduit certes par la diminution de l'intensité du courant mesuré, mais la miniaturisation de l'électrode offre plusieurs avantages :

- une diminution des phénomènes parasites non faradiques : la chute ohmique, proportionnelle à l'intensité du courant devient très faible ;
- un régime de diffusion stationnaire assuré à cette électrode immobile : le courant mesuré est donc indépendant du temps.

Contrairement aux électrodes de taille conventionnelle, où la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode se fait selon un plan, ce régime de diffusion est pour les ultramicroélectrodes sphérique : l'électrode concentre le flux de matière, la densité de courant est alors supérieure à celle en diffusion plane. Il en résulte une augmentation de la sensibilité de la mesure due au rapport intensité du courant faradique / intensité du courant capacitif plus important.

IV.4.1.2.e. Applications des méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques présentées ont été exploitées dans cette thèse de différentes manières et ont ainsi permis l'étude de :

- la fixation de Hg(II) sur des silices fonctionnalisées, pour déterminer la concentration résiduelle de Hg(II) dans une solution après des réactions en réacteur fermé ;
- la cinétique de fixation de Co(II) sur des silices modifiées, par un suivi de la concentration en Co(II) *in situ* au cours du temps ;
- la fixation de Cu(II) sur des électrodes à pâte de carbone modifiée par des silices fonctionnalisées par des groupements cyclame.

• Dosage de Hg(II) sur électrode d'or tournante

Cette méthode a été employée lors de l'étude en réacteur fermé de la fixation de Hg(II) par des silices fonctionnalisées par des groupements amine et dithiocarbamate. Après un temps *t*, la suspension silice – solution de Hg(II) a été filtrée et la concentration de Hg(II) résiduelle en

solution a été dosée par cette méthode électrochimique, de même que la concentration initiale de la solution en Hg(II).

Comme mentionné précédemment, le dosage de faibles concentrations de Hg(II) par la technique de la torche à plasma ne conduit pas à des valeurs cohérentes en raison de problèmes inhérents à l'appareillage. Par contre, le dosage de Hg(II) par voie électrochimique est connu dans la littérature.^{249,273} Les procédures décrites ont été optimisées au sein du Laboratoire et permettent le dosage en routine de cet élément, basé sur le principe d'accumulation chimique - détection électrochimique présenté plus haut.³⁰

L'expérience est réalisée avec un montage à trois électrodes et dans 100 mL d'une solution électrolytique d'eau distillée contenant NaCl, l'EDTANa₂ (sel dissodique d'éthylènediaminetétraacétate) et de l'acide perchlorique HClO₄ à des concentrations respectives de 7,2.10⁻⁴ M, 1,2.10⁻⁴ M et 0,028 M.

La solution de Hg(II) à doser est introduite dans la cellule de mesure par de petits aliquots et en faibles proportions (<1%). La rotation de l'électrode tournante est de 500 tours / min.

La détection de mercure implique plusieurs étapes :

1- Etape de prétraitement électrochimique de l'électrode d'or

Avant l'introduction de Hg(II) dans la solution électrolytique, un potentiel de $E = +1$ V est appliqué à l'électrode de travail pendant 30 s. Ce traitement oxydant préalable a pour but d'éliminer les impuretés éventuellement présentes à la surface de l'électrode.

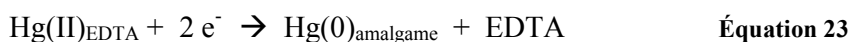
2- Etape d'accumulation de Hg(II)

Lorsque le Hg(II) est introduit dans la cellule de mesure, il se complexe à l'EDTA.



Le couple Hg(II)_{EDTA} / Hg(0) est caractérisé par un potentiel d'oxydo-réduction apparent compris entre $+0,5$ et $0,6$ V vs Ag/AgCl.

L'application d'un potentiel $E = +0,3$ V pendant 30 secondes permet de réduire ce complexe en mercure métallique qui forme alors un amalgame avec la surface de l'électrode d'or.



³⁰ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173

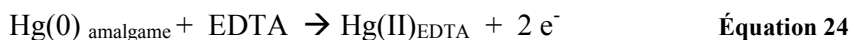
²⁴⁹ Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 387, 85-95

²⁷³ Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 424, 65-76

La rotation de l'électrode sur elle-même assure un régime de diffusion convection stationnaire qui permet un apport constant de matière à l'interface électrode / solution au cours du temps.

3- Etape de détection voltampérométrique

L'application d'un balayage en potentiel de $E = + 0,3 \text{ V}$ à $E = + 1 \text{ V}$ permet la redissolution du dépôt de mercure en Hg(II).



Cette redissolution anodique engendre l'apparition d'un signal sur le voltampérogramme enregistré selon la méthode de voltampérométrie différentielle impulsométrique.

La surface du pic est proportionnelle à la quantité de Hg(II) accumulée lors de l'étape de préconcentration et donc à la concentration de Hg(II) dans la solution électrolytique.

Avant tout dosage de Hg(II), une expérience est réalisée selon ces étapes dans une solution électrolytique dépourvue de Hg(II). Le voltampérogramme enregistré constitue alors le blanc ou bruit de fond et sera soustrait par traitement informatique aux voltampérogrammes obtenus pour les mesures effectuées avec le Hg(II).

Pour chaque solution de Hg(II) à analyser, trois ajouts sont réalisés dans la solution électrolytique. La concentration de Hg(II) dans la solution électrolytique est la moyenne des trois valeurs ainsi obtenues.

La concentration en Hg(II) de la solution est déterminée en reportant la valeur de l'aire du signal de redissolution anodique sur la droite de calibration préalablement tracée à partir d'une gamme de solutions étalon de Hg(II). Ces solutions sont préparées à partir d'une solution standard commerciale d'ions mercuriques à 1000 mg / L. Cette droite de calibration représente la surface du signal en fonction de la concentration en Hg(II) dans la solution électrolytique et s'étend de $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ à $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

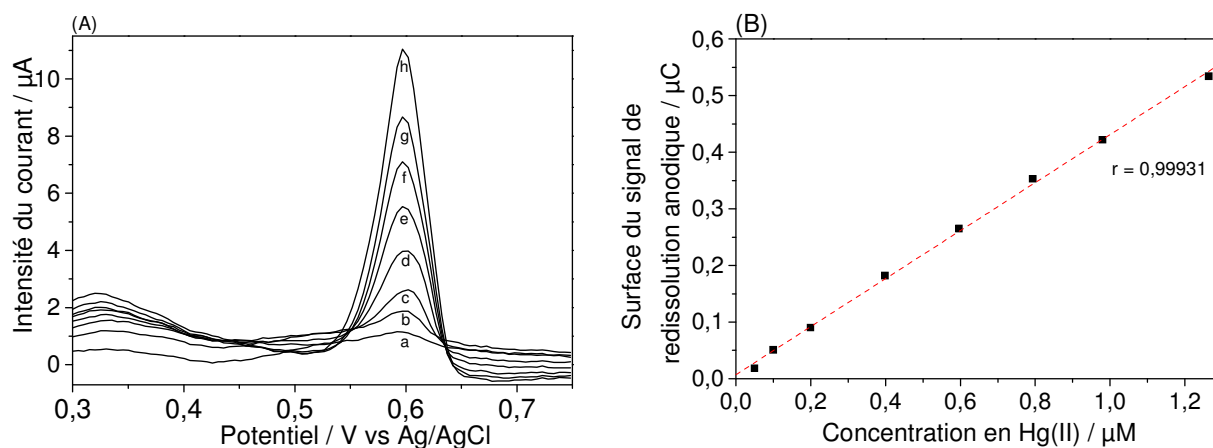


Figure 98 : (A) Superposition des voltampérommes enregistrés à l'électrode d'or tournante pour des concentrations en Hg(II) de (a) 5.10^{-8} M, (b) 1.10^{-7} M, (c) 2.10^{-7} M, (d) 4.10^{-7} M, (e) 6.10^{-7} M, (f) 8.10^{-7} M, (g) $9,9.10^{-7}$ M, (h) $1,19.10^{-6}$ M. (B) Droite de calibration obtenue par la relation entre la concentration de Hg(II) en solution et la surface du signal de redissolution anodique enregistré.

La méthode ainsi présentée permet le dosage de concentrations en Hg(II) allant de 5.10^{-6} M à 5.10^{-3} M.

• **Dosage de Cu(II) sur électrode à base de pâte de carbone modifiée par des silices fonctionnalisées**

Principe de la méthode

Les électrodes à pâte de carbone ont été présentées dans le Chapitre I de ce mémoire (section I.3.2.1). Dans le cadre de ce travail, ces électrodes ont été préparées avec des silices fonctionnalisées par des groupements cyclame pour la détection voltampérométrique de Cu(II).

La pâte de carbone est un mélange de trois constituants :

- des particules de graphites ;
- un liant, deux types ont été ici étudiés : l'huile minérale liquide et la paraffine solide ;
- la silice.

Un schéma de cette électrode est présenté Figure 99.

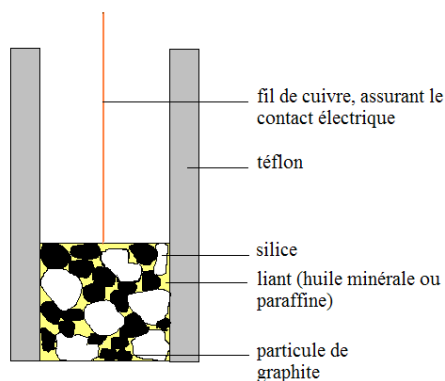


Figure 99 : Représentation schématique d'une électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice.

Comme expliqué précédemment, le recours à des électrodes modifiées permet d'améliorer la détection d'espèces métalliques par rapport aux électrodes conventionnelles, grâce à l'introduction d'une étape de préconcentration de l'analyte à l'interface électrode / solution, avant sa détection électrochimique par voltampérométrie.

C'est le principe même d'accumulation - détection qui est utilisé ici et qui implique plusieurs étapes :

1- l'accumulation ou préconcentration de l'analyte à circuit ouvert :

L'électrode est placée dans un milieu d'accumulation de composition contrôlée (pH, nature de l'électrolyte, concentration) contenant le Cu(II) à une concentration définie. Cette étape permet la complexation des ions Cu^{2+} à la surface de la silice. Aucun potentiel ou courant n'est appliqué au système, il s'agit uniquement d'un processus chimique basé sur la capacité des groupements cyclame à complexer les ions Cu(II).



Cette étape, schématisée Figure 100, est réalisée sous agitation de manière à garantir un apport de matière constant à la surface de l'électrode au cours du temps et selon une durée et une vitesse d'agitation contrôlées.

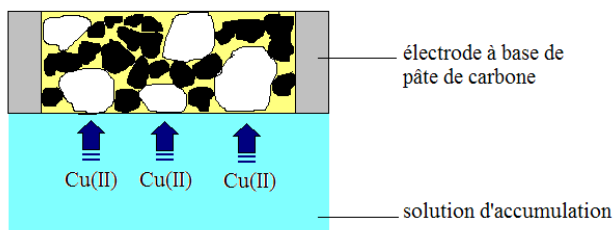


Figure 100 : Représentation schématique de l'étape d'accumulation des ions Cu^{2+} à la surface de l'électrode.

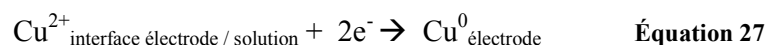
2- l'électrode est ensuite rincée avec de l'eau distillée afin d'éliminer toutes traces de la solution d'accumulation et donc d'ions Cu^{2+} non complexés à la silice à sa surface et sur ses parois.

3- l'électrode est transférée dans une cellule de détection contenant uniquement une solution de HNO_3 3M.

L'acidité de ce milieu provoque, dès immersion de l'électrode, la désorption du Cu(II) de la surface de l'électrode vers l'interface électrode / solution.



Simultanément, un potentiel réducteur ($E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$) est appliqué à l'électrode pendant une minute. Cette réaction d'électrolyse a lieu au niveau des particules de graphite conductrices et permet de réduire les espèces métalliques précédemment accumulées à la surface de l'électrode pendant l'étape de préconcentration, en cuivre métallique qui se dépose à la surface de l'électrode.



La silice étant un matériau non conducteur, l'étape de désorption chimique est indispensable afin d'amener les ions Cu(II) au contact des particules de graphite conductrices où peuvent se dérouler les processus de transfert électronique.

L'électrolyse est appliquée simultanément à l'immersion dans la cellule de détection et sans agitation de façon à éviter la perte d'une partie des ions métalliques par désorption dans le milieu de détection.

Les processus intervenant à l'interface électrode / solution lors de l'étape de désorption et d'électrolyse sont schématisés Figure 101.

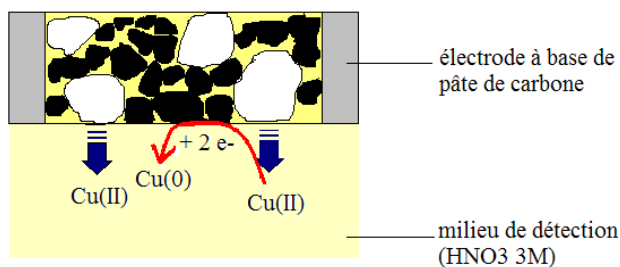


Figure 101 : Représentation schématique des phénomènes intervenant à l'interface électrode / solution lors de l'étape de désorption et d'électrolyse.

Ensuite, le Cu^0 est détecté par redissolution anodique en appliquant un balayage en potentiel de $E = -0,5 \text{ V}$ à $E = 0,2 \text{ V}$. Le dépôt métallique est alors dissout, ce qui se traduit par l'apparition d'un signal sur le voltampérogramme enregistré selon la méthode de voltampérométrie à ondes carrées. Les paramètres utilisés sont les suivants : largeur d'impulsion : 0,005 s, hauteur d'impulsion : 0,05 V, fréquence : 90 Hz.



Cette étape de redissolution anodique est représentée Figure 102.

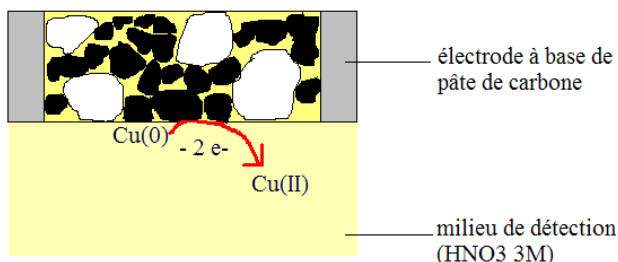


Figure 102 : Représentation schématique de l'étape de redissolution anodique.

L'aire du pic de redissolution est proportionnelle à la quantité d'ions Cu^{2+} accumulée à la surface de l'électrode et donc à la concentration en Cu(II) dans la solution d'accumulation.

Dans cette procédure d'accumulation - détection, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de préconcentration. Le facteur limitant n'est pas la diffusion des ions métalliques dans la solution, car l'agitation magnétique de la solution permet d'assurer un apport de matière constant à l'électrode, mais la diffusion de l'analyte dans la silice dans le cas où la vitesse de complexation métal-groupe organique est infiniment rapide comparée à la vitesse de transfert de la matière dans le matériau. Cette méthode constitue donc un outil de mesure indirect de la vitesse à laquelle l'analyte atteint les sites modifiés d'un matériau, car plus cette dernière est grande, plus la quantité d'ions métalliques accumulée est importante et de là, plus grande est l'intensité de la réponse électrochimique.

Les résultats de ces expériences ne sont exploitables que si les expériences sont menées avec la plus grande précaution et dans des conditions tout à fait similaires (contrôle du temps d'accumulation, de la vitesse d'agitation de la solution d'accumulation, bonne synchronisation entre l'immersion de l'électrode dans la cellule de détection et l'application du potentiel d'électrolyse...)

Avant toute série de mesures, une expérience est réalisée avec un milieu d'accumulation dépourvu de Cu(II). Le voltampérogramme enregistré dans ces conditions constitue le signal résiduel ou blanc et sera soustrait par la suite au voltampérogramme enregistré.

De plus, après chaque mesure, une seconde détection est réalisée de façon à s'assurer de la désorption totale de Cu(II) de la surface de l'électrode et de pouvoir réutiliser celle-ci pour une nouvelle mesure.

Préparation des électrodes

Deux grandes voies de préparation d'électrodes à pâte de carbone peuvent être distinguées dans le cadre de cette thèse en se basant sur la nature du liant employé pour assurer la cohésion mécanique du mélange des particules de graphite et de silice.

La première méthode de préparation implique l'utilisation d'une huile minérale, elle a cependant été assez vite abandonnée en raison des problèmes qu'elle génère au profit de la paraffine, qui est le liant avec lequel la majeure partie des expériences présentées dans ce manuscrit a été effectuée.

- Electrode à pâte de carbone préparée avec de l'huile minérale

100 mg de pâte de carbone sont obtenues par le mélange de :

- 10 mg de silice
- 60 mg de carbone graphite
- 30 mg d'huile minérale

La silice et le carbone sont pesés dans une coupelle en plastique, puis sont mélangés avec une spatule pendant 10 min. Cette étape doit permettre la mise en contact intime des particules de graphite et de celles de silice. Le mélange résultant doit être le plus homogène possible, c'est-à-dire apparaître uniformément gris. L'huile minérale est ensuite pesée sur le bord de cette même coupelle, avant d'être mélangée pendant 15 minutes aux deux autres constituants. La pâte ainsi préparée est introduite grâce à une spatule dans un tube en téflon muni d'un piston en acier, assurant le contact électrique entre la pâte et l'appareillage de mesure.

La surface de l'électrode est ensuite polie par frottement circulaire sur une feuille de papier ; cette étape permet d'obtenir une surface plane et d'éliminer l'excès d'huile.

Le renouvellement de la surface est réalisé par la pression du piston et élimination de l'épaisseur de la pâte souhaitée. Chaque renouvellement d'électrode est suivi de l'étape de repolissage sur feuille de papier.

Ces électrodes présentent l'avantage d'être facilement et rapidement préparées. De plus, le renouvellement de leur surface est très rapide. Par contre, la pâte de carbone préparée avec l'huile minérale est assez friable et peut souffrir de l'imprégnation par la solution à analyser, faussant les résultats des analyses.

- Electrode à pâte de carbone préparée avec de la paraffine

La paraffine se présente sous la forme d'un solide, qui se liquéfie à une température d'environ 60°C.

100 mg de pâte sont préparés avec :

- 10 mg de silice
- 50 mg de carbone graphite
- 40 mg de paraffine

Tout comme précédemment, le carbone et la silice sont pesés dans une coupelle en plastique et mélangés pendant 10 minutes à l'aide d'une spatule. La paraffine (solide à température ambiante) est pesée dans une coupelle en verre, puis placée sur une plaque chauffante, jusqu'à ce qu'elle fonde. Le mélange carbone – silice y est alors ajouté et les trois constituants sont mélangés à chaud pendant cinq minutes, de manière à obtenir une pâte homogène. Celle-ci est ensuite introduite dans un tube de plexiglas à chaud. Le contact électrique est assuré par un fil de cuivre. Après refroidissement de la pâte, la surface de l'électrode est polie circulairement sur une feuille de papier.

La paraffine confère à la surface de l'électrode un caractère très hydrophobe, incompatible avec son emploi en milieu aqueux. Le passage pendant 5 minutes de l'électrode dans une solution d'éthanol à 95 % sous agitation permet d'éliminer la paraffine de la surface.

Cette méthode conduit à une pâte de carbone mécaniquement plus robuste que celle préparée avec l'huile minérale. En outre, elle permet de s'affranchir des phénomènes d'imprégnation de la pâte par la solution. Cependant, cette méthode de préparation est assez longue et nécessite de travailler à chaud et le renouvellement de la surface de l'électrode ne peut être obtenu que par préparation d'une nouvelle électrode.

IV.4.2. Analyse sur solide : fluorescence X

Les concentrations de cuivre dans les matériaux ont été déterminées sur un spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde MagiX, Philips. Ces analyses ont été effectuées par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse.

IV.5. Analyses pH-métriques

Les analyses pH-métriques ont été employées pour caractériser les silices fonctionnalisées par les groupements cyclame. Le caractère basique de ces fonctions permet les analyses impliquant des réactions acido-basiques.

Les analyses ont été effectuées avec un pH-mètre Metrohm 691.

IV.5.1. Dosage acide-base retour

Ce dosage permet d'évaluer la proportion de groupements cyclame greffés à la surface de la silice accessibles aux protons après un temps donné.

50 mg de silice fonctionnalisée sont mis en suspension dans 10 mL d'une solution de HCl 10^{-2} M, de manière à ce que la quantité de protons soit environ deux fois supérieure à la quantité de fonctions amines protonables introduite en solution.

La suspension est placée dans un réacteur fermé et laissée sous agitation 24 heures. Elle est ensuite filtrée et la quantité de protons dans le filtrat est dosée avec une solution de NaOH 10^{-2} M fraîchement préparée (afin de s'affranchir des phénomènes de carbonatation). La quantité de protons fixée par la silice peut alors être évaluée.

En tenant compte des résultats des analyses élémentaires donnant les taux de fonctionnalisation des matériaux, la proportion de groupements cyclame présents à la surface de la silice et accessibles aux protons est déterminée.

IV.5.2. Cinétique de protonation des silices : étude de l'accessibilité des protons aux sites organiques

Dans ces expériences de suivi du pH en continu, le pH-mètre est relié à un système d'acquisition des données, qui permet de tracer la courbe $\text{pH} = f(\text{temps})$.

Le suivi pH métrique au cours du temps est réalisé à partir d'une solution de 20 mL de HCl à $5,62 \cdot 10^{-4}$ M, placée sous agitation, dans laquelle est introduite, à un temps t , une quantité choisie de silice fonctionnalisée.

La protonation des groupements cyclame greffés à la surface du matériau engendre une diminution de la concentration des protons en solution qui se traduit par une augmentation du pH de la solution.

Le tracé obtenu donne accès à la cinétique de protonation des groupements cyclame immobilisés à la surface de la silice.

IV.5.3. Suivi pH-métrique de la dégradation des silices

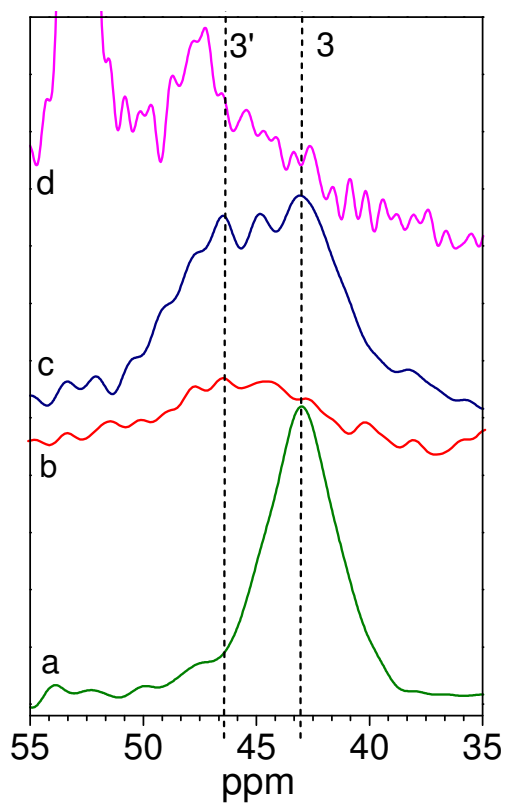
De la même façon que pour la cinétique de protonation, les expériences sont réalisées par un suivi pH-métrique de la solution à étudier en fonction du temps. Les valeurs de pH enregistrées sont ensuite exprimées en concentration de OH^- .

Une solution de 50 mL de $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$, préparée à partir d'eau millipore fraîchement prélevée, est mise à buller sous un courant d'argon jusqu'à ce que son pH atteigne 7. La solution est dès lors simplement maintenue sous atmosphère inerte, sans bullage afin de ne pas perturber la mesure du pH. La masse de silice fonctionnalisée additionnée est ajustée de sorte que le nombre de groupements cyclame introduits soit $3 \cdot 10^{-5}$ moles.

L'hypothèse de travail est que lorsqu'un groupement cyclame est libéré par la silice en solution, chacune de deux de ses fonctions amine interagit avec une molécule d'eau pour former OH^- . En fait, pour une mole de cyclame libérée, deux moles de OH^- sont générées.

ANNEXES

ANNEXE 1



Spectre RMN ^{13}C CP MAS en phase solide des silices MCM-41 greffées par (a) l'APTES, (b) le siloxydithiocarbamate, et fonctionnalisées en deux étapes par réaction avec le disulfure de carbone (1,5 éq.) : (c) en l'absence de base, (d) en présence d'hydroxyde de tétraéthylammonium.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta*, **2003**, 59, 1173-1188
2. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vranken, Characterization and Chemical Modification of Silica Surface, Elsevier, The Netherland, **1995**
3. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62-69
4. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710-712
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. Mc Cullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114, 10834-10843
6. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, 45, 3216-3251
7. Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 1147-1160
8. P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028
9. J. B. Peri, A. L. Hensley, Jr, *The Journal of Physical Chemistry*, **1968**, 72, 2926-2933
10. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience Publication, New-York, **1979**
11. L. T. Zhuravlev, *Langmuir*, **1987**, 3, 316-318
12. R. F. de Farias, C. Airoidi, *Journal of Thermal Analysis*, **1998**, 53, 751-756
13. Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes, C. Carteret, *Thèse de l'Université de H. Poincaré, Nancy I*, **1999**
14. T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1996**, 92, 1985-1989
15. D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grun, K. K. Unger, *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 187-188, 109-116
16. M. H. Lim, A. Stein, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3285-3295
17. L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 2749-2754
18. Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-a-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques, C. Despas, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, **1998**
19. S. Ong, X. Zhao, K. B. Eisenthal, *Chemical Physics Letters*, **1992**, 191, 327-335
20. P. Schindler, H. R. Kamber, *Helvetica Chimica Acta*, **1968**, 51, 1781-1786
21. J. Sonnefeld, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1993**, 155, 191-199
22. C. Despas, A. Walcarius, J. Bessiere, *Talanta*, **1997**, 45, 357-369
23. M. V. Landau, S. P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 33, 149-163
24. O. D. Tong, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 22, 211-224

25. X. S. Zhao, F. Audsley, G. Q. Lu, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 4143-4146
26. Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silices en solution aqueuse : applications électrochimiques, S. Sayen, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, **2003**
27. K.A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nataka, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 9436-9440
28. N. Igarashi, Y. Tanaka, S. I. Nakata, T. Tatsumi, *Chemistry Letters*, **1999**, 1, 1-2
29. Approches analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I*, M. Etienne, **2001**
30. A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 2161-2173
31. C. Sanchez, F. Ribot, *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1007-1047
32. M. E. Mahmoud, *Analytical Letters*, **2002**, 35, 1251-1267
33. M. E. Mahmoud, M. M. Osman, M. E. Amer, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 415, 33-40
34. M. E. Mahmoud, S. S. Haggag, T. M. Abdel-Fattah, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3956-3962
35. U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angewandte Chemie, International Edition*, **1986**, 25, 236-252
36. P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000**, 101-110
37. E. J. Acosta, C. S. Carr, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Advanced Materials*, **2004**, 16, 985-989
38. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**
39. S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chemical Communications*, **1996**, 1367-1368
40. D. J. Macquarrie, *Chemical Communications*, **1996**, 1961-1962
41. M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 119, 4090-4091
42. M. H. Lim, A. Stein, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3285-3295
43. L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 188-196
44. A. Walcarius, C. Delacote, *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 4181-4192
45. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 9611-9614
46. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3302-3308
47. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, 402, 867-871
48. O. V. Krokhnin, A. D. Smolenko, N. V. Svintsova, O. N. Obrezkov, O. A. Shpigun, *Journal of Chromatography A*, **1995**, 706, 93-98
49. U. Schubert, *New Journal of Chemistry*, **1998**, 18, 1049-1058
50. D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, 97, 173-180
51. A. R. Cestari, C. Airoidi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 195, 338-342

52. K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 98, 235-241
53. C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chemical Communications*, **1997**, 1769-1770
54. D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, S. Tailland, K. A. Utting, *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 1843-1849
55. K. Z. Hossain, L. Mercier, *Advanced Materials*, **2002**, 14, 1053-1056
56. A. Aydin, U. Koklu, S. Tascioglu, *Chimica Acta Turcica*, **1987**, 15, 91-96
57. U. Koklu, S. Tascioglu, *Chimica Acta Turcica*, **1988**, 16, 283-290
58. S. Akman, H. Ince, U. Koklu, *Analytical Sciences*, **1991**, 7, 799-802
59. A. R. Cestari, C. Airoidi, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **1995**, 6, 291-296
60. E. F. S. Vieira, J. de A. Simoni, C. Airoidi, *Journal of Materials Chemistry*, **1997**, 7, 2249-2252
61. G. Hernandez, R. Rodriguez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1999**, 246, 209-215
62. L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials*, **1997**, 9, 500-503
63. S. V. Mattigod, X. Feng, G. E. Fryxell, J. Liu, M. Gong, *Separation Science and Technology*, **1999**, 34, 2329-2345
64. J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chemical Communications*, **1999**, 69-70
65. J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 37, 41-48
66. A. Bibby, L. Mercier, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 1591-1597
67. M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304
68. M. E. Mahmoud, G. A. Gohar, *Talanta*, **2000**, 51, 77-87
69. S. M. Evangelista, E. DeOliveira, G. R. Castro, L. F. Zara, A. G. S. Prado, *Surface Science*, **2007**, 2194-2202
70. A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 2757-2766
71. A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3775-3783
72. A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacote, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 508, 87-98
73. M. Gimpel, K. Unger, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117-125
74. M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, S. A. Kholeif, E. M. I. Fathalla, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 525, 123-132
75. J.A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Surface Science*, **2005**, 590, 51-62
76. E. Z. Soliman, *Analytical Letters*, **1997**, 30, 1739-1751
77. C. Ekinici, U. Koklu, *Spectrochimica Acta, Part B : Atomic Spectroscopy*, **2000**, 55B, 1491-1495
78. I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, K. A. R. Salib, N. M. El-Ashgar, A. M. El-Hashash, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2002**, 177, 741-753
79. N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan, U. Koklu, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2002**, 374, 977-980
80. L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 22, 221-230

81. N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2005**, 34, 165-172
82. B. Zhmud, J. Sonnefeld, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 195, 16-27
83. A. Walcarius, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1217-1235
84. A. Walcarius, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 701-718
85. A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 414-421
86. K. Kalcher, I. Svancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius in *Encyclopedia of Sensors*, vol. X, ed. C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko, American Scientific Publishers, **2006**, 1-147
87. A. Walcarius, C. Despas, P. Trens, M. J. Hudson, J. Bessiere, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, **1998**, 453, 249-252
88. A. Walcarius, C. Despas, J. Bessiere, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 385, 79-89
89. A. Walcarius, N. Luthi, J.-L. Blin, B.-L. Su, L. Lamberts, *Electrochimica Acta*, **1999**, 44, 4601-4610
90. M. Etienne, J. Bessiere, A. Walcarius, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 76, 531-538
91. R. Agraz, M. T. Sevilla, L. Hernandez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, 390, 47-57
92. W. Yantasee, Y. Lin, T. S. Zemanian, G. E. Fryxell, *The Analyst*, **2003**, 128, 467-472
93. S. Sayen, C. Gerardin, L. Rodehuser, A. Walcarius, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 422-430
94. W. Yantasee, Y. Lin, X. Li, G. E. Fryxell, B. J. Busche, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 207-212
95. W. Yantasee, Y. Lin, G. E. Fryxell, Z. Wang, *Electroanalysis*, **2004**, 16, 870-873
96. M. Tsionsky, G. Gun, V. Giezer, O. Lev, *Analytical Chemistry*, **1994**, 66, 1747-1753
97. J. Wang, P. V. A. Pamidi, *Analytical Chemistry*, **1997**, 69, 4490-4494
98. K. C. Honeychurch, J. P. Hart, *Trends in Analytical Chemistry*, **2003**, 22, 456-469
99. Y. Guo, A. R. Guadalupe, *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis*, **1999**, 19, 175-181
100. C. C. Hsueh, M. M. Collinson, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 420, 243-249
101. A. Walcarius, E. Sibottier, *Electroanalysis*, **2005**, 17, 1716-1726
102. A. Walcarius, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3351-3372
103. A. Walcarius, *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8, 693-712
104. A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. M. Collinson, O. Lev, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 3663-3689
105. A. Domenech, M. Alvaro, B. Ferrer, H. Garcia, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 12781-12788
106. J. Wang, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 399, 21-27
107. Q. Wang, G. Lu, B. Yang, *Biosensors and Bioelectronics*, **2004**, 19, 1269-1275
108. M. T. Bogert, *Journal of the American Chemical Society*, **1903**, 25, 289-291
109. J. T. R. Burke, B. S. Bajwa, A. E. Jacobsen, K. C. Rice, R. A. Streaty, W. A. Klee, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1984**, 27, 1570

110. N. Azizi, F. Aryanasab, L. Torkiyan, A. Ziyaei, M. R. Saidi, *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71, 3634-3635
111. R. W. Ware, S. B. King, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2000**, 10, 2779-2781
112. R. N. Salvatore, S. Sahab, K. W. Jung, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 2055-2058
113. A. S. Nagle, R. N. Salvatore, R. M. Cross, E. A. Kapxhiu, S. Sahab, C. H. Yoon, K. W. Jung, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 5695-5698
114. N. Azizi, F. Aryanasab, M. R. Saidi, *Organic Letters*, **2006**, 8, 5275-5277
115. D. Chaturvedi, S. Ray, *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47, 1307-1309
116. D. Chaturvedi, S. Ray, *Monatshefte fuer Chemie*, **2006**, 137, 465-469
117. O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2000**, 39, 135-140
118. D. F. Brayton, K. Tanabe, M. Khiterer, J. Ziller, J. Greaves, P. J. Farmer, *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 6064-6072
119. A. Warshawsky, I. Rogachev, Y. Patil, A. Baskin, L. Weiner, J. Gressel, *Langmuir*, **2001**, 17, 5621-5635
120. M. A. Hussein, A.-N. El-Shorbaji, A.-R. Khallil, *Archiv der Pharmazie Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, **2001**, 334, 305-308
121. M. Valentine, V. Amarnath, K. Amarnath, F. Rimmele, D. G. Graham, *Chemical Research in Toxicology*, **1995**, 8, 96-102
122. E. Lieber, R. C. Orlowski, *Journal of Organic Chemistry*, **1957**, 22, 88-89
123. C. Len, A.-S. Boulogne-Merlot, D. Postel, G. Rinco, P. Villa, C. Goubert, E. Jeufrault, B. Mathon, H. Simon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1996**, 44, 2856-2858
124. B. E. Cameron, M. C. Darkes, I. R. Baird, R. T. Skerlj, Z. L. Santucci, S. P. Fricker, *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 4102-4108
125. D. Delaunay, L. Toupet, M. Le Corre, *Journal of Organic Chemistry*, **1995**, 60, 6604-6607
126. G. A. El-Saraf, A. M. El-Sayed, A. M. M. El-Saghier, *Heteroatom Chemistry*, **2003**, 14, 211-217
127. P. Giboreau, C. Morin, *Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59, 1205-1207
128. P. J. Nieuwenhuizen, A. W. Ehlers, J. G. Haasnoot, S. R. Janse, J. Reedijk, E. J. Baerends, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 163-168
129. S. Palaty, R. Joseph, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 103, 3516-3520
130. T. Kobayashi, S. Takahashi, Y. Nosaka, N. Fujii, *Chemistry Letters*, **1992**, 1321-1324
131. P. Liu, J. Guo, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 102, 3385-3390
132. A. Golcu, *Transition Metal Chemistry*, **2006**, 31, 405-412
133. D. Moellering, J. McAndrew, H. Jo, V. M. Darley-Usmar, *Free Radical Biology and Medicine*, **1999**, 26, 1138-1145
134. S.-L. Cao, Y.-P. Feng, Y.-Y. Jiang, S.-Y. Liu, G.-Y. Ding, R.-T. Li, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2005**, 15, 1915-1917

135. L. Ronconi, C. Marzano, P. Zanello, M. Corsini, G. Miolo, C. Macca, A. Trevisan, D. Fregona, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2006**, 49, 1648-1657
136. H. Li, C. S. Lai, J. Wu, P. C. Ho, D. de Vos, E. R. T. Tiekink, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2007**, 101, 809-816
137. J.-H. Kim, W.-W. Lam, G. B. Quistad, J. E. Casida, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1994**, 42, 2019-2024
138. C. Len, D. Postel, G. Ronco, P. Villa, C. Goubert, E. Jeufault, B. Mathon, H. Simon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1997**, 45, 3-6
139. A. K. Malik, W. Faubel, *Pesticide Science*, **1999**, 55, 965-970
140. C. Rafin, E. Veignie, M. Sancholle, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2000**, 48, 5283-5287
141. P. R. A. Webber, M. G. B. Drew, R. Hibbert, P. D. Beer, *Dalton Transactions*, **2004**, 1127-1135
142. W. W. H. Wong, J. Cookson, E. A. L. Evans, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, J. P. Maher, P. Bishop, P. D. Beer, *Chemical Communications*, **2005**, 2214-2216
143. Y. Zhao, W. Perez-Segarra, Q. Shi, A. Wei, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 7328-7329
144. M. S. Vickers, J. Cookson, P. D. Beer, P. T. Bishop, B. Thiebaut, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16, 209-215
145. S. J. Joris, K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1969**, 41, 1441-1445
146. K. I. Aspila, S. J. Joris, C. L. Chakrabarti, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74, 3625-3629
147. S. J. Joris, K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 647-651
148. K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti, V. S. Sastri, *Analytical Chemistry*, **1973**, 45, 363-367
149. E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, J. D. Franco, A. Schutz, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, 1598-1603
150. E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de Sierra, *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, 1807-1813
151. J. I. Garcia, E. Humeres, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 2755-2761
152. R. R. Scharfe, V. S. Sastri, C. L. Chakrabarti, *Analytical Chemistry*, **1973**, 45, 413-415
153. R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, version 6.0, NIST Standard Reference Data No. 46, Gaithersburg, MD, **2001**
154. D. E. Leyden, G. H. Lutrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617
155. V. Alverdi, L. Giovagnini, C. Marzano, R. Seraglia, F. Bettio, S. Sitran, R. Graziani, D. Fragona, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2004**, 98, 1117-1128
156. A. Hunanicki, M. Minczewska, *Talanta*, **1967**, 14, 677-683
157. J.-J. Yu, C. M. Wai, *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 842-845
158. E. F. Hilder, M. Macka, P. R. Haddad, *Analyst*, **1998**, 123, 2865-2870

159. H. Irth, G. J. de Jong, U. A. T. Brinkman, R. W. Frei, *Analytical Chemistry*, **1987**, 59, 98-101
160. J. McCormick, B. P. Stormer, *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 2522-2524
161. J. N. King, J. S. Fritz, *Analytical Chemistry*, **1987**, 59, 703-708
162. D. E. Leyden, G. H. Lutrell, A. E. Sloan, N. J. DeAngelis, *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 84, 97-108
163. D. E. Leyden, G. H. Lutrell, W. K. Nonidez, D. B. Werho, *Analytical Chemistry*, **1976**, 48, 67-70
164. J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33-38
165. K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277-284
166. K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1417-1429
167. K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213-218
168. M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27, 1711-1727
169. D. E. Leyden, G. H. Lutrell, *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 1612-1617
170. J. F. Dingman, K. M. Gloss, E. A. Milano, S. Siggia, *Analytical Chemistry*, **1974**, 46, 774-777
171. A. Miyazaky, R. M. Barnes, *Analytical Chemistry*, **1981**, 53, 299-304
172. A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, E. Piskin, *Reactive and Functional Polymers*, **2000**, 44, 235-243
173. A. W. Trochimczuk, B. N. Kolarz, *European Polymer Journal*, **2000**, 26, 2359-2363
174. A. McClain, Y.-L. Hsieh, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 218-225
175. R. Say, E. Birlık, A. Denizli, A. Ersoz, *Applied Clay Science*, **2006**, 31, 298-305
176. Y. J. Li, B. Xiang, Y. M. Ni, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 3881-3885
177. E. Humeres, P. de Sousa, N. A. Debacher, A. E. Aliev, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2002**, 15, 852-857
178. X. An, H. Zeng, *Carbon*, **2003**, 41, 2889-2896
179. A. M. Bond, A. R. Hendrickson, R. L. Martin, J. E. Moir, D. R. Page, *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 3440-3446
180. A. M. Bond, F. Scholz, *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 7460-7465
181. M. Lieder, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 1813-1822
182. H. Elias, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, 37-73
183. R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 2529-2586
184. F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 7895-7910
185. S. Fuzerova, J. Kotek, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2005**, 2908-2915

186. Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L. F. Lindoy, B. R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Dalton Transactions*, **2003**, 1558-1566
187. Sujandi, S. -C. Han, D. -S. Han, M. -J. Jin, S. -E. Park, *Journal of Catalysis*, **2006**, 243, 410-419
188. X. Liang, P. J. Sadler, *Chemical Society Reviews*, **2004**, 33, 246-266
189. J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Transactions*, **2007**, 971-978
190. F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J. L. Babouhot, F. Denat, R. Guillard, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 502, 179-187
191. F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille, R. Guillard, *Journal of Molecular Liquids*, **2005**, 118, 89-99
192. D. K. Cabiness, D. W. Margerum, *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92, 2151-2153
193. C.-T. Lin, D. B. Rorabacher, G. R. Cayley, D. W. Margerum, *Inorganic Chemistry*, **1975**, 14, 919-924
194. P. G. Lye, A. Lawrance, M. Maeder, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2001**, 2376-2382
195. P. Lubal, M. Kyvala, P. Hermann, J. Holubova, J. Rohovec, J. Havel, I. Lukes, *Polyhedron*, **2001**, 20, 47-55
196. J. Kotek, P. Lubal, P. Hermann, I. Cisarova, I. Lukes, T. Godula, I. Svobodova, P. Taborsky, J. Havel, *Chemistry. A European Journal*, **2003**, 9, 233-248
197. P. Lubal, J. Malecek, P. Hermann, J. Kotek, J. Havel, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1884-1892
198. X. Liang, J. A. Parkinson, S. Parsons, M. Weishaupl, P. J. Sadler, *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 4539-4547
199. E. K. Barefield, F. Wagner, *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 2435-2439
200. B. S. Nakani, J. J. B. Welsh, R. D. Hancock, *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 2958-2959
201. E. Kimura, Y. Kurogi, T. Takahashi, *Inorganic Chemistry*, **1991**, 30, 4117-4121
202. I. Svobodova, P. Lubal, J. Plutnar, J. Havlickova, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukes, *Dalton Transactions*, **2006**, 5184-5197
203. J. R. Roper, H. Elias, *Inorganic Chemistry*, **1992**, 31, 1202-1210
204. Caractérisation physico-chimique de ligands macrocycliques tétracarbamoyles et de leurs complexes métalliques. Application à un procédé d'élimination du plomb dans l'eau potable, F. Cuenot, *Thèse de l'Université de Bourgogne*, **2004**
205. S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent, *Macromolecules*, **1999**, 32, 9071-9073
206. C. Kavalik, S. A. Tuncel, B. Salih, *Separation and Purification Technology*, **2005**, 45, 32-40
207. D. B. Puranik, Y. Gao, A. Singh, R. E. Morris, A. Huang, L. Salvucci, R. Kamin, V. David, E. L. Chang, *Energy and Fuel*, **1998**, 12, 792-797
208. S. Sayen, F. Chuburu, E. Guillon, M. Aplincourt, H. Handel, M. Le Baccon, V. Patinec, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006**, 289, 126-132

209. C. Gros, F. Rabiet, F. Denat, S. Brandes, H. Chollet, R. Guillard, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, 1209-1214
210. A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Alauzun, W. Kafrouni, A. Medhi, C. Reye, R. J. P. Corriu, A. Gibaud, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2006**, 67, 875-881,
211. R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 159-166
212. R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, *New Journal of Chemistry*, **2004**, 28, 156-160
213. G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 225-2261
214. G. Dubois, R. J. P. Corriu, C. Reye, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Chemical Communications*, **1999**, 2283-2284
215. J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17, 349-356
216. G. Dubois, C. Reye, R. J. P. Corriu, S. Brandes, F. Denat, R. Guillard, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2001**, 40, 1087-1090
217. S. Brandes, G. David, C. Suspene, R. J. P. Corriu, R. Guillard, *Chemistry. A European Journal*, **2007**, 13, 3480-3490
218. R. J. P. Corriu, F. Embert, Y. Guari, C. Reye, R. Guillard, *Chemistry. A European Journal*, **2002**, 8, 5732-5741
219. Sujandi, S. -C. Han, D. -S. Han, M. -J. Jin, S. -E. Park, *Journal of Catalysis*, **2006**, 243, 410-419
220. Sujandi, E. A. Prasetyanto, S. -C. Han, S. -E. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2006**, 27, 1381-1385
221. Synthèse de matériaux hybrides incorporant des ligands chélatants tétraazotés. Application à la fixation de gaz, C. Suspène, *Thèse de l'Université de Bourgogne, Dijon*, **2007**
224. U. Deschler, P. Kleinschmitt, German Patent, **1989**, DE 38 21 464 A1
225. U. Deschler, P. Kleinschmitt, German Patent, **1989**, DE 38 21 465 A1
227. S. Goubert-Renaudin, R. Schneider, A. Walcarius, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 2113-2116
228. R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. J. Pike, S. Wimperis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 633, 173-181
229. M. Lagasi, P. Moggi, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2002**, 182-183, 61-72
230. K. Yu, W. Sommer, M. Weck, C. W. Jones, *Journal of Catalysis*, **2004**, 226, 101-110
231. K. A. Utting, D. J. Macquarrie, *New Journal of Chemistry*, **2000**, 24, 591-595
232. A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martinez-Manez, J. Soto, D. Beltran, P. Amoros, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 2721-2731
233. S. Tollari, A. Fumagalli, F. Porta, *Inorganica Chimica Acta*, **1996**, 247, 71-74
234. W. W. H. Wong, D. E. Phipps, P. D. Beer, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2821-2829

236. W. M. Draper, D. E. Wakeham, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1993**, 41, 1129-1133
237. K. M. R. Kallury, U. J. Krull, M. Thompson, *Analytical Chemistry*, **1988**, 60, 169-172
238. K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir*, **1994**, 10, 492-499
239. X. Li, W. Xu, H. Jia, B. Zhao, B. Li, Y. Ozaki, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 274, 9-15
240. E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C. G. Pantano, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 298, 825-831
242. H. Jenett, J. Knecht, G. Stork, *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, **1980**, 304, 362-368
243. Y. Segall, J.E. Casida, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1983**, 31, 242-246
244. Y. Watanabe, Y. Ishimura, *Journal of Organic Chemistry*, **1988**, 53, 2119-2120
245. D. Chevie, P. Metzner, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 8983-8986
246. S. Ng, J.W. Ziller, P.J. Farmer, *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 8301-8309
247. D. K. Ryan, J. H. Weber, *Talanta*, **1985**, 32, 859-863
248. P. Ugo, L. M. Moretto, P. Bertocello, J. Wang, *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1017-1021
249. Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 387, 85-95
250. Etudes électroanalytiques de processus de transfert de matière et de charge au sein de silices mésoporeuses organiquement modifiées, C. Delacôte, *Thèse de l'Université de Nancy I*, **2005**
251. P. Apostoli, *Journal of Chromatography B*, **2002**, 778, 63-97
252. C. Locatelli, F. Fagioli, T. Garai, *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 1409-1413
253. A. Safavi, E. Shams, *Talanta*, **2000**, 51, 1117-1123
254. M. M. Ghoneim, A. M. Hassanein, E. Hammam, A. M. Beltagi, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, 367, 378-383
255. D. Sancho, L. Deban, I. Campos, R. Pardo, M. Vega, *Food Chemistry*, **2000**, 71, 139-145
256. J. Wang, J. Lu, U. A. Kirgoz, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 434, 29-34
257. A. Krolicka, A. Bobrowski, K. Kalcher, J. Mocak, I. Svancara, K. Vytras, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 1859-1863
258. E. A. Hutton, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, M. R. Smyth, *Electrochemistry Communications*, **2003**, 5, 765-769
259. J. Wang, *Electroanalysis*, **2005**, 17, 1341-1346
260. E. A. Hutton, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 537, 285-292
261. C. J. Flora, E. Nieboer, *Analytical Chemistry*, **1980**, 52, 1013-1020
262. E. A. Hutton, B. Ogorevc, S. B. Hocevar, F. Weldon, M. R. Smyth, J. Wang, *Electrochemistry Communications*, **2001**, 3, 707-711
264. A Bencini, A. Bianchi, E. Garcia-Espana, M. Micheloni, J. A. Ramirez, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 188, 97-156

- 268 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552
269. K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, K. K. Unger, R. Ulrich, A. du Chesne, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Advanced Materials*, **1999**, 14, 1194-1198
270. Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisations*, vol P3, P-2126 (03-1999)
271. Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisations*, vol P3, P-2127 (03-1999)
272. Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisations*, vol P3, P-2128 (03-1999)
273. Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 424, 65-76

Mademoiselle GOUBERT – RENAUDIN Stéphanie

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le *7 janvier 2008*

Le Président de l'Université


J.P. FINANCE



Dithiocarbamate- and cyclame-functionalized mesoporous silicas have been prepared and characterized. Their reactivity in aqueous medium has been investigated to evaluate their potential use as electrochemical sensors.

A novel one-step route towards dithiocarbamate-silicas has been developed thanks to the original synthesis of siloxydithiocarbamate precursors. This is based on the direct grafting of the precursor onto the silica surface. Mesoporous silicas (ordered or not, i.e., K60, SBA15, MCM41) functionalized with dithiocarbamate moieties have thus been obtained. Analogous materials have also been prepared according to the sole two-step procedure available to date in the literature (reaction of CS₂ onto an amino-silica). The interest of the proposed approach compared to the one previously reported is to access undamaged dithiocarbamate-modified silicas, free of remaining amino groups, displaying better efficiencies for Hg(II) uptake.

Three cyclam derivatives bearing 1, 2 or 4 silylated arms have been grafted onto mesoporous silicas (K60 and SBA15). Increasing the silylation degree improves the material stability in aqueous medium without preventing the leaching of the organic moiety usually observed for amino-silicas. Higher stability of the material, poorer reactivity towards protons and Cu(II) binding have been noticed. Cu(II) uptake process seems to be rate-limited by the kinetics associated to complex formation rather than mass-transfer rates into the porous matrix. Incorporation of these materials into carbon paste electrodes has led to a selective amperometric sensor for Cu(II).

La préparation de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands dithiocarbamate et cyclame est présentée. Leur caractérisation en phase solide et l'étude de leur réactivité vis-à-vis d'espèces métalliques est ensuite détaillée, afin d'évaluer, entre autres, le potentiel de ces matériaux pour des applications de type capteurs électrochimiques.

La mise au point d'un protocole de synthèse original de siloxydithiocarbamates a permis de développer une nouvelle voie de préparation des silices dithiocarbamatées par greffage direct du précurseur silylé sur le matériau. Des silices mésoporeuses organisées (SBA-15, MCM-41) ou non (K60) ont ainsi été fonctionnalisées. En parallèle, la préparation de silices dithiocarbamatées selon l'unique procédure précédemment décrite dans la littérature (en deux étapes) a également été réalisée (accès à une silice aminée suivi de sa réaction avec le disulfure de carbone). La caractérisation de l'ensemble de ces matériaux par diverses techniques (RMN ^{13}C en phase solide, Diffraction des Rayons X, Spectroscopie de Photoélectrons X notamment) a clairement démontré l'intérêt de la nouvelle approche proposée dans ce travail par rapport à la méthode existante, à savoir l'accès en une étape à une silice modifiée par des groupements dithiocarbamate dépourvue d'amines résiduelles et dont la structure n'est pas altérée. En outre, l'étude de la réactivité des matériaux vis-à-vis de Hg(II) a révélé les propriétés de complexation accrues des solides ainsi préparés. Malheureusement, l'étude de la fixation de Co(II) a montré l'impossibilité d'exploiter les silices porteuses de fonctions dithiocarbamate pour la détection voltampérométrique de cette espèce.

La fonctionnalisation de silices par des polyamines cycliques a également été réalisée. Trois précurseurs silylés du cyclame possédant des degrés de silylation différents ont pour cela été greffés sur des silices mésoporeuses (K60 et SBA-15). Le comportement en solution aqueuse des silices ainsi obtenues a démontré que l'augmentation du degré de silylation du cyclame conduit à une stabilité accrue du matériau, sans toutefois permettre de s'affranchir du phénomène de relargage de l'organosilane classiquement observé pour les silices modifiées par des amines linéaires. L'augmentation du nombre de bras silylés portés par le macrocycle engendre cependant une diminution de la réactivité du matériau vis-à-vis des protons et du Cu(II), mettant en évidence l'existence d'une balance réactivité-stabilité au sein du système. Cette étude a également révélé que la fixation de Cu(II) sur le matériau est essentiellement limitée par la cinétique de la réaction chimique de complexation plutôt que par la vitesse de transfert de matière au sein du solide. Les propriétés complexantes des silices modifiées par les groupements cyclame ont enfin été exploitées pour la mise au point d'un capteur ampérométrique sélectif de Cu(II).

MOTS CLEFS RAMEAU :

Matériaux hybrides – Silice - Matériaux poreux – Complexation - Analyse électrochimique