

2. Revue de littérature

2.1. Les matériaux mésostructurés purement siliciques

2.1.1. La découverte et les mécanismes de synthèse

Les chercheurs de Mobil en 1992 ont synthétisé la première famille (M41S) de mésoporeux siliciques organisés (« Periodic Mesoporous Silica » : PMS) en réalisant le co-assemblage de micelles tensioactives avec un précurseur silicique [Kresge et al., 1992]. Ils ont utilisé le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice et différents ammonium quaternaires comme agent structurant, ceci en milieu basique. En jouant sur les conditions de synthèse, ils ont obtenu différentes structures : hexagonale (MCM-41), cubique (MCM-48) et lamellaire (MCM-50). La MCM-41, par exemple, présente une surface spécifique élevée (jusqu'à 1500 m²/g), un volume poreux important et de larges pores uniformes, ordonnés et unidimensionnels (1.5 à 10 nm). Toutefois, ces matériaux possèdent une faible stabilité hydrothermique, c'est-à-dire qu'au bout de 24h dans l'eau bouillante, une diminution de 50% de la surface spécifique est observée.

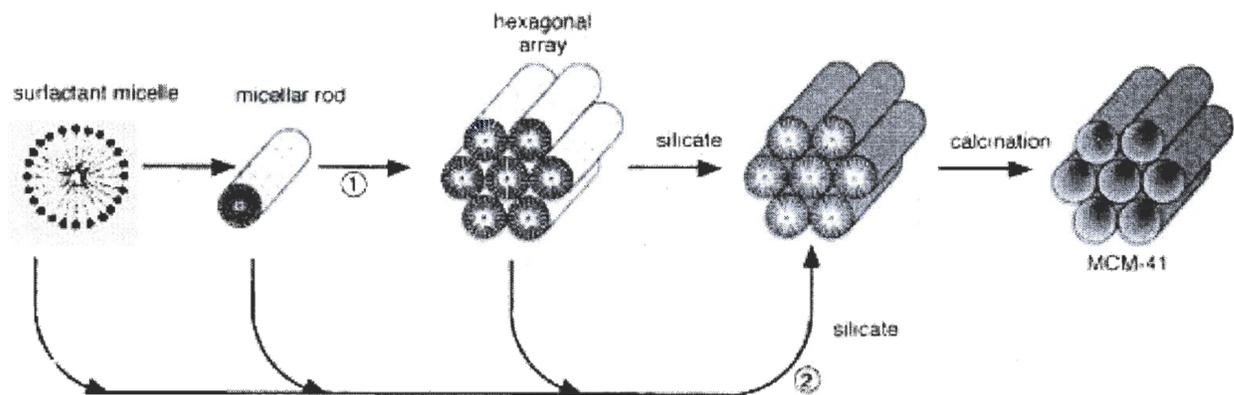


Figure 1. Mécanisme de synthèse de la MCM-41 proposé par Mobil [Kresge et al., 1992]

La figure 1 représente les deux mécanismes de synthèse proposés par les chercheurs de Mobil en se basant sur la chimie du tensioactif. La voie 1 suppose que les molécules

tensioactives forment des micelles puis s'organisent en arrangement hexagonal de cylindres. Enfin, les ions silicates en solution interagissent avec les têtes polaires du tensioactif jusqu'à obtenir la condensation des silicates, ceci conduisant à la formation d'un polymère inorganique. La dernière étape consiste à extraire le tensioactif afin de libérer la porosité et ne conserver ainsi que le squelette silicique poreux. Cette extraction se fait généralement par calcination à 550°C et permet d'extraire la totalité du tensioactif. La voie 2, quant à elle, suggère que l'arrangement hexagonal de la MCM-41 se produit au moment de l'addition du précurseur silicique.

Il est important de préciser que Yanagisawa et al. [Yanagisawa et al., 1990], à la même époque que Mobil, ont obtenu un matériau mésoporeux organisé hexagonal en utilisant une argile (la kanémité) comme source de silice, dans laquelle un tensioactif a été intercalé entre les feuillets de silice. Ces auteurs leur ont donné le nom de FSM-n : « Folded Sheet Mesoporous Materials », où n représente le nombre de carbones de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé pour la synthèse. Ils ont ainsi préparé des mésoporeux organisés siliciques et aluminosiliciques.

Le mécanisme de synthèse proposé par Mobil a été remis en question [Cheng et al., 1995]. A faible concentration, les molécules de tensioactifs ne forment pas d'arrangement hexagonal mais des micelles isolées les unes des autres. La structure hexagonale de micelles n'est pas obtenue à 25°C, sauf si la concentration de tensioactif représente 40% de la masse de solution, ce qui n'est pas le cas dans les synthèses des M41S. Chen et al. ont également montré, par RMN ^{14}N , que les deux voies proposées par Mobil sont inexactes [Chen et al., 1993]. Selon Davis et al. (Fig. 2) [Davis et al., 1994], des micelles cylindriques se forment au hasard, puis, au contact d'oligomères de silicates, conduisent à la formation de micelles cylindriques isolées, entourées de deux ou trois couches de silice. La condensation basique entre silicates de cylindres voisins explique l'arrangement hexagonal des cylindres. Un temps ou une température de synthèse plus élevés favorisent la condensation des silanols et ainsi améliore la stabilité du matériau.

Le groupe de Stucky a beaucoup travaillé sur le mécanisme de synthèse de ces matériaux mésoporeux. Il a étudié divers tensioactifs (cationiques, anioniques, à deux chaînes

hydrocarbonées hydrophobes et de zwitterions) et a développé un modèle faisant intervenir des espèces organiques et inorganiques dans un arrangement tridimensionnel [Huo et al., 1994^a].

Selon l'équipe de Stucky, la formation des solides mésoporeux dépend directement de la charge des deux espèces et se fait en deux étapes :

- liaison multidentée de l'oligomère silicate avec le tensioactif cationique
- polymérisation préférentielle du silicate à l'interface

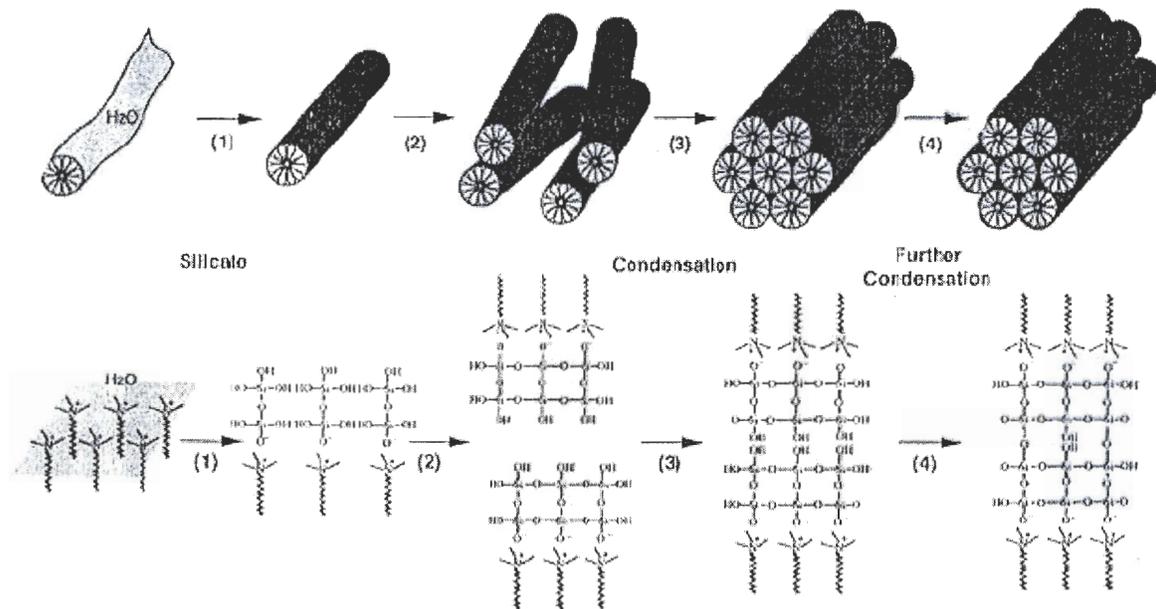


Figure 2. Mécanisme de synthèse de la MCM-41 proposé par Davis et al. [Davis et al., 1994]

A l'aide de la technique de dispersion de neutrons à bas angle (« Small Angle Neutron Scattering » : SANS), ils ont examiné la structure des matériaux à différents moments de la synthèse et ont pu vérifier que la germination et la croissance ne sont pas régis par l'arrangement de micelles pré-assemblées [Glinka et al., 1995]. Calabro et al. sont parvenus aux mêmes conclusions en utilisant un ATR/FTIR in situ [Calabro et al., 1996]. La densité de charge à l'interface contrôle l'arrangement et ainsi la structure finale. Cette conclusion permet d'imaginer la préparation de mésophases avec différents oxydes métalliques. Le groupe de Stucky a ensuite proposé quatre schémas de synthèse (Fig. 3) mettant en jeu les différents types de molécules tensioactives et des espèces inorganiques chargées : S^+I^- , SI^+ ,

S^+X^- et S^-M^+ . Le tensioactif S, tout comme les espèces inorganiques (I), peut être cationique ou anionique. Il est possible de réaliser des combinaisons SI de même charge mais il faut alors utiliser une espèce (M^+ ou X^-) de charge opposée de manière à ce qu'il puisse y avoir une interaction et ainsi conduire à la formation de mésophases.

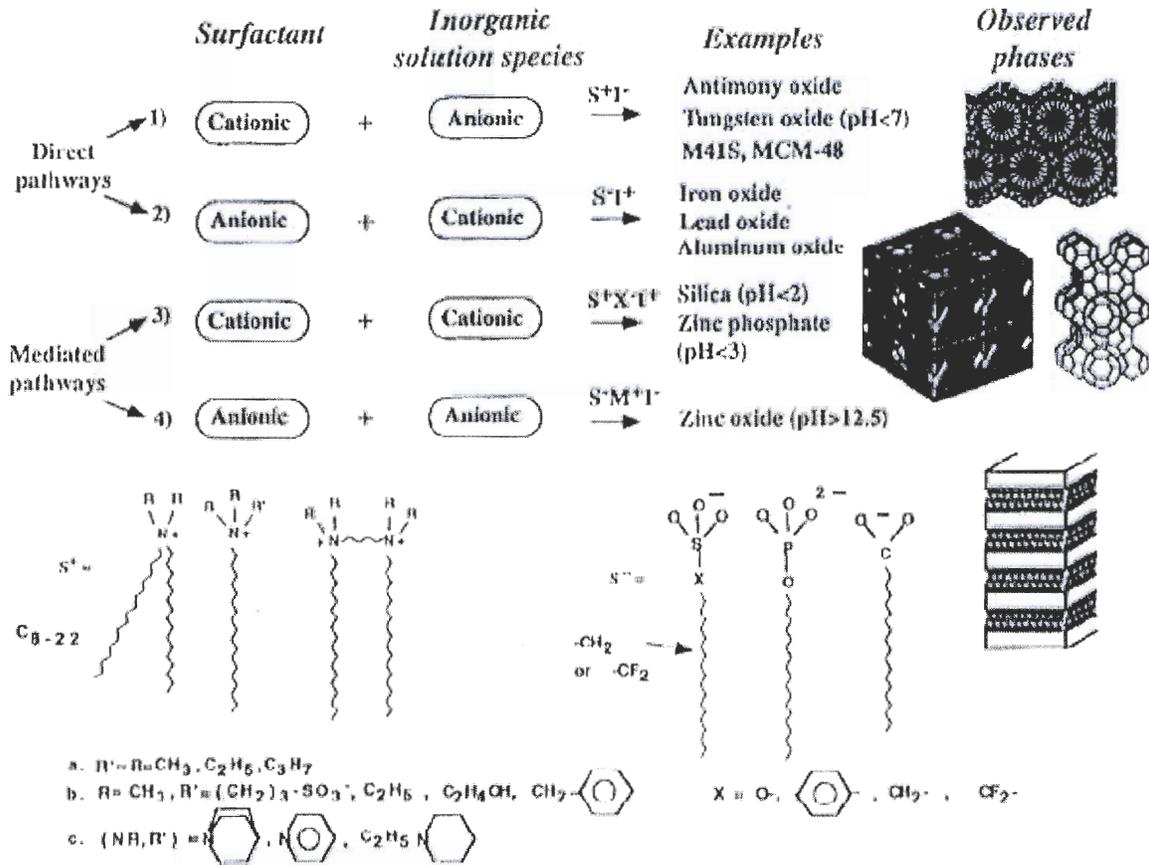


Figure 3. Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicieux [Huo et al., 1994^a]

2.1.2. Les autres familles (HMS, MSU, SBA ...)

Le groupe de Pinnavaia [Bagshaw et al., 1995; Tanev et Pinnavaia, 1995^a; Tanev et Pinnavaia, 1995^b] est le second, après Mobil, à avoir obtenu un matériau mésoporeux organisé, en utilisant un tensioactif neutre S^0 , à savoir des amines primaires ou l'oxyde de polyéthylène (EO), en présence de précurseurs silicieux neutres I^0 . Ils ont obtenu deux matériaux de structure hexagonale (HMS et MSU : « Hexagonal Mesoporous Silica » et

« Michigan State University material »), présentant une structure de type «wormhole». L'utilisation d'un tensioactif neutre semble conduire à des structures moins ordonnées que lorsqu'on emploie un tensioactif ionique. Toutefois, leurs matériaux présentent un diamètre de pores uniforme (HMS : 2.4 nm), des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus élevée. La surface spécifique de la HMS est de 1000 m²/g.

Stucky a introduit un nouveau mécanisme de synthèse en utilisant des copolymères à deux et trois blocs comme agent structurant organique, notamment (PEO)_x-(PPO)_y-(PEO)_x (PEO: Poly(EthyleneOxide) et PPO: Poly(PropyleneOxide)). Les différents mésoporeux produits par Stucky sont nommés SBA (Santa Barbara), suivi d'un chiffre, tel que par exemple la SBA-15. Ce matériau possède une paroi plus épaisse (3 à 7 nm d'épaisseur) que les précédents mésoporeux cités, c'est pourquoi il présente des stabilités thermique et hydrothermique plus élevées que les mésoporeux décrits auparavant. Leur diamètre de pores est ajustable entre 6 et 15 nm. De plus, l'interaction avec la structure silicique est plus faible dans le cas des copolymères à blocs que dans celui des tensioactifs ioniques, et par conséquent l'extraction du tensioactif dans le cas des SBA est plus facile que dans celui des M41S. La SBA-15 est intéressante puisqu'elle présente une microporosité dans la paroi des mésopores. La plupart des chercheurs s'accordent à dire que cette microporosité résulte de la calcination.

2.1.3. Applications

Les matériaux mésoporeux siliciques organisés présentent des surfaces spécifiques élevées, un volume poreux important, une structure ordonnée composée de pores larges et uniformes. Toutefois, leurs applications restent limitées à l'adsorption de métaux lourds et de molécules aromatiques et à la catalyse mais plutôt en tant que support. C'est la raison pour laquelle les chercheurs ont travaillé sur la synthèse de matériaux mésostructurés avec des groupements fonctionnels actifs, soit par synthèse directe, soit par une fonctionnalisation post-synthèse (greffage, imprégnation, dépôt, ...). L'introduction de telles fonctions est possible puisque les matériaux mésoporeux organisés présentent une surface spécifique et un diamètre de pores élevés. On peut séparer ces nouveaux matériaux en deux familles selon

leur composition chimique : les mésoporeux non siliciques et les mésoporeux hybrides organiques-inorganiques.

2.2. Les mésoporeux non siliciques

Diverses techniques ont été développées afin de préparer les matériaux mésoporeux non siliciques, qui sont principalement répartis en quatre types : les oxydes, les métaux, les carbones et les polymères.

2.2.1. Les différentes voies de synthèse

De nombreuses voies de synthèses sont utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux non siliciques. La majorité de ces voies de synthèse fait intervenir un précurseur organique, tel qu'un tensioactif ou un polymère à trois blocs, conduisant à la formation de micelles :

- auto-assemblage d'un tensioactif et d'un précurseur inorganique pour conduire à un matériau composite.

- TLCT (True Liquid Crystal Templating) est une technique impliquant l'infiltration de l'espèce inorganique dans une matrice de cristaux liquides [Attard et al., 1995].

La technique de nanomoulage est employée pour préparer des matériaux mésoporeux carbonés et métalliques, tandis que la méthode d'auto-assemblage, induite par l'évaporation du solvant, permet de synthétiser des polymères et carbones mésostructurés.

2.2.1.1. Auto-assemblage par formation de cristaux liquides

Cette méthode (Fig. 4) est la plus courante pour préparer des matériaux mésoporeux non siliciques. Il s'agit d'une adaptation directe de celle employée pour la synthèse des matériaux mésoporeux siliciques. Initialement [Huo et al., 1994^b] quatre modes d'interaction ont été proposés : S+I-, S-I+, S+X-I+ et S-X+I-. Par la suite, des tensioactifs neutres ont également été employés. Antonelli et Ying ont développé une voie de synthèse faisant

intervenir des ligands (« ligand assisted ») [Antonelli et Ying, 1996^a]. L'espèce inorganique est liée à un ligand composé d'une longue chaîne carbonée.

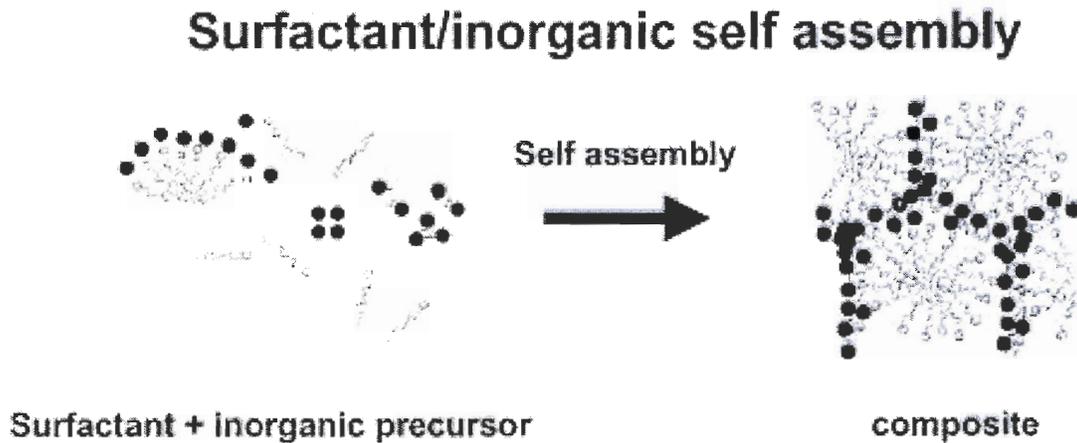


Figure 4. Schéma de synthèse via l'auto-assemblage d'un tensioactif avec un précurseur inorganique [Schuth, 2001]

La voie TLCT est représentée sur la figure 5 [Attard et al., 1995]. Contrairement à la méthode proposée par Mobil, le tensioactif est utilisé en concentration élevée, ce qui permet la formation de cristaux liquides. Cette technique a par exemple été employée pour la préparation de métaux [Attard et al., 1997^a] et de nanoparticules de CdS [Braun et al., 1996].

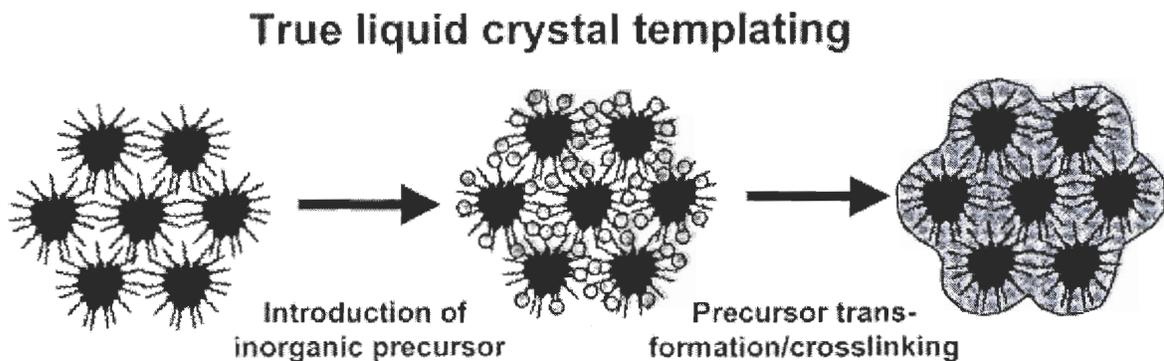


Figure 5. Schéma de synthèse par la voie TLCT [Attard et al., 1995]

Dans les cristaux liquides formés, le précurseur métallique est introduit puis réduit. Après extraction du tensioactif, Attard et al. ont obtenu un mésoporeux métallique, qui est la réplique exacte des cristaux liquides originaux. Dans le cas des nanoparticules de CdS, Braun et al. ont utilisé des tensioactifs ayant une affinité avec les nanoparticules de CdS de manière à permettre l'auto-assemblage d'une structure mésoporeuse de CdS.

2.2.1.2. Le nanomoulage

Les matériaux mésoporeux carbonés [Ryoo et al., 1999] et métalliques [Kang et al., 2000] sont préparés par la technique de nanomoulage. Un moule de structure tridimensionnelle est nécessaire pour obtenir une réplique négative stable, c'est pourquoi les matériaux mésoporeux siliciques les plus utilisés comme hôtes sont la MCM-48, la MSU-1, la SBA-15, la SBA-16 et la KIT-6.

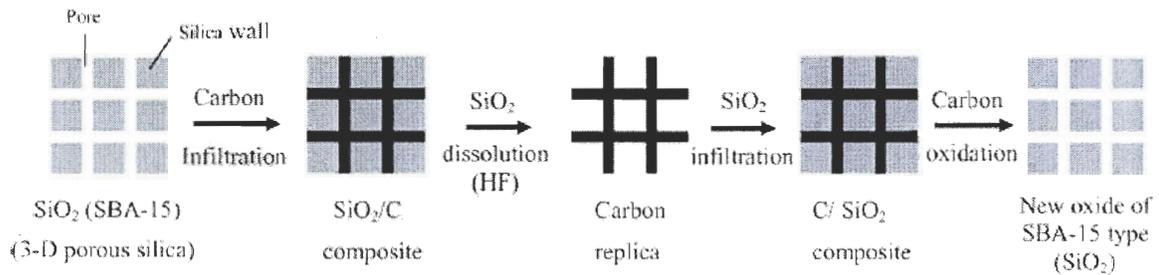


Figure 6. Schéma de synthèse par nanomoulage [Lebeau et al., 2005]

Les pores du mésoporeux silicique hôte sont remplis par un précurseur carboné tel que le sucre. Pour remplir les pores entièrement, il faut réaliser plusieurs imprégnations. Ensuite, on effectue la pyrolyse du précurseur carboné en chauffant à environ 800°C, conduisant ainsi à un matériau mixte Si/C. La silice est alors extraite par traitement par HF ou NaOH. Le matériau résultant est alors la réplique négative carbonée du matériau mésoporeux silicique initial. En fait, on distingue deux voies de synthèse : la voie liquide et la voie gazeuse.

Pour la première, différents précurseurs carbonés peuvent être utilisés tels que le sucrose, le brais, l'alcool furfurylique. La seconde, dite CVD (Chemical Vapor Deposition), utilise un gaz tel que le propène. L'imprégnation est réalisée sous atmosphère inerte. Il est possible d'imaginer que le matériau mésoporeux carboné puisse à son tour jouer le rôle de hôte, comme le montre la figure 6.

2.2.1.3. Auto-assemblage induit par l'évaporation du solvant

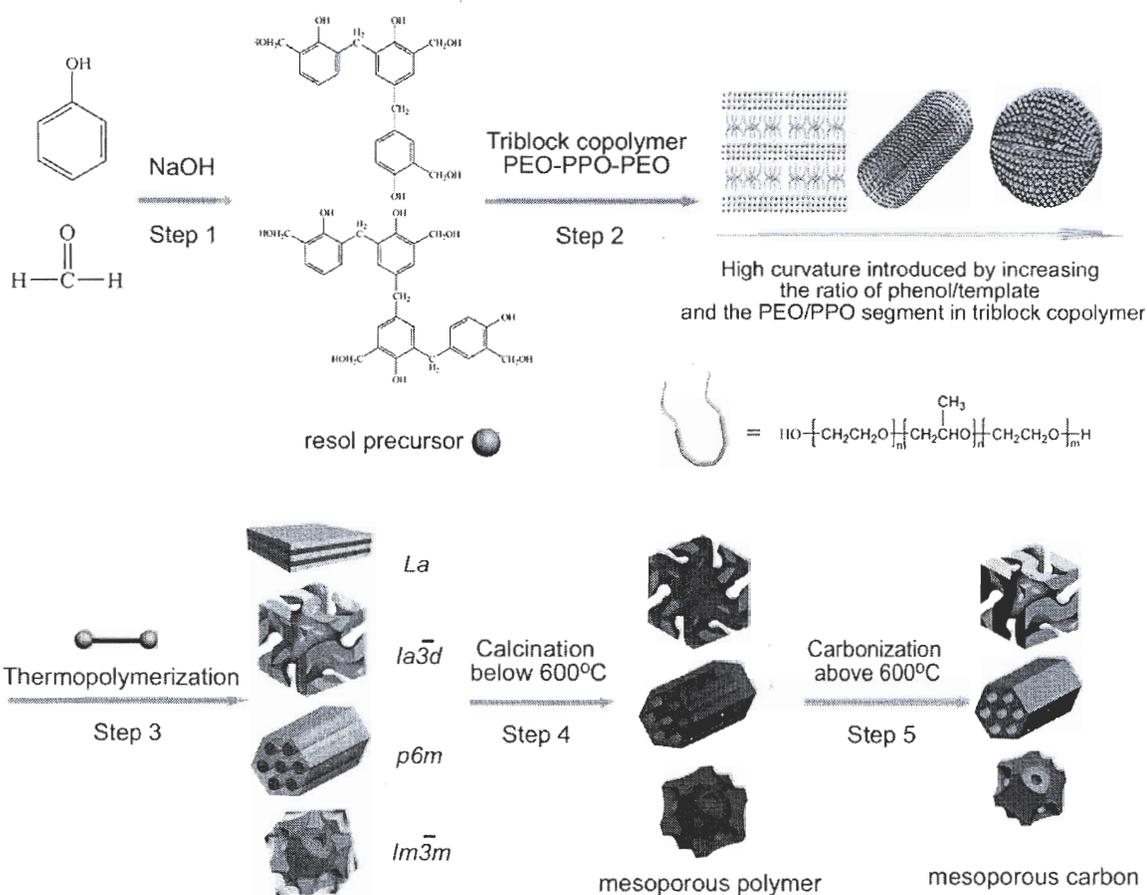


Figure 7. Schéma de la préparation de matériaux mésostructurés polymères et carbones [Meng et al., 2006]

Cette méthode de synthèse nécessite cinq étapes (Fig. 7). Le résol est tout d'abord obtenu par polymérisation en milieu basique du phénol et du formaldéhyde. Ensuite, le résol

est mélangé avec un copolymère à trois blocs dans un solvant. L'évaporation du solvant entraîne l'auto-assemblage du bloc copolymère, formant ainsi une structure ordonnée. Les interactions entre le block PEO et le résol génèrent un composite mésostructuré ordonné. Le séchage du résol à 100°C solidifie le réseau polymérique. Étant donné les différences de nature chimique et de stabilité thermique entre le résol et le copolymère à trois blocs, l'agent structurant peut être retiré par une calcination à température modérée (350-450°C) ou une extraction à l'aide d'acide sulfurique, conduisant à un polymère mésostructuré. Lorsque la calcination est effectuée au-delà de 600°C, un carbone mésostructuré est obtenu.

2.2.2. Les différents types de mésoporeux non siliciques

Les matériaux mésoporeux non siliciques peuvent être classés en trois familles : les oxydes, les métaux et les carbones.

2.2.2.1. Les oxydes

- les oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition présentent des propriétés redox, c'est pourquoi la synthèse de matériaux mésoporeux de ce type est très intéressante, notamment dans l'optique d'une utilisation en catalyse. L'oxyde de titane [Antonelli et Ying, 1995] a été le premier mésoporeux oxyde de métal de transition synthétisé, suivi d'autres présentant des propriétés redox tels que des matériaux à base de zirconium [Ciesla et al., 1996; Ciesla et al., 1998], des oxydes de vanadium (pouvant contenir du phosphore) [Hatayama et al., 2000], des oxydes de niobium [Ying, 1996; Antonelli et al., 1996^b] et des oxydes de tantale [Antonelli et Ying, 1996^c].

L'utilisation de la voie faisant intervenir un ligand a permis d'obtenir des matériaux avec une bonne stabilité redox, notamment dans le cas des oxydes de niobium et des oxydes de tantale, même après l'extraction du structurant. Les structurants utilisés sont des tensioactifs ioniques [Rommanikov et al., 1998; Do, 1999; Kushalani et al., 1999; Blanchard

et al., 2000; Jones et al., 2000], des tensioactifs neutres [Thieme et Schuth, 1999; Sun et al., 2000] puis des copolymères à trois blocs [Yang et al., 1999]. Différentes structures sont obtenues : cubique, hexagonale, lamellaire et désordonnée. Le principal problème réside en l'extraction du structurant, qui durant la calcination, détruit une partie de la surface redox active. Ces matériaux présentent des surfaces plus faibles que leurs homologues siliciques, étant donné que la densité de l'oxyde est prise en compte dans le calcul de la surface et des volumes de pores. 1000 m²/g de SiO₂ (densité du quartz : 2.6 g/m³) correspondent à 605 m²/g de TiO₂ (densité du rutile : 4.3 g/m³) et à 440 m²/g de ZrO₂ (densité du zircon : 5.9 g/m³). Ils présentent tous des surfaces spécifiques supérieures à 500 m²/g.

A partir des métaux de transition des premières colonnes, les matériaux mésoporeux oxydes obtenus présentent une stabilité redox très élevée. Par exemple, le rhénium, métal de transition du groupe 7, conduit à une structure désordonnée et le tensioactif alkylamine utilisé durant la synthèse ne peut pas être extrait [Froba et Muth, 1999]. Cependant, il existe une exception. Le groupe de Suib [Luo et Suib, 1997; Tian et al., 1997] a synthétisé un oxyde de manganèse mésoporeux qui présente des propriétés redox mais aussi de semi-conducteurs. Il est nécessaire d'ajuster le degré d'oxydation du Mn afin d'obtenir un oxyde de manganèse mésoporeux. Toutefois, la nature et la structure du système de pores ne sont pas très claires. Les isothermes d'adsorption sont très différentes de celles rapportées pour les autres matériaux mésoporeux ordonnés.

- les alumines

Les alumines possèdent une stabilité hydrolytique supérieure aux silices. De plus, il est plus facile d'y introduire des espèces métalliques. Ceci explique pourquoi les alumines sont tant utilisées comme support de catalyseur. Il est donc très intéressant de développer des alumines mésoporeuses. Bagshaw et Pinnavaia [Bagshaw et Pinnavaia, 1996] ont rapporté la première synthèse d'alumines mésoporeuses en utilisant l'oxyde de polyéthylène comme structurant. Le matériau obtenu présente une structure proche de celle de la MSU avec une surface spécifique comprise entre 400 et 500 m²/g. Une structure de type wormhole a également été obtenue [Cabrera et al., 1999] en utilisant un tensioactif cationique (espèces Al en solution sous forme anionique). Des alumines mésoporeuses stables à partir de différents structurants : tensioactifs anioniques, tensioactifs neutres et également mélanges de

tensioactifs anioniques et cationiques ont également été préparées [Valange et al., 2000]. Des alumines mésoporeuses ayant une structure désordonnée et une distribution de pores bimodale ont été synthétisées à partir de copolymères à trois blocs dans une solution d'alcool [Sayari et al., 1996].

- les alumino-phosphates

La synthèse d'alumino-phosphates mésoporeux n'a pas été facile. Les premiers essais ont conduit à la formation de mésophases, mais la structure s'effondrait lors de l'extraction du structurant [Kimura et al., 1997; Feng et al., 1997; Kang et al., 2000]. Chakraborty et al. ont préparé un alumino-phosphate silicique mésostructuré dans des conditions basiques en présence d'un ammonium quaternaire (CTAB), mais les résultats ne démontrent pas qu'il s'agit bien d'un matériau mésoporeux ordonné [Chakraborty et al., 1997]. Une série d'aluminophosphates et d'aluminosilicophosphates a été synthétisée par Zhao et al. [Zhao et al., 1997], à partir de CTMA⁺ dans des conditions basiques. La surface spécifique de ces solides peut atteindre 1000 m²/g, mais leur structure est moins ordonnée que celle de leurs homologues siliciques. Khimyak et Klinowski ont rapporté [Khimyak et Klinowski, 2000] des structures désordonnées à partir de tensioactif cationique. Le groupe de Kuroda a préparé un matériau de structure hexagonale et stable après calcination [Kimura et al., 1999]. Il est également possible d'utiliser des tensioactifs anioniques mais il faut alors utiliser l'ion Al¹³-Keggin comme précurseur [Holland et al., 1997]. Il en résulte un matériau hexagonal de surface spécifique allant jusqu'à 600 m²/g.

2.2.2.2. Les métaux

L'approche TLTC a permis d'obtenir des métaux nobles mésostructurés. Une phase liquide lyotropique est chargée avec un ion métallique puis réduite à l'intérieur d'un cristal liquide. Des solides mésoporeux métalliques de structure hexagonale dont la taille de pores et l'épaisseur des murs sont d'environ 3 nm ont été rapportés [Attard et al., 1997^b; Antonietti et Goltner, 1997]. La surface spécifique, quant à elle, se situe autour de 20 m²/g, ce qui s'explique par l'épaisseur des murs mais aussi par la densité élevée des métaux nobles. Cette

technique a également permis le dépôt de films métalliques mésostructurés [Attard et al., 1997^b; Whitehead et al., 1999] , par exemple du platine sur une électrode en or. La surface spécifique active est de 22 m²/g contre seulement 4.5 m²/g dans le cas d'un dépôt sans utilisation de tensioactif.

La technique de nanomoulage a récemment été utilisée pour obtenir un métal mésoporeux [Cabrera et al., 1999]. Un précurseur de Pd (Pd(hfac)₂ avec hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate) a été sublimé dans les pores d'une MCM-48. Les résultats montrent que le Pd n'est pas réparti de manière homogène. Les particules de Pd ont pour dimension 35-40 nm et sont les répliques négatives de la MCM-48.

2.2.2.3. Les carbones

Les matériaux mésoporeux carbonés sont obtenus par nanomoulage, c'est-à-dire en utilisant un mésoporeux silicique organisé comme moule. Ryoo et al. ont été les pionniers dans ce domaine. Ils ont utilisé une MCM48 comme hôte, parce qu'une structure tridimensionnelle est nécessaire afin d'obtenir une réplique carbonée stable. Les matériaux obtenus à partir d'une SBA-15 sont nommés CMK-1 [Ryoo et al., 1999]. CMK-3 [Kang et al., 2000] et présentent une structure hexagonale. Les matériaux mésoporeux carbonés obtenus sont des répliques parfaites des originaux siliciques. Ils présentent des propriétés structurales et texturales remarquables. Leurs surfaces spécifiques peuvent atteindre 1800 m²/g et des volumes poreux de 1.3 ml/g. Toutefois, il est difficile de contrôler la taille de pores de ces matériaux dans la mesure où elle résulte de l'épaisseur des murs du matériau silicique hôte, mais aussi de la quantité de carbone introduit.

Quelques années plus tard, les carbones mésostructurés CMK-8 et CMK-9 ont été synthétisés à partir d'une KIT-6, qui présente une structure cubique [Kleitz et al., 2003; Sakamoto et al., 2004]. La SBA-16 a également été utilisée pour conduire à un matériau mésostructuré carbone appelé CMK-6 [Fuertes, 2003; Guo et al., 2005; Kim et al., 2005].

Plus récemment, Meng et al. [Meng et al., 2005; Meng et al., 2006] ont préparé des carbones mésostructurés à l'aide de la méthode d'auto-assemblage par évaporation du

solvant, en utilisant du résol et un copolymère à trois blocs. En jouant sur les conditions de synthèse, différentes structures ont été obtenues. Par exemple, FDU-14 possède une structure mésostructurée cubique et a été préparé en utilisant le P123 comme copolymère à trois blocs. La surface spécifique des matériaux préparés varie de 670 à 1490 m²/g, le diamètre de pores de 3.9 à 7 nm. Les murs quant à eux sont très épais, de 6 à 8 nm.

La préparation de carbones mésostructurés suscite un intérêt croissant notamment pour son application dans le stockage de l'hydrogène, l'adsorption et l'électrochimie.

2.2.2.4. Les polymères

Des polymères mésostructurés ont été développés par l'équipe de Zhao à l'aide de la méthode d'auto-assemblage par évaporation du solvant, en utilisant du résol et un copolymère à trois blocs [Meng et al., 2005]. FDU-15 et FDU-16 présentent respectivement une structure hexagonale et cubique, obtenue à partir du F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆). Leur surface spécifique est de l'ordre de 600 m²/g, leur diamètre de pores de 6.8 nm.

2.3. Les mésoporeux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux mésoporeux hybrides organiques-inorganiques constituent la famille la plus récente de solides mésostructurés. Les premiers matériaux hybrides rapportés dans la littérature datent de 1999. Ces matériaux ont un fort potentiel puisqu'ils combinent les avantages de la chimie organique et inorganique, à savoir la stabilité thermique et mécanique d'un support silicique et la diversité des propriétés induites par les fonctions organiques (-SH, -SO₃H, -NH₂, etc.). De plus, l'interaction entre un support inorganique et un groupe fonctionnel organique peut conduire à de nouvelles propriétés, différentes de celles des deux entités prises séparément. Par conséquent, l'introduction de groupements organiques au sein de matériaux mésostructurés agrandit de manière considérable le champ d'application de ces derniers. Par exemple, la présence de chaîne carbonée au sein du réseau augmente le degré

d'hydrophobicité du matériau, ce qui pourrait être intéressant dans le cas de réactions catalytiques en présence de catalyseurs empoisonnés par l'eau.

Les matériaux mésostructurés hybrides peuvent être préparés (Fig. 8) selon les cinq voies suivantes :

- greffage post-synthèse d'un groupement organique $R'-Si-(OR)_3$ sur un mésoporeux silicique préparé par co-condensation de $Si-(OR)_4$
- co-condensation d'un précurseur silicique $Si-(OR)_4$ et d'un précurseur organique silsesquioxane $R'-Si-(OR)_3$
- condensation d'un silsesquioxane ponté $(RO)_3-Si-R'-Si-(OR)_3$ conduisant à un PMO « periodic mesoporous organosilicas »
- fonctionnalisation d'un PMO par co-condensation d'un silsesquioxane ponté $(RO)_3-Si-R'-Si-(OR)_3$ et d'un silsesquioxane $R'-Si-(OR)_3$
- fonctionnalisation d'un PMO par traitement post-synthèse (greffage d'un groupement organique par exemple)

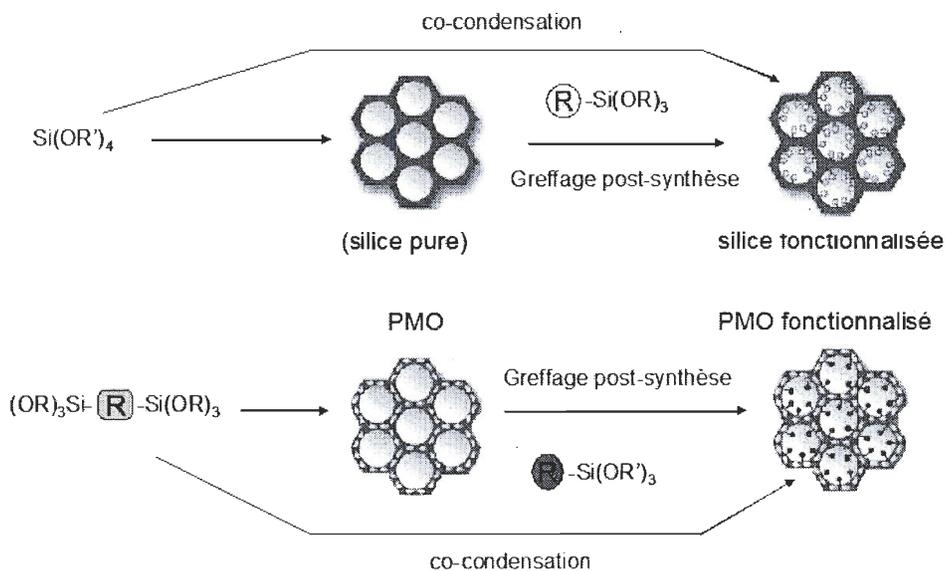


Figure 8. Les différentes voies de synthèse des matériaux mésoporeux hybrides

2.3.1. Greffage post-synthèse d'un groupement organique à la surface du pore

La première étape consiste à synthétiser le matériau silicique (MCM-41, SBA-15, etc.). Le greffage post-synthèse est réalisé à l'aide d'un organosilane $R'-Si-(OR)_3$ qui vient se fixer sur l'oxygène d'un silanol ($Si-OH$) libre à la surface du pore (Fig. 9) [Hoffman et al., 2006]. Il est possible d'utiliser un chlorosilane $ClSiR_3$ ou un silazane $HN(SiR_3)_3$ à la place d'un organosilane. Divers groupements organiques peuvent alors être introduits dépendamment la nature de R. L'avantage du greffage post-synthèse est que le réseau silicique du matériau initial n'est pas altéré. Cependant, l'ouverture du pore est logiquement diminuée suite à l'introduction du groupement organique. Si la réaction se fait préférentiellement à l'ouverture des pores, la diffusion des molécules dans le pore sera difficile et par conséquent la fonctionnalisation ne sera pas homogène dans le pore. Dans des cas extrêmes, l'étape de greffage peut même boucher l'ouverture des pores.

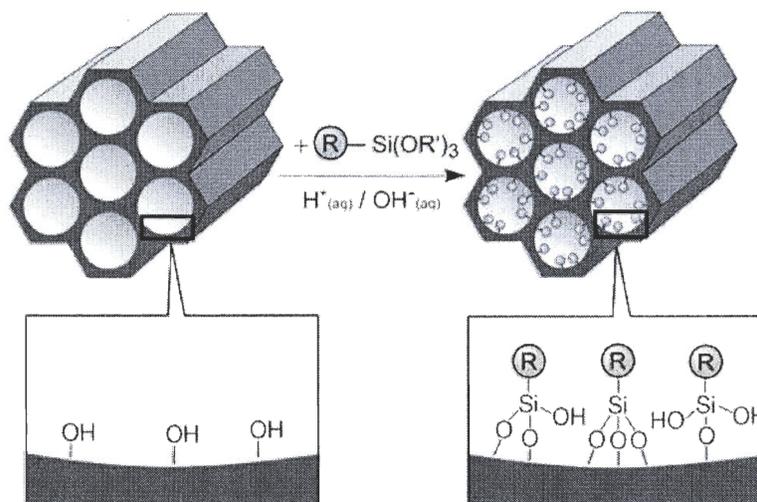


Figure 9. Greffage post-synthèse d'un groupement organique à la surface du pore [Hoffman et al., 2006]

2.3.1.1. Greffage sur une MCM-41

Jaroniec et al. [Jaroniec et al., 1998] ont fonctionnalisé une MCM-41 possédant de larges pores (5 nm) à l'aide de différents groupements organiques tels que par exemple des groupements triméthylsilyle et 3-aminopropylsilyl. Ils ont observé que le diamètre de pores diminue selon la taille des ligands. La structure mésoporeuse est conservée après la fonctionnalisation. Il est possible de préparer une MCM-41 modifiée par la fonction organique désirée et d'une taille de pores précise, en jouant sur la taille de pores de la MCM-41 initiale et celle du groupement organique. Les propriétés de surface hydrophiles/hydrophobes peuvent être contrôlées selon l'organosilane greffé.

Le premier greffage d'un groupement vinyle sur une MCM-41 a été rapporté en 1999 [Lim et Stein, 1999]. A partir des données de diffraction de rayons X (DRX), de spectroscopie des photoélectrons (XPS) et de cinétique de bromination, les auteurs sont arrivés à la conclusion que les groupements vinyloxy n'étaient pas répartis de manière homogène mais qu'une grande proportion se trouvait sur la surface externe ou à l'embouchure des pores.

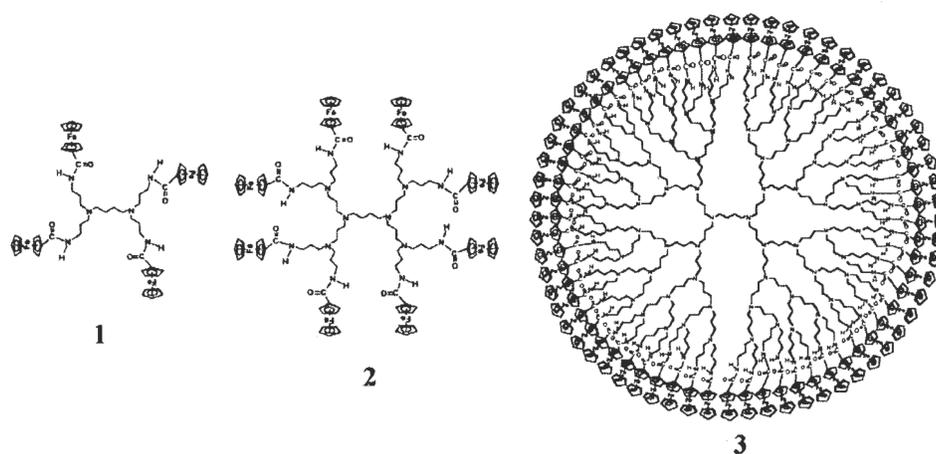


Figure 10. Différents dendrimères utilisés pour la fonctionnalisation d'une MCM-41 [Diaz et al., 2003a]

Un groupement amine a été greffé sur une MCM-41 afin de stocker et de libérer de l'ibuprofène de manière contrôlée [Munoz et al., 2003]. Tout d'abord, deux MCM-41 (MCM-41₁₂ et MCM-41₁₆) présentant des diamètres de pore différents ont été préparées en jouant sur la longueur de la chaîne carbonée (C₁₂ ou C₁₆). La fonctionnalisation a été réalisée de deux façons différentes en faisant réagir de l'aminopropyltriméthoxysilane avec (a) la MCM-41 brute ou (b) la MCM-41 calcinée. La méthode (b) diminue davantage le diamètre

de pores que la méthode (a) ainsi que la surface spécifique. La MCM-41₁₆ adsorbe plus d'ibuprofène que la MCM-41₁₂. Il apparaît que la taille de pores a peu d'effet sur la vitesse de libération de l'ibuprofène.

Diaz et al. ont rapporté la synthèse d'une MCM-41 présentant des propriétés redox grâce à l'incorporation de dendrimères dans les mésopores [Diaz et al., 2003^a]. Ils ont utilisé trois poly(propylène imine) dendrimères de tailles différentes, contenant 4, 8 ou 64 groupements d'amidoferrocényle (1-3) (Fig. 10). La structure de la MCM-41 hôte est conservée après introduction des dendrimères. Les groupements ferrocényles sont facilement accessibles et ont un fort potentiel pour l'oxydation électrochimique.

Un groupement perfluorosulfonique (Fig. 11) a été greffé à la surface d'une MCM-41 (surface spécifique : 1030 m²/g) à l'aide du « 1,2,2 trifluoro-2-hydroxy-1-trifluorométhylethane sulfonic acid b-sultone » [Alvaro et al., 2004; Alvaro et al., 2005]. Le même type de groupement est présent dans le Nafion. Le greffage du groupement ne modifie pas la structure de la MCM-41. La surface spécifique diminue de 912 à 680 m²/g pour respectivement une quantité de soufre de 0.16 à 0.45 mmol/g. Le groupement perfluorosulfonique commence à se dégrader sous air un peu avant 300°C. La spectroscopie infra-rouge (IR) met en évidence une bande à 1420 cm⁻¹ correspondant à la vibration S=O des groupements SO₃H non dissociés. Entre un échantillon dégazé à 200 et à 300°C, l'intensité de la bande à 1420 cm⁻¹ diminue peu ce qui démontre la stabilité du groupement perfluorosulfonique. La spectroscopie RMN 19F indique que la surface de la MCM-41 et le groupement perfluorosulfonique sont liés de manière covalente.

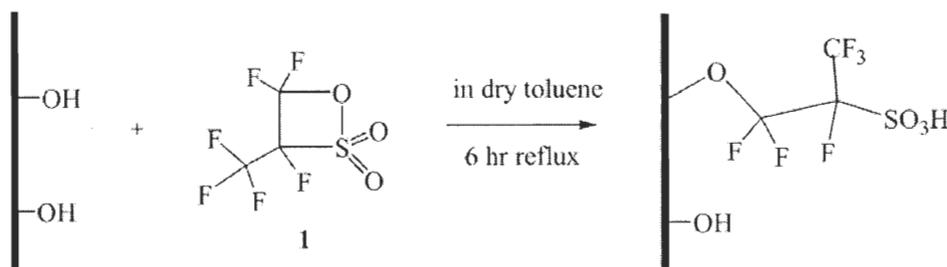


Figure 11. Greffage d'un groupement perfluorosulfonique sur une MCM-41 [Alvaro et al., 2004]

Les effets de la température (25 à 80°C), de la durée (1 à 18h) et du solvant (éthanol acidifié) sur l'extraction du tensioactif présent dans une MCM-41 ont été étudiés [Boveri et al., 2005]. Un groupement propyle thiol a été greffé sur la MCM-41 puis oxydé. Le nombre de groupements greffés introduits est identique à celui observé dans le cas d'un greffage sur une MCM-41 calcinée. Lorsque le rapport volumétrique éthanol/HCl est de 10, l'arrangement hexagonal est détruit lors de l'extraction et conduit à une structure désordonnée tandis qu'il est conservé lorsque le rapport est égal à 100.

Ce résultat montre qu'il faut utiliser une concentration faible de HCl pour ne pas détériorer la structure du solide. La surface spécifique mesurée est plus élevée dans le cas des hybrides obtenus par extraction à l'éthanol acidifié par rapport à ceux qui ont subi une calcination.

2.3.1.2. Greffage sur une SBA-15

Un groupement perfluorosulfonique a été greffé à la surface d'une SBA-15 à l'aide du « 1,2,2 trifluoro-2-hydroxy-1-trifluorométhylethane sulfonic acid b-sultone » [Alvaro et al., 2004]. Le même type de groupement est présent dans le Nafion. Le greffage du groupement ne modifie pas la structure de la SBA-15. La surface spécifique diminue de 820 à 780 m²/g pour respectivement une quantité de soufre de 0.25 à 0.51 mmol/g.

Doadrio et al. ont préparé une série de SBA-15 afin d'adsorber et de libérer de manière contrôlée de l'érythromycine (un antibiotique) [Doadrio et al., 2006]. Ils ont comparé l'efficacité de la SBA-15 calcinée avec des SBA-15 fonctionnalisées par un octyltriméthoxysilane ou un octadecyltriméthoxysilane. La présence des longues chaînes carbonées hydrophobes permet de contrôler la libération de l'antibiotique.

Une SBA-15 (675 m²/g, 8.9 nm) a été fonctionnalisée par un groupement perfluorosulfonique selon une méthode d'imprégnation en utilisant une solution alcoolique contenant 5% de Nafion. Les matériaux sont nommés Nafion(x)/SBA-15 où x représente le pourcentage de groupement incorporé. La surface spécifique et le diamètre de pores diminuent quand la quantité de groupements incorporés augmente. Les valeurs passent de 601 à 432 m²/g et de 8.7 à 8.3 nm, respectivement pour le Nafion(10)/SBA-15 et le Nafion(20)/SBA-15. L'échantillon Nafion(20)/SBA-15 est celui qui contient le plus de sites acides, à savoir 0.140 mmol H⁺/g.

2.3.2. Co-condensation d'un précurseur silicique et d'un organosilane

La méthode de synthèse directe permet, comme son nom l'indique, de préparer un mésoporeux hybride en une seule étape, à partir de la co-condensation d'un précurseur silicique $\text{Si}(\text{OR})_4$ (TEOS par ex) avec un organosilane $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$, en présence d'un agent structurant. Il en résulte un matériau dont la matrice silicique est liée de manière covalente avec le groupement organique (Fig. 12) [Hoffman et al., 2006].

Les avantages de la synthèse directe sont que le groupement organique est inséré dans le réseau ce qui évite le blocage de pores parfois rencontré avec le greffage post-synthèse; par conséquent, la répartition des groupements organiques est beaucoup plus homogène. Cette méthode comporte tout de même des inconvénients. En effet, l'augmentation de la quantité de précurseur organosilicique conduit à des matériaux désordonnés ainsi qu'à une diminution de la surface spécifique, du diamètre de pores et du volume poreux. Les divers travaux sur le sujet ont montré qu'il n'est pas possible de dépasser 40% mol. d'organosilane dans le mélange réactionnel de synthèse. De plus, la quantité de groupement organique réellement introduite est généralement plus faible que la quantité théorique souhaitée. Enfin, l'agent structurant nécessite d'être éliminé par une méthode d'extraction plutôt qu'une calcination afin de préserver le groupement organique.

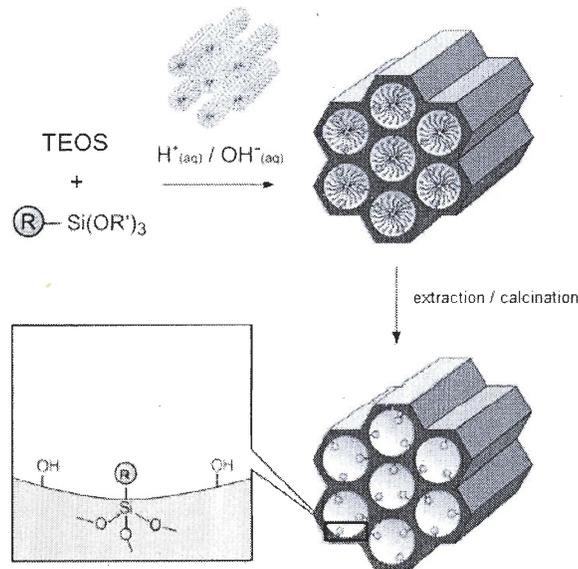


Figure 12. Synthèse directe par co-condensation à l'aide d'un organosilane [Hoffman et al., 2006]

2.3.2.1 Fonctionnalisation par un groupement organique

Le premier matériau hybride réalisé par co-condensation [Burkett et al., 1996] a été une MCM-41 fonctionnalisée par un groupement phényle ou octyle. La synthèse a été effectuée à température ambiante en milieu basique à l'aide de phényltriéthoxysilane ou du n-octyltriéthoxysilane en présence d'un tensioactif cationique. Le matériau fonctionnalisé par un groupement phényle montre une structure hexagonale bien ordonnée tandis que la structure du matériau comportant un groupement octyle est désordonnée. La quantité de groupements phényles incorporée dans le solide est de 20% et aucune perte de structure n'a été observée.

La MCM-41 a également été fonctionnalisée par un groupement vinyle. Le degré d'organisation du matériau dépend de la nature de l'alkoxysilane mais également de la quantité de vinylsiloxane incorporée [Lim et Stein, 1999]. Le même type de matériau a été préparé par greffage et les résultats montrent que les groupements vinyles sont mieux répartis dans le matériau obtenu par greffage post-synthèse. D'autres solides mésoporeux hybrides comportant un groupement vinyle ont été préparés par co-condensation de TEOS et de triéthoxyvinylsilane (TEV) en milieu basique, en utilisant du CTABr ou du cetylpyridinium chloride (CPCI) comme tensioactif [Asefa et al., 2001^{a,b}]. Les deux hybrides obtenus présentent une structure mésoporeuse hexagonale bien ordonnée. L'hybride obtenu à l'aide de CTABr a une surface spécifique de 830 m²/g, un volume mésoporeux de 0.64 cm³/g et un diamètre de pores de 2.7 nm. Les RMN MAS du ¹³C et ²⁹Si confirment la présence des groupes vinyles. A partir des hybrides vinyles, des hybrides diols avec un carbone chiral par époxydation ont été préparés. Cette méthode est prometteuse pour des réactions de catalyse asymétrique mais cependant tous les groupements vinyles n'ont pas été convertis. Les mêmes auteurs ont ensuite réussi à incorporer une proportion importante de groupements vinyles dans le réseau [Kruk et al., 2002^a]. Dans des conditions basiques et en présence de CTABr, ils ont fait varier les quantités de TEOS et de TEV (jusqu'à 65%) introduites dans le gel initial. L'augmentation de la quantité de TEV diminue le diamètre de pores du matériau, respectivement 2.8 et 1.7 nm pour 25 et 65%. Au contraire, le volume poreux augmente et la surface spécifique reste relativement constante. Ces matériaux sont intéressants car la double liaison C=C peut être fonctionnalisée par un autre groupement organique. De plus, la

calcination de l'hybride vinyle-silice le transforme en un mésoporeux silicique contenant des micropores.

Des matériaux hybrides comportant un groupement méthyle ont été synthétisés en remplaçant le triéthoxyvinylsilane par le triéthoxyméthylsilane (TEMS) [Kruk et al., 2002^b]. L'ordre du matériau mésoporeux diminue lorsque la quantité de TEMS introduite dans le gel initial augmente. Cependant la structure hexagonale 2D est observée pour un maximum de 50% de TEMS. Une diminution du diamètre de pores est de nouveau observée lorsque la quantité de TEMS augmente. La surface spécifique varie seulement de 720 à 800 m²/g pour des quantités de TEMS respectives de 20 et 50%. Les résultats montrent que les groupements méthyles sont plus stables thermiquement que les groupements vinyles que ce soit sous atmosphère inerte ou sous air.

2.3.2.2. Fonctionnalisation par un groupement thiol ou sulfonique

Des SBA-15 thiols et sulfoniques ont été synthétisés dans des conditions acides, à partir de TEOS et MPTMS et en utilisant le P123 comme agent structurant [Margolese et al., 2000]. H₂O₂ est directement ajouté au gel de synthèse afin que l'oxydation des groupements thiols en groupements sulfoniques ait lieu in situ. Les matériaux présentent des surfaces spécifiques allant jusqu'à 800 m²/g, des diamètres de pores d'environ 6 nm, une capacité d'échange ionique comprise entre 1 et 2 mmol H⁺/g_{SiO₂} et une stabilité thermique élevée (jusqu'à 450°C).

Diaz et al. [Diaz et al., 2001^a] ont modifié la synthèse d'une thiol-MCM-41 rapportée précédemment [Diaz et al., 2000^a]. Un tensioactif avec une chaîne carbonée plus courte (C₁₂TMABr à la place de C₁₈TMABr) a été utilisé et le tétraméthylammonium (TMAOH) a remplacé NaOH dans le rôle de co-tensioactif. Les MCM-41 hybrides issues de la nouvelle méthode de préparation présentent un degré d'organisation plus élevé que ceux synthétisés dans les conditions précédentes. Des hybrides SH-MCM-41 et alkyle-MCM-41 ont été obtenus à l'aide de TMOS, d'un tensioactif cationique et en présence d'acides aminés tels que la leucine ou la lysine (Fig. 13) [Diaz et Perez-Pariente, 2002]. Les solides présentent un arrangement hexagonal mésoporeux et de larges pores irréguliers de type éponge. La

formation de la mésoporosité de type éponge est attribuée à la tête acide des aminoacides. La présence de leucine améliore l'oxydation des groupements thiols.

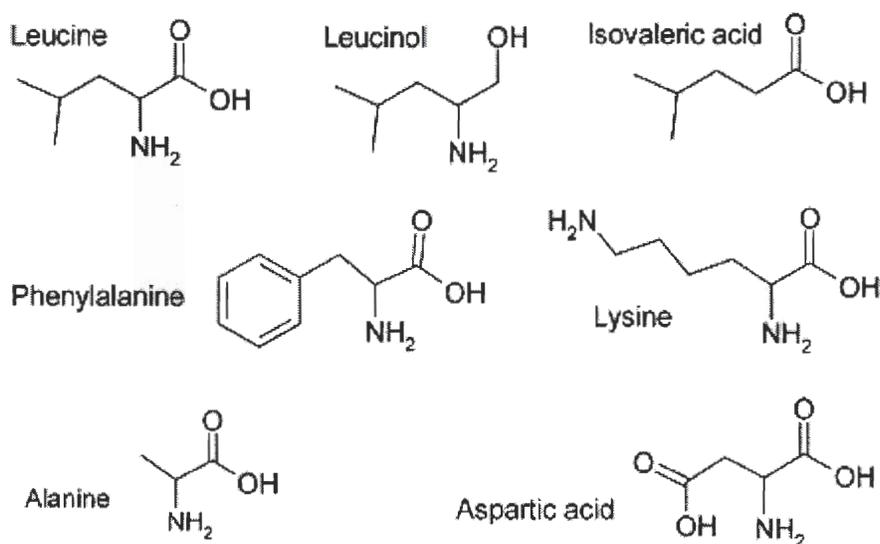


Figure 13. Représentation schématique de différents acides aminés [Diaz et Perez-Pariente, 2002]

Melero et al. ont rapporté la première synthèse de SBA-15 fonctionnalisée par un groupement arène sulfonique obtenu par co-condensation de TEOS et CSPTMS (2-(4-chlorosulfonylphényl)éthyltriméthoxysilane) en présence de P123 en milieu acide [Melero et al., 2002]. Le matériau obtenu présente une structure hexagonale, une surface spécifique de 646 m²/g, un diamètre de pores de 6.3 nm et une capacité d'échange ionique de 1.34 mmol H⁺/gSiO₂. Le groupement arène sulfonique est stable jusqu'à 380°C sous air. La RMN ¹³C du solide montre que le groupement est lié de manière covalente à la SBA-15. Les mêmes auteurs ont ensuite optimisé les conditions de synthèse [Melero et al., 2004]. Ils ont réussi à incorporer davantage de sites acides pour atteindre 2.9 mmol H⁺/gSiO₂ ce qui correspond à 1.7 mmol H⁺ par gramme d'échantillon. La surface spécifique du matériau est de 733 m²/g.

Diaz et al. [Diaz et al., 2004] ont réalisé une étude approfondie de l'oxydation des thiols en acides sulfoniques suivie par TG-MS. Une SH-MCM-41 a été préparée par co-condensation et par greffage post-synthèse. La synthèse par co-condensation permet d'incorporer plus de groupements thiols et conduit à des matériaux plus stables thermiquement. L'oxydation des thiols a ensuite été réalisée selon trois voies

différentes : (1) HNO₃ (60%), (2) HNO₃ (20%) + HNO₃ (60%) et (3) H₂O₂ (33%). L'oxydation la plus efficace est obtenue à l'aide de H₂O₂ concentré. De plus, cette voie minimise la formation d'espèces intermédiaires inertes en catalyse acide.

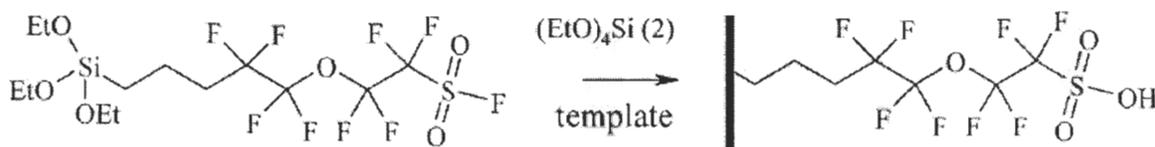


Figure 14. Synthèse d'un matériau mésostructuré hybride à partir d'un organosilane perfluorosulfonique

[Macquarrie et al., 2005]

Un mésoporeux perfluorosulfonique a été préparé par co-condensation de TEOS et d'un organosilane représenté sur la Figure 14 [Macquarrie et al., 2005]. La quantité de groupements perfluorosulfoniques incorporés est seulement de 0.2 mmol/g. L'addition de (triméthoxy)propylsilane dans le mélange de synthèse améliore l'uniformité du matériau. La surface spécifique et le diamètre de pores sont respectivement de 860 m²/g et 2.6 nm.

2.3.2.3 Fonctionnalisation par un groupement amine

Macquarrie a préparé un matériau mésoporeux de type MCM contenant un groupement amine par co-condensation de TEOS et de 3-aminopropyl(triméthoxy)silane (AMPS) en présence d'un mélange eau-éthanol et de n-dodecylamine [Macquarrie, 1996]. La surface spécifique du matériau est de 649 m²/g, le diamètre de pores de 3.0 nm. Le groupement amine est stable jusqu'à 575°C.

Un matériau HMS fonctionnalisé par un groupement amine a été synthétisé dans des conditions similaires [Macquarrie et al., 1999^{a,b}]. Différentes quantités de AMPS ont été introduites, de 1.1 à 3.0 mmol/g. La surface spécifique diminue très légèrement (de 756 à 715 m²/g) quand la quantité incorporée augmente et le diamètre de pores reste constant (3.7 nm). Le maximum de groupements amines incorporés est de 4.85 mmol/g [Macquarrie, 1999^b].

2.3.2.4 Fonctionnalisation par plusieurs groupements organiques

Un matériau HMS a été fonctionnalisé par un groupement amine et un groupement phényle par co-condensation de TEOS, d'AMPS et de phényl(triéthoxy)silane, en présence de n-dodécylamine et d'un mélange d'eau-éthanol [Macquarrie, 1999]. Le matériau bifonctionnel présente une surface spécifique de $947 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre de pores de 2.0 nm.

Une série de MCM41, contenant un groupement alkyle et un groupement $\text{Pr-SO}_3\text{H}$, a été préparée par co-condensation [Diaz et al., 2000^a]. Le tétraméthylorthosilicate (TMOS) a été utilisé comme source de silice, le MPTMS comme source de thiol, le méthyltriméthoxysilane (MTMS) et le propyltriméthoxysilane comme source de groupements alkyles. Un mélange de deux tensioactifs cationiques ($\text{C}_{12}\text{TMA}^+$ et $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$) a été utilisé comme agent structurant. La quantité d'organosilane incorporé et le mélange de tensioactif utilisé ont une influence directe sur le diamètre de pores, qui varie de 1.0 à 1.4 nm.

Mbaraka et Shanks ont bifonctionnalisé une SBA-15 par un groupement propylsulfonique et un groupement alkyle (méthyle, éthyle ou phényle) [Mbaraka et Shanks, 2005]. Plus le groupement alkyle est gros, plus la surface spécifique et le diamètre de pores diminuent. Le nombre de sites acides incorporés est au minimum de $1.18 \text{ mmol H}^+/\text{g}$.

2.3.3. Synthèse d'un PMO à l'aide d'un organosilane ponté

Les premiers matériaux PMO (« Periodic Mesoporous Organosilicas ») ont été rapportés en 1999 par les groupes de Stein [Melde et al., 1999], d'Inagaki [Inagaki et al., 1999] et d'Ozin [Yoshina-Ishii, 1999; Asefa, 1999]. Ils résultent de la condensation d'un organosilane ponté $(\text{R}'\text{O})_3\text{-Si-R-Si-(OR}')_3$ (Fig. 15) [Hoffman et al., 2006]. Dans ce cas, le réseau lui-même est organique-inorganique ($-\text{Si-R-Si}-$) et le groupement organique R est lié de manière covalente à deux atomes de Si. Les PMO présentent des surfaces spécifiques élevées, une bonne stabilité thermique et une fine distribution de pores.

L'un des avantages d'un réseau hybride est la possibilité d'incorporer 100% des groupements organiques tandis que dans le cas des précédents hybrides la structure

mésoporeuse est changée lorsque le taux incorporé dépasse 25%. Ensuite, la répartition des groupements organiques dans le réseau est parfaitement homogène. La partie organique faisant partie intégrante du réseau n'empêche pas la diffusion de molécules à travers les pores. Enfin, il est possible de changer le groupement organique afin d'obtenir un matériau susceptible d'avoir un potentiel dans une application précise.

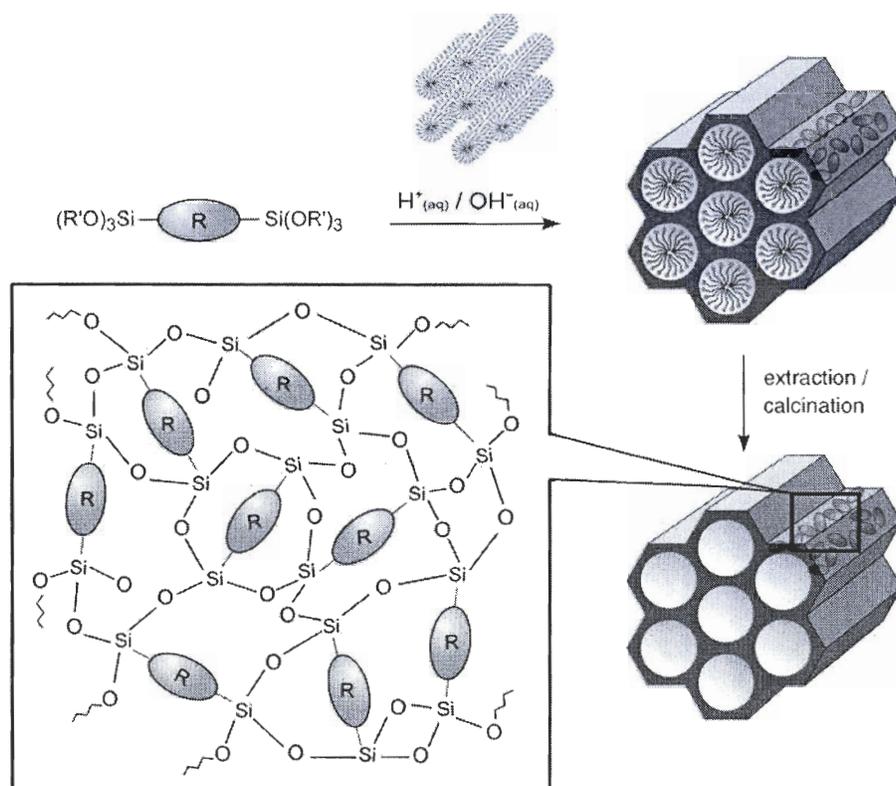


Figure 15. Synthèse d'un PMO à l'aide d'un organosilane ponté [Hoffman et al., 2006]

2.3.3.1 Synthèse d'un PMO en présence d'un tensioactif ionique

Les premiers PMO ont été obtenus en milieu basique et à l'aide d'un tensioactif cationique ($CTMA^+$). Melde et al. [Melde et al., 1999] ont utilisé le (triéthoxysilyl)éthane (BTSE) et le bis(triéthoxysilyl)éthylène (BTSEY) comme source organosilicique. Leurs matériaux mésoporeux présentent des diamètres de pores compris entre 2.2 et 2.4 nm, une

structure de type « wormholelike » ainsi qu'une bonne stabilité hydrothermique et une forte hydrophobicité. Le spectre RMN MAS de ^{13}C du PMO-éthane montre un pic à 5 ppm, attribué aux groupements éthane liés aux atomes de Si du réseau. Le pic du groupement éthylène du matériau PMO-éthylène est situé à 146 ppm. Une bromination a été effectuée sur la double liaison du groupement éthylène et l'apparition d'un nouveau pic à 33 ppm montre que la bromination a fonctionné. Cependant le pic à 146 ppm est encore présent ce qui indique que la substitution n'est pas complète. Stein considère que tous les groupements éthylènes ne sont peut être pas accessibles.

Inagaki et al. ont également rapporté des PMO comportant un groupement éthane au sein du réseau synthétisé à partir du 1,2-Bis(triméthoxysilyl)éthane (BTME) [Inagaki et al., 1999]. En jouant sur la composition molaire, deux structures mésoporeuses organisées différentes ont été obtenues: une structure hexagonale bidimensionnelle avec un diamètre de pores de 3.1 nm (HMM-1) et une structure tridimensionnelle avec un diamètre de pores de 2.7 nm (HMM-2). HMM-1 et HMM-2 présentent des surfaces spécifiques élevées, respectivement de 750 et 1170 m^2/g . En utilisant d'autres organosilanes que le BTME, d'autres mésoporeux hybrides possédant des groupements méthylène, phénylène et vinylène dans le réseau silicique ont été préparés. HMM-3 [Guan et al., 2000; Guan et al., 2001] a la particularité de présenter des particules quasi cristallisées ayant la forme d'un décaoctaèdre (Fig. 16) et une taille uniforme de 5 μm . HMM-3 a une structure cubique de groupe Pm-3n. Ce matériau hybride a été préparé en modifiant légèrement les conditions de synthèse, principalement les températures. Sa surface spécifique est de 770 m^2/g et son diamètre de pores de 2.7 nm.

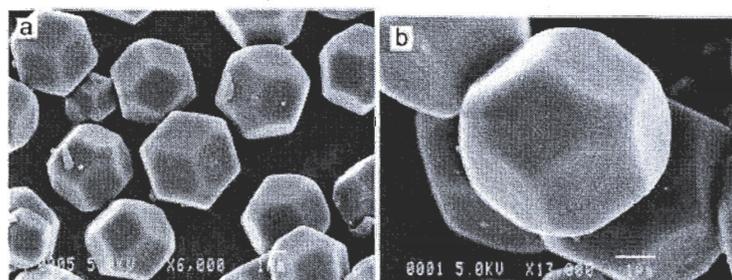


Figure 16. Cliché SEM du matériau mésostructuré hybride HMM-3 [Guan et al., 2000]

La même année, le groupe d'Ozin [Yoshina-Ishii et al., 1999] a rapporté les premiers PMO présentant un groupement benzène ou thiophène au sein de leur réseau. Les précurseurs organosiliciques employés sont représentés sur la Figure 17. La RMN MAS du ^{29}Si montre que la synthèse de PMO en utilisant du CTABr comme tensioactif en milieu très basique conduit à une rupture de toutes les liaisons Si-C. Le même phénomène est observé avec le matériau obtenu dans des conditions acides mais dans de moindres proportions. D'après la RMN MAS du ^{13}C , les groupements organiques ont été préservés. La DRX indique que le PMO présente une structure hexagonale très bien ordonnée. Afin de diminuer les ruptures des liaisons Si-C, le matériau a été préparé dans un milieu acide moins concentré. La RMN montre que cela fonctionne. En revanche, la DRX met en évidence une diminution de l'ordre du matériau. Les chercheurs ont alors remplacé le CTABr par du chlorure de Cetylpyridinium (CPCI) et ont observé une faible proportion de ruptures de liaisons Si-C ainsi qu'une structure hexagonale mésoporeuse bien organisée. Les précurseurs contenant un bitiophène, un acétylène ou un ferrocène conduisent à des résultats moins convaincants.

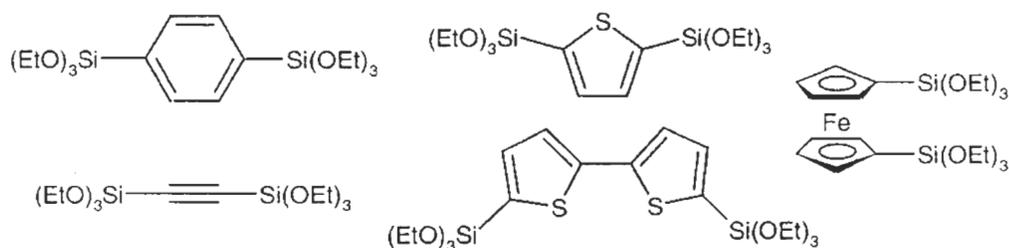


Figure 17. Représentation schématique de différents précurseurs organosiliciques [Yoshina-Ishii et al., 1999]

La même équipe a préparé un hybride contenant un groupement éthylène dans le réseau [Asefa, 1999] à l'aide de bis(triéthoxysilyl)éthène (BTE), en milieu basique et en présence de CTABr. L'effet de la quantité de BTE (x) et TEOS (100-x) introduite dans le gel molaire initial a été étudié et les matériaux nommés BTE_x. L'ensemble de ces PMO présente une structure hexagonale bien ordonnée. Le groupement éthylène commence à se décomposer vers 350°C sous air. La spectroscopie de Raman montre la présence d'une bande à 1580 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la double liaison C=C. Cette bande est absente

dans BTE0. L'intensité de la bande augmente en fonction de la quantité de BTE introduite dans le gel initial. Les RMN MAS ^1H et ^{13}C confirment la présence du groupement éthylène dans le réseau avec respectivement un pic situé à 7 ppm et 144 ppm. Le matériau BTE100 présente une isotherme de type IV avec une surface spécifique de $637\text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre de pores de 3.9 nm. Afin de démontrer que les groupements éthylènes sont accessibles, Ozin a réalisé une bromination ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Br}_2$ à reflux pendant 8 jours) sur la double liaison de BTE100. La RMN MAS ^{13}C montre que le pic situé à 144 ppm a disparu alors que dans un même temps un pic à 12 ppm est apparu. La spectroscopie Raman confirme les résultats observés avec la disparition de la bande C=C et l'apparition d'une bande C-C et C-Br. Cependant, une analyse chimique montre que seuls 10% des C=C ont été brominés. Il semble que les autres groupements éthylènes aient réagi avec le solvant pour donner des groupements éthane. Cependant, les résultats montrent que les groupements éthylène sont parfaitement accessibles.

Trois PMO comportant un groupe méthylène dans le réseau ont été synthétisés [Asefa et al., 2000] en faisant varier la quantité molaire de bis(triéthoxysilyl)-méthane BTEM (25, 50 et 100%) et de TEOS dans le gel molaire. Les PMO présentent une structure mésoporeuse hexagonale bien ordonnée. Plus la quantité de BTEM introduite augmente, plus l'intensité des pics diminue. Les matériaux ont une surface spécifique supérieure à $900\text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $0.72\text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre de pores de 4.1 nm. Après un traitement à 600°C sous air, les matériaux contiennent encore les groupements méthylènes.

Sayari [Sayari et al., 2000] a préparé des PMO 2D et 3D cubiques à partir d'organosilanes pontés en présence d'un tensioactif cationique. En jouant sur la température de synthèse, l'organosilane et l'agent structurant, différentes structures ont été obtenues. Par exemple, la synthèse à partir de $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ et BTME conduit dans un premier temps à des particules dodécahédriques rhomboédriques tronquées qui se transforment ensuite en particules sphériques. Le solide obtenu à partir de $\text{C}_{18}\text{TMACl}$ et BTME à 100°C donne des matériaux de forme barre hexagonale. L'effet de la longueur de la chaîne carbonée de l'agent structurant (C_nTMACl , avec n de 8 à 18) sur les PMO éthane a été approfondi [Hamoudi et al., 2001]. La longueur de la chaîne carbonée de l'agent a une influence sur la structure, la porosité et la morphologie des matériaux. Une longue chaîne carbonée favorise l'obtention de PMO de structure hexagonale 2D présentant une distribution fine de taille de pores.

Deux PMO (éthane et aryle) ont été synthétisés en milieu basique à l'aide d'un tensioactif cationique afin d'être utilisés comme adsorbants [Burleigh et al., 2002]. Les organosilanes utilisés sont le BTEE ou le 1,4-bis(triméthoxysilyléthyl) benzène. Les surfaces spécifiques de l'aryle-PMO et de l'éthane-PMO sont respectivement de 550 et 1300 m²/g et les diamètres de pore de 3.0 et 3.3 nm. L'adsorption de trois molécules phénoliques (4-nitrophenol, 4-chlorophenol, 4-methylphenol) a été réalisée dans un réacteur fermé ou dans une colonne. Le aryle-PMO présente une meilleure affinité pour les trois molécules. La désorption se fait simplement par un traitement à l'éthanol.

Un PMO phényle a été préparé en utilisant un précurseur organosilicique non linéaire [Kapoor et al., 2004]. Le 1,4-BTEB (« linéaire ») a été remplacé par le 1,3-TBEB (Fig. 18). Le matériau présente une structure hexagonale 2D de symétrie P6mm. La surface spécifique est comparable avec avec celle du PMO obtenu à partir du 1,4-BTEB tandis que le diamètre de pores est un peu plus faible (3.0 contre 3.8 nm). Les auteurs indiquent qu'il est plus facile de fonctionnaliser le 1,3-BTEB que le 1,4-BTEB en raison de la réactivité élevée des carbones 4 et 6. Les réactions électrophiles telles que la sulfonation sont favorisées sur le 1,3-BTEB.

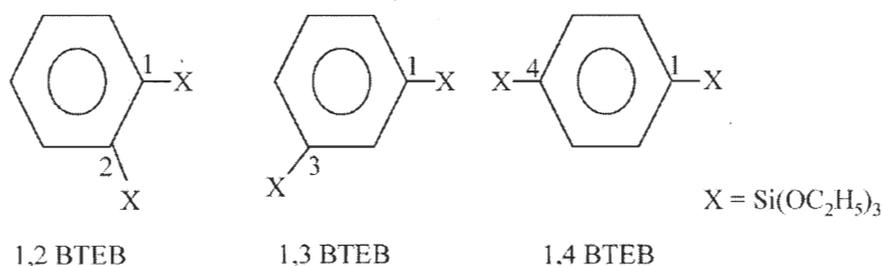


Figure 18. Schéma des différents précurseurs organosiliciques BTEB [Kapoor et al., 2004]

2.3.3.2 Synthèse d'un PMO à l'aide d'un tensioactif non ionique

Le premier PMO éthane avec des pores larges (6.5 nm) et une surface spécifique élevée (>900 m²/g) a été synthétisé par Muth et al. [Muth et al., 2001] à l'aide du P123 comme agent structurant et du BTME comme organosilane. Il a de plus démontré que l'extraction à

l'aide d'éthanol par Soxhlet était bien plus efficace qu'une extraction à température ambiante.

La même année, une série de PMO avec des pores plus grands (6 à 20 nm) a été préparée [Burleigh et al., 2001^a] en utilisant du P123, du BTEE et du 1,3,5-triméthylbenzène (TMB). Les PMO sont appelés nTMB où n est le nombre de grammes de TMB ajouté. Dans le cas de 0TMB, une structure de type « wormhole » et une taille de pores de 6 nm sont observées. Le 0.5TMB présente également une structure désordonnée mais avec davantage de petits pores cylindriques ainsi qu'un diamètre de 12 nm. Un arrangement hexagonal de pores sphériques est obtenu en introduisant 2 g de TMB et la taille de pores de ce matériau est de 20 nm. Les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 900 m²/g. L'échantillon 2TMB a un volume poreux deux fois plus grand que 0TMB.

Le groupe d'Ozin a rapporté [Matos et al., 2002] la première synthèse d'un PMO possédant des pores de type cage avec un diamètre de 10 nm. Il a utilisé du BTEE comme source organosilicique et un copolymère à 3 blocs (B50-6600, EO39-BO47EO39) comme agent structurant en milieu acide. Pour obtenir un PMO bien organisé, les quantités d'acide et de copolymère ne doivent pas être trop élevées par rapport à la source d'organosilane. Après l'élimination du structurant par calcination, le groupement éthane du réseau est préservé.

Sayari et Yang [Sayari et Yang, 2002] ont préparé un PMO bien organisé présentant une structure hexagonale 2D et des larges pores. Ils ont réalisé la synthèse à 50°C en milieu acide à l'aide de Brij56 comme agent structurant et du 1,2-bis(triéthoxysilyl)-éthane (BTEE) comme organosilane. Le diamètre de pores est de 5.5 nm, la surface spécifique de 1024 m²/g, et le volume poreux de 1.01 cm³/g.

Wang et al. [Wang et al., 2003] ont synthétisé deux PMO de structure hexagonale 2D contenant un groupement phénylène au sein du réseau à l'aide du 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène (BTEB) en milieu acide, en utilisant, soit du Brij 56, soit du Brij 76 comme agent structurant. Les deux PMO présentent des diamètres de pore et des surfaces spécifiques similaires respectivement de l'ordre de 4 nm et 850 m²/g.

Des PMO comportant des groupements 4-phényl éther ou 4-phényl sulfide ont été obtenus par Hunks et Ozin [Hunks et Ozin, 2004^a] par auto-assemblage assisté par un sel

inorganique (NaCl) et structuré à l'aide d'un oligomère non ionique (Brij 76) en milieu acide. NaCl favorise l'interaction entre les espèces siliciques et la tête hydrophile de l'oligomère non ionique afin de mieux ordonner les mésopores. La RMN du ^{29}Si indique qu'il n'y a pas d'espèces SiO_4 et donc que tous les atomes de Si sont liés à des atomes de C. Les PMO préparés ont une stabilité thermique supérieure à 500°C sous air et sous atmosphère inerte. Les matériaux présentant des groupements éther et sulfures sont utilisés comme adsorbants de métaux lourds et de polluants organiques des eaux usées.

La première synthèse de PMO éthylène effectuée en milieu acide à l'aide de différents oligomères (Brij 56, Brij 58, Brij 76, Brij 78) et du P123 a été rapportée par Wang et al. [Wang et al., 2004]. Du bis(triéthoxysilyl)éthylène (BTSENE) a préalablement été préparé à partir de vinyltriéthoxysilane. Les matériaux obtenus à partir des oligomères ou du P123 présentent des structures hexagonales 2D, des diamètres de pores compris entre 4 et 9 nm et des surfaces spécifiques entre 600 et $1000\text{ m}^2/\text{g}$. L'addition de butanol dans la synthèse utilisant du P123 améliore l'ordre du matériau, la distribution de taille de pores observée étant beaucoup plus fine. Des tests de bromination ont ensuite été effectués. Dans le cas des matériaux obtenus à l'aide des oligomères, environ 50% des liaisons $\text{C}=\text{C}$ n'ont pas été substituées, ce qui semble indiquer qu'une partie des groupements éthylènes n'est pas accessible. Avec le P123, seuls 30% sont accessibles.

Deux PMO-phényle ont été synthétisés en milieu acide à partir d'un tensioactif neutre (Brij-56 ou Brij-76) [Kapoor et al., 2005^a]. La synthèse en milieu acide permet de mieux contrôler le design du réseau dans la mesure où les interactions entre les espèces organiques et inorganiques sont plus faibles que les interactions mises en jeu avec un tensioactif cationique dans des conditions basiques. Les échantillons B56 et B76 non extraits ont subi les traitements suivants : extraction du tensioactif à l'aide d'éthanol acidifié, traitement hydrothermique (24h à 90°C dans de l'eau) suivi de l'extraction du tensioactif, extraction du tensioactif à l'aide d'éthanol acidifié suivie d'une calcination à 250°C , extraction du tensioactif à l'aide d'éthanol acidifié suivie d'une calcination à 400°C . La surface spécifique ainsi que le diamètre de pores sont peu altérés par la calcination que ce soit à 250 ou à 400°C . En revanche, lorsque le solide subit le traitement hydrothermique, la surface spécifique augmente d'environ 20%. Inagaki a précédemment observé que le réseau benzène-silice

forme un arrangement lamellaire en utilisant un tensioactif cationique en milieu basique. L'arrangement lamellaire n'est pas observé dans le cas présent, étant donné que le tensioactif non ionique n'exerce pas d'attractions électrostatiques et pénètre à l'intérieur des parties hydrophobes.

Goto et Inagaki [Goto et Inagaki, 2006] ont préparé plusieurs PMO-phényle dont les pores présentent une structure 3D de type cage et ont comparé l'impact de l'utilisation de tensioactifs cationiques et neutres. Les matériaux obtenus à partir de $C_{16}TMABr$ (Ph-HMMc-1) ou $C_{16}PyCl$ (Ph-HMMc-2) ont une morphologie sphérique alors que celui synthétisé à partir du copolymère à trois blocs F88 (Ph-HMMc-4) présente une microporosité de paroi. Ph-HMMc-2 est le PMO le plus ordonné. Cela s'explique par la longue tête hydrophile de $C_{16}PyCl$. Ces PMO ont un potentiel en tant que catalyseur et absorbant de part de leur structure 3D qui facilite la diffusion de molécules, leur grande ouverture de pores permettant une fonctionnalisation de la surface et leur grande stabilité thermique (supérieure à $500^{\circ}C$).

Un PMO comportant un groupement thiophène a été obtenu en milieu acide à l'aide de P123 et de 2,5-bis (triéthoxysilyl)thiophène (BTET) [Morell et al., 2005]. Le matériau présente une structure hexagonale bien ordonnée, des pores larges (5-6 nm) et reste stable jusqu'à $400^{\circ}C$ sous air.

Les mêmes auteurs ont mis au point un PMO présentant au sein du réseau à la fois des groupements thiophène et benzène [Morell et al., 2006]. La synthèse à l'aide de P123 ou de Brij-76 comme agent structurant conduit respectivement à des PMO dont la taille de pores est de 4.8-5.4 et 3.3 nm. Tous les PMO synthétisés présentent une structure hexagonale 2D parfaitement ordonnée. Le rapport entre les deux organosilanes initialement introduits n'a pas d'effet sur la structure.

2.3.3.3. Synthèse d'un PMO à l'aide d'un mélange de tensioactifs

A partir d'un mélange binaire d'un tensioactif ionique et d'un tensioactif neutre, un PMO comportant un groupement éthane (nommé HMC-1) a été préparé [Kapoor et Inagaki, 2002^a]. L'organosilane employé est le BTME tandis que les deux tensioactifs sont un alkyle éther polyoxyéthylène [$C_{12}(EO)_4$; Brij 30] et un ammonium quaternaire ($C_{18}TMA^+$). HMC-1 présente une symétrie cubique de groupe $Pm\bar{3}n$. Les particules (5 μm) semblent être cristallisées et ont une morphologie dodécaédrique. Sa surface spécifique est de $744 m^2/g$,

son diamètre de pores de 2.8 nm. La décomposition du groupement éthane du réseau commence à 300°C sous air et au-delà de 400°C sous azote.

2.3.3.4. Synthèse d'organosilanes

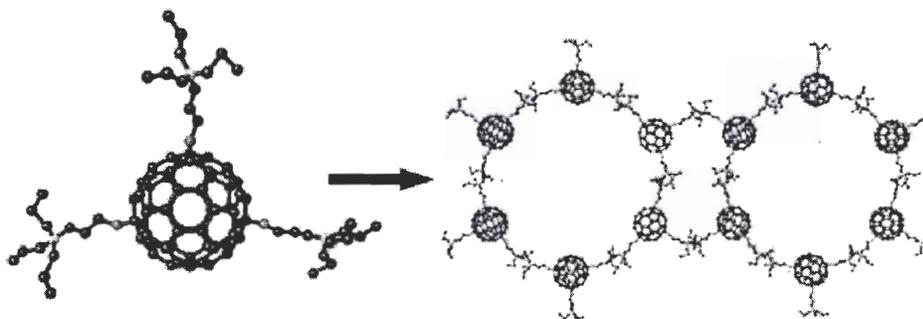
Étant donné qu'il existe peu d'organosilanes vendus commercialement, trois nouveaux précurseurs aromatiques (2,5-bis(triéthoxysilyl)toluène; 2,5-bis(triéthoxysilyl)-p-xylène et 2,5-bis(triéthoxysilyl)-1,4-diméthoxybenzène) ont été préparés [Temtsin et al., 2001]. De manière simplifiée, les précurseurs sont obtenus en faisant réagir un triéthoxysilane avec du toluène, du p-xylène ou du 1,4-diméthoxybenzène. Les PMO aromatiques sont obtenus en utilisant du chlorure de cetylpyridinium comme tensioactif cationique en milieu acide. Ces PMO présentent une structure hexagonale bien ordonnée. Les surfaces spécifiques sont de 1108, 794 et 568 m²/g, respectivement pour le p-xylylsilica, le tolylsilica et le diméthoxybenzenesilica. Leur diamètre de pores est de 2.3 nm.

La synthèse d'un nouvel hybride contenant un groupement benzène lié à 3 atomes de Si au sein du réseau a été réalisée par Kuroki et al., qui ont préalablement synthétisé deux organosilanes : (1,3,5-tris(triéthoxysilyl) benzène et 1,3-bis(triéthoxysilyl) benzène) [Kuroki et al., 2002]. La synthèse du matériau hybride a été effectuée en milieu acide avec CPCl comme tensioactif cationique ou en milieu basique avec du CTABr. Le PMO obtenu à partir de CTABr présente une surface spécifique et un diamètre de pores plus élevés. Les analyses thermiques indiquent que le groupement trisiloxybenzène se transforme sous l'effet de la température, d'abord en groupement disiloxybenzène, puis en monosiloxybenzène, avant que le groupement benzène ne soit complètement dégradé.

Hunks et Ozin ont préparé une série de PMO [Hunks et Ozin, 2004^b] contenant des groupements phényles [1,4-(CH₂)_n-C₆H₄ (n= 0-2)] au sein du réseau, à l'aide de NaCl et Brij 56 en milieu acide. Ils ont préparé les organosilanes (1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène, *α*-p-bis(triéthoxysilyl)toluène, 1,4-bis(triéthoxysilylméthyl)benzène) à l'aide de composés phényles dibromés. Les PMO obtenus ont une structure mésoporeuse hexagonale 2D, une surface spécifique comprise entre 750 et 1200 m²/g et un diamètre de pores compris entre 2 et 3 nm. Si n est différent de 0, une légère diminution du diamètre de pores, de la surface spécifique et du volume poreux est observée. La stabilité thermique diminue dans l'ordre suivant : phényle > 4-benzyl > p-xylène.

Landskron et Ozin ont préparé un PMO contenant un groupement organique bicyclique [Landskron et Ozin, 2005]. Un organosilane (Fig. 20) a été préalablement synthétisé pour ensuite le faire réagir avec du NaCl et du P123 en milieu acide. Le PMO obtenu présente une surface spécifique de $967 \text{ m}^2/\text{g}$, un diamètre de pores de 6.9 nm et est stable jusqu'à 400°C sous azote. Ozin a réussi à synthétiser un PMO bien ordonné à partir d'un organosilane $(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$ dans lequel R contient plus de 2 groupements CH_2 . Ces résultats montrent qu'il est possible d'intégrer une très grande variété de « gros » groupements organiques tout en obtenant des PMO bien ordonnés.

Scheme 1. Self-Assembly of C_{60} -Modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane To Make a C_{60} PMO



Scheme 2. Synthesis of the C_{60} -PMO Precursor

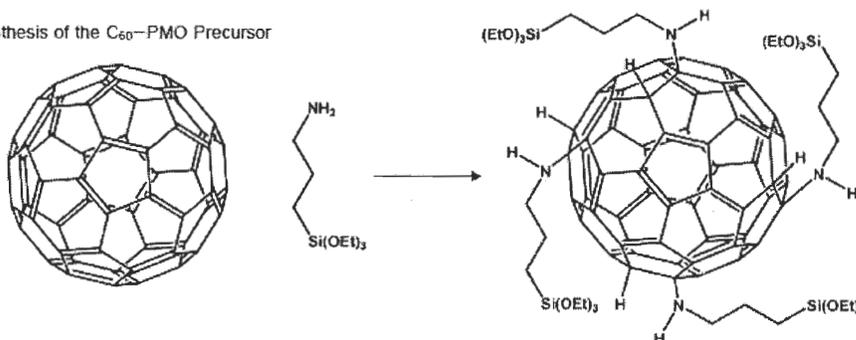


Figure 21. Synthèse du C_{60} -PMO et de l'organosilane $\text{C}_{60}\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OEt)}_3\text{)}_x$ [Whitnall et al., 2007]

Whitnall et al. ont rapporté la synthèse d'un PMO contenant des fullerènes C_{60} (Fig. 21) au sein du réseau, obtenu par co-condensation d'un précurseur présynthétisé $\text{C}_{60}\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OEt)}_3\text{)}_x$ et du TEOS [Whitnall et al., 2007]. La préparation a été effectuée à l'aide de CTABr en milieu basique ou avec du P123 et du NaCl en milieu acide. En l'absence de TEOS, ils ont obtenu un gel amorphe sans mésoporosité. L'ajout d'une autre source

silicique permet d'obtenir un matériau mésostructuré bien organisé. En milieu basique des échantillons avec différentes teneurs en $C_{60}-(NH-CH_2CH_2CH_2-Si(OEt)_3)_x$ et TEOS ont été préparés. Les matériaux contenant le plus de TEOS dans le gel initial présentent une isotherme de type IV, caractéristique des mésoporeux, tandis que les autres exhibent une isotherme de type II. En milieu acide, l'hydrolyse et la co-condensation sont favorisées.

2.3.3.5. Arrangement lamellaire du réseau organique-inorganique

Un PMO présentant un arrangement lamellaire et hexagonal de son réseau organosilicique a été rapporté par Inagaki [Inagaki et al., 2002]. Le groupement organique inclus dans le réseau est un phényle, issu du 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène (1,4-BTEB). L'échantillon présente un arrangement hexagonal de canaux unidimensionnels et uniformes. La distance interlamellaire entre chaque réseau organosilicique est de 0.76 nm (Fig. 22). La surface spécifique ($818 \text{ m}^2/\text{g}$), le volume poreux ($0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$) et le diamètre de pores (3.8 nm) sont assez élevés, tout comme la stabilité thermique (jusqu'à 500°C sous air ou azote). De plus, l'arrangement hexagonal et lamellaire est parfaitement préservé après un traitement de 8h dans l'eau bouillante. La sulfonation du groupement phényle du réseau a été réalisée à l'aide d'un mélange $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Les groupements sulfoniques résistent jusqu'à 500°C sous air ou azote. Ce matériau a un potentiel en tant que catalyseur acide dans des réactions en phase liquide mais aussi dans des réactions à haute température. Il pourrait également être utilisé comme électrolyte dans les piles à combustible.

Un nouveau mésoporeux hybride présentant un biphényle au sein du réseau a été préparé à partir de 4,4-bis(triéthoxysilyl)biphenyl [$(C_2H_5O)_3Si-(C_6H_4)_2-Si(OC_2H_5)_3$] [Kapoor et al., 2002^b]. Le matériau présente une structure hexagonale bidimensionnelle et le réseau hybride forme un arrangement lamellaire. La surface spécifique et le diamètre de pores sont comparables avec ceux obtenus dans le cas du PMO comportant un groupement phényle au sein du réseau. La distance interlamellaire est cette fois de 1.16 nm. Selon Inagaki, le PMO biphényle est plus intéressant que le PMO phényle car il présente un rapport équimolaire entre le phényle et le silicium, ce qui permettra d'incorporer un plus grand nombre de groupements différents à la surface des pores.

Yang et Sayari [Yang et Sayari, 2007] ont préparé une série de PMO avec des pores larges comportant un groupement biphenyle au sein du réseau (BPO-n) à l'aide de 4,4'-bis(triéthoxysilyl)-1,1'-biphényl $[(C_2H_5O)_3Si-(C_6H_4)_2-Si(OC_2H_5)_3]$. La synthèse a été effectuée dans différentes conditions en milieu acide avec du P123 et du butanol. Les matériaux présentent une structure de type « wormhole ». Cependant, le réseau hybride forme un arrangement lamellaire. Les PMO ont un diamètre de pores d'environ 5.9 nm et une surface spécifique comprise entre 600 et 800 m²/g. Les PMO biphenyles sont stables jusqu'à 300°C sous azote. Le même type de solide préparé en milieu basique se dégrade à plus haute température. Yang et Sayari suggèrent que le degré de condensation explique ces résultats.

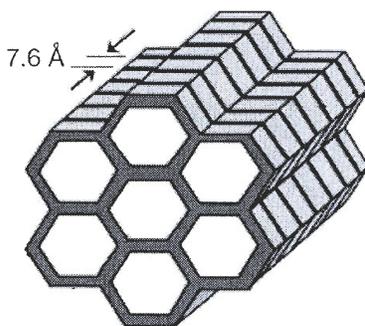


Figure 22. Schéma de l'arrangement hexagonal des mésopores et de l'arrangement lamellaire du réseau hybride d'un PMO [Inagaki et al., 2002]

En milieu basique et à l'aide de C₁₈TMACl, Yang et Sayari [Yang et Sayari, 2008] ont synthétisé une série de PMO à partir du mélange de deux organosilanes (1,4-BTEB) et (BTEBP : 4,4' bis(triéthoxysilyl)-1,1'-biphényle). Les PMO présentent une structure mésoporeuse hexagonale. De plus, les groupements phényles et biphenyles du réseau forment un arrangement lamellaire. Le diamètre de pores varie, selon le rapport BTEB:BTEBP, de 3.2 nm pour le 0:100 à 3.7 nm pour le 100:0. La surface spécifique n'est pas liée au rapport et est comprise entre 365 et 592 m²/g. Les PMO préparés se décomposent à partir de 480°C sous azote.

2.3.3.6. Stabilités thermique et mécanique

Les groupes de Jaroniec et Inagaki [Kruk et al., 2001] ont réalisé ensemble une étude d'adsorption (argon et azote) et de thermogravimétrie (sous air et azote) sur les matériaux hybrides hexagonaux HMM-1 (2D) et HMM-2 (3D). Le diamètre de pores de HMM-1 a été calculé en se basant sur une relation entre la taille de pores, le volume poreux et la taille de la cellule. La valeur obtenue est très proche de celle obtenue par la méthode de calcul utilisée pour les silices mésoporeuses de type MCM-41. Cela indique que la méthode de calcul utilisée pour les mésoporeux siliciques peut l'être dans le cas des matériaux de structure hexagonale 2D (sans porosité de paroi) indépendamment de la composition chimique du réseau. Les analyses thermogravimétriques montrent que HMM-1 et HMM-2 sont stables jusqu'à 280°C sous air et 540°C sous azote.

L'équipe de Markowitz [Burleigh et al., 2003] a étudié la stabilité mécanique et thermique de la microstructure de trois PMO (méthane, éthane et benzène) synthétisés à partir de Brij-76 en milieu acide. L'organosilane comportant le groupement benzène (1,4-Bis(triéthoxysilyl)benzène) a été obtenu à partir de TEOS et de dibromobenzène. Un matériau analogue mais purement silicique a été préparé en remplaçant l'organosilane par du TMOS. Trois effets ont été étudiés. Tout d'abord les PMO ont été laissés à l'air libre et à température ambiante durant 10 mois. Ils ont également été compressés durant 30 min à différentes pressions. Enfin, ils ont été placés dans l'eau bouillante durant 18h. Après 10 mois, aucun changement significatif n'est observé pour les trois PMO. Ils présentent également une stabilité mécanique et thermique supérieure à leurs homologues purement siliciques.

2.3.3.7. Nature des OH

Avec l'aide d'une équipe de recherche de Turin, Inagaki a rédigé deux publications sur l'étude IR de PMO couplée avec des simulations sur ordinateur (calculs AB initio à l'aide du programme GAUSSIAN98). Dans le premier article [Onida et al., 2005^a], les propriétés de surface du PMO, dans lequel le réseau phényle-silice présente un arrangement lamellaire, ont été étudiées. Après dégazage à 450°C, les OH sont principalement des silanols non

connectés. Ils présentent des bandes d'élongation O-H et Si-O à des fréquences plus faibles que les bandes correspondantes au SiOH de silice amorphe. Les résultats expérimentaux et simulés indiquent tous deux que le groupe aryle lié au Si conduit à une plus faible acidité que celle des silanols isolés. L'ensemble des résultats semble démontrer que les propriétés de surface sont dictées à la fois par la partie organique et la partie inorganique. Le second article [Onida et al., 2005^b] reprend la même étude mais en utilisant un PMO phényle moins ordonné. La comparaison entre les deux matériaux a permis d'assigner les bandes IR dues à l'interaction entre deux silanols et à celle entre un silanol et un groupement phényle.

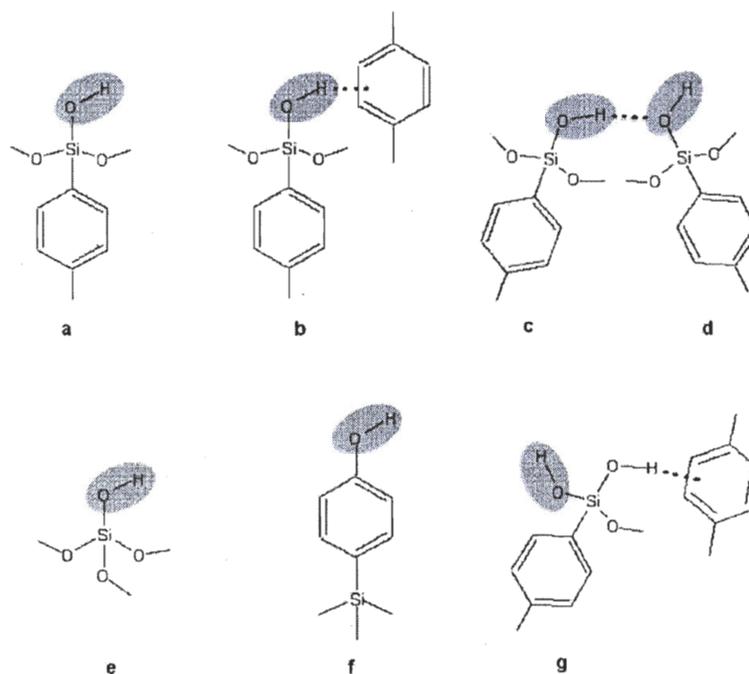


Figure 23. Les différents OH présents dans le matériau mésostructuré hybride P-Ph-HMM [Camarota et al., 2007]

Inagaki a de nouveau collaboré avec Garrone [Camarota et al., 2007] afin de caractériser un PMO phényle (P-Ph-HMM) obtenu à partir de P123. Ce PMO présente une structure hexagonale, des pores larges et une paroi amorphe. Il existe plusieurs types de silanols (Fig. 23), qui réagissent différemment au traitement thermique : les silanols isolés (a, e et g) sont peu affectés, la liaison hydrogène entre le silanol (b) et le noyau aromatique du benzène est partiellement rompue, la liaison hydrogène entre 2 silanols (c et d) est brisée.

Une espèce $\text{SiO}_3(\text{OH})$ se forme à partir de 400°C et résulte du clivage de liaisons Si-C. Inagaki et Garrone ont mis en évidence la présence de silanols un peu plus acides que les silanols isolés. Il s'agit des silanols géminaux libres (g).

2.3.4. Fonctionnalisation d'un PMO par co-condensation

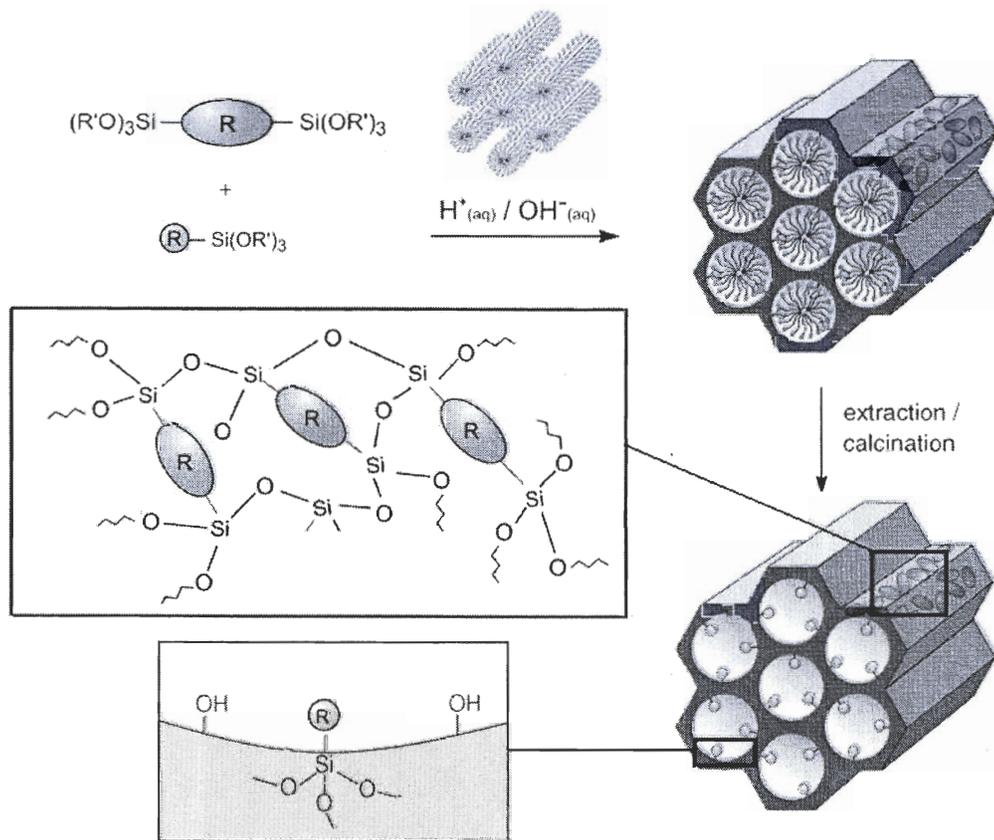


Figure 24. Synthèse d'un PMO fonctionnalisé par co-condensation

Cette voie de synthèse est en quelque sorte la combinaison de la méthode de synthèse directe et de la préparation des PMO. Les PMO fonctionnalisés sont obtenus par co-condensation d'un organosilane ponté $(\text{RO})_3\text{-Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ avec un organosilane $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ (Fig. 24). Ce type de matériau permet d'apporter deux fonctions organiques : un

premier groupement fonctionnel organique inclus dans le réseau et un second groupement fonctionnel organique situé dans la paroi. Cette voie de synthèse permet donc de produire des matériaux hybrides bifonctionnels, susceptibles de présenter deux propriétés distinctes. Ce type de matériau est par conséquent très prometteur.

2.3.4.1. PMO fonctionnalisé par un groupement organique

Le groupe de Ozin a rapporté en 2001 le premier PMO bifonctionnel (BPMO) obtenu par co-condensation (Fig. 25). Ce matériau contient des groupements éthyles et vinyles. Le triéthoxyvinylsilane (TEV) a été employé comme source de vinyle tandis que le BTE apporte les groupements éthyles. La synthèse a été effectuée en milieu acide avec un tensioactif cationique (CTMA^+) en faisant varier la quantité molaire de BTE (x) et TEV ($1-x$). Les différents échantillons présentent une surface spécifique comprise entre 500 et 680 m^2/g , un volume poreux entre 0.59 et 0.94 cm^3/g et un diamètre de pores entre 1.8 et 3.6 nm. Les BPMO se décomposent sous air à partir de 400°C. Les groupements vinyles sont facilement accessibles pour être modifiés. Dans un premier temps, un organoborane a été synthétisé en faisant réagir du BH_3 (dans du THF) sur la double liaison puis il a été substitué par un alcool à l'aide de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ ou $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les échantillons obtenus après modification du groupement vinyle présentent une surface spécifique, un volume poreux et un diamètre de pores quasi identiques.

En milieu basique et en présence d'un tensioactif cationique, le groupe de Markowitz [Burleigh et al., 2001^b] a préparé une série de PMO par co-condensation de BTSE (75% mol.) et d'un trialkoxyorganosilane (25% mol.). Ils ont obtenu des PMO avec des groupements thiol, amine, diamine, imidazole, pyridine, benzyle et phénéthyle, qui présentent une structure hexagonale bien ordonnée. Les surfaces spécifiques sont comprises entre 690 et 1180 m^2/g , les diamètres de pores de l'ordre de 2.5 nm. Cependant, les PMO contenant un aromatique sont moins ordonnées et ont une surface spécifique plus faible. Les résultats d'analyse élémentaire indiquent que la condensation du BTSE est supérieure à 95%.

Burleigh et al. [Burleigh et al., 2004] ont préparé le premier PMO présentant deux groupements organiques à la surface des pores, à savoir éthane et benzène, à l'aide de Brij-76 en milieu acide. Ils ont préparé une série d'échantillons (PaEb ou a représente la quantité de

précurseur de benzène et b celle de précurseur d'éthane) en jouant sur le rapport d'organosilanes. Tous les PMO présentent un arrangement hexagonal de symétrie P6mm, avec une distribution de taille de pores fine centrée vers 4 nm. Les surfaces spécifiques sont élevées, de l'ordre de 1000 m²/g. La RMN MAS du ¹³C indique la présence de deux pics à 5 et 134 ppm, attribués respectivement au groupement éthane et au groupement benzène. Le PMO bifonctionnel P1E1 possède une capacité d'adsorption supérieure à celle des matériaux PMO-éthane et PMO-benzène. Plus de dix combinaisons ont été réalisées par ce groupe de recherche.

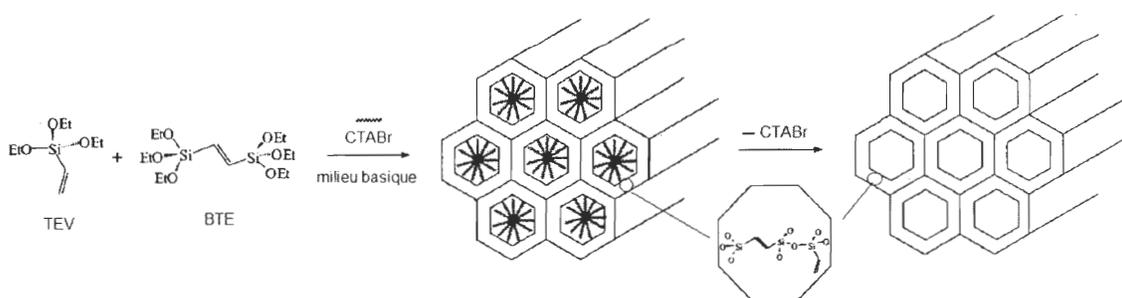


Figure 25. Synthèse d'un PMO bifonctionnalisé par co-condensation [Ozin et al., 2001]

2.3.4.2 PMO fonctionnalisé par un groupement thiol ou sulfonique

La synthèse d'un PMO fonctionnalisé par co-condensation du BTEB et du MPTMS, dans des conditions basiques et en présence d'un tensioactif cationique a été rapportée [Yang et al., 2002]. Le matériau obtenu sous sa forme thiol est alors oxydé par HNO₃ afin de conduire au PMO Pr-SO₃H. La co-condensation est réalisée avec différentes proportions de MPTMS (25 à 67%mol.). Toutefois, l'analyse élémentaire montre que tout le MPTMS en solution n'est pas incorporé dans le réseau. Par exemple, dans le cas de la synthèse où 67% de MPTMS sont introduits, seuls 24% ont été incorporés. La surface spécifique varie de 643 à 921 m²/g et l'acidité de 0.14 - 0.70 mmol H⁺/gSiO₂.

Le groupe de Kaliaguine s'est intéressé aux mésoporeux hybrides bifonctionnels. Une série de PMO a été préparée par co-condensation de BTME (1-x) et MPTMS (x), en milieu

basique et en présence d'un tensioactif cationique [Hamoudi et Kaliaguine, 2003]. Le degré d'ordre du PMO diminue quand la quantité de MPTMS est élevée. L'oxydation des groupements thiols par H_2O_2 n'altère pas la structure. La surface spécifique varie de 876 m^2/g ($x = 0.50$) à 1184 m^2/g ($x = 0$). Les diamètres de pore sont respectivement de 2.9 et 3.6 nm. Ces matériaux hybrides sont stables jusqu'à 200°C. Le maximum de capacité d'échange ionique correspond au matériau préparé à partir de 50% de MPTMS et est de 0.7 mmol H^+/g_{SiO_2} .

Dans un autre article [Hamoudi et al., 2004], l'effet du tensioactif (P123 et Brij-56) et celui du groupement organique (Pr-SO₃H et Ar-SO₃H) ont été étudiés en milieu acide. Ces PMO contiennent un groupement éthane au sein du réseau. L'organosilane utilisé pour la synthèse de Ar-SO₃H-MES est le CSPTMS. Tous les échantillons ont été préparés en prenant un rapport molaire BTME/MPTMS (ou CSPTMS) égal à 3, sauf dans le cas de SO₃H-Ar-MES synthétisé à partir du P123 où le rapport est 1 : 0,22. Les matériaux conçus à partir du Brij-56 possèdent des surfaces spécifiques nettement plus élevées que ceux issus du P123 : 1184 m^2/g contre 460 m^2/g dans le cas de SO₃H-Pr-MES. On observe une tendance inverse pour les tailles de pores : 3,4 nm avec le Brij-56 contre 4.6 nm avec le P123 pour SO₃H-Pr-MES. Le P123 conduit à une meilleure incorporation de groupements organiques que le Brij 56 (73% contre 43% dans le cas de SO₃H-Ar-MES). Le matériau arène sulfonique présente une capacité d'échange ionique (1.38 mmol H^+/g_{SiO_2} dans le cas du P123) et une stabilité thermique élevée (jusqu'à 350°C).

Yuan et al. ont préparé une série de PMO bifonctionnels de structure hexagonale 2D à partir de BTSE et MPTMS en milieu basique à partir d'un tensioactif cationique [Yuan et al., 2003^a]. Lorsque la quantité de MPTMS augmente, il y a une diminution du degré d'organisation du matériau. L'échantillon contenant 10% de MPTMS est celui qui présente le plus grand diamètre de pores (2.98 nm) tandis que le 15% possède la surface spécifique la plus élevée. La capacité d'échange ionique varie de 0.84 mmol H^+/g_{SiO_2} (10% MPTMS) à 1.07 mmol H^+/g_{SiO_2} (25% MPTMS).

D'autres PMO-Pr-SO₃H (B_nT-SO₃H) avec de larges pores, obtenus par co-condensation de TMOS (1-x), BTME (x) et MPTMS en milieu acide en présence de P123 de KCl comme

additif et de H_2O_2 (pour l'oxydation in situ) ont été synthétisés [Liu et al., 2005]. Plus n augmente ($n = BTME/(BTME+TMOS)$), plus la surface spécifique augmente. L'inverse est observé avec le diamètre de pores, qui passe de 8.1 nm pour B_0T-SO_3H à 6.8 nm pour $B_{100}T-SO_3H$. La présence du groupement éthane pontant dans le réseau augmente de manière significative la stabilité hydrothermique du PMO. Le nombre total de sites acides des différents B_nT-SO_3H déterminé par dosage acido-basique varie de 0.51 à 0.37 mmol H^+ /g.

2.3.4.3 PMO fonctionnalisé par un groupement amine

La synthèse d'un PMO de structure hexagonale par co-condensation de BTEE et de *N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AAPTS) en milieu basique en présence d'un tensioactif cationique a été rapportée [Burleigh et al., 2001^{c,d}]. Lorsque la quantité d'AAPTS (de 5 à 30%) dans le gel initial augmente, la surface spécifique (de 1250 à 910 m^2/g) et le volume poreux (de 0.98 à 0.67 cm^3/g) diminuent. La taille de pores (2.6 nm) n'est pas altérée. Un essai d'adsorption de complexes de Cu^{2+} aqueux indique que 70% des groupements amines sont accessibles. Le même type de PMO a été préparé en milieu acide. La synthèse des PMO en milieu acide est plus rapide que celle en milieu basique, et conduit à un rendement deux fois supérieur. Enfin, davantage de groupements amines sont présents dans le PMO préparé par catalyse acide. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux sont quant à eux similaires. Le désavantage de la synthèse en milieu acide est que les matériaux ont une surface amorphe, ce qui est moins intéressant pour la diffusion et l'adsorption. Lorsque la quantité d'AAPTS introduite augmente, il en résulte une diminution de la surface spécifique et de la taille de pores. Seulement la moitié des groupements AAPTS introduits initialement ont été incorporés. Les essais d'adsorption de complexes de Cu^{2+} indiquent que lorsque la quantité d'AAPTS augmente, le pourcentage de groupements amines accessibles diminue. Cependant, l'augmentation de la quantité d'AAPTS, augmente le nombre de sites amines accessibles par gramme de matériau.

Markowitz et al. ont préparé des SBA15 fonctionnalisées par un groupement organique par co-condensation de TEOS et d'un organosilane (ETES : « Ethyltriéthoxysilane », CTES :

« carboxyethylsilanetriol, sodium salt », EDATAS : « *n*-(trimethoxysilylpropyl)ethylenediamine, triacetic acid, trisodium salt » [Markowitz et al., 2000]. Jusqu'à 5% d'organosilane (% massique de silice dans le gel initial), le matériau obtenu présente une structure hexagonale de symétrie P6mm. Si l'on introduit entre 5 et 20% d'organosilane, le degré d'organisation est très altéré. La taille de pores diminue lorsque la quantité d'ETES introduite augmente tandis que ce phénomène n'est pas dans le cas de CTES et EDATAS (sauf pour 20% d'EDATAS). L'introduction de 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) durant la synthèse augmente le diamètre des pores mais altère le degré d'organisation. Les matériaux préparés ont été testés comme adsorbants d'ions Cu²⁺. Seule la EDATAS-SBA-15 est efficace.

En présence de Brij-76, Jayasundera et al. ont synthétisé une série de PMO mono-, bi- et trifonctionnels à partir d'organosilanes, source des groupements benzène (BENZ), diéthylbenzène (DEB) et éthylènediamine (EDA) afin de les utiliser comme adsorbants de phénols (p-chlorophénol) et de métaux (cuivre) [Jayasundera et al., 2005]. Les PMO multifonctionnels présentent des surfaces spécifiques élevées, une distribution de taille de pores fine, un grand volume poreux ainsi qu'un arrangement hexagonal bien ordonné. La quantité de p-chlorophénol adsorbée augmente quand la quantité de DEB ou BENZ présente dans le PMO multifonctionnel augmente. Le PMO-BENZ présente une capacité d'adsorption de p-chlorophénol très faible contrairement au PMO-DEB. La différence est que le PMO-BENZ a un réseau rigide avec une structure ordonnée, une surface spécifique et un volume poreux élevés. Au contraire, le PMO-DEB a un réseau plus flexible avec une paroi amorphe et une surface spécifique et un volume poreux faibles. Le matériau le plus adsorbant est le PMO trifonctionnel. La capacité d'adsorption d'une solution binaire contenant le p-chlorophénol et le cuivre est la même que celle obtenue avec uniquement le p-chlorophénol, ce qui montre qu'il n'y a pas de compétition entre les deux adsorbats. Les analyses ICP montrent que 98% des ions cuivre adsorbés peuvent être désorbés par une simple extraction à l'aide de HCl.

2.3.5. Fonctionnalisation d'un PMO par traitement post-synthèse

Un PMO est d'abord synthétisé par la condensation d'un organosilane ponté $(RO)_3\text{-Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$. Ensuite, le PMO est fonctionnalisé par un traitement post-synthèse, qui peut par exemple être un greffage à l'aide d'un organosilane $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ (Fig. 26).



Figure 26. Fonctionnalisation post-synthèse d'un PMO

2.3.5.1. PMO fonctionnalisé par un groupement thiol ou sulfonique

La synthèse de matériaux hybrides bifonctionnels sulfoniques par co-condensation (EPMO et BPMO; E pour éthane, B pour benzène) et par greffage post-synthèse (GEPMO et GBPMO) a été rapportée par le groupe d'Inagaki [Yang et al., 2004]. Dans le cas de la synthèse directe, H_2O_2 est directement placé dans le gel initial. Différents précurseurs organosiliciques $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si-R-Si}(\text{OR}')_3$ avec $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ou C_6H_4 et $\text{R}' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ont été employés. EPMO est l'échantillon le plus acide avec 1.72 mmol H^+ /g contre 0.93, 0.80 et 0.90 respectivement pour BPMO, GEPMO et GBPMO.

Yang et al. [Yang et al., 2005] ont préparé deux PMO bifonctionnels par co-condensation de BTEB et MPTMS (Ph-MP₄₀) et par greffage post-synthèse sur le PMO non fonctionnalisé (Ph-HMM). Le PMO acide sulfonique obtenu par greffage est appelé GPh-SO₃H. Ph-MP₄₀ contient 0.30 mmol H^+ /g, GPh-SO₃H 0.90 mmol H^+ /g.

Une série de PMO Pr-SO₃H a été synthétisée en milieu acide à partir de Brij-56 [Yang et al., 2005]. La moitié des échantillons a été préparée par co-condensation en utilisant le

MPTMS, avec le BTME ou le BTEB, en présence de H_2O_2 tandis que les autres ont été obtenus par greffage post-synthèse de groupements thiols, suivi de leur oxydation par une solution de HNO_3 concentrée. Les matériaux obtenus par greffage présentent des surfaces spécifiques, des diamètres de pores et des volumes poreux plus faibles que ceux issus de la synthèse directe.

Un nouveau PMO phényle de structure 3D cubique a été obtenu à partir d'un nouveau précurseur allylorganosilane (1,4-bis(triallylsilyl)phénylène) en milieu acide en présence d'un tensioactif cationique [Kapoor et al., 2006]. Le PMO a ensuite été fonctionnalisé post-synthèse par un groupe acide sulfonique à l'aide de H_2SO_4 . Les particules présentent une morphologie cubique (Fig. 27).

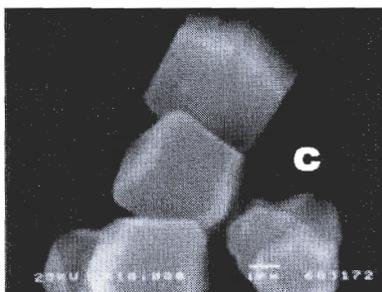


Figure 27. Cliché SEM d'un PMO benzène-silice ayant la morphologie cubique [Kapoor et al., 2006]

Inagaki [Kapoor et al., 2007] s'est intéressé au degré de sulfonation, en jouant sur l'agent sulfonant (H_2SO_4 pur, 25% SO_3H/H_2SO_4 et $ClSO_2OH$) et le temps de sulfonation. La sulfonation par H_2SO_4 conduit au PMO fonctionnalisé comportant le plus grand nombre de sites acides, à savoir $0.973 \text{ mmol } H^+/g$ (25% SO_3H/H_2SO_4 : 0.629, $ClSO_2OH$: 0.407).

2.3.5.2. PMO fonctionnalisé par un groupement sulfonique (via Diels Alder)

Nakajima et al. ont préparé un PMO- SO_3H en plusieurs étapes [Nakajima et al., 2005]. La première consiste à synthétiser un PMO comportant un groupement éthène (HME) au sein du réseau en milieu acide et en présence de P123 (Fig. 28). Puis, du benzocyclobutène est

ajouté au matériau HME pour former Ph HME. Le groupement phényle est lié au groupement organique du réseau via deux atomes de carbone. La dernière étape consiste à sulfoner le groupement phényle à l'aide de H_2SO_4 . Le matériau final est appelé Ph- SO_3H HME. La surface spécifique et le diamètre de pores sont respectivement de 652, 506, 565 m^2/g ; 6.8, 6.0, 6.0 nm, respectivement pour HME, Ph HME et Ph- SO_3H HME. Les différentes étapes n'ont pas altéré la structure hexagonale du matériau initial (HME).

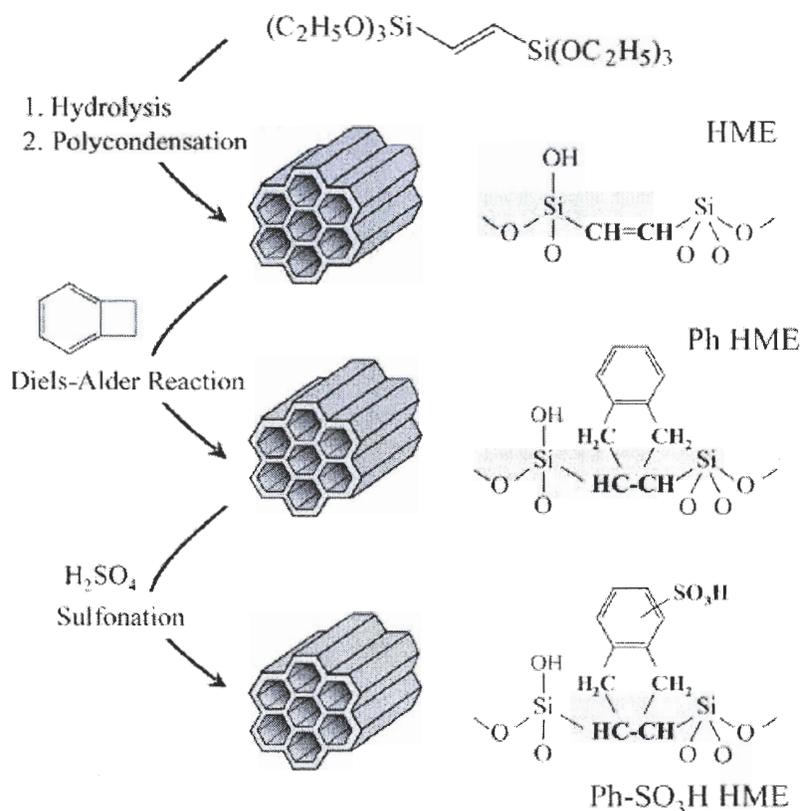


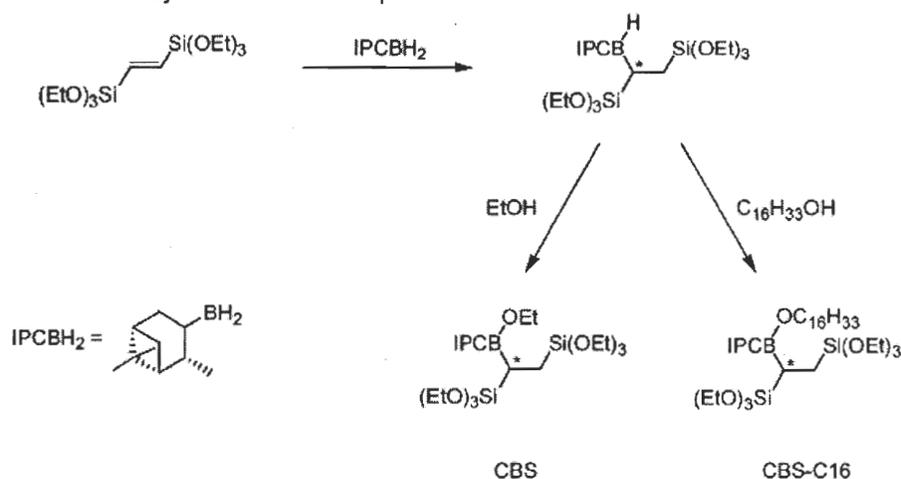
Figure 28. Synthèse du matériau mésotroué hybride Ph- SO_3H HME via Diels Alder [Nakajima et al., 2005]

2.3.5.3. PMO fonctionnalisé par un groupement amine

Le groupe d'Ozin a introduit des groupements amines post-synthèse dans le réseau d'un PMO [Asefa et al., 2003]. La liaison $C=C$ du groupement organique du réseau

(méthylène ou éthylène) a été fonctionnalisée à l'aide d'un flux gazeux de NH_3 . La quantité de groupements NH_2 formés dépend principalement de la température de traitement. Le PMO- NH_2 contenant le plus de groupements NH_2 est obtenu en fonctionnalisant un PMO-méthylène cubique. La fonctionnalisation n'engendre qu'une légère diminution de diamètre de pores. Les PMO- NH_2 contiennent encore des groupements organiques non fonctionnalisés et présentent donc plusieurs propriétés, et ont un potentiel d'utilisation par exemple dans le domaine de la catalyse basique ou de la séparation de gaz.

A: Enantioselective synthesis of the MO precursors:



B: Condensation/Ammonolysis sequence

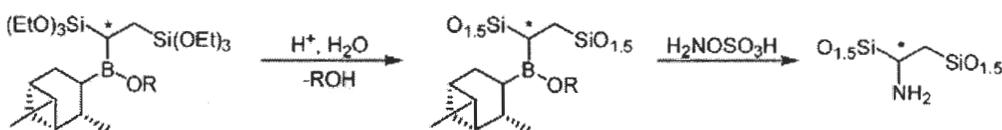


Figure 29. (A) Synthèse de l'organosilane (B) Ammonolyse [Ide et al., 2007]

Les mêmes auteurs ont préparé un PMO possédant un groupement NH_2 avec un carbone chiral [Ide et al., 2007]. Ils ont tout d'abord synthétisé (Fig. 29A) un précurseur par une hydroboration énantiosélective à l'aide de (S)-monoisopinocampheylborane sur du bis(triéthoxysilyl)éthène. Le précurseur s'auto-arrange pour former une structure mésoporeuse de type « wormholelike ». Le carbone chiral est accessible à la surface des pores. Le diamètre de pores de l'hybride fonctionnalisé par un groupement amine est contrôlé

par la taille du groupement organique liée à l'atome de bore. Il est possible d'ajouter un tensioactif, tel que du F127, dans le gel initial afin d'obtenir un PMO bien ordonné. Ce type de matériau comportant un carbone chiral a un grand intérêt dans de nombreux domaines tels que la chromatographie d'isomères optiques et la catalyse énantiosélective. D'autres fonctions organiques peuvent être générées à partir du matériau hybride contenant un atome de bore.

Récemment, un PMO phényle (Ph-HMM) a été fonctionnalisé en deux étapes par un groupement amine [Ohashi et al., 2008]. La fonctionnalisation n'altère ni la structure mésoporeuse ni l'arrangement lamellaire du réseau. La première étape est la nitration du benzène de réseau à l'aide d'un mélange de H_2SO_4 et HNO_3 . Ensuite, NO_2 -Ph-HMM est réduit en NH_2 -Ph-HMM à l'aide de HCl en présence de $SnCl_2$. Les caractérisations physico-chimiques montrent que la liaison entre le benzène et l'amine est de type covalente. Le matériau NH_2 -Ph-HMM est un catalyseur basique prometteur, efficace dans la réaction de condensation de Knoevenagel.

2.4. Applications des matériaux mésoporeux hybrides en catalyse acide

Industriellement, certains des catalyseurs utilisés ($AlCl_3$, HF, H_2SO_4 , etc.) sont corrosifs et toxiques. De plus, une étape de séparation est nécessaire afin de retirer le catalyseur homogène du milieu réactionnel. Par conséquent, les groupes de recherche développent constamment de nouveaux matériaux solides afin de profiter des avantages de la catalyse hétérogène.

De nombreuses zéolithes ont été mises au point et certaines d'entre elles sont utilisées industriellement, notamment dans la synthèse de détergents, la séparation et le domaine du raffinage. Cependant, pour certaines applications, la faible ouverture de pores des zéolithes est un réel problème, entraînant des limitations diffusionnelles et même l'obstruction de leurs pores, conduisant ainsi à une faible activité et souvent une désactivation. Les résines polymériques acides sulfoniques telles que les Amberlyst ou les Nafion ont donné de très

bons résultats mais leurs domaines d'applications sont limités en raison de leur faible surface spécifique et de leur faible stabilité thermique (120°C par exemple pour l'Amberlyst-15).

Les matériaux mésoporeux hybrides acides sulfoniques présentent une surface spécifique élevée ainsi qu'un grand diamètre de pores, facilitant la diffusion de grosses molécules et l'accès aux sites actifs. Leur stabilité thermique est bien supérieure à celle des résines polymériques commerciales mais reste néanmoins généralement plus faible que celles des zéolithes. De plus, les matériaux mésoporeux hybrides contiennent généralement moins de sites acides que par exemple une zéolithe HY ou des résines polymériques.

Dans cette section, nous allons discuter d'un certain nombre de réactions catalysées par les sites acides dans lesquelles les performances catalytiques des matériaux mésoporeux hybrides ont été évaluées et le plus souvent comparées à d'autres catalyseurs commerciaux, tels que des zéolithes ou des Amberlyst.

2.4.1. Estérification

L'estérification des acides gras est une des réactions employées pour produire des monoglycérides, qui sont utilisés abondamment dans le secteur alimentaire, pharmaceutique et la parfumerie. Industriellement, les catalyseurs sont en majorité des acides sulfurique ou phosphorique et conduisent à un mélange de mono-, di- et triglycérides. Le principal objectif est par conséquent d'améliorer la sélectivité en monoglycérides. L'estérification est la réaction la plus utilisée dans la littérature.

2.4.1.1. MCM-41 fonctionnalisées

Le groupe de Jacobs [Bossaert et al., 1999] a rapporté la première synthèse de monolaurin (estérification du glycérol par l'acide laurique) à partir de matériaux mésostructurés (MCM-41 et HMS) possédant un groupement propyl-sulfonique (Pr-SO₃H) via différentes voies de synthèse (co-condensation, greffage et enrobage). La sélectivité en monolaurin à 112°C des hybrides Pr-SO₃H (47-53%) est supérieure à celle obtenue avec l'Amberlyst-15 (44%) et la zéolithe HY (36%). Les résultats montrent qu'il n'y a pas de

corrélation entre la quantité de groupements sulfoniques incorporés et l'activité. En effet, le gel de silice SO₃H (fonctionnalisé par enrobage) est le catalyseur le plus actif (pratiquement 100% de conversion au bout de 24h) bien que ce soit celui qui possède le moins de groupements incorporés (0,7 mmol SO₃H/g) et la plus petite surface spécifique (240 m²/g).

L'équipe de Perez-Pariente a publié plusieurs articles sur la même réaction. Ce groupe a tout d'abord étudié l'influence d'un groupement alkyle [Diaz et al., 2000^b] sur l'activité catalytique en préparant par synthèse directe une série de MCM-41 comportant un groupement alkyle et acide sulfonique. Après 8h de réaction, l'hybride comportant les deux groupements (alkyle et acide sulfonique) conduit à une meilleure conversion du glycérol à 100°C que celle obtenue avec le matériau qui ne possède pas de groupements alkyles. Plus la quantité de groupements alkyles incorporés est élevée, plus son activité augmente. Ces résultats mettent en évidence les propriétés hydrophobes des matériaux contenant des groupements alkyles. Cependant, au-delà de 60% de méthylsilane incorporé, les auteurs n'ont pas observé une augmentation de la conversion. Leurs résultats démontrent également que la méthyle-MCM41 est plus sélective en monolaurin (63%) que la propyle-MCM41. Ils ont ensuite préparé une PrSO₃H-MCM-41 dans laquelle les groupements méthyle et sulfonique sont situés sur le même atome de Si [Diaz et al., 2003^b]. La présence de leucine améliore l'oxydation post-synthèse des groupements thiols en groupements acides sulfoniques. La sélectivité en monoglycérides est encore améliorée.

La même équipe de recherche a ensuite synthétisé un « nouveau » Pr-SO₃H-MCM-41, obtenu à partir d'un mélange de tensioactifs cationiques [Diaz et al., 2001^a] et ont comparé ses performances avec l'« ancien » Pr-SO₃H-MCM-41 à l'aide de l'estérification du glycérol par l'acide laurique. Leur activité catalytique est similaire puisque leur nombre de sites acides est comparable. Cependant, la Pr-SO₃H-MCM-41 issue de la nouvelle méthode de préparation, présente une sélectivité en monoglycérides légèrement supérieure, pouvant être expliquée par un meilleur arrangement poreux mis en évidence par les analyses DRX et TEM. Ils ont également mélangé des tensioactifs cationiques et neutres [Diaz et al., 2001^b]. Après 24h, la conversion d'acide laurique est de 90%, la sélectivité de monolaurin égale à 75%. Le même matériau préparé en absence d'amine conduit à une conversion de 96% et une

sélectivité de 40%. Ces travaux montrent que l'utilisation d'un mélange de tensioactifs permet d'accroître la sélectivité en monoglycérides.

Une MCM-41 fonctionnalisée par un groupement acide perfluoroalkylsulfonique (présent dans le Nafion) nommée MFS a été testée durant 24h en estérification de l'acide octanoïque par l'éthanol à 60°C [Alvaro et al., 2004; Alvaro et al., 2005], puis comparé avec une Pr-SO₃H-MCM-41 (MPS) et un Nafion commercial (SAC-13). La différence de vitesse de réaction entre MFS-3 et MPS est attribuée à la présence des atomes de fluor, qui ont un effet électroattracteur, et rend alors le site acide plus fort. De plus, les auteurs ont constaté une perte d'activité de seulement 15% en réutilisant MFS-3 une deuxième fois.

2.4.1.2. SBA-15 fonctionnalisées

Perez-Pariente et al. ont étudié la même réaction en préparant des mésoporeux présentant des tailles de pores plus grandes (SBA-X) que la MCM-41 [Perez-Pariente et al., 2003]. Ils ont tout d'abord synthétisé une série de MCM-41 contenant un groupement Pr-SO₃H ou un groupement phényl-sulfonique (Ph-SO₃H), avec en plus un groupement méthyle dans certains cas. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la Pr-SO₃H-MCM-41 comportant des groupements méthyles comme régulateurs d'hydrophobicité. Une autre série de mésoporeux hybrides acides sulfoniques présentant une structure différente de la MCM-41 a été préparée : SBA-2 (mélange d'hexagonale et cubique), SBA-12 (cubique) et SBA-15 (mésopore de structure hexagonale connectée par des micropores). Le diamètre de pores est un facteur essentiel qui influence notamment la sélectivité. Cependant, la SO₃H-MCM-41 est le catalyseur le plus actif et le plus sélectif.

En dehors des monoglycérides, il existe d'autres molécules d'intérêt qui peuvent être obtenues par estérification. C'est le cas par exemple des méthylesters, qui sont utilisés dans le biodiesel. Les propriétés catalytiques de matériaux mésoporeux hybrides (Pr-SO₃H-SBA-15, Ph-SO₃H-SBA-15 et Pr-SO₃H-HMS) ont été étudiées à 85°C dans la réaction d'estérification de l'acide palmitique par le méthanol dans de l'huile de soja [Mbaraka et al., 2003]. Après 3h de réaction, la conversion en acide palmitique de la Pr-SO₃H-SBA15 et de la

Pr-SO₃H-HMS sont respectivement de 85% et 55%. Ce résultat est attribué au fait que la Pr-SO₃H-SBA15 présente un diamètre de pores (3.5 nm) et un nombre de sites acides (1.44 mmol H⁺/g) plus élevés. Cependant, l'Amberlyst-15, qui contient plus de trois fois plus de sites acides que la Pr-SO₃H-SBA15, conduit seulement à une conversion de 40%. Le catalyseur homogène (H₂SO₄) atteint 100% de conversion contre 70% avec un Nafion commercial. Le solide Ph-SO₃H-SBA-15 présente une activité catalytique supérieure à celle de la Pr-SO₃H-SBA15 alors qu'elle possède 1.5 fois moins de sites acides. De plus, elle est même plus active que l'acide paratoluènesulfonique.

Deux ans plus tard, les mêmes auteurs ont testé de nouveaux matériaux à l'aide de la même réaction [Mbaraka et Shanks, 2005]. Ils ont préparé une série de SBA-15-SO₃H comportant un groupement organique hydrophobe (Me : méthyle, Et : éthyle ou Ph : phényle) par co-condensation ou greffage post-synthèse. Par exemple, Me/SBA-15-SO₃H a été obtenu par greffage post-synthèse tandis que SBA-15-SO₃H-Me est issu de la co-condensation. Lorsque de l'eau est ajoutée au mélange réactionnel, le matériau référence SBA-15-SO₃H est moins actif. Les résultats montrent que le greffage post-synthèse d'un groupement organique hydrophobe a un effet négatif sur l'activité catalytique. En effet, la SBA-15-SO₃H est plus performante que les trois matériaux préparés par greffage. De plus, l'activité de ces dernières est quasi identique, bien que le degré d'hydrophobicité de leur groupement organique diffère. Les SBA-15-SO₃H-alkyle préparées par co-condensation donnent une conversion pratiquement égale à celle obtenue avec la SBA-15-SO₃H mais une vitesse de réaction initiale supérieure. La SBA-15-SO₃H-Ph présente les activités initiale et finale les plus élevées. Il apparaît que l'incorporation de groupements hydrophobes n'améliore pas l'activité catalytique dans la présente réaction d'estérification. Afin de prouver l'intérêt de leurs matériaux, les auteurs ont ajouté de l'eau (3800 ppm) dans le réacteur. Les SBA-15-SO₃H fonctionnalisées sont toutes plus actives que la SBA-15-SO₃H de référence. L'activité des matériaux obtenus par co-condensation est très peu affectée par l'ajout de l'eau. Cela confirme que les groupements organiques hydrophobes situés autour des sites acides les protègent de l'eau. Les matériaux issus du greffage conduisent à une meilleure conversion dans le cas où de l'eau est ajoutée au réacteur. Les auteurs suggèrent que les groupements hydrophobes sont situés sur la surface externe tandis que les sites acides sont à l'intérieur des

pores et que les molécules d'acide palmitique se lient entre elles par des liaisons hydrogènes au point de boucher les pores ou du moins de limiter fortement l'accès aux sites acides. Ils supposent que l'addition d'eau permet de couper les liaisons hydrogènes ce qui explique les résultats observés.

Dans une autre étude, les mêmes auteurs ont synthétisé une SBA-15-PrSO₃H, une SBA-15-ArSO₃H et une SBA-15-PrSO₃H-Prox [Mbaraka I.K., Shanks B.H., 2006]. Dans cette dernière, les sites acides sont relativement proches les uns des autres. Ils ont déterminé le pKa des matériaux. Les SBA-15-ArSO₃H et SBA-15-PrSO₃H-Prox ont un pKa identique mais plus faible que celui de la SBA-15-PrSO₃H. Après 30 min de réaction, l'activité des matériaux est dans l'ordre qui suit : SBA-15-ArSO₃H > SBA-15-PrSO₃H-Prox > SBA-15-PrSO₃H. Les meilleures performances de SBA-15-ArSO₃H par rapport à SBA-15-PrSO₃H confirment le rôle de la force acide dans cette réaction d'estérification. Cependant, le fait que SBA-15-PrSO₃H-Prox et SBA-15-ArSO₃H aient le même pKa mais une activité différente, indique que l'activité catalytique n'est pas seulement régie par la force des sites acides.

L'estérification du glycérol par l'acide acétique [Melero et al., 2007] conduit à des monoacétylglycérols (MAG), des diacétylglycérols (DAG) et des triacétylglycérols (TAG), les deux derniers étant de bons additifs pour l'essence. Trois différentes SBA-15 sulfoniques (propyle, arène et perfluoro), dont la force acide est la suivante : F-SBA-15 > Ar-SBA-15 > Pr-SBA-15, ont été préparées. A 125°C et après 4h de réaction, Ar-SBA-15 est le matériau qui conduit à la conversion de glycérol la plus élevée. Néanmoins, du point de vue de l'activité intrinsèque, F-SBA-15 est largement plus active que Ar-SBA-15. Ces résultats démontrent que la force acide est un facteur prédominant dans cette réaction d'estérification. Après 4h de réaction, les auteurs suggèrent un équilibre thermodynamique qui expliquerait que les sélectivités soient identiques pour les trois catalyseurs. Ar-SBA-15 a été réutilisé sans perte d'activité. Afin de juger si la taille de pores joue un rôle dans cette réaction, Ar-SBA-15 et F-SBA-15 ont respectivement été comparées avec deux résines sulfoniques commerciales comportant des sites acides similaires, à savoir l'Amberlyst-15 et le Nafion SAC-13. L'activité intrinsèque de l'Ar-SBA-15 est supérieure à celle l'Amberlyst-15, ce qui s'explique par la répartition plus homogène et la facilité d'accès des sites acides de Ar-SBA-15. Le Nafion SAC-13, quant à lui, est beaucoup plus actif que F-SBA-15. Cela est attribué

à sa force acide et au fait que les sites sont facilement accessibles puisqu'ils sont supportés sur une silice. L'un des points faibles des résines est leur faible stabilité thermique. À 125°C, SAC-13 est incontestablement le matériau le plus actif mais les SBA-15 sulfoniques sont des matériaux à considérer pour des températures supérieures.

2.4.1.3. PMO fonctionnalisés

L'équipe d'Inagaki a démontré le potentiel catalytique d'un SO₃H-Ph-PMO (nommé GPh-SO₃H) à l'aide de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol à 70°C [Yang et al., 2005]. Les échantillons Ph-MP₄₀ (SH-Ph-PMO) et Ph-HMM (Ph-PMO) ont été obtenus par co-condensation. Ph-MP₄₀ contient 0.30 mmol H⁺/g, GPh-SO₃H 0.90, le Nafion-H commercial utilisé 0.80. GPh-SO₃H est plus sélectif que Ph-MP₄₀. Cela peut s'expliquer par la différence du nombre total de sites acides mais aussi par leur accessibilité. De plus, GPh-SO₃H est également plus efficace que le Nafion-H alors qu'ils ont une acidité et une hydrophobicité voisines. La différence d'activité peut être due au gonflement du Nafion et à une limitation diffusionnelle.

La même année, le groupe d'Inagaki a évalué l'efficacité d'une série de PMO-SO₃H (B_nT-SO₃H) présentant de larges pores avec la même réaction à 60°C [Liu et al., 2005]. La lettre n représente le rapport molaire (en %) suivant : BTME/(BTME + TMOS). Il n'y a pas de corrélation entre le nombre total de sites acides et le rendement en acétate d'éthyle. La présence du groupement éthane augmente l'hydrophobicité du PMO et améliore ainsi l'activité catalytique. B₇₅T-SO₃H est l'échantillon le plus efficace. Après le 1^{er} cycle de 6h, cet échantillon a été récupéré et réutilisé pour une nouvelle expérience de 6h. Une baisse d'activité de 50% est observée. Peu de pertes sont ensuite observées dans les deux réutilisations suivantes. Après le 4^{ème} cycle, l'échantillon est de nouveau dosé et sa capacité d'échange ionique est la même que celle obtenue avant la 1^{ère} utilisation. Par conséquent, Liu suggère que la diminution d'activité provient plutôt d'un bouchage des micropores de paroi par les produits de réaction.

2.4.2. Acylation de Friedel-Crafts

L'acylation de Friedel-Crafts est une des réactions les plus importantes pour former des cétones aromatiques. Une des réactions modèles généralement utilisée en laboratoire met en jeu de l'anisole et de l'anhydride acétique afin de former majoritairement de la p-methoxyacétophénone (p-MAP) (Fig. 30).

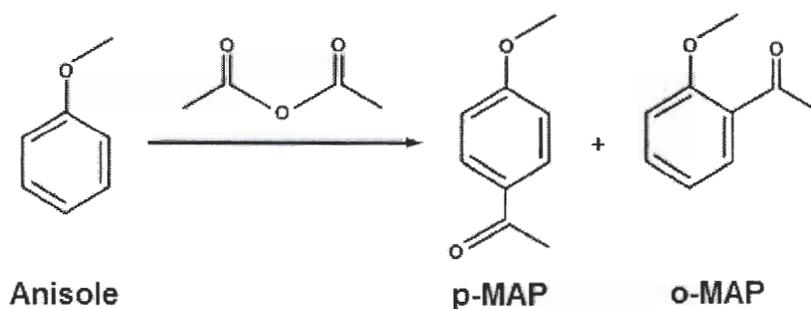


Figure 30. Schéma de l'acylation de Friedel-Crafts [Alvaro et al., 2005]

2.4.2.1. MCM-41 fonctionnalisées

Une MCM-41 fonctionnalisée par un groupement acide perfluoroalkylsulfonique (présent dans le Nafion) nommée MFS a été testée durant 8h en acylation de l'anisole par l'anhydride acétique à 60°C [Alvaro et al., 2005], puis comparée avec une Pr-SO₃H-MCM-41 et un Nafion commercial (SAC-13). Le précurseur utilisé est le « 1,2,2-trifluoro-2-hydroxy-1-trifluorométhylethane sulfonate acide bêta-sultone ». La MFS a été préparée avec différentes teneurs en acide perfluoroalkylsulfonique: MFS-3 contient trois fois plus de groupements acides perfluoroalkylsulfoniques que la MFS-1, MFS-2 deux fois plus. La sélectivité en p-MAP est de 97% quel que soit le catalyseur utilisé. Plus on incorpore des groupements acides perfluoroalkylsulfoniques, plus la conversion d'anisole augmente. MFS-3, qui contient moins de sites acides que Pr-SO₃H-MCM-41 et SAC-13, est malgré tout plus actif, ce qui prouve notamment l'effet du fluor. Malgré les excellents résultats de MFS, ce

matériau ne peut être réutilisé. Cela s'explique par la présence de molécules fortement adsorbées sur les sites actifs, mise en évidence par UV-visible.

2.4.2.2. SBA-15 fonctionnalisées

Melero a comparé les performances catalytiques [Melero et al., 2004] de Ar-SO₃H-SBA-15 et Pr-SO₃H-SBA-15 avec des catalyseurs conventionnels dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Ar-SO₃H-SBA-15 est le catalyseur le plus actif. L'amberlyst-15 est quasiment deux fois moins active, ce qui peut s'expliquer par une accessibilité des sites acides plus difficile due à la faible surface spécifique. Pr-SO₃H-SBA-15 a une activité quasi nulle, ce qui démontre le rôle de la force acide dans cette réaction. Les sites acides de Ar-SO₃H-SBA-15 sont beaucoup plus forts que la Pr-SO₃H-SBA-15 grâce à la présence du noyau benzénique. L'acide paratoluène sulfonique (catalyseur homogène) est très peu actif. La sélectivité est supérieure à 95% quel que soit le catalyseur. Une désactivation complète de Ar-SO₃H-SBA-15 est observée après 3h de réaction et est attribuée à un empoisonnement des sites acides par le p-MAP. Dans la même publication, Melero a remplacé l'anisole par le 2-méthoxy-naphtalène (2MN). Cette réaction conduit à quatre isomères. Au bout de 3h de réaction, Ar-SO₃H-SBA-15 conduit à une conversion d'anisole de 89% et une sélectivité en 1-acetyl-2-methoxynaphtalène de 95%.

L'acylation de l'anisole par le chlorure de benzoyl a été étudiée à 100°C avec des matériaux mésostructurés perfluorosulfoniques [Macquarrie, 2005]. Avec le matériau perfluorosulfonique comportant un groupement propyle, une conversion d'anisole de 65% est très rapidement atteinte et le principal produit formé est l'ortho (Fig. 31). Ensuite, la réaction qui a lieu est principalement la transacylation de l'anisole avec l'ortho afin de former le para. La vitesse de réaction du matériau perfluorosulfonique ne comportant pas de groupements propyles est plus faible, ce qui démontre l'effet positif de l'introduction d'un groupement hydrophobe.

Une série de SBA-15-perfluorosulfonique (Nafion(x)/SBA-15, obtenue par imprégnation, a été testée en acylation de l'anisole par l'anhydride acétique [Martinez et al.,

2008]. x représente le taux de précurseur du groupement perfluorosulfonique incorporé dans le gel de synthèse. Le classement des échantillons Nafion/SBA-15 selon leur activité catalytique est le suivant : Nafion(10)/SBA-15 > Nafion(15)/SBA-15 > Nafion(5)/SBA-15. Bien qu'ayant plus de sites acides que le Nafion(10)/SBA-15, le Nafion(15)/SBA-15 est moins actif car ses sites doivent être plus difficilement accessibles.

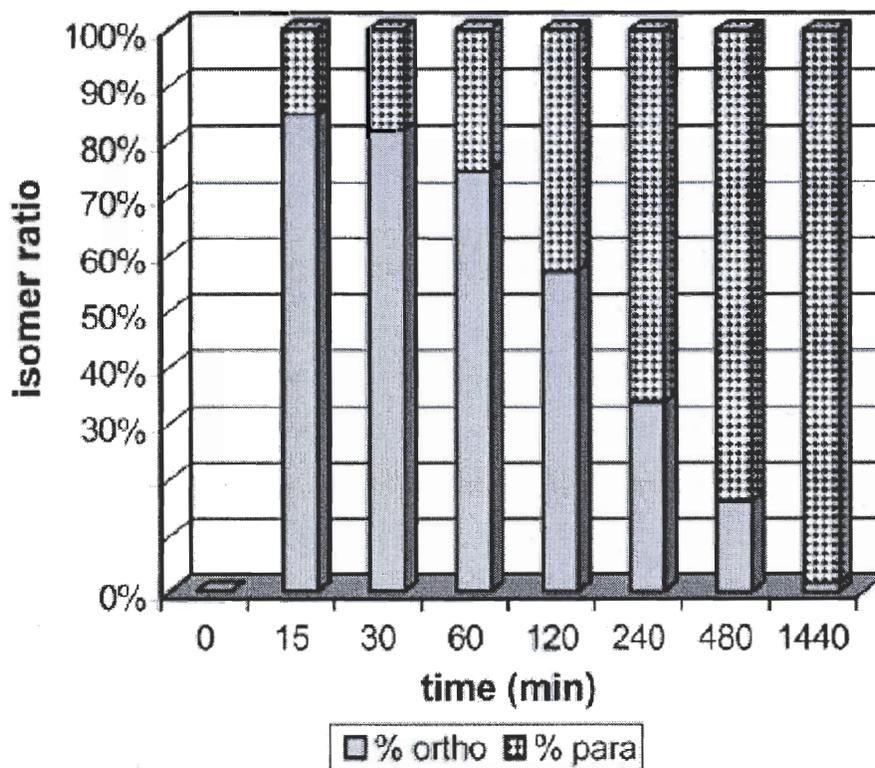


Figure 31. Répartition des isomères du benzoyl anisole selon le temps de réaction avec un mésoporeux perfluorosulfonique [Macquarrie, 2005]

Le Nafion(15)/SBA-15 a ensuite été comparé à deux autres matériaux perfluorosulfoniques: SAC-13 qui est un Nafion supporté sur une silice amorphe et SFS qui est une SBA-15-perfluorosulfonique obtenue par greffage. Les trois matériaux présentent des profils de réaction similaires. Les auteurs suggèrent que les meilleures performances catalytiques du Nafion(15)/SBA-15 s'expliquent par une meilleure dispersion des sites

acides. Le matériau SFS possède plus de deux fois plus d'atomes de S que le Nafion(15)/SBA-15, et il est pourtant moins actif. Cela suggère que ses sites acides sont moins accessibles. La désactivation des catalyseurs est principalement causée par des produits « poly-acylatés ». Les mêmes catalyseurs ont été comparés dans l'acylation de l'acétate de phényle. Le Nafion(15)/SBA-15 est plus actif que le solide SAC-13. Il présente également une meilleure sélectivité en para et génère moins de produit secondaire.

2.4.2.3. PMO fonctionnalisés

Les performances catalytiques à 50°C de différents matériaux mésoporeux fonctionnalisés ont été évaluées à l'aide de la réaction d'acylation de l'anisole par l'anhydride acétique [Kapoor et al., 2007]. Kapoor et al. ont préparé deux échantillons PMO-Ph-SO₃H : un cubique 3D (3d-cubic-(Pm3n)-SO₃H) et un hexagonal 2D (2d-hexagonal-P6mm-SO₃H) ainsi que deux autres matériaux cubiques 3D : une SBA-1-SO₃H et une SBA-1-Ph-SO₃H. Le 3d-cubic-SO₃H est le plus actif des échantillons testés. 3d-cubic-SO₃H et SBA-1-Ph-SO₃H sont tous deux plus performants que le PMO hexagonal 2D et cela ne peut pas être seulement attribué à la différence du nombre total de sites acides. La structure 3D facilite la diffusion des produits de réaction et les sites actifs sont plus facilement accessibles. D'ailleurs, il est important de signaler que le degré de sulfonation est supérieur dans les matériaux 3D par rapport à celui observé dans les solides 2D. L'acidité et l'activité de SBA-1-Ph-SO₃H sont situées entre les deux PMO-Ph-SO₃H. Les propriétés hydrophobes des matériaux jouent également un rôle sur l'activité catalytique. Les auteurs ont démontré que le PMO-Ph-SO₃H est un catalyseur prometteur. En effet, après deux recyclages, une diminution de seulement 15% d'activité catalytique a été observée.

2.4.3. Éthérification

Les éthers sont préparés principalement selon deux réactions. La synthèse de Williamson met en jeu un halogénoalcane et un alcool. La deuxième voie est la synthèse par

déshydratation d'un alcool et nécessite un acide fort de Bronsted. Les éthers présentent un haut indice de cétane et sont notamment utilisés comme additifs aux diesels.

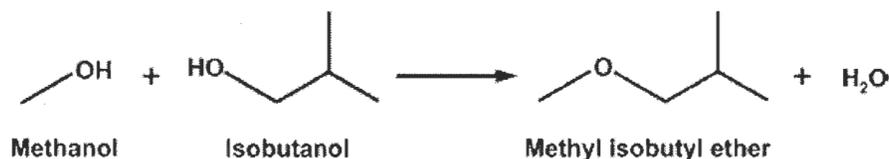


Figure 32. Synthèse de l'isobutyléther de méthyle [Shen et al., 2002]

2.4.3.1. SBA-15 fonctionnalisées

La synthèse de l'isobutyléther de méthyle (MIBE) met en jeu du méthanol et de l'isobutanol (Fig. 32). Une Pr-SO₃H-SBA-15 a été testée dans cette réaction entre 115 à 250°C, durant 8 à 12h [Shen et al., 2002]. Les produits secondaires générés par la réaction sont le diméthyléther (DME), le tertio-butyléther de méthyle (MTBE) et des butènes. L'augmentation de la température améliore la vitesse de formation des produits mais diminue la sélectivité en éthers (MIB et DME). En comparaison avec d'autres catalyseurs conventionnels tels que l'amberlyst-35 et le Nafion-H, Pr-SO₃H-SBA-15 présente une sélectivité en éthers de 100% tandis que les autres solides forment des isobutènes. Ce matériau présente également la sélectivité en MIBE la plus élevée (70%) alors que par exemple l'amberlyst-35 favorise la formation du DME. Cependant, à 115°C, l'activité catalytique du Nafion-H et de l'amberlyst-35 sont supérieures. À l'inverse, à 125°C, Pr-SO₃H-SBA-15 produit plus de MIBE qu'un SiO₂/Al₂O₃ ou une montmorillonite.

Le même groupe de recherche a étudié l'effet de la pression et de la température sur les sélectivités [Herman et al., 2004]. Les conditions optimales pour améliorer la sélectivité en éthers sont une faible température et une pression élevée. Ils ont constaté que les faibles pressions favorisent l'adsorption d'isobutanol, qui, en se déshydratant, forment des butènes. Lorsque la pression augmente, l'adsorption du méthanol augmente, ce qui améliore la

sélectivité en éthers. Les travaux du groupe de Klier montrent que la Pr-SO₃H-SBA-15 est plus sélective que les matériaux conventionnels.

Deux SBA-15 fonctionnalisées par un groupement Pr-SO₃H et Ar-SO₃H ont été testées à 50°C en éthérisation d'alcools phénoliques par le 1-hexanol [Van Grieken et al., 2006]. Dans le cas de l'éthérisation de l'alcool vanillylique, la plus active des SBA-15 sulfoniques testées est celle qui a été préparée en introduisant 10% de précurseurs de groupements propylsulfoniques dans le gel molaire (Pr-SO₃H SBA-15 (10%)). Par rapport à Ar-SO₃H SBA-15 (10%), cela indique que cette réaction ne demande pas des sites acides très forts et même que la présence des sites acides très forts semble être un désavantage. On constate que l'augmentation du nombre de groupements acides sulfoniques dans les deux cas n'a pas pour effet d'améliorer l'activité mais a au contraire l'effet inverse. Van Grieken explique ces résultats surprenants par un empoisonnement des sites acides par l'eau générée durant la réaction. Il a donc ajouté de l'eau au mélange réactionnel et a constaté une diminution importante de la conversion. Ensuite, les performances des SBA-15 sulfoniques (10%) ont été comparées avec celles obtenues avec des catalyseurs conventionnels. Les conversions les plus élevées ont été obtenues avec les catalyseurs homogènes (84% avec l'acide méthanesulfonique et 92% avec l'acide p-toluènesulfonique). Contrairement aux résultats observés précédemment avec les SBA-15 sulfoniques, la force acide plus élevée de l'acide p-toluènesulfonique a conduit à une meilleure conversion par rapport à l'acide méthanesulfonique. Cependant, lorsque l'activité intrinsèque, c'est-à-dire par site acide, est considérée, les catalyseurs homogènes sont au contraire beaucoup moins actifs que les autres solides testés. Les deux SBA-15 sulfoniques présentent des activités intrinsèques élevées qui démontrent que leurs sites acides sont facilement accessibles. Afin d'évaluer les avantages d'une structure mésoporeuse ordonnée, des silices propyle et arène sulfoniques non ordonnées ont été testées. Elles sont clairement moins performantes que les SBA-15 sulfoniques. L'Amberlyst-15 et le Nafion SAC-13 présentent des conversions respectives de 15 et 11 %. Les auteurs attribuent ces faibles performances principalement à une désactivation par l'eau. Enfin, les auteurs ont montré que la Pr-SO₃H SBA-15 (10%) était efficace pour l'éthérisation d'autres alcools phénoliques.

2.4.3.2. PMO fonctionnalisés

L'éthérisation du 1-butanol a été étudiée par l'équipe de Kaliaguine [Sow et al., 2005]. Sow et al. ont préparé par co-condensation un PMO contenant un groupement éthane dans le réseau et un groupement arène sulfonique acide sur la paroi, dénommé ArSAF-MES. Une SBA-15 fonctionnalisée par le même groupement arène sulfonique (ArSAF-SBA-15) ainsi qu'une SBA-15 fonctionnalisée par un groupement propylsulfonique (SAF-SBA-15) ont également été synthétisées. Les matériaux ArSAF présentent des surfaces spécifiques, des diamètres de pores et des capacités d'échange ionique identiques. La zéolithe Y contient trois fois plus de sites acides que les matériaux ArSAF et pourtant elle est la moins active. Cela s'explique par son faible diamètre de pores, qui conduit à des limitations diffusionnelles et à l'obstruction de ces pores. Les meilleures performances de ArSAF-MES par rapport à ArSAF-SBA-15 s'explique par le fait que ArSAF-MES possède des groupements éthanes au sein de son réseau, qui confèrent un environnement hydrophobe aux sites acides, qui par conséquent sont moins rapidement désactivés que ceux de ArSAF-SBA-15. La différence d'activité entre ArSAF-SBA-15 et SAF-SBA-15, en faveur de ArSAF-SBA-15, peut être due au fait que ArSAF-SBA-15 possède plus de sites acides. Une autre possibilité est que la force acide ait une influence sur la réaction. En effet, ArSAF-SBA-15 a des sites acides plus forts induits par la présence du noyau benzénique du groupement arène sulfonique.

2.4.4. Réarrangement de Fries

Le réarrangement de Fries d'esters aromatiques est une réaction importante dans le domaine pharmaceutique, des colorants et de l'agrochimie. Par exemple, le réarrangement de l'acétate de phényle (Fig. 33) forme l'ortho- et le para-hydroxyacetophenone (o-HAP et p-HAP). Le p-HAP intervient directement dans la synthèse du paracétamol tandis que le o-HAP est notamment utilisé pour produire des anticoagulants.

Le réarrangement de Fries de l'acétate de phényle (PAC) en phase liquide a été étudié à 150°C en utilisant le phénol comme solvant [Melero et al., 2002] afin de tester les

performances catalytiques de SBA-15 fonctionnalisées par des groupements organosulfoniques. Le même nombre de sites acides pour chaque catalyseur a été introduit dans le réacteur ce qui permet d'observer directement leur activité catalytique par site acide. Le matériau Ar-SO₃H-SBA-15 est le plus efficace des solides mésoporeux testés. Pr-SO₃H-SBA-15 conduit à une conversion plus faible, tout comme le solide Al-MCM-41 fonctionnalisé par un groupement thiol. Cela est attribué à la différence de force acide. Pr-SO₃H-SBA-15 présente une conversion inférieure à celle du catalyseur homogène (acide méthanesulfonique) mais une sélectivité de forme due à son arrangement poreux, qui conduit à un rapport o/p plus élevé. L'amberlyst-15 présente dans les conditions de la réaction une meilleure activité catalytique et un rapport p/o plus élevé que l'arène sulfonique acide ArSO₃H-SBA-15.

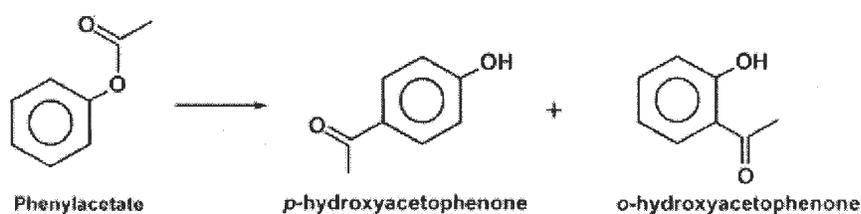


Figure 33. Schéma du réarrangement de Fries de l'acétate de phényle [Melero et al., 2002]

L'étude des conditions de cette réaction a été approfondie [Van Grieken et al., 2005] avec une Ar-SO₃H-SBA-15 en utilisant notamment différents solvants et différentes températures. À 150°C et en absence de phénol, le rendement de HAP est relativement faible et la p-AXAP (p-acétoxyacétophénone) est largement favorisée. Plus le rapport PAc/Phénol augmente, plus la production de HAP est favorisée et de plus en faveur de p-HAP. L'augmentation de la température (de 100 à 170°C) favorise la production de HAP mais diminue la sélectivité en p-HAP. Van Grieken et al. ont ensuite évalué l'effet du solvant. La production de HAP est clairement favorisée en présence de dichlorométhane. A noter que la réaction sans solvant est plus efficace qu'en utilisant du toluène ou du nitrobenzène. La réaction sans solvant favorise le p-HAP tandis que celle avec le dichlorométhane conduit à un rapport p/o très proche de 1. Ils ont ensuite comparé différents solides à 150°C durant 4h, avec un rapport de PAc/Phénol = 3 et en absence de solvant. Ils ont tout d'abord comparé

quatre échantillons : Pr-SO₃H-SBA-15 (S1 : 1.58 mmolH⁺/g) et trois Ar-SO₃H-SBA-15 (S2, S3 et S4). S2 (1.71 mmolH⁺/g) et S3 (2.87 mmolH⁺/g) ont tous les deux été synthétisés à partir de P123 alors que S4 (1.34 mmolH⁺/g) a été obtenu à l'aide de Brij-76. La quantité de HAP produite est dans l'ordre suivant : S3 > S2 > S4 > S1. Les différences entre les trois Ar-SO₃H-SBA-15 peuvent être directement associées aux nombres de sites acides. Les deux Ar-SO₃H-SBA-15 préparées avec le P123 conduisent à une sélectivité en p-HAP identique et supérieure aux deux autres SBA-15 fonctionnalisées.

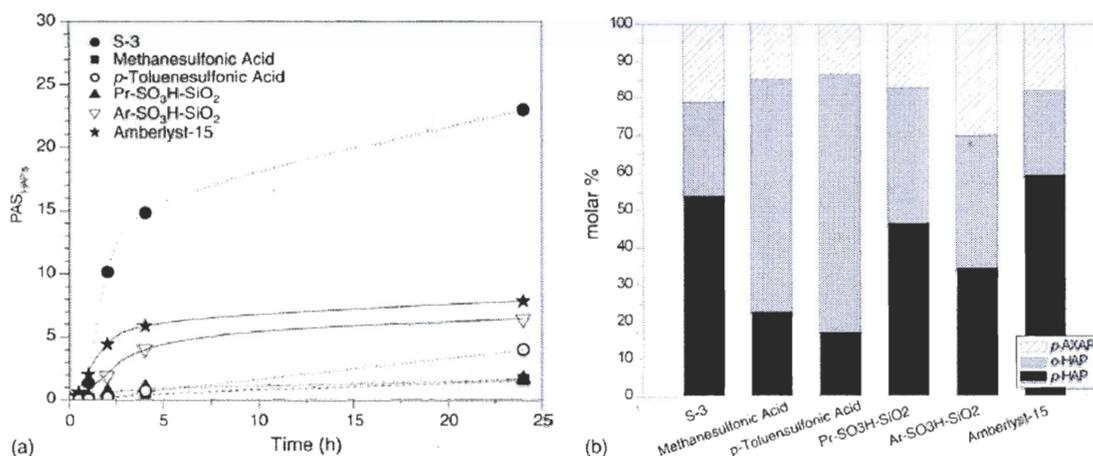


Figure 34. Résultats du réarrangement de Fries pour différents catalyseurs [Van Grieken et al., 2005]

PAS_{HAP's} (Fig. 34) représente le rapport entre le nombre de moles de HAP produit sur le nombre de sites acides du catalyseur. Ar-SO₃H-SBA-15 est incontestablement le matériau le plus actif. L'ordre des activités est ensuite le suivant : Amberlyst-15 > Ar-SO₃H-SiO₂ > p-toluenesulfonic acid > methanesulfonic acid et Pr-SO₃H-SiO₂. L'activité inférieure de l'Amberlyst-15 peut s'expliquer par des problèmes d'accessibilité des sites acides et/ou par le début de la dégradation de sa structure. La structure des matériaux mésoporeux favorise la diffusion des molécules, ce qui explique pourquoi Ar-SO₃H-SBA-15 (S3) est plus active que Ar-SO₃H-SiO₂. L'autre facteur essentiel dans cette réaction est la force acide. En effet, Ar-SO₃H-SBA-15 est plus actif que Pr-SO₃H-SBA-15 (S1) et l'acide p-toluenesulfonique l'est davantage que l'acide methanesulfonique. De plus, les résultats montrent qu'un catalyseur hétérogène (Ar-SO₃H-SiO₂ par exemple) est plus efficace qu'un catalyseur homogène

(l'acide p-toluenesulfonique). L'ensemble des catalyseurs hétérogènes favorise plutôt le p-HPA tandis que les deux catalyseurs homogènes favorisent clairement la o-HPA. Ce travail démontre la meilleure efficacité de la catalyse hétérogène, les avantages des matériaux mésoporeux (accessibilité des sites) et enfin le rôle du nombre de sites et de la force acide dans la réarrangement de Fries.

2.4.5. Synthèse du Bisphénol A

Plusieurs groupes de recherche ont évalué l'efficacité des matériaux mésoporeux hybrides acides pour synthétiser le bisphénol A (Fig. 35), qui est utilisé pour la synthèse de résines époxy et d'autres polymères. Industriellement, une résine échangeuse joue le rôle de catalyseur.

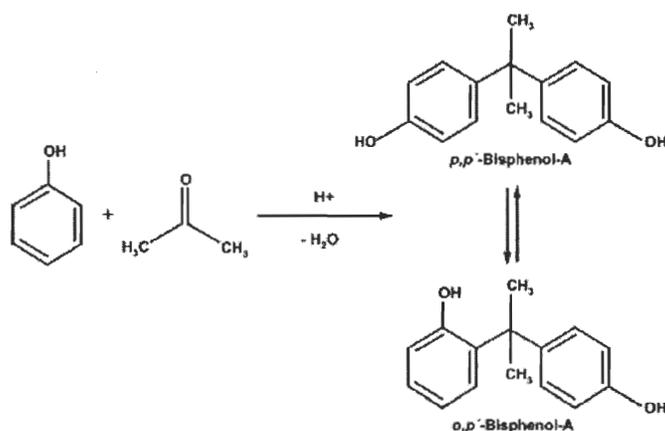


Figure 35. Schéma de la synthèse du bisphénol A [Das et al., 2001]

Le groupe de Cheng [Das et al., 2001] a été le premier à rapporter dans une communication la synthèse du bisphénol A à 70°C à l'aide d'une SO₃H-MCM-41, fonctionnalisée par greffage post-synthèse suivie d'une étape d'oxydation. L'activité catalytique de la SO₃H-MCM-41 est six fois supérieure à celle des zéolithes H-beta, HY et H-ZSM-5. De plus, la sélectivité en p,p'-bisphénol A atteint 90% avec la SO₃H-MCM-41. Trois ans plus tard, ils ont publié une étude plus complète [Das, 2004] portant sur la même réaction. Ils ont utilisé une amberlite-120 qui est une résine acide sulfonique commerciale. À

70°C, la SO₃H-MCM-41 conduit à une conversion du phénol de 30% contre 35% avec l'amberlite-120. Les deux matériaux sont proches de la conversion maximale du phénol (40%). Dans les deux cas, la sélectivité en p,p'-bisphenol A est de 90%. Cependant, l'amberlite-120 possède quatre fois plus de sites acides que la SO₃H-MCM-41. Lorsque la température de réaction augmente, la sélectivité en p,p'-bisphenol A diminue graduellement. À 150°C, elle est de 81% dans le cas de la SO₃H-MCM-41.

L'équipe d'Inagaki [Yang et al., 2004] a également développé des matériaux mésoporeux hybrides acides sulfoniques afin de les employer comme catalyseurs pour la synthèse du bisphenol A. Les solides ont été préparés par co-condensation (EPMO et BPMO; E pour éthane, B pour benzène) et greffage post-synthèse (GEPMO et GBPMO). Dans cette étude, les hybrides obtenus par greffage sont clairement plus actifs que ceux obtenus par synthèse directe. L'activité n'est donc pas directement et/ou uniquement liée au nombre total de sites acides. La différence d'activité en faveur des matériaux obtenus par greffage peut s'expliquer par la répartition non homogène des sites actifs, sûrement plus concentrés au niveau de l'ouverture des pores et par conséquent plus accessibles aux molécules réactives. La répartition des sites actifs dans les hybrides obtenus par co-condensation est beaucoup plus homogène et certains sites situés à l'intérieur des pores doivent être plus difficilement accessibles. De plus, les matériaux avec le groupement éthane sont plus actifs que ceux possédant le groupement benzène. Cette différence est attribuée au fait que les éthane-PMO ont une surface spécifique et un diamètre de pores plus élevés.

2.4.6. Réarrangement de Beckmann

Le réarrangement de Beckmann joue un rôle majeur dans la production industrielle de fibres de nylon et de résines. Cette réaction permet de convertir une oxime en amide. La Figure 36 représente le réarrangement de la cyclohexanone oxime en ϵ -caprolactam.

Une Ar-SO₃H-SBA-15 a été testée dans la réaction de réarrangement de Beckmann et comparée avec d'autres matériaux à 130°C durant 24h avec le chlorobenzène comme solvant [Wang et al., 2005]. Les deux SBA-15 fonctionnalisées conduisent à une meilleure conversion d'oxime (\approx 40%) mais la sélectivité en ϵ -caprolactam est clairement plus élevée avec Ar-SO₃H-SBA-15 (>80%). Les sélectivités en ϵ -caprolactam avec les deux autres

matériaux mésoporeux (Al-MCM-41 et Al-SBA-15) sont assez faibles (< 20%). Les différences de sélectivité démontrent que cette réaction demande des sites acides forts. D'ailleurs, les résultats observés avec la H-ZSM-5 le confirment.

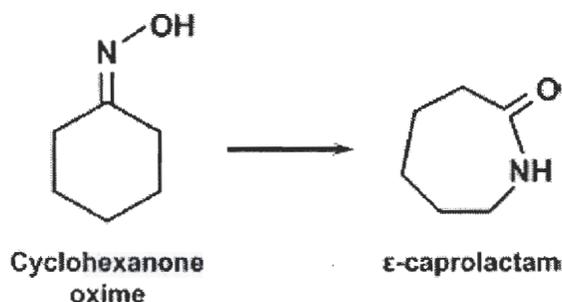


Figure 36. Schéma du réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone oxime [Wang et al., 2005]

Un PMO-Ph-SO₃H a également été testé dans cette réaction à 130°C [Nakajima et al., 2006]. Le solide préparé comporte un groupement éthényle au sein de son réseau et a été nommé Ph-SO₃H HME. Le PMO est le plus actif des solides testés bien qu'il possède le moins de sites acides (1.44 mmol H⁺/g, mais les auteurs ne donnent pas d'explications.

2.4.7. Alkylation

La réaction d'alkylation du phénol par le 2-propanol à 150°C a été la première réaction utilisée pour évaluer les performances catalytiques d'un PMO comportant un groupement éthane au sein de son réseau et un groupement Pr-SO₃H sur la paroi [Yuan et al., 2003^b]. Les échantillons PMO-SO₃H et MCM-41-SO₃H sont plus actifs que la zéolithe ZSM-5. L'activité de la MCM-41-SO₃H diminue graduellement tandis que celle de la PMO-SO₃H reste constante. Cela est dû à un effondrement de sa structure, mise en évidence par la DRX. De plus, un titrage acido-basique post-réaction, montre une diminution de l'acidité de la MCM-41-SO₃H.

Le potentiel catalytique d'une PrSO₃H-MCM-41 a également été évalué dans la réaction d'alkylation du benzène par le 1-dodécène à 100°C [Boveri et al., 2005]. L'activité

intrinsèque de la USY est supérieure à celle de la PrSO₃H-MCM-41 (S73E-POx). Cela s'explique par la présence de sites acides très forts dans la zéolithe. Cependant, la MCM-41 fonctionnalisée présente une sélectivité en 2-phenyldodecane légèrement supérieure à la USY (70.3 contre 65.6%), ce qui est prometteur.

2.4.8. Autres réactions

L'acétalisation est une réaction très utilisée en chimie organique. Elle permet de protéger les groupements carbonyles. Les acétals sont utilisés abondamment en parfumerie, et également dans les médicaments (antirétroviraux). Une silice mésoporeuse FSM-16 a été fonctionnalisée par un groupement propylsulfonique, puis testée en acétalisation de différents composés carbonyles par l'éthylène glycol [Shimizu et al., 2005]. L'échantillon SO₃H-FSM est plus performant que les autres solides conventionnels utilisés (zéolithes, montmorillonite et amberlyst-15). La sélectivité en acétal obtenue avec SO₃H-FSM est bien supérieure à celle obtenue avec les autres solides dans les mêmes conditions. L'efficacité de ce matériau est attribuée au fait qu'il possède des sites acides de Bronsted forts, mis en évidence en adsorption de NH₃. De plus, les sites acides ont un environnement relativement hydrophobe, qui facilite la diffusion des réactifs et des produits. Shimizu et al. ont également testé ce catalyseur avec d'autres composés carbonyles et ont obtenu d'excellents résultats. Avec l'octanal, ils ont démontré que le catalyseur était réutilisable et ceci sans perte d'activité.

Des matériaux mésoporeux comportant un groupement Pr-SO₃H ont également été testés dans des réactions d'hydrolyse de sucres [Dhepe et al., 2005]. Ils ont été préparés par synthèse directe ou par greffage post-synthèse (« Graft »). Et-HMM contient un groupement éthane dans son réseau tandis que Ph-HMM possède un groupement benzène. FSM-Graft est une Pr-SO₃H-FSM-16, SiO₂-Graft une silice amorphe sur laquelle un groupement Pr-SO₃H a été greffé. Les mésoporeux sulfoniques présentent une conversion élevée et similaire à celle obtenue avec l'amberlyst-15. Le calcul de la vitesse initiale de réaction par site acide montre que les mésoporeux sulfoniques sont plus efficaces que l'Amberlyst-15. Dans ces conditions, aucune réaction secondaire ne se produit d'après les rendements en glucose et fructose. Dans le cas de l'hydrolyse de l'amidon, du maltose a été obtenu comme produit secondaire. Les

mésoporeux sulfoniques sont de nouveau les catalyseurs les plus actifs. D'après les auteurs, la présence des mésopores explique ces meilleurs résultats. Les solides préparés sont en plus réutilisables et ceci sans perte d'activité.

Le réarrangement pinacolique (Fig. 37) permet de transformer, en présence d'un catalyseur acide, un α -glycol bitertiaire (pinacol) en une cétone (pinacolone). Cette réaction demande des sites acides forts.

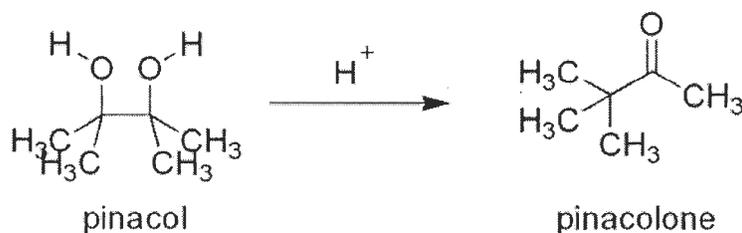


Figure 37. Schéma du Réarrangement pinacolique [Nakajima et al., 2005]

Un Ph-SO₃H-PMO a été testé dans cette réaction [Nakajima et al., 2005]. Comparé avec les catalyseurs homogènes, le PMO se montre plus actif qu'un acide phosphorique ou l'acide p-toluènesulfonique. Cependant, l'acide sulfurique est légèrement plus actif mais moins sélectif en pinacolone. L'Amberlyst-15, qui possède également un groupement benzène sulfonique comme site actif, est moins performant que Ph-SO₃H-PMO. Cette différence est directement attribuée à l'accès facile des sites acides dans les mésopores.

La condensation de Claisen Schmidt (Fig. 38) permet de produire des cétones insaturées, qui sont utilisés dans le domaine pharmaceutique, dans les crèmes solaires ou encore dans les additifs alimentaires. Les cétones aromatiques sont appelées chalcones.

Des MCM-41-Pr-SO₃H (MM-SO-x) et des PMO-SO₃H (ES-SO-x) ont été testés dans la condensation de l'acetophénone avec le benzaldéhyde à 150°C [Shylesh et al., 2007]. Les PMO-SO₃H comportent un groupement éthane dans leur réseau. Les deux types de solides ont été préparés par co-condensation et greffage (ajout de la lettre G dans le nom de

afin d'améliorer la stabilité de ces solides et ainsi d'élargir la gamme d'oxydes métalliques mésoporeux.

L'utilisation d'organosilanes a permis d'incorporer (par simple condensation, co-condensation ou greffage post-synthèse) diverses fonctions organiques au sein du réseau et/ou à la surface des pores, notamment des groupements sulfoniques dans l'optique d'une utilisation en catalyse acide. L'un des problèmes de cette famille de matériaux est que le nombre de groupements organiques incorporés est parfois limité afin de conserver la structure et le degré d'organisation du matériau. L'autre limitation est parfois leur stabilité thermique bien que certains matériaux hybrides soient stables jusqu'à 600°C. Il est possible de synthétiser un solide mésostructuré avec les propriétés désirées en jouant sur l'organosilane et profiter ainsi des avantages des matériaux mésoporeux qui sont une diffusion facile des grosses molécules à travers des pores larges et un accès facile aux sites actifs.

Les performances catalytiques des matériaux mésoporeux hybrides ont été évaluées dans une dizaine de réactions catalysées par les sites acides. Les études ont révélé que l'activité catalytique n'est pas toujours liée au nombre de sites acides ou même à la force acide. Selon le type de matériau et le mécanisme de la réaction, un matériau obtenu par greffage peut être plus actif qu'un matériau préparé par co-condensation et inversement. L'incorporation d'un groupement alkyle hydrophobe à la surface améliore généralement l'activité catalytique sauf si ce dernier est localisé sur la surface externe. Une autre façon d'augmenter les performances catalytiques d'un matériau mésostructuré hybride est d'incorporer un groupement organique directement au sein de son réseau, ce qui permet théoriquement de confiner le site actif dans un environnement hydrophobe. Bien que cela ait été peu étudié, il semblerait que la taille de pores des matériaux mésostructurés hybrides puisse jouer un rôle sur les performances catalytiques.

Notre attention va tout d'abord se porter sur une étude plus approfondie de la stabilité thermique des matériaux mésostructurés hybrides. En plus des analyses thermogravimétriques, la dégradation thermique des matériaux va être suivie par spectrométrie de masse sous flux d'hélium puis sous flux d'oxygène. Les échantillons traités à différentes températures seront ensuite analysés en volumétrie d'azote et en RMN du solide

du ^{13}C . Ces différentes techniques permettront de déterminer sous quelle forme et à quelle température se décomposent les différents solides mésostructurés inorganiques-organiques.

Notre second objectif est d'évaluer les propriétés catalytiques des matériaux mésoporeux hybrides dans plusieurs réactions catalysées par les acides sites et générant de l'eau. La présence de groupements organiques dans ce type de solides confère un environnement hydrophobe à leurs sites acides. Il est donc intéressant d'étudier notamment l'effet de l'eau sur l'activité catalytique.