

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

MATRICES HYBRIDES ARGILES-DENDRIMÈRES POUR DES
APPLICATIONS EN CAPTURE RÉVERSIBLE DE GAZ (CO₂ ET H₂)

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

RADIA SENNOUR

OCTOBRE 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur René ROY et Professeur Abdelkrim AZZOUZ, mes deux directeurs de recherche, pour la confiance qu'il m'ont témoignée en m'accueillant dans leurs laboratoires et m'avoir facilité l'intégration au sein de leurs équipes. Je voudrais également leur exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail. C'est grâce à leurs qualités scientifiques et humaines que j'ai pu mener à bien ce travail. Je leur exprime ma profonde gratitude.

Mes deux directeurs de recherche m'ont accompagnée tout au long de ma formation. Ils ont été disponibles, à l'écoute et se sont toujours intéressés à l'avancement de mes travaux. Leurs nombreux conseils et leurs encouragements m'ont été d'une aide précieuse. Je les remercie aussi pour la confiance et l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur. C'est également grâce à leur collaboration que j'ai eu la chance de travailler dans deux domaines différents avec deux équipes de recherches, ce qui s'est avéré une expérience très enrichissante.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur Mohamed SIAJ de l'université du Québec à Montréal, en acceptant d'être évaluateur de ce travail et de le juger.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Tajmir-RIAHI de l'université du Québec à Trois Rivières pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

J'aimerais remercier particulièrement, Tze Chieh Shiao, Dr Rabindra Rej et Dr Rishi Sharma, les trois membres de mon laboratoire qui m'ont beaucoup aidée et à qui j'ai posé beaucoup de questions. Leurs connaissances approfondies m'ont permis de progresser. Je les remercie pour leur patience et leur disponibilité.

Une pensée amicale pour Dr. Alisa Vasilica ARUS, postdoctorante dans nos laboratoires et Maître-assistante à l'université de Bacau, Roumanie, dont le sourire et la bonne humeur m'incitaient à collaborer étroitement avec elle. Nos échanges tant amicaux que professionnels ont été très fructueux pour mes travaux. Merci pour les bons moments qu'on a partagés ensemble au laboratoire.

Je ne saurais oublier de remercier Docteur Nazir TAHIR, postdoctorant dans nos laboratoires pour ses contributions par des calculs à mes travaux, et tous les autres membres des deux laboratoires, qu'ils soient des stagiaires postdoctoraux, doctorants, étudiants gradués ou sous-gradués et stagiaires ayant passé quelques mois chez nous.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Dr Gwenaël Chamoulaud et Dr Alexandre Arnold, pour m'avoir formée afin de maîtriser les différentes techniques de caractérisations, pour l'avancement de mes travaux de maîtrise.

Mes pensées très affectueuses s'adressent à ma famille, en particulier Jawad mon époux, pour son soutien inconditionnel, ses encouragements pertinents et la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que ma petite adorée Farah, sans laquelle j'aurais du mal à garder l'équilibre. Je ne t'oublie pas mon cher papa Kadi, même si tu ne fais plus partie de ce monde. Tu as toujours été présent dans mon cœur. Et c'est pour toi aussi que j'essaie de relever tous les défis, ma douce maman Kheira, que j'aime beaucoup. Merci énormément.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------|
| LISTE DES FIGURES..... | VIII |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XII |
| LISTE DES SCHÉMAS..... | XIII |
| LISTE DES ABBRÉVIATIONS..... | XIV |
| RÉSUMÉ..... | XVI |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| CHAPITRE I | |
| ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 3 |
| 1.1 Mise en contexte..... | 3 |
| 1.2 Argiles..... | 3 |
| 1.2.1 Généralités..... | 3 |
| 1.2.2 Définition..... | 4 |
| 1.2.3 Origine de la bentonite et domaine d'étude..... | 4 |
| 1.2.4 Composition minéralogique..... | 5 |
| 1.2.5 Classification des minéraux argileux..... | 6 |
| 1.3 Structure de la montmorillonite..... | 10 |
| 1.4 Propriétés des argiles..... | 11 |
| 1.4.1 Capacité d'échange cationique (CEC)..... | 11 |
| 1.4.2 Gonflement des argiles..... | 13 |
| 1.4.3 Colloïdalité..... | 15 |
| 1.4.4 Charge de surface..... | 16 |
| 1.5 Argiles modifiées..... | 18 |
| 1.5.1 Inorgano-argiles..... | 18 |
| 1.5.2 Organo- argile..... | 19 |
| 1.6 Argiles activées..... | 21 |
| 1.7 Phénomène d'échange cationique..... | 22 |
| 1.8 Greffage chimique..... | 24 |
| 1.9 Phénomène d'adsorption..... | 25 |

| | |
|---|--|
| CHAPITRE II | |
| SYNTHÈSE DE LACTOSE MODIFIÉ PAR TRIETHOXY-SILANE ET PRÉPARATION DES MATRICES ORGANO-MONTMORILLONITE ORGANOPHILES PAR GREFFAGE CHIMIQUE..... | |
| | 27 |
| 2.1 | Argile organophiles..... |
| | 27 |
| 2.2 | Résultats et discussion..... |
| | 29 |
| 2.2.1 | Synthèse de 3-azidopropyltriéthoxysilane..... |
| | 29 |
| 2.2.2 | Synthèse de β -D-Lactose octaacétate..... |
| | 31 |
| 2.2.3 | Glycosylation du lactose..... |
| | 33 |
| 2.2.5 | La chimie clic..... |
| | 34 |
| 2.2.6 | Mécanisme de la clic..... |
| | 38 |
| 2.3 | Synthèse de 4-(2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acétyl- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri- <i>O</i> -acétyl- β -D-glucopyranosyloxyméthyl)-1-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole..... |
| | 39 |
| 2.4 | Déprotection du 4-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acétyl- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri- <i>O</i> -acétyl- β -D-glucopyranosyloxyméthyl)-1-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole..... |
| | 42 |
| 2.5 | Synthèse du Lactoside propargylé..... |
| | 43 |
| 2.6 | Synthèse de (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)-(((2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)-4,5-dihydroxy-2-(hydroxyméthyl)-6-((1-3-(triéthoxysilyl)propyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole-4 yl)méthoxy) tétrahydro-2 <i>H</i> -pyran-3-yl)oxy)-6-(hydroxyméthyl)tétrahydro-2 <i>H</i> -pyran-3,4,5-triol..... |
| | 43 |
| 2.7 | Préparation des matériaux..... |
| | 46 |
| 2.8 | Procédure de greffage chimique..... |
| | 48 |
| CHAPITRE III | |
| MATRICE SULFURÉ DENDRITIQUE-MONTMORILLONITE AVEC DES NANOPARTICULES DE Cu ⁰ HAUTEMENT STABILISÉS POUR LA CAPTURE RÉVERSIBLE D'HYDROGÈNE..... | |
| | 52 |
| 3.1 | Préparation de <i>N</i> -[4-(Prop-2-ynyl)oxy]phényl]acétamide 8 |
| | 54 |
| 3.3 | Préparation de 4-(Prop-2-ynyl)aniline chlorhydrate (PBA) 10 |
| | 57 |
| 3.4 | Modification de la montmorillonite..... |
| | 58 |

| | | |
|--|--|-----|
| 3.4.1 | Préparation de la montmorillonite propargylée..... | 58 |
| 3.4.2 | Préparation de thiol-yne-organo montmorillonite (T-Mt)..... | 58 |
| 3.4.3 | Dispersion des nanoparticules de cuivre..... | 59 |
| 3.5 | Changement de la structure de la montmorillonite après modification..... | 59 |
| 3.5.1 | Spectroscopie Infrarouge..... | 59 |
| 3.5.2 | Diffraction des rayons X (DRX)..... | 63 |
| 3.5.3 | Mesure texturale de la surface spécifique..... | 68 |
| 3.6 | Preuve pour la stabilisation des NPs de Cu ⁰ | 72 |
| 3.7 | Preuve XPS de la stabilisation des Nanoparticules de Cu ⁰ | 75 |
| 3.8 | Analyse morphologique (Nanostructure)..... | 79 |
| 3.9 | Conclusion..... | 86 |
| CHAPITRE IV | | |
| PREPARATION DE MATRICE DENDRITIQUE-ORGANO- | | |
| MONTMORILLONITE AVEC DISPERSION DE NANOPARTICULES DE | | |
| Pd ⁰ | | |
| 4.1 | Synthèse de 14, 14-bis((allyloxy)méthyl)-3,6,9,12,16-pentaoxonadec-18-en- | |
| | laminium chloride..... | 89 |
| 4.2 | Modification de la montmorillonite..... | 96 |
| 4.2.1 | Préparation de la montmorillonite allylée..... | 96 |
| 4.2.2 | Préparation de la matrice thiol-ène organo-montmorillonite (T ₁ -Mt)..... | 96 |
| 4.3 | CHANGEMENT DE LA STRUCTURE DE LA MONTMORILLONITE | |
| | APRÈS MODIFICATION..... | 96 |
| 4.4 | Dispersion des nanoparticules de Pd..... | 104 |
| 4.5 | Conclusion..... | 104 |
| CHAPITRE V | | |
| ADSORPTION DU CO ₂ ET H ₂ SUR LES MATRICES ORGANO- | | |
| MONTMORILLONITE..... | | |
| 5.1 | Capture réversible de CO ₂ | 107 |
| 5.1.2 | Désorption thermique d'hydrogène et de CO ₂ par la matrice polyol | |
| | sulfuré dendritique montmorillonite métallique à base de NPS de | |
| | Cu ⁰ | 109 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.3 Désorption thermique de CO ₂ par la matrice dendritique organo montmorillonite métallique à base de NPs de Pd ⁰ | 113 |
| CHAPITRE VI | |
| PARTIE EXPÉRIMENTALE..... | 116 |
| 6.1 Analyse physico chimique..... | 116 |
| 6.2 Caractérisation..... | 119 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE | 126 |
| ANNEXES | 135 |
| RFÉRENCES..... | 136 |

LISTES DES FIGURES

| Figure | Page |
|--|------|
| 1.1 Structures des minéraux argileux..... | 10 |
| 1.2 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite..... | 12 |
| 1.3 Mesure de la capacité d'échange cationique ⁶ | 14 |
| 1.4 Phénomène de gonflement d'une particule argileuse | 14 |
| 1.5 Représentation schématique du modèle électrique de la double couche diffuse selon Stern..... | 17 |
| 1.6 Illustration schématique de l'échange cationique dans une argile type smectite ⁵⁷ | 23 |
| 1.7 Greffage chimique de l'azidopropyl triéthoxysilane sur la montmorillonite sodée NaMt par silylation | 24 |
| 2.1 Spectre RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) du 3- azido(propyl)triéthoxysilane (APTES)..... | 31 |
| 2.2 Spectre RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) de β-d-lactose heptacétylé propargylé | 34 |
| 2.3 Cycloaddition dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne pour former les mélanges régioisomères 1,2,3-triazoles (sans catalyseur). (a) Cycloaddition impliquant des azotures linéaires et des alcynes. (b) Cycloaddition entre un azoture et un cyclooctynes. | 35 |
| 2.4 Cycloaddition 1,3-dipolaire entre azoture- alcyne de Huisgen..... | 36 |
| 2.5 Exemple de chimie clic par réduction des sels de Cu(II) <i>in situ</i> | 36 |
| 2.6 Exemple de cycloaddition catalysée par le cuivre métallique décrit par Himo <i>et al.</i> | 37 |
| 2.7 Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le Cu(I), d'après Himo <i>et al.</i> | 39 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.8 | Spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) du composé 4-(2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl- β -d-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri- <i>O</i> -acetyl- β -d-glucopranosyloxymethyl)-1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole. ... | 41 |
| 2.9 | Spectre HRMS du composé 4 | 42 |
| 2.10 | Spectre RMN ^1H (300 MHz, D_2O), du composé 7 | 45 |
| 2.11 | Spectre HRMS de composé 7 | 46 |
| 2.12 | Spectre RMN ^{29}Si (600 MHz) de la montmorillonite sodée NaMt et la montmorillonite greffée LTES-Mt..... | 50 |
| 2.13 | Spectre Thermogravimétrique ATG de la montmorillonite sodée NaMt et la montmorillonite greffée chimiquement LTES-Mt..... | 51 |
| 3.1 | Spectre ^1H et ^{13}C NMR (600 et 125 MHz, acetone- <i>d</i> 6) du composé 8 | 55 |
| 3.2 | Spectre ^1H et ^{13}C NMR (600 et 125 MHz, acetone- <i>d</i> 6) du composé 9. | 56 |
| 3.3 | Spectre HRMS du composé 9 | 57 |
| 3.4 | Synthèse de composé 10 | 57 |
| 3.5 | Spectres IRTF après les modifications de la montmorillonite sodée: 1. NaMt; 2. Pg-Mt; 3. T-Mt; 4. $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$ | 63 |
| 3.6 | Évolution des Spectre DRX après les modifications de la montmorillonite sodée: 1. NaMt; 2. Pg-Mt; 3. T-Mt; 4. $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$ | 65 |
| 3.7 | Distribution de la taille des pores calculées par adsorption-désorption d'azote, après dégazage pendant 4h à 100°C des échantillons T-Mt and $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$, 80°C pour Pg-Mt and 120°C pour NaMt. | 69 |
| 3.8 | Spectres TGA après modification de NaMt, 1. NaMt; 2. Pg-Mt; 3. T-Mt, 4. $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$ | 71 |
| 3.9 | Spectre RMN ^{13}C (600 MHz, D_2O) avant et après incorporation de Cu^{2+} et Cu^0 | 72 |
| 3.10 | Déplacements chimiques en RMN- ^1H du composé 10 (dans le D_2O) avant et après incorporation du Cu^{2+} | 74 |
| 3.11 | Spectre RMN ^1H du N-(4-(2,3 bis((dihydroxypropyl)thio)propoxy)phenyl)acetamide avant (A) et après incorporation des cations Cu^{2+} dans le D_2O (20 mg of BPA dans 0,4 mL de solvant)..... | 75 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.12 | Spectre XPS de T-Mt (a) et Cu ⁰ /T-Mt (b) | 77 |
| 3.13 | Spectre XPS du Cu ⁰ /T-Mt..... | 78 |
| 3.14 | Image TEM de l'échantillon Cu ⁰ /T-Mt. Ici les NPs de Cu ⁰ ont été obtenu par insertion et stabilisation dans l'échantillon T-Mt. | 82 |
| 3.15 | Image TEM de l'échantillon Cu ⁰ NPs. | 83 |
| 3.16 | Image TEM de Cu ⁰ /T-Mt avec un agrandissement sur la nanoparticule de Cu ⁰ | 84 |
| 3.17 | Cristallographie du Cubique Face Centre, représentation du plan (111)..... | 85 |
| 3.18 | Distribution de la taille des NPs de Cu ⁰ NPs insérés entre les lamelles de l'échantillon T-Mt déterminés en utilisant le logiciel Image-J. | 86 |
| 4.1 | Spectre RMN (300MHz, CDCl ₃) du composé 11 | 90 |
| 4.2 | Spectre RMN (300MHz, CDCl ₃) du composé 12 | 91 |
| 4.3 | Spectre RMN (300MHz, CDCl ₃) du composé 13 | 93 |
| 4.4 | Spectre HRMS du composé 13 | 93 |
| 4.5 | Spectre RMN (300MHz, D ₂ O) du composé 14 | 95 |
| 4.6 | Spectre HRMS de composé 14 | 95 |
| 4.7 | Évolution du Spectre IRTF après l'échange cationique 1. 14,14is((allyloxy)methyl)-3,6,9,12,16-pentaoxonadec-18-en-1-amine, | 98 |
| | 2. All-Mt, 3 NaMt | 98 |
| 4.8 | Évolution du Spectre IRTF après l'échange cationique et la réaction de thiolène avec le thioglycérol 1. NaMt, 2. All-Mt, 3. T ₁ -Mt. | 99 |
| 4.9 | Évolution des Spectre DRX après les modifications de la montmorillonite sodée: 1.NaMt; 2. Al-Mt; 3. T ₁ -Mt..... | 100 |
| 4.10 | Analyse thermogravimétrique des échantillons NaMt (1), Al-Mt (2), T ₁ -Mt (3)..... | 103 |
| 4.11 | Images TEM de l'échantillon Pd ⁰ /T ₁ -Mt. Les NPs de Pd ⁰ ont été obtenus par insertion et stabilisation dans l'échantillon T ₁ -Mt..... | 106 |
| 5.1 | Courbes TPD de CO ₂ : 1. NaMt, 2. LTES-Mt, Courbes TPD de H ₂ O, 3. NaMt, 4. LTES-Mt. Vitesse de chauffe: 5°C/min, débit d'azote: 15 ml/min; 45 mg argile minéral | 109 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.2 | Courbes DSC. T-Mt (1). Cu ⁰ /T-Mt (2) saturés au CO ₂ et T-Mt (3). Cu ⁰ /T-Mt (4) saturés à l'H ₂ à une vitesse de chauffage de 5 °C.min ⁻¹ sous un débit d'azote sec de 20 ml. min ⁻¹ | 112 |
| 5.3 | Courbes TPD pour CO ₂ et H ₂ O: 1. CO ₂ -TPD T-Mt, 2. H ₂ O-tpd T-Mt, 3. CO ₂ -TPD Cu/T-Mt, 4. H ₂ O-tpd Cu/T-Mt..... | 112 |
| 5.4 | Courbes TPD pour CO ₂ et H ₂ O: 1. CO ₂ -TPD T ₁ -Mt, 2. CO ₂ -tpd Pd ⁰ /T ₁ -Mt, 3. H ₂ O-TPD T ₁ -Mt, 4. H ₂ O-tpd Pd ⁰ /T ₁ -Mt..... | 115 |

LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Page |
|---------|--|
| 1.1 | Surface spécifique des particules argileuses..... 13 |
| 3.1 | Caractéristiques des supports modifiés avant et après incorporation des Nanoparticules 67 |
| 3.2 | Changement dans les déplacements chimiques en RMN- ¹³ C (dans le D ₂ O) du Composé 10 avant et après incorporation du Cu ²⁺ ou bien le Cu ⁰ 74 |
| 3.3 | Energie de liaison de la structure T-Mt 77 |
| 3.4 | Energie de liaison de la structure Cu ⁰ /T-Mt 78 |
| 4.1 | Caractéristiques des supports modifiés avant et après incorporation des Nanoparticules de Pd 102 |
| 5.1 | Principales caractéristiques des adsorbants Na-montmorillonite et LTES-Mt préparés. 110 |
| 5.2 | Capacité de rétention et chaleur de désorption des matrice organo-montmorillonite saturé à l'H ₂ 114 |

LISTE DES SCHÉMAS

| Schéma | Page |
|---|------|
| 2.1 Préparation de 3-azido(propyl)triéthoxysilane..... | 30 |
| 2.2 Protection du lactose avec l'anhydride acétique..... | 32 |
| 2.3 Fonctionnalisation de la position anomérique du B-d-lactoseoctaacétate..... | 33 |
| 2.4 Synthèse de précurseur 4 par chimie clic..... | 40 |
| 2.5 Synthèse du composé 5..... | 43 |
| 2.6 Synthèse de précurseur, lactose propargylé..... | 43 |
| 2.7 Synthèse du lactose modifié triéthoxysilane..... | 44 |
| 2.8 Greffage de LTES-OH sur la montmorillonite sodée composé 8..... | 49 |
| 3.1 Structure de la matrice organo -Montmorillonite dopée de nanoparticules de Cuivre métallique (Cu ⁰)..... | 53 |
| 3.2 Synthèse du composé 8..... | 54 |
| 3.3 Synthèse du composé 9..... | 55 |
| 3.4 Stratégie de synthèse de la matrice Organo-Montmorillonite dopée de nanopar ticules de Cuivre métallique Cu ⁰ | 62 |
| 4.1 Structure de la matrice organo -Montmorillonite dopée de nanoparticules de palladium métallique (Pd ⁰)..... | 88 |
| 4.2 Synthèse du composé 11..... | 89 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

| | |
|-------------------|---|
| AcOEt | Acétate d'éthyle |
| APTES | Azidopropyltriéthoxysilane |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| BAMPA | 14,14-bis((allyloxy)méthyl)-3,6,9,12,16-pentaoxanonadec-18-en-1-aminium |
| BET | Brunauer, Emmett et Teller |
| cc | Centimètre cube |
| CDCl ₃ | Chloroforme |
| CEC | Capacité d'échange cationique |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| CRC | Capacité de rétention de CO ₂ |
| CuAAC | Cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre |
| d ₀₀₁ | Distance basal |
| DCM | Dichlorométhane |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| EDS | Spectroscopie Dispersive en Énergie |
| EtOH | Ethanol |

| | |
|------------------|---|
| EtONa | Ethanoate de sodium |
| Gal | Galactose |
| Glc | Glucose |
| HAP _s | Hydrocarbures aromatiques polycycliques |
| Hex | Hexane |
| IHP | Plan interne de Helmotz |
| IRTF | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| Lac-TES(OH) | Lactose triéthoxysilane |
| LTES | Lactose modifié au triéthoxysilane |
| LTES- Mt | Lactose triéthoxysilane- montmorillonite |
| MeOH | Méthanol |
| MET | Microscope électronique en transmission |
| MIOM | Montmorillonite inorgano-organomontmorillonite |
| N | Normalité |
| NaMt | Montmorillonite sodée |
| NP | Nanoparticule |
| OHP | Plan externe de Helmotz |
| P | Pression |
| PBA | 4-(Prop-2-ynyloxy)aniline chlorohydrate |

| | |
|--------------------|---|
| Pg-Mt | Montmorillonite propargylée |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| rt | Température de la pièce |
| sec | Seconde |
| SSA | Surface spécifique |
| T.O | Tétraèdre, octaèdre |
| T ₁ -Mt | Montmorillonite -après la réaction de thiol-ène |
| TEC | Couplage thiol-ène |
| THF | Tétrahydrofurane |
| T-Mt | Montmorillonite -après la réaction de thiol-yne |
| TPD | désorption thermo programmé |
| TYC | Couplage thiol-yne |
| V | Volume |
| WRC | Capacité de rétention de H ₂ O |
| XPS | X-ray photoelectron spectrometry |
| XRF | X-ray fluorescence |
| ZPC | Point de charge zéro |
| π - π | Liaison pi-pi |

RÉSUMÉ

Les émissions de gaz à effet de serre ne cessent d'augmenter, et plus particulièrement le CO₂, qui constitue une partie majeure de la pollution atmosphérique. Pour cela, des recherches intensives se concentrent aujourd'hui pour promouvoir des technologies propres. À cet effet, l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie est l'un des principaux objectifs de ce travail. Cependant, son stockage constitue un problème majeur à résoudre. La synthèse de nouvelles matrices organo-inorgano montmorillonite destinées à la capture réversible de CO₂ et H₂ à T et P ambiante semble être une alternative judicieuse. Le greffage chimique de lactose modifié au triéthoxysilane sur la surface de la montmorillonite sodique (NaMt) constitue une des voies de synthèse utilisée pour augmenter de façon significative l'adsorption de CO₂. Une autre stratégie de synthèse rapide et efficace pour des matériaux à grande affinité pour l'hydrogène réside dans la stabilisation de nanoparticules métalliques (NP). Celle-ci a permis d'obtenir une dispersion élevée du cuivre (Cu⁰) et du palladium (Pd⁰) sur des matrices dendrimers-montmorillonite (MDM). Ces dernières ont été préparées à partir de NaMt échangée avec le prop-2-ynyloxybenzenaminium et le composé 14,14-bis((allyloxy)méthyl)-3,6,9,12,16-pentaoxanonadec-18-en-1-amine, suivie de réactions photochimiques de thiol-yne et thiol-ène, respectivement. Dans les deux cas, la diffraction des rayons X a montré une expansion de la distance basal d₀₀₁, ainsi qu'une augmentation de la surface spécifique (SSA) de 54 à 297 m²/g (MDM-Cu) et 54 m²/g à 64 m²/g, (MDM-Pd). L'incorporation de nanoparticules de Cu⁰ et de Pd⁰ (NPCu et NPPd) a entraîné une compaction importante de la structure, puisque la SSA diminue jusqu'à 76 m²/g et 17 m²/g respectivement. Ceci suggère une forte interaction métal-matrice-argileuse. La Microscopie Électronique à Transmission (MET) a montré une dispersion élevée du Cu⁰ du Pd⁰ avec une granulométrie majoritaire comprise entre 0,5 et 2,5 nm. La RMN ¹³C confirme la non-agrégation des NPs de Cu⁰ en raison des effets de stabilisation des atomes de soufre et des groupements OH du dendron greffé. Ceci s'explique en termes d'interactions acide-base de Lewis, démontrés par analyse XPS. L'incorporation des NPCu⁰ a accru de façon significative l'affinité envers l'hydrogène par simple condensation physique permettant facilement son relargage à T ambiante.

MOTS CLEFS: Nanoparticule Métallique; Greffage chimique, Échange ionique, Montmorillonite; Réaction de thiol-yne, Réaction de thiol-ène, Stockage d'hydrogène, Organo-argile; Rétention de CO₂.

INTRODUCTION

De nos jours, la qualité de l'environnement représente un enjeu majeur pour l'humanité, et un intérêt particulier est accordé aux risques du réchauffement climatique de notre planète. Pour cela des recherches intensives se concentrent aujourd'hui pour promouvoir des technologies propres sans émission de CO₂. L'utilisation de l'hydrogène est une voie prometteuse d'énergie propre, et est considérée comme une alternative d'avenir. Cependant, un défi important réside dans le développement de méthodes de stockage efficace de l'hydrogène à température et pression ambiante suivie de son relargage sans consommation d'énergie semble être une stratégie judicieuse.

La rétention purement physique du CO₂ et de l'hydrogène dans des conditions de pression et température normales (TPN) grâce à des interactions plus faibles pourraient être une alternative intéressante à condition que la surface puisse offrir un nombre élevé de sites d'adsorption. Une grande variété de nouveaux matériaux ont été testés à ce jour, mais la majorité d'entre eux ont montré de faibles valeurs de rétention à TPN.¹¹⁰ Une grande surface spécifique et une dispersion poussée des particules métalliques à l'échelle nanométrique sont des conditions essentielles pour atteindre cet objectif.

Ce travail se propose d'élaborer des matériaux avec une grande affinité envers l'hydrogène et le CO₂. Le développement de nouvelles voies de synthèse de nouveaux matériaux à base de montmorillonite sodique à faible coût et efficaces pour la rétention réversible des deux gaz a été étudié. L'argile a été modifiée selon deux méthodes différentes : greffage chimique et échange cationique. Le greffage chimique

consiste à établir une liaison chimique forte entre la surface de la montmorillonite et des molécules organiques synthétisées portant des groupements hydroxyles. Le lactose modifié au triéthoxysilane a été utilisé à cette fin. L'échange cationique consiste en l'incorporation de différentes molécules cationiques synthétisées, dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite dotés soit d'une fonction propargyl, soit d'une fonction allyl. Ceci permet d'y introduire d'autres molécules par chimie de thiol-yne et thiol-ène. Cette chimie permettra d'augmenter la surface spécifique et la distance interlamellaire de la montmorillonite de façon significative, offrant dans une première étape plus d'accessibilité aux molécules de dioxyde carbone pour s'adsorber.

Afin de rendre nos matériaux plus performants dans le stockage réversible à température et pression ambiante, nous avons procédé à l'incorporation de nanoparticules de Cu^0 et de Pd^0 , pouvant manifester une affinité envers l'hydrogène.

Différents points ont été étudiés dans ce travail:

- Synthèse des molécules organiques avec leurs différentes étapes ainsi que leurs caractérisations,
- Étude des différentes étapes de préparation des matrices organo-inorgano montmorillonite ainsi que leur caractérisation,
- Étude de l'incorporation et la dispersion des nanoparticules métalliques à base de Pd et de Cu ainsi que la préparation des matrices organo-inorgano montmorillonite métalliques,
- Étude de la stabilisation des nanoparticules dans les matrices argileuses par XPS et RMN ^{13}C à l'état solide.
- Étude des tests de rétention de CO_2 et d'hydrogène par désorption thermoprogrammée (TPD) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).
- Étude de la nature de liaison adsorbant-adsorbat par l'évaluation de la chaleur de rétention (ΔH).

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Mise en contexte

Dans ce premier chapitre, une étude bibliographique sera effectuée sur les différents types d'adsorbants plus particulièrement les argiles, ainsi que les différentes méthodes de fonctionnalisation de la montmorillonite. Finalement la définition du processus d'adsorption sera abordé et plus spécifiquement l'adsorption de CO₂ ainsi que l'hydrogène.

1.2 Argiles

1.2.1 Généralités

Les roches silicatées (gneiss, granites, schistes, laves), qui constituent les neuf dixièmes de l'écorce terrestre, sont fragmentées, décomposées, transformées et dissoutes du fait des effets physico mécaniques et chimiques. L'érosion est un processus essentiel dans le cycle géologique globale des roches. Les réactions d'altération engendrent, dans les espaces interstitiels, des solutions dont la composition chimique varie largement en fonction de la composition minéralogique de la roche mère, en fonction des conditions climatiques sur le lieu de l'altération, les espèces minérales néoformées constituent la large gamme des minéraux argileux.¹

¹ Lenoble, V. *Thèse de doctorat*. Faculté des sciences et techniques de Limoges, 2003. Université de Limoges.

1.2.2 Définition

Le terme argiles définit une matière qui résulte d'une formation rocheuse très complexe. Il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). En tant que matière brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. Leurs faibles coût fait d'elles des candidates puissantes dans le domaine de l'adsorption surtout dans le but d'éliminer plusieurs produits chimiques considérés dangereux et nocifs pour l'environnement.

1.2.3 Origine de la bentonite et domaine d'étude

Parmi les argiles, un intérêt particulier est accordés a la bentonite. L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite. Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus

nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc..).

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Par l'activation alcaline, qui est la plus utilisée, la bentonite est transformée en bentonite sodique homo-ionique. L'activation par des acides comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique change la texture de l'argile, le produit obtenu se caractérise par une porosité élevée, il en résulte un matériau de haute capacité d'adsorption.

L'intérêt porté aux argiles à base de montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes :

- Une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau², lui permettant de fixer 10 à 15 fois son volume d'eau³.
- Une capacité de fixation de cation comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturel.

1.2.4 Composition minéralogique

1.2.4.1 Structure cristalline du feuillet élémentaire

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4^{4-} dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène. Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales. Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres. Les oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction. La formule de base est $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. La charge

² Aghil, M., et al. *Chem. Ing. Res and Des.* **2016**, 109, 18-31.

³ Boutaric., et al. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1946**, 27, 626.

négative est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement Fe^{3+} (Figure 1.1).

Les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 OH⁻ (Figure. 1.2). Cette configuration permet d'accommoder des cations plus larges Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} mais pas Ca^{2+} , Na^+ , K^+ (trop larges). Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'OH ou Oxygène, il est couché sur une de ses faces (il peut exister seul). Dans la brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_6$, toutes les positions cationiques sont occupées (3/3 = minéral trioctaédrique). Dans la gibbsite, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, par contre 2 positions sur 3 sont occupées (2/3 = minéral dioctaédrique).

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure 1.2). Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensée par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets Tétraèdres ou Octaèdre.⁴ La formule générale pour la demi-maille est $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}(2-x)\text{R}_x)(\text{OH})_2\text{CE}_x.n\text{H}_2\text{O}$ où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites types (on trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+}).

1.2.5 Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est basée sur les paramètres ci-dessous :

1. la combinaison du feuillet élémentaire de l'argile ; (T/O ou 1/1) ; (T/O/T ou 2/1); (T/O/T/O ou 2/1/1).
2. le type de cations substitué dans l'octaèdre.
3. la charge de la couche.
4. le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...)

⁴ Caillère, S., et al. *Mess. and Ci.* 1982, 324.

1.2.5.1 Série 1/1 T/O

- Groupe des kaolonites serpentines Ce groupe de minéraux combinant un feuillet T et un feuillet O (minéraux T/O ou 1/1) se caractérise par peu de substitutions cationiques, à l'exception de Fe^{3+} . Dans ce groupe, dickite et nacrite constituent un cas particulier. Ces minéraux sont des polytypes de la kaolinite. Ils se caractérisent par un mode d'empilement d'une même couche différente, en fonction la position de la charge vacante. Leur stabilité dépend de la température. La dickite remplace la kaolinite à une profondeur d'enfouissement de l'ordre de 3100- 3200 m et pour des températures $> 110-130\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁵

1.2.5.2 Série 2/1 T/O/T

La structure est composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche T renversée par rapport à la première. L'espace basal est de 10A° . Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques, Si est remplacé par Al et le déficit de charge est compensé par l'introduction de K^{+} dans l'espace interfoliaire. Les minéraux 2/1 de type dioctaédriques regroupent différentes séries: micas dioctaédriques, vermiculites et smectites.

- Groupe des micas

Le groupe des micas dioctaédriques peut être représenté dans un diagramme ternaire entre pyrophyllites (pas de substitution), céladonites (substitutions octaédriques) et muscovites (substitutions tétraédriques). Les micas trioctaédriques sont reliés de part leur structure au talc. Ils incluent des minéraux comme la phlogopite et la biotite et quelques espèces plus exotiques comprennent du Mn, Zn,

Ni, Li dans l'octaèdre. Ce type de minéraux est peu important, de même que le groupe des vermiculites.⁵

- Groupe des smectites

Il s'agit du groupe le plus diversifié des minéraux de type 2/1, le seul à être uniquement présent dans la fraction fine des roches. Comme les vermiculites, les smectites se caractérisent par la présence d'eau interfoliaire mais avec une charge cationique plus faible ($x = 0.2-0.6$). La variation de composition du groupe des smectites est liée à la présence de différents cations échangeables, faiblement retenus étant donné la faible charge cationique. Les smectites comprenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent 2 couches d'eau dans l'espace interfoliaire (espace basal = 14-15 Å). Par contre, les smectites avec des cations monovalents comme le Na ne contiennent qu'une seule couche d'eau ($d = 12$ Å).

Il existe deux sous-groupes: les smectites trioctaédriques ou saponites et les smectites dioctaédriques ou montmorillonites.

Les saponites sont reliées au talc par leur structure et composition. Elles sont récentes dans les lacs en contexte évaporitique ou dans les bassins marins, formées par altération de basaltes océaniques. Les smectites dioctaédriques sont reliées à la pyrophyllite par leur structure et leur composition. Les montmorillonites se divisent en deux membres liés par une solution solide plus ou moins complète, entre les montmorillonites (substitutions octaédriques) et les beidellites (substitutions tétraédriques). Les nontronites constituent le pôle beidellitique riche en Fe. Notons que le terme de bentonite est utilisé en géologie économique pour désigner un dépôt de montmorillonite exploitable commercialement. Par contre, en géologie sédimentaire, les bentonites désignent un niveau particulier formé par altération de cendres volcaniques, constitué d'un assemblage de montmorillonite, kaolinite, minéraux interstratifiés et zéolites.

⁵ Eslinger et al. *Soc. Eco. Pal. and Min.* 1988, 22. 405.

1.2.5.3 Série 2/1/1 (T.O.T.O)

Cette série comprend les groupes des chlorites, les minéraux à pseudo feuillets ainsi que les minéraux argileux interstratifiés.⁶ Les réflexions basales identifiées par DRX donnent une indication du minéral présent dans l'échantillon.

les structures principales sont : Les minéraux T.O. avec un espace basal de 7Å (kaolinite), les minéraux T.O.T.O. avec un espace basal de 14 Å (chlorite) et les minéraux T.O.T. avec un espace basal de:

- 9.5 Å pour le talc et la pyrophyllites.
- 10 Å pour l'illite et l'hallowysite.
- 10.4 Å pour la palygorsikite.
- 12 Å pour la sépiolite.
- 14 à 15 Å pour les smectites et les vermiculites.⁷

1.2.5.4 Minéraux argileux interstratifiées

Dans ces minéraux alternent des feuillets avec des espaces interfoliaires de largeurs différentes, déterminables seulement si cette alternance est régulière. Ces minéraux sont les étapes de transformation d'un minéral argileux à l'autre.

Minéraux en lattes, sépiolite et attapulgite: Ils sont composés, non de feuillets, mais de rubans à trois couches accolés en quinconce. La couche octaédrique comprend huit cations (Mg^{+2}) pour la sépiolite, 5 pour l'attapulgite (Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3}). La classification est résumée dans la figure 2.⁸

⁶ Chamley, H., *Clay. Sedimentology*. 1989. Springer-Verlag.

⁷ Boris, A., *Clay. Clay. Min.* 1999, 47, 555-566.

⁸ Mohelbi, F., *Oil. Gas. Sci. Tec.* 1999, 3, 403-418.

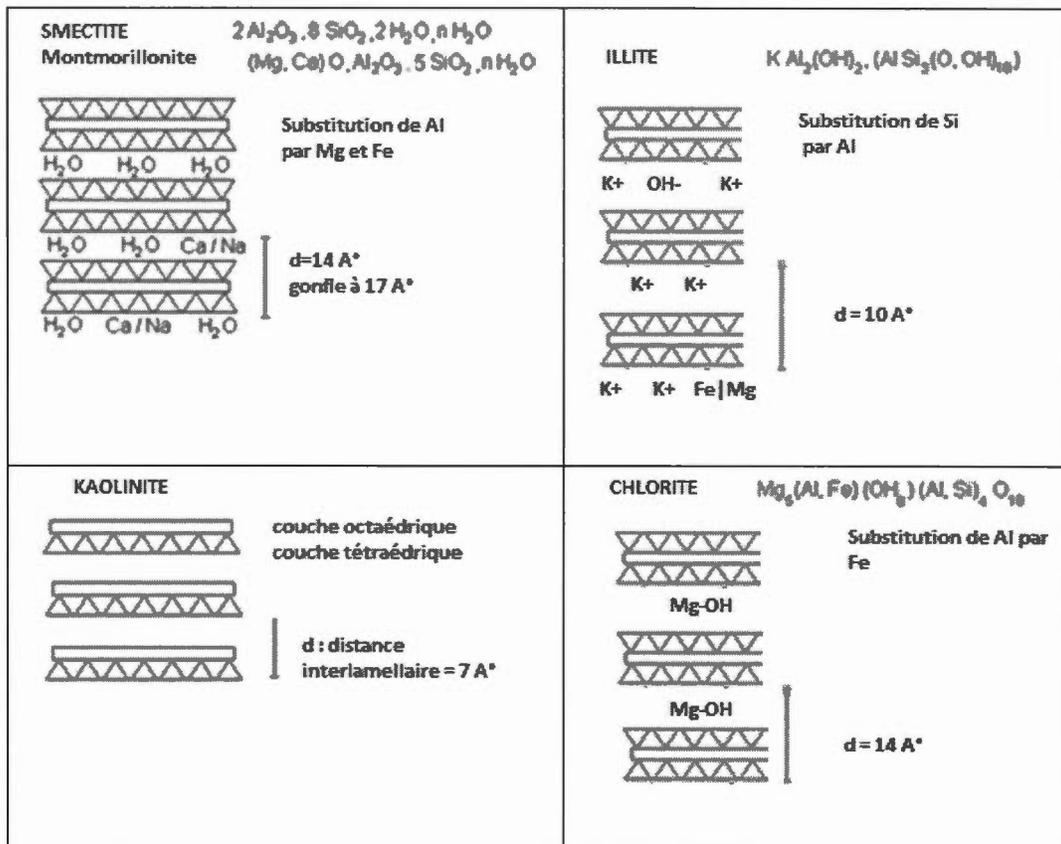


Figure 1.1 Structures des minéraux argileux⁹

1.3 Structure de la montmorillonite

Les montmorillonites possèdent, les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann, Marshall et Hendricks a été retenu. La formule de la pyrophyllite est $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$. Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient $Si_4O_{10} Al^{3+}_{(2-x)} Mg^{2+}_x (OH)_2$, du fait de

⁹ Manceau, A., et al. *Clay. Clay. Min.* 1997, 45. 448.

substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits "compensateurs" entre les feuillets. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 2). Un feuillet est constitué d'un enchaînement de demi mailles dans la direction x et y. Les périodes de la demi maille élémentaire proposées sont $a= 5,19 \text{ \AA}$ et $b= 8.98 \text{ \AA}$. La distance entre les feuillets dite distance interfoliaire notée d_{001} , correspond à la maille cristalline dans la direction (001). Elle est fonction du type de cations compensateurs et de l'état d'hydratation du silicate. Pour la montmorillonite anhydre, elle vaut environ 9.6 \AA .¹⁰

1.4 Propriétés des argiles

1.4.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). La CEC est en fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre 7. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. Un échantillon est saturé par un cation en le mélangeant dans une solution de chlorure. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés (Figure 1.3).

¹⁰ Abdelwaheb, A., *et al. Clay. Clay. Min.* 1988, 125-130.

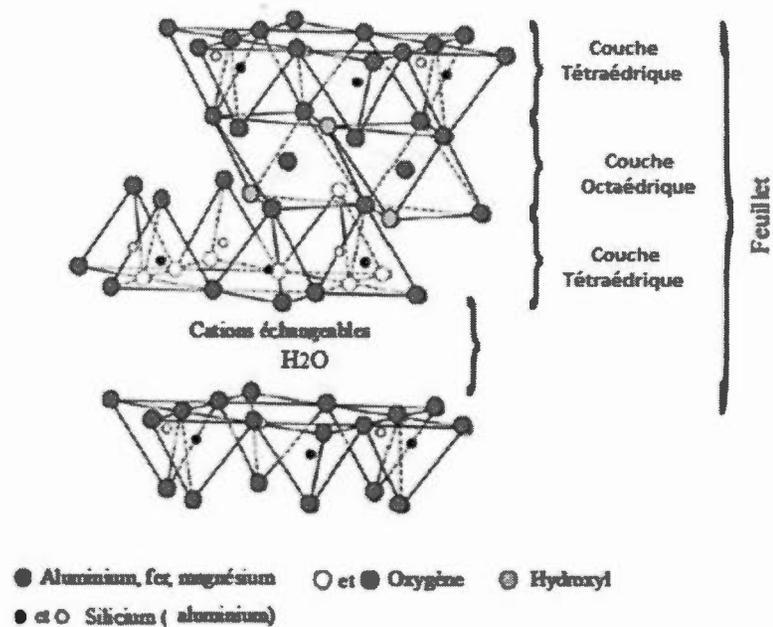


Figure 1.2 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite¹¹

L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation, on mesure alors la quantité de cations libérés.¹² Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau 1.1. On effectue une analyse élémentaire pour déterminer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.¹³

¹¹ Terre, E. Thèse de doctorat, 2005. Université de Toulouse.

¹² Lee, S. H., et al. *Env. Tec.* 2001, 22, 247-254.

¹³ khalaf, H., et al. *Mic. Mat.* 1997, 8, 141-150.

Tableau 1.1 Surface spécifique des particules argileuses.⁶

| Argile | C.E.C (meq/100g) | Densité de la charge de surface | Surface Interne (m ² /g) | Surface Externe (m ² /g) | Surface Totale (m ² /g) |
|-------------|---------------------|---------------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| Smectite | 80-150 | $2-6 \times 10^{-4}$ | 750 | 50 | 800 |
| Vermiculite | 120-200 | $1-2 \times 10^{-4}$ | 750 | < 0 | 750 |
| Chlorite | 10-40 | $1-1.5 \times 10^{-4}$ | 0 | 15 | 15 |
| Kaolonite | 80-120 | 3×10^{-4} | 0 | 15 | 15 |
| Illite | 100-150 | | 5 | 25 | 30 |
| Ca- Mt | 70-120 | - | - | - | 800 |

1.4.2 Gonflement des argiles

Les forces de Van der Waals (attraction électrostatique entre les feuillets) faibles pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces interfoliaires, des argiles, l'intercalation des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets, qui peuvent glisser les uns par rapport aux autres. Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (Figure 4).

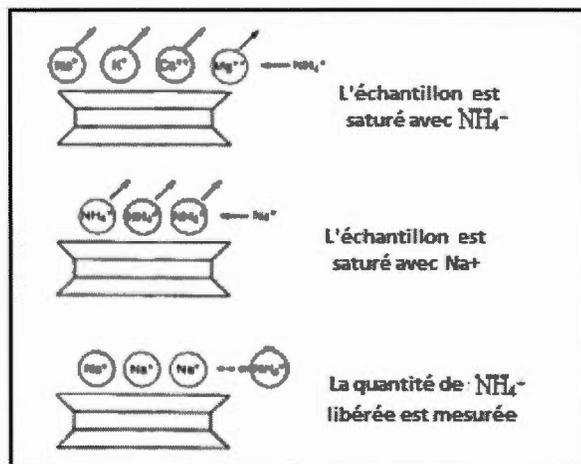


Figure 1.3 Mesure de la capacité d'échange cationique⁶

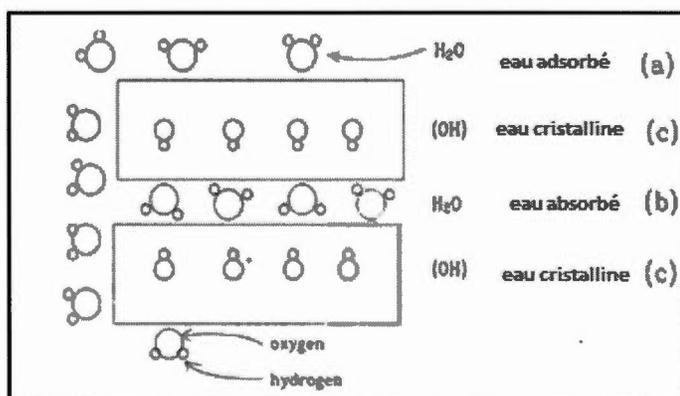


Figure 1.4 Phénomène de gonflement d'une particule argileuse¹⁴

Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes.

¹⁴ Velde, B., *Clays. Env.* 1995. xv, 334.

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables qui attirent les atomes d'oxygène de l'eau dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Les substitutions octaédriques favorisent le gonflement car l'interaction que les feuillets développent avec les cations compensateurs est réduite par un effet d'écran de la couche tétraédrique. C'est pour cette raison que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates possédant les meilleures propriétés de gonflement.¹⁵

1.4.3 Colloïdalité

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdale se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.¹⁶

¹⁵ Velde, B., Introduction to Clay Minerals. *Chemistry, Origins*. **1992**, 9-198.

¹⁶ Thorez, J., *Bul. Soc. Bel. Geo.* **1989**, 98, 245-267.

1.4.4 Charge de surface

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre.

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), de signe négatif;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationique et/ ou anionique.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus entre Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile a une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique CEC se développe et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point de charge zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.¹⁷

Pour une particule solide chargée négativement en surface, le champ électrique local provoque la fixation de cations par des liaisons dont le potentiel électrique Ψ diminue avec la distance à la surface, porteuse de la densité de charge σ_0 . Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles (modèle de Gouy-Chapman), la distribution des charges (c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface chargée (X). En revanche, si l'encombrement des ions est pris en compte (accessibilité à la surface chargée), la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une distance critique limitée par le plan externe de Helmholtz (OHP), porteur de la densité de charge σ_d . Cette couche fixe matérialise la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non, et

¹⁷ Grim, R, E., *Clay. Min.* 1968, 596.

est appelée couche compacte de Stern. Dans ce modèle, la couche compacte de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface chargée de la particule et le plan interne de Helmholtz (IHP), porteur de la densité de charge σ_β (Figure 1.5).

Dans cette couche, seul les ions présentant une interaction forte avec la surface peuvent se loger (complexes de sphère interne). La deuxième partie est comprise entre le plan interne de Helmholtz (IHP) et le plan externe de Helmholtz. Elle prend en compte les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques (complexes de sphère externe).

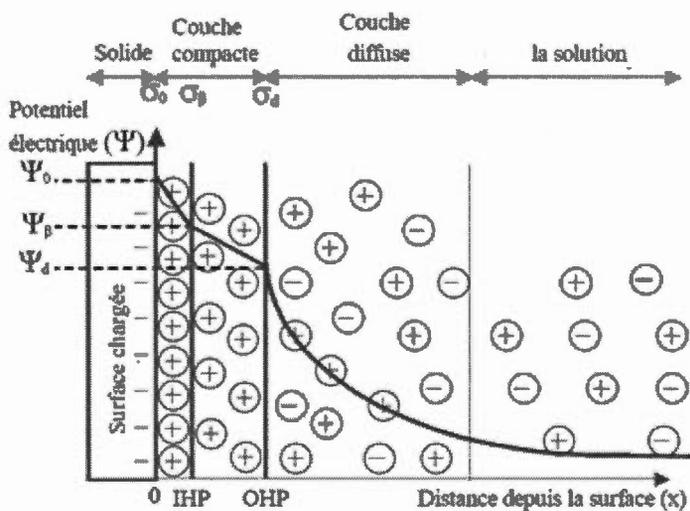


Figure 1.5 Représentation schématique du modèle électrique de la double couche diffuse selon Stern.¹⁸

¹⁸ Stern, O, Z., *Electrochem.* 1924, 30, 508.

1.5 Argiles modifiées

1.5.1 Inorgano-argiles

L'intercalation des montmorillonites pour la synthèse des argiles pontées est basée sur l'échange cationique des polycations obtenus par la condensation des espèces hydroxylés en solution.¹⁹ Certains auteurs ont utilisé des argiles inorganiques issues de la bentonite pour l'élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).²⁰ Plusieurs auteurs ont appliqué la technique d'échange cationique pour les cations Si, Al, Ti, Zr, Cr et Fe.^{21,22} Les argiles pontées ont été utilisées comme catalyseurs zéolitiques et ont été proposées pour de nombreuses applications comme adsorbants pour l'élimination de l'arsenic pour la production d'eau potable,²³ pour l'adsorption des herbicides²⁴, photocatalyseurs pour les composés chlorés,^{25,26} catalyseurs pour l'hydrochloration du 4-chlorophénol^{27,28}, le craquage des huiles végétales,²⁹ l'isomérisation d'alkylation aromatique de l'heptane³⁰ et la

¹⁹ Pinavaia, T. J., *Sci*, **1983**, 220, 365-371.

²⁰ Karaca, G., et al. *Env. Sci. Pol. Res.* **2015**, 22, 11285-11289.

²¹ Clearfield, A., *Adv. Cat. Nan. Mat.* **1996**, 345-395.

²² Klopperogge, J. T., et al. *J. Por.Mat.* **1998**, 47, 967-981.

²³ Lenoble, V., et al. *J. colloid. Int. Sci.* **2002**, 255, 52-58.

²⁴ Konstantinou, I. K., et al. *Wat. Res.* **2000**, 34, 3123, 3136.

²⁵ Ooka, C., et al. *Mic. Mes. Mat.* **2004**, 67, 143-150.

²⁶ Jiangyao., et al. *J. Haz. Mat.* **2011**, 190, 416-423.

²⁷ Molina, C. B., et al. *J. Hazardous. Mat.* **2009**, 172, 214-223.

²⁸ Valverde, J. L., et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2955-2965.

²⁹ Klopperogge, J. T., et al. *J. Por. Mat.* **2005**, 5, 5-41.

³⁰ Mishra, T., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2006**, 301, 554-559.

déshydrogénation d'éthylbenzène.³¹ T.J.Pinnavaia et *al* ont étudié l'insertion de piliers inorganiques solides pour augmenter la stabilité thermique des argiles, et par conséquent maintenir les distances interfoliaires disponibles pour l'adsorption.

1.5.2 Organo- argile

Les argiles organophiles sont apparues et publiées depuis des années, des amines (monoamines et diamines) ont été adsorbés sur des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides.³² Yariv et Heller., 1970,³³ ont étudié l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites. Plus tard, McBride et ses collaborateurs en 1977 ainsi que Karichoff et *al*, ont montré qu'il était possible d'utiliser ces complexes organiques argileux pour l'adsorption de certains composés aromatiques.³⁴ De nombreuses études sont venues par la suite,^{35,36,37,38,39,40} sur les interactions entre plusieurs composés organiques et complexes organiques argileux ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif) co-adsorbé, le rapport molécule organique/argile, le pH du milieu etc...

³¹ Gonzalez, E., et al. *App. Cat.* **2004**, 258, 99-105.

³² Fripiat, J, J., et al. *Bul. Soc. Chim.* **1962**, 617-644.

³³ Yariv, S., et Heller, U., *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 935-945.

³⁴ Karichoff, S, W., et al. *Wat. Res.* **1979**. 13, 241-250.

³⁵ Jaynes, W., et al, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1991**, 55, 43-48.

³⁶ Lawrence, M, A, N., et al. *Appl. Clay. Sci.* **1998**, 13, 13-20.

³⁷ Sang, M, K., et Dixon, J, B., *Appl. Clay. Sci.* **2001**, 18, 111-122.

³⁸ Rodriquez, S, D,C., et al. *Appl. Clay. Sci.* **2001**, 18, 173-181.

³⁹ Zhou, Q., et al. *RSC. Adv.* **2015**, 58, 47022-47030.

⁴⁰ Zhang, T., et al. *Shi. Xue. Shi. Jia.* **2015**, 31, 883-890.

Les interactions argiles pontées-pesticides (notamment sur les herbicides) ont confirmé le caractère hydrophobe de ces complexes organo-argileux, c'est ainsi que plusieurs recherches ^{41,42} ont montré à travers les différents résultats obtenus qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides- complexes organo-argileux.

Par ailleurs, de nombreuses études ont utilisé l'échange cationique comme méthode simple et prometteuse pour la modification de l'argile offrant une très grande surface spécifique,⁴³ par exemple certains travaux ont étudié par simulation informatique le taux d'adsorption du CO₂ sur des complexes organoclays- dendrimers préparés par échange cationique,⁴⁴ d'autres travaux ont étudiés des nano-matériaux argileux, modifiés avec des composés organiques tels que: le octadecyltrimethyl ammonium chloride et le bypolyoctadecylacrylate et ont par la suite examinés leurs efficacités comme des nanocomposites,⁴⁵ d'autres matériaux argileux à base de silica-argile pontés préparés par échange cationique ont été utilisés dans le contrôle de la diffusion des médicaments.⁴⁶

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernant les différentes interactions des complexes organiques argileux envers des composés organiques tels que benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique, acide 2,4-dichlorophénoxy propionique, ainsi qu'envers les gaz à effet de serre tel que le CO₂ ont montrés la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux⁴⁷.

⁴¹ Lagaly, G., *App. Cl. Sci.* **2001**,18, 205- 209.

⁴² Tong, J., et al. *Zho. Xit. Xue.* **2015**, 33, 156-164.

⁴³ Naranjo, P, M., et al. *Qui. Nov.* **2015**, 38, 166-171.

⁴⁴ Shak, K, J., et al. *Che. Eng. J.* **2016**, 283,1366 –1373.

⁴⁵ Yao, B., et al. *Fuel.* **2016**, 166, 96-105.

⁴⁶ Huihui, M., et al. *Mic. Mes. Mat,* **2016**, 225, 216-223.

⁴⁷ Azzouz, A., et al. *Int. J. Gre. Gas. Con,* **2013**, 17, 140-147.

1.6 Argiles activées

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement chimique ou thermique. L'activation en général est dépendante de paramètres suivants :

- le rapport liquide- solide,
- la température d'activation,
- la durée d'activation,
- la nature et la concentration de l'agent activant,

L'activation chimique est utilisée généralement pour l'élimination des impuretés et les différents cations échangeables, elle se fait en général en utilisant des acides forts, sulfuriques,⁴⁸ chlorhydriques et nitriques.⁴⁹ L'activation par ces derniers est souvent accompagnée par le départ des composés Al_2O_3 et Fe_2O_3 ⁵⁰ et génère souvent des sites acide de Bronsted qui sont importants pour la modification organique de l'argile.⁵¹ Par contre la charpente de Si n'est pas affectée par l'activation, son taux augmente dans le matériau. La quantité de composés libérés est proportionnelle à la concentration de l'agent activant, le départ de tous ces constituants provoque un début de formation de silice amorphe.⁵² L'activation aux acides forts a ses avantages comme elle a ses inconvénients, car elle accroît la surface spécifique mais détruit brutalement la CEC⁵³, c'est pour cela qu'on l'a pas utilisé dans notre travail. Nous

⁴⁸ Kheok, S, C., et al. *JAOCS*. **1982**, 59, 129-131.

⁴⁹ Jovanovic, N., et al. *Appl. Cla. Sci*, **1990**, 6, 69-56.

⁵⁰ Mokaya, R., et al. *J. Mat. Chem*. **1993**, 3, 381-387.

⁵¹ Timofeeva, M, N., et al. *J. Mol. Cat. A. Che*, **2015**, 398, 26-34.

⁵² Angagi, M, T., et al. *Wor. J. Nan, Sci. Ing*. **2013**, 3, 61-68.

⁵³ Ujeneza, E., et al. *J. App. Chem*. **2014**, 7, 29-38.

avons préféré préparer notre matériau avec une méthode moins agressive qui est la purification simple.

L'activation thermique est une exposition de l'argile à des chaleurs allant de 110 °C à 500 ou 600 °C⁵⁴ selon la résistance du matériau aux phénomènes de frittage qui détruisent les pores de l'argile. L'argile activée est utilisée fréquemment comme terres décolorantes pour éliminer les substances indésirables contenues dans les solutions par phénomène d'adsorption, comme les huiles⁵⁵ et le sucre roux.

1.7 Phénomène d'échange cationique

Comme déjà expliqué auparavant, l'argile possède la propriété de retenir diverses substances. En effet les cations et les anions peuvent être retenus par les complexes argileux dotés de charge négative ou positive. Les ions seront retenus sous forme échangeable. En d'autres mots si on traite l'argile, avec une solution contenant des ions différents que ceux déjà retenus dans son espace interlamellaire, il y aura échange entre les ions du complexe adsorbant et ceux de la solution, tel phénomène est schématisé sur la figure 1.6.⁵⁶

L'insertion de la molécule invitée dans l'espace interfoliaire du solide se fait soit par une méthode directe, soit par une méthode indirecte (intercalation préalable d'un agent organique gonflant suivie du remplacement de celui-ci par la molécule désirée). Ce phénomène d'intercalation est une étape importante pour une imprégnation de différents composés puisqu'elle a comme effet principal de rendre la région interlamellaire organophile et facilite donc la rentrée de molécules organiques. De plus l'expansion qu'elle entraîne rend les groupements hydroxyles plus accessibles pour une réaction ultérieure dans notre cas l'adsorption réversible de CO₂ et de l'H₂.

⁵⁴ Sennour, R., et al. *App. Clay. Sci.* **2009**, 43, 503-506.

⁵⁵ Siew, L. W., et al. *JAACS*, **1993**, 71, 1013-1016.

⁵⁶ <http://soils.ifas.ufl.edu/wgharris/SEED/COMPONENTS.HTM>

Plusieurs travaux sur l'insertion des molécules organiques par échange cationique telles que les amines, les ions alkylammonium et des polymères ont été rapportés.^{57, 58, 59}

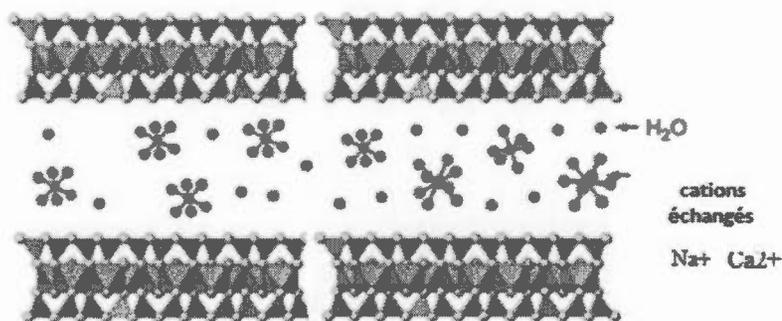


Figure 1.6 Illustration schématique de l'échange cationique dans une argile type smectite⁵⁷

Dans notre cas, nous avons opté pour l'insertion de cations de type alkyl ammonium entre les feuillets d'une montmorillonite sodée et purifiée en utilisant l'échange cationique comme méthode d'insertion suite à ses nombreux avantages cités dans la littérature, puis nous avons procédé par la suite à la réaction de thiol-yne afin de fonctionnaliser notre matériau par la formation d'un dendron avec plusieurs branches qui contiennent d'importants sites actifs OH et S-OH dans l'espace interlamellaire accueillant ainsi des nanoparticules à base de cuivre Cu⁰ et de palladium Pd⁰, les détails des réactions et des procédures seront abordés dans les chapitres suivants.

⁵⁷ Nguyen, T. F., et al. *Phy. Ing. New. Mat.* **2009**, 295-304.

⁵⁸ Azzouz, A., et al. *Ads.* **2013**, 19, 909-918.

⁵⁹ Ye, Y. S., et al. *Pol.* **2010**, 51, 430-436.

1.8 Greffage chimique

Le greffage chimique est un processus, qui consiste à faire réagir une molécule étrangère avec la surface d'un solide tel que (sol, polymère, métal, fibre de carbone etc..).^{60,61, 62}

En effet, la liaison entre la surface du solide et la molécule invitée est faite à travers un lien chimique solide, un exemple du greffage de l'azidopropyltriéthoxysilane sur la surface de la NaMt est illustré sur la figure I.7.

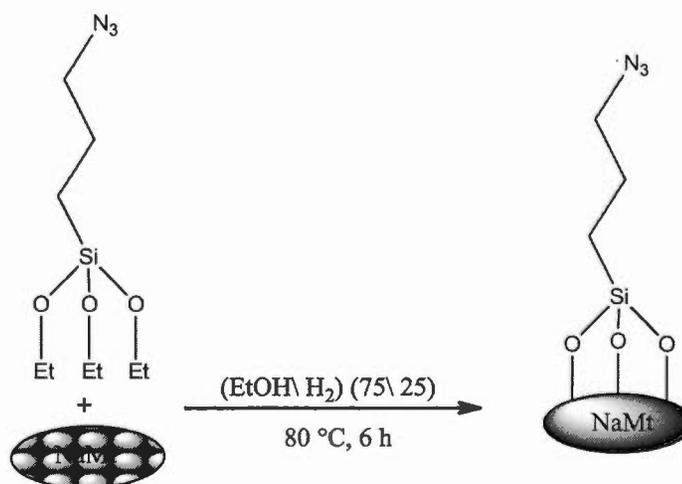


Figure 1.7 Greffage chimique de l'azidopropyl triéthoxysilane sur la montmorillonite sodée NaMt par silylation

Comme dans le cas de l'intercalation mentionnée par ailleurs, le greffage est l'une des étapes importantes dans la fonctionnalisation de la surface des matériaux, puisqu'il joue le rôle de pont qui relie le matériau avec les composés organiques. Celui-ci

⁶⁰ Nousir, S., et al. *Int. J. Env. Pol. Rem.* **2014**, 1, 58-65.

⁶¹ Li, X., et al. *Rsc. Adv.* **2015**, 64, 51542-51548.

⁶² Lin, G., et al. *Bio. Jis.* **2015**, 44, 83-86.

pourrait réagir par la suite avec d'autres molécules organiques désirées. Il existe différentes méthodes de greffage. Plusieurs études ont utilisé la silylation comme méthode de greffage chimique du 3-chloropropyl triéthoxysilane sur la surface de la montmorillonite,⁶¹ d'autres études récentes ont adopté la méthode de l'interaction π - π pour le greffage des nanotubes de carbone sur le métal phthalocyanines pour la préparation des nanocomposites.⁶³

Dans ce mémoire, nous étudions la modification de minéraux argileux, plus spécifiquement la montmorillonite soit par greffage chimique, soit par échange cationique. La structure de la montmorillonite sera complètement modifiée par l'insertion des composés organiques. Les organo-montmorillonites résultantes agissent comme des matrices hôtes pour les nanoparticules de Cuivre et de palladium, donnant lieu à des matériaux intéressants.

1.9 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique qui met en jeu deux types d'interaction que sont les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées). Suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on distingue l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption).^{64, 65} L'adsorption chimique s'effectue par la formation de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) entre l'adsorbat et l'adsorbant et met en jeu des énergies de l'ordre de 40 à 400 kJ. mol⁻¹. La chimisorption est spécifique, la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule d'adsorbat et un site spécifique de la surface. Ce processus est irréversible. L'adsorption physique

⁶³ Lie, X., et al. *RSC. Adv.* **2015**, *5*, 51542-51548.

⁶⁴ Barrer, R. M., *J. Col. Int. Sci.* **1966**, *21*, 415.

⁶⁵ Kiselev, A. V., *Dis. Far. Soc.* **1965**, *40*, 205

s'effectue sans formation de liaisons chimiques. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature purement physique (de type Van der Waals) et les énergies mises en jeu sont faibles et ne dépassent guère les 21K J/mol (5 Kcal/mol). La physisorption peut être en multicouche et offre des caractéristiques tout à fait intéressantes pour déterminer la surface spécifique.

CHAPITRE II

SYNTHESE DE LACTOSE MODIFIÉ PAR TRIETHOXYSILANE ET PREPARATION DES MATRICES ORGANO-MONTMORILLONITE ORGANOPHILES PAR GREFFAGE CHIMIQUE

Ce chapitre concerne la préparation des organo-montmorillonites organophiles par greffage chimique avec du lactose. La première partie sera réservée à l'étude des composés organo-argileux ainsi qu'une description détaillée de la chimie clic en se basant sur des études récentes. Dans la deuxième partie, les procédures de synthèse des composés organiques de la famille des polysaccharides seront reportées. Par la suite, une revue bibliographique sur la chimie clic, plus spécifiquement, l'étude de la cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre(I) (CuAAC) pour la synthèse du lactose modifié avec le 3-azido(propyl)triéthoxysilane agissant comme un dendron avec plusieurs groupements fonctionnels OH sera abordée avec détails. Finalement, le greffage chimique par silylation de la molécule finale synthétisée (lactose modifié avec le triéthoxysilane) sur la surface de la Na-montmorillonite préparée sera ainsi développé.

2.1 Argiles organophiles

Les argiles organophiles sont de nouveaux composites à base d'argile résultants de l'incorporation des molécules organiques dans la structure argileuse. Parce qu'elles combinent des propriétés physico-chimiques à la fois de l'argile et des espèces organiques incorporées, elles trouvent des applications diverses. À cet égard, les nanocomposites argile-dendrimères type polyols ont montré des propriétés fonctionnelles intéressantes,⁶⁶ plus particulièrement pour les applications

⁶⁶ Nousir, S., et al. *Cle. Tea. Con. Sho*, **2013**, 197-200.

environnementales dans l'atmosphère, les eaux et les sols^{67, 68, 69, 70, 71}. Certains de ces composés sont des organo-montmorillonites obtenues par échange d'ions avec des tensioactifs cationiques comme les ammoniums quaternaires^{71,72,73} ou autres à des fins variées.^{74,75,76} L'intercalation de la montmorillonite hydrophile avec des espèces organiques non ioniques devrait être régie uniquement par l'ampleur de ces interactions⁷⁵. En apparence, la force du comportement organophile-hydrophile doit dépendre de manière significative du type des groupements fonctionnels organiques à insérer sur la surface ou entre les couche du minéral d'argile et de la polarité des ions dans la solution d'imprégnation. Jusqu'à présent, de nombreuses tentatives ont été faites afin de produire des matériaux organo-argileux en utilisant des polymères naturels ou synthétiques^{77,78} ou dendrimères⁷⁹ et divers minéraux argileux comme l'hydrotalcite,⁸⁰ la montmorillonite.⁷⁹

⁶⁷ Shah, K. J., et al. *Che. Ing. J.* **2016**, 288, 1366-1373.

⁶⁸ Azzouz, A., et al. *Acta.* **2009**, 496, 45-49.

⁶⁹ Azzouz, A., et al. *App. Cla. Sci.* **2010**, 48, 133-137.

⁷⁰ Hitoshi, M., *Jpn. Koo. Tok. Koh.* **2009**, 2009120469- 20090604.

⁷¹ Liu, p., et al. *Apl. Cla. Sci.* **2007**, 35, 11-16.

⁷² De Paiva, L. B., et al. *App. Cla. Sci.* **2008**, 42, 8-24.

⁷³ Guégan, R., *Langmuir.* **2010**, 26, 19175-19180.

⁷⁴ Livi, S., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2011**, 354, 555-562.

⁷⁵ Zhou, Q., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2011**, 222-230.

⁷⁶ Zhou, L., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2009**, 332, 16-21.

⁷⁷ Rodlert, M., et al. *Adv. Eng. Mat.* **2004**, 9, 715-719.

⁷⁸ Rodlert, M., *J. Reo.* **2004**, 5, 1049-1065.

⁷⁹ Azzouz, A., et al. *App. Clay. Sci.* **2010**, 12, 133-137.

⁸⁰ Santos- Costa., A et al. *Pro. Col. Pol. Sci.* **2004**, 113-119.

La montmorillonite montre un faible caractère basique dû essentiellement aux sites autour des atomes d'oxygène entourant les sites d'échange d'ions.⁸¹ Cette basicité intrinsèque de Brønsted est cependant trop faible et est limitée par de faibles surfaces. Une possible amélioration à cet égard peut être réalisée par greffage d'espèces basiques similaires. Ces dernières sont censées générer une porosité accrue et augmenter le nombre de sites d'adsorption. Quand les molécules de lactose sont utilisés, les groupes OH terminaux agissent comme des sites d'adsorption pour la capture de CO₂. Dans ce chapitre, la production du matériau organo-argileux a été fait en utilisant le lactose comme molécule organophile, ce glucide est un disaccharide composé d'une molécule β -d-galactose (Gal) et d'une molécule de α/β -d-glucose (Glc) reliées entre elles par une liaison osidique β -(1→4), le lactose contient huit hydroxyles ce qui le rend fortement hydrophile. L'incorporation du lactose se fait par greffage chimique sur la surface d' une argile de type montmorillonite en utilisant le 3-(chloropropyl)triéthoxysilane comme pont silyl qui relie le matériau avec la molécule désirée.

2.2 Résultats et discussion

2.2.1 Synthèse de 3-azidopropyltriéthoxysilane

En premier, nous avons procédé à la synthèse de l'azido(propyl)triéthoxysilane afin de préparer la fonction azoture, pour la formation du cycle 1,2,3-triazole par chimie clic. La procédure utilisée est celle décrite par Heike, S.⁸²

⁸¹ Azzouz, A., et al. *The. Act.* **2009**, 449, 27-34.

⁸² Heike, S., et al. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5416-5424.

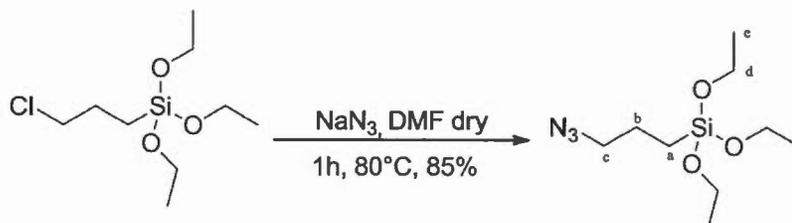


Schéma 2.1 Préparation de 3-azido(propyl)triéthoxysilane

Le 3- chloropropyltriéthoxysilane (2.53 ml, 10 mmol, 1 équiv) a été ajouté à une solution d'azoture de sodium (6.5 g, 100 mmol, 10 équiv) dans le solvant *N,N*-diméthylformamide (DMF) sec, sous atmosphère inerte (azote). Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 heure à la température de $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, après achèvement et refroidissement de la réaction, le mélange en solution a été dilué dans de l'acétate d'éthyle et lavé avec de l'eau distillée et de l'hexane et finalement plusieurs fois avec une solution aqueuse de NaCl saturée. La phase organique est récupérée, séchée avec Na_2SO_4 pour éliminer les molécules d'eau qui restent et concentrée à sec sous vide à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le 3-azido(propyl)triéthoxysilane (APTES) a été obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 85 %.

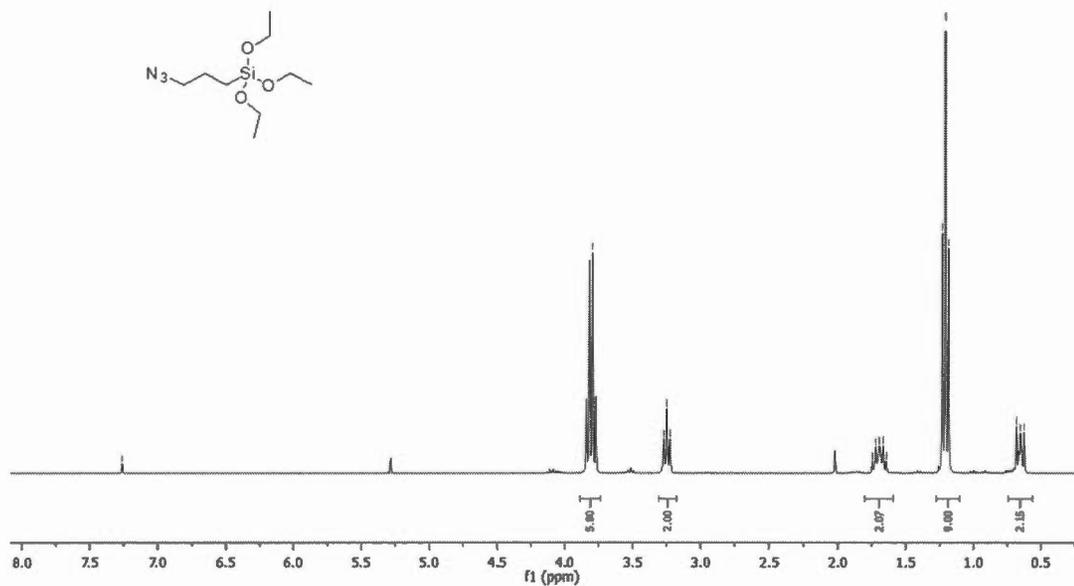
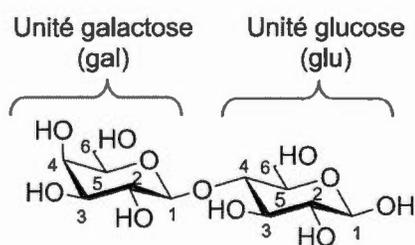


Figure 2.1 Spectre RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) du 3-azido(propyl)triéthoxysilane (APTES)

2.2.2 Synthèse de β-d-Lactose octaacétate



β-d-lactose

Le sucre commercial utilisé en tant que réactif initial est le β-d-lactose. L'utilisation de ce dernier peut être justifiée par son coût accessible et la facilité de sa disponibilité. C'est un élément important des glycanes de glycoprotéines. Il a été

choisi aussi suite à son caractère basique de Lewis due à la présence des groupements OH terminaux qui agissent comme des sites d'adsorption pour la capture réversible du CO₂.

En chimie des sucres, afin de fonctionnaliser la position anomérique, la première étape consiste en la protection des groupements hydroxyles. La méthode de protection la plus souvent rencontrée est par l'anhydride acétique,⁸³ elle est utilisée ici avec un rendement obtenu de 78% et cristallisation du produit β-d-Lactose octaacétate.

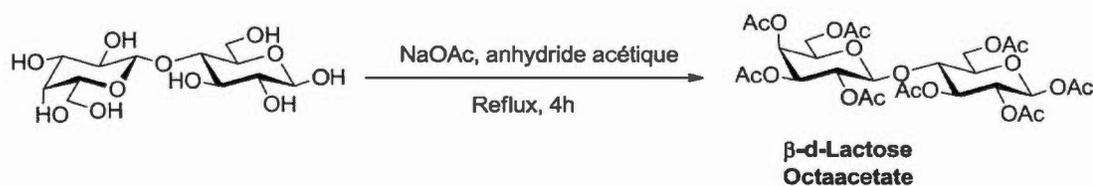


Schéma 2.2 Protection du lactose avec l'anhydride acétique

D-Lactose (5.00 g, 14.6 mmol) et NaOAc (5.00 g, 61 mmol) ont été chauffés dans de l'anhydride acétique (90 ml) sous reflux, après 4h, la solution a été refroidie à température ambiante, puis versé dans de l'eau glacé (1.5 L). Après une agitation durant toute la nuit, le solide obtenu du milieu réactionnel est filtré et recristallisé à partir du méthanol pour donner le lactose peracétylé (7.04 g, 11.4 mmol, 75 %) sous forme de cristaux incolores.⁸⁴

⁸³ Murphy, P.V., et al. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4096–4106.

⁸⁴ SarSardik, R., et al. *Bei. J. Org. Che.* **2010**, 6, 699, 703.

2.2.3 Glycosylation du lactose

2.2.4 Synthèse de (2R, 3S, 4S, 5R, 6S)-2-(acetoxyméthyl)-6-(((2R, 3R, 4S, 5R, 6R)-4,5-diacétoxy-2-(acetoxyméthyl)-6-(prop-2-yn-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran-3-yl)oxy)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triyl triacétate.

La fonction propargyl installé comme groupement protecteur anomérique de lactose octacétate a été prévue pour la fonctionnalisation. Le lactose propargylé sera un donneur de type hydrate de carbone. Le donneur est un sucre qui possède sur sa position anomérique un groupement spécifique, comme dans notre cas la fonction alcyne, qui va permettre le couplage avec l'azoture.

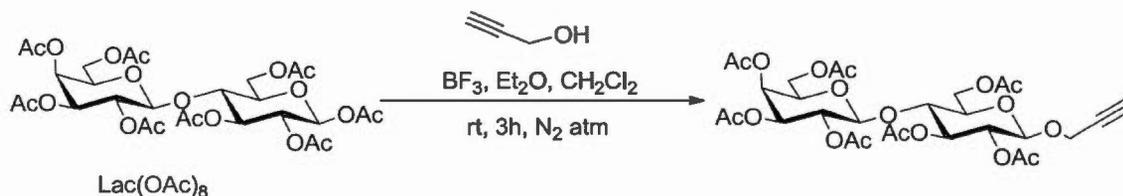


Schéma 2.3 Fonctionnalisation de la position anomérique du B-D-lactose octaacétate

A une solution de lactose octaacétate (6.78 g, 10 mmol, 1 équivalent) dans 100 mL de dichlorométhane DCM sec et (2.32 mL, 40 mmol, 4 équivalent) de 2-propyn-1-ol et du trifluorobore étherate est ajouté goutte à goutte à 0°C sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est mis à réchauffer jusqu'à la température ambiante, puis sous agitation pour 3h. La réaction a été éteinte avec une solution de bicarbonate de sodium NaHCO₃ saturée, lavé avec de l'eau distillée (3X). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis concentrée. Le produit brut désiré est séparé par chromatographie sur gel de silice (Hex/ AcOEt 4:6) avec un rendement de 54%. Le produit est prêt pour la réaction clic avec le azido(propyl)triéthoxysilane.

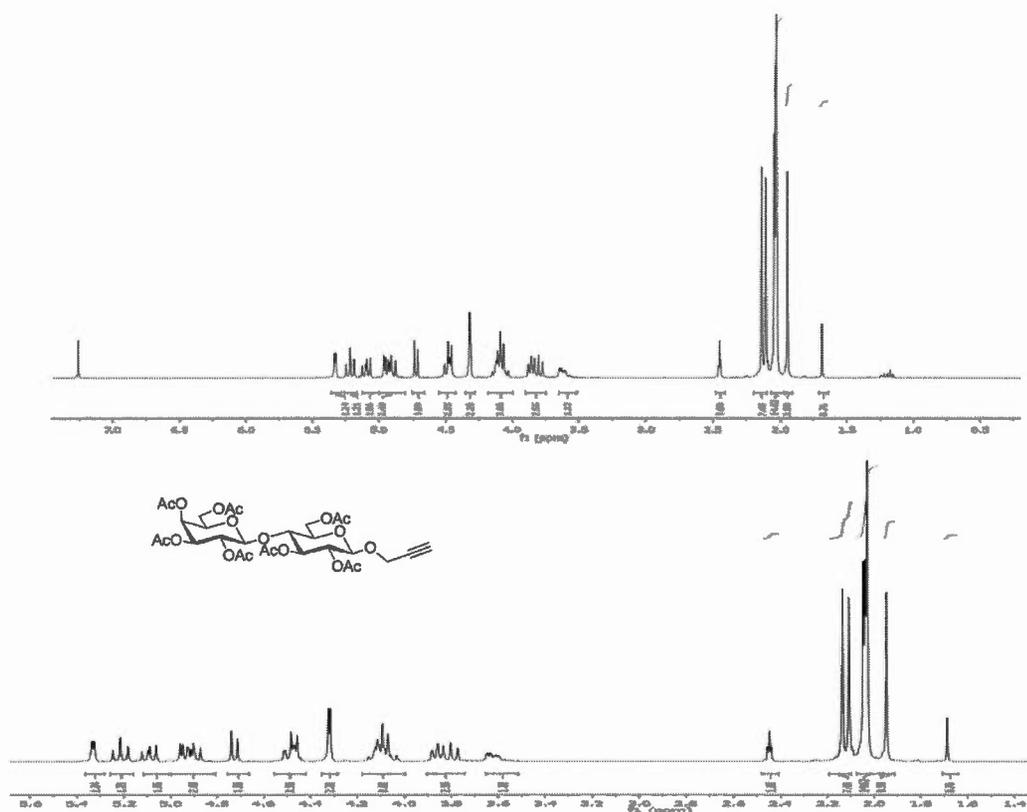


Figure 2.2 Spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de β -D-lactose heptacétylé propargylé

2.2.5 La chimie clic

- Généralités et mécanismes

En 2001, Sharpless et *al.* ont introduit la chimie clic comme un nouveau concept, décrivant les réactions chimiques simples et rapides et générant des substances en liant deux unités différentes. La cycloaddition de Huisgen demeure, la plus populaire parmi les réactions, c'est une cycloaddition 1,3-dipolaire entre la fonction azoture et la fonction alcyne conduisant à la formation du cycle triazole. Il s'agit d'une cycloaddition possédant un mécanisme similaire à la réaction de Diels-Alder. En revanche, le cuivre est utilisé comme catalyseur afin d'obtenir exclusivement le

régioisomère 1,4. Cependant, c'est une réaction qui présente de très nombreux avantages. Elle mène à des produits purs, nécessite des conditions de réactions très simples et des solvants verts. Elle donne des rendements très élevés, n'engendre pas de produits secondaires et peut être appliquée dans plusieurs domaines.⁸⁵

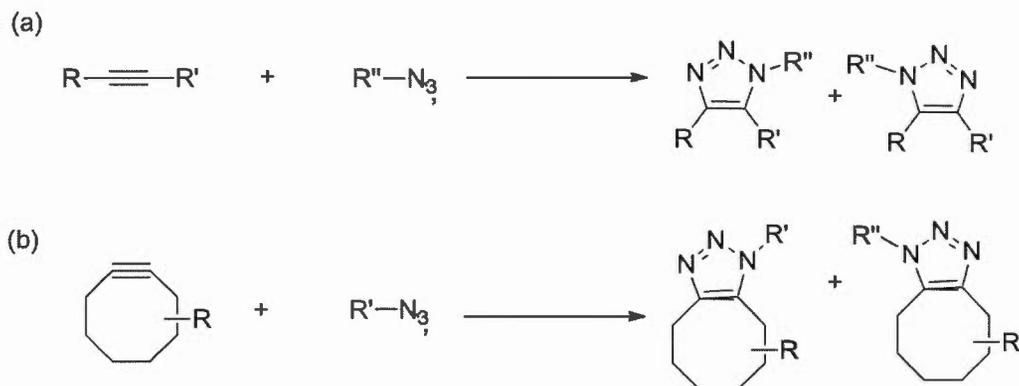


Figure 2.3 Cycloaddition dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne pour former les mélanges régioisomères 1,2,3-triazoles (sans catalyseur). (a) Cycloaddition impliquant des azotures linéaires et des alcynes. (b) Cycloaddition entre un azoture et un cyclooctynes.⁸⁶

2.2.5.1 La cycloaddition 1,3-dipolaire entre azoture -alcyne catalysé par le cuivre (I) (CuAAC).

L'exemple le plus souvent rencontré de *chimie clic* est la formation d'un 1,2,3-triazole par réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire entre un alcyne et un azoture. Cependant, le potentiel de la réaction de cycloaddition-1,3, s'est considérablement amélioré avec la découverte simultanée en 2001 de Sharpless *et al.*⁸⁷ et de Meldal *et al.*⁸⁸ sur

⁸⁵ Najahi, E, *Thèse de doctorat.*, Synthèse et application de la chimie clic et activité biologique. **2011**, 4-7.

⁸⁶ Baskin, M, J., et Bertozzi, R, C., *Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science.*, **2009**, 35-36.

⁸⁷ Rostovtsev, V., et al. *Ang.Chem.Int.Ed.* **2002**, 41, 2569-2599.

l'utilisation du cuivre au degré d'oxydation (I) comme catalyseur de réaction, figure 2.4.

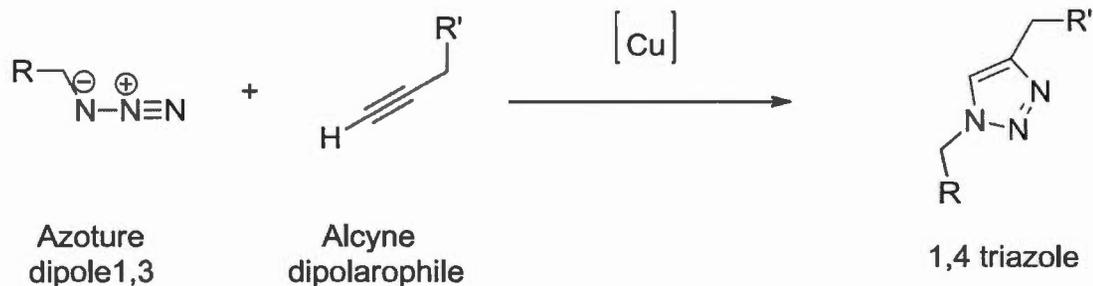


Figure 2.4 Cycloaddition 1,3-dipolaire entre azoture- alcyne de Huisgen.⁸⁸

2.2.5.2 Principaux catalyseurs

- Réduction de sels de Cu (II)

De nombreuses études utilisent la méthode de la réduction *in situ* des sels de cuivre(II), sous forme de sulfate de cuivre pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou d'acétate de cuivre ($[\text{Cu}(\text{OAc})_2]$), mais l'utilisation d'un agent réducteur en excès est nécessaire dans cette méthode. Généralement l'ascorbate de sodium est le plus souvent utilisé.

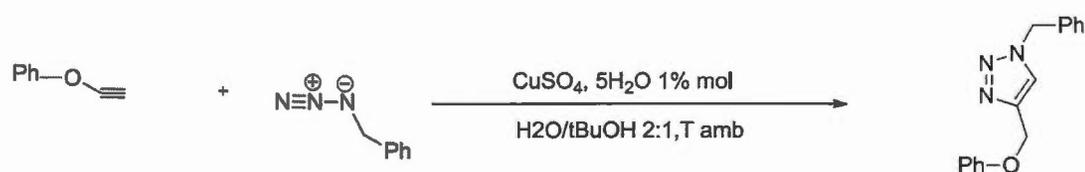


Figure 2.5 Exemple de chimie clic par réduction des sels de Cu(II) *in situ*.⁹⁰

- Oxydation du cuivre métallique

Cette méthode nécessite l'utilisation d'une quantité en excès de cuivre au mélange azide-alcyne. Cependant, les temps de réactions longs et le coup élevé du cuivre

⁸⁸ Tornøe, C. W., et al. *J.Or.Chem.* **2002**, 67, 3057-3064.

métallique rendent la méthode moins populaire. Néanmoins, elle s'avère toutefois une bonne alternative pour les réactions ne tolérant pas l'utilisation de bases telle que l'ascorbate de sodium.^{89,90}

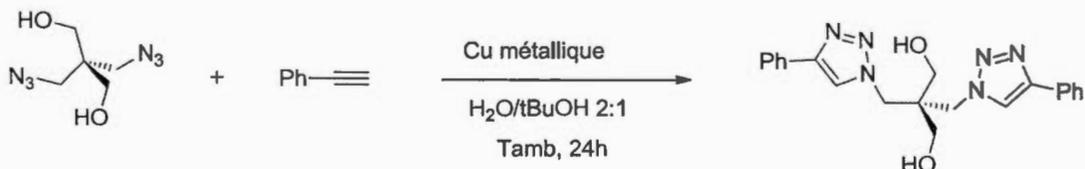


Figure 2.6 Exemple de cycloaddition catalysée par le cuivre métallique décrit par Himo *et al.*⁹¹

- Activation par micro-ondes

La réaction 1,3 cycloaddition par *chimie clic* sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée récemment.⁹² Elle présente de nombreux avantages du à sa simplicité, sa fiabilité et surtout sa rapidité tout en conduisant à des rendements importants. Dans notre travail, nous avons adopté la réaction de 1,3 cycloaddition par *chimie clic* sous radiations micro-ondes, pour mettre en œuvre le couplage de 3-azido(propyl)triéthoxysilane avec le B-d-lactose octa-acétate propargylé, un temps de réaction de 30 minutes était suffisant pour obtenir un rendement considérablement élevé, les détails de la réaction seront décrits dans la section suivante.

⁸⁹ Bock, V. D., et al. *Eur.j.Org.Chem.* **2006**, 51-68.

⁹⁰ Rodinov, V.O., et al. *Ang.Chem.Int.Ed.* **2005**, 44, 2210-2215

⁹¹ Himo, F., et al. *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127, 210-216.

⁹² Balderas, P, F., et al. *Org.Lett.* **2003**, 5, 1951-1954. 4186465100

2.2.6 Mécanisme de la Clic

Le cuivre est l'acteur principal dans le mécanisme de la *chimie clic*, le cycle catalytique proposé par Sharpless et *al*, en 2002 est expliqué étape par étape ci dessous. La boucle de la réaction de 1,3 cycloaddition est présenté sur la figure 2.7 ci dessous.

Étape A. L'alcyne (**1**) forme le complexe Cu-acétylide (**2**) avec le cuivre. C'est une étape importante qui nécessite des ligands labiles autour de l'atome de cuivre afin de permettre une compétition avec l'azoture.

Étape B. La fonction azoture est activé par l'atome de cuivre. Un ligand se substitue à la fonction azoture pour former le complexe Cu-acétylde-azoture (**3**).

Étape C. Formation du cycle métallo-cycle à 6 chaînons intermédiaire (**4**) par attaque du carbone 2 de l'acétylide sur l'azote 3 de l'azoture.

Étape D. La formation du dérivé cuivre-triazole (**5**).

Étape E. Finalement, la protonation du dérivé cuivre-triazole (**5**) permet d'isoler le composé triazolé 1,4-disubstitué (**6**) souhaité et le catalyseur Cuivre est régénéré par scission de la liaison Cu-C.

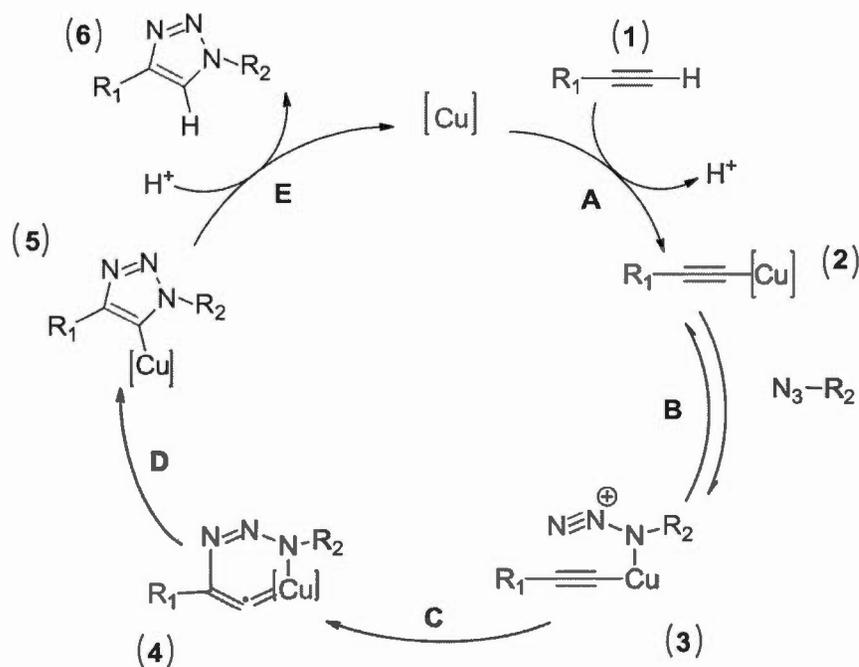


Figure 2.7 Mécanisme de 1,3-cycloaddition catalysée par le Cu(I), d'après Himo *et al.*⁹²

2.3 Synthèse de 4-(2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -d-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -d-glucopyranosyloxymethyl)-1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1*H*-1,2,3-triazole.

Après la synthèse des réactifs possédant les fonctions alcyne et l'azide qui sont nécessaires pour la réaction de couplage, la réaction de 1, 3 cycloaddition a été achevée en présence de $CuSO_4$, ascorbate de sodium, les détails de la réaction sont décrites ci dessous.

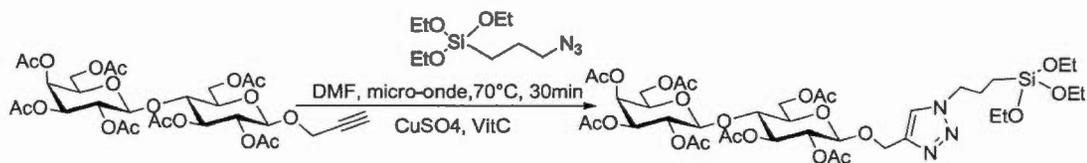


Schéma 2.4 Synthèse de précurseur 4 par chimie clic

Les composés 3-azido(propyl) triéthoxysilane 1 (111 mg, 0.45 mmol 1.5 équiv), le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15 mg, 0.06 mmol, 0.2 équiv) et l'ascorbate de sodium (12 mg, 0.06 mmol, 0.2 équiv) on été ajoutés a une solution de lactoside propargylé (200 mg, 0.30 mmol, 1équiv) dans du DMF pure (3ml). Le tout a été mit dans un tube scellé allant au microonde. Le mélange réactionnel à été agité sous les radiations du micro-onde pendant 30 minutes à la température $T = 70^\circ\text{C}$. Par la suite, le mélange a été diluée dans l'éthyl acetate (15 mL) ainsi q'une petite quantité d'hexane, ($\sim 5\%$ par volume : pour aider à pousser le DMF vers la phase aqueuse) a été ajouté, suivi d'un lavage avec de l'eau distillé (3X). Par la suite, la phase organique a été traitée deux fois de suite avec une solution aqueuse d'éthylène-diamine-tetraacétique acide édétique l'EDTA (5%), NaCl saturé et séchée avec le Na_2SO_4 . Finalement la phase organique séchée est filtré et concentrée a l'aide du rotavap jusqu' à évaporation complète du solvant. Le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice SiO_2 en utilisant du dichlorométhane (100 %, DCM/ MeOH, 100: 3). Le produit final a été obtenu sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 82 %, le spectre RMN proton est présenté sur la figure 2.8. La confirmation de la pureté du composé est faite par le spectre de masse (figure 2.9).

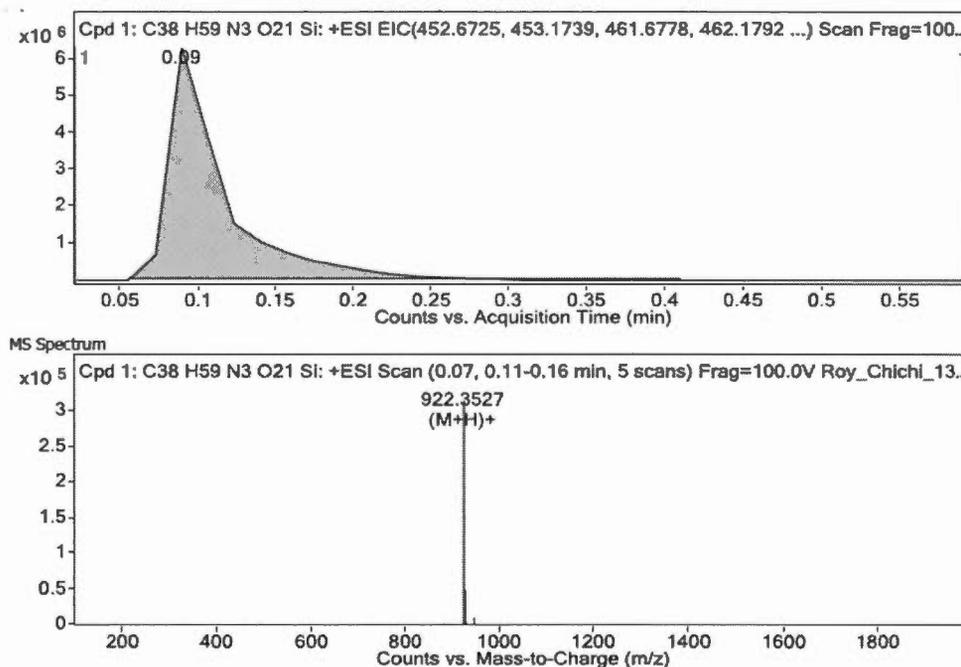


Figure 2.9 Spectre HRMS du composé 4.

2.4 Déprotection du 4-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -d-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -d-glucopyranosyloxymethyl)-1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1*H*-1,2,3-triazole.

La déprotection des groupements acétates du composé 4 dans les conditions de Zemplén permet l'obtention du composé avec cinq hydroxyle 5 (schéma 2.5) : la disparition des signaux caractéristiques liés aux groupements acétyles $\delta = 1.9\text{-}2.2$ ppm et les déplacements des autres signaux vers des champs forts en RMN proton confirment une dé-*O*-acétylation complète, cependant, cette procédure n'était pas très efficace, malgré l'utilisation de différentes méthodes de déprotection tel que (NH_3/MeOH), (EtOH/EtONa), l'existence de sous produits avec le produit désiré a toujours été observé selon les spectres RMN proton, la déprotection a touché même les fonctions Et-O, pour remédier à ce problème, une deuxième méthode de synthèse du composé 5 a été employée. La procédure de synthèse est décrite ci dessous.

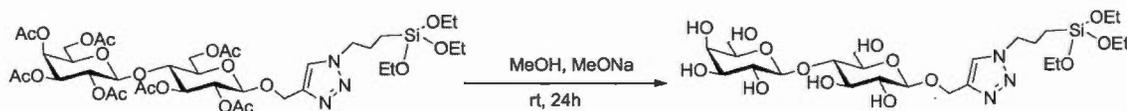


Schéma 2.5 Synthèse du composé 5

Le composé 4, a été dissous dans du MeOH sec, une solution de méthanoate de sodium (1.1 mmol dans MeOH) a été ajoutée jusqu'à obtention d'un (pH 9-10), plus spécifiquement un volume de (V~ 40 μ L) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été mis sous agitation à la température ambiante pendant 24 h. Par la suite, une quantité d'eau distillé a été ajoutée au mélange réactionnel afin de solubiliser le composé déprotégé désiré. La solution a ensuite été neutralisée par addition de résine échangeuse d'ions (Amberlite IR 120 H +) jusqu'à atteindre un (pH ~ 6-7), filtrée et concentrée jusqu' à évaporation complète du méthanol. Le produit a été ensuite lyophilisé pour donner le composé final totalement déprotégé, cependant, la déprotection a touché même les fonctions O-Et.

2.5 Synthèse du Lactoside propargylé

Compte tenue du fait, de la présence des sous produits accompagnant le composé 5 malgré l'utilisation de plusieurs méthodes de déprotection, une autre stratégie différente a été adopté. Nous procédons tout d'abord à la déprotection dans les conditions de Zemplén de lactose-octa acétylé propargylé, afin d'obtenir le précurseur, composé 6, décrit dans le schéma 2. 6, ci dessous.

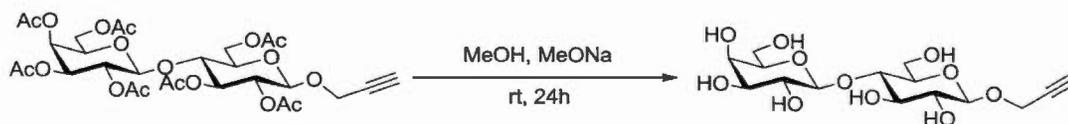


Schéma 2. 6 Synthèse de précurseur, lactoside propargylé

2.6 Synthèse de (2S,3R,4S,5R,6R)-(((2R,3S,4R,5R,6R)-4,5-dihydroxy-2-(hydroxyméthyl)-6-((1-3-(triéthoxysilyl)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4 yl)

methoxy) tetrahydro-2H-pyran-3-yl)oxy)-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol.

Finalement, la même procédure de chimie clic sous radiations microonde a été effectué directement avec le lactoside propargylé pour donner le composé final 7, (schéma 2.7)

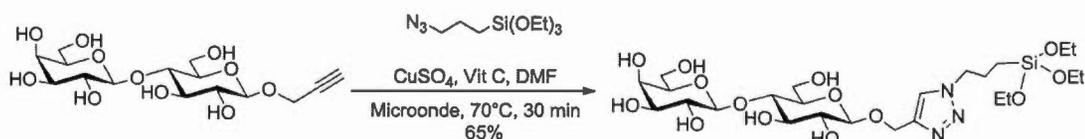


Schéma 2.7 Synthèse du lactose modifié triéthoxysilane

Les composés 3-azido(propyl) triéthoxysilane 1 (111mg, 0.45 mmol, 1.5 équiv), le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15 mg, 0.06 mmol, 0.2 équiv) et l'ascorbate de sodium (12 mg, 0.06 mmol, 0.2 équiv) ont été ajoutés a une solution de lactoside propargylé (200 mg, 0.30 mmol, 1équiv) dans du DMF pure (3mL) et une petite quantité d'eau distillé (1mL) pour dissoudre le sucre, le tout a été mit dans un tube scellé allant au microonde. Le mélange réactionnel à été agité sous les radiations du micro-onde pendant 30 minutes à la température ($T= 70^\circ\text{C}$). Par la suite, le mélange obtenue a été concentré jusqu' à élimination complète du DMF. Un volume de (7mL) d'eau déstillé a été ajouté au mélange, le tout a été mis dans un tube a dialyse en cellulose dont le diamètre d'extension est entre (500- 1000D), le tube a été plongé dans un b cher contenant de l'eau distillé pendant 2 heures, l'eau du b cher a été chang e plusieurs fois (X4). Les parois du tube à dilalyse sont constituées de membranes semiperm eables, qui permettent aux molécules ayant des tailles plus petites comme le CuSO_4 et l'ascorbate de sodium de passer a travers la parois selon le principe de l'osmose. Finalement, le produit liophilis  a été récupéré avec un rendement de 65 %. Sur les spectre ^1H RMN, on note une disparition totale des signaux caractéristiques liés aux groupements acétyles vers 1.8-2.2 ppm, et conservation des signaux caractéristiques aux groupements O-Et vers les champs

faibles confirmant ainsi une dé-O-acétylation complète du composé tout en conservant sa structure, suite à la présence des groupements (EOt), (avec 9 protons du $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ vers 1.2 ppm et les 6 protons du $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ vers 3.7 ppm. La pureté du produit finale nommé Lac-TEOS-OH est confirmé aussi par spectre HRMS, les spectres correspondants sont présentés sur les figures 2.10 et 2.11 respectivement.

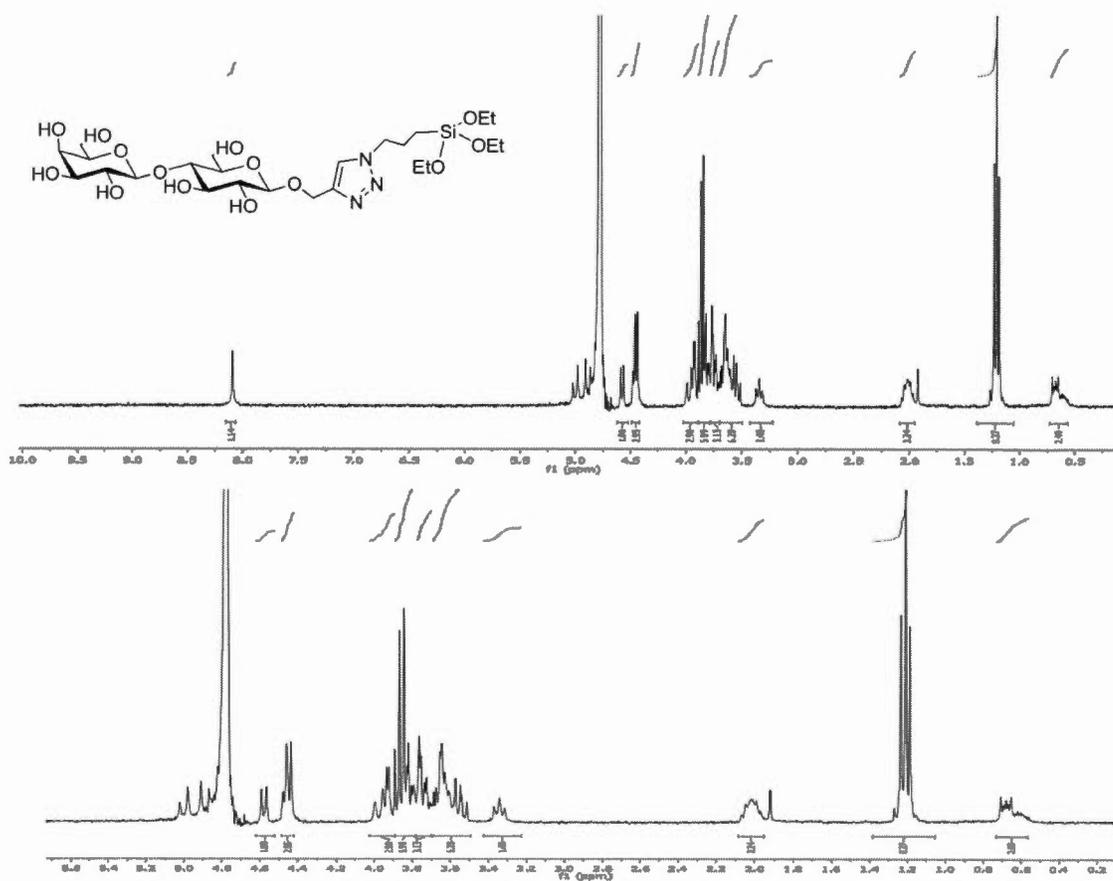


Figure 2.10 Spectre RMN ^1H (300 MHz, D_2O), du composé 7

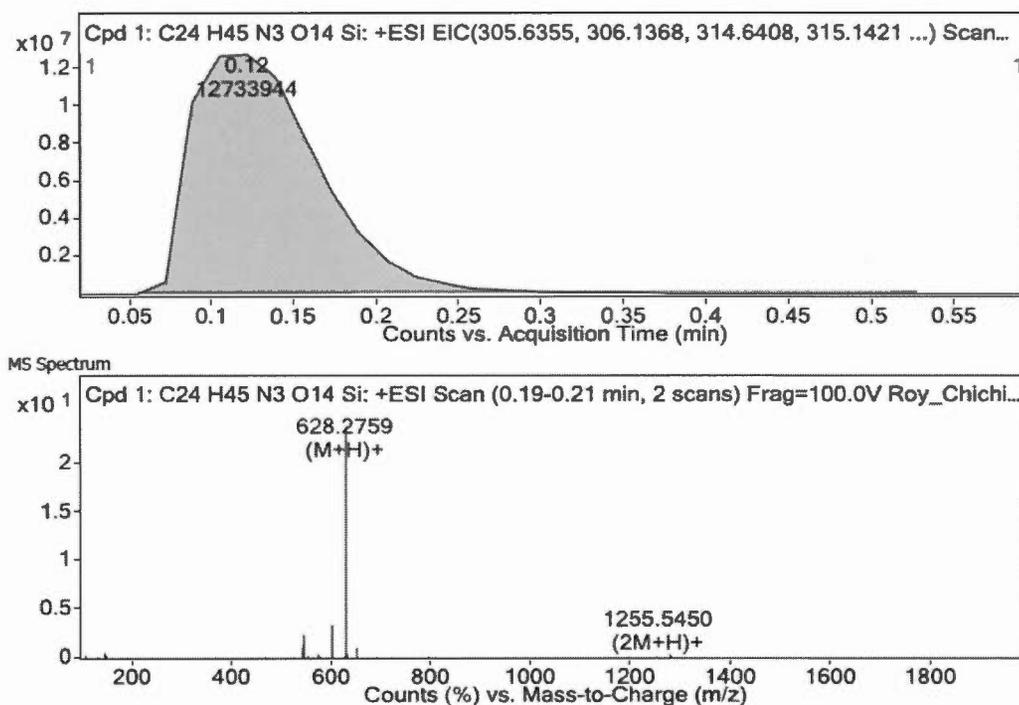


Figure 2.11 Spectre HRMS de composé 7

2.7 Préparation des matériaux

Le traitement préliminaire de l'argile naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases denses (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres (< 2 μ m), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodée. Nous symboliserons notre montmorillonite sodée dans la suite de notre travail par NaMt.

2.7.1 Préparation de la montmorillonite sodée

Cette opération consiste à éliminer les impuretés qui se trouvent dans l'argile comme la matière organique, les sulfures de fer formés, le quartz, les hydroxydes et oxydes d'aluminium.

La bentonite brute fournie par Aldrich avec un rapport pondéral silice/alumine de 1.58 a été purifiée selon une procédure décrite ci dessous.⁹³ Un échantillon de bentonite brute a subit d'abord une sédimentation, cette méthode est basé sur la loi de Stockes qui relie la taille des particules à leurs vitesses de sédimentation V.⁹⁴

$$V = 2g r^2 (\rho - \sigma) / 9\eta \quad (2.1)$$

Ou :

r : rayon de la particule supposé sphérique (cm)

ρ : masse volumique de la particule.

σ : masse volumique de l'eau (1g. cm⁻³ à 20 °C).

η : coefficient de viscosité de l'eau (10⁻² poise à 20 °C).

La vitesse de sédimentation s'écrit alors en fonction du diamètre « **d** » des particules.

Le procédé de sédimentation consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon d'argile brute naturelle (10 g) dans une éprouvette à robinet d'un litre de capacité rempli d'eau distillée (1000 mL). La suspension d'argile est soumise à une forte agitation pendant 2 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension. Les 800 mL de solution dépassant le robinet sont récupérées puis réajustée à 1000 mL par addition d'eau distillée, puis laissées au repos pendant 17 heures après avoir ajusté le volume de ce surnageant à 1000 ml avec de l'eau distillée. Après cela, les 800 ml du surnageant sont récupérés et traités avec de l'acide chlorhydrique de concentration (0.1N) durant un temps de contact très court (15 min), filtré et lavé et finalement ozoné afin d'éliminer la matière organique restante. La fraction récupéré est dispersée

⁹³ Azzouz, A., et al. *App. Cat. A.* **2003**, 1-13.

⁹⁴ Lamb, H., *Hydrodynamics.* (6th ed). **1994**.

dans des cristallisoirs afin de sécher à température ambiante. La poudre récupérée est une argile dont le diamètre des particules est inférieur à 2 μm .

La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile, la procédure a été appliquée selon les travaux décrits par ailleurs.^{95, 96, 97} Ceci se fait par échange ionique avec une solution de NaCl, 10 g d'argile purifiée, sont mis dans 1 litre d'eau distillée avec 100 g de NaCl, puis agitée pendant (3- 4h) à la température $T= 80^{\circ}\text{C}$. La solution est laissée décanter 2 heures environ jusqu'à ce que le surnageant soit clair. Ce dernier est remplacé par de l'eau distillée et à nouveau agité pendant 20 minutes, puis placé dans une ampoule à décanter pendant 24 heures. La fraction lourde est extraite environ (2 %) en volume, le reste en montmorillonite est placé dans une centrifugeuse à (4000 rpm/ min) pendant 20 minutes. L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlore (test au AgNO_3), la montmorillonite sodée obtenue sera nommée NaMt.

2.8 Procédure de greffage chimique

La montmorillonite sodée préparée a été utilisée comme un matériau support pour le greffage chimique de la molécule organique synthétisée auparavant Lac-TES-(OH). Cette méthode permettra non seulement d'augmenter la surface spécifique du matériau ainsi que sa porosité, elle offrira plus de sites d'adsorption pour le dioxyde de carbone.

Une quantité de 1 g de NaMt a été mis sous agitation dans 100 mL de mélange de solvants eau /EtOH (25: 75) qui contient 300 mg de la molécule Lac-TES(OH)

⁹⁵ Massi, A., Nanni, D. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 3791-3807.

⁹⁶ Azzouz, A., et al. *Adsorption.* **2013**, 19, 909-918.

⁹⁷ Azzouz, A., et al. *J. Greenhouse. Gas. Control.* **2013**, 17, 140-147

dissoute, durant un temps de contact de 5 heures.⁶¹ Après refroidissement, la poudre obtenue nommée LTES-Mt, a été filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de la molécule organique greffée. Finalement la fraction de la montmorillonite modifiée récupérée, a été mis dans des cristallisoirs et laissé pour sécher sous vide à la température ambiante pendant 24h avec un rendement de 78%, (schéma 2.8).

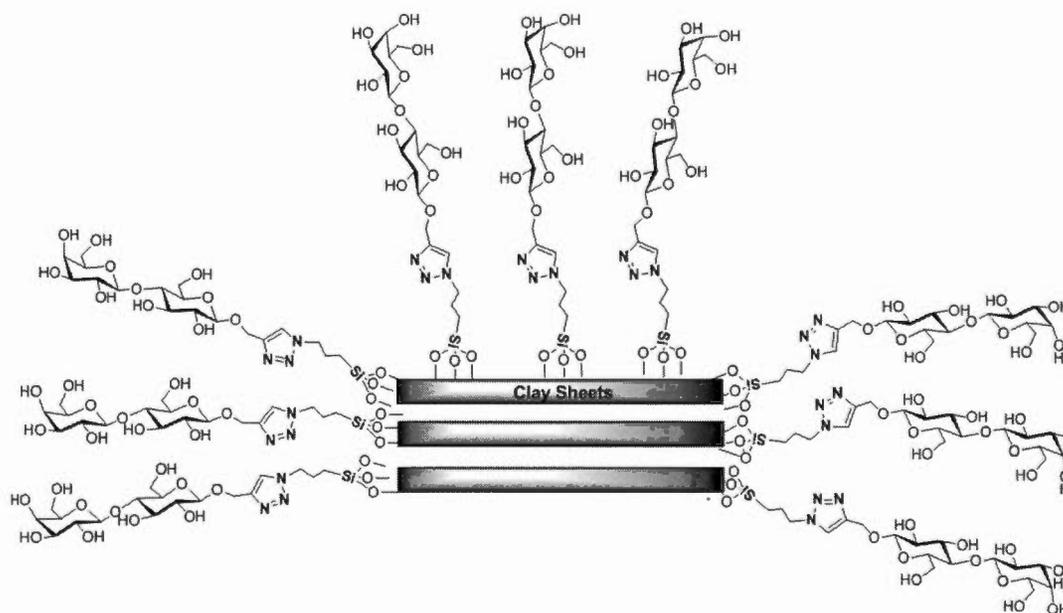


Schéma 2.8 Greffage de LTES-OH sur la montmorillonite sodée

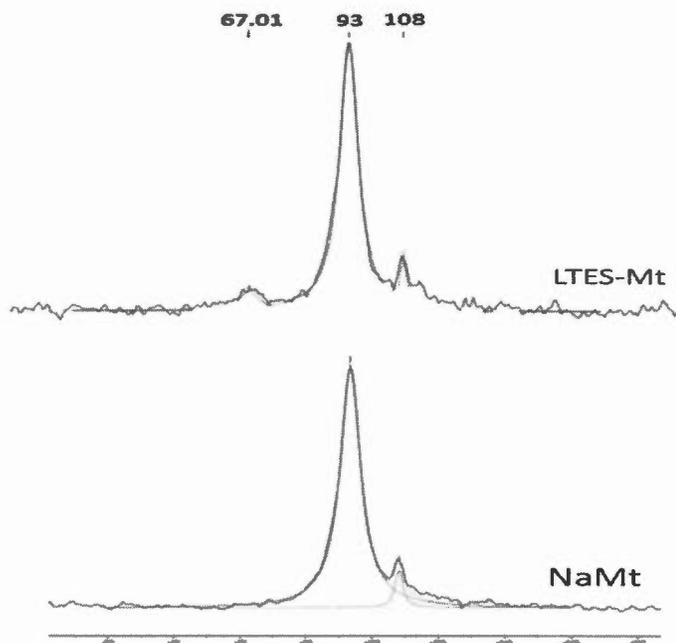


Figure 2.12 Spectre RMN ^{29}Si (600 MHz) de la montmorillonite sodée NaMt et la montmorillonite greffée LTES-Mt

Les spectres RMN ^{29}Si à l'état solide de la montmorillonite sodée Na-Mt et le matériau LTES-Mt greffé sont présentés dans la figure 2. 12. Les deux spectres affichent des pics importants à 93 et 108 ppm respectivement. Ces derniers, peuvent être assignés à différents sites de Si, de type $[(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2]$ et $[(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})]$ respectivement, qui sont classés sur la base des nombres total des groupements silanols. Il a été observé, qu'un autre pic distinct à 67.01 ppm apparait sur le spectre de l'échantillon LTES-Mt, ce pic est attribué aux sites de silicium fonctionnalisés par la molécule organique Lac-TES-(OH) nommée $[\text{R}(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})]$ confirmant ainsi, la réussite de la réaction du greffage chimique.

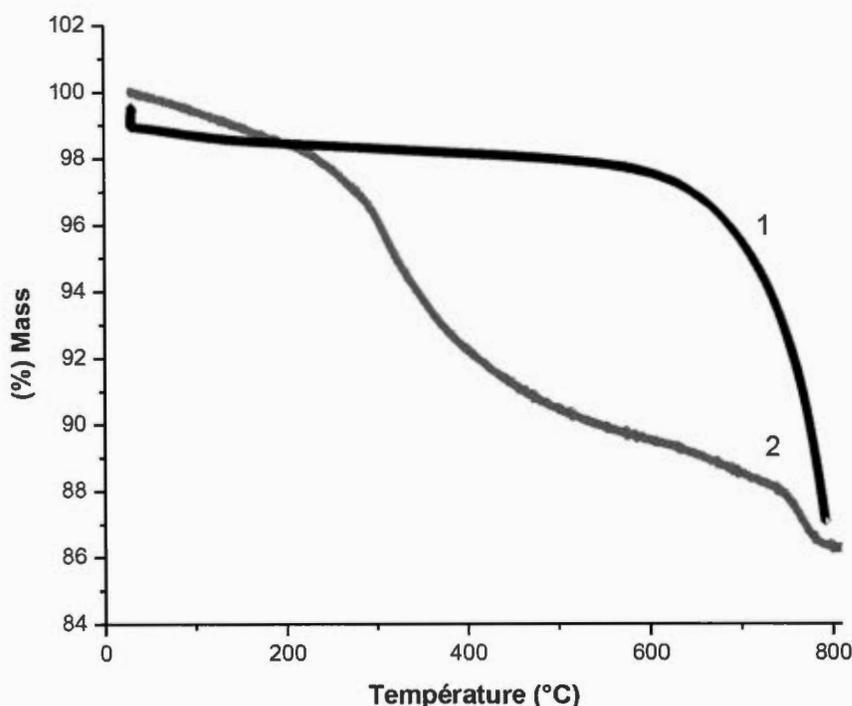


Figure 2.13 Spectre Thermogravimétrique ATG de la montmorillonite sodée NaMt et la montmorillonite greffée chimiquement LTES-Mt

Pour appuyer notre résultat, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique afin de suivre les changements dans la structure cristalline du matériaux avant et après greffage chimique. Le tracé de la figure 2.13 montre les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) des deux échantillons : argile précurseur, NaMt et montmorillonite modifiée par greffage chimique LTES-Mt. La première perte de masse observée dans l'échantillons de montmorillonite correspond en général au départ de l'eau libre a partir de 100 °C. Vers 250 °C, le complexe préparé montre une perte de masse très importante qui correspond aux molécules de Lac-TES-(OH). Nous observons aussi d'autres pertes de masses attribuées à la déshydroxylation (-OH) entre 600 et 760 °C des feuillets de la montmorillonite.

CHAPITRE III

COMPLEXE SULFURÉ DENDRITIQUE-MONTMORILLONITE AVEC DES NANOPARTICULES DE Cu^0 HAUTEMENT STABILISÉS POUR LA CAPTURE RÉVERSIBLE D'HYDROGÈNE

L'objectif de ce chapitre est de montrer de nouvelles voies de synthèse pour la modification de la montmorillonite sodée. Une stratégie nouvelle, efficace et différente du greffage chimique sera adoptée afin d'augmenter les sites d'adsorption et d'augmenter l'affinité du matériau envers d'hydrogène ainsi que le CO_2 .

De nombreuses études ont démontré que l'intercalation par échange de cations produit un grand espace entre les couches selon l'effet stérique de la partie organique, même à de faibles teneurs de substitution, aussi les cations insérés sont supposés avoir des positions régulières entre les feuillets d'argile. Les espaces intercalaires sont supposés être au moins égale à l'épaisseur de deux couches de cations organiques.^{61,98} En apparence, la force du comportement organophile-hydrophile doit dépendre de manière significative du type des groupements fonctionnels organiques à insérer dans les espaces entre les couches du minéral d'argile et de la polarité des ions dans la solution d'imprégnation.

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé le greffage chimique en se basant sur des travaux antérieurs dans notre laboratoire⁹⁹ comme méthode efficace pour multiplier les sites d'adsorption et augmenter le caractère hydrophile de la montmorillonite sodée en insérant des composés organophiles sur sa surface.

⁹⁸ Toh, C.L., *et al. Phys. Chem. B.* **2010**, 114, 207-214.

⁹⁹ Azzouz, A., *et al. ChemsusChem.* **2015**, 8, 800-803.

Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode efficace pour la synthèse de nanoparticules de cuivre métallique (Cu^0NP), situées entre les branches d'un dendrimère inséré entre les feuillets d'une montmorillonite et stabilisées par plusieurs groupes tels que les atomes de soufre et d'oxygène (schéma 3.1). L'échange de cations de Na- montmorillonite avec le cation 4-(prop-2-ynyloxy)anilinium suivi de la réaction de photolyse (thiol-yne) avec le thioglycérol sous radiations UV. Cette modification confère à la montmorillonite un caractère organophile (schéma 3.2). La réaction de couplage photoactivée est devenue comme une chimie clic très puissante pour l'obtention des matériaux fonctionnels avancés.^{100,101}

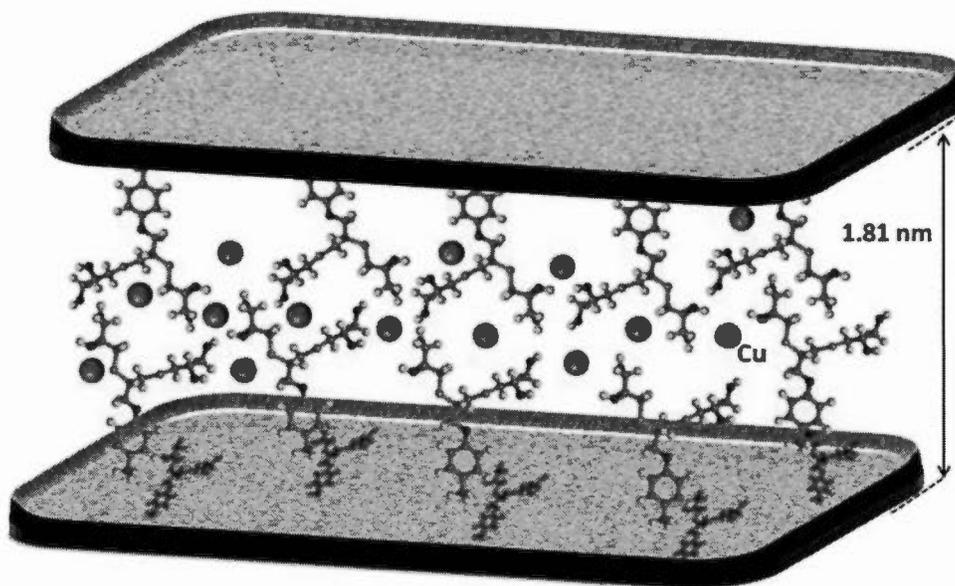


Schéma 3.1 Structure de la matrice organo -Montmorillonite dopée de nanoparticules de Cuivre métallique (Cu^0).

¹⁰⁰ Senyurt, H. Wei., et al. *Macromolecules*. 2007, 40, 4901-4909.

¹⁰¹ Rahane, S, B., et al. *J. Mater. Chem*. 2012, 22, 932-943.

3.1 Préparation de N-[4-(Prop-2-ynoxy) phenyl] acetamide **8**.

En premier, nous avons procédé à la fonctionnalisation de l'acétamide avec un alcyne afin d'effectuer le couplage en utilisant la chimie clic avec la molécule désirée.

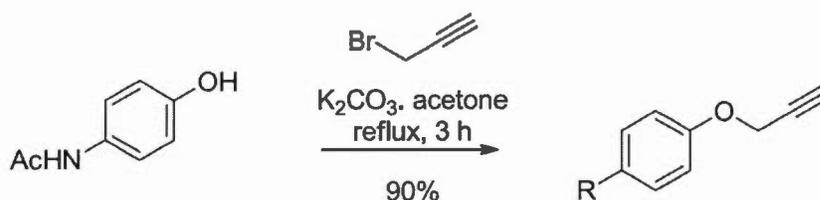


Schéma 3.2 Synthèse du composé 8.

La propargylation du 4-acétamidophénol (10.00 g, 66.16 mmol, 1.0 equiv.) a été faite suivant la procédure décrite par ailleurs,¹⁰² en utilisant du carbonate de potassium, K₂CO₃ (18.29 g, 132.32 mmol, 2.0 equiv) dans (100 mL) de acétone sec, le mélange réactionnel a été chauffé sous reflux pendant 3 h, après refroidissement à la température ambiante, le mélange a été diluée avec l'acétate d'éthyle (15 mL). La phase organique a été lavée avec une quantité de NaCl saturée, ainsi que l'eau distillée plusieurs fois (3X), concentré a l'aide du Rotavap jusqu'à évaporation complète du solvant. Le produit brut a été purifié avec chromatographie sur colonne de silice SiO₂ en utilisant du dichlorométhane et de méthanol (DCM/ MeOH, 96: 4.), le produit final a été obtenu sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 90 %, (11.27 g, 59.54 mmol). Le spectre RMN ¹H ainsi que le spectre RMN ¹³C sont présentés sur la figure 3.1.

¹⁰² Wang, y., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1915-1918.

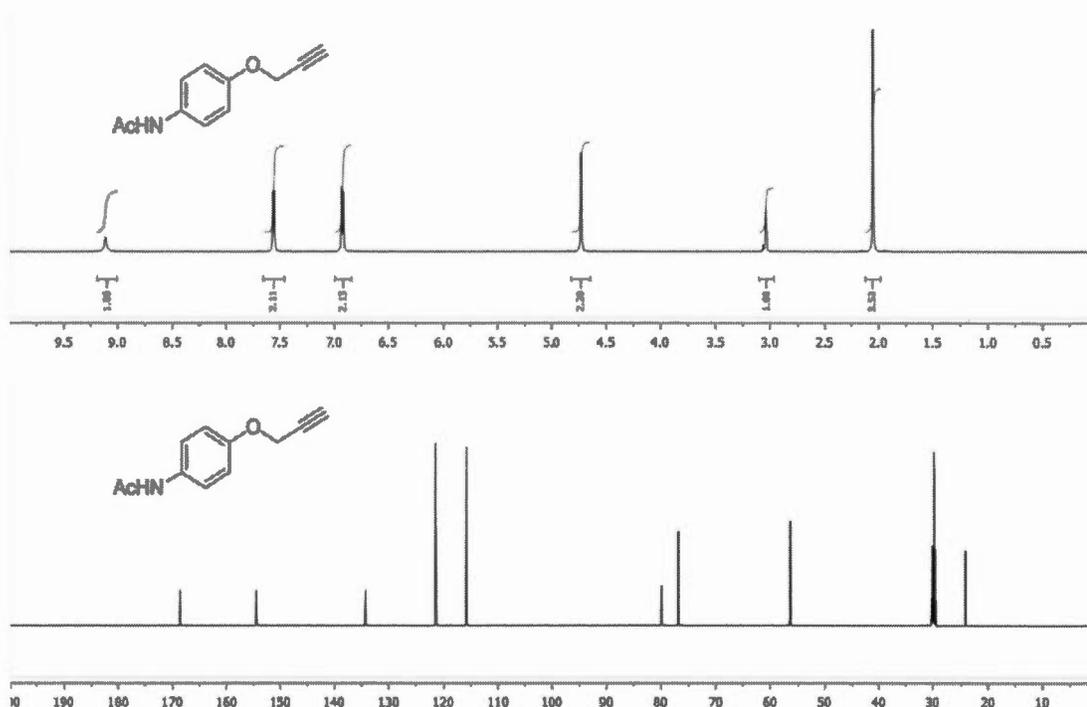


Figure 3.1 Spectre ^1H et ^{13}C NMR (600 et 125 MHz, acetone- d_6) du composé **8**

3.2 Préparation de *N*-(4-(2,3-bis(2,3-dihydroxypropylthio)propoxy)phenyl)acetamide, composé **9**.

Afin de démontrer la réussite de la réaction de thiol-yne sur la Na-montmorillonite échangé avec le cation 4-(prop-2-ynoxy)anilinium, la synthèse du composé **10** a été tout d'abord effectuée en solution.

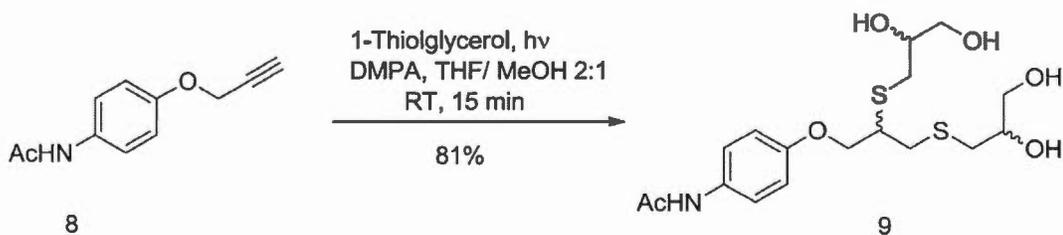


Schéma 3.3 Synthèse du composé **9**

Le composé **8**, (378 mg, 2.0 mmol, 1.0 equiv.), 1-thioglycerol (519 μ L, 6.0 mmol, 3.0 equiv.) et 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMAP, 5 mg, 0.02 mmol, 0.01 equiv.) ont été solubilisée dans un mélange de solvants (THF/MeOH 2:1, 3 mL) dans une cellule photométrique et laissé sous agitation à la température ambiante sous des radiation de 365 nm pendant 15 min. Le mélange réactionnel a été dilué avec du MeOH et concentré sous pression réduite à l'aide du Rotavap. Le résidu a été purifié par chromatographie sur colonne de silice SiO₄ en utilisant du (DCM-MeOH 9:1) pour donner le produit final **10** (mélange de diastérisomères) comme une huile de couleur jaune pâle avec un rendement de 81 %. Le spectre RMN ¹H ainsi que le spectre RMN ¹³C sont présentés sur la figure 3. 2.

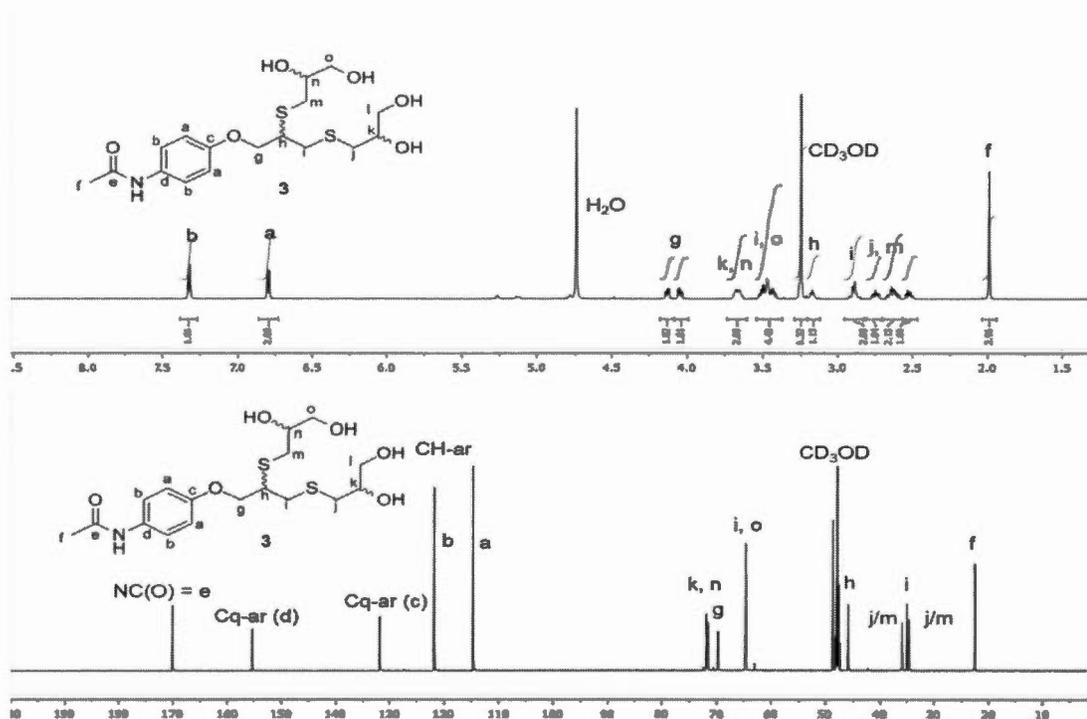


Figure 3.2 Spectre ¹H et ¹³C NMR (600 et 125 MHz, acetone-*d*₆) du composé **9**.

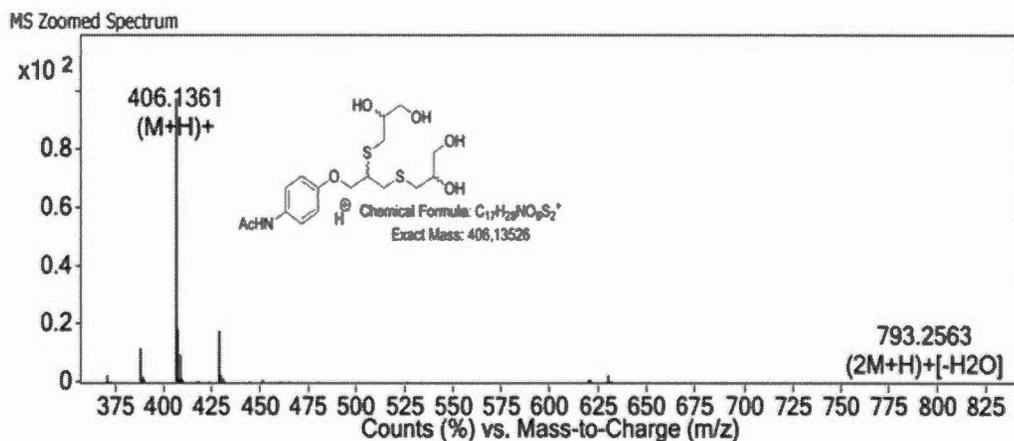


Figure 3.3 Spectre HRMS du composé 9

3.3 Préparation de 4-(Prop-2-ynyloxy)aniline chlorhydrate (PBA) 10.¹⁰³

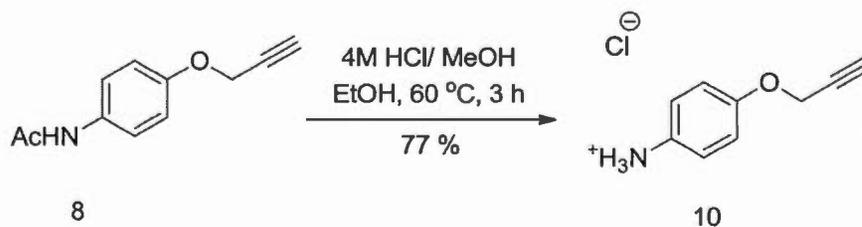


Figure 3.4 Synthèse de composé 10

Une solution de HCl dans du MeOH (4M, 10 mL) est ajoutée à une solution de composé 8 (1.89 g, 10.0 mmol, 1.0 equiv.) dans l'éthanol (15mL), le mélange est

¹⁰³ Ye, Y. S., et al. *Polymer*. 2010, 51, 430-436.

agité à 60 °C pendant 3 h. Après refroidissement à la température ambiante, le produit obtenu, a été isolé par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'éthyle acétate (1.40 g, 7.7 mmol) avec un rendement de 77 %. Le composé **11** a été greffé sur la montmorillonite sodée NaMt préparée auparavant via la procédure d'échange cationique.

3.4 Modification de la montmorillonite

3.4.1 Préparation de la montmorillonite propargylée

La montmorillonite propargylée nommée (**Pg-Mt**) a été préparée par échange cationique (schéma 3.5). Une suspension argileuse constituée de 1g de NaMt dans 30 ml d'eau nanopure, a été mise sous agitation pendant 1h, le composé **11** (PBA) (200 mg, 1mmole) a été mis dans 10 ml d'eau nanopure, le tout est ajouté à la suspension argileuse préparé, et mis sous agitation à une température de 60 °C pendant 24 h. Après refroidissement à la température ambiante, le mélange réactionnel a été filtré et lavé plusieurs fois (X3) avec de l'eau désionisée afin d'éliminer l'excès de sels. Le produit final a été séché sous vide à la température ambiante pendant 24 h. Le spectre IRTF du matériau **Pg-Mt** préparé est présenté sur la figure 3.4 (courbe 2).

3.4.2 Préparation de thiol-yne-organo montmorillonite (T-Mt)

L'étape suivante consiste en la fonctionnalisation du matériau préparé auparavant **Pg-Mt** par des groupements hydroxyles (OH) afin d'augmenter le caractère basique de la montmorillonite et d'incorporer les atomes de soufre et d'oxygène qui ont une affinité considérable vers les nanoparticules métalliques.¹⁰² Le matériau **Pg-Mt** (250 mg, 0.338 mmol, 1 équiv) a été dispersé dans un mélange de solvants MeOH/ H₂O, 3:1 (10 ml) et laissé sous agitation constante pendant 1h. Thioglycérol (0.586 ml, 6.77 mmol, 20 équiv), dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (86 mg, 0.346 mmol, 0.2 équiv) sont ajoutés à la suspension argileuse **Pg-Mt** dans une cellule adaptée sous radiations

Ultraviolet à une longueur d'onde de $\lambda = 365$ nm et laissé sous agitation pendant 30 minutes à la température de la pièce. Le produit obtenu a été isolé par centrifugation et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée pour éliminer tout excès de produit organique non réactif et finalement séché sous vide à la température ambiante durant 24 h schéma 3. 5. Le produit final est nommé T-Mt.

3.4.3 Dispersion des nanoparticules de cuivre

Une suspension argileuse qui contient le matériaux T-Mt (0.5g) dans de l'eau désionisée (15mL) a été dispersée dans une solution aqueuse de Nitrate de Cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.9 mmol) à la température ambiante pendant 6h, avec l'utilisation de NaBH_4 (9 mmol) comme agent réducteur. Le mélange réactionnel tourne au brun due à la formation de Cu^0 NPs. Le matériau T-Mt dopé du cuivre est nommé Cu^0 /T-Mt (Schéma 3. 5).

3.5 Changement de la structure de la montmorillonite après modification

Les modifications effectués sur la NaMt ont été suivis par le spectre IRTF (Figure 3.5).

3.5.1 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges à transformé de Fourier (IRTF) ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Nicolet 6700, fonctionnant avec le mode Reflectance Total atténué (ATR), (cristal en diamant) dans la gamme de $4000\text{-}600$ cm^{-1} . Les échantillons ont été tel quels sans aucun conditionnement.

Les spectres IR de la montmorillonite sodée NaMt, de la montmorillonite modifiée au cation (PBA) Pg-Mt, la montmorillonite Pg-Mt après la réaction de thiol-yne T-Mt et finalement la T-Mt après insertion des nanoparticules de cuivre Cu^0 /T-Mt sont présentés sur la figures 3.5.

Le spectre de l'argile NaMt (courbe 1) montre une large bande d'absorption située entre 3200-3700 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, avec un pic intense situé à 3620 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à Si à 3627.73 cm^{-1} .

- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3385 cm^{-1} .
- Le pic centré vers 1637.6 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- La bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centré vers 1043.6 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

Sur le spectre IRTF de l'échantillon Pg-Mt (courbe 2), nous observons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques, elles confirment l'insertion des molécules de cation ammonium, 4-(Prop-2-ynyloxy)benzenaminium (PBA) dans les argiles échangés.

- la bande observé a 3296.26 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $\equiv\text{C-H}$ caractérisant les groupements alcynes terminaux.
- la bande intense observée a 1508 cm^{-1} est attribuée au liaisons $\text{C}=\text{C}$ aromatiques,
- les bandes situées à 818.27- 796.36 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence de l'ammonium primaire R-NH_3^+ et C-N, elles confirment l'échange cationique sur l'échantillon argileux Pg-Mt

Il est important de noter que les intensités de bandes caractéristiques aux groupements OH n'ont pas diminué après la modification et les bandes caractéristiques d'ammonium $R-NH^{3+}$ ne sont pas masquées dans le spectre IRTF de l'argile modifiée, cela s'explique par la pureté du matériau et l'échange effective de 4-(Prop-2-ynoxy)benzenaminium (PBA) dans l'argile précurseur.

Sur le spectre IRTF de l'échantillon T-Mt

La comparaison des spectres infrarouge de la montmorillonite modifié T-Mt et de la montmorillonite échangé avec l'ammonium primaire Pg-Mt, laissent apparaître une disparition totale de la bande d'élongation de groupement alcynes $\equiv C-H$, observée auparavant vers 3296 cm^{-1} , attestant de la réussite de la réaction d'addition de thiol-yne entre le thioglycérol et le groupement propargyl de l'ammonium, 4-(prop-2-ynoxy)benzenaminium (PBA).

- la bande observée vers 1449 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence CH_2 déformation.
- la bande observée vers 1508.47 cm^{-1} est attribuée au liaisons $C=C$ aromatiques, est toujours présente après la réaction de thiol-yne.

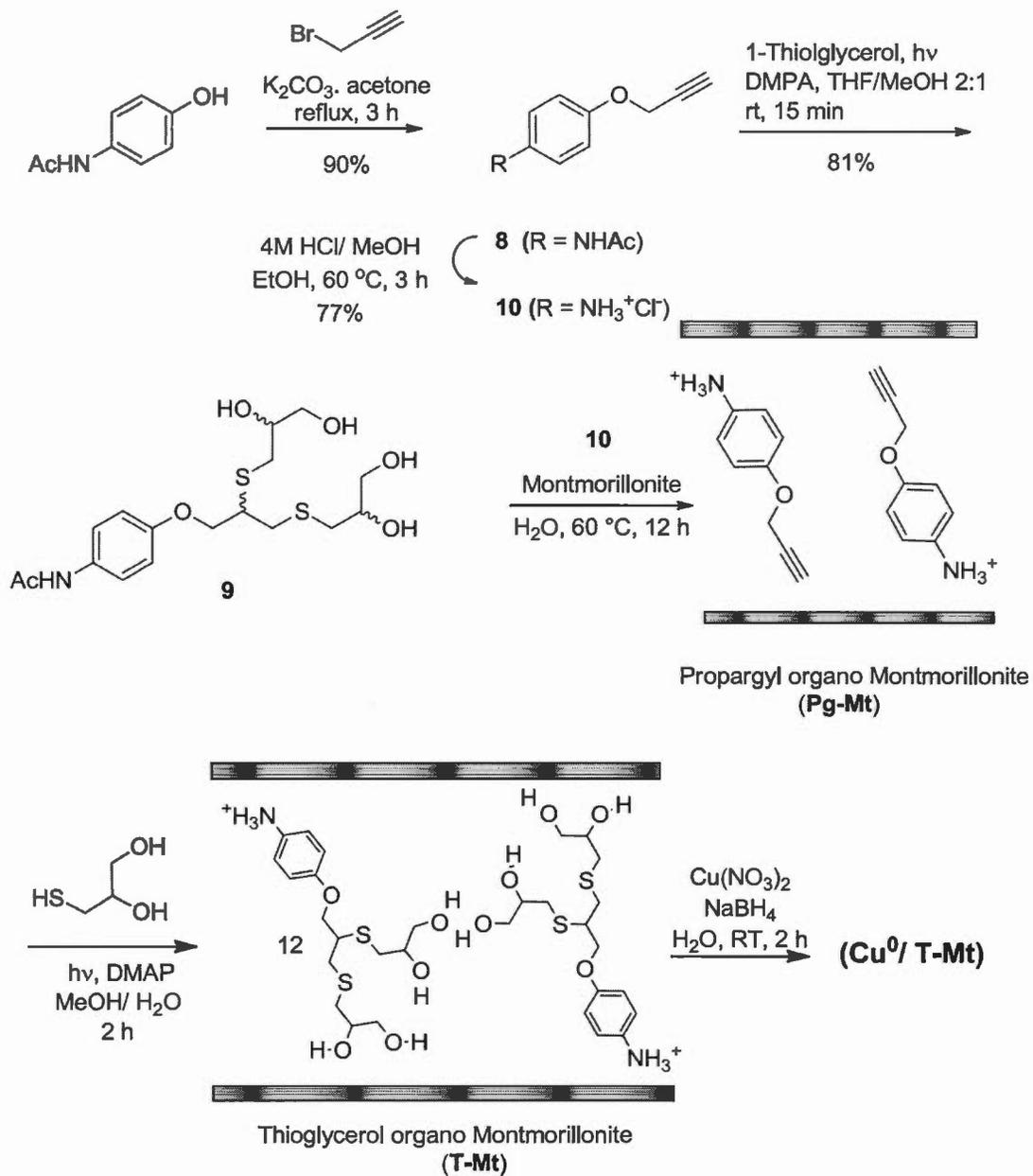


Schéma 3.4 Stratégie de synthèse de la matrice Organo-Montmorillonite dopée de nanoparticules de Cuivre métallique Cu^0 .

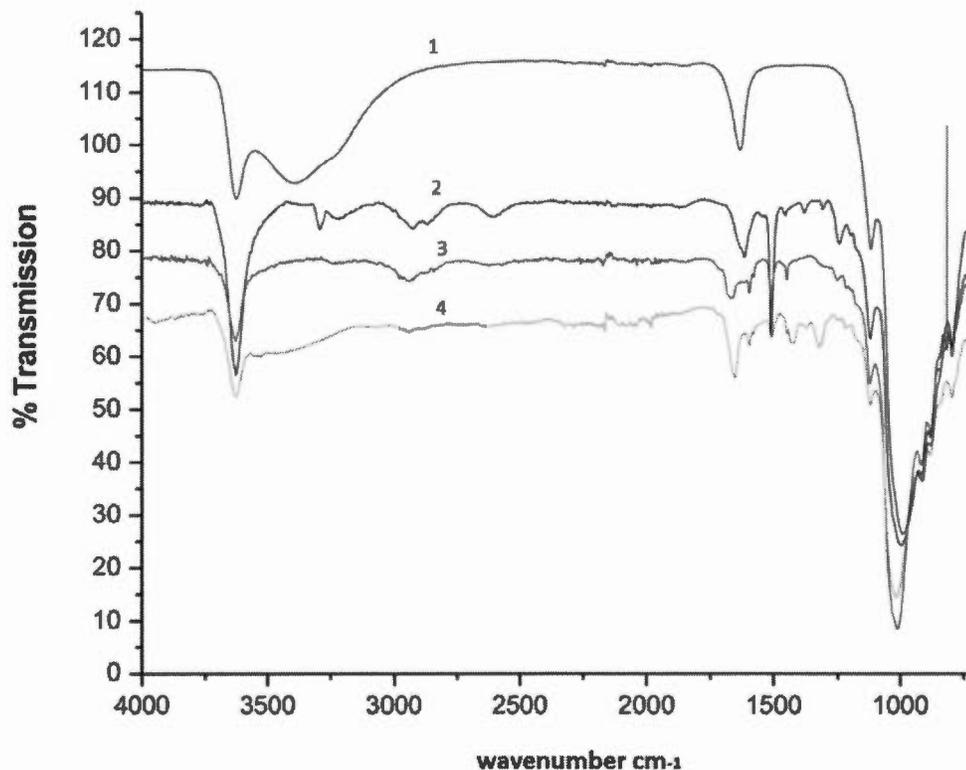


Figure 3.5 Spectres IRTF après les modifications de la montmorillonite sodée: 1. NaMt; 2. Pg-Mt; 3. T-Mt; 4. Cu⁰/T-Mt.

3.5.2 Diffraction des rayons X (DRX)

- Introduction

La diffraction rayons X (DRX), permet de déduire la composition minéralogique des assemblages argileux.

La modification de la montmorillonite sodée par le cation PBA, le thioglycérol et les nanoparticules de cuivre Cu⁰ peut être étudiée par la méthode de diffraction de rayons X. Cette méthode fournit des informations concernant l'orientation du cation

organique inséré ou bien le nombre de couche adsorbé dans l'espace interfoliaire des feuillets d'argile. L'orientation de cation PBA et les molécules de thioglycérol adsorbées peut être déduites à partir des dimensions moléculaires du cation, du thioglycérol adsorbé et la distance interlamellaire de l'argile. En théorie, les minéraux argileux sont relativement simples à étudier, néanmoins, ils peuvent contenir des minéraux amorphes ou des oxydes de silicium, de fer ou d'aluminium mal cristallisés sur sa surface, ce qui rend difficile la position de la molécule organique invitée dans la structure du minérale argileux.¹⁰⁴

Les matériaux synthétisés caractérisés par diffraction des rayons X en utilisant un appareil Siemens D5000 avec la raie Co-K α = 1.7890 Å).

- Préparation des échantillons

Les conditions de préparation des échantillons sont identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés.¹⁰⁵ Les suspensions diluées à 1 % dans l'eau déminéralisée sont déposés sur des lames de verres (30 x 45 mm²) puis séchés à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toute autres perturbations. Ainsi, les feuillets de l'argile sodée sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001. Après 24 heures de séchage à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

La Figure 3.6 présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodée NaMt (courbe 1), de la montmorillonite modifiée au cation (PBA) Pg-Mt (courbe 2), l'échantillon T-Mt (courbe 3) et l'échantillon au NP de cuivre Cu⁰T-Mt (courbe 4).

¹⁰⁴ Gitipour, S., et al. *J. Int. Sci.*, **1997**, 196, 191-198.

¹⁰⁵ Moore, D, M., et al. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, **1989**, Oxf. Uni, Pre.

Les spectres des quatre matériaux sont superposés pour permettre une meilleure comparaison.

L'examen du diffractogramme de l'argile Na-Mt, montre que le principal minéral dans l'échantillon est la montmorillonite, confirmation faite par la présence des raies intenses caractéristiques localisée à $2\theta = 8.9^\circ$ et 17.85° et aussi la présence d'autres raies moins intenses caractéristiques à d'autres phases cristallines telles que la cristoballite et la calcite.

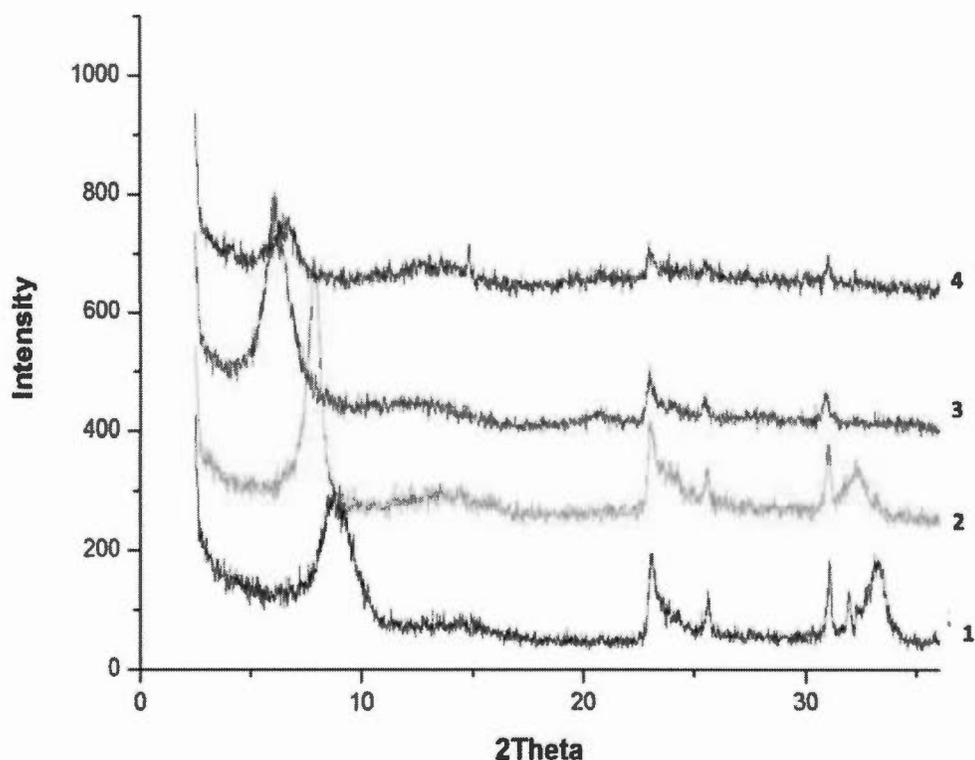


Figure 3.6 Évolution des Spectre DRX après les modifications de la montmorillonite sodée: 1. NaMt; 2. Pg-Mt; 3. T-Mt; 4. $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$.

L'examen du spectre de l'échantillon Pg-Mt (courbe 2) montre une modification notable de la montmorillonite avec :

- Une intensification de la raie 001 correspondante à la montmorillonite localisée à $2\theta = 7.6^\circ$ est observée indiquant une amélioration de l'arrangement parallèle des feuillets de la montmorillonite, ainsi qu'une incorporation uniforme du cation PBA dans l'espace interfoliaire.
- L'examen des diffractogrammes montre aussi un accroissement considérable de la distance interfoliaire pour la montmorillonite modifiée Pg-Mt (de 11.38 à 12.97 Å) avec un léger déplacement de la raie d_{001} vers les faibles valeurs de l'angle.

L'examen du spectre de l'échantillon T-Mt (courbe 3) montre un changement considérable avec :

- Une forte intensification de la raie 001 correspondante à la montmorillonite localisée à $2\theta = 5.9^\circ$. Ceci démontre encore une fois un arrangement parallèle encore meilleurs des feuillets de la montmorillonite suite à la réaction de thiol-yne.
- Un accroissement considérable de la distance interfoliaire de 12.97 Å à 18.06 Å avec un important déplacement de la raie d_{001} vers les faibles valeurs de l'angle 2θ .

Cet écartement considérable des feuillets du minéral argileux (12.97 Å à 18.06 Å) laisse prévoir une réaction complète entre le cation PBA inséré auparavant et le thioglycérol.

Sur le spectre de l'échantillon $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$ (courbe 4) les observations suivantes ont été effectuées.

- Le pic correspondant à la montmorillonite est beaucoup moins intense, ce qui laisse prévoir une détérioration de l'arrangement des feuillets de la montmorillonite sodée après insertion des nanoparticules de cuivre Cu^0 . Cette détérioration s'explique par une forte interaction entre le cuivre métallique et

l'oxygène du composé **12** formé¹⁰² (voir schéma 3.1). Les valeurs des distances d_{001} sont présentées dans le Tableau 3.1

Tableau 3.1 Caractéristiques des supports modifiés avant et après incorporation des Nanoparticules

| Échantillon | Procédure de préparation | Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a | Volume des pores ($\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$) ^b | d_{001} (Å) | CRC ^c $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|--|---|--|---|--------------------------|--|
| NaMt | purification de bentonite Aldrich | 54 | - | 11.38 | - |
| Pg-Mt | Échange d'ion avec PBA ^b | 22 | 0.171 (BJH méthode) | 12.97 | - |
| Thioglycerol-organo-montmorillonite (T-Mt) | Réaction de thiol-yne | 296 | 1.363 (BJH méthode) | 18.06 | 279.5 |
| Cu ⁰ /T-Mt | Dispersion de Cu ⁰ NP utilisant (Cu(NO ₃) ₂ 2.5 H ₂ O) | 76 | 0.142 | 15.52 | 94.1 |

^a La surface spécifique a été déterminée par les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et modèle de calculs BET;

^b Le volume des pores est déterminé par les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et modèle de calcul BJH;

^c Les mesures TPD de la capacité de rétention de CO₂ (CRC ont été effectuées entre 20 et 100°C sous un débit d'azote de 5mL. min⁻¹, après une saturation statique de 40 mg d'échantillon avec 200 mL de CO₂ sec, à 20°C;

^d La procédure d'échange ionique de la NaMt a été effectuée par imprégnation d'une solution aqueuse du cation 4-(Prop-2 ynyloxy)benzenaminium (PBA).

3.5.3 Mesure texturale de la surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques....etc. La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température.

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant représente la surface totale, (porosité ouverte comprise) par unité de masse de ce produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en m^2/g . Il est important, pour se faire une idée définie de ce qui se passe sur une surface, de posséder une méthode pour en déterminer ses dimensions. La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide est déterminée habituellement par deux méthodes : par adsorption- désorption d'azote, BET (Brunauer, Emmett et Teller - 1938) et par adsorption du bleu de méthylène (BM).

Les résultats des mesures de la surface spécifique (SSA) calculés en utilisant les isothermes adsorption- désorption d'azote suivant le modèle (BET) ainsi que les volumes des pores des échantillons synthétisés NaMt, Pg-Mt, T-Mt et $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$ sont présentés sur le tableau 3.1. Les échantillons utilisés ont été préalablement séché et dégazé à 100- 150 °C avec un dispositif Quantachrome et un contrôle du système de gaz automatique Autosorb.

La montmorillonite sodée a subi plusieurs changements dans sa surface spécifique durant les différentes étapes de sa modification. On note une réduction de la surface spécifique après insertion du cation PBA (Figure 3.5). Par contre, après la réaction de photolytique (thiol-yne), nous avons constaté un accroissement important et significative de $54 -297 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ceci se traduit par l'augmentation notable des

micropores (5-35 Å) et de la mésoporosité (35-200 nm) (Figure 3.7), ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus par diffraction de rayons X. On remarque une diminution brusque de la surface spécifique après incorporation des Nanoparticules métallique de cuivre. Pour l'échantillon T-Mt, nous obtenons la plus importante surface spécifique.

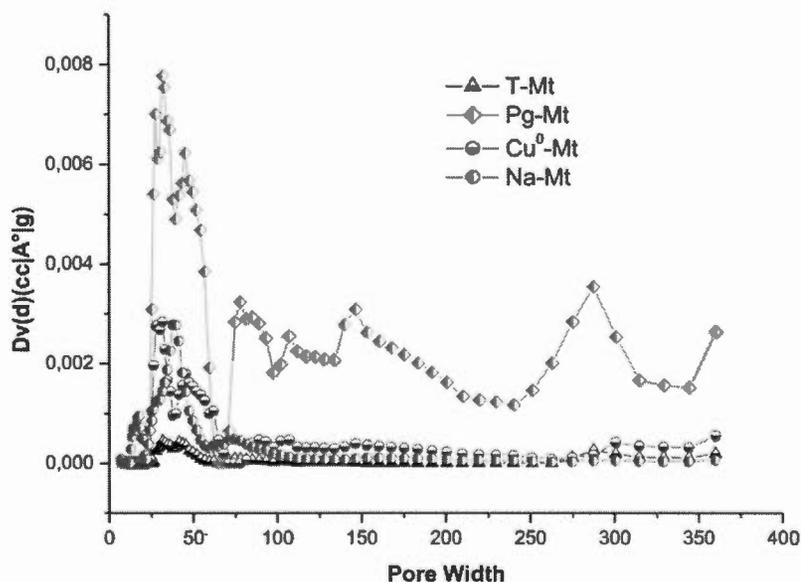


Figure 3.7 Distribution de la taille des pores calculées par adsorption-désorption d'azote, après dégazage pendant 4h à 100°C des échantillons T-Mt and Cu⁰/T-Mt, 80°C pour Pg-Mt and 120°C pour NaMt.

3.5.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc....

Le principe de la thermogravimétrie consiste à suivre en continu la perte de masse en fonction de la température et du temps. Au cours de la manipulation, il y a plusieurs réactions qui se produisent à différentes températures lors de la décomposition des matériaux. Pour mieux comprendre, en régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température certaines grandeurs doivent être établies et définies :

- Le degré d'avancement α : $\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f)$
Avec :
 m_0 : la masse initiale
 m_t : la masse à un instant t
 m_f : la masse finale
- Le pourcentage de la perte de masse $\% = m_t / m_0 \times 100$
- La dérivé $= (m_t - m_{t-1}) / (t - t_{-1}) \times 100$

Le tracé de la figure 3.8 montre les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) des quatre échantillons : argiles précurseur NaMt, argiles modifiée, Pg-Mt, T-Mt et Cu⁰/T-Mt. La Na-MT affiche une importante stabilité thermique puisqu'elle subit une décomposition thermique à partir de 600°C. Comme on s'y attendait, les argiles modifiées affichent une très faible stabilité par rapport à la NaMt. L'échantillons Pg-Mt enregistre une décomposition thermique à partir de 120 °C, l'échantillon T-Mt affiche la perte de masse plus importante et une décomposition thermique progressive quasi totale des molécules organiques insérés dans l'espace intercalaire du minérale argileux à partir de 100°C.

La forme de la courbe ATG correspondante à l'échantillon $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$, indique une stabilité thermique plus élevée par rapport à son homologue T-Mt, avec une perte de masse moins importante, cela se traduit par l'interaction entre les nanoparticules métalliques de cuivre Cu^0 et le soufre ainsi que l'oxygène présents dans la structure des molécules organiques insérés dans le vide interlamellaire du minéral argileux, mais la décomposition quasi totale est obtenue à 300-350°C.

Lors de l'insertion du Cu^0 dans la structure, le matériau acquiert une stabilité thermique jusqu'à 150°C. Ce résultat est d'une grande importance, car ainsi les adsorbants $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$, T-Mt, et Pg-Mt synthétisés seront étudiés par TPD dans l'intervalle de température entre 20-80°C.

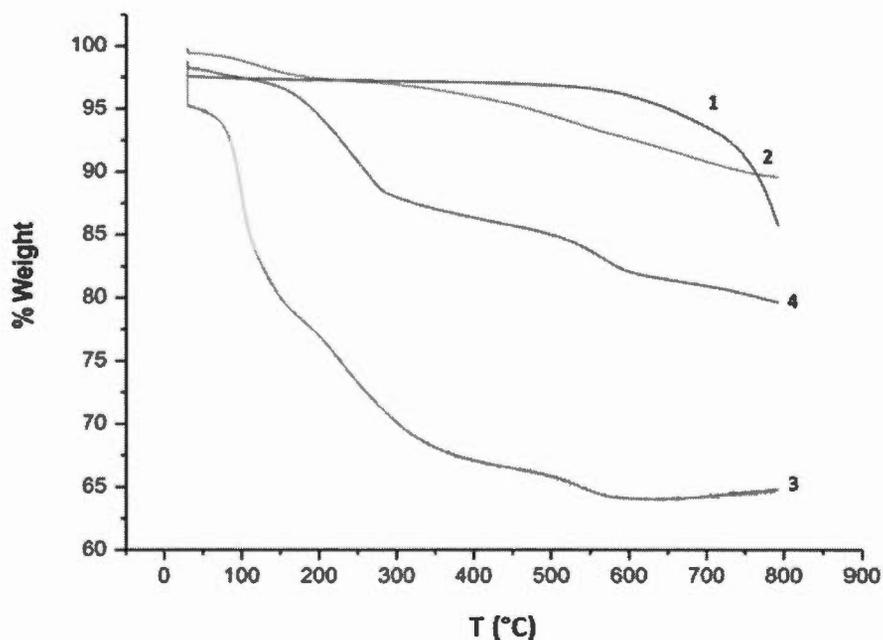


Figure 3.8 Spectres TGA après modification de NaMt, 1. NaMt; 2. Pg-Mt; 3. T-Mt, 4. $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$

3.6 Preuve pour la stabilisation des NPs de Cu⁰

Afin d'étudier la stabilisation des nanoparticules de cuivre NPs Cu⁰, nous avons fait l'étude RMN ¹³C du composé organique **10** (schéma 3.1), dans un milieu aqueux avant et après incorporation des cations Cu²⁺ ou Cu⁰ NPs. Des changements dans les déplacements chimiques (tableau 3.2) ainsi que des dédoublements de pics (figure 3.9) sont observés pour les carbones situés au voisinage des atomes de S, O et N, présents dans l'échantillon T-Mt après incorporation du Cuivre métallique Cu⁰ (Carbones *d, i, j, k, l, m, n et o*).

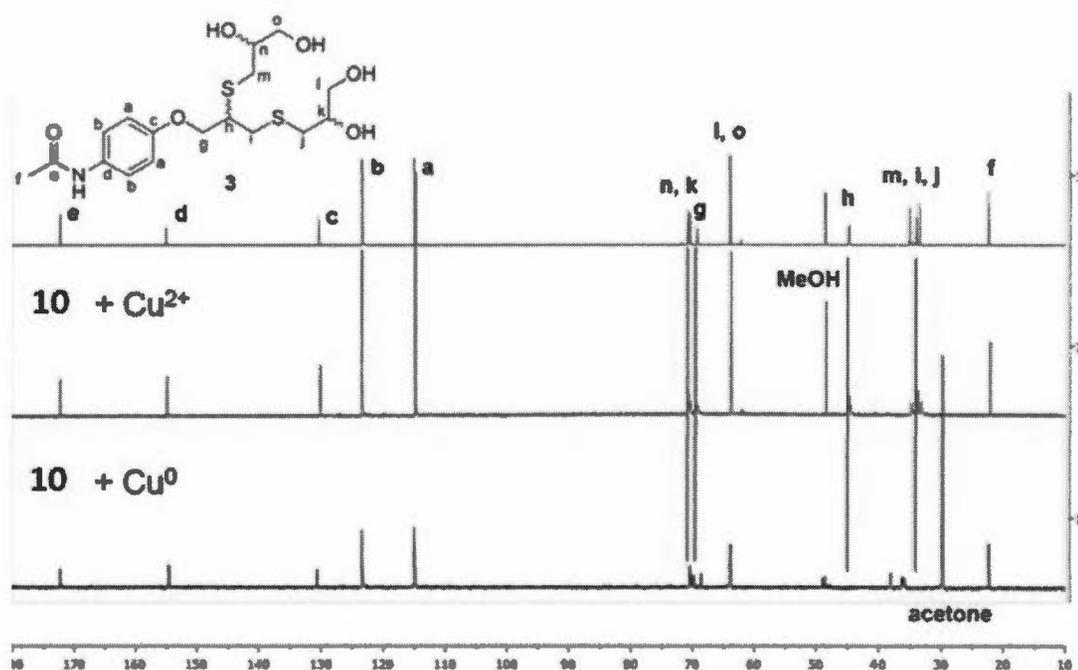


Figure 3.9 Spectre RMN ¹³C (600 MHz, D₂O) avant et après incorporation de Cu²⁺ et Cu⁰

La diminution de l'intensité de ces atomes de carbone (sauf le carbone *d*) a été accompagnée par l'apparition de nombreux petits pics indiquant ainsi une dispersion dans les déplacements chimiques. Ceci est probablement dû à l'apparition de l'anisotropie, une particularité des structures rigides similaires aux solides. Ici, la rigidité des branches dendritiques augmentent plus particulièrement autour des atomes de O et du S. Les changements dans les déplacements chimiques les plus importants ont été observés pour le carbone *n* (δ de 44,8 à 44,7 ppm) ainsi que le carbone *i* (δ de 34,0 à -38,0 à 38,1 ppm). Des déplacements chimiques importants ont été observés pour les carbones *h* (de δ 44,8-44,7 à 48,5 à 48,9 ppm) et *i* (de δ 34,0 à -38,0 à 38,1 ppm). Les carbones *J* et *m* présentent aussi des changements significatifs dans les déplacements chimiques dus à la présence d'un donneur d'électron (Cu) dans leur voisinage. Il est important de noter que les changements sont plus importants après l'incorporation du Cu^0 qu'avec le Cu^{2+} , ceci indique une meilleure affinité du composé **10** envers le Cuivre métallique qu'avec le Cu^{2+} .

Ce dernier semble favoriser l'interaction avec les atomes S et O situés au voisinage du carbone *g* (Table 3.3, Figure 3.10). Les légères diminutions dans les déplacements chimiques du carbone *d* (de δ 155-154,5 ppm) et moins significatives encore dans le cas du carbone *n* et *k* (de δ 70,4-70,8 to 70,0-70,5 ppm), indiquant ainsi un déblindage probablement dû aux interactions avec l'atome N.

Ceci peut être expliqué par la forte électronégativité de l'oxygène (3,44) et l'azote (3,04) par rapport au carbone (2,04) et le soufre (2,58).

Tableau 3.2 Changement dans les déplacements chimiques en RMN-¹³C (dans le D₂O) du Composé 10 avant et après incorporation du Cu²⁺ ou bien le Cu⁰.

| Localisation des atomes dans la structure du composé 10 | RMN- ¹³ C assignations | Composé 10 | Composé 10 avec Cu ²⁺ | Composé 10 avec Cu ⁰ |
|---|-----------------------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | e | 172.3 | 172.3 | 172.3 |
| | d | 155.0 | 154.9 | 154.5 |
| | c | 130.4 | 130.1 | 130.6 |
| | b | 123.4 | 123.4 | 123.3 |
| | a | 115.0 | 114.9 | 115.0 |
| | n/k* | 70.8 | 70.7 | 70.5 |
| | n/k* | 70.7 | 70.4 | 70.3 |
| | n/k* | 70.5 | 69.4 | 70.0 |
| | n/k* | 70.4 | 69.4 | 70.0 |
| | g* | 69.2 | 69.2 | 69.8/69.7 |
| | l et o | 63.9 | 63.8 | 64.0/63.9/63.8 |
| | h* | 44.8 | 44.7 | 48.9 |
| | h* | 44.8 | 44.7 | 48.9 |
| | h* | 44.7 | 44.5 | 48.6/48.5 |
| | j/m* | 35.0 | 34.8 | 36.2/36.1/35.9/35.7 |
| | i* | 34.0 | 33.8 | 38.1/38.0 |
| | j/m* | 33.5 | 33.3 | 36.2/36.1/35.9/35.7 |
| f | 22.3 | 22.1 | 22.3 | |

Figure 3.10 Déplacements chimiques en RMN-¹H du composé 10 (dans le D₂O) avant et après incorporation du Cu²⁺.

| Atome de carbone assigné | Déplacement chimique (ppm) de ¹ H-RMN pour composé 3 | |
|--------------------------|---|---|
| | Avant | Après incorporation du Cu ²⁺ |
| b | 7.21 | 7.21 |
| a | 6.81 | 6.89 |
| g | 4.03 | 4.15 |

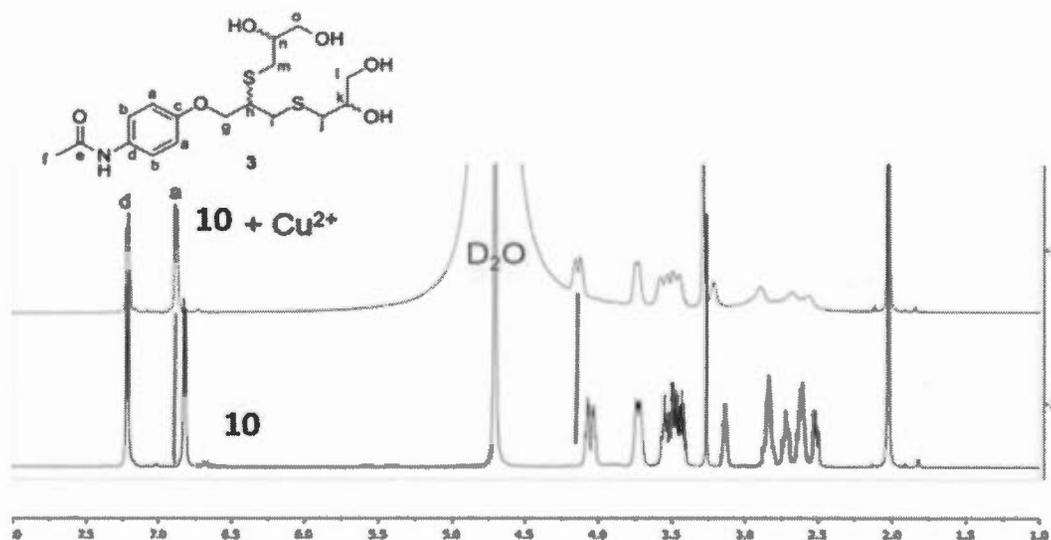


Figure 3.11 Spectre RMN ^1H du N-(4-(2,3 bis((dihydroxypropyl)thio)propoxy)phenyl)acetamide avant (A) et après incorporation des cations Cu^{2+} dans le D_2O (20 mg of BPA dans 0,4 mL de solvant).

3.7 Preuve XPS de la stabilisation des Nanoparticules de Cu^0

Comme déjà démontré auparavant par les résultats DRX (intensité accrue de la d_{001}), l'arrangement parallèle des feuillets d'argile est maintenu même après la réaction de thiol-yne, mais a été en quelque sorte influencé par l'incorporation des NPs. Une compaction de la structure a été observée dont la mesure ou l'espace basal a diminué de 18 à 15.52 Å, tandis que la valeur de la surface spécifique a chuté de 296 à 70 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette compaction dans la structure peut être expliquée en termes d'interactions S-Cu^0 , et O-Cu^0 , comme démontré par les résultats XPS avant et après incorporation du Cu^0 (Figure 3.11). Les pics correspondants aux énergies de liaison de S_{2p} et O_{1s} sont passés de 164.19 eV à 163.39 eV et de 532.22 eV to 531.42 eV

respectivement (Table 3. 4 et 3.5). Cette diminution dans l'énergie de liaison peut être expliqué en termes d'une augmentation de la mobilité des électrons suite à l'apparition de l'interaction compétitive avec les atomes voisins, plus spécifiquement, ceux qui appartiennent aux NPs de Cu^0 incorporés.

Aucune interaction C- Cu^0 n'a été détecté, comme cela a été démontré par l'absence de changement dans l'énergie de liaison de l'atome de carbone. De plus, aucun changement n'a été observée dans les énergies de liaison correspondantes aux Si et Al. ceci, montre que la surface de la montmorillonite n'interagit pas directement avec les NPs de Cu^0 . Par conséquent, la stabilisation des NPs de Cu^0 est due exclusivement via les interactions S-Cu et O-Cu. Ces dernières doivent être suffisamment fortes pour provoquer une compaction des branches du dendrimère et influencer la densité électronique. Cependant, l'effet de blindage est provoqué sur les atomes de carbone voisins appartenant aux branches dendritiques entourés des NPs de Cu^0 .

La preuve de la présence des atome de Cu^0 a été démontré par les principaux pics XPS à 936 eV (Cu-2p_{3/2}) and 956 eV (Cu-2p_{1/2}) (Figure 3.12).

Le signal faible de Cu^{2+} aux alentours de 945-950 eV et l'absence totale de pics avoisinants indique que le Cu^0 est prédominant. Toutefois, le signal faible mais claire à 919 eV dans les faibles région d'énergie de liaison représente principalement le spectre de Cu^0 .

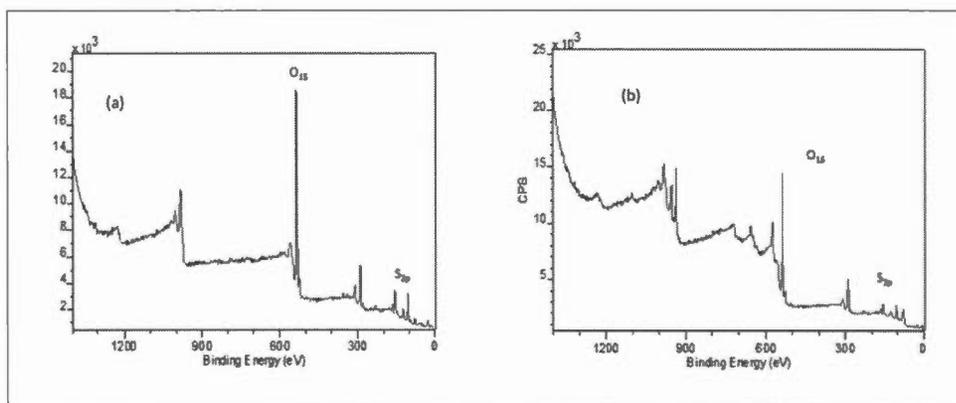


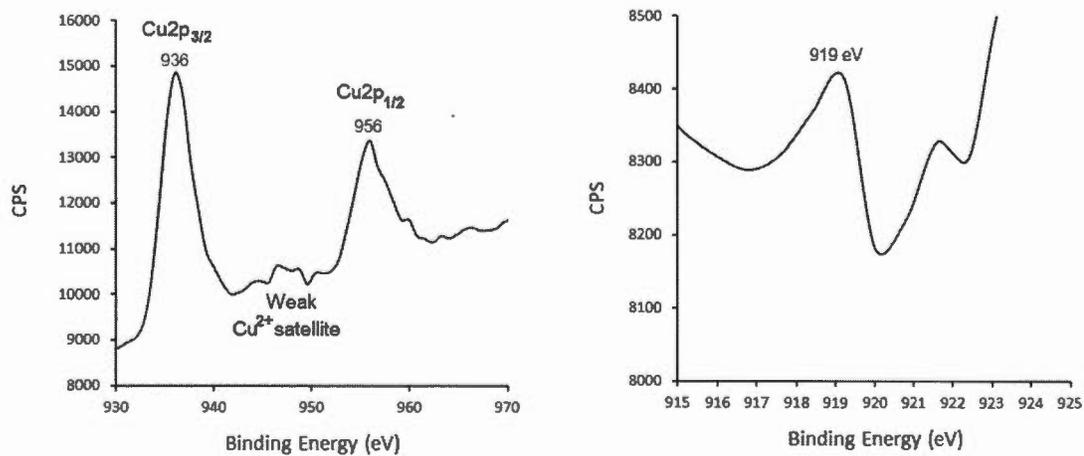
Figure 3.12 Spectre XPS de T-Mt (a) et Cu⁰/T-Mt (b)

Tableau 3.3 Energie de liaison de la structure T-Mt

| Electron assignation | Energie de liaison (eV) | FWHM | Air | At% |
|-------------------------|-------------------------------|-------|----------|-------|
| O1s | 532.22 | 3.447 | 51702.89 | 40.52 |
| C1s | 285.00 | 3.622 | 12130.71 | 27.85 |
| S2p | 164.19 | 2.740 | 1605.87 | 2.19 |
| Si2p | 102.59 | 3.341 | 7913.57 | 22.24 |
| Al2p | 75.39 | 2.976 | 1683.74 | 7.20 |

Tableau 3.4 Energie de liaison de la structure Cu⁰/T-Mt

| Name | Binding energy (eV) | FWHM | Area | % |
|------|------------------------|-------|----------|-------|
| O1s | 531.42 | 3.447 | 40534.33 | 30.85 |
| C1s | 285.00 | 3.654 | 10942.12 | 24.4 |
| S2p | 163.39 | 2.626 | 869.93 | 1.15 |
| Si2p | 102.59 | 3.275 | 4438.42 | 12.12 |
| Al2p | 75.39 | 2.976 | 7128.00 | 29.60 |
| Cu2p | 932.24 | 3.545 | 21291.58 | 1.87 |

Figure 3.13 Spectre XPS du Cu⁰/T-Mt

Le faible signal correspondant au Cu^{2+} autour de 945 à 950 eV et le large $\text{Cu}2p3/2$ correspondent à une contribution très faible d'autres états d'oxydation. Toutefois, le signal faible mais claire à 919 eV dans les faibles région d'énergie de liaison représente principalement le spectre de Cu^0 .

3.8 Analyse morphologique (Nanostructure)

Après la caractérisation des échantillons d'argile à l'échelle macroscopique, nous réalisons une étude à l'échelle beaucoup plus petite (quelques nanomètres pour le MET), permettant de visualiser les structures et d'analyser les compositions chimiques des minéraux, à l'échelle de quelques feuillets seulement. Morphologie des cristallites, interstratification entre feuillets etc... Nous présentons dans cette partie les études effectuées par MET couplée à la microanalyse réalisé par Spectroscopie Dispersive en Énergie EDS.

3.8.1 Microscopie électronique à transmission (MET-EDS)

Au niveau des modifications du caractère organophile et l'insertion des Nanoparticules de cuivre, les images microscopiques en transmission MET permettent de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie DRX, IRTF, DSC et BET. En effet, l'image obtenue illustre la distribution des feuillets d'argile ainsi que la dispersion des Nanoparticule de Cu^0 , elle nous permet également de calculer la distance entre les feuillets, ainsi que la taille des nanoparticules.

Cette méthode d'analyse ponctuelle est non destructive. L'acquisition conjointe au microscope électronique à transmission de l'analyse X par fluorescence X à dispersion d'énergie (EDX) pour la même portion de particule argileuse est donc possible et permet une caractérisation fine de la chimie de l'échantillon. La haute résolution de cette méthode permet de mettre en évidence et de caractériser des hétérogénéités au sein d'une population de particules.

- Préparation de l'échantillon

L'obtention d'échantillons de faibles épaisseurs fait appel à des techniques de préparation délicates. Les minéraux argileux étudiés se présentant sous forme de particules fines (taille inférieure à 2 μm), nous utilisons une technique de préparation simple et efficace. Une petite quantité de la poudre est dispersé dans du MeOH (0.5 mL), la suspension argileuse est mise dans un bain à ultrasons pendant environ 1 min afin d'obtenir des particules fines et uniformes. La suspension obtenue est déposée sur un support pour analyse MET, le support est constitué d'une grille métallique d'observation en cuivre et/ou (Nickel dans le cas de l'échantillon avec des NPs de cuivre) préalablement recouverte d'un film de carbone (quelques nanomètres pour assurer l'écoulement de charge lors du bombardement électronique) déposé sur un polymère ultramine de type ``FORMWAR``, à l'aide d'une pince on plonge le support dans la suspension argileuse préparé, une partie de la poudre est récupérée sur le support, le surplus du méthanol est absorbé délicatement à l'aide d'un «kimwipe», le support avec la poudre au-dessus est laissé séchée pendant quelques minutes.

- **Observations au microscope électronique à transmission MET**

Nous présentons dans cette partie des images d'un échantillon de montmorillonite modifiée au NPs de Cu^0 . Les microanalyses EDS effectuées sur l'échantillon ont fait l'objet d'une interprétation rigoureuse, que nous développons par la suite. Une vue d'ensemble est présenté sur la figure 3.13.

3.8.1.1 Dispersions des Nanoparticules NPs

Un premier aperçu des images TEM de l'échantillon $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$ montre la formation prépondérante de Cu^0 NP avec un faible nombre de particules de métal agrégés (figure 3.13). Un gros plan sur la bordure d'un feuillet d'organo-argile modifiées (figure 3.14) montre bien l'organisation parallèle des lamelles de l'échantillon organo-argileux, ceci confirme les résultats obtenus par DRX. L'arrangement linéaire des

NPs de Cu^0 indique une incorporation interlamellaire du Cu^0 (Figure 3.13). De plus, des NPs de Cu^0 de taille beaucoup plus petites avec une dispersion assez uniforme sont observés entre les lamelles de matériau organo-argileux plus qu'à la surface externe des feuillets. Les NPs de Cu^0 affichent une taille relativement faible ne dépassant pas les 2.5 nm, avec 14% de particules de nature sub-nanométrique. Les cycles répétitifs d'adsorption-désorption ne montrent aucune tendance d'agrégation de NPs de Cu^0 .

La microanalyse EDS effectuée sur la zone où se positionnent les NPs de Cu^0 qui apparaissent sous des taches noires (figure 3.12), montre des pics très intenses de Cu par rapport au Si, O et S.

La majeure partie des NPs de Cu^0 (environ 90 %) ont une taille moyenne inférieure à 2.5 nm, avec une taille prédominante de 1,0-1.5 nm (environ 39 %) (Figure 3.14). Une telle dispersion élevée de NPs doit être forcément due à l'effet sandwich caractéristique aux lamelles du complexe organo-argileux synthétisé. Cet effet contribue à la réduction de la mobilité des NPs ainsi que la matière organique insérée. Cela confère au matériau synthétisé une certaine rigidité qui empêche les NPs incorporés de s'agréger. Une contribution supplémentaire de la fraction organique insérée dans la stabilisation des NPs, réside dans l'arrangement espacé des branches T-Mt insérées entre les lamelles. Inversement, les NPs, peuvent contribuer aussi à la fixation des branches dendritiques de la fraction organique insérée suite à l'interaction Cu^0 -S-OH et Cu^0 -OH. L'analyse XPS effectuée sur l'échantillon Cu^0 /T-Mt affiche un rapport atomique Cu/S de 1,63 (tableau 3.4 et 3.5). Ceci représente une teneur en Cu^0 de 57 mg. g^{-1} ou 0.9 mmol. g^{-1} .

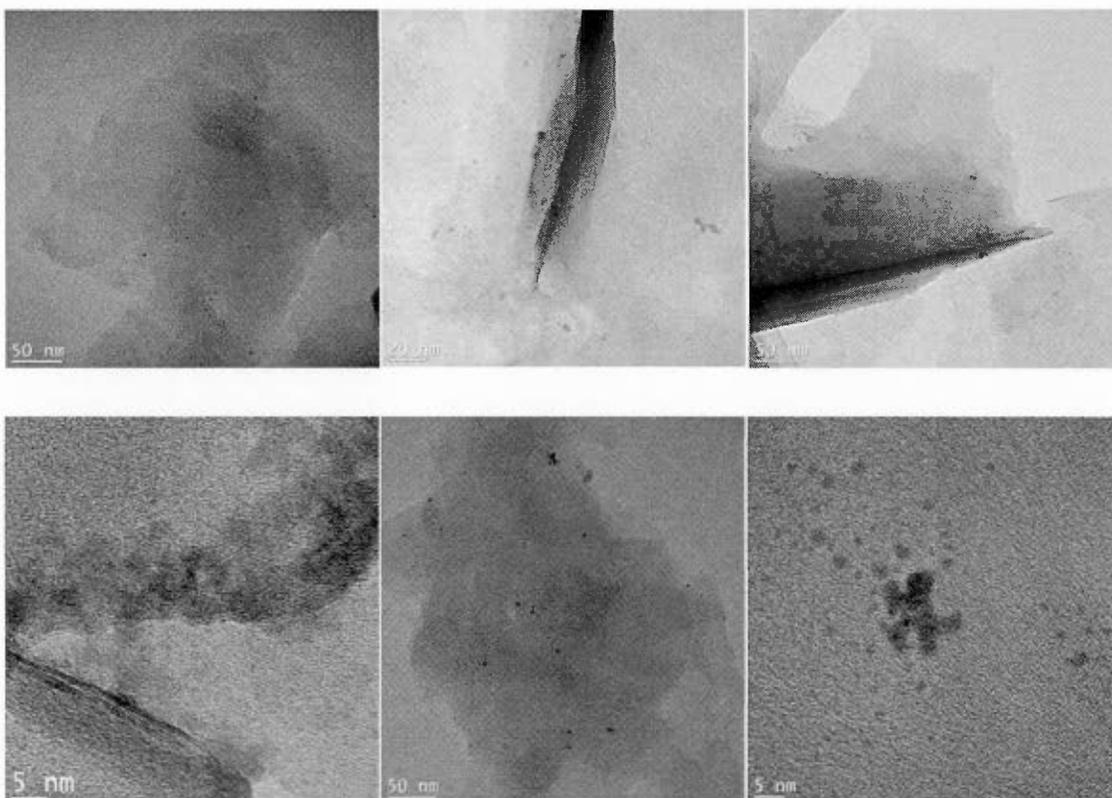


Figure 3.14 Image TEM de l'échantillon $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$. Ici les NPs de Cu^0 ont été obtenu par insertion et stabilisation dans l'échantillon T-Mt.

La concentration d'atome de carbone est de 27.85%. Cela correspond à 1.09 mmol de la fraction organique par gramme de NaMt sec, une valeur proche de la capacité d'échange de cations (1.0 meq. g^{-1}). Cela indique un échange totale de la NaMt avec le cation organique PBA.

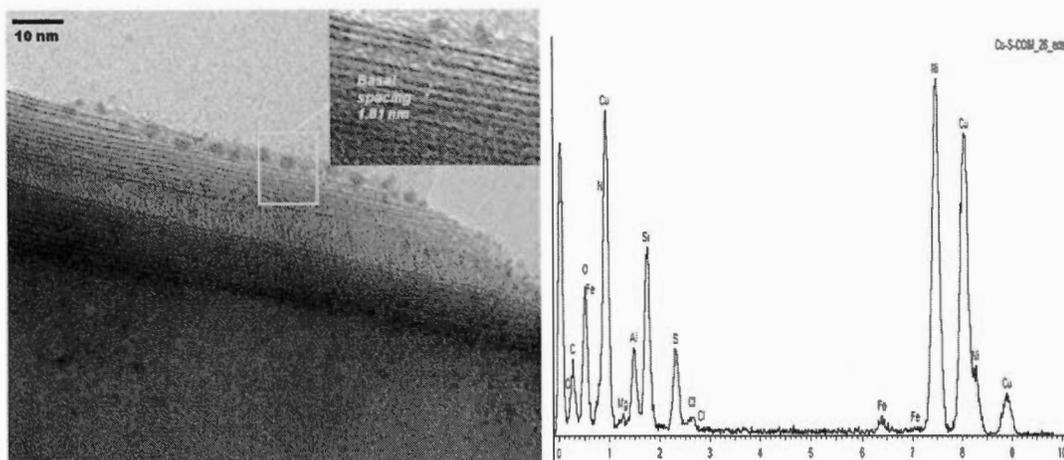


Figure 3.15 Image TEM de l'échantillon Cu^0 NPs.

L'arrangement linéaire des taches noires est l'indice formelle qui confirme la taille des nanoparticules ne dépassant pas les 2 nm, comparativement aux NPs dispersés sur la surface externe des feuilletts. Les rayons X de Si, Al, O, C, S, Mg and Fe sont issues du minéral argileux ainsi que la matière organique inséré. Les rayons X correspondant au Ni est issue du support utilisé dans l'instrument d'analyse.

La valeur de la distance $d = 0.21 \text{ nm} = 2.1 \text{ \AA}$ (calculé à partir de l'image en utilisant le logiciel Imagej) (Figure 3.16) a donné une taille de l'unité de cellule de 3.62 \AA . Ce dernier est en accord avec un rayon atomique de 1.28 nm , une valeur proche de celle de l'atome de cuivre, tel que calculé à l'aide du modèle de cubique faces centrés correspondant a la symétrie du cuivre (CFC) ($a = (4 R) / (\sqrt{2})$). La distance mesurée représente la distance interréticulaire entre deux plans de la famille (111).

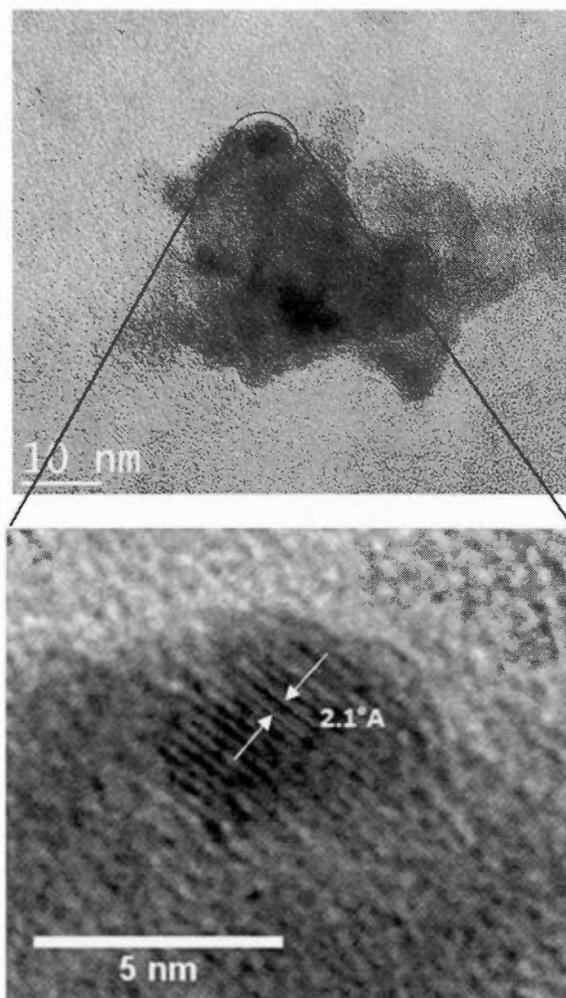


Figure 3.16 Image TEM de $\text{Cu}^0/\text{T-Mt}$ avec un agrandissement sur la nanoparticule de Cu^0

Les images TEM présentée sur la Figure 3.16 montrent un espace de 2.1 nm. Cette distance correspond à la distance entre les plans atomiques du Cu^0 , elle a été calculée par le logiciel Imagej.

$$d = 0.21 \text{ nm} = 2.1 \text{ \AA}.$$

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 3.62 \text{ \AA} \text{ (a Cste).} \quad (3.1)$$

Nous pouvons calculer les constantes de millers (h, k, l) à partir de la formule.

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad (3.2)$$

ou (a est la distance d'une unité de cellule d'un cristal).

Finalement, après calculs nous avons trouvés que les valeurs (h, k, l) correspondent au plan (1,1,1), comme présenté sur la figure ci dessous (Figure 3.16), nous pouvons conclure que les atomes de Cu^0 sur l'image TEM sont organisés selon le plan (111) dans le cubique face centré du Cu^0 .

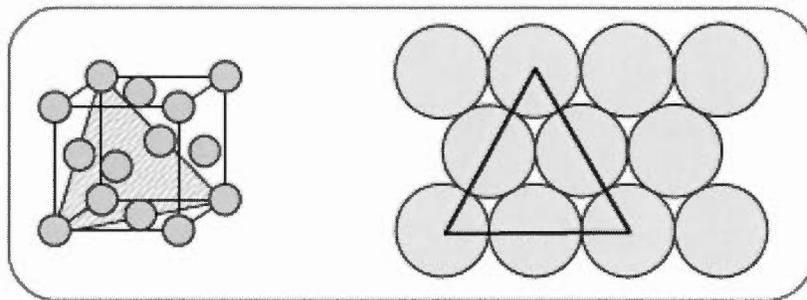


Figure 3.17 Cristallographie du Cubique Face Centre, représentation du plan (111)

Sur la base du facteur de capacité correspondant à 0,74 pour le Cu, le rapport moyen d'atomes de Cu/ S est de 1,63. Une particule de 0,5 nm contient (4,70 atomes Cu) par 3 atomes de soufre.

Cependant, la prépondérance des particules de Cu^0 de taille 1,0-1,5 nm, suggère une dispersion moyenne d'environ 1 nm particules peut contenir 37.6 atomes de Cu par 23 atomes de soufre. Ceci suggère que la majorité des nanoparticules de taille 1-1.5 nm ne sont entourés que partiellement par le thioglycérol. La faible portion de

nanoparticules de Cu^0 de taille 2-5 nm (Figure 3. 15), contiennent entre 300 et 4700 d'atomes de Cu, ceci indique la non contribution de la fraction organique à la dispersion de cuivre. La formation de ces nanoparticule de cette taille est censée se former principalement sur la surface et non dans l'espace interlamellaire de l'argile.

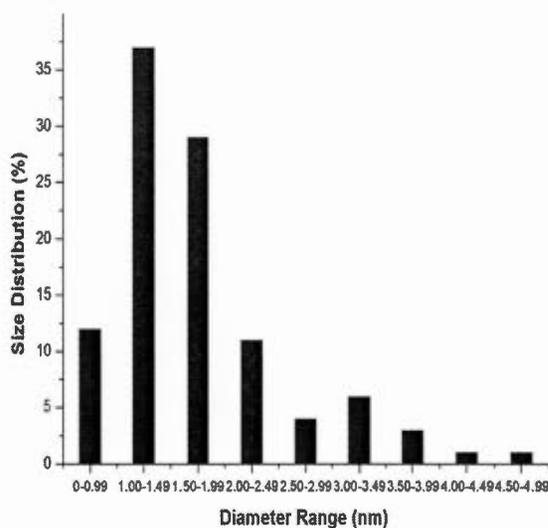


Figure 3.18 Distribution de la taille des NPs de Cu^0 NPs insérés entre les lamelles de l'échantillon T-Mt déterminés en utilisant le logiciel Image-J.

Une proportion de 90% de ca. 200 nanoparticules ont un diamètre inférieur a 2 nm et 14 % sont de type subnanométrique.

3.9 Conclusion

Une nouvelle voie de synthèse des matrices inorgano-organo-métalliques a été développé via une dispersion de particules nanométrique Cu^0 sur Na-montmorillonite préalablement échangée avec un cation doté d'une fonction propargyle. Cette dernière

servant au couplage avec le thioglycérol a travers la réaction de thiol-yne, vise à multiplier les branches dendritiques dans l'espace basal de la montmorillonite. Une forte dispersion de Cu^0 a été mis en évidence par la prédominance des nanoparticules de Cu^0 de faible taille de 0.5-2 nm. Cette matrice inorgano-organo métallique sera testé pour la rétention réversible de l'hydrogène à température et pression constante vue l'affinité connue de l'hydrogène¹⁰² vers les nanoparticules métallique voir chapitre V.

CHAPITRE IV

PREPARATION DE MATRICE DENDRITIQUE-ORGANO-MONTMORILLONITE AVEC DISPERSION DE NANOPARTICULES DE Pd⁰

Dans ce chapitre, nous adoptons les mêmes voies de synthèse pour la modification de la montmorillonite sodée, l'échange cationique qui a déjà eu de résultats satisfaisants (voir chapitre III), a été utilisé ici pour modifier la structure de la montmorillonite et augmenter l'espace interlamellaire afin de laisser la place à l'insertion d'autres molécules invitées. Ces dernières seront responsable de la stabilisation ainsi que la dispersion des nanoparticules de Pd⁰ (schéma 4.1). Le matériau final sera testé pour l'adsorption d'hydrogène.

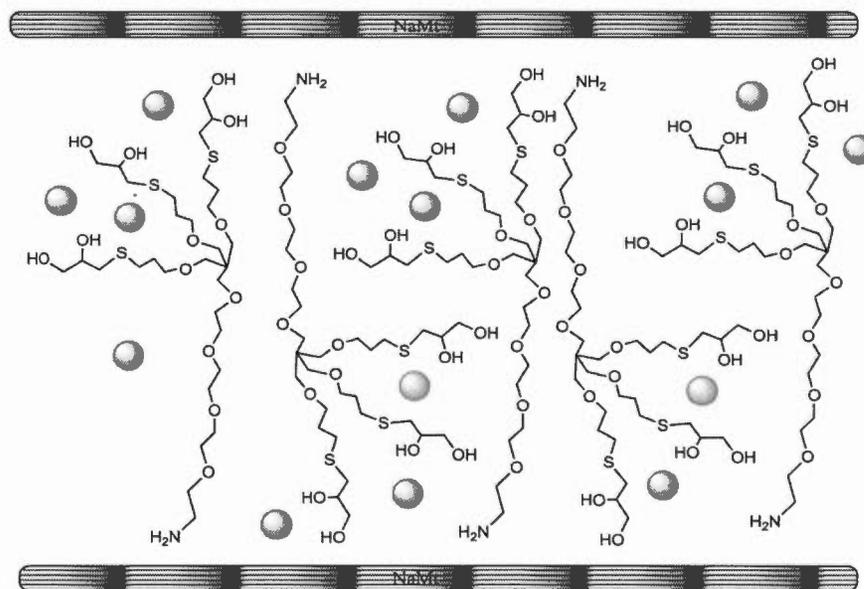


Schéma 4.1 Structure de la matrice organo -Montmorillonite dopée de NPs (Pd⁰).

4.1 Synthèse de 14, 14-bis((allyloxy)méthyl)-3,6,9,12,16-pentaoxonadec-18-en-laminium chloride

La synthèse a été effectuée en plusieurs étapes. La fonctionnalisation du pentaerythritol avec un alcène a été effectuée en premier, afin de procéder au couplage thiol-ène (TEC) avec la molécule de thioglycérol.

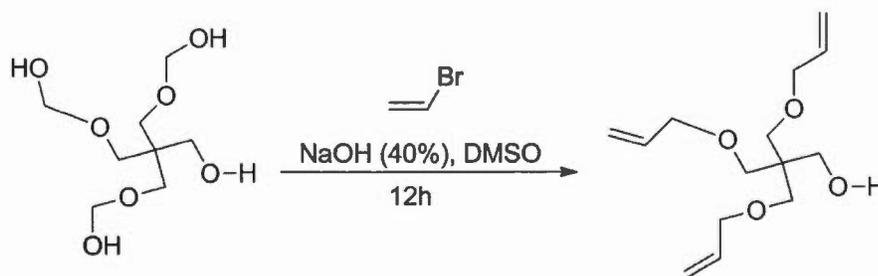


Schéma 4.2 Synthèse du composé 11

Le composé **11** (3-(allyloxy)-2,2-bis((allyloxy)méthyl)propoxy)méthanol a été synthétisé selon la procédure décrite par ailleurs,¹⁰⁶ en utilisant le produit commercial et pas cher. Le pentaérythritol (1.5 g, 5.9 mmol) a été dissout dans du DMSO (22 mL), suivie d'une addition d'une solution d'hydroxyde de sodium (40 % dans l'eau, 16 mL), le mélange réactionnel a été mis sous agitation pendant 30 minutes, du bromure d'allyle (6.3 mL, 70 mmol) a été ajouté goutte à goutte au mélange et qui a été laissé sous agitation pendant 12 h. Le mélange réactionnel obtenu a été dilué avec du diéthyléther (100 mL), lavé avec de l'eau distillé (25 mL) et une solution de chlorure de sodium du NaCl saturée (25 mL), séché sur du MgSO₄ et concentré. Le résidu a été purifié sur colonne de silice SiO₄ en utilisant du (hexane-acétate d'éthyle

¹⁰⁶ Zhu, Jian., et al. *Polymer*. 2007, 48, 6992-6999.

7:3, v:v) pour donner le pentallylpentaerythritol pure **12**, avec un rendement de 62 %. L'allylation a été confirmé par RMN ^1H qui montrent les signaux allylique caractéristique à δ 5.90 ppm, 5.09- 5.34 ppm ainsi que RMN ^{13}C sont présentés sur la figure 4.1.

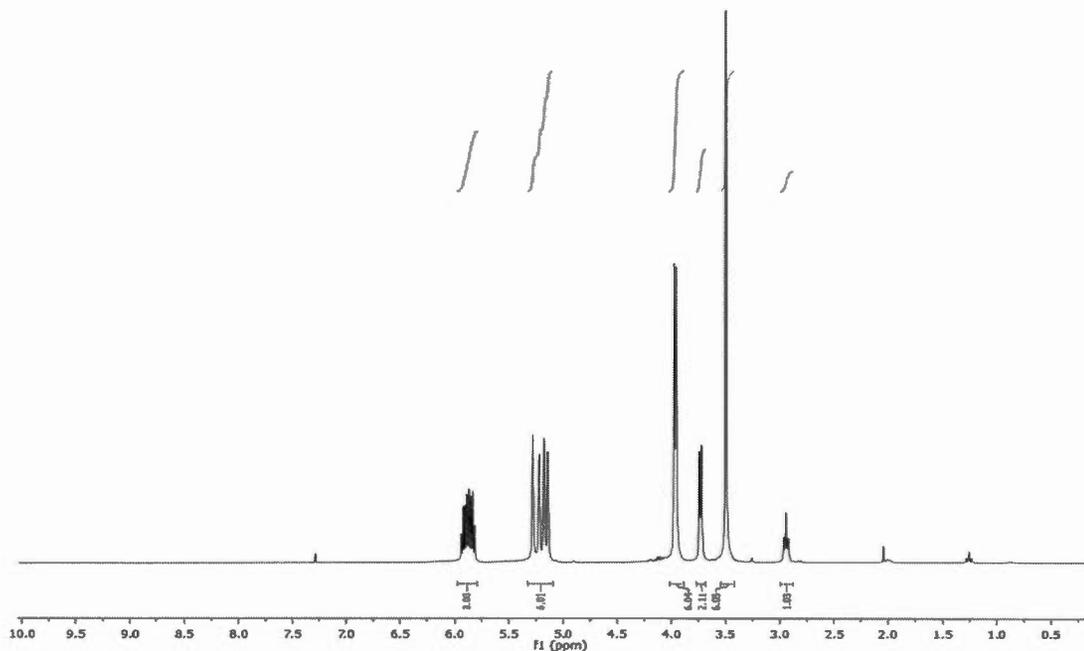
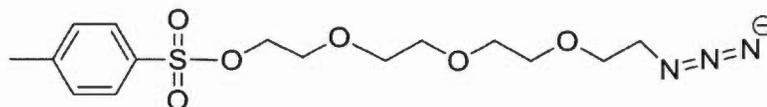


Figure 4.1 Spectre RMN (300MHz, CDCl_3) du composé **11**

Le composé 2-(2-(2-2-azidoethoxy)ethoxy)ethyl 4-methylbenzenesulfonate **12** a été synthétisé afin d'effectuer le couplage avec le pentallylpentaerythritol **11** et procéder par la suite à la réduction de l'azoture pour obtenir le sel d'ammonium qui sera utilisé par la suite comme cation échangeur pour la Na-montmorillonite.



Composé **12**

Du tétraéthylène glycol di(*p*-toluenesulfonate) (1.5g, 2.98 mmol) a été solubilisé dans un minimum de DMF, suivie d'addition d'azoture de sodium NaN₃ (195mg, 3mmol), le mélange réactionnel a été mis sous agitation à température T=60-65 °C pendant 4h. Le mélange obtenu a été dilué avec de l'éthylacétate, lavé plusieurs fois à l'eau distillée (X4), la phase organique a été séchée avec du Na₂SO₄, filtrée et concentrée. Le produit brut a été purifié sur colonne de silice SiO₂ en utilisant du (hexane-acétate d'éthyle 6:4) pour donner enfin le composé **13** pure avec un rendement de 75 %.

Le spectre RMN ¹H présentés sur la figure 4. 2. confirme bien la réussite de la réaction avec le nombre de protons aromatiques qui diminuent de 6 (molécule de départ) à 3 pour le H du méthyl vers $\delta = 2.48$ ppm. Le couplage du pentallylpentaerythritol **11** avec l'azoture de tétraéthylène glycol toluenesulfonate) **12** conduit à la formation de composé **13**.

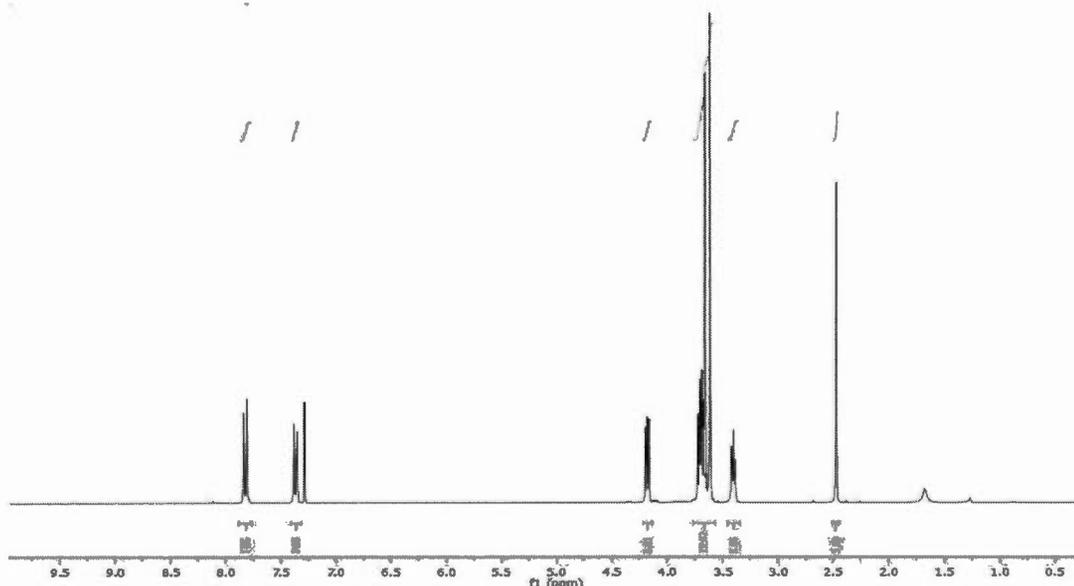
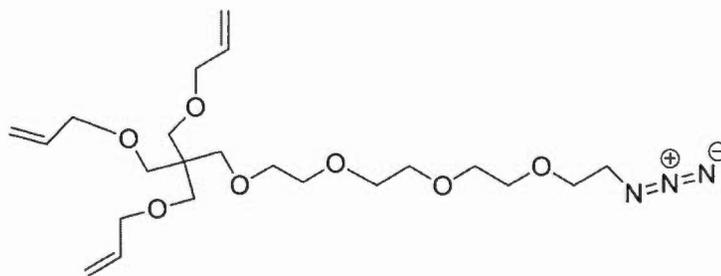


Figure 4.2 Spectre RMN (300MHz, CDCl₃) du composé **12**



Composé 13

Le 14,14-bis((allyloxy)methyl)-azido-3,6,9,12,16-pentaoxanonadec-18-ene (composé 13) a été synthétisé par la réaction de pentallylpentaerythritol (12) (100 mg, 0.390 mmol, 1 équivalent) dans un minimum de volume de DMF sec (2.2 mL), le composé 13 (174.8 mg, 0.468 mmol, 1.2 équivalent) a été ajouté à la solution, le tout est mis sous atmosphère d'azote à 0 °C, l'hydruure de sodium NaH (28.08 mg, 0.584 mmol, 1.5 équivalent) a été ajouté au mélange et laissé sous agitation pendant 10 minutes, après la réaction est remise à la température ambiante et laissée sous agitation pendant 12h. Le NH₄Cl est ajouté au mélange réactionnel, dilué avec du DCM, lavée avec de l'eau distillée froide plusieurs fois afin d'éliminer le DMF, la phase organique est séchée avec du Na₂SO₄, filtrée, concentrée. Le produit brut est purifié sur colonne de silice avec (Hexane, ethylacétate; 7:3, v:v) avec un rendement de 58 %. Le spectre RMN ¹H ainsi que le spectre RMN ¹³C sont présentés sur la figure 4.2. Le spectre HRMS présenté sur la figure 4.4 confirme la pureté du produit 14, dont la masse molaire est de 457.56 g. mol⁻¹.

Pour l'obtention du sel d'ammonium (composé 14), la réaction de Staudinger¹⁰⁷ a été utilisée pour la réduction de l'azoture en amine primaire.

¹⁰⁷ Staudinger, H., et al. *J. Hel. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635.

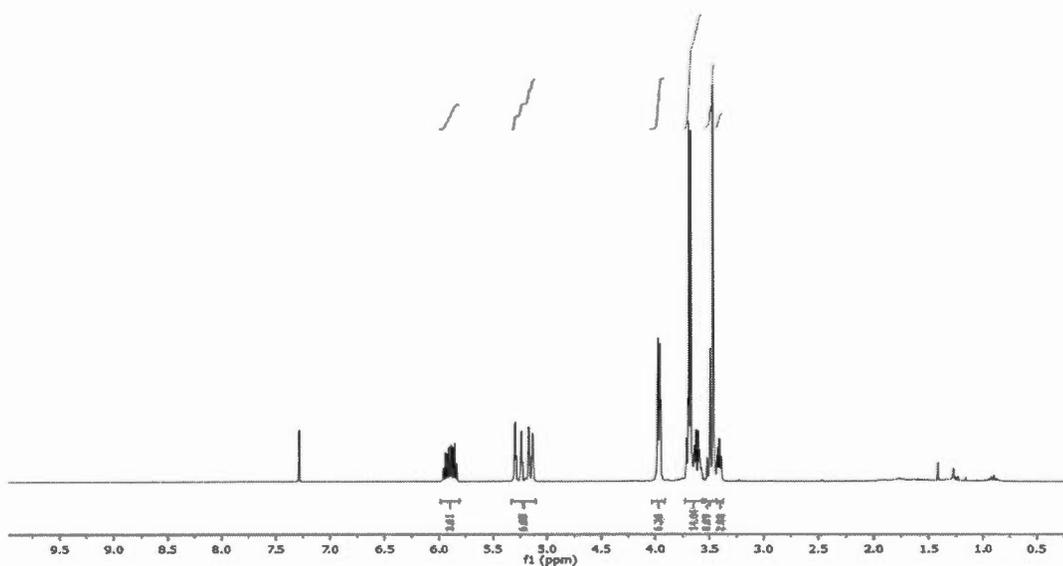


Figure 4.3 Spectre RMN (300MHz, CDCl₃) du composé 13

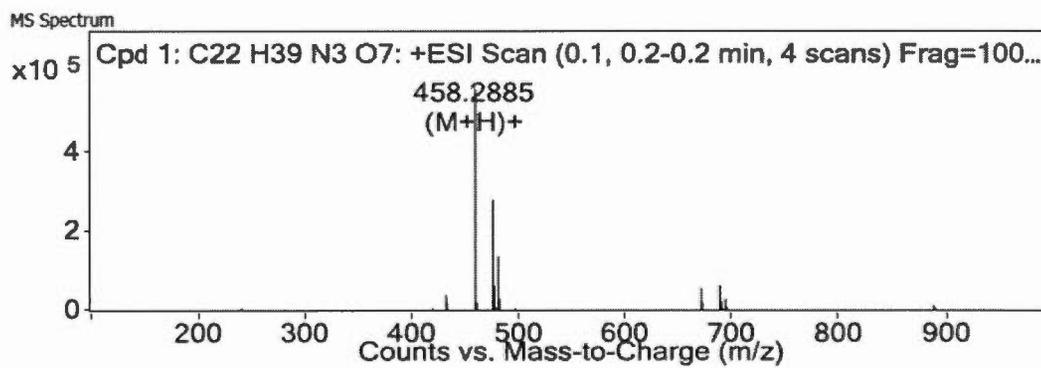
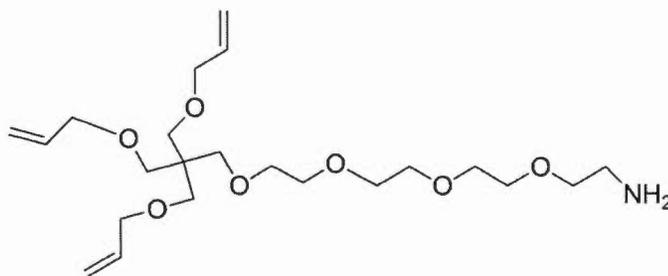


Figure 4.4 Spectre HRMS du composé 13



Composé 14

À une solution du composé 14 (300 mg, 0.656 mmol, 1 équiv) dissout dans un mélange de solvant (THF/ H₂O: 9/ 1, v:v), (4 mL), est ajouté le triphénylphosphine PPh₃ (206 mg, 0.786 mmol, 1.2 équiv), le milieu réactionnel a été mis sous agitation à 60 °C pendant 5h. Après consommation totale du produit de départ ainsi que la confirmation de la formation de l'amine par CCM, le produit brut a été évaporé jusqu'à élimination complète du THF. L'obtention du produit pur était difficile en raison de la difficulté de l'élimination de l'oxyde de phosphine formé lors de l'hydrolyse. La purification a été effectuée par colonne sur gel de silice désactivé avec du Et₃N plusieurs fois (1ml pour 10 g de silice), ensuite lavée avec l'éther de pétrole plusieurs fois (X4) afin d'éliminer toute trace de Et₃N. Le produit brut a été purifié avec DCM/ MeOH (4%). Le produit final a été récupéré et analysé par RMN ¹H, RMN ¹³C et HRMS qui confirme la pureté du produit final dont la masse molaire est de 431.56 g. mol⁻¹.

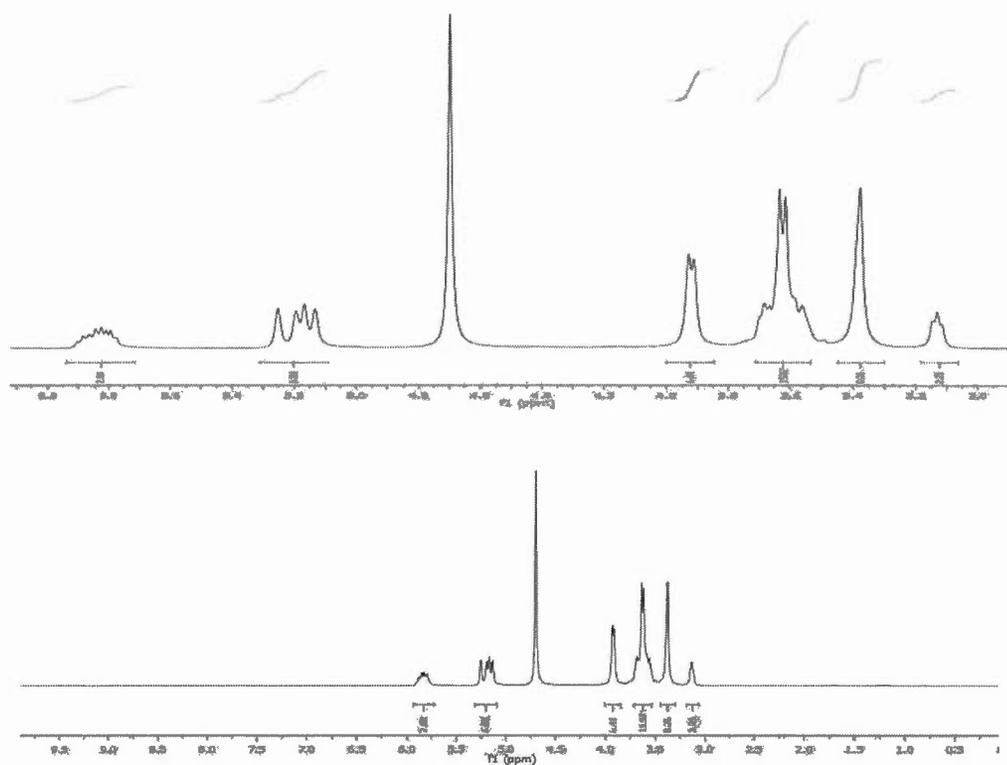


Figure 4.5 Spectre RMN (300MHz, D₂O) du composé 14

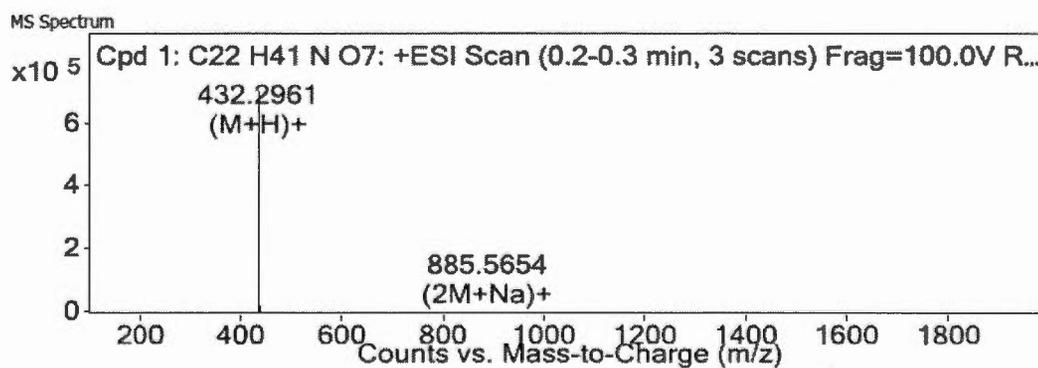


Figure 4.6 Spectre HRMS de composé 14

Pour l'étape suivante qui consiste en la synthèse du sel d'ammonium (composé **15**), une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique (0.1 M, 10 mL) a été ajoutée au composé **15**, la solution a été lyophilisée. Le spectre RMN ^1H obtenu est le même que le spectre de l'amine.

4.2 Modification de la montmorillonite

4.2.1 Préparation de la montmorillonite allylée

La montmorillonite allylée nommée (**Al-Mt**) a été préparée par échange cationique, suivant la procédure utilisée dans le chapitre précédent. Une suspension argileuse de 1g de NaMt dans 30 mL d'eau nanopure, a été mise sous agitation pendant 1h, le composé **16** (200 mg) a été mis dans 10 mL d'eau nanopure, le tout est ajouté à la suspension argileuse préparée, et mise sous agitation à une température de 60 °C pendant 24 h. Le mélange réactionnel a été filtré et lavé plusieurs fois (X3) avec de l'eau désionisée afin d'éliminer l'excès de sels. Le produit final a été séché sous vide à la température ambiante pendant 24 h. Le spectre IRTF du matériau **Al-Mt** préparé est présenté sur la figure 4.7, (courbe 2).

4.2.2 Préparation de la matrice thiol-ène organo-montmorillonite (T_1 -Mt)

Une suspension argileuse de T_1 -Mt (0.25g) dans l'eau désionisée (15mL) a été dispersée dans une solution aqueuse de chlorure de palladium, PdCl (9 mg) à température ambiante pendant 6h, l'agent réducteur NaBH₄ est ajouté au mélange réactionnel. Le mélange réactionnel tourne au brun due à la formation de Pd⁰NPs. Le matériau T_1 -Mt dopé du palladium est nommé Pd/ T_1 -Mt.

4.3 CHANGEMENT DE LA STRUCTURE DE LA MONTMORILLONITE APRÈS MODIFICATION

Les modifications effectuées sur la NaMt ont été suivies par le spectroscopie IRTF (Figure 4.7). Le spectre de l'argile NaMt (courbe 3) a déjà été caractérisé avec détails (voir chapitre III).

Les plus importantes bandes Infrarouge observés caractérisant la molécule BAMPA sont présentées ci dessous (courbe 1).

- La bande large moyenne observée entre 3550 et 3300 cm^{-1} avec un pic intense situé à 3412 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations des groupements N-H de l'amine primaire.
- La bande intense observée à 2868 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements $-\text{CH}_2-$.
- La bande intense observée a 1645 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C=C caractérisant les groupements alcènes.
- Le pic situé à 920 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupements CH_2 hors du plan.
- La bande intense située a 1100-1230 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupements C-C-N dans les amines.

Sur le spectre IRTF de l'échantillon d'argile modifié par échange cationique avec le cation 14,14-bis((allyloxy)methyl)-3,6,9,12,16-pentaoxonadec-18-en-1-aminium All-Mt, nous observons:

- la bande moyenne observée a 1645 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C=C caractérisant les groupements alcènes.

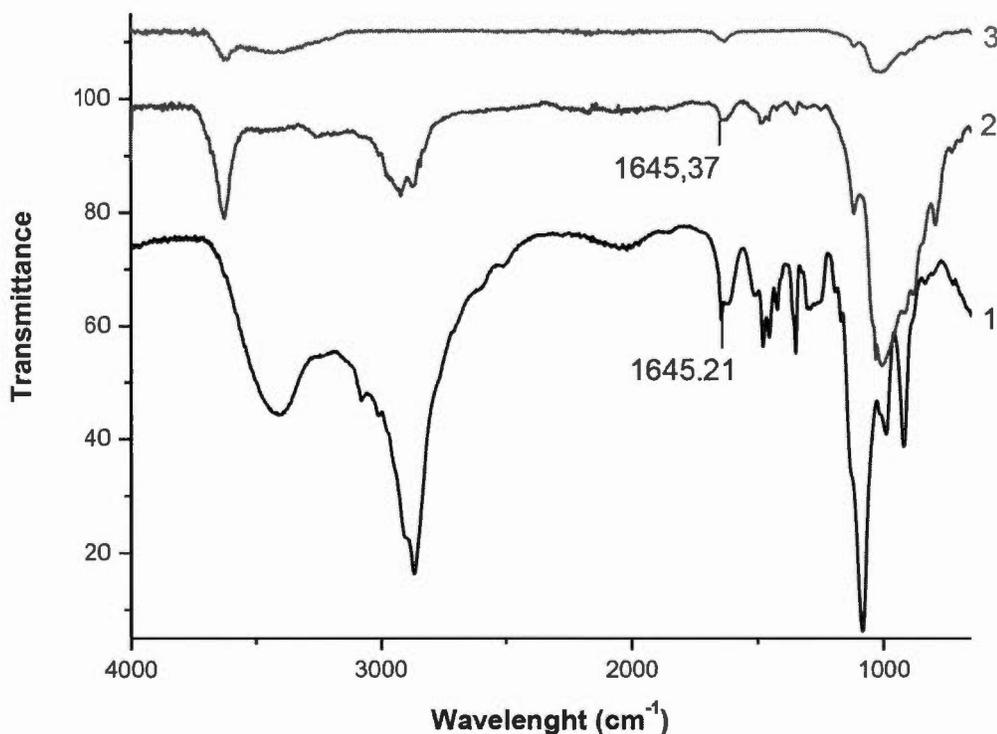


Figure 4.7 Évolution du Spectre IRTF après l'échange cationique 1.
14,14is((allyloxy)methyl)-3,6,9,12,16-pentaoxonadec-18-en-1-amine,
2. All-Mt, 3 NaMt

- La bande moyenne observé à 2921 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements -CH symétrique et antisymétrique dans les composés aliphatiques.
- Le pic intense situé a 3620 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique cordonnée à Si à 3627.73 cm^{-1} .

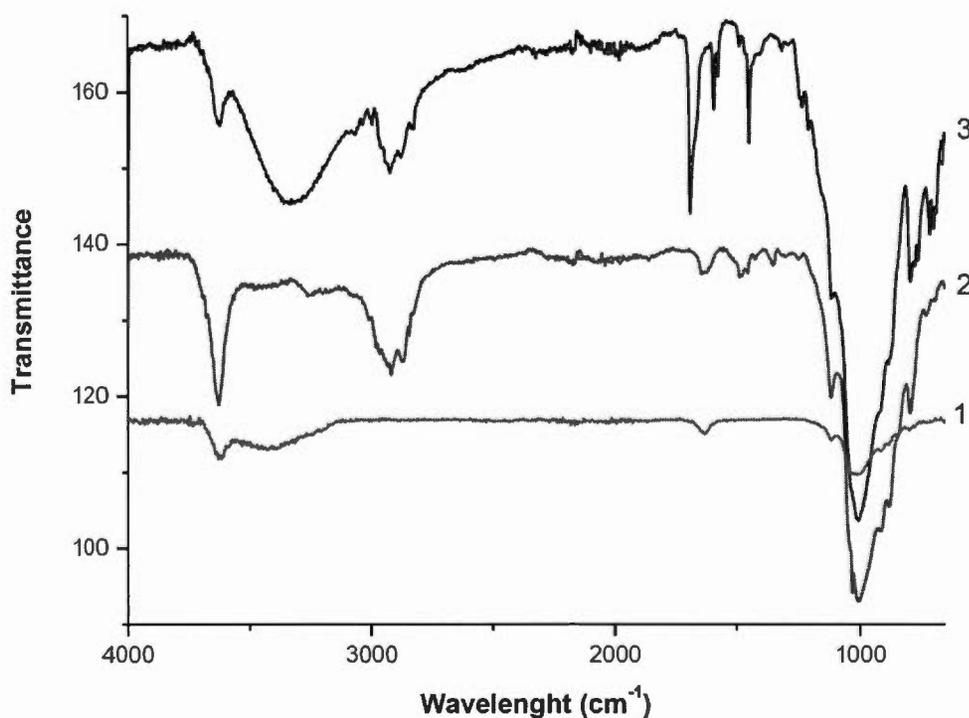


Figure 4.8 Évolution du Spectre IRTF après l'échange cationique et la réaction de thiol-ène avec le thioglycérol 1. NaMt, 2. All-Mt, 3. T₁-Mt.

L'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques, sur le spectre IRTF de l'échantillon de montmorillonite modifié par échange cationique confirment l'insertion effective des molécules de cation BAMPA dans les argiles échangées.

Sur le spectre IRTF de l'échantillon T₁-Mt (figure 4.8), nous observons:

- La disparition de la bande caractéristique des groupements alcènes à 1645 cm⁻¹.

- L'apparition d'une nouvelle bande située entre 3100 et 3550 cm^{-1} avec un pic intense à 3334 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH de la molécule BAMPA.
- La bande moyenne située à 2925 cm^{-1} caractéristique aux vibrations d'élongation des groupements CH_2 aliphatiques dans la molécule BAMPA.

Il est important de noter que la disparition de la bande caractéristique aux alcènes à 1645 cm^{-1} et l'apparition de la bande caractéristique aux groupements OH à 3334 cm^{-1} montre que la réaction de Thiol-ène entre le thioglycérol et le cation ammonium échangé dans NaMt a bien été réalisée avec succès.

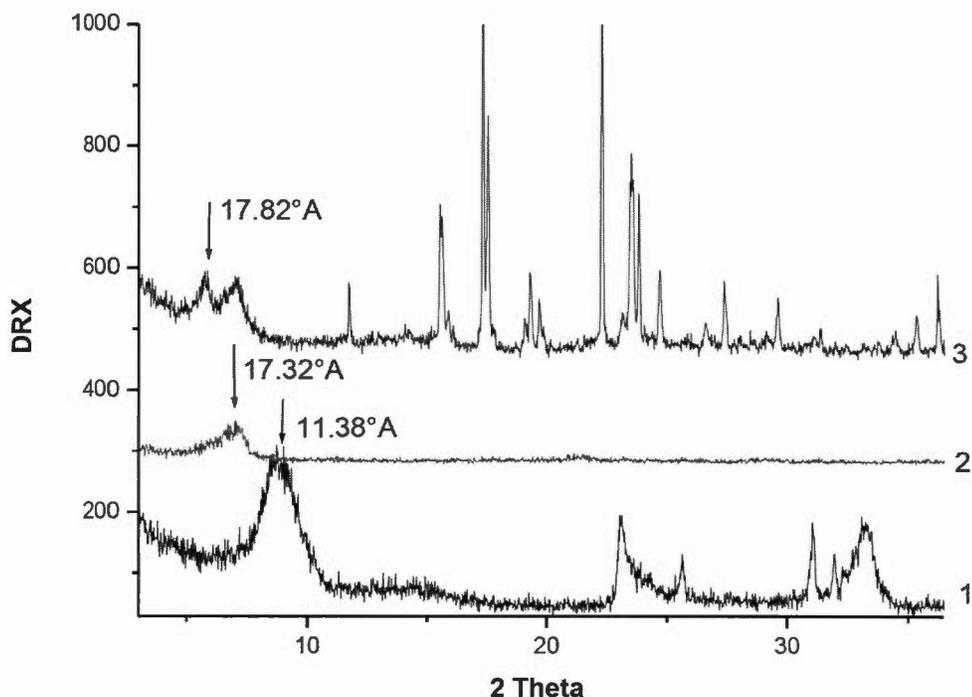


Figure 4.9 Évolution des Spectre DRX après les modifications de la montmorillonite sodée: 1.NaMt; 2. Al-Mt; 3. T₁-Mt

La diffraction à rayon X a été effectuée afin de confirmer le changement dans le matériau NaMt après modification.

Le diffractogramme de la montmorillonite sodée NaMt est présenté par la courbe 1, et celui de la montmorillonite modifiée au cation (BAMPA) Al-Mt par la courbe 2 et l'échantillon T₁-Mt (courbe 3). Les spectres des quatre matériaux sont superposés pour permettre une meilleure comparaison.

L'examen du diffractogramme de l'argile Na-Mt, a déjà été présenté dans le chapitre précédent (voir chapitre III).

L'examen du spectre de l'échantillon Al-Mt (courbe 2) montre une modification considérable de la montmorillonite avec :

- Une diminution dans l'intensité de la raie 001 correspondante à la montmorillonite localisée à $2\theta = 7.6^\circ$ est observé indiquant un arrangement désordonné des feuillets de la montmorillonite, ainsi qu'une incorporation non uniforme du cation BAMPA dans l'espace intercalaire.
- L'examen des diffractogrammes montre aussi un accroissement important de la distance interfoliaire pour la montmorillonite modifiée Al-Mt (de 11.38° à 17.32° A) avec un déplacement de la raie d_{001} vers les faibles valeurs de l'angle 2θ .

Sur le spectre de l'échantillon T₁-Mt (courbe 3), un changement notable de la montmorillonite est observé avec :

- Un accroissement léger de la distance interfoliaire de 17.32 \AA à 17.82 \AA avec un déplacement de la raie d_{001} vers les faibles valeurs de l'angle 2θ .
- Une constance dans la distance interfoliaire d_{001} est observée même après insertion de nanoparticules de palladium.

Cet écartement des feuillets du minéral argileux même si il est léger, laisse prévoir quand même une réaction complète du couplage thiol-ène. Les valeurs des distances d_{001} sont présentées dans le Tableau 4.1

Tableau 4.1 Caractéristiques des supports modifiés avant et après incorporation des Nanoparticules de Pd

| Échantillon | Procédure de Preparation | Surface BET (m^2/g) | Volume des Pores (cc/g) | d_{001} (Å°) | CRC ^a $\mu\text{mol. g}^{-1}$ |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|
| Na-Mt | Purification | 53.88 | - | 11.38 | |
| Al-Mt | Échange d'ion | 64.87 | 0.921 | 17.32 | |
| T ₁ -Mt | TEC | 40.60 | 0.0638 | 17.82 | |
| Pd-T ₁ -Mt | Dispersion | 17.45 | - | 14.71 | |

Des mesures de la surface spécifique de la NaMt après chaque étape de modification ont été effectuées. Une augmentation de la surface spécifique après insertion du cation BAMPA est observé (tableau 4.1). Par contre, après la réaction photolytique (thiol-ène), nous avons constaté une diminution modérée de la surface spécifique de 64.87- 40.60 $m^2. g^{-1}$. L'insertion des nanoparticules de palladium a mené à une diminution de la surface spécifique puisqu'on note une valeur de 40- 17.45 $m^2. g^{-1}$. Ceci peut être expliqué par les interactions NPs: Pd⁰-S et Pd⁰-O qui créent un compactage dans la structure, ce qui concorde très bien avec les résultats DRX obtenus avec la d_{001} qui diminue de 17.82 à 14.71 Å . La figure 4.10 montre les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons : argiles précurseur NaMt et les argiles modifiées, Al-Mt et T₁-Mt.

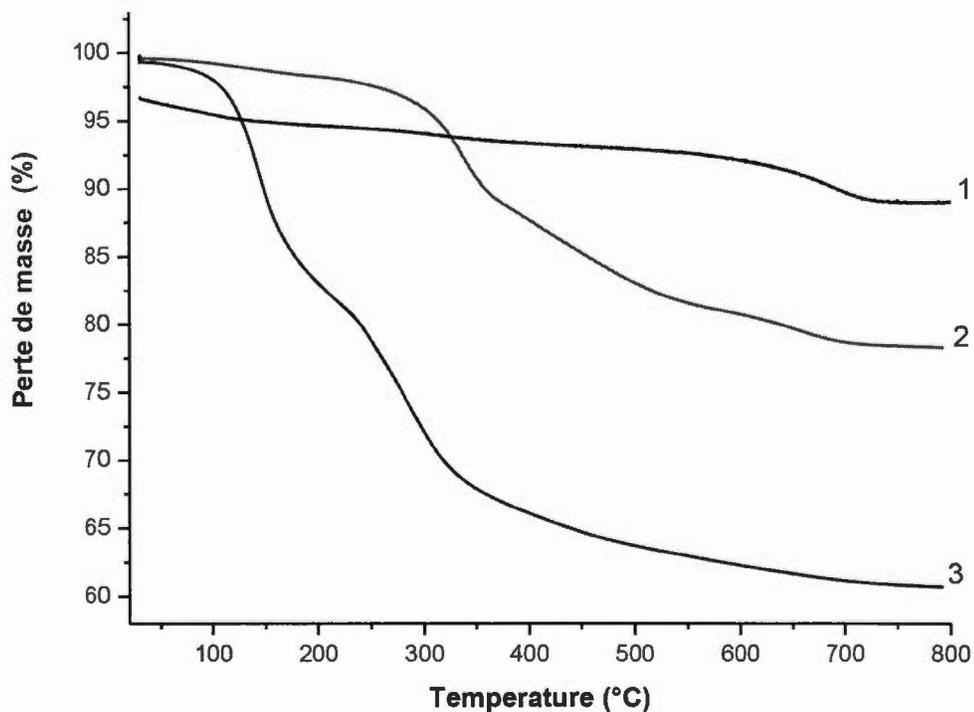


Figure 4.10 Analyse thermogravimétrique des échantillons NaMt (1), Al-Mt (2), T₁-Mt (3).

La Na-MT est stable thermiquement jusqu'à 600 °C (Figure 4.10, courbe 1). Après insertion de composés organiques dans la structure de minéral argileux Na-Mt, celui-ci perd sa stabilité thermique. L'échantillon Al-Mt enregistre une décomposition thermique à partir de 200 °C, alors que l'échantillon T₁-Mt affiche une perte de masse plus importante ainsi qu'une décomposition thermique progressive quasi totale des molécules organiques insérés à partir de 100°C.

Les résultats d'ATG obtenus confirment encore une fois le changement dans la montmorillonite après chaque étape de modification.

4.4 Dispersion des nanoparticules de Pd

La microscopie électronique à transmission TEM a été effectuée sur la poudre finale synthétisée Pd⁰/T₁-Mt, afin de visualiser la texture de l'échantillon. Les images TEM montrent la formation prépondérante de Pd⁰ NPs avec un très faible nombre de particules de métal agrégé (figure 4.11). L'arrangement non linéaire des NPs de Pd⁰ indique une incorporation interlamellaire du Pd⁰ ainsi qu'à la surface. Les NPs de Pd⁰ affichent une taille relativement faible ne dépassant pas les 5 nm. Ceci indique la contribution de la fraction organique insérée dans l'espace interlamellaire à la dispersion et la stabilisation des NPs de Pd⁰ par le soufre ainsi que l'oxygène comme cela a déjà été démontré dans le chapitre précédent. Les cycles répétitifs d'adsorption-désorption ne montrent aucune tendance de l'agrégation de NPs de Pd⁰.

4.5 Conclusion

La synthèse de nouvelles matrices inorgano-organométalliques a été développée via une dispersion de particules nanométrique de Pd⁰ sur Na-montmorillonite préalablement échangée avec un cation ammonium dotée d'une fonction allyle. La réaction de couplage de thiol-ène est effectuée sur le matériau dans l'espace basal entre la fonction allyle et le thioglycérol afin de multiplier les branches dendritique ainsi que les sites de stabilisation des Nanoparticules de Pd⁰, à travers les interactions Pd-S-OH comme cela a déjà été démontré auparavant (voir chapitre III) ainsi que l'interaction Pd-OH¹⁰². La grande dispersion de NPs de Pd⁰ a été prouvée par la prédominance des nanoparticules de tailles inférieure à 5 nm. Les résultats obtenus dans ce chapitre sont d'une grande qualité, ils sont en parfait accord avec ce que nous avons obtenu auparavant avec la matrice inorgano-organo-montmorillonite métallique à base de Cu⁰ (voir chapitre 3), avec la diminution de la surface spécifique ainsi que la d₀₀₁ après insertion de NPs de Pd⁰, ils confirment l'hypothèse des interactions NP-S ainsi que NP-O. Cependant, ce travail mérite d'être complété avec des analyses XPS afin d'appuyer davantage les conclusions effectuées. Cette matrice

inorgano-organo métallique à base de palladium sera testée pour la rétention réversible de l'hydrogène et du CO_2 et H_2 à température et pression ambiante (voir chapitre V).

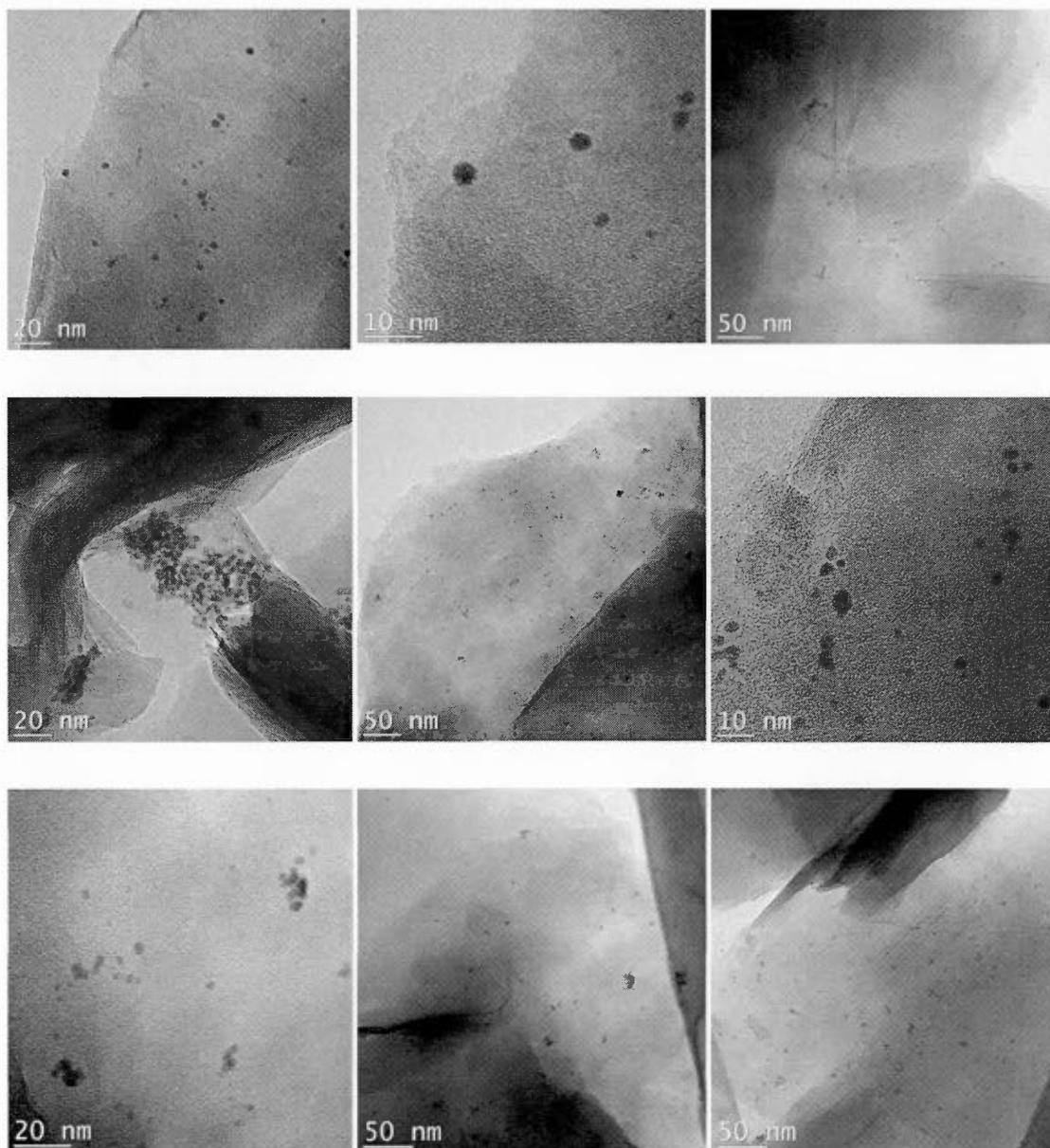


Figure 4.11 Images TEM de l'échantillon Pd⁰/T₁-Mt. Les NPs de Pd⁰ ont été obtenus par insertion et stabilisation dans l'échantillon T₁-Mt.

CHAPITRE V

ADSORPTION DU CO₂ ET H₂ SUR LES MATRICES ORGANO-MONTMORILLONITE

Ce chapitre concerne l'étude de l'effet d'incorporation des composés organiques sur la capacité de rétention du CO₂ ainsi que l'hydrogène. Dans la première partie de ce chapitre, nous allons étudier la capture réversible de CO₂ par la matrice organo-montmorillonite modifiée par greffage chimique avec (le lactose modifié avec triéthoxysilane). Dans la deuxième partie, la rétention réversible de l'hydrogène ainsi que le CO₂ par la matrice organo-montmorillonite métallique à base des nanoparticules de Cu⁰ préparées par échange cationique sera abordée.

Finalement, dans la troisième partie du chapitre sera traité la rétention réversible de H₂ ainsi que le CO₂ par la matrice organo-montmorillonite métallique à base des nanoparticule de Pd⁰.

5.1 Capture réversible de CO₂

5.1.1 Désorption thermique de CO₂ par la matrice organomontmorillonite greffée au LTES

Les analyses ATG ont montré que la décomposition thermique démarre à 200°C pour l'échantillon greffé LTES-Mt (chapitre II). Cette température est le seuil maximum pour la stabilité thermique du matériau, c'est une valeur très importante pour la détermination de température utilisée dans les cycles adsorption- désorption. Pour cela, l'intervalle de température de TPD utilisée pour cette échantillon a été fixé entre 20- 200°C sous une saturation de 150 mL de CO₂, pendant 12 h sous le mode statique càd sans courant d'azote. Un temps de contact de 60 min permet une évaluation précise de la valeur de la CRC.

Après saturation, l'excès non adsorbé de CO₂ est évacué par le courant d'azote (15 mL. min⁻¹) jusqu'à ce qu'il ne reste plus de CO₂ à détecter à la sortie du dispositif TDP après 40 à 240 minutes. La capacité de rétention de CO₂ (CRC) tableau 4.1 a été exprimée en termes de CO₂ désorbés en μmol par gramme de matière d'argile sèche, c'est à dire la zone décrite par le profil TPD entre 20 et 200 °C.

Les mesures de TPD (thermal program desorption) ont révélé une affinité intrinsèque de la Na-Mt vis-à-vis du dioxyde de carbone avant modification. Après greffage chimique, l'échantillon LTES-Mt a présenté une affinité améliorée pour le dioxyde de carbone par rapport à la NaMt car de plus grandes quantités de CO₂ désorbées ont été enregistrées avec une valeur de CRC qui augmente de 253.13- 389.39 mmol. g⁻¹ dans l'intervalle de température 20- 200°C (tableau 4.1), ce qui est en parfait accord avec l'augmentation de la surface spécifique. Cela démontre clairement une augmentation du nombre de sites d'adsorption du CO₂ par l'incorporation de lactose modifié avec le triéthoxysilane. Le greffage offre plus de sites d'adsorption au matériau avec la multiplication des hydroxyles sur la surface du matériau.

Le profil de TPD observé sur l'échantillon LTES-Mt est différent du profil de l'échantillon NaMt, ce dernier présente un seul site de désorption (moyen) vers 90 °C dans l'intervalle de température 20-200°C. L'échantillon LTES-Mt affiche trois sites de désorption différents sur la surface du matériau greffé, un site faible est observé vers 40°C, un site moyen vers 130°C et un site fort de désorption vers 180°C. En plus des sites d'adsorption (hydroxyles) existant déjà naturellement sur la surface et la bordure de la NaMt, les hydroxyles supplémentaires du lactose sont responsables eux aussi d'une grande partie de l'affinité vis à vis du CO₂. La tendance générale confirme que la désorption de CO₂ commence même à 40 °C et qu'une grande partie du CO₂ est relâchée au-delà de 130 °C ainsi qu' une quantité considérable est

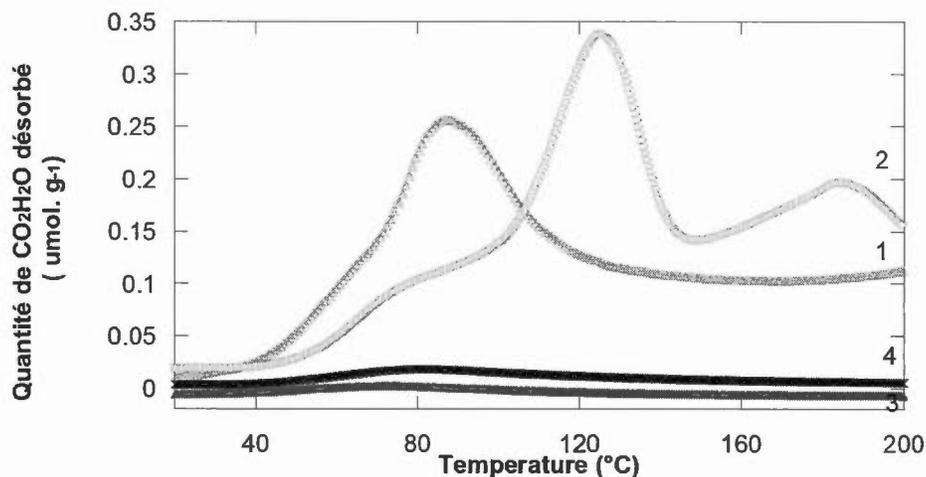


Figure 5.1 Courbes TPD de CO₂ : 1. NaMt, 2. LTES-Mt, Courbes TPD de H₂O, 3. NaMt, 4. LTES-Mt. Vitesse de chauffe: 5°C/min, débit d'azote: 15 ml/min; 45 mg argile minéral

désorbée des sites forts à 180-190 °C. Ces températures sont plus faibles que celles rapportées précédemment pour d'autres adsorbants polyol-montmorillonite.¹⁰⁸

5.1.2 Désorption thermique d'hydrogène et de CO₂ par la matrice polyol sulfuré dendritique montmorillonite métallique à base de NPS de Cu⁰

Compte tenu de l'affinité des groupements OH envers le CO₂ et les métaux, l'effet négatif de l'incorporation de métal sur la capacité de rétention de CO₂ (CRC) est

¹⁰⁸ Ghomari, K., et al. *Therm. Act.*, 2014, 600, 52-61.

considéré comme un indicateur précis de l'augmentation de l'interaction compétitive OH-Cu⁰ au détriment de l'interaction OH-CO₂.

Tableau 5.1 Principales caractéristiques des adsorbants Na-montmorillonite et LTES-Mt préparés.

| Échantillons | Procédure de Préparation | SSA (m ² /g) ^a | CRC (mmol/g) ^b | WRC (mmol/g) _b |
|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| NaMt | Purification de la bentonite brute | 50 | 253.13 | - |
| LTES-Mt | Greffage chimique du Lac-TES-(OH) | 56 | 389 | 24,994 |

^a La surface spécifique a été déterminée par les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et modèle de calculs BET;

^b Les mesures TPD de la capacité de rétention de CO₂ (CRC a été effectué entre 20 et 200°C sous un débit d'azote de 5mL. min⁻¹, après une saturation statique de 40 mg d'échantillon avec 200 ml de CO₂ sec, a 20°C;

^d La procédure de greffage chimique de la NaMt a été effectuée par imprégnation d'une solution aqueuse de lactose modifiée au triéthoxysilane (LTES).

Des testes préliminaires ont montré que le dioxyde de carbone et de l'hydrogène sont adsorbés sur des échantillons d'argile organique presque instantanément à température et pression ambiante dans une enceinte fermée.

Dans l'intervalle de stabilité thermique (figure 5.2), les mesures TPD montrent que le CO₂ peut être libéré par un léger chauffage à partir de 45 °C. Ceci indique qu'il existe de fortes interactions de CO₂ avec T-Mt et Cu/ T-Mt par rapport à la montmorillonite modifiée au polyols.^{102, 109}

Il a été noté aussi que la quantité de CO₂ désorbé a augmenté de façon presque linéaire avec l'accroissement de la température, étant beaucoup plus marqué pour

¹⁰⁹ Azzouz, A., et al. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 3466–3473.

l'échantillon T-Mt par rapport au Cu/T-Mt. Comme on s'y attendait, dans l'intervalle de température 20-100 °C, l'échantillon T-Mt affiche une CRC (279 mmol. g⁻¹) supérieur à son homologue Cu/T-Mt (Tableau 3.1), ceci a été confirmé par analyse DSC qui a montré un épuisement totale de la CRC après incorporation des NPs de Cu⁰, 2.71 mmol. g⁻¹ (tableau 5.2). Une telle diminution de l'affinité pour le CO₂ ne doit pas être du à la diminution de la surface spécifique de 296 à 76 m². g⁻¹ et le volume des pores en raison du compactage de la structure, cela doit plutôt être du à l'augmentation des interactions Cu⁰-oxygène au détriment des associations de carbonate comme entre les groupements OH terminaux et le CO₂.¹⁰² Ici la diminution partielle de l'adsorption physique de CO₂ est aussi impliqué dans le processus suite à l'augmentation de la chaleur de désorption de 0.70 à 24.7 kcal. mol⁻¹. Ceci est en accord avec le changement dans la chaleur de désorption de l'hydrogène, de 60-70 °C (Figure 5, courbe 3) à 80- 90°C (Figure 5, courbe 4).

La combinaison des deux analyses TG-DSC a révélé une perte de masse plus élevé de 13,1 mmol. g⁻¹ pour l'échantillon Cu/T-Mt, comparativement à 3.53 mmol. g⁻¹ obtenu pour l'échantillon T-Mt. Cela indique que le matériau Cu/T-Mt présente une grande affinité pour l'hydrogène en raison de l'incorporation des NPs Cu⁰, cela se traduit par la valeur de HRC obtenue 9.54 mmol. g⁻¹ pour une surface spécifique de 76 m². g⁻¹ et une valeur de facteur d'efficacité de 126 μmol. m², cette valeur reste inférieur à celui rapporté pour Cu-S-MIOM,¹⁰² mais reste toutefois plus élevé que ceux de nombreux adsorbants sophistiqués rapportés dans la littérature dans des conditions similaires.¹¹⁰

¹¹⁰ Azzouz, A., *Int. J. Hydrogen Energy*. **2012**, 37, 5032-5049.

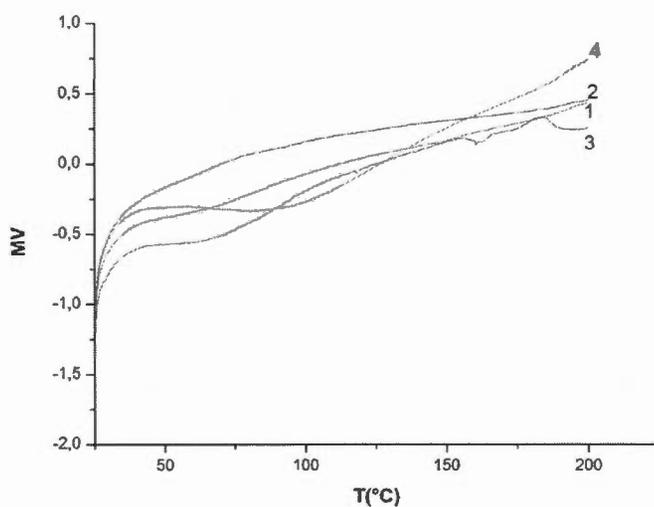


Figure 5.2 Courbes DSC. T-Mt (1). Cu⁰/T-Mt (2) saturés au CO₂ et T-Mt (3). Cu⁰/T-Mt (4) saturés à l'H₂ à une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹ sous un débit d'azote sec de 20 ml. min⁻¹.

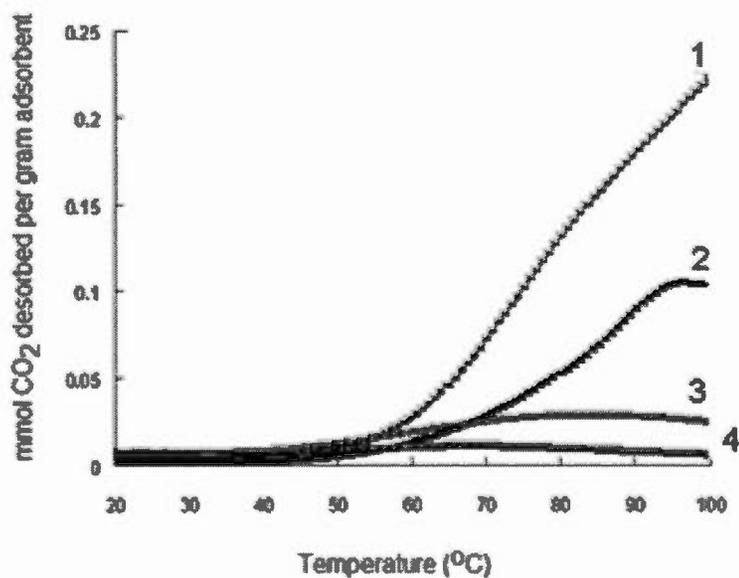


Figure 5.3 Courbes TPD pour CO₂ et H₂O: 1. CO₂-TPD T-Mt, 2. H₂O-tpd T-Mt, 3. CO₂-TPD Cu/T-Mt, 4. H₂O-tpd Cu/T-Mt.

Ces tests TPD ont été enregistrés sous un régime dynamique en utilisant un flux d'azote de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ après saturation de 45 mg d'adsorbant avec 200 ml de CO_2 à la température de la pièce, suivi d'une purge sous des conditions identiques. L'effet bénéfique de l'incorporation des NPs de Cu^0 est en désaccord avec l'atténuation de la force de rétention de l'hydrogène, exprimées en termes de la chaleur de désorption, $72-44 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une explication possible devrait consister en la diminution partielle de la chaleur d'adsorption chimique d'hydrogène, sans doute en raison de compactage de la structure, ce qui devrait réduire le contact direct de l'hydrogène avec la surface des NPs de Cu^0 . Ceci est en accord avec les faibles chaleurs de désorption obtenues sur des matrices similaires.¹⁰² Le fait que presque la totalité de la quantité d'hydrogène est désorbée à une température ne dépassant pas les $60-70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 5.3, courbe 3), suggère une condensation physique d'hydrogène en multicouches dans les branches dendritiques entourées des NPs de Cu^0 , comme cela a déjà été rapporté auparavant.¹⁰²

5.1.3 Désorption thermique de CO_2 par la matrice dendritique organo montmorillonite métallique à base de NPs de Pd^0

La figure 5.1.3 présente la désorption du CO_2 ainsi que l' H_2O sur les échantillons $\text{T}_1\text{-Mt}$ et $\text{Pd}^0/\text{T}_1\text{-Mt}$. L'allure des courbes montre que l'incorporation des NPs de Pd entraîne une diminution de la quantité de dioxyde de carbone adsorbé, comme on s'y attendait due à l'affinité des groupements OH vers le CO_2 ainsi que vers les métaux (ceci a déjà été démontré et expliqué auparavant avec les analyses XPS (voir Chapitre 3), cette compétition crée une diminution de la CRC après incorporation des NPs de Palladium, le phénomène similaire a été observé avec les matrices polyols sulfuré-montmorillonite à base de Cu^0 .

Tableau 5.2 Capacité de rétention et chaleur de désorption des matrice organo-montmorillonite saturé à l'H₂

| Échantillon ¹ | T _{Maxim} ² ale | Chaleur de désorption ³ | | Perte de Masse ⁴ | Capacité de rétention ⁵ | ΔH ⁶ |
|--------------------------------------|--|------------------------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| | (°C) | (cal.g ⁻¹) | (cal.g ⁻¹) | wt. % | (mmol.g ⁻¹) | (kcal.mol ⁻¹) |
| NaMt | 95 | 0.0023 | 28.308 | 1.875 | 0.00 | - |
| NaMt-H ₂ | 102 | 28.31 | | 2.217 | | |
| T-Mt | 78 | 0.308 | 95.382 | 2.645 | 3.53 | 72.5 |
| T-Mt-H ₂ | 94 | 95.69 | | 3.692 | | |
| Cu ⁰ /T-Mt | 88 | 0.006 | 903.99 | 1.997 | 13.10 | 44.0 |
| Cu ⁰ /T-Mt-H ₂ | 72 | 904 | | 5.317 | | |

Température maximale en fonction du gaz adsorbé. Cette valeur a été fixé par le seuil de la stabilité thermique du matériau fixé par analyse TGA. Pour les mesures DSC, les différents adsorbants ont été préalablement saturés par du pure H₂ sec, pendant 12h selon le mode statique sans gaz vecteur à température et pression ambiante;

²Température du pic de désorption;

³Quantité de chaleur durant la désorption du gaz, tel que évalué par DSC dans l'intervalle de température 35-150°C;

⁴Perte de Masse correspondant à la quantité de gaz adsorbé;

⁵HRC est la capacité de rétention de l'hydrogène exprimé en mmol de H₂ désorbé par 1 gramme d'adsorbant. HRC a été évalué après 12 h de temps de contact avec de l'hydrogène sec et pure au conditions normale de T et de P.

⁶ΔH est l'enthalpie du gaz dans l'intervalle de température 35-150°C.

Les mesures TPD pour l'échantillon T₁-Mt montrent que le CO₂ est libéré à partir de 40 °C dans l'intervalle de stabilité thermique (20-100°C). L' échantillon T₁-Mt affiche une CRC de 129.02 mmol. g⁻¹ presque le double de l'échantillon Pd⁰/T₁-Mt qui affiche une valeur de 69.64 mmol.g⁻¹. La NaMt affiche une CRC de 92 .46 mmol.g-1 dans l'intervalle de température. (20-100°C).

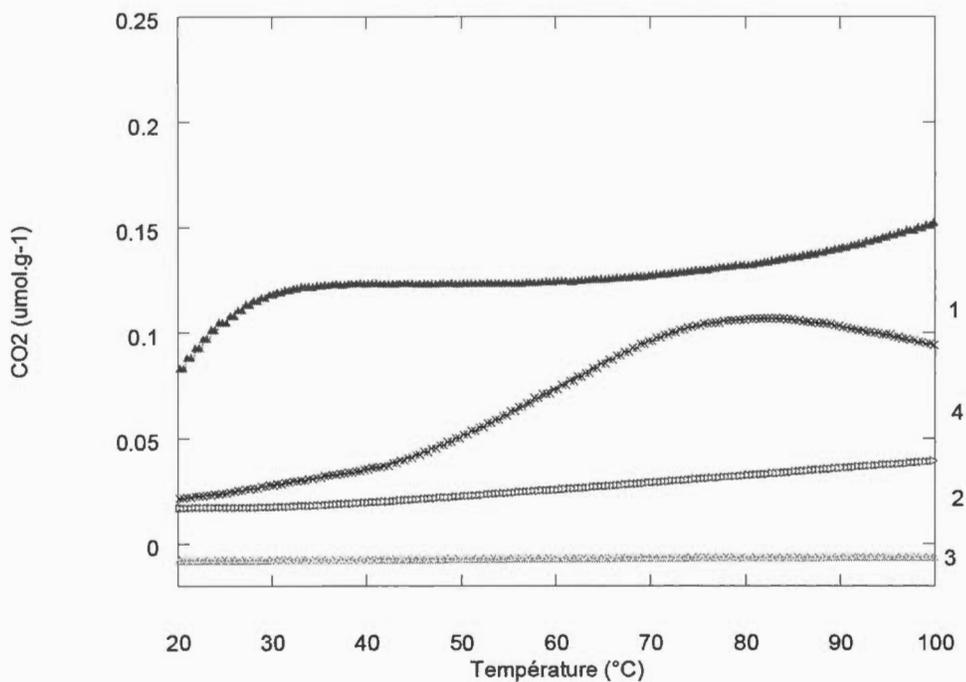


Figure 5.4 Courbes TPD pour CO₂ et H₂O: 1. CO₂-TPD T₁-Mt, 2. CO₂-tpd Pd⁰/T₁-Mt, 3. H₂O-TPD T₁-Mt, 4. H₂O-tpd Pd⁰/T₁-Mt.

Ces tests TPD ont été enregistrés sous un régime dynamique en utilisant un flux d'azote de 5 ml. min⁻¹ après saturation de 30 mg d'adsorbant avec 200 ml de CO₂ à la température de la pièce, suivie d'une purge sous des conditions identiques.

CHAPITRE VI

PARTIE EXPÉRIMENTALE

En général, tous les produits (réactifs) (Acros Organics ou Sigma Aldrich, Alfa Aesar) ont été utilisé sans purification préalable. Les solvants utilisés dans les réactions chimiques étaient de qualité HPLC. Les solvants utilisés pour l'isolation étaient de qualité ACS. Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM), sur plaque de gel de silice (Merck 60 F254), chromatographie préparative (Merck 60 F254) et par chromatographie sur colonne utilisant du gel de silice (Gel 60, taille des particules 0.063-0.200 mm). Les CCMS ont été révélés sous lumière UV (à 254 nm) (pour les produits aromatiques), ainsi que par trempage dans différents révélateurs spécifiques préparés au laboratoire, par exemple: une solution de permanganate de potassium préparée avec 25 g de KMnO_4 , 5g de K_2CO_3 et 200mL de d'eau, puis par chauffage à 300 °C ou une solution de molybdate (préparée avec 25 g de molybdate d'ammonium, 10 g de sulfate cérique, 900 mL d'eau et 100 mL de H_2SO_4 concentré) ou une solution pour les amines.

Les réactions de thiol-yne et thiol-ène ont été réalisées dans des cellules photométrique modèle VWR North America (Cat. No 41400-064).

6.1 Analyse physico chimique

Les analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone ont été effectuées en utilisant un spectromètre de type Brüker Avance III HD à une fréquence de 300 MHz dans du DMSO, H_2O et CDCl_3 (δ 2.52, 3.41 and 7.27 respectivement).

Les déplacements chimiques du proton et carbone (δ) sont exprimées en partie par million (ppm) par rapport aux déplacements chimiques de l'acétone résiduel qui est à 2.05

ppm (^1H) et 29.8 ppm (^{13}C); le CD_3OD résiduel, qui a été fixé à 3.30 ppm (^1H) et 49.0 ppm (^{13}C); le DMSO résiduel qui a été fixé à 2.49 ppm (^1H) et 39.5 ppm (^{13}C).

Quelques produits ont été caractérisés à travers RMN-MAS- ^{13}C en utilisant un spectromètre RMN à la fréquence 600 MHz de type (Varian Inova MS) à 119.192 MHz.

On utilise la notation suivante pour la description des spectres: s (singulet), si (singulet large), d (doublet), ddapp (doublet de doublet apparent), t (triplet), m (multiplet), Harom. (protons aromatiques), Carom (carbone aromatique quaternaire) et CHarom (carbone aromatique tertiaire). L'assignation est réalisée à l'aide des analyses bidimensionnelles homo ou hétéronucléaires COSY (*Correlated Spectroscopy*).

Les mesures de masses des produits synthétisées par spectrométrie de masse haute résolution ont été effectuées sur un appareil LC-MS TOF (*Liquid Chromatographie Mass Spectrometry Time of Flight*) par la « Plateforme analytique pour molécules organiques » de l' Université du Québec à Montréal. La source utilisée dans cet appareil est l'électrospray en mode positif (capillaire à 4000V pour le scan, température du gaz à 350 °C, débit du gaz à 12 L/min, nébuliseur à 35 PSI et domaine du rapport masse sur charge m/z de 100 à 2000, fragmenteur à 100 V, *skimmer* à 60V pour le spectromètre de masse).

Un volume de 1 μL a été injecté dans une colonne de modèle Agilent (XDB-C₁₈ 1.8 μm , 4.6 x 50 mm) à un débit de 0.5 mL/ min en utilisant une phase mobile composée de plusieurs ratios de deux éluants (0.1% d'acide formique dans l'eau ou dans ACN).

La microscopie électronique à transmission (TEM), a été effectuée à l'université de Montréal par un instrument de modèle JEOL JEM-2100F avec une tension

d'accélération de 200 kV, couplé à un fluorimètre EDAX à rayons X fonctionnant par l'intermédiaire d'énergie de dispersion (EDS-XRF).

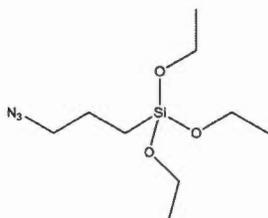
La surface spécifique (SSA), la porosité et la distribution de la taille des pores ont été mesurées par l'isotherme d'adsorption-desorption d'azote. Pour cela, tous les échantillons de masse entre 100 et 150 mg ont été séchés et dégazés préalablement à 100-150°C utilisant un appareil Quantachrome avec un contrôle de système de gaz automatisé Autosorb.

L'analyse thermique gravimétrique TG et DTG a été réalisée au moyen d'un analyseur thermique TG\ TDA-6200 (Seiko instrument Inc.) sous un débit d'azote de 100 mL/min⁻¹ et une vitesse de chauffage de 5°C/min. Les spectres de photoélectrons de rayons X (XPS) ont été réalisés en utilisant un instrument (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA) et le standard Al (1486,6 eV), comme anode à 300 W pour les spectres «overflight». Les spectres à haute résolution ont été enregistrés avec Mg-K α à (1253.6 eV) à 150 W. Les analyses ont été effectuées sans compensation de charge (neutraliseur) à un angle de 45° avec la surface à analyser (0.005 cm²). La masse des échantillons utilisés était de 3-7 mg. Les matériaux synthétisés ont également été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) à l'aide d'un équipement Siemens D5000 (Co-K α à 1.7890 °Å).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur un Mettler Toledo TGA-SDTA 851e sous un débit d'azote sec de 20 mL/min et une vitesse de chauffage de 5°C/min. La masse des échantillons utilisés était de 3-7 mg.

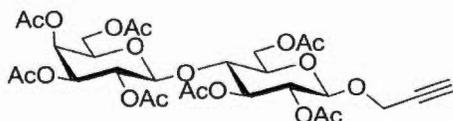
6.2 Caractérisation

- 3-(azidopropyl) triéthoxysilane



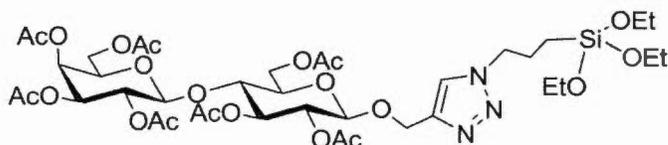
Le produit est obtenu sous forme d'huile incolore avec un rendement de 85%, ^1H RMN (CDCl_3) δ = 3.84(dd, 6H, J = 3.79 Hz, OCH_2CH_3), 3.27(t, 2H, J = 3.22 Hz, CH_2N_3), 1.72(m, 2H, J = 1.68 Hz, SiCH_2CH_2), 1.23(t, 9H, J = 1.19 Hz, OCH_2CH_3), 0.67(m, 2H, J = 0.63 Hz, SiCH_2CH_2).

- 2R, 3S, 4S, 5R, 6S)-2-(acetoxyméthyl)-6-(((2R, 3R, 4S, 5R, 6R)-4,5-diacétoxy-2-(acetoxyméthyl)-6-(prop-2-yn-1-yloxy) tétrahydro-2H-pyran-3-yl)oxy) tétrahydro-2H-pyran-3,4,5-triyl triacétate.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 5.36(m, 1H, H_{1gal}) 5.24–5.18 (t, 1H, H_{2gal}), 5.12–5.09 (dd, 1H, H_{3gal}), 4.96–4.87(m, 1H, H_{4glu} , H_{2glu}), 4.74–4.71(d, 1H, J = 4.73 Hz, H_{3glu}), 4.33–4.32(d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.12–4.07(m, 4H, H_{4gal} , H_{5gal} , H_{6agal} , H_{6bgal}), 3.88–3.77(m, 3H, H_{5glu} , H_{6aglu}), 3.64–3.59(m, 1H, H_{5glu} , H_{6bglu}), 2.45(s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.14–2.11 (m, 21H, OCH_3).

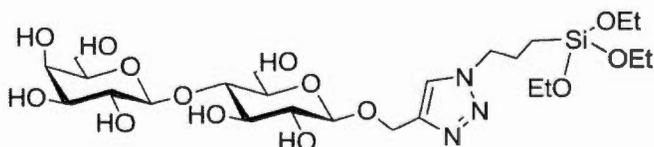
- 4-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -d-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -d-glucopyranosyloxymethyl)-1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1H-1,2,3-triazole



Le produit **4** est obtenue sous forme de cristal blanc (224 mg, 82%). $R_f = 0.25$, 97:3 DCM–MeOH; $[\alpha]_D -17.2$ (c 1, CHCl_3). ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7.49 (s, 1H, H -triazole), 5.32 (dd, 1H, $J_{3,4} = 3.5$ Hz, $J_{4,5} = 1.2$ Hz, H-4II), 5.15 (dd, 1H, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.3$ Hz, H-4I), 5.08 (dd, 1H, $J_{2,3} = 10.4$ Hz, $J_{1,2} = 7.9$ Hz, H-2II), 4.93 (dd, 1H, $J_{2,3} = 10.4$ Hz, $J_{3,4} = 3.5$ Hz, H-3II), 4.89 (dd, 1H, $J_{1,2} = J_{2,3} = 7.9$ Hz, H-2I), 4.88 (d, 1H, $J_{\text{H,H}} = 12.6$ Hz, OCH_2), 4.76 (d, 1H, $J_{\text{H,H}} = 12.6$ Hz, OCH_2), 4.61 (d, 1H, $J_{1,2} = 7.9$ Hz, H-1I), 4.49 (dd, 1H, $J_{6a,6b} = 12.1$ Hz, $J_{6a,5} = 2.1$ Hz, H-6aI), 4.46 (d, 1H, $J_{1,2} = 7.9$ Hz, H-1II), 4.32 (t, 1H, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 4.08 (m, 3H, H-6bI, H-6aII, H-6bII), 3.85 (ddd, 1H, $J_{6a,5} = 7.4$ Hz, $J_{6b,5} = 6.3$ Hz, $J_{4,5} = 1.2$ Hz, H-5II), 3.79 (q, 6H, $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 3.79 (dd, 1H, $J_{2,3} = 7.9$ Hz, $J_{3,4} = 9.3$ Hz, H-3I), 3.62 (ddd, 1H, $J_{6a,5} = 9.9$ Hz, $J_{6b,5} = 5.1$ Hz, $J_{4,5} = 2.1$ Hz, H-5I), 2.12, 2.11, 2.03, 2.02, 2.01, 1.96, 1.94 ($7 \times$ s, 21H, $7 \times \text{COCH}_3$), 1.19 (t, 9H, $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), et 0.58 ppm (m, 2H, CH_2Si). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 170.2, 170.2, 170.0, 170.0, 169.6, 169.5, 168.9 (CO), 143.8 (Cq-triazole), 122.6 (CH-triazole), 100.9 (C-1II), 99.5 (C-1I), 76.0 (C-3I), 72.7 (C-4I and C-5I), 71.5 (C-2I), 70.9 (C-3II), 70.6 (C-5II), 69.0 (C-2II), 66.6 (C-4II), 62.8 (OCH_2), 61.8 (C-6I), 60.7 (C-6II), 58.4 (OCH_2CH_3), 52.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 24.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 20.8, 20.7, 20.6, 20.5, 20.5, 20.5, 20.4 (COCH_3), 18.2 (OCH_2CH_3), et 7.4 ppm (CH_2Si). ESI+–HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for

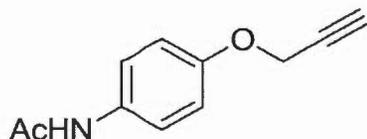
$C_{38}H_{60}N_3O_{21}Si$: 922.3483. trouvé : 922.3527. Anal. calcd pour $C_{38}H_{59}N_3O_{21}Si$: C, 49.50; H, 6.45; N, 4.56. trouvé: C, 49.24; H, 6.36; N, 4.32.

- 2S, 3R, 4S, 5R, 6R)-2-(((2R,3S,4R,5R,6R)-4,5-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-6-((1-(3-triethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)tetrahydro-2H-pyran-3-yl)oxy)-6-hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol.



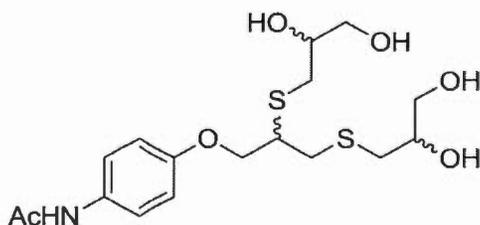
Le produit 7 est obtenu sous forme de cristal blanc. 1H RMN ($CDCl_3$) δ : 8.09 (s, 1H, *H*-triazole), 5.1-4.85 (q, 2H, CH_2-CH_3), 4.50: (d, $J =$ Hz, 1H, H_{1glu}), 4.45 (m, $J =$ Hz, 3H, $H_{1gal} + O-CH_2$), 3.4-3.23 (t, 1H, H_{5glu}), 4-3.7 (m, 11H, H_{2glu} , H_3 , H_4 , $H_{6a,b}$, H_{2gal} , H_{3gal} , H_{4gal} , H_{5gal} , $H_{6a,b}$). 3.79 (m, 6H, $J_{CH_2,CH_3} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.2 (t, 9H, $J_{CH_2,CH_3} 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 0.66 (m, 2H, CH_2Si). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 142.6 (Cq triazole), 128.6 (CH-triazole), 103 (C-1II), 101.41 (C-1I), 78.61 (C3I), 75.46 (C-4I et C5I), 74.94 (C2I), 74.48 (C3II), 72.83 (C5II), 72.83 (C2II), 72.65 (C4II), 71.07 (OCH₂), 68.66 (C6I), 61.14 (C6II), 60.20 (OCH₂-CH₃), 59.45 (NCH₂CH₂CH₂Si), 52.61 (NCH₂CH₂CH₂Si), 23.17 (COCH₃), 17.27 (OCH₂CH₃), 6.05 (CH₂Si). ^{13}C RMN (D_2O) δ : 170.2, 170.2, 170.0, 170.0, 169.6, 169.5, 168.9 (CO), 143.8 (Cq-triazole), 122.6 (CH-triazole), 100.9 (C-1II), 99.5 (C-1I), 76.0 (C-3I), 72.7 (C-4I and C-5I), 71.5 (C-2I), 70.9 (C-3II), 70.6 (C-5II), 69.0 (C-2II), 66.6 (C-4II), 62.8 (OCH₂), 61.8 (C-6I), 60.7 (C-6II), 58.4 (OCH₂CH₃), 52.4 (NCH₂CH₂CH₂Si), 24.1 (NCH₂CH₂CH₂Si), 20.8, 20.7, 20.6, 20.5, 20.5, 20.5, 20.4 (COCH₃), 18.2 (OCH₂CH₃), et 7.4 ppm (CH₂Si). ESI⁺-HRMS $[M+H]^+$ calcd for $C_{38}H_{60}N_3O_{21}Si$: 922.3483. trouvé : 922.3527. Anal. calcd pour $C_{38}H_{59}N_3O_{21}Si$: C, 49.50; H, 6.45; N, 4.56. trouvé: C, 49.24; H, 6.36; N, 4.32.

- N-[4-(Prop-2-ynyloxy) phenyl] acetamide



Le produit est obtenu sous forme de cristal blanc (11.27 g, 59.54 mmol, 90%). $R_f = 0.29$, 96:4 CH_2Cl_2 -MeOH; $^1\text{H NMR}$ (acetone- d_6) δ 9.11 (s, 1H, NH), 7.56 (d, 2H, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, H-arom.), 6.92 (d, 2H, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, H-arom.), 4.72 (d, 2H, $J_{\text{CH}_2,\text{H}} = 2.5$ Hz, OCH_2), 3.04 (t, 1H, $J_{\text{CH}_2,\text{H}} = 2.5$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.05 ppm (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (acetone- d_6) δ 168.6 (CO), 154.5 (C_q -arom.), 134.3 (C_q -arom.), 121.4, 115.7 (CH-arom.), 79.9 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 76.8 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 56.5 (OCH_2), 24.1 ppm (CH_3).

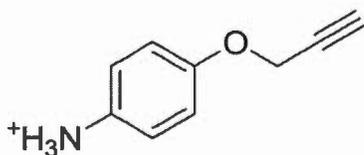
- N-(4-(2,3-bis(2,3-dihydroxypropylthio) propoxy)phenyl)acetamide



Le produit est obtenu sous forme d'huile jaune pale, (655 mg, 1.62 mmol, 81%). $R_f = 0.15$, 9:1 CH_2Cl_2 -MeOH; $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD) δ 7.32 (d, 2H, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, H-arom.), 6.79 (d, 2H, $J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, H-arom.), 4.13 (dd, 1H, $J_{\text{H,H}} = 9.8$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, H-g), 4.04 (dd, 1H, $J_{\text{H,H}} = 9.8$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, H-g), 3.76-3.60 (m, 2H, H-k and H-n), 3.55-3.37 (m, 4H, H-l and H-o), 3.16 (m, 1H, H-h), 2.89 (m, 2H, H-i), 2.74, 2.63, 2.52 (3 x m, 4H, H-j and H-m), 1.99 ppm (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD) δ 171.3 (CO), 156.6 (C_q -arom-d), 133.0 (C_q -arom-c), 123.0 (CH-arom-b), 115.8 (CH-arom-a), 73.1 (C^* -k), 72.8 (C^* -n), 70.9 (C-g), 65.8 (C-l and C-o), 47.1 (C^* -h), 37.2 (C-

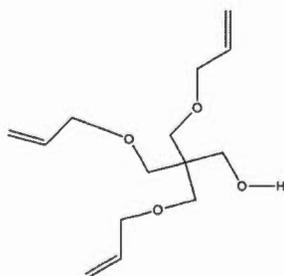
j/m), 36.2 (C-i), 35.8 (C-j/m) and 23.6 ppm (CH₃). ¹³C NMR (D₂O+acetone): voir ESI⁺-HRMS: [M+Na]⁺ calcd pour C₁₇H₂₈NO₆S₂, 406.1353; trouvé, 406.1361.

- 4-(Prop-2-ynoxy)anilinium hydrochloride (PBA)



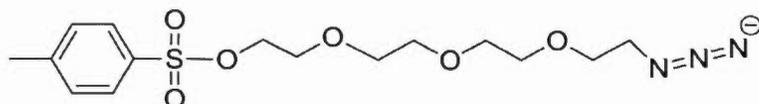
Le produit est obtenu sous forme de cristal jaune pâle (1.40 g, 7.7 mmol, 77%).
¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ 10.30 (s, 1H, NH), 7.33 (d, 2H, *J*_{H,H} = 9.0 Hz, *H*-arom.), 7.07 (d, 2H, *J*_{H,H} = 9.0 Hz, *H*-arom), 4.81 (d, 2H, *J*_{CH₂,H} = 2.5 Hz, OCH₂), 3.59 ppm (t, 1H, *J*_{CH₂,H} = 2.5 Hz, C≡CH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 156.5 (C_q-arom.), 124.9 (C_q-arom.), 124.4, 115.8 (CH-arom.), 78.8 (C≡CH), 78.4 (C≡CH), 55.7 ppm (OCH₂).

- (3-(allyloxy)-2,2-bis((allyloxy)methyl)propoxy)methanol



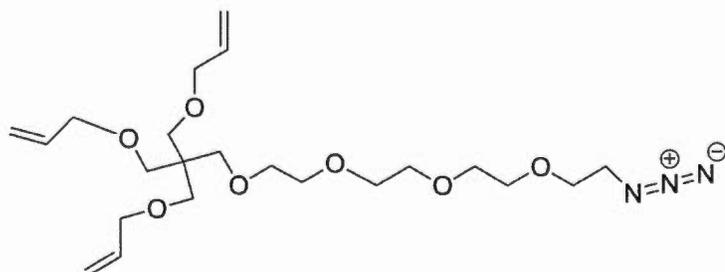
Le produit **12** a été sous forme de liquide incolore visqueux ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm= 5.88(m, 3H, *J*= Hz, C=CH), 5.21(dd, 6H, *J*= Hz, =CH₂), 3.95(d, 6H, *J*=Hz, CH₂O), 3.74(d, 2H, *J*= Hz, CH₂-OH), 3.498(s, 6H, *J*=Hz, C-CH₂O), 2.94(t, 1H, *J*=Hz, OH).

- 2-(2-(2-2-azidoethoxy)ethoxy)ethyl 4-methylbenzenesulfonate



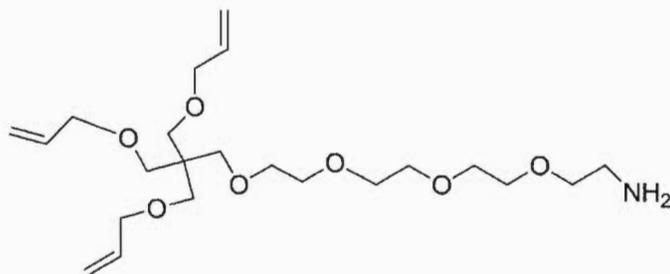
Le produit **13** a été sous forme d'huile jaune pale, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm = 7.81(d, 2H, $J=7.81\text{Hz}$, =CH-arom), 7.38(d, 2H, $J=7.36\text{Hz}$, =CH-arom), 4.18 (t, 2H, $J=4.18\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$), 3.65(m, 12H, $J=3.67\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.4(t, 2H, $J=3.4\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 2.47(s, 3H, CH_3 methyl).

- 14, 14-bis((allyloxy)methyl)-1-azido-3,6,9,12,16-pentaoxonades-18-ene



Le produit **14** est obtenue sous forme de cristal blanc, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm = 5.89 (m, 3H, $J=5.89\text{ Hz}$, C=CH), 5.22 (dd, 6H, $J=5.20\text{Hz}$, =CH), 3.94(d, 6H, $J=3.95\text{Hz}$, =C- CH_2O), 3.61(m, 14H, $J=3.63\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$), 3.48 (s, 8H, $J=3.45$, $(\text{CH}_2)_3\text{-C-CH}_2\text{O}$), 3.39(t, 2H, $J=8.39$, $\text{CH}_2\text{-N}_3$). $\text{ESI}^+\text{-HRMS}$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd pour $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_7$: 457.56 g. mol^{-1} trouvé 458.2885.

- 14, 14-bis((allyloxy)methyl)-3,6,9,12,26-pentaoxonadec-18-en-1 amine



Le produit est obtenu sous forme d'une huile incolore, ^1H NMR (D_2O) δ ppm = 5.83(m, 3H, $J= 5.80\text{Hz}$, =CH), 5.17 (dd, 6H, $J= 5.80$ Hz, =C- CH_2O), 3.93 (d, 6H, $J=3.92$ Hz, =C- CH_2O), 3.68 (m, 14H, $J=3.62\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$), 3.36 (s, 8H, $J= 3.38\text{Hz}$, $(\text{CH}_2)_3\text{-C-CH}_2\text{O}$), 3.13(t, 2H, $J=3.13\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-N}$). $\text{ESI}^+\text{-HRMS}$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd pour $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{NO}_7$: 431.56 g. mol^{-1} trouvé 432.2961.

CONCLUSION GÉNÉRALE

À l'issue de ce travail, les principales conclusions tirées sont les suivantes:

1. La réaction de chimie Click par microonde entre le lactose propargylé et le 3-AzPTES a donné naissance à une structure dénommée Lactose-modifié-au-TES (LTES). Ce dernier possède huit groupements hydroxyl et une partie TES ancrable permettant le greffage covalent sur la surface du matériau.
2. Le greffage chimique de ce lactose modifié au triéthoxysilane sur la montmorillonite produit une amélioration de la surface spécifique et du caractère hydrophile. Ceci est dû à la présence des groupements OH qui semblent jouer un rôle clé dans l'interaction avec le CO₂ et l'eau.
3. La capacité de rétention de CO₂ (CRC) du matériau LTES-Mt augmente en comparaison avec le matériau précurseur NaMt jusqu'à 389 mmol. g⁻¹.
4. Cet effet bénéfique des groupements hydroxyl sur la stabilisation de particules métalliques semble être accentué par la présence d'atome de soufre sur la chaînes organiques greffées. Ceci a été démontré par la synthèse d'autres matériaux se comportant comme des matrices hôtes efficaces pour les métaux.
5. Le couplage d'un cation organique doté d'une fonction propargyle (PBA) avec le thioglycérol via la réaction de thiol-yne a permis d'obtenir ce genre de matériaux (Cu/T-Mt).
6. Dans ces derniers, des augmentations significatives de la surface spécifique du matériau de 54 à 297 m².g⁻¹ et de la distance interéticulaire d₀₀₁ de 11 à 18 Å ont été observées.
7. La présence d'un nombre plus élevé de sites OH a permis d'obtenir une granulométrie plus fines des particules de cuivre. La taille des nanoparticules de Cu⁰ observées sur les images de Microscopie électronique à balayage est de 0,5 à 2,5 nm, ce qui est une performance en soi.
8. Ceci est indice d'une meilleure dispersion du métal, et une stabilisation plus prononcée, due à une contribution additionnelle des atomes de soufre des chaînes dendritiques.
9. Une preuve de l'implication des groupement OH dans la stabilisation du métal réside dans la chute de la capacité de rétention du CO₂ après l'insertion des

nanoparticules de Cu^0 (NPCu). Ceci a été expliqué par l'interaction compétitive des NPCu avec les groupements OH et le S-OH au détriment du CO_2 .

10. Cette interaction du métal avec le matériau a été mise en évidence par XPS et RMN ^{13}C . Malgré la compaction de la structure du matériau après l'incorporation des nanoparticules de Cu^0 .
11. Le matériau Cu/T-Mt affiche une grande affinité envers l'hydrogène. Cette affinité est caractérisée par une capacité de rétention de l'hydrogène de $9.54 \text{ mmol. g}^{-1}$.
12. Un troisième matériau a été obtenu par échange d'ion avec un sel d'ammonium à longue chaîne aliphatique BAMPA doté d'une fonction allyle, suivi d'une réaction de thiol-ène et une dispersion de nanoparticules de Pd^0 . Ces dernières ont montré une excellente dispersion et une stabilisation appréciable avec une taille de particules de 0,5 à 3 nm.
13. Ce matériau a une capacité de rétention de CO_2 de 129 mmol. g^{-1} , qui chute à $69.64 \text{ mmol. g}^{-1}$ après l'insertion de NP de Pd^0 . Ce phénomène, déjà observé avec les matrices polyols sulfuré-montmorillonite à base de Cu^0 , confirme encore une fois l'existence d'interactions Pd-OH et Pd-S-OH.
14. La matrice Cu/T-Mt présente une grande affinité pour l'hydrogène avec une capacité de rétention $9.54 \text{ mmol. g}^{-1}$ et un facteur d'efficacité de $126 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Le matériau semble interagir avec des liaisons essentiellement physiques.

Cette recherche a démontré la possibilité d'obtenir des matrices dendrimère-montmorillonite à faible coût pour la capture réversible de CO_2 et de H_2 . Néanmoins. Il serait judicieux de poursuivre les investigations par des essais d'adsorption plus poussés pour en expliquer les mécanismes. Des travaux futurs pourraient s'orienter vers la synthèse de dendrimères plus longs avec plus de groupements OH et C-S-C. La modification des groupements terminaux pourrait rendre ces matériaux plus flexibles pour d'autres applications en catalyse et adsorption.

LISTE DES PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES

1. Publication dans le livre ``Proven Synthetic Methods``, Tze Chieh Shiao; **Radia Sennour**; Mohamed Touaibia; Abdelkrim Azzouz and René Roy. Lactose-modified triethoxysilane for the surface modification of clay nanocomposites. Roy, R.; Vidal, S. Eds.; Taylor & Francis, *Carbohydrate Chemistry: Proven Synthetic Methods*, **2015**, 3, Chap. 15, pp. 123-127.
2. Participation au Symposium International **IDS9** qui s'est tenue à Montréal, Canada, en Juillet **2015** avec une affiche intitulée: Preparation of organomontmorillonite through combined ion-exchange and thiol-yne photochemistry with improved affinity towards CO₂, metal nanoparticles and hydrogen avec **Radia Sennour**, Alisa Vasilica Arus, Muhammad Nazir Tahir, Tze Chieh Shiao, René Roy,* Abdelkrim Azzouz*
3. Article scientifique intitulé "Metal organoclays with compacted structure for physical capture of hydrogen" soumis au Journal Applied Surface Science, avec **Radia Sennour**, Tze Chieh Shiao, Alisa Vasilica Arus, Muhammad Nazir Tahir, René Roy* and Abdelkrim Azzouz*.
4. Article scientifique intitulé "Cu⁰ and Pd⁰ loaded Organo-Bentonites as Sponge-like Matrices for Hydrogen Reversible Capture at Ambient Conditions" accepté dans le journal "Materials Science inc. Nanomaterials & Polymers" avec Alisa V. Arus, Nazir M. Tahir, **Radia Sennour**, Tze C. Shiao, Lamyaa M. Sallam, Ileana D. Nistor, Rene' Roy,* and Abdelkrim Azzouz*

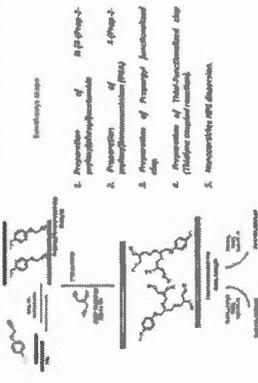
Preparation of organomontmorillonite through combined ion-exchange and thiol-yne photochemistry with improved affinity towards CO₂, metal nanoparticles and hydrogen

Radia Sengour, Aïssa Vasilica Arus, Muhammad Nazir Tahir, Tze Chieh Shiao, René Roy,* Abdelkrim Azzouz*
 Nanoqam, Department of Chemistry, University of Quebec at Montreal, P.O. Box 8888, Succ. Centre-ville, Montreal, Québec, Canada H3C-3P8.
 Roy.rene@uqam.ca; azzouz.a@uqam.ca

Introduction

N₂ is a promising source of clean energy and hydrogen, which can be easily produced by water electrolysis. However, its storage still remains a major issue to be addressed for safety and economical constraints [1]. Many studies have been conducted to improve the storage capacity of hydrogen, such as metal hydrides, liquid organic hydrogen carriers, and metal-organic frameworks (MOFs). In this study, we report an efficient route for the synthesis of organomontmorillonite (OMT) through the combined ion-exchange and thiol-yne photochemistry. The OMT was synthesized from Na-montmorillonite (Na-Mt) and 2-mercaptoethylamine (MEA) in the presence of Cu(I) and Cu(II) ions. The OMT was characterized by XRD, FTIR, and SEM. The OMT was used for the adsorption of CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen. The results show that the OMT has a high affinity towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen.

Montmorillonite modification and Cu-OMT dispersion



Results and discussion

| Sample | CO ₂ adsorption (mmol/g) | Hydrogen adsorption (mmol/g) | Metal nanoparticles adsorption (mg/g) |
|--------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Na-Mt | 1.2 | 0.5 | 0.1 |
| OMT | 2.5 | 1.2 | 0.5 |
| Cu-OMT | 3.8 | 2.1 | 1.2 |

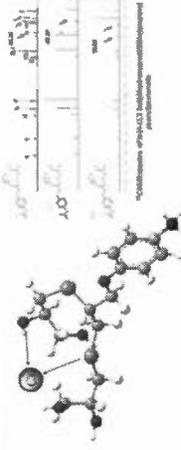
The results show that the Cu-OMT has a higher affinity towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen compared to Na-Mt and OMT. This is due to the presence of Cu ions and MEA groups on the surface of the Cu-OMT. The Cu-OMT also shows a higher stability towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen. The results also show that the Cu-OMT has a higher affinity towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen compared to Na-Mt and OMT. This is due to the presence of Cu ions and MEA groups on the surface of the Cu-OMT. The Cu-OMT also shows a higher stability towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen.



Figure 1. XRD patterns of Na-Mt, OMT, and Cu-OMT.

Figure 2 shows the SEM images of Na-Mt, OMT, and Cu-OMT. Na-Mt shows a layered structure, OMT shows a layered structure with a rougher surface, and Cu-OMT shows a layered structure with a rougher surface and Cu ions on the surface.

| Sample | CO ₂ adsorption (mmol/g) | Hydrogen adsorption (mmol/g) | Metal nanoparticles adsorption (mg/g) |
|--------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Na-Mt | 1.2 | 0.5 | 0.1 |
| OMT | 2.5 | 1.2 | 0.5 |
| Cu-OMT | 3.8 | 2.1 | 1.2 |



The results show that the Cu-OMT has a higher affinity towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen compared to Na-Mt and OMT. This is due to the presence of Cu ions and MEA groups on the surface of the Cu-OMT. The Cu-OMT also shows a higher stability towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen. The results also show that the Cu-OMT has a higher affinity towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen compared to Na-Mt and OMT. This is due to the presence of Cu ions and MEA groups on the surface of the Cu-OMT. The Cu-OMT also shows a higher stability towards CO₂, metal nanoparticles, and hydrogen.

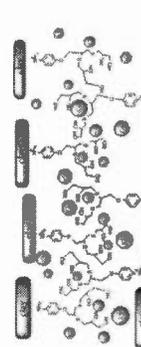


Figure 3. Chemical structure of Cu-OMT.

Figure 4 shows the SEM images of Na-Mt, OMT, and Cu-OMT. Na-Mt shows a layered structure, OMT shows a layered structure with a rougher surface, and Cu-OMT shows a layered structure with a rougher surface and Cu ions on the surface.

| Sample | CO ₂ adsorption (mmol/g) | Hydrogen adsorption (mmol/g) | Metal nanoparticles adsorption (mg/g) |
|--------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Na-Mt | 1.2 | 0.5 | 0.1 |
| OMT | 2.5 | 1.2 | 0.5 |
| Cu-OMT | 3.8 | 2.1 | 1.2 |

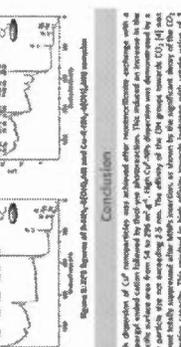


Figure 5. FTIR spectra of Na-Mt, OMT, and Cu-OMT.

RÉFÉRENCES

1. Lenoble, V. *Thèse de doctorat*. Faculté des sciences et techniques de Limoges, **2003**. Université de Limoges.
2. Aghil, M., et al. *Chem. Ing. Res. and Des.* **2016**, 109, 18-31.
3. Boutaric., et al. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1946**, 27, 626.
4. Caillère, S., et al. *Mess. and Ci.* **1982**, 324.
5. Eslinger et al. *Soc. Eco. Pal. and Min.* **1988**, 22, 405.
6. Chamley, H., *Clay. Sedimentology.* **1989**. Springer-Verlag.
7. Boris, A., *Clay. Clay. Min.* **1999**, 47, 555-566.
8. Mohelbi, F., *Oil. Gas. Sci. Tec.* **1999**, 3, 403-418.
9. Manceau, A., et al. *Clay. Clay. Min.* **1997**, 45, 448.
10. Abdelwaheb, A., et al. *Clay. Clay. Min.* **1988**, 125-130.
11. Tertre, E. *Thèse de doctorat*, **2005**. Université de Toulouse.
12. Lee, S, H., et al. *Env. Tec.* **2001**, 22, 247-254.
13. khalaf, H., et al. *Mic. Mat.* **1997**, 8, 141-150.
14. Velde, B., *Livre. Clays. Env.* **1995**. xv, 334.
15. Velde, B., Introduction to Clay Minerals. *Chemistry, Origins.* **1992**, 9-198.
16. Thorez, J., *Bul. Soc. Bel. Geo.* **1989**, 98, 245-267.
17. Grim, R, E., *Clay. Min.* **1968**, 596.
18. Stern, O, Z., *Electrochem.* **1924**, 30, 508.
19. Pinavaia, T, J., *Sci*, **1983**. 220, 365-371.
20. Karaca, G., et al. *Env. Sci. Pol. Res.* **2015**, 22, 11285-11289.
21. Clearfield, A., *Adv. Cat. Nan. Mat.* **1996**, 345-395.
22. Klopperogge, J, T., et al. *J. Por. Mat.* **1998**, 47, 967-981.
23. Lenoble, V., et al. *J. Colloid. Int. Sci.* **2002**, 255, 52-58.
24. Konstantinou, I, K., et al. *Wat. Res.* **2000**, 34, 3123, 3136.
25. Ooka, C., et al. *Mic. Mes. Mat.* **2004**, 67, 143-150.
26. Jiangyao., et al. *J. Haz. Mat.* **2011**, 190, 416-423.

27. Molina, C, B., et al. *J. Hazardous. Mat.* **2009**, 172, 214-223.
28. Valverde, J, L., et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2955-2965.
29. Klopperogge, J, T., et al. *J. Por. Mat.* **2005**, 5, 5-41.
30. Mishra, T., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2006**, 301, 554-559.
31. Gonzalez, E., et al. *App. Cat.* **2004**, 258, 99-105.
32. Fripiat, J, J., et al. *Bul. Soc. Chim.* **1962**, 617-644.
33. Yariv, S., et Heller, U., *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 935-945.
34. Karichoff, S, W., et al. *Wat. Res.* **1979**, 13, 241-250.
35. Jaynes, W., et al, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1991**, 55, 43-48.
36. Lawrence, M, A, N., et al. *Appl. Clay. Sci.* **1998**, 13, 13-20.
37. Sang, M, K., et Dixon, J, B., *Appl. Clay. Sci.* **2001**, 18, 111-122.
38. Rodriguez, S, D,C., et al. *Appl. Clay. Sci.* **2001**, 18, 173-181.
39. Zhou, Q., et al. *RSC. Adv.* **2015**, 58, 47022-47030.
40. Zhang, T., et al. *Shi. Xue. Shi. Jia.* **2015**, 31, 883-890.
41. Lagaly, G., *App. Clay. Sci.* **2001**,18, 205- 209.
42. Tong, J., et al. *Zho. Xit. Xue.* **2015**, 33, 156-164.
43. Naranjo, P, M., et al. *Qui. Nov,* **2015**, 38, 166-171.
44. Shak, K, J., et al. *Che. Eng. J.* **2016**, 283,1366 –1373.
45. Yao, B., et al. *Fuel.* **2016**, 166, 96-105.
46. Huihui, M., et al. *Mic. Mes. Mat,* **2016**, 225, 216-223.
47. Azzouz, A., et al. *Int. J. Green. Gas. Con,* **2013**, 17, 140-147.
48. Kheok, S, C., et al. *JAOCs.* **1982**, 59, 129-131.
49. Jovanovic, N., et al. *Appl. Clay. Sci,* **1990**, 6, 69-56.
50. Mokaya, R., et al. *J. Mat. Chem.* **1993**, 3, 381-387.
51. Timofeeva, M, N., et al. *J. Mol. Cat. A. Che,* **2015**, 398, 26-34.
52. Angagi, M, T., et al. *Wor. J. Nan, Sci. Ing.* **2013**, 3, 61-68.
53. Ujeneza, E., et al. *J. App. Chem.* **2014**, 7, 29-38.
54. Sennour, R., et al. *App. Clay. Sci.* **2009**, 43, 503-506.
55. Siew, L, W., et al. *JAOCs,* **1993**, 71, 1013-1016.

56. <http://soils.ifas.ufl.edu/wgharris/SEED/COMPONENTS.HTM>.
57. Nguyen, T, F., et al. *Phy. Ing. New. Mat.* **2009**, 295-304.
58. Azzouz, A., et al. *Ads.* **2013**, 19, 909-918.
59. Ye, Y, S., et al. *Pol.* **2010**, 51, 430-436.
60. Nousir, S., et al. *Int. J. Env. Pol. Rem*, **2014**, 1, 58-65.
61. Li, X., et al. *Rsc. Adv.* **2015**, 64, 51542-51548.
62. Lin, G., et al. *Bio. Jis.* **2015**, 44, 83-86.
63. Lie, X., et al. *RSC. Adv.* **2015**, 5, 51542-51548.
64. Barrer, R, M., *J. Col. Int. Sci.* **1966**, 21, 415.
65. Kiselev, A, V., *Dis. Far. Soc.* **1965**, 40, 205.
66. Nousir, S., et al. *Cle. Tea. Con. Sho*, **2013**, 197-200.
67. Shah, K, J., et al. *Che. Ing. J.* **2016**, 288, 1366-1373.
68. Azzouz, A., et al. *Acta.* **2009**, 496, 45-49.
69. Azzouz, A., et al. *App. Cla. Sci.* **2010**, 48, 133-137.
70. Hitoshi, M., *Jpn, Koo. Tok. Koh.* **2009**, 2009120469- 20090604.
71. Liu, p., et al. *Apl. Cla. Sci.* **2007**, 35, 11-16.
72. De Paiva, L, B., et al. *App. Cla. Sci.* **2008**, 42, 8-24.
73. Guégan, R, *Langmuir.* **2010**, 26, 19175-19180.
74. Livi, S., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2011**, 354, 555-562.
75. Zhou, Q., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2011**, 222-230.
76. Zhou, L., et al. *J. Col. Int. Sci.* **2009**, 332, 16-21.
77. Rodlert, M., et al. *Adv. Eng. Mat.* **2004**, 9, 715-719.
78. Rodlert, M., *J. Reo.* **2004**, 5, 1049-1065.
79. Azzouz, A., et al. *The. Act.* **2009**, 496, 45-49.
80. Azzouz, A., et al. *App. Cla. Sci.* **2010**, 12, 133-137.
81. Santos- Costa., A et al. *Pro. Col. Pol. Sci.* **2004**, 113-119.
82. Azzouz, A., et al. *The. Act.* **2009**, 449, 27-34.
83. Heike, S., et al. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5416-5424.
84. Murphy, P.V., et al. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4096-4106.

85. Sardik, R., et al. *Bei. J. Org. Che.* **2010**, 6, 699, 703.
86. Najahi, E, *Thèse de doctorat.*, Synthèse et application de la chimie clic et activité biologique. **2011**.
87. Baskin, M, J., et Bertozzi, R, C., *Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science.*, **2009**.
88. Rostovtsev, V., et al. *Ang.chem.int.ed.* **2002**, 41, 2569-2599.
89. Tornoe, C. W., et al. *J.or.chem.* **2002**, 67, 3057-3064.
90. Rodinov, V.O., et al. *Ang.chem.int.ed.* **2005**, 44, 2210-2215.
91. Himo, F., et al. *J.am.chem.soc.* **2005**, 127, 210-216.
92. Balderas, P, F., et al. *Org.lett.* **2003**, 5, 1951-1954.
93. Azzouz, A., et al. *App. Cat. A.* **2003**, 1-13.
94. Lamb, H., *Hydrodynamics.* (6th ed). **1994**.
95. Massi, A., Nanni. D. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 3791-3807.
96. Azzouz, A., et al. *Adsorption.* **2013**, 19, 909-918.
97. Azzouz, A., et al. *J. Greenhouse. Gas. Contro.* **2013**, 17, 140-147.
98. Toh, C,L., et al. *Phys. Chem. B.* **2010**, 114, 207-214.
99. Azzouz, A., et al. *ChemsusChem.* **2015**, 8, 800-803.
100. Senyurt, H. Wei., et al. *Macromolecules.* **2007**, 40, 4901-4909.
101. Rahane, S, B., et al. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 932-943.
102. Wang, y., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1915-1918.
103. Ye, Y, S., et al. *Polymer.* **2010**, 51, 430-436.
104. Gitipour, S., et al. *J. Int. Sci,* **1997**, 196, 191-198.
105. Moore, D, M., et al. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, **1989**, *Oxf. Uni, Pre.*
106. Zhu, Jian., et al. *Polymer.* **2007**, 48, 6992-6999.
107. Saudinger, H., et al. *J. Hel. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635.
108. Ghomari, K., et al. *Therm. Act*, **2014**, 600, 52-61
109. Azzouz, A., et al. *Mater. Res. Bull.* **2013**, 48, 3466 –3473.
110. Azzouz, A., *Int. J. Hydrogen Energy.* **2012**, 37, 5032-5049.