

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 juin 2006 (08.06.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/058995 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002967

(22) Date de dépôt international :
29 novembre 2005 (29.11.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0412709 30 novembre 2004 (30.11.2004) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US)
: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S)** [FR/FR]; 3, rue Michel
Ange, F-75016 PARIS (FR). **ECOLE NORMALE
SUPERIEURE DE LYON** [FR/FR]; 46, allée d'Italie,
F-69364 LYON CEDEX 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DU-
FAUD-NICCOLAI, Véronique** [FR/FR]; 1, rue du
Professeur Calmette, F-69100 VILLEURBANNE (FR).
BONNEVIOT, Laurent [FR/FR]; 4, avenue Berthelot,
F-69007 LYON (FR).

(74) Mandataires : **COLOMBET, Alain** etc.; CABINET
LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: MULTIFUNCTIONALIZED MESOSTRUCTURED POROUS OXIDE

(54) Titre : OXYDE POREUX MESOSTRUCTURE MULTIFONCTIONNALISE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a multifunctionalized mesostructured porous oxide including the following steps: a) polycondensing in acid medium an oxide precursor in a micellar solution of an ionic surfactant; b) separating the resulting oxide from the reaction mixture; c) allowing the oxide containing surfactant micelles to react with a first functionalized agent; d) eliminating at least partly the surfactant from the functionalized oxide; e) allowing the oxide to react with a second functionalized agent; f) repeating steps d) and e) for each additional functionality; g) if required, eliminating the subsisting surfactant; and h) recovering the resulting multifunctionalized mesostructured porous oxide. The invention also concerns resulting multifunctionalized mesostructured porous oxide the uses thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé comprenant les étapes consistant à: a) polycondenser en milieu acide un précurseur d'oxyde dans une solution micellaire de tensioactif ionique; b) séparer l'oxyde formé du mélange réactionnel; c) laisser réagir l'oxyde contenant des micelles de tensioactif avec un premier agent fonctionnalisé; d) éliminer au moins partiellement le tensioactif de l'oxyde fonctionnalisé; e) laisser réagir l'oxyde avec un deuxième agent fonctionnalisé; f) répéter les étapes d) et e) pour chaque fonctionnalité supplémentaire; g) au besoin, éliminer le tensioactif subsistant; et h) récupérer l'oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé obtenu. Elle concerne également l'oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé obtenu et ses applications.

WO 2006/058995 A2

Oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé

La présente invention concerne des oxydes poreux mésostructurés multifonctionnalisés, notamment utiles à titre de catalyseur hétérogène, et un procédé pour leur préparation.

5 Pour répondre aux exigences croissantes de la chimie fine en matière de sélectivité, de respect de l'environnement et de coût de production, on cherche à développer des catalyseurs hétérogènes qui associent performance, sélectivité, stabilité et régénération. Dans ce cadre, on recherche des catalyseurs hétérogènes présentant une densité élevée de
10 sites actifs et une morphologie poreuse permettant d'optimiser la diffusion vers ces sites.

La découverte de matériaux mésostructurés et poreux ayant une taille de pores uniforme et modulable a permis une avance considérable dans ce domaine. Ces matériaux sont obtenus par polycondensation, par voie
15 sol-gel, en présence de tensioactif, par le biais d'un auto-assemblage.

La taille de pores de ces matériaux est suffisante pour loger des groupements fonctionnels organiques ou organométalliques. Ces matériaux hybrides sont donc intéressants car ils associent la stabilité d'une charpente inorganique à la possibilité d'une conception moléculaire des sites actifs.

20 Les groupements fonctionnels peuvent être introduits lors de la synthèse ou par modification post-synthétique. Il est particulièrement souhaitable d'aboutir à des matériaux dans lesquels les fonctions sont accessibles et réparties et espacées de manière régulière.

La demande de brevet WO 02/16267 décrit la modification en surface
25 d'une silice poreuse mésostructurée obtenue par synthèse en milieu basique. Les groupes hydroxyle en surface sont partiellement protégés par des molécules de tensioactif avant la silylation. L'arrangement régulier des molécules de tensioactif engendré par la répulsion électrostatique de leurs

têtes positivement chargées est supposé jouer le rôle d'un cache moléculaire, permettant de contrôler l'emplacement des groupes silylés.

Toutefois, ce procédé présente certaines limitations. D'une part, la synthèse basique des silices est longue et requiert un traitement thermique subséquent en autoclave. D'autre part, les composés silylants doivent
5 dégager des espèces basiques afin de ne pas déplacer les molécules de tensioactif. Peu réactifs, ces composés nécessitent des conditions de réaction assez sévères.

En outre, en présence de plusieurs fonctions différentes, le contrôle
10 concerne à la fois la nature, la distance et le nombre de fonctions voisines.

Ainsi, l'introduction de différents groupes fonctionnels pendant la formation de l'oxyde par le biais de monomères fonctionnalisés, décrit par exemple par Macquarrie et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 129, 275 ne permet pas de contrôler la proximité et la distribution des fonctions dans le
15 solide obtenu.

Par ailleurs, le mélange de deux gels de silice sans structuration poreuse, contenant des agents de fonctionnalisation distincts, décrit par Gelman et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11999-12000, aboutit à des matériaux dans lesquels les sites comportant les différentes fonctions sont
20 éloignés.

Aussi, les différentes fonctions sont distribuées de façon aléatoire ou éloignée dans ces matériaux.

Le but de l'invention consiste alors à proposer un procédé de préparation d'un oxyde mésoporeux multifonctionnalisé, dans lequel les
25 différentes fonctions chimiques sont réparties de manière contrôlée, créant ainsi un voisinage chimique bien défini.

Avantageusement, le procédé de préparation proposé est rapide et peut être mis en œuvre dans des conditions douces.

La présente invention tire avantage du principe de cache moléculaire développé pour les interfaces basiques de type I^-S^+ . De manière inattendue, il s'est avéré qu'il était possible d'appliquer ce principe aux interfaces acides de type $\text{I}^+\text{X}^-\text{S}^+$ et I^+S^- . Sur ces interfaces, il est possible d'utiliser des composés silylés chlorés, aisément disponibles et réactifs.

Par ailleurs, il a été constaté qu'il était possible de n'éliminer que partiellement le cache moléculaire, offrant ainsi la possibilité d'une fonctionnalisation multiple dans un environnement ordonné.

Enfin, il s'est avéré que la fonctionnalisation peut être réalisée dans des conditions douces et permet de conserver la configuration des fonctions greffées au préalable.

Le procédé permet donc ainsi de réaliser une ou plusieurs étapes de fonctionnalisation supplémentaires, offrant ainsi des possibilités multiples de combinaisons.

Les fonctions chimiques introduites peuvent être de nature très diverse, selon l'application envisagée. Il peut s'agir par exemple de fonctions acides, basiques, oxydantes, réductrices, complexantes ou chirales.

Les matériaux ainsi obtenus présentent alors les propriétés suivantes :

- une porosité bien définie dans le domaine nanométrique ;
- la présence de plusieurs fonctions distinctes avec une répartition homogène à un niveau moléculaire; et
- une grande variété de combinaisons des groupements fonctionnels.

Dans ce qui suit, on entend par l'expression « poreux » caractériser un matériau comportant des cavités permettant le mouvement de fluides ou de

gaz. La porosité d'un matériau est notamment caractérisée par la taille des pores, sa dispersion, et le volume poreux.

On entend par l'expression « mésostructuré » désigner un matériau qui présente une structure périodique à l'échelle nanométrique, c'est à dire
5 comprise entre 1 et 50 nm.

On entend par l'expression « précurseur » désigner tout réactif moléculaire conduisant par réaction chimique, notamment avec l'air ou un solvant ou encore thermiquement, et tout particulièrement par hydrolyse, à un matériau, dans le contexte présent un oxyde.

10 On entend par l'expression « solution micellaire » désigner une solution de tensioactif dans laquelle les molécules de tensioactif sont organisées, généralement de manière à former des sphères appelées micelles dans lesquelles les molécules de tensioactif sont orientées de façon similaire par rapport à la surface en imposant par la longueur de leur chaîne carbonée
15 hydrophobe une taille définie à la micelle.

On entend par l'expression « autoassemblage » désigner l'action d'association spontanée de formation d'un matériau dont le déclenchement ne s'opère que par mise en présence des précurseurs et des molécules de tensioactifs.

20 Selon un premier aspect, l'invention concerne donc un procédé de fabrication d'un oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé comprenant les étapes consistant à :

- 25 a) polycondenser en milieu acide un précurseur d'oxyde dans une solution micellaire de tensioactif ionique conduisant par autoassemblage à un oxyde poreux mésostructuré contenant des micelles de tensioactif ;
b) séparer l'oxyde formé du mélange réactionnel ;

- 5 c) laisser réagir l'oxyde contenant des micelles de tensioactif avec un premier agent fonctionnalisé susceptible de former une liaison covalente avec les groupes OH accessibles de l'oxyde ;
- d) éliminer au moins partiellement le tensioactif de l'oxyde fonctionnalisé ;
- e) laisser réagir l'oxyde avec un deuxième agent fonctionnalisé susceptible de former une liaison covalente avec les groupes OH libérés de l'oxyde ;
- 10 f) répéter les étapes d) et e) pour chaque fonctionnalité supplémentaire avec un agent fonctionnalisé approprié ;
- g) au besoin, éliminer le tensioactif subsistant ; et
- h) récupérer l'oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé obtenu.

15 La silice est un oxyde particulièrement préféré, en particulier en raison de sa résistance. Toutefois, le procédé peut être étendu à la préparation de matériaux poreux plus fragiles.

L'oxyde peut donc être plus généralement un oxyde métallique ou non métallique, mixte ou pur. A titre d'oxyde métallique, on peut citer en particulier Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 . Parmi les oxydes mixtes, on peut citer en 20 particulier la silice-alumine.

Le précurseur d'oxyde est un composé se décomposant dans les conditions du procédé en l'oxyde, tels que des composés susceptibles d'hydrolyse. Préférentiellement, le précurseur d'oxyde est un alcoolate ou un chlorure de métal. Plus précisément dans le cas de la silice, le précurseur 25 préféré est le tétraéthyl-orthosilicate (TEOS) ou le tétraméthyl-orthosilicate (TMOS).

La réaction de polycondensation du précurseur d'oxyde est de type sol-gel. Elle est conduite en solution contenant du tensioactif organisé sous forme de micelles.

Le choix du tensioactif et ses conditions d'utilisation détermine à la fois la structure poreuse, la taille des pores et la surface spécifique.

Ainsi, la taille de pores de l'oxyde préparé est principalement fonction de la longueur de chaîne du groupe alkyle du tensioactif. L'utilisation de
5 bromure de cetyltriméthylammonium permet par exemple d'obtenir un solide avec un diamètre de pores d'environ 3 nm.

Une augmentation de concentration favorise en général une forme ordonnée cubique ou lamellaire au détriment d'une forme hexagonale.

Le tensioactif ionique peut être choisi parmi les tensioactifs ioniques,
10 cationiques (S^+) ou anioniques (S^-), susceptibles de former une solution micellaire dans un solvant polaire. Ces tensioactifs comprennent notamment, parmi les tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium, de phosphonium quaternaire et, parmi les tensioactifs anioniques, les sels de carboxylates et de sulfonates portant respectivement au moins un groupe aliphatique.
15 Typiquement, le groupe aliphatique comporte 6 à 24 atomes de carbone.

De préférence, le tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les sels d'ammonium quaternaire portant un ou deux groupes aliphatiques comportant 6 à 24 atomes de carbone, les sels de phosphonium quaternaire portant un ou deux groupes aliphatiques comportant 6 à 24 atomes de
20 carbone, les sels de carboxylates comportant 6 à 24 atomes de carbone, et les sels de sulfonates comportant 6 à 24 atomes de carbone. Les groupes aliphatiques sont de préférence choisis parmi les groupes alkyles saturés droits.

En particulier sont appropriés à titre de tensioactifs les sels
25 d'ammonium quaternaire de formule générale



où X représente un fluorure, chlorure, bromure, iodure, tosylate, nitrate, sulfate et R_4 , R_5 , R_6 et R_7 peuvent être indifféremment choisis parmi

les alkyles et alkényles droits et ramifiés, les cycloalkyles, les cycloalkényles, les ayles, éventuellement substitués, par exemple par un groupe alkyle éventuellement fluoré.

Ces tensioactifs incluent en particulier les sels de
5 tétraméthylammonium, cétyltriméthylammonium, benzyltriméthylammonium.

La solution micellaire comprend un solvant polaire, tel que l'eau, les alcools, l'acétonitrile, le dioxane, le tétrahydrofurane ou un de leurs mélanges, de préférence, choisi parmi l'eau, les alcools et l'acétonitrile. Une solution micellaire avec de l'eau comme solvant est tout particulièrement
10 préféré.

Selon un mode de réalisation, la solution micellaire comprend en outre un solvant organique, de préférence polaire, à titre de cosolvant.

On entend par le terme « cosolvant » un solvant présent en proportion moindre, généralement de 1 à 40 % en volume, et en particulier de 5 à 20 %, en volume par rapport au total de solvant présent dans le mélange
15 réactionnel.

Le cosolvant est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les mono-, di- ou polyalcools droits, ramifiés ou cycliques, saturés, insaturés et aromatiques ; les éthers droits, ramifiés ou cycliques, saturés, insaturés et aromatiques ; les amines, amides et nitriles droits, ramifiés et
20 cycliques, saturés, insaturés et aromatiques ; les esters d'acides carboxyliques avec l'un des alcools précités ; les sulfoxydes d'alkyle droits, ramifiés et cycliques, saturés, insaturés et aromatiques ainsi que leurs mélanges.

25 Plus précisément, le cosolvant est choisi dans le groupe constitué par l'éthanol, l'éthylène glycol, le tétraglyme, le glycérol, le tétrahydrofurane, l'éther, l'acétonitrile, le diméthylformamide, le N-méthylformamide, la

méthylformamide, l'acétate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde ainsi que leurs mélanges.

Le spécialiste est à même, en fonction des besoins et des conditions choisies, d'adapter et de choisir l'équipement adéquat pour réaliser la
5 réaction.

La polycondensation à l'étape a) est réalisée en milieu acide par catalyse acide à un pH inférieur au point isoélectrique de l'oxyde en formation. Ainsi, l'étape a) est réalisée de préférence à un pH de 0 à 6. Dans le cas particulier de la silice, la polycondensation est avantageusement
10 réalisée à un pH inférieur à 2.

La présence de la solution micellaire lors de la polycondensation conduit par autoassemblage à un oxyde poreux mésostructuré contenant des micelles de tensioactif.

Le rapport molaire entre le précurseur d'oxyde et la solution micellaire
15 à l'étape a) est déterminant pour la morphologie du solide préparé. Avantageusement, il est choisi de façon à former un solide mésostructuré de symétrie hexagonale ou cubique. A titre indicatif, le rapport des précurseurs d'oxyde à tensioactif peut aller de 1 à 20, de préférence de 5 à 15 et tout particulièrement de 7 à 9.

20 L'interface inorganique-molécule tensioactive obtenue dans les conditions acides du procédé peut être définie par une multicouche électrique de type $I^+X^-S^+$ ou I^+S^- , où I^+ représente les groupements hydroxyles de surface protonés positivement chargés, $M(OH)_2^+$ avec $M = Si, Al, Ti, Zr$ notamment, et X^- = l'anion associé au sel du tensioactif
25 positivement chargé S^+ , par exemple ammonium.

Dans le cas de tensioactifs négativement chargés, de type sulfonate ou phosphonate, notés S^- , l'interface ne retient pas le contre-ion chargé

positivement du sel et l'invention, telle que décrite ci-dessus, s'applique comme dans le cas des tensioactifs chargés positivement, S^+ .

Les conditions de température et de pression ne sont pas particulièrement critiques pour la réaction de polycondensation à l'étape a).
5 Ainsi, l'étape a) peut être réalisée à une température allant de 4 à 200°C, de préférence entre 15 et 100°C, et tout particulièrement à température ambiante. La pression lors de l'étape a) peut être comprise entre 1 et 30 bar, de préférence entre 1 et 5 bar.

La durée de la réaction est variable et dépend notamment de la
10 réactivité du précurseur de l'oxyde. Généralement, la réaction est toutefois complète en l'espace de quelques heures à température ambiante.

Après achèvement de la réaction, le solide est séparé du mélange réactionnel. La séparation peut être réalisée par une des techniques habituelles de séparation solide liquide, par exemple au moyen d'une
15 filtration.

De préférence, l'oxyde poreux récupéré est séché, de manière connue en tant que telle, par exemple sous vide dynamique ou par balayage sous gaz inerte. A titre indicatif, la durée du séchage est typiquement de 1 à 24h, de préférence entre 10 et 15 h. La température de séchage est
20 généralement comprise entre 15 et 150°C, de préférence entre 20 et 80°C.

Avantageusement, le solide obtenu ne nécessite pas un vieillissement en autoclave à des températures supérieures à 70°C pour assurer la stabilité de sa structure ordonnée.

En effet, les étapes ultérieures permettent non seulement d'introduire
25 les fonctionnalités mais aussi de consolider l'intégrité structurale du solide.

Le solide obtenu peut être caractérisé par diffraction des rayons X, isothermes d'adsorption d'azote, thermogravimétrie, analyse élémentaire

spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire multi-noyaux (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) et thermogravimétrie.

Les trois premières techniques permettent de vérifier les propriétés macroscopiques telles que la structure ordonnée des pores, la surface spécifique et la distribution de taille des pores, la répartition massique « eau-matière organique-matière inorganique » et, pour la quatrième, la formule empirique élémentaire. Les techniques suivantes permettent de sonder les propriétés moléculaires de l'interface solide-liquide ou solide-gaz.

L'étape c) permet d'introduire une première fonctionnalité dans l'oxyde poreux mésostructuré obtenu.

Elle consiste à laisser réagir l'oxyde contenant des micelles de tensioactif, avec un agent fonctionnalisé susceptible de former une liaison covalente avec les groupes OH accessibles de l'oxyde. Il est donc important que les molécules de tensioactif soient maintenues à l'intérieur des pores.

Afin d'optimiser le contrôle spatial des fonctions introduites dans l'oxyde poreux, il est donc préférable de choisir le solvant et de manière plus générale les conditions de réaction en tenant compte de ce critère.

L'agent fonctionnalisé a pour but d'introduire une fonctionnalité par réaction avec un groupement présent à la surface des pores sans déplacer les molécules de tensioactif présentes à proximité. Comme évoqué plus haut, il a également comme effet de consolider le solide poreux.

Il peut s'agir notamment d'un composé portant, d'une part, la ou les fonctions souhaitées et, d'autre part, une fonction silane capable de former une liaison covalente avec les fonctions hydroxyle de la surface des pores de l'oxyde poreux. Ainsi, le ou les agents fonctionnalisés peuvent être avantageusement des composés organosilyle.

Il est préférable que la molécule libérée par cette réaction préserve les molécules de tensioactif jouant le rôle de cache moléculaire. Il est par

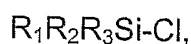
ailleurs préférable qu'elle n'interagisse pas avec l'interface électrique entre les molécules de tensioactif et les groupes hydroxyle de surface chargés positivement.

Par conséquent, il est préféré que la molécule libérée soit neutre ou
5 acide, de préférence acide.

Les agents fonctionnalisant de la famille des organosiloxanes, lesquels dégagent de l'eau lors de la réaction avec les groupes hydroxyle, et en particulier les organochlorosilanes, lesquels libèrent l'acide chlorohydrique, sont dans ce cadre particulièrement intéressants. Ces
10 derniers sont en outre préférés car ils présentent un caractère plus polaire et une réactivité plus importante.

Selon un mode de réalisation, l'agent fonctionnalisé peut comporter une fonction chirale ou une fonction susceptible d'agir comme ligand.

De préférence, le composé fonctionnalisant est un organochlorosilane
15 de formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 sont indépendamment les uns des autres choisis dans le groupe composé des groupes alkyles et alkényles droits, ramifiés et cycliques et les groupes aryles, éventuellement substitués par une
20 ou plusieurs fonctions alcool, amine, imine, halogénure, nitro, thiol, phosphino, cyano, alkoxy, carboxy, ester et/ou acétylacétonato. De préférence, R_3 et/ou R_2 est un atome de chlore. Il est également préféré que R_1 et éventuellement R_2 soient un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, et tout particulièrement méthyle.

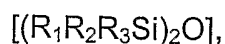
25 A titre d'exemple, l'organochlorosilane peut être choisi dans le groupe constitué par le triméthylchlorosilane, le phényldiméthylchlorosilane, le propyldiméthylchlorosilane, l'éthyldiméthylchlorosilane, le vinyl-
diméthylchlorosilane, l'octyldiméthylchlorosilane, le dodécyldiméthylchlorosilane, le diphenylméthylchlorosilane, le

chlorométhyl diméthylchlorosilane, le 2-(3 cyclohexényl)éthyl diméthylchlorosilane, le 3-chloropropyl diméthylchlorosilane, le (3-cyanopropyl) diméthylchlorosilane, le (méthoxy) diméthylchlorosilane, le (N,N-diméthylamino) diméthylchlorosilane, le (dichloro-méthyl) diméthylchlorosilane,
5 le 5-hexényl diméthylchlorosilane, le 3-(méthacryloxypropyl) diméthylchlorosilane.

Les dichlorosilanes et trichlorosilanes de type $R_1R_2SiCl_2$ et R_1SiCl_3 peuvent également convenir. L'agent fonctionnalisant préféré étant de type organochlorosilane $R_1R_2R_3SiCl$ et plus particulièrement choisi dans la classe
10 des organodiméthylchlorosilanes de formule $R_1(CH_3)_2SiCl$.

En alternative, on pourra également utiliser à titre d'agent fonctionnalisant des composés organosiloxane. Ces composés réagissent toutefois plus difficilement par ouverture de leur pont siloxane Si-O-Si. La réaction dégage de l'eau, ce qui ne modifie pas le pH et n'affecte donc pas la
15 densité de charge sur l'oxyde assurant la rétention du tensioactif jouant le rôle de cache moléculaire.

L'agent fonctionnalisant peut donc être un organosiloxane de formule générale :



20 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 sont indépendamment les uns des autres tels que définis ci-dessus.

Le solvant permettant la mise en solution de l'agent fonctionnalisant est de préférence peu polaire afin d'éviter le déplacement des molécules de tensioactif.

25 De préférence, la réaction de l'oxyde avec l'agent fonctionnalisé est réalisé dans un solvant apolaire aprotique. Le solvant peut être choisi dans le groupe constitué par les éthers de pétrole, les hydrocarbures aromatiques éventuellement alkylés, les alcanes et alcènes droits, ramifiés ou cycliques

comportant 4 à 18 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges. Des solvants appropriés incluent le toluène, le benzène, les xylènes, le cyclohexane, le n-hexane, et plus généralement les alcanes et aryles substitués, le toluène étant tout particulièrement préféré.

- 5 La réaction de fonctionnalisation est réalisée sur le solide issu de l'étape b) à des températures comprises entre 4 et 200°C et de préférence à des températures allant de 15 à 110°C.

Il est préféré de réaliser la réaction à basse température, et en particulier à température ambiante, afin de préserver davantage les
10 molécules de tensioactif jouant le rôle de cache moléculaire.

Le solide fonctionnalisé obtenu est caractérisé par les mêmes techniques décrites ci-dessus.

Par ailleurs, le taux de rétention des molécules tensioactives à l'intérieur des pores est contrôlé par dosage quantitatif du milieu réactionnel
15 après filtration. Par exemple, dans le cas des ammoniums quaternaires, ce dosage fait intervenir la précipitation par le bichromate de potassium.

Selon le nombre de fonctionnalités souhaités du solide poreux, l'étape d) consiste à éliminer totalement ou partiellement le tensioactif de l'oxyde fonctionnalisé.

- 20 Ainsi, si l'on souhaite introduire deux fonctionnalités, on procèdera à l'élimination complète du tensioactif.

Dans cette étape, le cache moléculaire est donc retiré à l'aide d'un solvant, libérant ainsi les groupes hydroxyles de surface, lesquelles seront alors disponible pour une réaction avec un agent fonctionnalisant à l'étape
25 suivante.

On traite alors le solide poreux fonctionnalisé soit par lavages successifs de plusieurs cycles, de préférence trois, soit par extraction continue en présence d'un solvant polaire.

A titre de solvant polaire, on peut mentionner par exemple les alcools, l'acétonitrile, le dioxane, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges, l'éthanol étant préféré.

Les lavages sont réalisés à des températures de 10 à 110°C, de
5 préférence de 20 à 85°C, une basse température étant privilégiée.

Le maintien de l'intégrité de la structuration du solide peut être contrôlée à cette étape par diffraction des rayons X. L'efficacité de l'élimination du cache moléculaire peut être mise en évidence par spectroscopie infrarouge. La quantité de tensioactif libéré est déterminée par
10 dosage au bichromate de potassium comme précédemment mentionné.

Dans le cas de l'introduction de trois fonctions ou plus, le cache moléculaire est retiré partiellement seulement. Ceci va permettre de dégager une partie des groupements hydroxyles pour réaliser la deuxième fonctionnalisation et préserver une autre partie disponible pour les
15 fonctionnalisations ultérieures.

L'élimination totale du tensioactif peut être réalisée avec un solvant polaire. Le solvant polaire peut notamment être choisi dans le groupe constitué par les alcools en C1 à C4, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde ainsi que leurs mélanges.

20 Selon un mode de réalisation, l'élimination totale du tensioactif est réalisée par lavage répété avec un solvant polaire.

Typiquement, le lavage est réalisé à une température comprise entre 20°C et 60°C.

L'élimination partielle du tensioactif peut également être réalisée par un
25 lavage unique avec un solvant polaire. Ce solvant polaire est de préférence choisi dans le groupe constitué par le dioxane, les alcools en C5 à C10 ainsi que leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le solvant utilisé pour l'élimination partielle et totale est identique, l'élimination totale étant obtenue par des lavages successifs.

5 A l'étape e) du procédé, on laisse réagir l'oxyde avec un deuxième agent fonctionnalisé susceptible de former une liaison covalente avec les groupes OH libérés à l'étape précédente.

Cette étape est réalisée de manière analogue à l'étape c), en adaptant, si nécessaire les conditions à la nature de l'agent fonctionnalisé retenu.

10 L'étape f) consiste à répéter les étapes d) et e) pour chaque fonctionnalité supplémentaire avec un agent fonctionnalisé approprié.

Si nécessaire, l'étape g) est réalisée afin d'assurer l'élimination complète du tensioactif subsistant, comme décrit ci-dessus.

15 Enfin, l'étape h) consiste à récupérer l'oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé obtenu du mélange réactionnel, par des techniques de séparation connues en soi.

Les fonctions introduites peuvent être ensuite éventuellement modifiées chimiquement et sélectivement tout en gardant la distribution uniforme initiale, offrant ainsi une grande souplesse de choix dans les propriétés souhaitées selon les applications visées.

20 Le procédé décrit a pour avantages principaux :

- une mise en œuvre simple ;
- des conditions douces ;
- sa rapidité et un faible coût ;
- l'absence de nécessité d'installations particulière ;

25 Il permet l'accès à des matériaux multi-fonctionnels avec un contrôle spatial avec une variété de combinaisons de fonctionnalités, offrant la possibilité de créer un produit sur mesure.

Selon un autre aspect, l'invention concerne donc un oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

Selon un dernier aspect enfin, l'invention concerne l'utilisation d'un
5 oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé tel que décrit pour l'adsorption sélective par reconnaissance moléculaire, la catalyse multifonctionnelle, la séparation sélective, la chromatographie, la chimie combinatoire ou la remédiation de métaux.

L'invention sera décrite plus en détail au moyen des exemples qui
10 suivent et au moyen des dessins annexés qui montrent :

Fig. 1 : un diffractogramme de rayons X de solides préparés selon l'exemple: (a) 1 ; (b) 7 ; (c) 8 ;

Fig. 2 : un spectre IR de solides préparés selon l'exemple 1, 2 et 3 ;

Fig. 3 : un spectre IR de solides préparés selon l'exemple 1, 7 et 8 ;

15 Fig. 4 : un diffractogramme de rayons X de solides préparés selon l'exemple: (a) 4 ; (b) 9 ; (c) 10 ;

Fig. 5 : un spectre IR de solides préparés selon l'exemple 4, 5 et 6 ;

Fig. 6 : un spectre IR de solides préparés selon l'exemple 4, 9 et 10 ;

20 Fig. 7 : une isotherme d'adsorption et de désorption d'azote du solide préparé selon l'exemple 3 ;

Fig. 8 : une isotherme d'adsorption et de désorption d'azote du solide préparé selon l'exemple 6 ;

Fig. 9 : un CP-MAS ^{13}C RMN du solide préparé selon l'exemple 6 ;

Fig. 10 : un CP-MAS ^{29}Si RMN du solide préparé selon l'exemple 6 ;

25 Fig. 11 : un CP-MAS ^{13}C RMN du solide préparé selon l'exemple 8 ;

Fig. 12 : un CP-MAS ^{29}Si RMN du solide préparé selon l'exemple 8 ;

Fig. 13 : un CP-MAS ^{13}C RMN du solide préparé selon l'exemple 10 ;

Fig. 14 : un CP-MAS ^{29}Si RMN du solide préparé selon l'exemple 10 ;

Fig. 15 : un diffractogramme de rayons X du solide préparé selon l'exemple : (a) 4 ; (b) 9 ; (c) 10 ; (d) 11 ;

5 Fig. 16 : un CP-MAS ^{13}C RMN du solide préparé selon l'exemple 11; et

Fig. 17 : un CP-MAS ^{29}Si RMN du solide préparé selon l'exemple 11.

EXEMPLES

EXEMPLE 1

10 Préparation d'une silice poreuse mésostructurée

Cet exemple décrit la préparation d'une silice de type SBA-3 à structure hexagonale 2D (structure en nid d'abeille) selon la littérature (Huo et al., *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176) à partir d'un gel de composition molaire suivante :

15	tétraéthyl orthosilicate (TEOS)	1,00
	H ₂ O	130
	HCl	9,2
	bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	0,12

20 Le gel a été préparé sur la base d'une échelle de $1,5 \cdot 10^{-2}$ molaire en silicium.

Dans un récipient approprié, le bromure de cetyltriméthylammonium sont dissout dans l'eau et l'acide chlorhydrique à 37% à 40°C. On laisse refroidir à 25°C, puis on ajoute le tétraéthyl orthosilicate goutte à goutte sur une période de cinq à dix minutes, sous agitation. La solution limpide se

trouble immédiatement. La réaction de polycondensation est alors poursuivie pendant trois heures à 25°C, sous agitation.

La poudre obtenue est ensuite filtrée, lavée avec de l'eau distillée et séchée à l'air. Le rendement de la réaction, basé sur la moitié de la masse de silice obtenue rapportée à la masse de TEOS introduit, varie entre 60 et 70%.

Les solides obtenus sont notés silice R1 et silice R2. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X (figure 1) et par spectroscopie infrarouge (figure 2 et 3). Les diffractogrammes des deux silices sont caractérisés par la présence de trois pics, entre 1 et 10° en échelle 2 θ , respectivement à 35,6, 20,8 et 18,1 Å, caractéristiques de mésophases à structure hexagonale.

Les spectre d'absorption infrarouge des deux solides contiennent les bandes caractéristiques de la silice ($\nu_{\text{a Si-O}} \sim 900$ et 1300 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s Si-O}} \sim 750$ et 850 cm^{-1} ; $\delta_{\text{a O-Si-O}} \sim 400$ et 650 cm^{-1}) et celles typiques du CTAB ($\nu_{\text{C-H}} \sim 2900$ et 3100 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H}} \sim 1400$ et 1550 cm^{-1}).

Le CTAB qui n'a pas été incorporé dans les pores du matériau pendant la synthèse est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium, réalisé de manière suivante.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

Après réaction, les phases aqueuses issues de la réaction et des lavages successifs sont combinés et concentrés si nécessaire. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est ensuite ajouté en excès. Un précipité se forme immédiatement ; il s'agit de bichromate de cetyltriméthylammonium $(\text{CTAB})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. La réaction est laissée sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Le solide est ensuite récupéré par filtration, séché à l'air et pesé précisément. La masse pesée nous permet de remonter à la masse de cetyltriméthylammonium n'ayant pas été incorporé dans les pores de l'oxyde formé.

EXEMPLE 2

Fonctionnalisation d'une silice poreuse mésostructurée avec du TMSCl

Dans un récipient approprié, une silice (0.702 g) obtenue selon
5 l'exemple 1 est mise en suspension dans du toluène (15 ml) préalablement
séché sur P_2O_5 . Via une seringue, 3 ml de triméthylchlorosilane (TMSCl,
0,024 moles) sont ensuite introduits goutte à goutte dans la suspension. Le
mélange réactionnel est chauffé à 55°C pendant une période de 3 heures,
sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

10 Après réaction, le solide est filtré sur un fritté maintenu sous azote, lavé
3 fois avec 10 ml de toluène et séché à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm
Hg).

Le solide ainsi fonctionnalisé, noté Silice R1-TMS est caractérisé par
diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Le diffractogramme
15 X indique que la structure hexagonale du matériau est conservée pendant
l'étape de fonctionnalisation sans changement significatif de l'intensité du pic
 $d(100)$ à 35 Å. Le spectre infrarouge (figure 2), quant à lui présente, en plus
des bandes caractéristiques de la silice et du CTAB, de nouvelles bandes à
2960 et 852 cm^{-1} , attribuées au fragment triméthylsilane.

20 La solution mère de toluène ainsi que les solutions de lavage sont
rassemblées puis le toluène est évaporé. Le résidu est repris dans l'eau et le
CTAB qui a été éventuellement extrait pendant cette étape de
fonctionnalisation est dosé quantitativement par précipitation par le
bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats obtenus
25 sont rassemblés dans le tableau 1.

EXEMPLE 3Elimination du tensioactif d'une silice poreuse mésostructurée fonctionnalisée

Dans un récipient approprié, une silice fonctionnalisée par le triméthylchlorosilane (Silice R1-TMS) (0.652 g) préparée selon l'exemple 2 est mise en suspension dans de l'éthanol absolu (25 ml). Le mélange réactionnel est chauffé à 65°C pendant une heure, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

Le solide est ensuite filtré et remis en suspension dans 25 ml d'éthanol frais. Trois cycles d'extraction sont réalisés pour éliminer le tensioactif et libérer la porosité de façon quantitative.

Après séchage à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm Hg), le solide obtenu, noté Silice R1-TMS-E est caractérisé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire du carbone-13 et du silicium-29, par isotherme adsorption/désorption d'azote et par analyse élémentaire.

Le diffractogramme X indique que la structure hexagonale du matériau est conservée pendant l'étape d'extraction du CTAB avec une augmentation de l'intensité du pic d(100) à 35 Å suggérant une libération de la porosité. Le spectre infrarouge (figure 2) montre que l'extraction a été complète notamment par la disparition totale des bandes de vibrations typiques du CTAB dans la région spectrale 2900-2800 cm^{-1} . Les mesures de sorption (adsorption et désorption) d'azote (figure 7) montrent une isotherme de type IV typique de matériaux mésostructurés avec une surface spécifique de 1000 m^2/g et une taille de pores en moyenne de 2.2 nm.

L'analyse élémentaire (C% 11,06 ; H% 3,48 ; N% < 0,10 (masse résiduelle à 1000°C : 82,22 %)) indique que l'on a introduit pendant l'étape de

fonctionnalisation environ $3 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment TMS par gramme de silice soit $3,7 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment TMS par gramme de silice sèche.

Les solutions d'éthanol issues des trois cycles sont rassemblées puis évaporées. Le résidu est repris dans l'eau et le CTAB qui a été retiré pendant
5 cette étape d'extraction est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

EXEMPLE 4

10 Préparation d'une silice poreuse mésostructurée

Cet exemple décrit un procédé de préparation d'une silice poreuse mésostructurée différent de l'exemple 1 notamment en ce qu'il est réalisé en présence d'un cosolvant.

Une silice de type SBA-3 ayant une structure hexagonale 2D (structure
15 en nid d'abeille) a été préparée à partir d'un gel de la composition molaire suivante :

	tétraéthyl orthosilicate (TEOS)	1,00
	CH ₃ CN	4,3
	H ₂ O	120
20	HCl	9,2
	bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	0,12

Le gel a été préparé sur la base d'une échelle de $1,5 \cdot 10^{-2}$ molaire en silicium.

Dans un récipient approprié, on dissout le bromure de
25 cetyltriméthylammonium dans l'eau et l'acide chlorhydrique à 40°C. La moitié de la quantité, l'acétonitrile est ensuite ajoutée à cette solution. On laisse

refroidir à 25°C, puis on ajoute la solution du tétraéthylorthosilicate dans le reste d'acétonitrile goutte à goutte sur une période de cinq à dix minutes sous agitation. La solution limpide se trouble immédiatement. La réaction de polycondensation est alors poursuivie pendant trois heures à 25°C, sous
5 agitation.

La poudre obtenue est ensuite filtrée, lavée avec de l'eau distillée et séchée à l'air. Le rendement de la réaction, basé sur la moitié de la masse de silice obtenue rapportée à la masse de TEOS introduit, varie entre 60 et 70%.

Les solides obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X
10 (figure 4) et par spectroscopie infrarouge (figures 5 et 6). Les diffractogrammes des deux silices sont caractérisés par la présence de deux pics, entre 1 et 10° en échelle 2 θ , respectivement à 34,5 et 20 Å caractéristiques d'une structure hexagonale.

Les spectre infrarouge des deux solides contiennent les bandes
15 caractéristiques de la silice (ν_a Si-O $\sim$ 900 et 1300 cm^{-1} ; ν_s Si-O $\sim$ 750 et 850 cm^{-1} ; δ_a O-Si-O $\sim$ 400 et 650 cm^{-1}) et du CTAB (ν C-H $\sim$ 2900 et 3100 cm^{-1} , δ C-H $\sim$ 1400 et 1550 cm^{-1}).

Le CTAB qui n'a pas été incorporé dans les pores du matériau pendant la synthèse est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont
20 rassemblés dans le tableau 1.

EXEMPLE 5

Fonctionnalisation d'une silice poreuse mésostructurée avec du TMSCI

25 Dans un récipient approprié, une silice (A1) (0.710 g) obtenue selon l'exemple 4 est mise en suspension dans du toluène (15 ml) préalablement séché sur P₂O₅. Via une seringue, 3 ml de triméthylchlorosilane (TMSCI,

0,024 moles) sont ensuite introduits goutte à goutte dans la suspension. Le mélange réactionnel est chauffé à 55°C pendant une période de 3 heures, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

Après réaction, le solide est filtré sur un fritté maintenu sous azote, lavé
5 3 fois avec 10 ml de toluène et séché à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm Hg).

Le solide ainsi fonctionnalisé, noté Silice A1-TMS est caractérisé par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Le diffractogramme X indique que la structure hexagonale du matériau est conservée pendant
10 l'étape de fonctionnalisation sans changement significatif de l'intensité du pic d(100) à 34,5 Å. Le spectre infrarouge (figure 5) présente, quant à lui, en plus des bandes caractéristiques de la silice et du CTAB de nouvelles bandes à 2960 et 852 cm^{-1} , attribuées au fragment triméthylsilane.

La solution mère de toluène ainsi que les solutions de lavage sont
15 rassemblées puis le toluène est évaporé. Le résidu est repris dans l'eau et le CTAB éventuellement extrait pendant cette étape de fonctionnalisation est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

20

EXEMPLE 6

Elimination du tensioactif d'une silice poreuse mésostructurée fonctionnalisée

Dans un récipient approprié, une silice fonctionnalisée par le
25 triméthylchlorosilane (Silice A1-TMS) (0,568 g) préparée selon l'exemple 5 est mise en suspension dans de l'éthanol absolu (25 ml). Le mélange réactionnel est chauffé à 65°C pendant une heure, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

Le solide est ensuite filtré et remis en suspension dans 25 ml d'éthanol frais. Trois cycles d'extraction sont réalisés pour éliminer le tensioactif et libérer la porosité de façon quantitative.

Après séchage à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm Hg), le solide obtenu (Silice A1-TMS-E) est caractérisé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire du carbone-13 et du silicium-29, par isotherme adsorption/désorption d'azote et par analyse élémentaire.

Le diffractogramme X indique que la structure hexagonale du matériau est conservée pendant l'étape d'extraction du CTAB. Une augmentation de l'intensité du pic d(100) à 34,5 Å suggère une libération de la porosité. Le spectre infrarouge (figure 5) montre que l'extraction a été complète notamment par la disparition totale des bandes de vibrations typiques du CTAB dans la région spectrale 2900-2800 cm^{-1} . Les mesures de sorption (adsorption et désorption) d'azote (figure 8) montre une isotherme de type IV typique de matériaux mésostructurés avec une surface spécifique de 1090 m^2/g et une taille de pores en moyenne de 2,5 nm. Le spectre RMN solide du carbone (figure 9) est caractérisé par la présence d'une résonance à 0.5 ppm attribuée au carbone du fragment $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ suggérant que l'intégrité de ce fragment a été maintenue pendant l'extraction. Le spectre RMN du silicium permet d'évaluer, quant à lui, la nature du lien avec la surface de la silice. On constate sur la figure 10 la présence d'un pic à 13 ppm typique d'un atome de silicium primaire contenant une liaison Si-O-Si et dans la région spectrale -90 / -110 ppm les résonances de la silice (Q^2 , Q^3 et Q^4) correspondant à des atomes de silicium quaternaires plus ou moins condensés.

L'analyse élémentaire (C% 6,73 ; H% 2,51 ; N% < 0,10 (masse résiduelle à 1000°C : 83,20 %)) indique que l'on a introduit pendant l'étape de

fonctionnalisation environ $1,9 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment TMS par gramme de silice soit $2,2 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment TMS par gramme de silice sèche.

Les solutions d'éthanol issues des trois cycles sont rassemblées puis évaporées. Le résidu est repris dans l'eau et le CTAB qui a été retiré pendant
5 cette étape d'extraction est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

EXEMPLE 7

10 Fonctionnalisation d'une silice poreuse mésostructurée avec du VDMSCI

Dans un récipient approprié, une silice (0,866 g) préparée selon l'exemple 1 est mise en suspension dans du toluène (15 ml) préalablement séché sur P_2O_5 . Via une seringue, 4,0 ml de vinyl diméthylchlorosilane
15 (VDMSCI, 0,029 moles) sont ensuite introduits goutte à goutte dans la suspension. Le mélange réactionnel est chauffé à 55°C pendant une période de 3 heures, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

Après réaction, le solide est filtré sur un fritté maintenu sous azote, lavé 3 fois avec 10 ml de toluène et séché à 25°C sous vide dynamique
20 (10^{-2} mm/Hg).

Le solide ainsi fonctionnalisé, noté Silice R2-VDMS, est caractérisé par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Le diffractogramme X (Figure 1) indique que la structure hexagonale du matériau est conservée pendant l'étape de fonctionnalisation sans changement significatif de
25 l'intensité du pic d(100) à 35 Å. Le spectre infrarouge (figure 3) présente, quant à lui, en plus des bandes caractéristiques de la silice et du CTAB de nouvelles bandes à 3070, 2960, 1419 et 847 cm^{-1} , attribuées au fragment vinyl diméthylsilane.

La solution mère de toluène ainsi que les solutions de lavage sont rassemblées puis le toluène est évaporé. Le résidu est repris dans l'eau et le CTAB qui aurait été extrait pendant cette étape de fonctionnalisation est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

EXEMPLE 8

Elimination du tensioactif d'une silice poreuse mésostructurée fonctionnalisée

10 Dans un récipient approprié, une silice fonctionnalisée par le vinyltriméthylchlorosilane (Silice R2-VDMS) (0,905 g) préparée selon l'exemple 7 est mise en suspension dans de l'éthanol absolu (25 ml). Le mélange réactionnel est chauffé à 65°C pendant une heure, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

15 Le solide est ensuite filtré et remis en suspension dans 25 ml d'éthanol frais. Trois cycles d'extraction sont réalisés pour éliminer le tensioactif et libérer la porosité de façon quantitative.

Après séchage à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm/Hg), le solide obtenu, noté Silice R2-VDMS-E est caractérisé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire du carbone-13 et du silicium-29 et par analyse élémentaire.

25 Le diffractogramme X (figure 1) indique que la structure hexagonale du matériau a été maintenue pendant l'étape d'extraction du CTAB avec une augmentation de l'intensité du pic d(100) à 35 Å suggérant une libération de la porosité. Le spectre infrarouge (figure 3) montre que l'extraction a été complète notamment par la disparition totale des bandes de vibrations typiques du CTAB dans la région spectrale 2900-2800 cm^{-1} . Nous observons également les bandes attribuées au fragment vinyltriméthylsilane à 3070,

2960, 1419 et 847 cm^{-1} . Le spectre RMN solide du carbone (figure 11) est caractérisé par la présence d'une résonance à -5,5 ppm attribuée aux deux carbones méthyle du fragment $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ainsi que par la présence de deux autres résonances à 127,7 et 133,8 ppm typiques du groupement vinyle
5 $((\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2)$. Ceci indique que l'intégrité de ce fragment a été maintenue pendant l'extraction. Le spectre RMN du silicium permet d'évaluer, quant à lui, la nature du lien avec la surface de la silice. On constate sur la figure 12, la présence d'un pic à 0,7 ppm typique d'un atome de silicium primaire contenant une liaison Si-O-Si et portant un groupement vinyle et
10 dans la région spectrale -90 /-110 ppm les résonances de la silice (Q^2 , Q^3 et Q^4) correspondant à des atomes de silicium quaternaires plus ou moins condensés.

L'analyse élémentaire (C% 9,78 ; H% 2,92 ; N% < 0,10 (masse résiduelle à 1000°C : 80,65 %)) indique que l'on a introduit pendant l'étape de
15 fonctionnalisation environ $2 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment VDMS par gramme de silice soit $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment VDMS par gramme de silice sèche.

Les solutions d'éthanol issues des trois cycles sont rassemblées puis évaporées. Le résidu est repris dans l'eau et le CTAB qui a été retiré pendant cette étape d'extraction est dosé quantitativement par précipitation par le
20 bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

EXEMPLE 9

Fonctionnalisation d'une silice poreuse mésostructurée avec du
25 CNPDMSCI

Dans un récipient approprié, une silice (0,990 g) préparée selon l'exemple 2 est mise en suspension dans du toluène (15 ml) préalablement séché sur P_2O_5 . Via une seringue, 5,4 ml de cyanopropyldiméthylchlorosilane

(CNPDMSCI, 0,033 moles) sont ensuite introduits goutte à goutte dans la suspension. Le mélange réactionnel est chauffé à 55°C pendant une période de 3 heures, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

Après réaction, le solide est filtré sur un fritté maintenu sous azote, lavé
5 3 fois avec 10 ml de toluène et séché à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm/Hg). Le solide ainsi fonctionnalisé, noté Silice A2-CNPDMS est caractérisé par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Le diffractogramme X (figure 4) indique que la structure hexagonale du matériau a été maintenue pendant l'étape de fonctionnalisation sans changement
10 significatif de l'intensité du pic d(100) à 34,5 Å. Le spectre infrarouge (figure 6) présente, quant à lui, en plus des bandes caractéristiques de la silice et du CTAB de nouvelles bandes à 2972, 2262, 1435 et 843 cm^{-1} attribuées au fragment cyanopropyldiméthylsilane.

La solution mère de toluène ainsi que les solutions de lavage sont
15 rassemblées puis le toluène est évaporé. Le résidu est repris dans l'eau et le CTAB qui aurait été extrait pendant cette étape de fonctionnalisation est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

20 **EXEMPLE 10**

Elimination du tensioactif d'une silice poreuse mésostructurée fonctionnalisée

Dans un récipient approprié, une silice fonctionnalisée par le cyanopropyldiméthylchlorosilane (A2-CNPDMS) (0,825 g) préparée selon
25 l'exemple 9) est mise en suspension dans de l'éthanol absolu (25 ml). Le mélange réactionnel est chauffé à 65°C pendant une heure, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

Le solide est ensuite filtré et remis en suspension dans 25 ml d'éthanol frais. Trois cycles d'extraction sont réalisés pour éliminer le tensioactif et libérer la porosité de façon quantitative.

Après séchage à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm Hg), le solide obtenu, noté Silice A2-CNPDMS-E est caractérisé par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire du carbone-13 et du silicium-29 et par analyse élémentaire.

Le diffractogramme X (figure 4) indique que la structure hexagonale du matériau est conservé pendant l'étape d'extraction du CTAB avec une augmentation de l'intensité du pic d(100) à 35 Å suggérant une libération de la porosité. Le spectre infrarouge (figure 6) montre que l'extraction a été complète notamment par la disparition totale des bandes de vibrations typiques du CTAB dans la région spectrale 2900-2800 cm^{-1} . On observe également les bandes attribuées au fragment cyanopropyldiméthylsilane à 2972, 2262, 1435 et 843 cm^{-1} .

Le spectre RMN solide du carbone (figure 13) est caractérisé par la présence d'une résonance à -4,5 ppm attribuée aux deux carbones méthyle du fragment $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, de deux résonances à 13,1 et 15,9 ppm correspondant aux trois carbones méthylène de la chaîne propyle, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, et d'une résonance à 115,4 ppm typique du carbone nitrile, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. Ceci indique que l'intégrité de ce fragment a été maintenue pendant l'extraction. Le spectre RMN du silicium permet d'évaluer, quant à lui, la nature du lien avec la surface de la silice. On constate sur la figure 14 la présence d'un pic à 12,3 ppm typique d'un atome de silicium primaire contenant une liaison Si-O-Si et portant un groupement cyanopropyle et dans la région spectrale -90 /-110 ppm les résonances de la silice (Q^2 , Q^3 et Q^4) correspondant à des atomes de silicium quaternaires plus ou moins condensés.

L'analyse élémentaire (C% 13,95 ; H% 3,21 ; N% 2,58 (masse résiduelle à 1000°C : 76,90 %)) indique que l'on a introduit pendant l'étape de fonctionnalisation environ $1,84 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment CNPDMS par gramme de silice soit $2,4 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment CNPDMS par gramme de silice sèche.

Les solutions d'éthanol issues des trois cycles sont rassemblées puis évaporées. Le résidu est repris dans l'eau et le CTAB qui a été retiré pendant cette étape d'extraction est dosé quantitativement par précipitation par le bichromate de potassium comme décrit à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

EXEMPLE 11

Préparation d'une silice mésostructurée bifonctionnelle

Dans un récipient approprié, une silice fonctionnalisée par le cyanopropyldiméthylchlorosilane dont le tensioactif a été éliminé, selon l'exemple 10) (Silice A2-CNPDMS-E) (1,0 g) est mise en suspension dans du toluène (15 ml) préalablement séché sur P_2O_5 . Via une seringue, 4.0 ml de chloropropyldiméthylchlorosilane (CIPDMSCl, 0,024 moles) sont ensuite introduits goutte à goutte dans la suspension. Le mélange réactionnel est chauffé à 55°C pendant une période de 3 heures, sous agitation et sous une atmosphère d'azote.

Après réaction, le solide est filtré sur un fritté maintenu sous azote, lavé 3 fois avec 10 ml de toluène et séché à 25°C sous vide dynamique (10^{-2} mm/Hg).

Le solide obtenu, noté Silice A2-CNPDMS-E-CIPDMS, est caractérisé par diffraction des rayons X, par résonance magnétique nucléaire du carbone-13 et par analyse élémentaire.

Le diffractogramme X (figure 15) indique que la structure hexagonale du matériau est conservée lors de la deuxième fonctionnalisation avec une légère diminution de l'intensité du pic d(100) à 35 Å. On retrouve dans le spectre RMN solide du carbone (figure 16) les résonances typiques du fragment $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ à -4,5, 13,1, 15,9 et 115,4 ppm dont l'attribution a été donnée de façon détaillée dans l'exemple 10). Nous observons également deux nouvelles résonances à 22,9 et 43,8 ppm correspondant aux carbones méthylène de la chaîne propyle du fragment $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, situés respectivement en β et en α du chlore. Les autres signaux correspondant aux autres carbones de ce fragment sont masqués par les signaux du fragment CNPDMS.

Ces résultats mettent en évidence que le matériau obtenu a été fonctionnalisé par les deux types de groupement fonctionnels. Le spectre RMN du silicium permet d'évaluer, quant à lui, la nature du lien avec la surface de la silice. On observe sur la figure 14 la présence d'un pic à 12,5 ppm typique d'un atome de silicium primaire contenant une liaison Si-O-Si et dans la région spectrale -90 / -110 ppm les résonances de la silice (Q^2 , Q^3 et Q^4) correspondant à des atomes de silicium quaternaires plus ou moins condensés.

L'analyse élémentaire (C% 15,33 ; H% 3,44 ; N% 2,42 ; Cl 1,15 (masse résiduelle à 1000°C : 75,31 %)) indique que l'on a introduit en deux étapes séquentielles environ $2,3 \cdot 10^{-3}$ moles de fragment CNPDMS par gramme de silice sèche (basé sur le pourcentage d'azote) et $4,30 \cdot 10^{-4}$ moles de CIPDMS par gramme de silice sèche (basé sur le pourcentage de chlore) soit un rapport molaire entre les deux groupements fonctionnels CNPDMS/CIPDMS de 5,3.

Tableau 1

Exemple	Synthèse	Fonctionnalisation	Extraction
	CTAB incorporé (mmol/g silice)	CTAB extrait (mmol/g silice)	CTAB extrait (mmol/g silice)
Ex. 1	$1,18 \cdot 10^{-3}$		
Ex. 2		0	
Ex. 3			$1,15 \cdot 10^{-3}$
Ex. 4	$1,19 \cdot 10^{-3}$		
Ex. 5		0	
Ex. 6			$1,24 \cdot 10^{-3}$
Ex. 7		0	
Ex. 8			$1,16 \cdot 10^{-3}$
Ex. 9		$3,04 \cdot 10^{-4}$	
Ex. 10			$0,84 \cdot 10^{-3}$

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé comprenant les étapes consistant à :
- 5 a) polycondenser en milieu acide un précurseur d'oxyde dans une solution micellaire de tensioactif ionique conduisant par autoassemblage à un oxyde poreux mésostructuré contenant des micelles de tensioactif ;
- b) séparer l'oxyde formé du mélange réactionnel ;
- 10 c) laisser réagir l'oxyde contenant des micelles de tensioactif avec un premier agent fonctionnalisé susceptible de former une liaison covalente avec les groupes OH accessibles de l'oxyde ;
- d) éliminer au moins partiellement le tensioactif de l'oxyde fonctionnalisé ;
- 15 e) laisser réagir l'oxyde avec un deuxième agent fonctionnalisé susceptible de former une liaison covalente avec les groupes OH libérés de l'oxyde ;
- f) répéter les étapes d) et e) pour chaque fonctionnalité supplémentaire avec un agent fonctionnalisé approprié ;
- 20 g) au besoin, éliminer le tensioactif subsistant ; et
- h) récupérer l'oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé obtenu.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le précurseur est
- 25 un précurseur d'un oxyde non-métallique.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'oxyde est la silice.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la solution micellaire à l'étape a) comprend un solvant organique à titre de cosolvant.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le cosolvant organique est polaire.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le cosolvant est choisi dans le groupe constitué par l'éthanol, l'éthylène glycol, le tétraglyme, le glycérol, le tétrahydrofurane, l'éther, l'acétonitrile, le diméthylformamide, le N-méthylformamide, la méthylformamide, l'acétate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde ainsi que leurs mélanges.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport molaire entre le précurseur d'oxyde et la solution micellaire à l'étape a) est choisi de façon à former un solide mésostructuré selon une symétrie hexagonale ou cubique.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les sels d'ammonium quaternaire portant un ou deux groupes aliphatiques comportant 6 à 24 atomes de carbone, les sels de phosphonium quaternaire portant un ou deux groupes aliphatiques comportant 6 à 24 atomes de carbone, les sels de carboxylates comportant 6 à 24 atomes de carbone, et les sels de sulfonates comportant 6 à 24 atomes de carbone.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le groupe aliphatique est un groupe alkyle droit comportant 6 à 24 atomes de carbone.

5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape a) est réalisée à température ambiante.

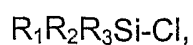
10 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape c) est réalisée avec un solvant aprotique apolaire choisi dans le groupe constitué par les éthers de pétrole, les hydrocarbures aromatiques éventuellement alkylés, les alcanes et alcènes droits, ramifiés ou cycliques comportant 4 à 18 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges, et de préférence le toluène.

15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le ou les agents fonctionnalisés sont des composés organosilyle.

20 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'agent fonctionnalisé comporte une fonction chirale.

25 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel l'agent fonctionnalisé comporte une fonction susceptible d'agir comme ligand.

15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel le composé organosilyle est un organochlorosilane de formule :



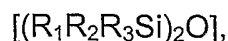
dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 sont indépendamment les uns des autres choisis dans le groupe composé des groupes alkyles et alkényles droits, ramifiés et cycliques et les groupes aryles, éventuellement substitués par une ou plusieurs fonctions alcool, amine, imine, halogénure, nitro, thiol, phosphino, cyano, alkoxy, carboxy, ester et/ou acétylacétonato.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que R_3 est un atome de chlore.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que R_2 est un atome de chlore.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que l'organochlorosilane est choisi dans le groupe constitué par le triméthylchlorosilane, le phényldiméthylchlorosilane, le propyl-diméthylchlorosilane, l'éthyldiméthylchlorosilane, le vinyl-diméthylchlorosilane, l'octyldiméthylchlorosilane, le dodécyldiméthylchlorosilane, le diphénylméthylchlorosilane, le chlorométhyl-diméthylchlorosilane, le 2-(3-cyclohexényl)éthyldiméthylchlorosilane, le 3-chloropropyl-diméthylchlorosilane, le (3-cyanopropyl)diméthylchlorosilane, le (méthoxy)diméthylchlorosilane, le (N,N-diméthylamino)diméthylchlorosilane, le (dichloro-méthyl)diméthylchlorosilane, le 5-hexényldiméthylchlorosilane, le 3-(méthacryloxypropyl)diméthylchlorosilane.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, dans lequel l'agent fonctionnalisé est un organosiloxane de formule générale :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 sont indépendamment les uns des autres tels que définis dans la revendication 15.

5

20. Procédé selon la revendication 1 à 19, dans lequel l'élimination totale du tensioactif est réalisée avec un solvant polaire.

10

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le solvant polaire est choisi dans le groupe constitué par les alcools en C1 à C4, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde ainsi que leurs mélanges.

15

22. Procédé selon la revendication 1 à 21, dans lequel l'élimination totale du tensioactif est réalisée par lavage répété avec un solvant polaire.

20

23. Procédé selon la revendication 1 à 21, dans lequel l'élimination partielle du tensioactif est réalisée par un lavage unique avec un solvant polaire.

25

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le solvant polaire est choisi dans le groupe constitué par le dioxane, les alcools en C5 à C10 ainsi que leurs mélanges.

30

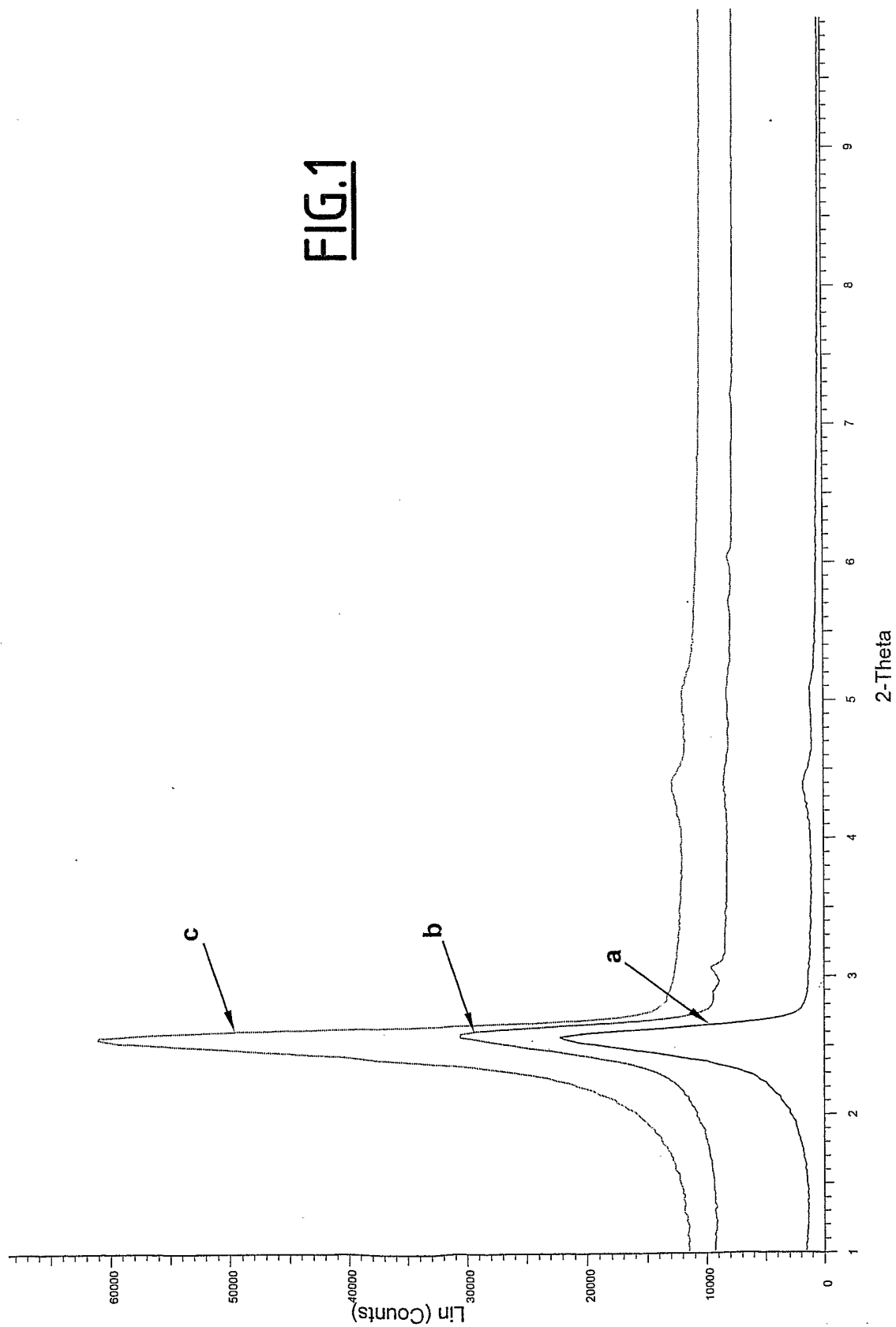
25. Oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 24.

26. Oxyde selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une silice.

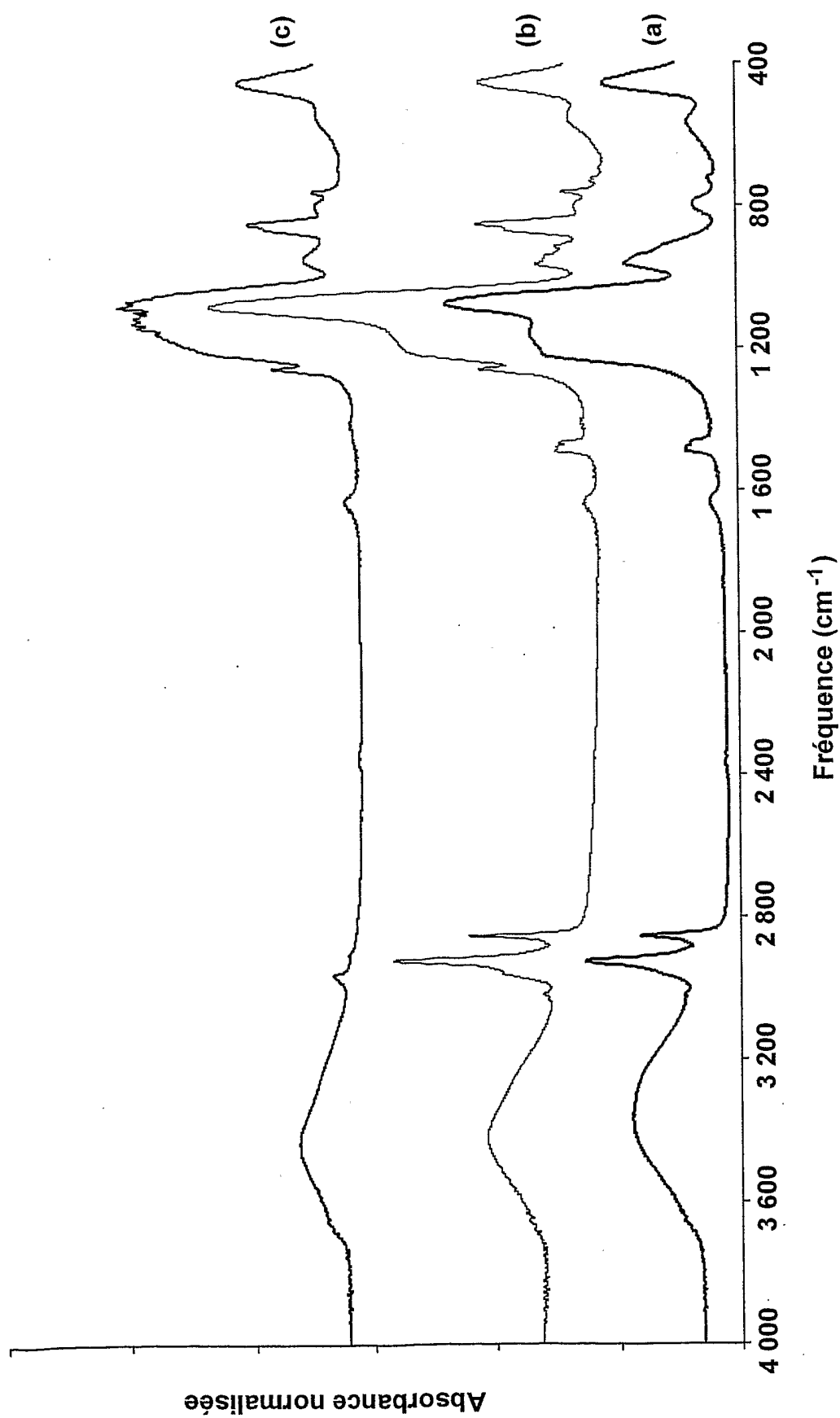
5

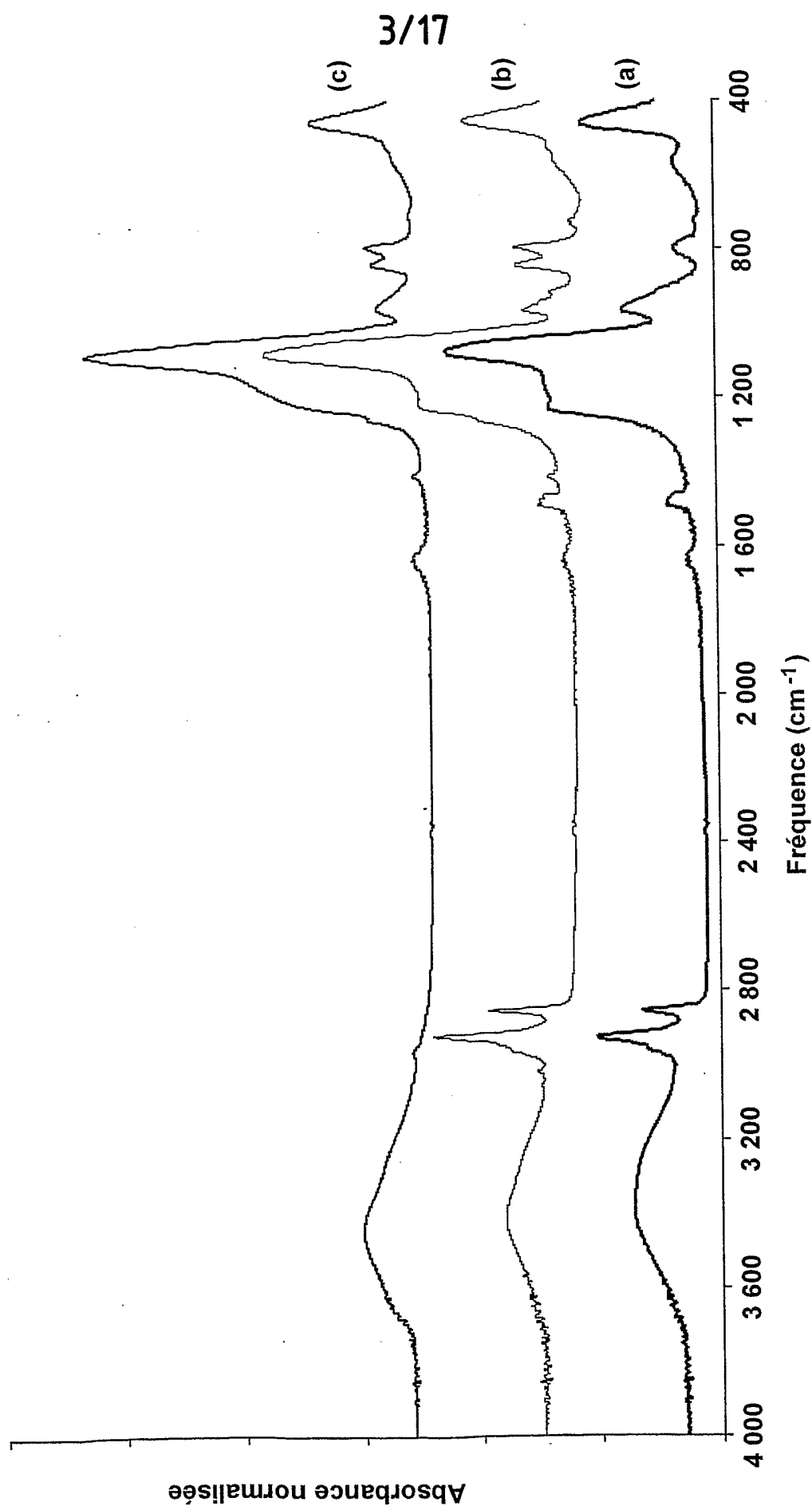
27. Utilisation d'un oxyde poreux mésostructuré multifonctionnalisé selon la revendication 25 ou 26 pour l'adsorption sélective par reconnaissance moléculaire, la catalyse multifonctionnelle, la séparation sélective, la chromatographie, la chimie combinatoire ou la remédiation de métaux.

1/17

FIG.1

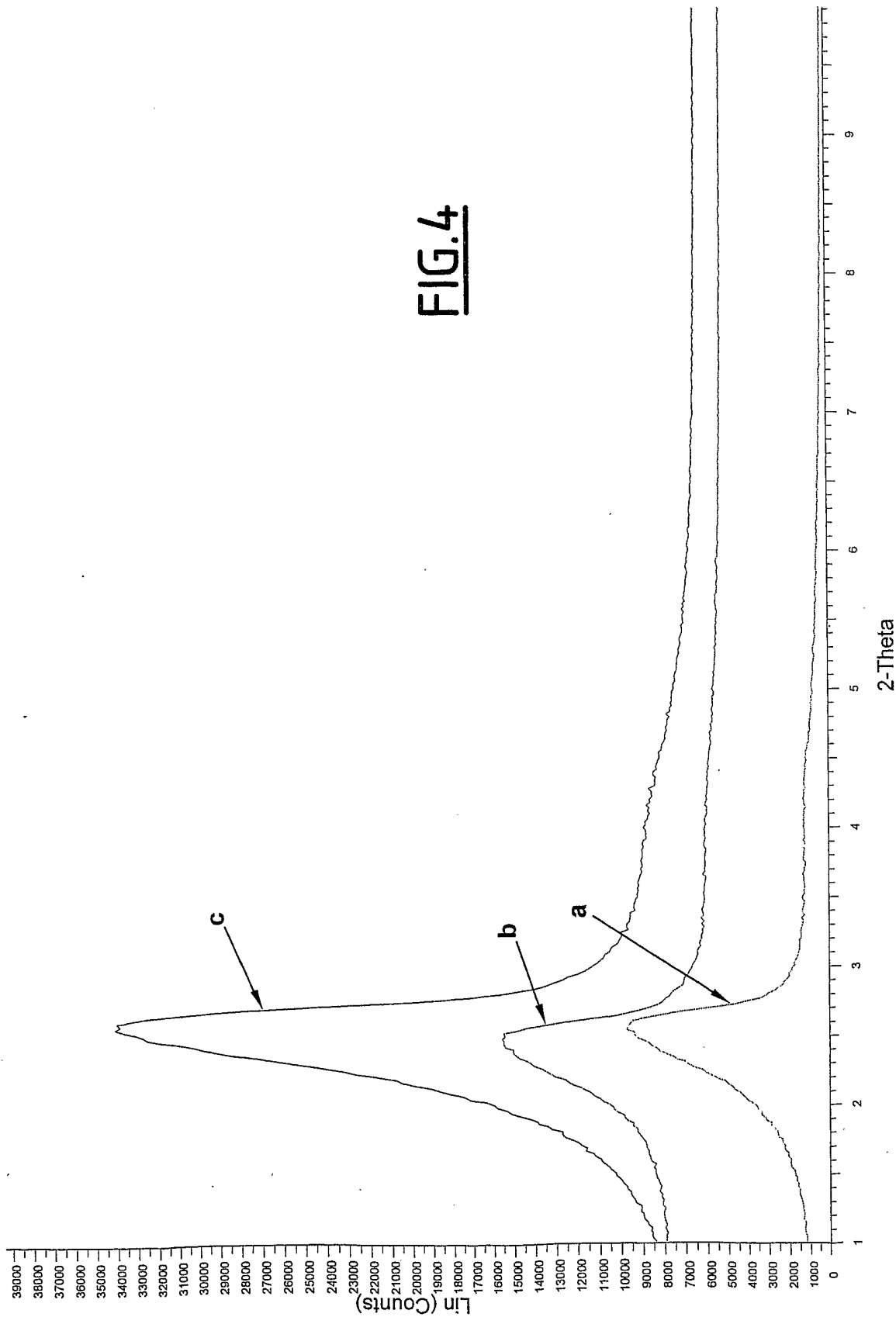
2/17

**FIG.2**

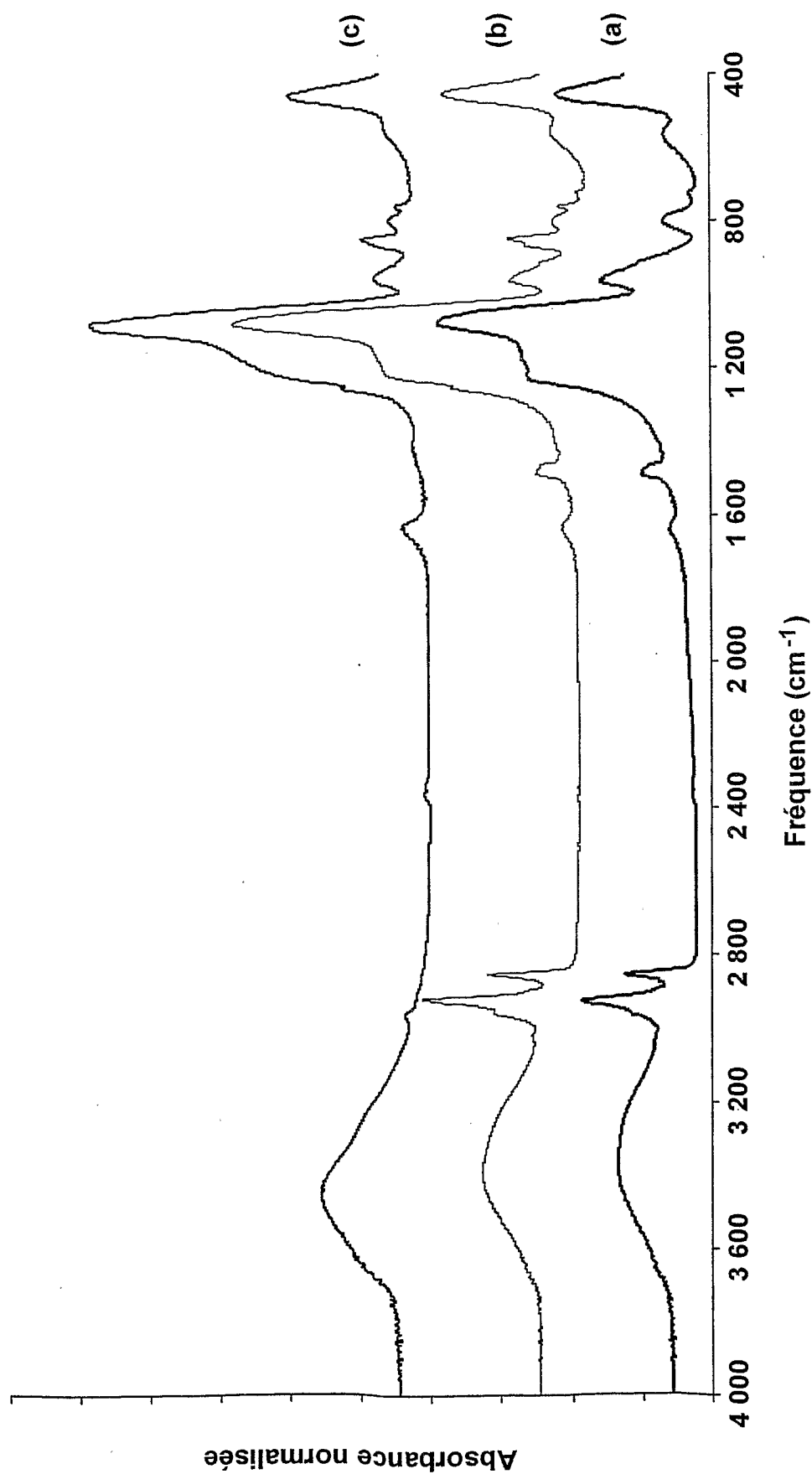
**FIG.3**

4/17

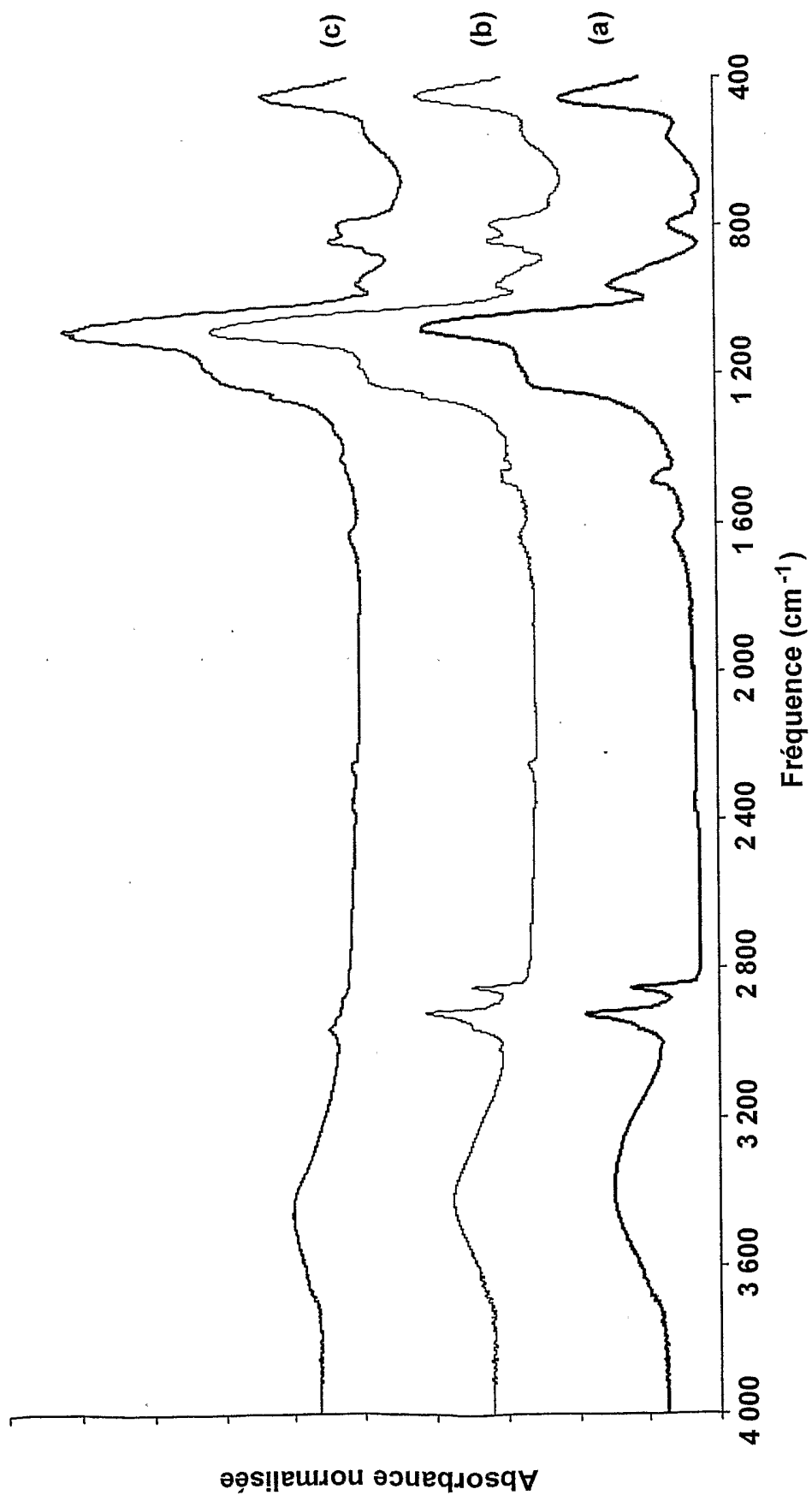
FIG. 4



5/17

**FIG.5**

6/17

**FIG.6**

7/17

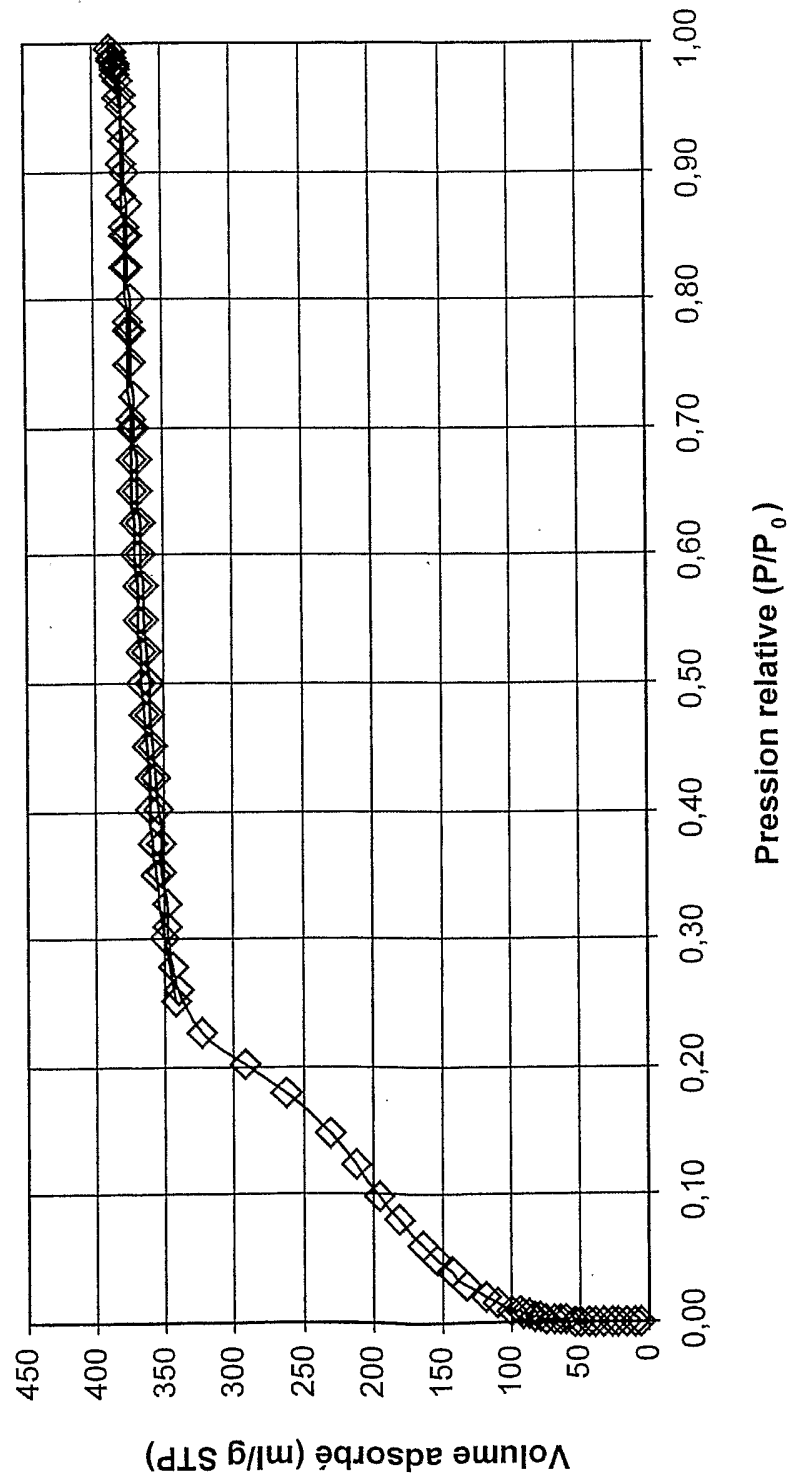


FIG.7

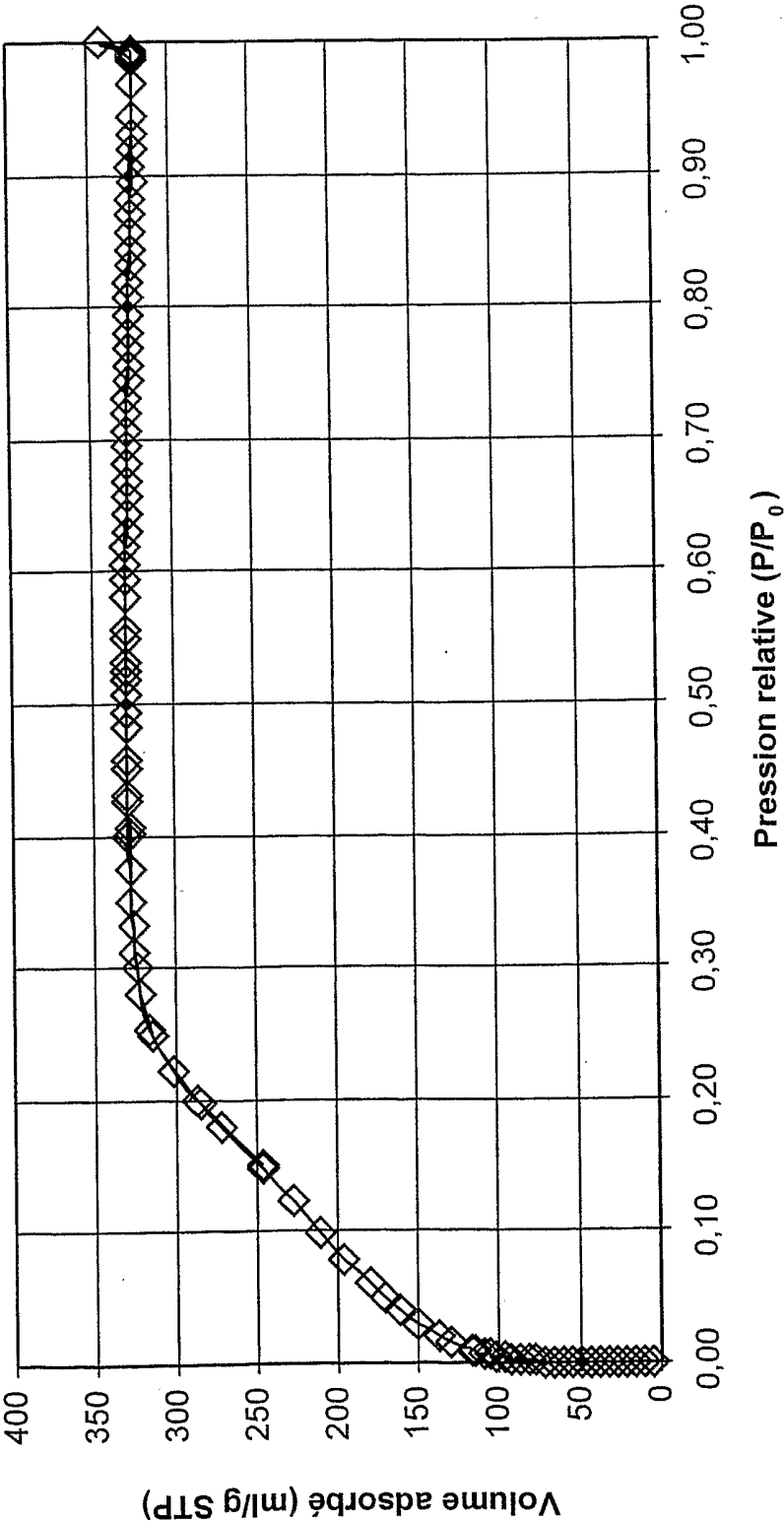
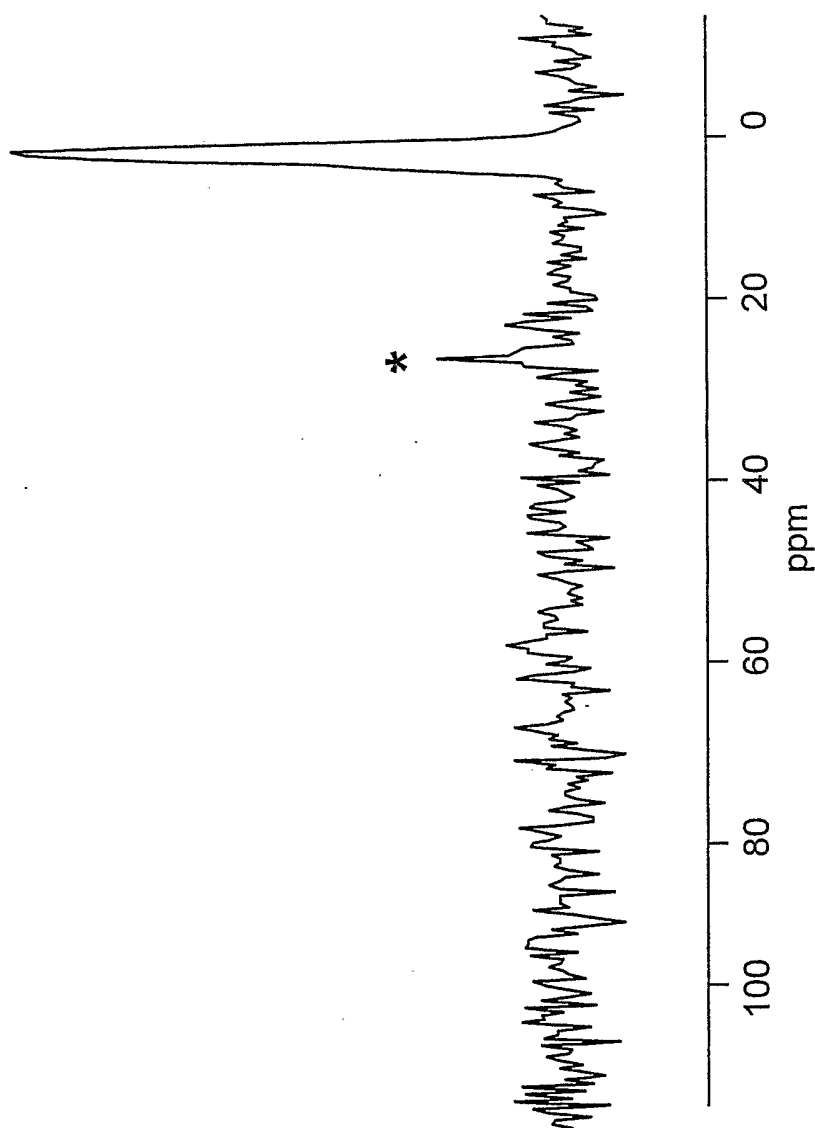


FIG.8

9/17

**FIG.9**

* : CTAB résiduel (< 1 %wt)

10/17

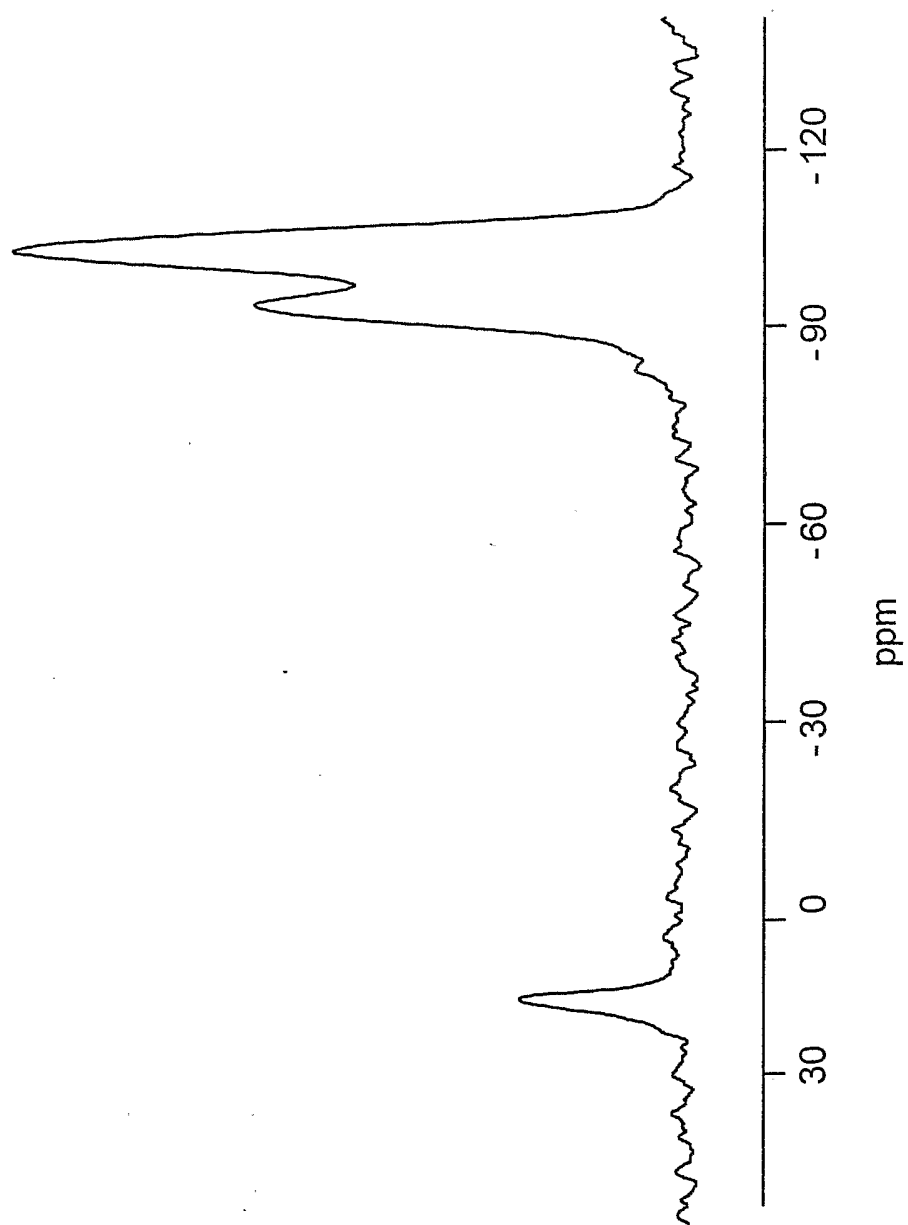


FIG.10

11/17

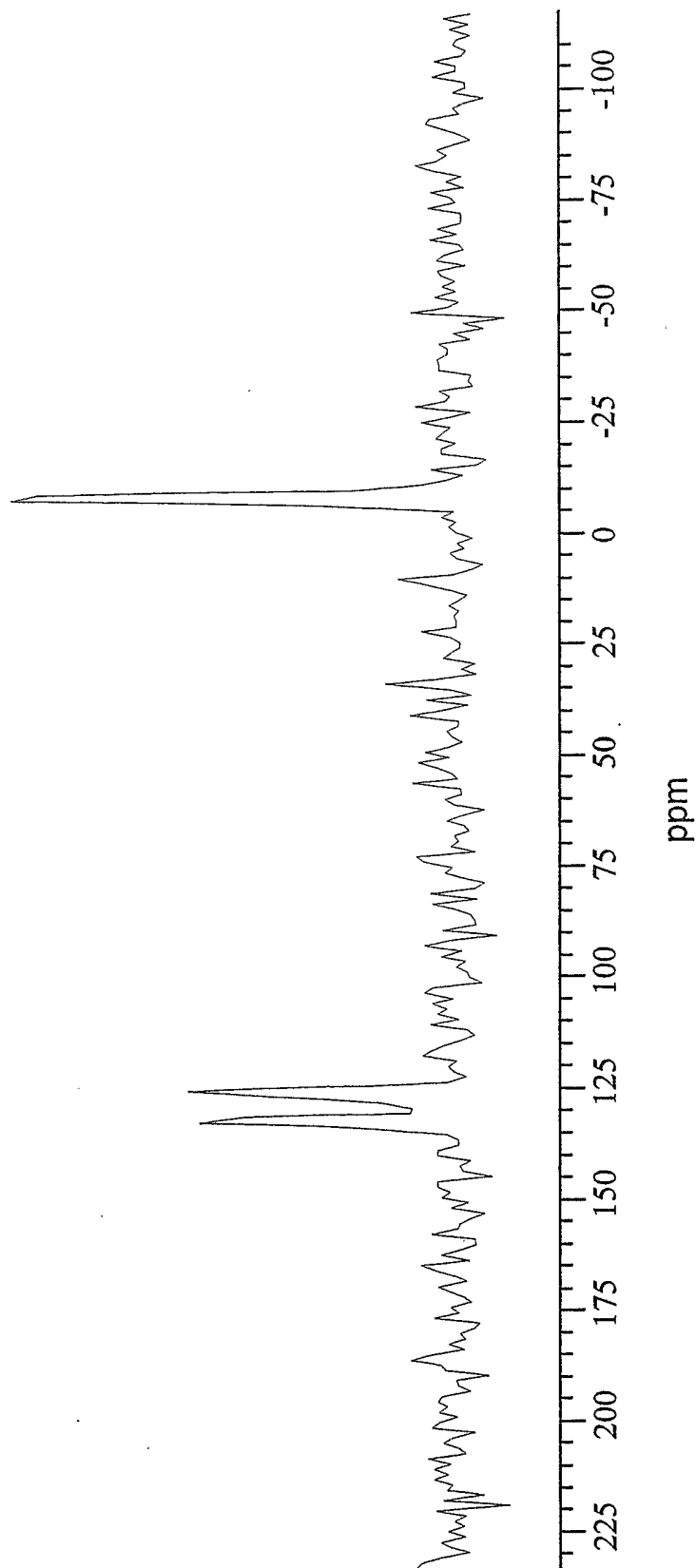


FIG.11

12/17

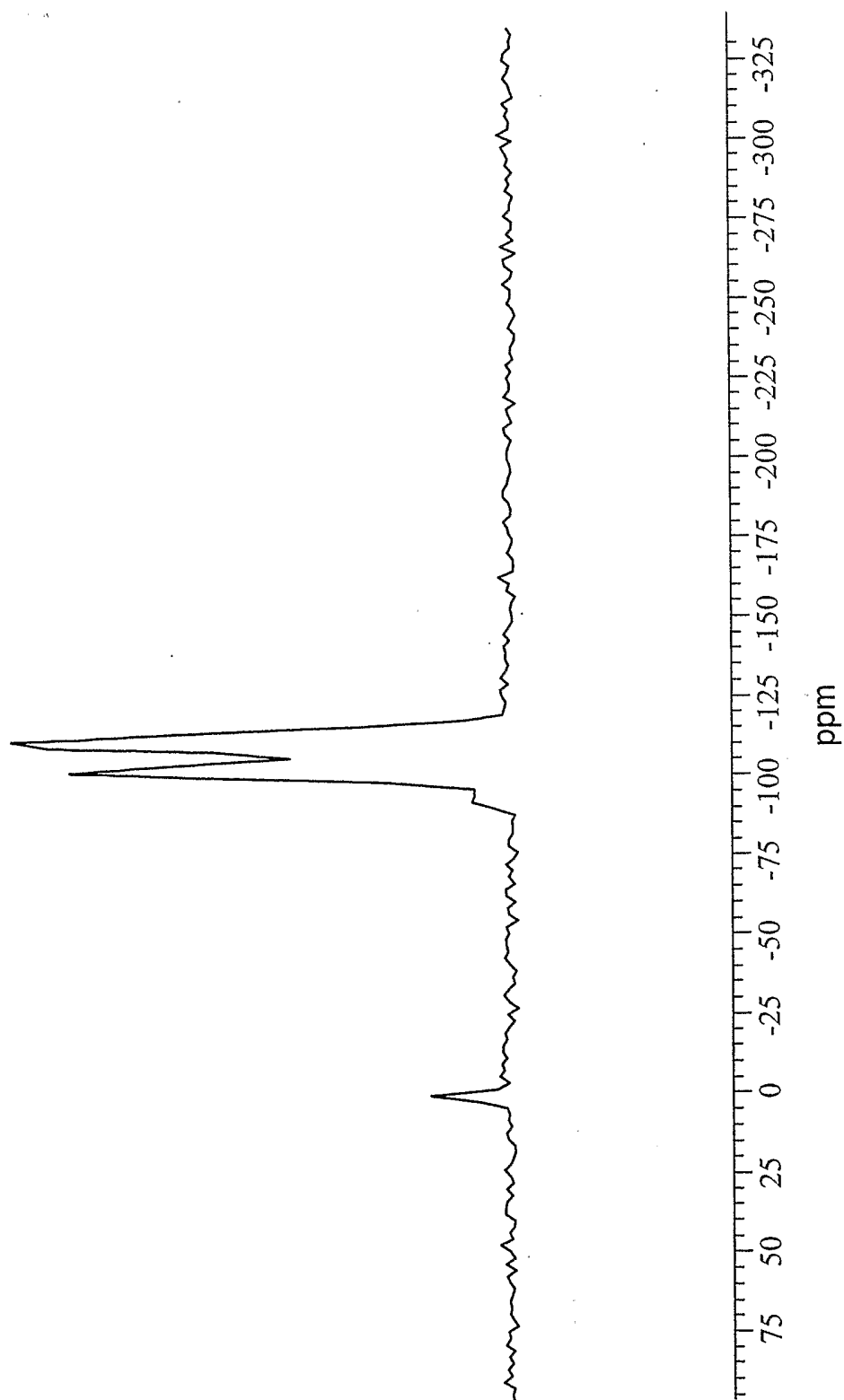


FIG.12

13/17

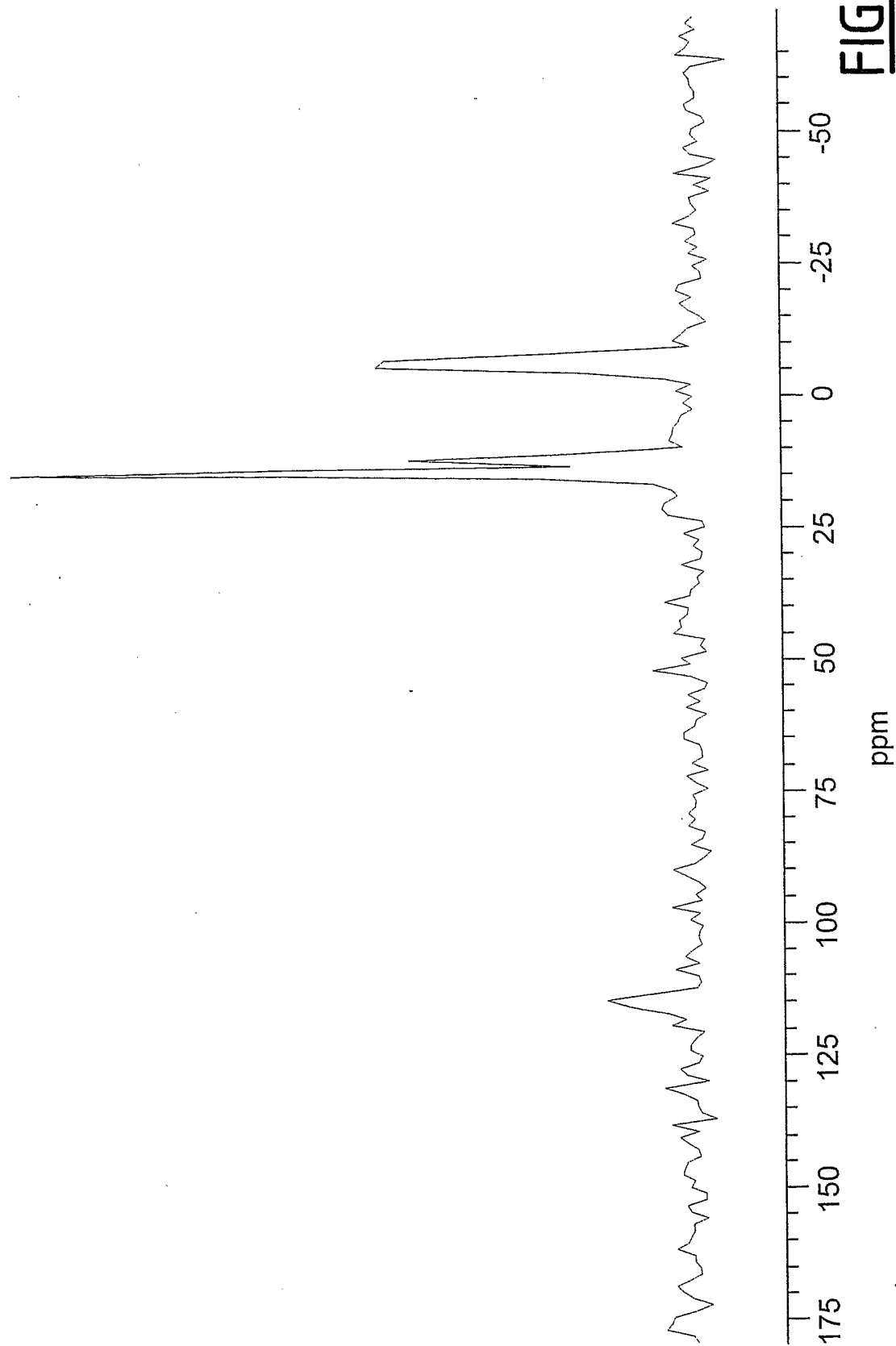
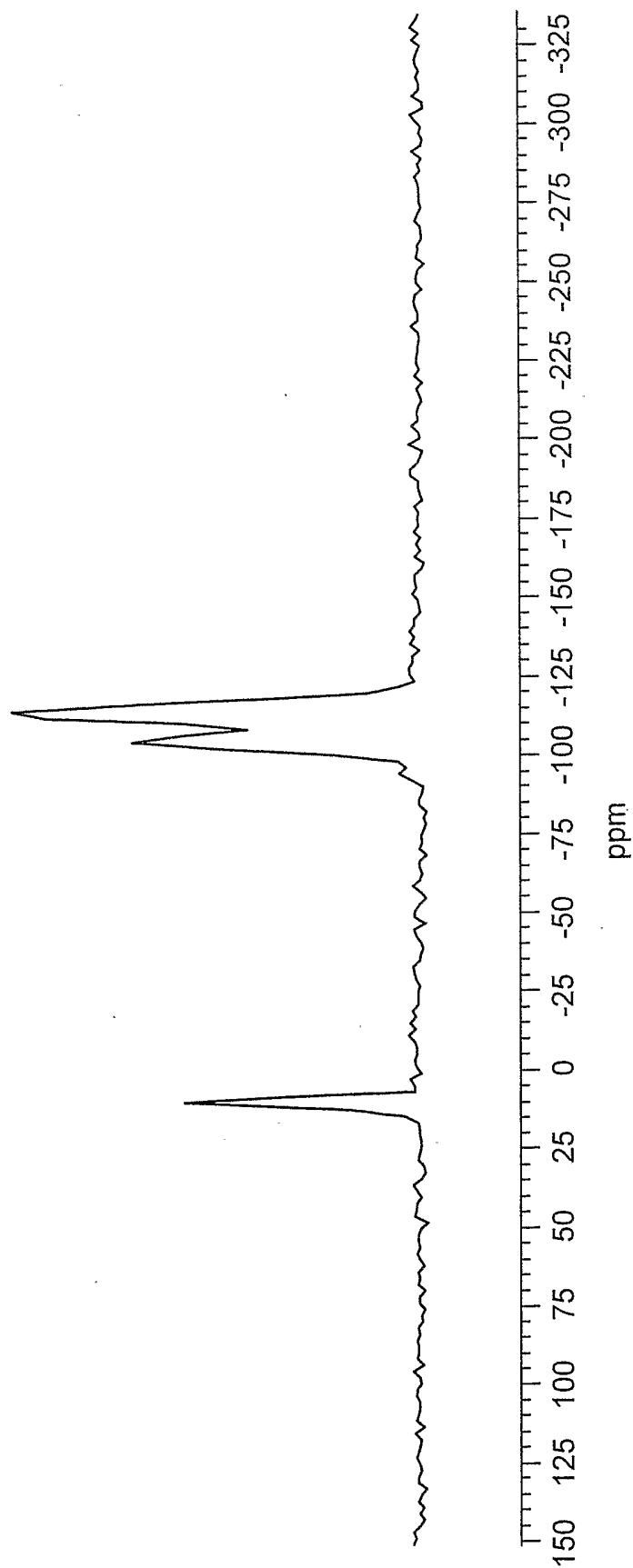
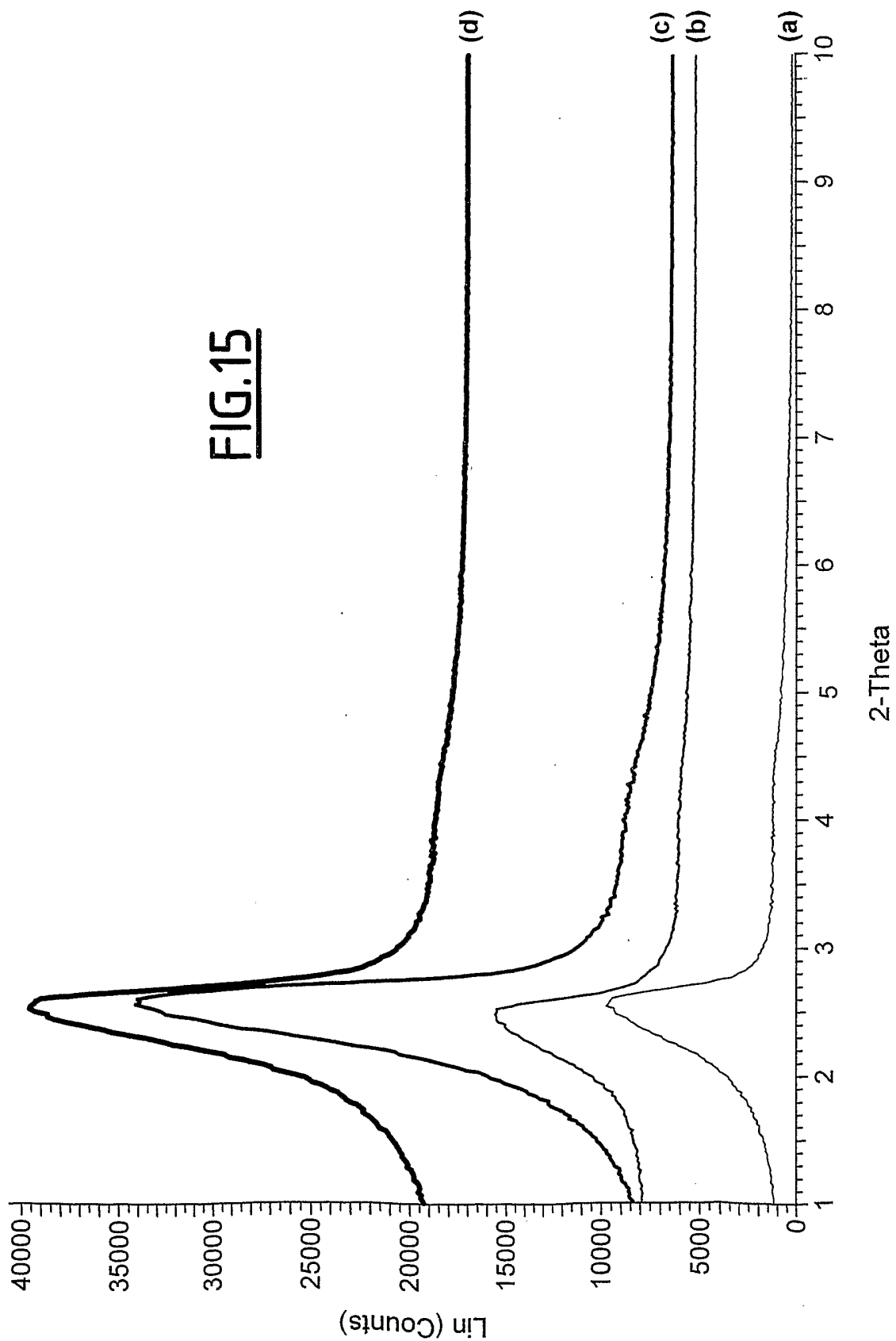


FIG.13

14/17

**FIG.14**

15/17

FIG.15

16/17

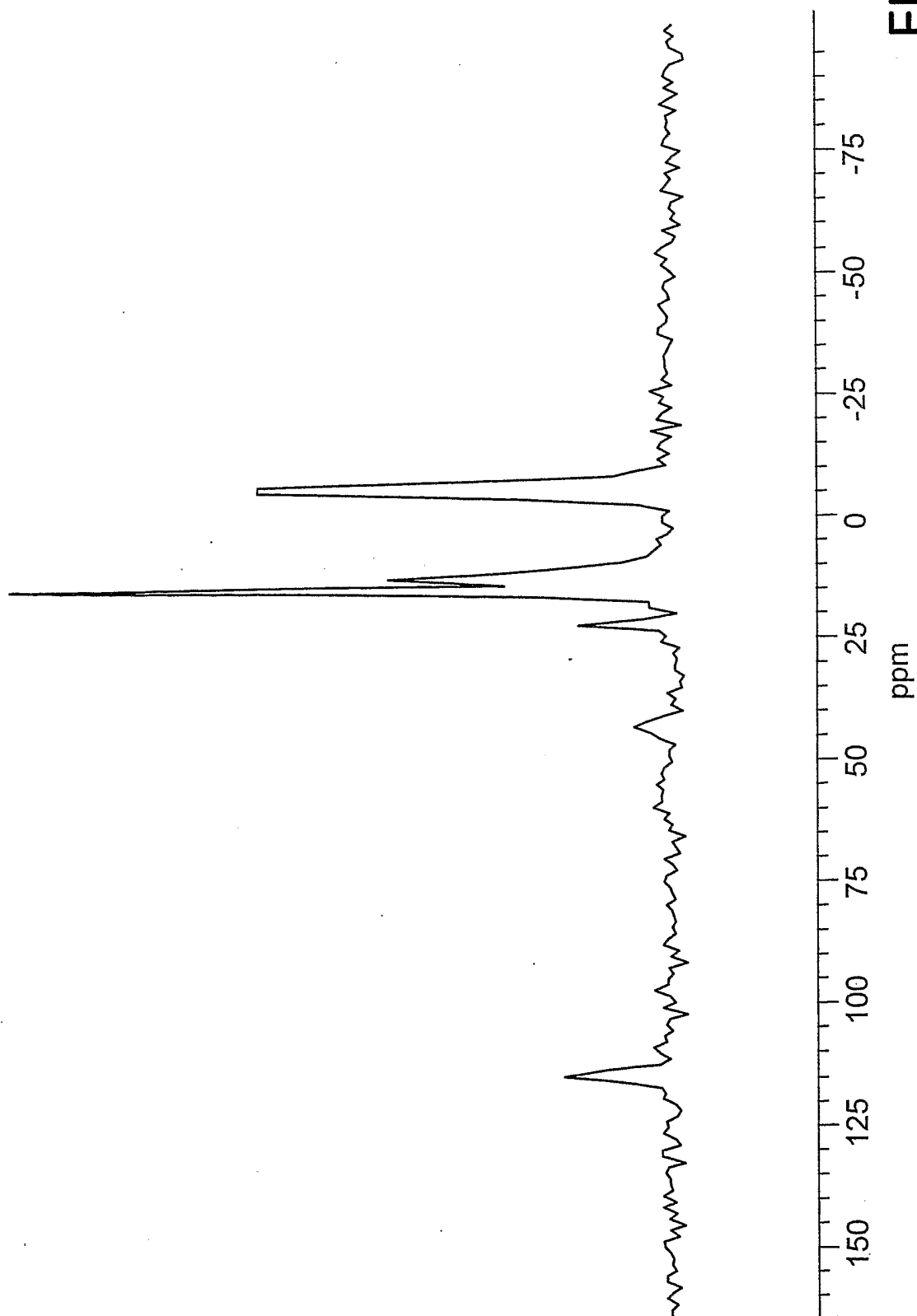


FIG.16

17/17

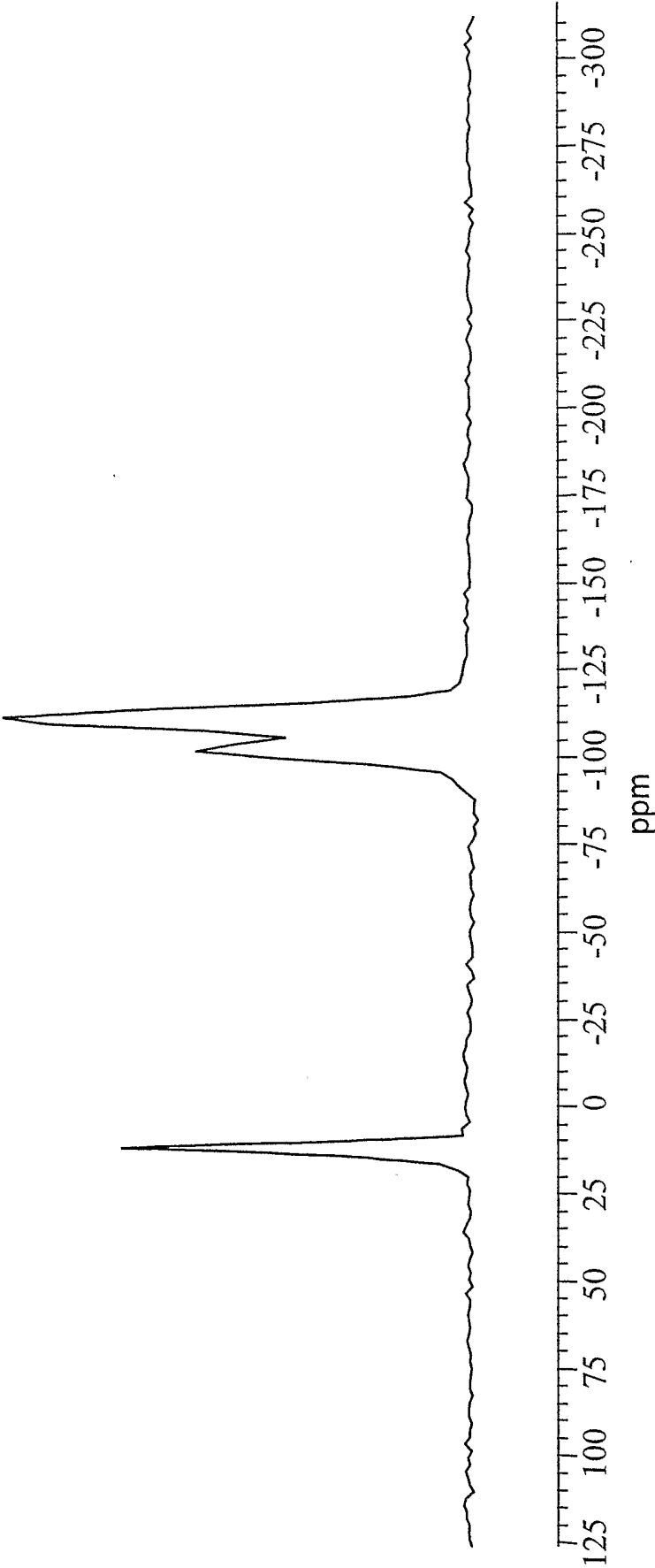


FIG.17