

ÉCOLE DOCTORALE SANTE, SCIENCES ET TECHNOLOGIES

PCMB EA4244

THÈSE

présentée par :

Stéphane CADRA

soutenue le : 16 décembre 2010

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université François - Rabelais**

Discipline/ Spécialité : Chimie des matériaux

**Réalisation et caractérisation d'aérogels
organiques à fortes teneurs métalliques
obtenus à partir d'un complexe de titane
polymérisable.**

THÈSE dirigée par :

M. THIBONNET Jérôme

M^{me}. BALLAND-LONGEAU Alexia

Professeur, Université François – Rabelais

Ingénieur de Recherche, HDR, CEA-DAM

RAPPORTEURS :

M. BOUTEILLER Laurent

M^{me}. ROZES Laurence

Professeur, Paris 6, CNRS, UMR 7610

Maître de Conférences, HDR, Paris 6, CNRS, UMR 7574

JURY :

M. BOUTEILLER Laurent

M^{me}. ROZES Laurence

M. THIBONNET Jérôme

M^{me}. BALLAND-LONGEAU Alexia

M. COLLIER Remy

M. GERARD Jean-François

Professeur, Paris 6, CNRS, UMR 7610

Maître de Conférences, HDR, Paris 6, CNRS, UMR 7574

Professeur, Université François – Rabelais

Ingénieur de Recherche, HDR, CEA-DAM

Directeur de Recherche, CEA-DAM

Professeur, INSA Lyon, CNRS, UMR 5223

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le CEA et la région centre pour avoir cofinancé ce travail de recherche. Les travaux de thèse se sont déroulés au sein du Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères du service CMF situé au CEA Le Ripault. Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers le chef de laboratoire et le chef de service pour l'excellent accueil reçu au sein de leur unité.

La thèse a été co-encadrée par Jérôme Thibonnet (laboratoire PCMB, Université François Rabelais) et Alexia Balland-Longeau (CEA). Je les remercie pour leurs précieux conseils, leur disponibilité ainsi que pour l'autonomie et la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie sincèrement M. Laurent Bouteiller, professeur au laboratoire de chimie des polymères de l'Université Paris VI et M^{me}. Laurence Rozes, maître de conférences au laboratoire de chimie de la matière condensée de l'Université Paris VI pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail. Je souhaite également remercier M. Jean-François Gérard, professeur au laboratoire d'ingénierie des matériaux polymères de l'INSA Lyon ainsi que M. Remy Collier, chargé d'affaires au CEA Valduc, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans les nombreuses collaborations apportées. Je remercie toutes les personnes ayant joué un rôle dans l'avancée de ce projet. Je pense notamment à Pascal Palmas, Elzéar Girard et Sylvie Moulin pour les caractérisations RMN, Didier Demattei et Olivier Ferranti pour les études infrarouge, Sébastien Lambert et Evelyne Estrade pour la réalisation de clichés MEB, EDS et MET, Jean-Claude Birolleau pour les analyses élémentaires et Vincent Frotté pour les études porosimétriques. Merci également à Laurent David et à la ligne BM2-D2AM de l'ESRF Grenoble pour les caractérisations SAXS. Je souhaite également remercier Laurent Kocon, Yannick Carré et Sarah Floqué pour leur maîtrise du séchage supercritique. Merci à nos collaborateurs du CEA Valduc, notamment Benoit Reneaume, Lyonel Guillot, Cédric Chicanne et Aurélie Zentz pour leur professionnalisme et leur convivialité lors des réunions de travail et des revues de projet.

De manière générale, je tiens à exprimer ma gratitude envers tout le personnel du LSTP (la liste est longue...) pour leur convivialité et leur bonne humeur au quotidien. Des remerciements particuliers à l'équipe "cibles", notamment Christian et Benoit, pour m'avoir

accueilli dans leur univers. Merci également à Chanchan, notre secrétaire nationale, pour son appui administratif (et pour ses papotages emblématiques avec Nelly en salle café).

Merci également aux "jeunes" du labo et de tout le centre de manière générale, avec qui nous aurons passé de bons moments, notamment à travers l'association Asthéroid. Je remercie particulièrement Renaud et Magalie pour les discussions au sommet, Jérôme pour ses talents culinaires (surtout la choucroute!), les fistons Younes et Florent pour les débats filmographiques, informatiques et automobiles. Une dédicace également à Claire, Elodie, Lucie qui m'aura servi d'exemple à de maintes reprises, Amélie, Fred et Sylvain "La saucisse"!

Je souhaite remercier tout particulièrement mes deux collègues de bureau post-docs (presque) successifs qui auront eu la lourde tâche de me supporter. Tout d'abord merci à Louis, mon mentor, pour ses conseils avisés et nos discussions hautement culturelles autour du tuning et du rap US. Merci à "maman" Aurélie pour sa bonne humeur au quotidien et son excellente maîtrise de la langue de Shakespeare. J'ai été ravi de faire votre connaissance!

Je tiens à remercier également les membres de l'association sportive du Ripault, notamment la section cyclo/VTT, à savoir Thierry, Lolo, Jean-Mi (toujours avec la "gouache"!), Patrice, Pierrick, François et Christophe, pour les randos (et les arsouilles) dans la joie et la bonne humeur ainsi que nos deux raids mémorables!

Enfin, mille mercis à ma famille, en particulier mes parents et ma sœur Sophie, pour m'avoir encouragé et soutenu durant toutes mes études.

Résumé

L'étude de la fusion par confinement inertiel du mélange deutérium + tritium (DT) est une problématique depuis longtemps abordée par le CEA. Les expérimentations liées à cette thématique, effectuées prochainement au sein du laser mégajoule (LMJ), nécessitent l'utilisation de matériaux aux propriétés particulières. Cela concerne entre autres les mousses de polymères (aérogels organiques) composant les cibles de pré-ignition. De tels matériaux doivent notamment associer une importante porosité à une forte teneur métallique (1% atomique de Ti), tout en étant compatible avec les procédés de préparation utilisés.

Dans ce contexte, un nouveau complexe polymérisable de titane a été préparé et caractérisé par plusieurs techniques d'analyses. Ce monomère dispose d'une forte teneur métallique tout en présentant une bonne stabilité vis-à-vis l'air et l'humidité. Sa copolymérisation radicalaire selon différentes conditions suivie d'un séchage en condition supercritique a permis l'obtention d'une série d'aérogels organiques. Les caractérisations chimiques (RMN, infrarouge et analyses élémentaires) ainsi que les caractérisations structurales (MEB-EDS, MET, mesure des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote et SAXS) de ces polymères ont permis de valider les critères mentionnés dans notre cahier des charges. En outre, ces données ont permis de déterminer les mécanismes de formation de la nanostructure des mousses.

Mots clés : fusion par confinement inertiel, LMJ, aérogels organiques, complexe de titane, nanostructure, mésoporeux, macrosynérèse, monomère organométallique.

Résumé en anglais

Inertial Confinement Fusion (ICF) is a technique widely studied by the French atomic commission (CEA). Experiments will be performed within the Laser Megajoule (LMJ). They require innovative materials like organic aerogels that constitute laser targets. Such polymeric material must provide both a high porosity and a significant titanium percentage (1 atom %). Moreover, the monomers developed must be compatible with the synthesis procedure already in use.

According to these specifications, a new polymerizable titanium complex was synthesized and fully characterized. This air and moisture-stable monomer provides a high metal percentage. Its free-radical cross-linked copolymerization affords several titanium-containing polymers. These gels were dried under supercritical conditions and organic aerogels were obtained. The chemical compositions of these materials were investigated by NMR, IR and elemental analysis while their structure was characterized by MEB-EDS, MET, N₂ adsorption/desorption isotherms measurements and SAXS. The data collected fit the specification requirements. Moreover, the mechanisms responsible of the foam nanostructure formation were discussed.

Keywords: Inertial confinement fusion, LMJ, organic aerogels, titanium complex, titanium-containing polymers, nanostructure, mesoporous, macrosyneresis, organometallic monomers.

Table des matières

Liste des tableaux	10
Liste des figures	11
Liste des annexes.....	15
Liste des abréviations	16
Introduction	17
1. Contexte de l'étude.	19
2. Le programme Simulation.....	19
3. Le Laser Megajoule (LMJ).	19
4. Cibles de pré-ignition : des microballons de polymère.....	21
5. Cahier des charges et plan de développement.....	22
Première partie : Etude bibliographique.....	23
Chapitre I. L'élément titane – généralités et applications.....	25
1. Introduction.	25
2. Les particules de TiO ₂	26
3. Les complexes de titane(III) et titane(IV)	27
4. Conclusion.....	29
Chapitre II. Les complexes de titane appliqués aux matériaux.	30
1. Introduction.	30
2. Les monomères monométalliques.....	31
2.1. Monomères monométalliques à base de titanocène.	32
2.2. Monomères métalliques obtenus à partir d'alkoxytitanes.	33
3. Les monomères polymétalliques (clusters).	34
3.1. Les clusters de nucléarité 3.	35
3.2. Clusters de nucléarité 4.	35
3.3. Clusters de nucléarité 6.	36
3.4. Clusters de nucléarité 9.	37
3.5. Clusters de nucléarité 16.	37
4. Conclusion.....	39
Chapitre III. Développement d'un nouveau complexe de titane polymérisable.....	41
1. Introduction.	41
2. Différents modes de chélation de l'atome titane.....	41
2.1. Chélation simple : Ti-C, Ti-N, Ti-S.	42

2.2. Chélation multiple : Ti-S + Ti-P, Ti-N +Ti-O.....	44
3. Elaboration d'un nouveau monomère dopé.	54
3.1. Choix de la structure initiale du complexe.....	55
3.2. Développement d'un complexe polymérisable.....	55
4. Conclusion.....	56
Deuxième partie : Elaboration de matériaux dopés titane.....	59
Chapitre I. Réalisation de complexes de titane polymérisables.	61
1. Introduction.	61
2. Elaboration d'une voie de synthèse du monomère dopé Ti.....	62
3. Synthèse du ligand VSO.	65
3.1. Synthèse du 5-iodosalicylaldehyde (22a).	65
3.2. Synthèse de la 5-iodosalicylaldoxime (22).	66
3.3. Synthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime VSO (21)	67
4. Synthèse du cluster de titane polymérisable.	70
4.1. Préparation de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV).....	70
4.2. Caractérisations du cluster.	70
5. Conclusion.....	75
Chapitre II. Réalisation de massifs de mousse dopés titane.	77
1. Introduction.	77
2. Préparation des mousses de polymère (aérogels organiques).	80
2.1. Synthèse de gels de polymère.	80
2.2. Obtention d'un aérogel organique par séchage supercritique.....	84
3. Conclusion.....	91
Troisième partie : Caractérisations des polymères dopés Ti.....	93
Chapitre I. Caractérisations physico-chimiques des massifs de polymères synthétisés.....	95
1. Introduction	95
2. RMN du solide.	96
2.1. Identification des unités monomériques Ti_3VSO	96
2.2. Caractérisation des massifs préparés par polymérisation à l'étuve.	97
2.3. Caractérisation des billes préparées par polymérisation en suspension.....	98
3. Analyses infrarouges.	99
3.1. Caractérisation des massifs préparés par polymérisation à l'étuve.	99
3.2. Caractérisation des billes réalisées par polymérisation en suspension.	102
4. Analyses élémentaires.	103

4.1.	Détermination d'un modèle théorique.	103
4.2.	Détermination de la composition des aérogels organiques.	106
5.	Bilan des caractérisations physico-chimiques.	110
5.1.	Influence des conditions expérimentales.	110
5.2.	Teneurs atomiques des aérogels organiques préparés.	112
6.	Conclusion.	114
Chapitre II. Caractérisations structurales des aérogels synthétisés.		115
1.	Introduction	115
2.	Observations microstructurales et répartition du titane.	115
2.1.	Observations des massifs préparés par polymérisation à l'étuve.	115
2.2.	Observations des billes préparées par polymérisation en suspension.	118
3.	Surface spécifique et répartition de la taille des pores.	122
3.1.	Détermination des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote.	122
3.2.	Mesures quantitatives des massifs préparés en étuve.	124
3.3.	Mesures des billes préparées par polymérisation en suspension.	127
4.	Caractérisations de la nanostructure.	129
4.1.	Microscopie électronique à transmission (MET).	129
4.2.	Diffusion centrale des rayons X (SAXS).	131
5.	Conclusion.	136
Conclusion.		139
1.	Un nouveau monomère pour la réalisation de microballons.	140
2.	Perspectives et développements futurs.	142
Bibliographie		143
Annexes		157
Résumé		180
Résumé en anglais		180

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux complexes polymérisables de Titane (monomères vinyliques) décrits dans la littérature.	31
Tableau 2 : Principaux complexes mettant en œuvre des systèmes de chélation simples.	42
Tableau 3 : Principaux complexes mettant en œuvre des systèmes de chélation multiples.....	45
Tableau 4 : Couplage de Stille – réactifs et conditions employés.....	69
Tableau 5 : Attribution des principaux signaux IR pour VSO et Ti₃VSO	74
Tableau 6 : Quantités de monomères composant les différents mélanges de polymérisation.	82
Tableau 7 : Rendements et densifications observées sur les massifs de mousse préparés.....	87
Tableau 8 : Compositions et rendements observés pour les différentes billes de mousses préparées.....	91
Tableau 9 : Composition massique en carbone, azote et titane de l'échantillon M100 déterminées par analyse élémentaire. Comparaison avec le monomère Ti₃VSO	104
Tableau 10 : Teneurs théoriques en carbone, azote et titane du cluster Ti₃VSO_h pour différents degrés d'hydrolyse.....	105
Tableau 11 : Détermination des ratios massiques de Ti₃VSO dans les polymères après réaction d'hydrolyse selon le modèle Ti₃VSO_h ($\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{O}i\text{-Pr})_2(\text{OH})_6$).....	106
Tableau 12 : micro-analyses des éléments carbone, azote et titane effectuées sur différentes mousses de copolymères.	107
Tableau 13 : Détermination de la surface spécifique et de la distribution poreuse pour différents massifs d'aérogels préparés par polymérisation en étuve.	124
Tableau 14 : Détermination de la surface spécifique et de la distribution poreuse pour différentes billes d'aérogels préparées par polymérisation en suspension.	127
Tableau 15 : Paramètres d'ajustement du modèle de Beaucage pour différents aérogels.	135

Liste des figures

Figure 1 : Présentation du Laser Megajoule (LMJ).	20
Figure 2 : Procédé de réalisation de micro-ballons mousse par injection triphasique.	21
Figure 3 : Procédés de production du titane.	25
Figure 4 : Procédé de transfert de charge à l'interface d'une nanoparticule Au/TiO ₂	26
Figure 5 : Synthèse du Dichloro-bis(cyclopentadienyl)titane(IV).	28
Figure 6 : Procédé électrochimique de synthèse d'alkoxydes métalliques.	28
Figure 7 : Schéma global de polymérisation des oléfines par le catalyseur de Ziegler/Natta..	29
Figure 8 : Monomères organométalliques obtenus à partir du dichlorure de titanocène.	32
Figure 9 : Fonctionnalisation d'un polymère par substitution directe d'un titanocène.	32
Figure 10 : Synthèse du bis(vinylbenzoate)titanocène.	33
Figure 11 : Synthèse d'un acrylate de titane(IV)	33
Figure 12 : Coordination des alkoxydes de titane avec l'acétoacétate de 2- (méthacryloyloxy)éthyle.	34
Figure 13 : Synthèse du cluster Ti ₃ O ₂ (Oi-Pr) ₅ (OCMe=CH ₂) ₃ (i-PrOH) par condensation aldolique.	35
Figure 14 : Synthèse du cluster Ti ₄ (Oi-Pr) ₈ (OCH ₂ CH=CHCH ₂ O) ₄	36
Figure 15 : Mécanisme envisagé pour la synthèse du complexe Ti ₆ O ₄ (OEt) ₈ (OMc) ₄	36
Figure 16 : Observations de matériaux de type polyméthacrylate de méthyle par Microscopie à Force Atomique (AFM). (a) : matériau hybride (cluster Ti ₆ O ₄ (OEt) ₈ (OMc) ₈ incorporé); (b) : polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pur.	37
Figure 17 : Post-fonctionnalisation du cluster Ti ₁₆ O ₁₆ OEt ₃₂	38
Figure 18 : Observation MET de l'agrégation du cluster Ti ₁₆ O ₁₆ OEt ₂₄ HEMA ₈ dans une matrice de type polyméthacrylate.	39
Figure 19 : Synthèse du trichloro-[1-(2-phényléthyl)-2,3,4,5-tetraméthylcyclopentadiényl] titane(IV).	43
Figure 20 : Synthèse de phénylthiolates de titane(IV).	44
Figure 21 : Complexation du titane(III) par un ligand de type phosphinidène (PNP).	46
Figure 22 : Synthèse du 3-aminocaprolactame par action d'un alkoxyde métallique sur la lysine.	47
Figure 23 : Synthèse du ligand salicylaldimine à partir de la salicylaldoxime et réalisation d'un complexe de Titane.	47

Figure 24 : Réalisation d'un cluster de Ti tétranucléaire par hydrolyse d'un salicylaldiminato titane.	48
Figure 25 : Complexation du Titane(IV) par la N,N'-Ethylenebis[(o-hydroxyphenyl)glycine].	48
Figure 26 : Méthode générale de synthèse d'oxazoline à partir d'un acide aminé.	48
Figure 27 : Hydrazones (a) et azines (b) utilisés dans l'élaboration de complexes de Ti.....	49
Figure 28 : Différents ligands de type trialkylamine et tri(aryloxy)amine employés dans la synthèse de complexes de Ti.	50
Figure 29 : Méthode générale de synthèse d'une bis(phénol)pyridine.	50
Figure 30 : Synthèse de complexes de Ti mono- et di-substitués à partir de la bis(phénol)pyridine.	51
Figure 31 : Synthèse de différentes oxamides à partir d'un précurseur oxalique.....	51
Figure 32 : synthèse d'un complexe de titane à partir d'une oxamide.	52
Figure 33 : Préparation de différents complexes de <i>vic</i> -dioximes.	52
Figure 34 : Complexation du tetra- <i>n</i> -butoxytitane(IV) par la salicylaldoxime.....	53
Figure 35 : Synthèse et structure moléculaire de l'isopropoxyde de vinylsalicylaldoximatotitane(IV).	53
Figure 36 : Systèmes potentiellement utilisables en vue de l'élaboration d'un complexe à forte teneur en Ti.....	55
Figure 37 : Déclinaison polymérisable envisagée à partir de l'isopropoxyde de salicylaldoximatotitane(IV).....	56
Figure 38 : Synthèse d'un bis(acrylate) de titanocène.	61
Figure 39 : Rétrosynthèse globale de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV).	62
Figure 40 : Rétrosynthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime à partir du <i>p</i> -acétoxystyrène.	63
Figure 41 : Synthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime à partir du <i>p</i> -acétoxystyrène.....	63
Figure 42 : Rétrosynthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime à partir du salicylaldéhyde.....	64
Figure 43 : Synthèse du 5-iodosalicylaldéhyde.....	65
Figure 44 : Mécanisme de synthèse du 5-iodosalicylaldéhyde.	66
Figure 45 : Synthèse de la 5-iodosalicylaldoxime.	66
Figure 46 : Synthèse en 2 étapes de la 5-iodosalicylaldoxime.....	67
Figure 47 : Mécanisme de synthèse du VSO par couplage de Stille.	67
Figure 48 : Synthèse de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV) (Ti₃VSO).....	70
Figure 49 : Spectres RMN ¹ H du ligand VSO avant et après complexation du Ti (solvant toluène <i>d</i> ₈).	71

Figure 50 : Distribution des fonctions isopropoxydes dans le cluster Ti₃VSO .	73
Figure 51 : Spectres infrarouges (pastillage KBr) du ligand VSO et du cluster Ti₃VSO .	73
Figure 52 : Spectrométrie de masse haute résolution du cluster Ti₃VSO .	75
Figure 53 : Schéma du procédé de tri-injection.	77
Figure 54 : Formation de différentes structures de réseaux par polymérisation radicalaire libre en présence de diluant.	78
Figure 55 : Composition chimique du mélange de polymérisation.	80
Figure 56 : Gels obtenus après polymérisation et échange dans l'éthanol.	83
Figure 57 : Billes de polymères dopés Ti obtenues après polymérisation en suspension et échange à l'éthanol.	84
Figure 58 : Représentation schématisée d'un pore de gel de polymère (vue coupe).	85
Figure 59 : Exemple de diagramme de phase.	86
Figure 60 : Exemples de mousses Ti₃VSO-DVB obtenues après séchage supercritique.	87
Figure 61 : Pourcentages de densification (par rapport aux gels avant séchage supercritique) observés sur des aérogels de différentes compositions.	89
Figure 62 : Cylindres calibrés de 1 cm ³ obtenus après usinage mécanique d'aérogels dopés Ti.	90
Figure 63 : Mousses de polymères obtenues après séchage supercritique de billes de gel.	90
Figure 64 : RMN du solide (¹³ C CP/MAS) enregistrée pour l'homopolymère M100 (100% Ti₃VSO) avec attribution des principaux signaux.	96
Figure 65 : RMN du solide (¹³ C) enregistrées pour différents massifs de copolymères obtenus par polymérisation à l'étuve. a : Ti₃VSO-DVB ; b : Ti₃VSO-TMPTA .	97
Figure 66 : RMN du solide (¹³ C) enregistrées pour différentes billes de copolymères obtenues par polymérisation en suspension. a : Ti₃VSO-DVB ; b : Ti₃VSO-TMPTA .	98
Figure 67 : Spectre Infrarouge (technique ATR) de l'homopolymère M100. Comparaison avec le cluster Ti₃VSO .	100
Figure 68 : Spectres infrarouges (technique ATR) enregistrés pour différentes mousses de copolymère. a : Ti₃VSO-DVB ; b : Ti₃VSO-TMPTA .	101
Figure 69 : Spectres infrarouge (technique ATR) enregistrés à partir de 2 billes de copolymères de compositions différentes. a : Ti₃VSO-DVB ; b : Ti₃VSO-TMPTA .	102
Figure 70 : Réaction d'hydrolyse supposée des motifs Ti₃VSO dans l'aérogel.	104
Figure 71 : Formation de particules amorphes de TiO ₂ par hydrolyse d'un alkoxytitane dans une mixture eau/solvant.	108

Figure 72 : Compositions théoriques en C, N et Ti des motifs Ti₃VSO dans les aérogels préparés par polymérisation en suspension. Comparaison avec les valeurs mesurées. .	109
Figure 73 : Hydrolyse d'un alkoxytitane dans du CO ₂ supercritique.	110
Figure 74 : Influence du mode de séchage sur les teneurs en Ti des aérogels (Ti₃VSO-DVB).	111
Figure 75 : Mécanisme d'hydrolyse envisagé lors de la polymérisation en suspension.	112
Figure 76 : Pourcentages atomiques de titane déterminés pour les différents aérogels préparés.	113
Figure 77 : Observations MEB à différents grossissements réalisées à partir d'aérogels Ti₃VSO-DVB et Ti₃VSO-TMPTA de composition similaire.	116
Figure 78 : Cartographies EDS de l'élément titane (en surbrillance) réalisées à partir d'aérogels Ti₃VSO-DVB et Ti₃VSO-TMPTA de composition similaire.	117
Figure 79 : Observations MEB et image du titane (EDS) effectuées sur différentes coupes de billes d'aérogels Ti₃VSO-DVB et Ti₃VSO-TMPTA	119
Figure 80 : Comparaison extrémité/centre des spectres EDS enregistrés pour différentes billes d'aérogel. a : B75-D; b : B75-T.	121
Figure 81 : Allure générale des isothermes d'adsorption/désorption enregistrés.	123
Figure 82 : Distributions poreuses déterminées par méthode BJH pour différents massifs d'aérogels dopés Ti. a) Ti₃VSO-DVB ; b) Ti₃VSO-TMPTA	126
Figure 83 : Comparaison des distributions poreuses déterminées par méthode BJH en fonction du mode de polymérisation. a) Ti₃VSO-DVB ; b) Ti₃VSO-TMPTA	128
Figure 84 : Observations MET (champ clair) de la nanostructure de l'échantillon M50-D...	130
Figure 85 : Diffusion centrale des RX d'aérogels dopés Ti en fonction de leur composition. a) Ti₃VSO-DVB ; b) Ti₃VSO-TMPTA	132
Figure 86: Ajustement du modèle de Beaucage à partir d'un aérogel dopé Ti (M50-D).	134

Liste des annexes

Annexe 1 : Modes opératoires.....	159
Annexe 2 : Caractérisation des polymères.	166
Annexe 3 : Détail d'un cycle de séchage au CO ₂ supercritique.	175

Liste des abréviations

AIBN	α,α' -Azobis(isobutyronitrile)
ATR	<i>Attenuated Total Reflexion</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CP/MAS	<i>Cross Polarization / Magic Angle Spinning</i>
DAM	Direction des Applications Militaires
DBP	dibutylphthalate
DT	deutérium-tritium
DVB	divinylbenzène
EDS	spectroscopie à dispersion d'énergie (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
ESRF	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>
HEMA	méthacrylate d'hydroxyéthyle
IR	Infrarouge
LMJ	Laser Megajoule
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique à transmission
OAcr	acrylate
OBu	butoxyde
OEt	éthoxyde
Oi-Pr	isopropoxyde
OMc	Méthacrylate
OPr	propoxyde
Ph	phényle
PVA	alcool polyvinylique
Rg	rayon giratoire
RMN	résonance magnétique nucléaire
SC	(séchage) supercritique
SAXS	diffusion de rayons X aux petits angles (<i>Small Angle X-ray Scattering</i>)
SPAN 80	monooléate de sorbitane
Ti ₃ VSO	isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane
TMPTA	triacrylate de triméthylolpropane
VSO	5-vinylsalicylaldoxime

Introduction

1. Contexte de l'étude.

La préservation de la sécurité du territoire français est depuis longtemps la préoccupation majeure de la Direction des Applications Militaires (DAM) du CEA. Cette sûreté passe avant tout par le maintien d'une force nucléaire opérationnelle. Depuis son initiation par le gouvernement de Charles De Gaulle, son développement a connu de nombreux bouleversements au cours de son histoire. Après l'arrêt total des essais nucléaires en 1996, c'est désormais sur le programme Simulation que la DAM s'appuie pour la démonstration de sûreté et de fiabilité des armes nucléaires.

2. Le programme Simulation.

Ce programme a été mis en place au CEA DAM afin de maintenir une force de dissuasion de pointe. Son but est de modéliser par le biais de lois physiques et de calculs le fonctionnement des armes de nouvelle génération suivant deux étapes clés :

- *La simulation numérique.* Une multitude de phénomènes physiques sont à prendre en considération. Il convient donc de les représenter en élaborant des modèles très précis : il s'agit de la physique des armes. Afin de pouvoir développer et utiliser ces codes numériques, une forte puissance de calcul doit être déployée. Celle-ci est fournie par le supercalculateur Tera 10, équipant le CEA DAM Ile-de France depuis 2005.
- *La validation expérimentale.* Afin de valider les modèles prédictifs mis en place par la simulation numérique, il est nécessaire de réaliser un grand nombre d'expériences en laboratoire. Ces expérimentations seront effectuées dans deux installations principales. La machine de radiographie Airix (Moronvilliers-en-Champagne) va permettre de valider les modèles relatifs au début du fonctionnement de l'arme, dans sa phase non-nucléaire. Le laser Megajoule (LMJ), installé sur le centre CEA DAM Cesta va quant à lui permettre de réaliser les expérimentations liées à la phase nucléaire de l'arme.

3. Le Laser Megajoule (LMJ).

Le LMJ va permettre l'étude de la fusion du mélange deutérium-tritium (DT). L'initiation de cette fusion thermonucléaire nécessite une quantité importante d'énergie. Le LMJ va délivrer cette énergie (1,8 MJ) par l'intermédiaire de 240 faisceaux lasers.

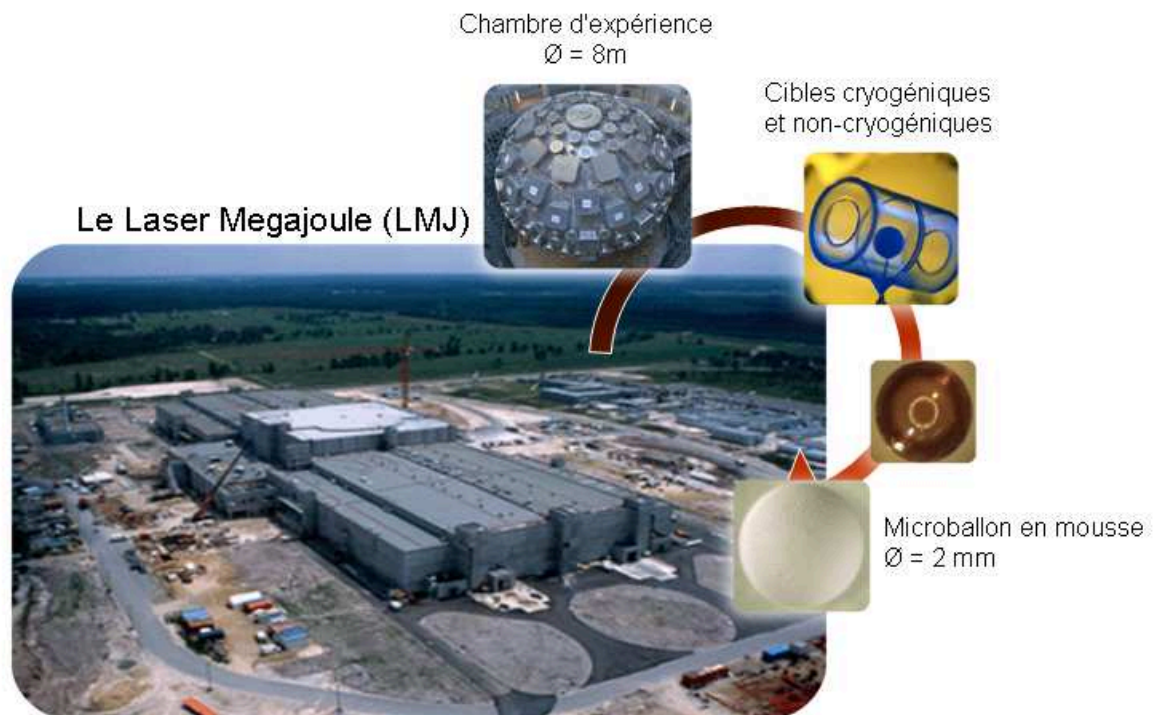


Figure 1 : Présentation du Laser Megajoule (LMJ).

Les faisceaux générés vont converger à l'intérieur d'une chambre d'expérience. Il s'agit d'une sphère en aluminium de 10 m de diamètre au centre de laquelle se positionne l'échantillon : un ballon de polymère de 2 mm de diamètre contenant quelques milligrammes d'un mélange de DT, disposé à l'intérieur d'une cavité en or. La réflexion des faisceaux sur les parois internes de la cavité en or va générer des rayons X. Ceux-ci seront distribués uniformément sur toute la surface du microballon. Sous l'effet de cette énergie, le polymère composant le micro-ballon se convertit en plasma. Celui-ci va se dilater et comprimer le mélange interne de DT à une pression de plusieurs gigabars, ce qui initiera la réaction de fusion. Ce procédé d'amorçage est appelé fusion par confinement inertiel. Une série de capteurs (appelés "diagnostics") répartis sur toute la surface de la chambre d'expérience va recueillir les différentes données issues du tir. Outre les informations propres à la fusion, celles-ci vont également dépendre du type de polymère composant le micro-ballon.

Des matériaux de différentes natures seront donc employés pour l'élaboration de microballons. Leur choix va dépendre de l'expérimentation souhaitée. Notre étude concerne l'élaboration d'aérogels (mousses) organiques destinés à la préparation de microballons pour cibles de pré-ignition. Lors de ces expériences, les cibles ne contiendront aucune charge de

DT. En revanche, les mousses composant les différents microballons seront dotées d'éléments métalliques spécifiques. Selon les besoins actuels du projet, nous concentrerons nos travaux sur la réalisation de mousses contenant l'élément titane (mousses dopées titane).

4. Cibles de pré-ignition : des microballons de polymère.

L'élaboration de cibles laser pour le LMJ nécessite la réalisation de microballons de polymères. Ces microballons sont constitués d'aérogels organiques et se présentent sous la forme de billes creuses de 2 mm de diamètre, disposant d'une paroi polymérique de 100 μm d'épaisseur. La réalisation de cette géométrie particulière nécessite un procédé de polymérisation en suspension particulier, appelé technique de tri-injection (Cf. Figure 2). Lors de ce procédé, un "cœur" de D_2O est introduit à l'intérieur d'une goutte organique contenant un mélange de monomères. Cette goutte biphasique est ensuite polymérisée dans une phase continue aqueuse de façon à générer une coquille polymérique. Le gel obtenu subit ensuite un séchage au CO_2 supercritique afin d'obtenir un micro-ballon en mousse.

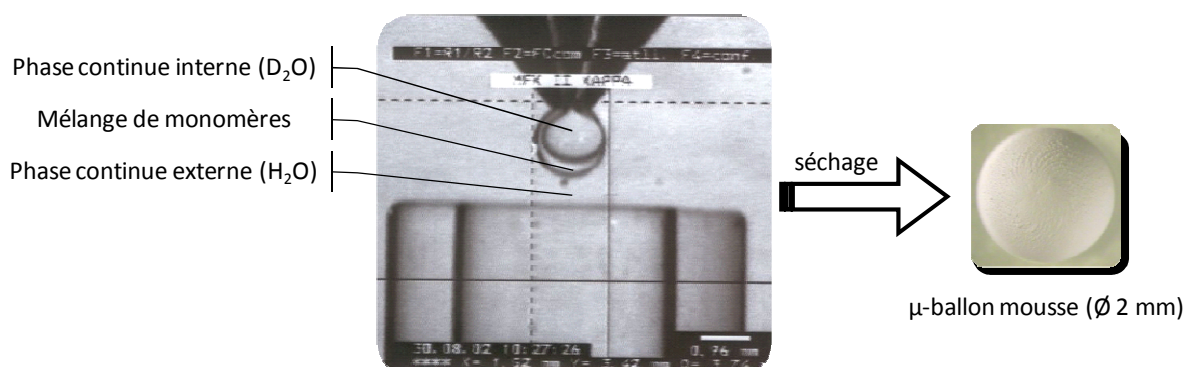


Figure 2 : Procédé de réalisation de micro-ballons mousse par injection triphasique.

Le développement de microballons pour cibles de pré-ignition nécessite la réalisation de matériaux particuliers. Ceux-ci doivent se présenter sous la forme d'aérogels organiques contenant 1% atomique de titane. La réalisation de tels matériaux requiert l'utilisation d'un monomère très spécifique. Celui-ci doit notamment disposer d'une teneur élevée en titane, tout en faisant preuve d'une bonne compatibilité avec le procédé de tri-injection. Par cette compatibilité, nous entendons que le monomère doit disposer d'une bonne réactivité vis-à-vis des agents réticulants employés (DVB et TMPTA), ainsi qu'une stabilité suffisante en présence d'une phase aqueuse. En outre, en accord avec la texture d'aérogel organique recherchée, le matériau final devra présenter une faible masse volumique ainsi qu'une

importante surface spécifique. Qui plus est, il est nécessaire que la répartition du titane soit la plus homogène possible au sein de la structure poreuse.

5. Cahier des charges et plan de développement.

D'après la description énoncée ci-dessus, notre matériau devra disposer des caractéristiques suivantes :

- Morphologie d'un aérogel organique. Cela signifie une masse volumique comprise entre 100 et 250 mg/cm³ ainsi qu'une importante porosité (surface spécifique supérieure à 300 m²/g).
- Teneur en agent dopant (titane) de 1% atomique et répartition homogène de celui-ci.

De tels matériaux seront réalisés à partir du procédé d'injection triphasique défini précédemment. Cela signifie que ces polymères seront obtenus à partir d'un complexe polymérisable de titane de type vinylique. Afin d'être compatible avec ce mode d'injection, ce monomère "dopé" devra répondre aux critères suivants :

- Soluble dans le diluant employé lors de la polymérisation : le dibutylphthalate (DBP).
- Stable à une température à 90 °C et en présence d'eau.
- Teneur importante en Ti.

La première partie de notre étude sera donc consacrée à la recherche du monomère le plus pertinent par rapport à notre cahier des charges. Dans la deuxième partie, nous traiterons du développement de matériaux dopés, de la synthèse du complexe de Ti polymérisable jusqu'à la réalisation d'aérogels dopés Ti. La troisième partie sera consacrée à la caractérisation et à l'étude structurale de ces matériaux.

Première partie :
Etude bibliographique

Chapitre I. L'élément titane – généralités et applications.

1. Introduction.

Avec une réserve mondiale totale de 2 milliards de tonnes, le titane est le quatrième métal le plus abondant dans la croûte terrestre. Le titane a été découvert pour la première fois en 1791 par un géologue amateur et pasteur William Gregor. Celui-ci découvrit un sable noir à proximité de la paroisse de Manaccan, au sud-ouest du Royaume-Uni. Ce sable (ilménite), attiré en présence d'une aimantation, s'est avéré après analyse être composé de deux oxydes métalliques différents : de l'oxyde de fer ainsi que 45.25% d'un oxyde métallique blanc non identifié ne répondant pas aux propriétés des éléments déjà connus.

En parallèle, Frantz-Joseph Müller de Reichenstein produisit une substance similaire qu'il ne parvint pas à identifier. C'est finalement le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth qui, indépendamment des précédentes découvertes, caractérisa ce nouvel élément (à partir de la rutile) et lui donna le nom de Titane en hommage aux titans, divinités primordiales de la mythologie grecque.

Les premiers procédés d'extraction du titane furent laborieux : en effet, le procédé de réduction de l'oxyde de titane par chauffage en présence de carbone généralement utilisé pour les autres métaux conduisit à l'obtention de carbure de titane (TiC). Afin de parvenir au métal pur, l'oxyde du d'abord être converti en chlorure (TiCl₄) par un procédé de carbochloration (cf. Figure 3). Le métal pur (99.9%) fut obtenu pour la première fois en 1910 par Matthew A. Hunter, après chauffage du TiCl₄ en présence de sodium.

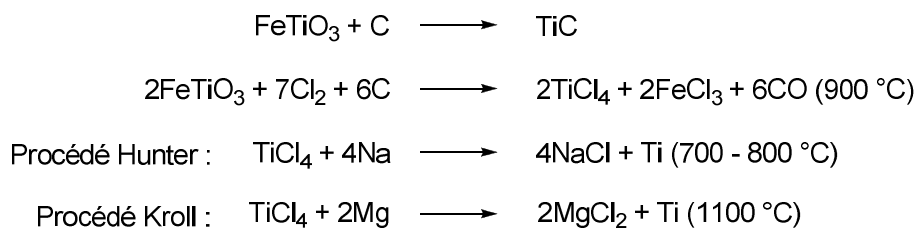


Figure 3 : Procédés de production du titane.

Le titane n'était alors utilisé qu'en laboratoire, jusqu'à ce que William Justin Kroll développe en 1932 un procédé de réduction du TiCl_4 en présence de calcium. Quelques années plus tard, le calcium fut remplacé par le magnésium. Cette voie de synthèse, appelée procédé Kroll, est toujours employée pour la production industrielle de titane.¹ Le coût de production du titane a très peu évolué depuis la deuxième guerre mondiale et varie entre 8 et 10\$/Kg. Son excellent rapport résistance/poids (aussi résistant que certains aciers tout en étant 45% plus léger), sa résistance à la corrosion (passivation par formation d'une couche très adhérente de TiO_2), son excellente tenue thermique ainsi que sa biocompatibilité rendent ce métal particulièrement utile dans de nombreux domaines (militaire, aérospatiale, électronique, mécanique haute performance, prothèses médicales, ...)

Etant donné ses propriétés thermiques et mécaniques particulières, le titane trouve une utilité dans de nombreuses applications. Les différents degrés d'oxydation de ce métal ne sont pas moins dénués d'intérêt. Ceux-ci se présentent soit sous forme d'oxydes (TiO_2) ou de complexes de Ti(III) et Ti(IV).

2. Les particules de TiO_2 .

Le dioxyde de titane (TiO_2) est l'oxyde de titane le plus répandu. Celui-ci se trouve dans la nature à l'état de minéral, plus particulièrement le rutile, l'anatase et la brookite. Cet oxyde métallique est particulièrement réputé pour son importante activité photocatalytique. En effet, lorsque cet oxyde est associé à un métal noble, les électrons photo-générés en présence d'un rayonnement UV sont capables de réduire les espèces ioniques présentes à l'interface métal/semiconducteur. De la même façon, la lacune électronique ainsi créée au sein de l'oxyde de Ti lui octroie un important pouvoir oxydant ($E^0 \sim 2.5\text{V}$, pour comparaison $E^0(\text{Au}) = 1.76\text{V}$)².

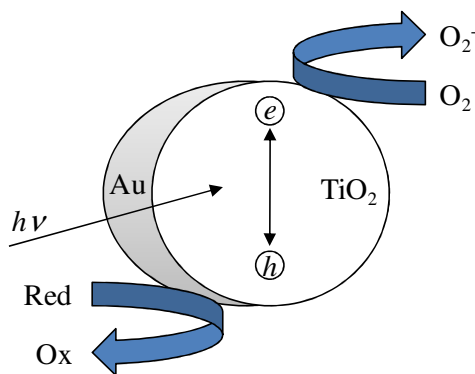


Figure 4 : Procédé de transfert de charge à l'interface d'une nanoparticule Au/ TiO_2 .

Cette propriété rend le dioxyde de titane particulièrement intéressant vis-à-vis de la plupart des activités liées à la photocatalyse.³⁻⁵ Par ailleurs, les radicaux générés au cours du processus photochimique trouvent leur application dans certains traitements antibactériens (purification de l'air et de l'eau)⁶ et antitumoraux.⁴

Compte tenu des propriétés énoncées plus haut, l'utilisation des particules de TiO_2 en vue de la réalisation de polymères dopés paraît judicieuse et a déjà été envisagée pour diverses applications (au sein d'électrolytes par exemple)⁷. Afin de parvenir à la réalisation de matériaux composites à partir de TiO_2 , il existe des stratégies de synthèses permettant de disperser des particules métalliques de taille nanométrique ou micrométrique dans le milieu réactionnel avant polymérisation.⁸ La dispersion de nanoparticules de TiO_2 dans des polymères de type poly(vinylpyrrolidone) et poly(méthacrylate)⁹ a été effectuée de cette façon.

3. Les complexes de titane(III) et titane(IV) .

La chimie des complexes de titane est très versatile, dans la mesure où ce métal est capable de se lier avec un grand nombre de fonctionnalités (cyclopentadiényles, alcools, carboxylates, oximes, imines, amines, imides, oxazolines, ...). La grande majorité des complexes de Ti décrits dans la littérature sont obtenus à partir d'un dérivé de titane(III) ainsi que trois principaux dérivés de départ du titane(IV).

Le trichlorure de titane (TiCl_3) est rarement employé tel quel dans l'élaboration de complexes. Il s'agit préférentiellement de sa forme complexée $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$.

Le tétrachlorure de titane (TiCl_4) constitue le réactif principal. Il permet principalement l'obtention du Titane métal par le procédé de Kroll. Ce composé est principalement obtenu par carbochloration de minéral (Ilménite) à une température située entre 800 et 1200 °C.¹⁰

Le Dichloro-bis(cyclopentadienyl)titane(IV) ou Dichlorure de titanocène est fréquemment utilisé en synthèse organique, principalement en tant que source de $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$. Ce complexe présente également des propriétés cytotoxiques intéressantes et peut être utilisé comme tel en tant qu'anti-tumoral.¹¹ Celui-ci s'obtient par réaction du cyclopentadiénylesodium sur le tétrachlorure de Titane dans le THF.¹²

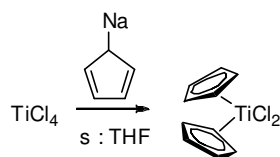


Figure 5 : Synthèse du Dichloro-bis(cyclopentadienyl)titane(IV).

Les Alkoxytitanes ($\text{Ti}(\text{OMe})_4$, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$, $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$), fréquemment employés pour la réalisation de dépôts par voie sol-gel, sont également d'excellents précurseurs de départ pour la synthèse de clusters métalliques. Leur réactivité est importante, notamment en présence d'eau et d'alcools. Différentes voies de synthèse de ces alkoxydes existent, comme la réaction directe d'un alcool sur le tetrachlorure de Ti, ou plus avantageusement la synthèse par voie électrochimique.¹³

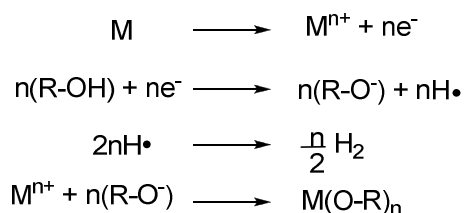


Figure 6 : Procédé électrochimique de synthèse d'alkoxydes métalliques.

L'utilisation de ce métal sous forme complexée par différents ligands organiques présente une multitude d'intérêts, particulièrement en synthèse organique¹⁴ et en chimie des polymères, dans laquelle ces systèmes jouent un rôle prépondérant dans la polymérisation des oléfines, depuis le catalyseur de Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$)¹⁵ jusqu'à des systèmes plus récents.¹⁶

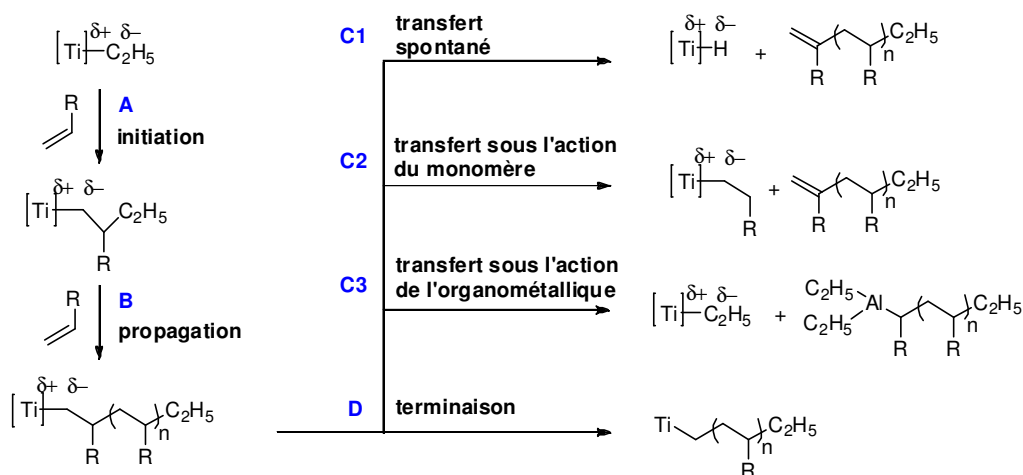


Figure 7 : Schéma global de polymérisation des oléfines par le catalyseur de Ziegler/Natta.

Les complexes de titane(IV) peuvent être également employés en tant que catalyseurs pour les réactions d'époxydation énantiosélective d'alcools allyliques¹⁷⁻²¹ ou encore utilisés en association avec d'autres éléments.²²⁻²⁶ Les complexes de Ti supportés sur silice constituent des agents oxydants employés dans certaines réactions d'époxydation d'alcènes,^{22, 23} ou encore dans la décontamination d'eaux souillées,²⁴ tandis que les clusters titane/cobalt sont utilisés en tant qu'agent d'hydrogénation sélective.²⁵ Les complexes de titane(IV) présentent également un intérêt médical. En effet, leur propriété cytotoxique peut être bénéfique dans la désinfection ainsi que le traitement de certains cancers.²⁷⁻³¹

4. Conclusion.

L'élément titane dispose de propriétés physico-chimiques particulières, présentant des intérêts dans l'élaboration de matériaux aux propriétés variées. Cela concerne aussi bien le secteur de la métallurgie, dans lequel le titane représente un élément d'alliage de choix, que le secteur de la chimie des polymères, plus particulièrement les matériaux composites obtenus par dispersion de particules de TiO_2 dans une matrice polymérique. Dans le contexte de notre étude, les restrictions imposées par le procédé de synthèse des microballons ne nous permettent pas d'utiliser une telle technique. L'utilisation d'un complexe de titane polymérisable représente en revanche une alternative idéale.

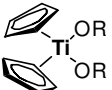
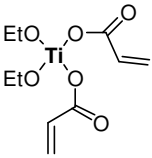
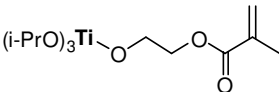
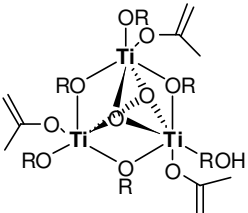
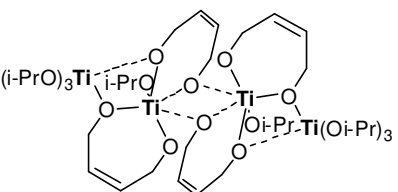
Chapitre II. Les complexes de titane appliqués aux matériaux.

1. Introduction.

Notre étude porte sur la réalisation de copolymères poreux à partir d'un complexe polymérisable de titane. Le matériau final doit disposer d'un taux de titane élevé (1% atomique) sans que le monomère dopé Ti interfère sur la structure poreuse et la tenue mécanique du polymère. Une solution consiste à réduire au maximum la quantité de monomère dopé Ti nécessaire pour atteindre les 1% atomique. Cela suppose donc d'utiliser un complexe de titane polymérisable disposant de la teneur métallique la plus élevée possible.

Différents complexes polymérisables de titane sont déjà décrits dans la littérature. Il s'agit principalement de complexes monométalliques et polymétalliques (clusters) utilisant des fonctions chélatrices telles que les acrylates (OAc), les méthacrylates (OMc), les vinylbenzoates [$\text{OOCPh}(\text{CH}=\text{CH}_2)$], les vinylphénolates [$\text{OPh}(\text{CH}=\text{CH}_2)$] ou encore les méthacrylates d'hydroxyéthyle (HEMA). Les alkoxydes de titane sont le plus généralement utilisés en tant que réactif de départ, étant donné leur forte réactivité à température ambiante vis-à-vis les fonctions alcools et carboxylates. Le Tableau 1 référence ces différents complexes de façon non exhaustive.

Tableau 1 : Principaux complexes polymérisables de Titane (monomères vinyliques) décrits dans la littérature.

entrées	monomères	teneur en Ti (% massique)	références
1	 $R = \text{OMc}, \text{OOCPh}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	10,1 - 14,9%	32, 33
2		17,1%	34
3		13,5%	35, 36
4		22,4%	37
5	 $\text{Ti}_m\text{O}_n\text{OR}^1_l(\text{OR}^2)_p$	19,0%	38
6	$\text{OR}^1 = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{OPr}, \text{Oi-Pr}$ $\text{OR}^2 = \text{OAc}, \text{OMc}, \text{HEMA}, \text{OOCPh}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	17,6 – 32,9%	39-44

2. Les monomères monométalliques.

A cette définition nous rattachons tous les monomères contenant un seul centre métallique entouré par un ou plusieurs ligands polymérisables, reliés au dit métal par l'intermédiaire de liaisons organométalliques ou ioniques (entrées **1** à **3** du Tableau 1). Les alkoxytitanes sont avantageusement employés en tant que réactifs de départ. Nous noterons cependant que la réalisation de monomères acryliques et méthacryliques a aussi été envisagée à partir de titanocènes (entrée **1** du Tableau 1).

2.1. Monomères monométalliques à base de titanocène.

Les complexes de type biscarboxylate de dicyclopentadiényltitane ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCR})_2$) sont étudiés depuis plusieurs décennies ($\text{R} = \text{alkyles, alkyles halogénés, alcènes, alcynes, phényles substitués, hétérocycles, ...}$).⁴⁵ Une réaction d'échange entre un chlore du dichlorure de titanocène et un acrylate permet d'accéder à des complexes polymérisables de titane. Une première synthèse de monomères organométalliques à partir de dichlorure de bis(cyclopentadienyl)titane(IV) (Cp_2TiCl_2) a ainsi été effectuée dans les années 60.³²

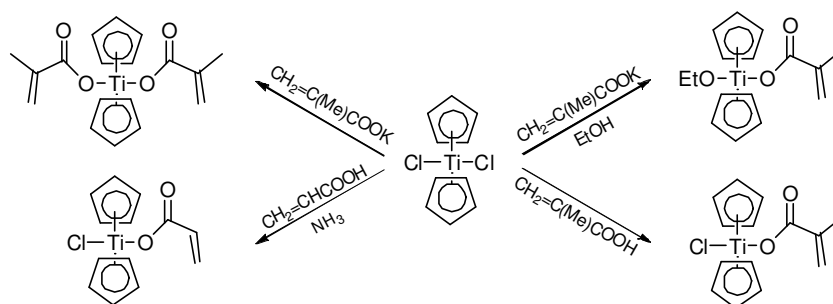


Figure 8 : Monomères organométalliques obtenus à partir du dichlorure de titanocène.

Ces complexes présentent notamment une bonne solubilité dans la plupart des solvants usuels, ainsi qu'un taux de Ti pouvant atteindre les 16% massique, ce qui représente une teneur élevée pour un complexe monométallique. Le développement de ces dérivés acryliques et méthacryliques ne s'est cependant pas poursuivi. La réalisation de matériaux copolymères à base de titanocène a tout de même été étudié par R. Cook et al.⁴⁶ d'une façon détournée. En effet, celui-ci a préparé un copolymère linéaire à base de titanocène, par réaction directe du Cp_2TiCl_2 sur un copolymère de type polyméthacrylate (cf. Figure 9).

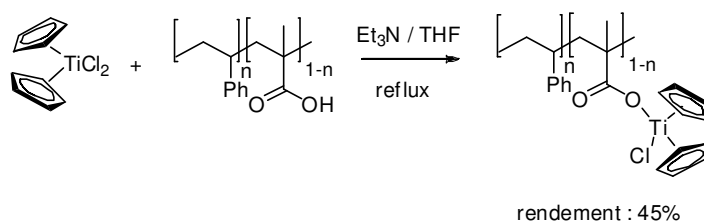


Figure 9 : Fonctionnalisation d'un polymère par substitution directe d'un titanocène.

Avec un excès de Cp_2TiCl_2 et une dilution suffisamment importante, ce procédé permet l'obtention d'un polymère dopé avec rendement de 45%. Un effet négatif est cependant

à souligner : La suppression de l'excès de Cp_2TiCl_2 est impossible, le matériau devenant à ce moment complètement insoluble et inutilisable (phénomène de réticulation mis en cause).

Plus récemment, notre équipe s'est intéressée à la synthèse de monomères dopé au Ti à partir d'un titanocène, notamment à travers la réalisation d'un monomère styrénique,^{33, 47} le bis(vinylbenzoate) de titanocène. Cette réaction s'effectue dans le chloroforme en présence d'eau. L'action de l'eau sur le dichlorotitanocène suit un mécanisme mis en évidence par E. Erasmus et al.⁴⁸ Cette synthèse est présentée Figure 10.

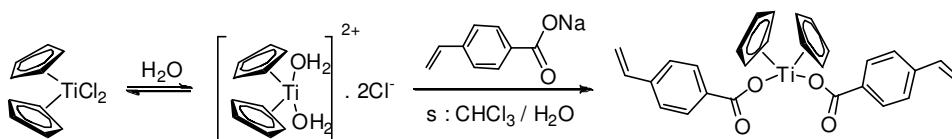


Figure 10 : Synthèse du bis(vinylbenzoate)titanocène

Le monomère styrénique ainsi obtenu a notamment permis l'obtention de massifs de polymères présentant des taux de Ti de 8% massique. Ces massifs présentent cependant une importante friabilité. La stabilité du complexe dans le mélange de polymérisation est mise en cause.^{33, 47}

2.2. Monomères métalliques obtenus à partir d'alkoxytitanes.

Différents complexes polymérisables de titane utilisant les alkoxytitanes en tant que source métallique ont été développés cette dernière décennie. Bien que ces monomères se présentent en grande partie sous la forme d'oxo-clusters, nous notons tout de même l'existence de certains complexes monométalliques. Une première approche (entrée 2) assez semblable à celle effectuée à partir des titanocènes consiste à faire réagir directement un acide acrylique sur du tétraéthoxytitanate.³⁴ Différents monomères peuvent ainsi être obtenus, simplement en faisant varier la stoechiométrie de la réaction.

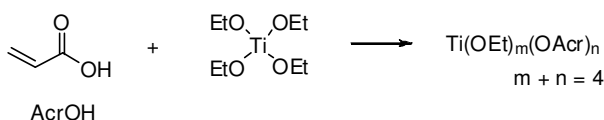


Figure 11 : Synthèse d'un acrylate de titane(IV)

En 2000, Gray et al. mentionnent l'obtention de nouveaux complexes polymérisables de Ti : Le (2-méthacryloxyéthoxy)triisopropoxytitane(IV) (entrée **3** du Tableau 1) et le (méthacryloxyéthylacetoacetonato)triisopropoxytitane(IV). Ces complexes ont servi à l'élaboration de micro-ballons en mousse disposant d'une teneur en titane de 0.1% atomique.³⁵ Cependant, aucune donnée concernant la synthèse et la caractérisation de ces monomères n'a été communiquée. En revanche, Ivanovinci et al. proposent dans des travaux publiés en 2008 une voie de synthèse en vue de l'obtention d'un monomère à partir de l'acétoacétate de 2-(méthacryloyloxy)éthyle (cf. Figure 12).³⁶

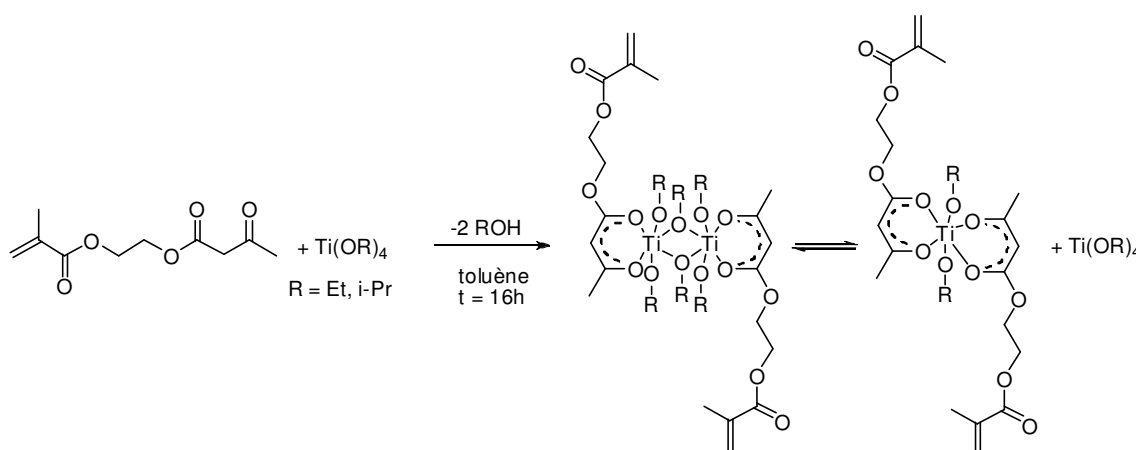


Figure 12 : Coordination des alkoxydes de titane avec l'acétoacétate de 2-(méthacryloyloxy)éthyle.

Le complexe généré de cette façon se présente sous la forme d'un dimère, dans lequel les deux centres métalliques sont reliés entre eux par deux ponts oxo. L'équilibre entre les formes bimétalliques et monométalliques est dû à une réaction d'échange de ligands. Ce monomère a notamment permis la réalisation de matériaux par polymérisation radicalaire contrôlée et a été caractérisé par Infrarouge et RMN du solide.³⁶ Les analyses ainsi effectuées montrent que la coordination du titane est toujours maintenue après la polymérisation.

3. Les monomères polymétalliques (clusters).

Les clusters métalliques jouent un rôle important dans l'élaboration de matériaux hybrides. Les oxo-clusters de titane (entrées **4**, **5** et **6** du Tableau 1) sont des complexes polymétalliques de formule générale $\text{Ti}_m\text{O}_n(\text{OR}^1)_l(\text{OOCR}^2)_p$. Aujourd'hui, leur taille varie de 5 à 25 Å tandis que leur nucléarité (nombre d'atomes de Ti m) varie de 2 à 18. Les centres

métalliques présentent des nombres de coordinations variant de 4 à 6, ces centres étant liés l'un à l'autre par des ponts oxo ou alkoxo. En périphérie du cluster nous retrouvons en général des ligands à fort pouvoir complexant (β -dicétones, carboxylates, phosphonates, ...) ⁴⁴.

Les clusters polymérisables sont généralement obtenus par condensation d'alkoxytitanes en présence de monomères aux propriétés chélatrices, notamment les acides acryliques ou méthacryliques. La littérature fait état de clusters polymérisables présentant une nucléarité variable.

3.1. Les clusters de nucléarité 3.

Le premier cluster référencé, l'oxoénolate trimétallique $\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{Oi-Pr})_5(\text{OCMe}=\text{CH}_2)_3(\text{i-PrOH})$ (entrée **4** du Tableau 1), est généré par une condensation aldolique de l'acétone en milieu anhydre (cf. Figure 13).

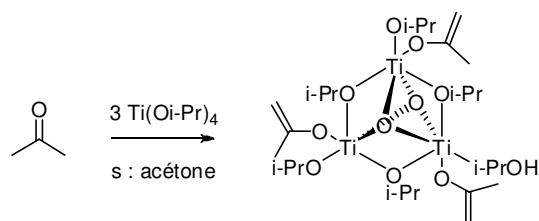


Figure 13 : Synthèse du cluster $\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{Oi-Pr})_5(\text{OCMe}=\text{CH}_2)_3(\text{i-PrOH})$ par condensation aldolique.

Ce complexe, déjà développé par le CEA en 1996 en vue de la réalisation de matériaux pour cibles laser, a permis l'obtention d'aérogels de copolymères (styrène et DVB) présentant un taux de 0.44% massique de titane, ce qui est 55% inférieur aux taux théoriques.³⁷ Une telle observation laisse supposer que le précurseur métallique s'hydrolyse partiellement durant la polymérisation.

3.2. Clusters de nucléarité 4.

Toujours dans le but de développer des matériaux dopés Ti pour cibles laser présentant un taux métallique plus important, un nouveau cluster de titane a été développé quelques années plus tard. Ce complexe polymérisable de formule $\text{Ti}_4(\text{Oi-Pr})_8(\text{OCH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_4$ (entrée **5** du Tableau 1) est obtenu par condensation d'un diol (*cis*-But-2-ene-1,4-diol) sur du tétraisopropoxytitan (cf. Figure 14).³⁸

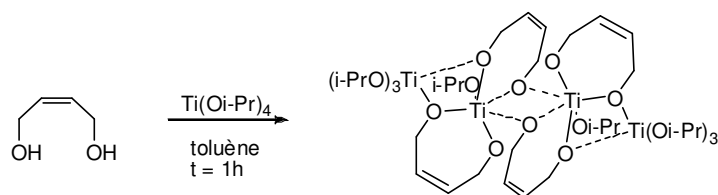


Figure 14 : Synthèse du cluster $\text{Ti}_4(\text{Oi-Pr})_8(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O})_4$.

Des aérogels de faible masse volumique (49 mg/cm^3) ont été obtenus par copolymérisation en émulsion de ce cluster en présence de styrène. Ces mousses particulièrement poreuses disposent d'un taux maximal de Ti de 0.77% massique. Ces taux mesurés par microanalyses sont 10 à 45% inférieurs à ceux estimés d'après le mélange de monomères, indiquant une hydrolyse des liaisons entre le métal et le ligand polymérisable.

Des clusters polymérisables de masses similaires ont été développés par Moraru et al. en 2002. Il s'agit de complexes acryliques et méthacryliques de formule $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{Oi-Pr})_6(\text{OOCR})_6$.³⁹ Ces monomères sont synthétisés par mise en solution du tétraisopropoxytitané dans l'acide acrylique correspondant. Le complexe acrylique généré a permis la réalisation de matériaux hybrides présentant des taux de dopage en Ti atteignant 4.7% massique, ce qui représente l'une des teneurs en titane la plus importante observée dans un matériau polymérique jusqu'à présent.

3.3. Clusters de nucléarité 6.

Les clusters de formule $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OMc})_8$ et $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr})_8(\text{OAc})_8$ se synthétisent suivant la même procédure que le complexe décrit précédemment, à savoir la réaction de l'acide acrylique ou méthacrylique sur un alkoxytitané. Schubert et al. proposent un mécanisme de synthèse illustré Figure 15. Partant du principe que la formation de ponts oxo entre les atomes de titane est cinétiquement plus lente que la substitution des fonctions alcoolates par l'acide, un complexe intermédiaire de formule $[\text{Ti}_3(\text{OEt})_8(\text{OMc})_4]_n$ se formerait, l'hydrolyse de ce dernier aboutissant à la formation du cluster attendu.⁴¹

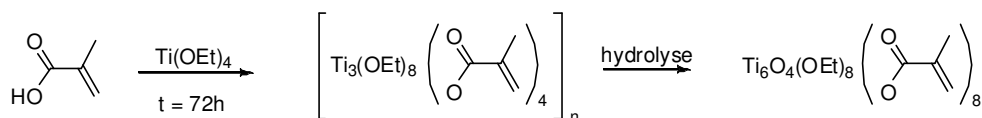


Figure 15 : Mécanisme envisagé pour la synthèse du complexe $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OMc})_4$.

Les clusters de formule $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OMc})_8$ ont servi à l'élaboration de matériaux hybrides par copolymérisation avec du méthacrylate de méthyle.⁴⁰ Le ratio de cluster utilisé est de 5% massique (1% massique de titane dans le copolymère PMMA). Des analyses thermogravimétriques ont montré que la présence de cluster améliorait la tenue thermique du polymère (+73 K) et augmentait sa transition vitreuse. Des observations par microscopie à force atomique ont permis de mettre en évidence que les clusters ne se répartissaient pas de façon homogène dans la matrice, mais s'accumulaient sous la forme d'agrégats (Cf. Figure 16).

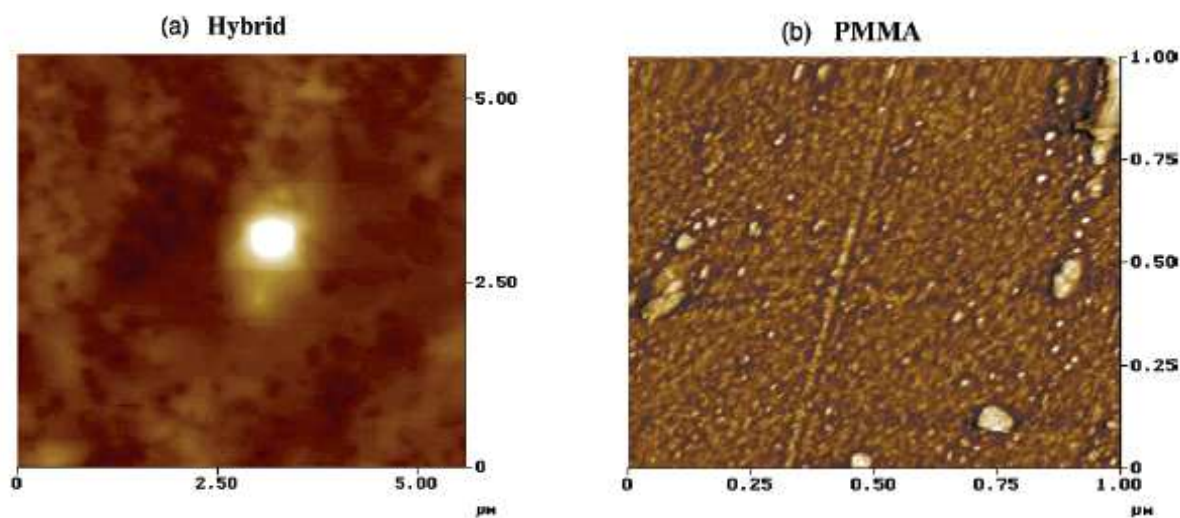


Figure 16 : Observations de matériaux de type polyméthacrylate de méthyle par Microscopie à Force Atomique (AFM). (a) : matériau hybride (cluster $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OMc})_8$ incorporé); (b) : polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pur.

3.4. Clusters de nucléarité 9.

Le cluster $\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{OPr})_4(\text{OMc})_{16}$ est le complexe possédant le nombre moyen de fonctions carboxylates par atome de titane le plus élevé (1.78 OMc/Ti contre 1.5 pour $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{Oi-Pr})_6(\text{OOCR})_6$ et 1.33 pour $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OMc})_8$). L'accès à ce complexe est rendu possible grâce à l'utilisation d'un excès d'acide méthacrylique (4 équivalents).⁴²

3.5. Clusters de nucléarité 16.

Ces clusters de formule $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}\text{OEt}_{32-x}(\text{OOCPhCH=CH}_2)_x$ se différencient des autres dans la mesure où leur synthèse s'effectue en 2 étapes.

La première étape de la synthèse consiste en la réalisation préalable du "cœur" métallique $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}\text{OEt}_{32}$. Ce cluster est obtenu par hydrolyse contrôlée du tétraéthoxytitanate dans une autoclave à 100 °C pendant 2 semaines.⁴⁹ L'importante labilité des fonctions éthoxy présentes à la surface de ce cluster rend celui-ci particulièrement sensible à l'humidité et l'atmosphère ambiante, mais en fait le précurseur idéal pour les réactions de transalcoolation.

Les monomères organométalliques seront ensuite générés par une post-fonctionnalisation de ce "cœur" (cf. Figure 17). Celle-ci s'effectue au moyen d'une transalcoolation contrôlée des fonctions éthoxy. La cinétique et le degré de substitution peuvent être ajustés en modifiant la nature du substituant : plus celui-ci aura un caractère acide, plus le degré de substitution sera élevé. Lorsque des alcools aliphatiques sont employés, au maximum 8 fonctions éthoxy seront substituées (pour les alcools à pK_a faible comme le méthanol). En revanche, lorsque des réactifs plus acides sont employés (phénol), l'intégralité des 16 fonctions éthoxy terminales est substituée. De cette manière, la post-fonctionnalisation du cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}\text{OEt}_{32}$ en présence de méthacrylate d'hydroxyéthyl et de 4-acétoxystyrène a permis l'obtention d'une variété de monomères.⁴⁴

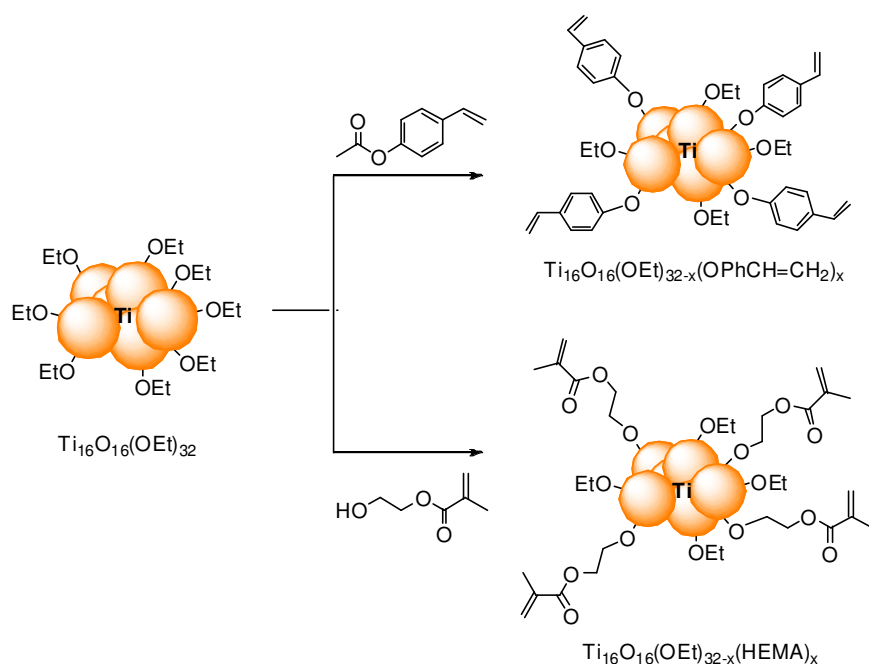


Figure 17 : Post-fonctionnalisation du cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}\text{OEt}_{32}$.

La copolymérisation de ces clusters a été effectuée en présence de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) et a conduit à l'obtention de polymères contenant jusqu'à 6%

massique de titane. Le cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}\text{OEt}_{24}\text{HEMA}_8$ a notamment permis de générer des matériaux dopés titane par copolymérisation avec du méthacrylate d'hydroxyéthyle sous UV.⁴³ Les caractérisations de ces matériaux par diffusion RX aux petits angles (SAXS) et par microscopie à transmission (TEM) révèlent que le cluster de Ti est présent dans le polymère sous forme d'agrégats de 80 à 180 nm (cf. Figure 18). Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique effectuée a mis en évidence que la présence de cluster de Ti engendre une amélioration de la tenue thermique du matériau (+70 °C).

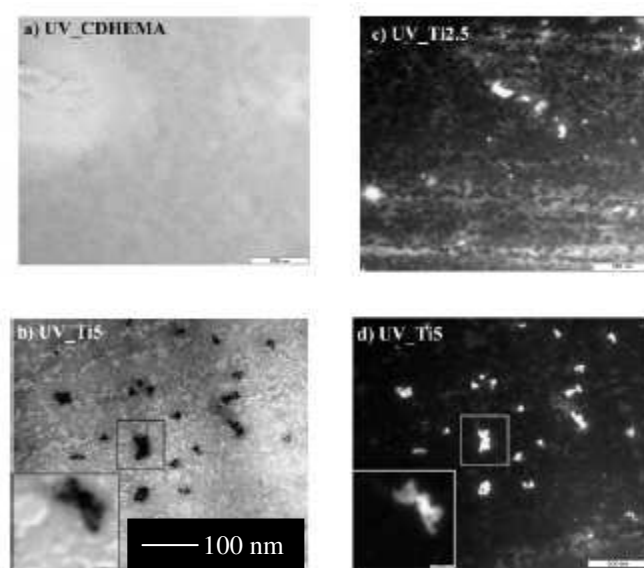


Figure 18 : Observation MET de l'agrégation du cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}\text{OEt}_{24}\text{HEMA}_8$ dans une matrice de type polyméthacrylate.

4. Conclusion.

La littérature fait état de l'existence d'un nombre important de complexes de titane polymérisables disposant de teneurs métalliques très variables. Les restrictions imposées par notre cahier des charges vont nous orienter vers les systèmes disposant des teneurs en Ti les plus élevées. En effet, une quantité plus faible de complexe sera alors nécessaire pour atteindre la teneur en Ti visée. Cela va faciliter la réalisation de mousses dopées disposant de propriétés structurales similaires à celles d'une mousse dépourvue d'élément dopant. Dans cette démarche, les clusters de Ti seront privilégiés par rapport aux complexes monoatomiques, plus pauvres en titane.

Certains de ces clusters ont déjà permis l'obtention de matériaux dopés, même si leurs teneurs en Ti observées dans la littérature jusqu'à présent sont très inférieures à celles visées par le cahier des charges (10 fois plus faibles). Ces matériaux hybrides peuvent également présenter une inhomogénéité au niveau de la répartition du Ti, celui-ci étant condensé sous forme d'agrégats. Ces systèmes présentent également l'inconvénient majeur de s'hydrolyser rapidement en présence d'eau,^{27, 28, 50} ce qui va à l'encontre des critères établis par le cahier des charges (l'injection triphasique s'effectuant en milieu aqueux).

Compte tenu des observations effectuées, les monomères déjà décrits ne nous permettent pas de répondre à notre cahier des charges. Les seuls systèmes permettant de disposer d'une teneur en Ti suffisante dans les matériaux sont facilement hydrolysables et n'assurent pas une répartition homogène du titane dans le polymère. Il est donc nécessaire de développer un nouveau monomère associant à la fois de fortes teneurs en titane avec un système de chélation présentant des interactions métal-ligand suffisamment robustes, de façon à obtenir un monomère stable en présence d'humidité. Notre étude suivante va donc porter sur la recherche de complexes de titane présentant différents modes de chélation et répondant à ces deux critères.

Chapitre III. Développement d'un nouveau complexe de titane polymérisable.

1. Introduction.

Lors de l'étude bibliographique développée dans le chapitre précédent, nous nous étions concentrés sur les complexes polymérisables de titane décrits dans la littérature. Dans ces différents monomères dopés, ce sont des liaisons de chélation de type titane-oxygène (Ti-O) qui lient le métal au ligand polymérisable. Cependant, ces systèmes présentent l'inconvénient majeur de s'hydrolyser en présence d'eau, ce qui les rend de ce fait incompatibles avec notre cahier des charges. Il est donc nécessaire de synthétiser un nouveau complexe de titane polymérisable. Nous allons nous concentrer sur les autres modes de chélation de l'atome titane, de façon à déterminer quel système sera le plus à-même de concevoir et synthétiser le monomère dopé le plus approprié. Selon notre cahier des charges, ce système devra se démarquer en plusieurs points :

- Bonne résistance vis-à-vis l'humidité
- Forte teneur métallique
- Possibilité d'insertion d'un motif polymérisable.

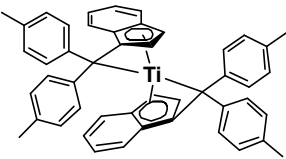
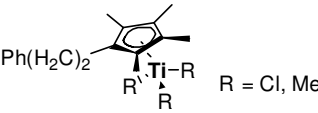
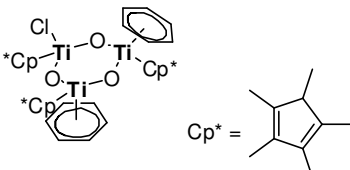
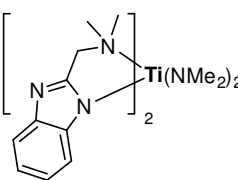
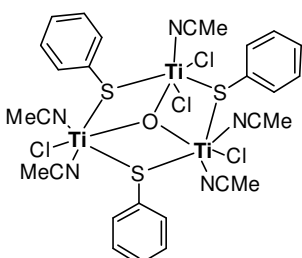
2. Différents modes de chélation de l'atome titane.

Dans notre étude, les complexes de titane seront ainsi regroupés en plusieurs familles, selon le type d'atomes impliqués dans la liaison métal-ligand. Nous choisissons de démarrer notre étude à partir de modes de chélation simples, nous entendons par ceci la recherche de complexes ne mettant en jeu qu'un seul type de liaison métal-ligand (les liaisons de chélation titane-carbone ou titane-azote par exemple). Par la suite, si aucune des structures recensées ne correspond à nos attentes, nous élargirons notre champ de recherche vers des systèmes plus complexes dans lesquels l'atome de titane est lié au ligand par plusieurs modes de chélation différents.

2.1. Chélation simple : Ti-C, Ti-N, Ti-S.

Nous ne reviendrons pas sur les systèmes de chélation de type Titane-Oxygène (famille Ti-O) dont l'étude a déjà été effectuée précédemment et a révélé que de tels systèmes ne nous permettaient pas de répondre à nos attentes. Le Tableau 2 référence des exemples représentatifs de complexes mettant en œuvre un seul type de chélation métal-ligand.

Tableau 2 : Principaux complexes mettant en œuvre des systèmes de chélation simples.

entrées	type de chélation	Complexes décrits	teneur en Ti	références
7	Ti-C		7,0%	51
8	Ti-C		12 – 15,3%	52
9	Ti-C		18,1%	53
10	Ti-N		9,9%	54-59
11	Ti-S		8,0%	60-62

2.1.1. Complexes de type Ti-C.

De par leur nature "tout carbone / hydrogène", ces complexes de type Ti-C ont été dans un premier temps plébiscités par le projet en raison de l'absence d'hétéroatomes. Cependant, l'essentiel de l'étude effectuée sur ces dérivés fait état d'une forte instabilité à l'eau et à la température de ces complexes. Un grand nombre d'entre eux sont d'ailleurs non-isolables et se présentent uniquement sous la forme d'intermédiaires de synthèse.^{63, 64} Les seules système isolés présentent une importante instabilité à l'air libre, hormis le complexe de l'entrée **8** du Tableau 2, dont la synthèse est présentée Figure 19.

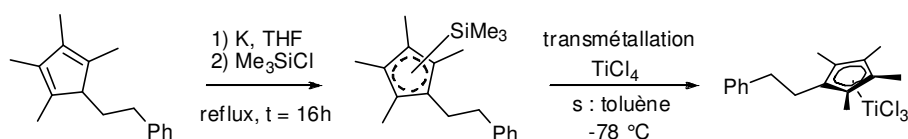


Figure 19 : Synthèse du trichloro-[1-(2-phényléthyl)-2,3,4,5-tetraméthylcyclopentadiényl] titane(IV).

Ce complexe, développé pour ses propriétés catalytiques lors de la polymérisation de l'éthylène, a également permis la réalisation d'autres précurseurs beaucoup moins stables.⁵² Compte tenu des observations effectuées sur les complexes de type titanocènes, notamment en terme de sensibilité vis-à-vis de l'eau, nous ne nous attarderons pas sur l'approfondissement de cette voie.

2.1.2. Complexes de type Ti-N.

De manière générale, cet unique mode de chélation entre l'élément titane et l'azote consiste en la coordination d'un atome de titane avec une (ou plusieurs) amines secondaires et/ou tertiaires (entrée **10** du Tableau 2). Ce mode de coordination impliquant seulement des atomes d'azote présente peu d'intérêt, étant donné la forte instabilité vis-à-vis de l'humidité des complexes générés.^{54, 58, 59} Nous ne le développerons donc pas en détail.

2.1.3. Complexes de type Ti-S.

Les complexes de titane basés sur un mode de chélation de type titane-soufre sont assez peu représentés dans la littérature. Les complexes de ce type présentent une grande instabilité vis-à-vis de l'humidité et de l'air, comme l'ont constaté J.T. Kim et al. lors de la tentative de synthèse du complexe Ti(SPh)₆ à partir du phénylthiolate de sodium.⁶² La

modification des équivalences de réactifs a conduit à la formation d'un cluster (entrée **11** du Tableau 2). Cette réaction est illustrée dans la Figure 20. Les auteurs expliquent l'apparition d'un pont oxo dans ce cluster par la présence de traces d'oxygène dans le solvant de synthèse. Aucune information sur la stabilité de ce système n'est cependant disponible.

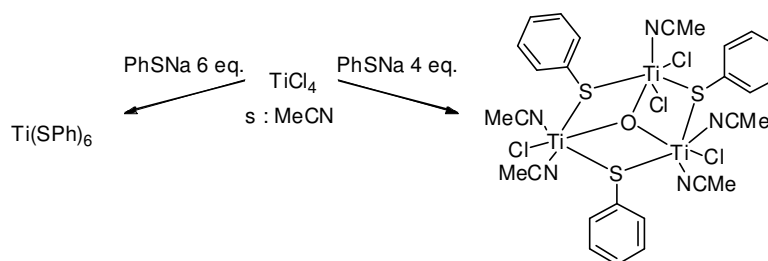


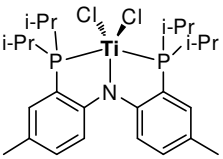
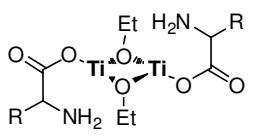
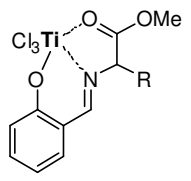
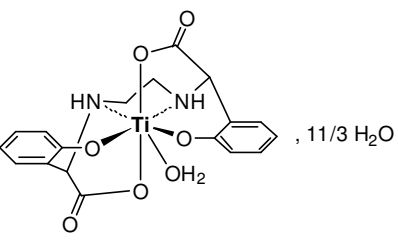
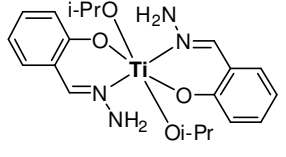
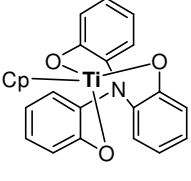
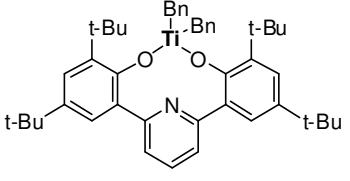
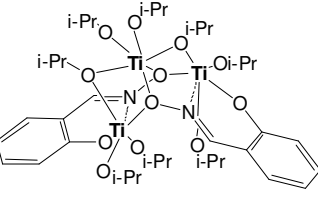
Figure 20 : Synthèse de phénylthiolates de titane(IV).

D'après les constats établis sur l'observation de ces 3 familles (Ti-C, Ti-N et Ti-S), nous pouvons conclure que l'élaboration de complexes à travers un mode de chélation unique n'est pas envisageable en terme de résistance à l'hydrolyse. Nous allons donc nous concentrer à présent sur les complexes constitués de ligands mettant en jeu plusieurs modes de chélation simultanément.

2.2. Chélation multiple : Ti-S + Ti-P, Ti-N + Ti-O.

Par chélation multiple, nous entendons que les ligands répertoriés dans cette classification chélatent le titane par au moins deux hétéroatomes différents. Les familles de ligands mettant en jeu des systèmes de chélation multiples sont peu répandues dans la littérature et peuvent se résumer à deux systèmes : les modes de chélation titane-soufre + titane-phosphore d'une part et titane-oxygène + titane-azote d'autre part. Notons que cette dernière famille (Ti-N + Ti-O) est très largement représentée. Le Tableau 3 référence les principaux ligands dotés de modes multiples de chélation du titane.

Tableau 3 : Principaux complexes mettant en œuvre des systèmes de chélation multiples.

entrées	types de chélation	complexes décrits	teneur en Ti	références
12	Ti-N + Ti-P <i>phosphinidène</i>		8,7%	65
13	Ti-N + Ti-O <i>acides aminés</i>		14,6 – 28,7%	66, 67
14	Ti-N + Ti-O <i>salicylaldimine</i>		8,9 – 12,6%	68-71
15	Ti-N + Ti-O <i>hydroxyphényl glycine</i>		9,7%	72, 73
16	Ti-N + Ti-O <i>hydrazone</i>		11 – 12,8%	73, 74
17	Ti-N + Ti-O <i>triamine trianionique</i>		7,2 – 14,2%	75-77
18	Ti-N + Ti-O <i>bis(phénol)pyridine</i>		6,7%	78
19	Ti-N + Ti-O <i>salicylaldoxime</i>		16,2%	79, 80

2.2.1. Complexes de type Ti-N + Ti-P.

Les ligands de la famille des phosphinidènes (PNP) représentent les systèmes combinant la chélation de l'azote et du phosphore les plus intéressants en terme de stabilité du complexe généré. Très peu d'exemples de chélation de métaux du groupe IV à partir de ce ligand sont mentionnés dans la littérature. Mindiola et al. ont notamment étudié la complexation du titane(III) à travers un tel système (Cf. Figure 21).⁶⁵

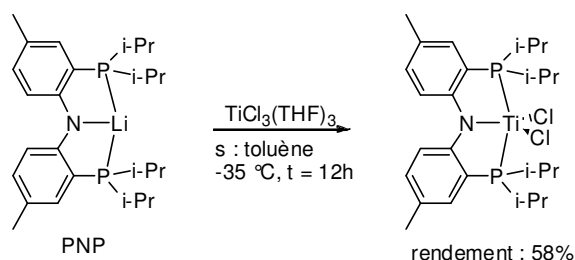


Figure 21 : Complexation du titane(III) par un ligand de type phosphinidène (PNP).

2.2.2. Complexes de type Ti-N + Ti-O.

Dans cette famille nous incluons les ligands permettant d'établir simultanément des liaisons de chélation de type titane-azote et titane-oxygène. Un grand nombre de complexes de titane associant ces deux modes de chélation sont décrits. En effet, les ligands utilisés pour élaborer ces complexes se trouvent de manière abondante dans la nature, comme les acides aminés. Par ailleurs la chimie de ces ligands reste assez simple, si bien que la majorité de complexes mentionnés dans le tableau sont accessibles au moyen de très peu d'étapes de synthèse. Enfin, la majorité de ces complexes ont l'avantage indéniable de disposer d'une bonne résistance à l'humidité.^{77, 81}

- Les acides aminés et leurs dérivés.

Les premiers ligands mentionnés lorsque nous évoquons les liaisons métalliques de type Ti-N + Ti-O sont les acides aminés (ligands amino-carboxylates). Leur abondance naturelle en fait de bons candidats en vue de l'élaboration de complexes, comme dans le cas de la glycine et la lysine (entrée **13** du Tableau 3). Par ailleurs, comme l'a été montré par U. Schubert, ces ligands amino-carboxylates mis en présence d'alkoxydes métalliques constituent des systèmes considérablement plus stables vis-à-vis le clivage hydrolytique par rapport aux ligands acétates.⁶⁶ Il a cependant été démontré que dans certains cas, comme lors de

l'utilisation de la lysine, la présence d'eau peut engendrer une réaction catalytique de l'alkoxyde conduisant à la synthèse du 3-Aminocaprolactame (cf. Figure 22) et le clivage du centre métallique.

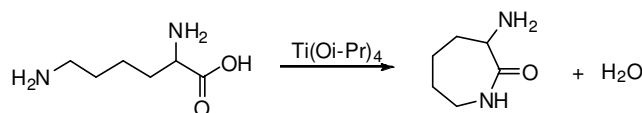


Figure 22 : Synthèse du 3-aminocaprolactame par action d'un alkoxyde métallique sur la lysine.

Etant donné le potentiel de chélation des acides aminés vis-à-vis des éléments métalliques du groupe 4, des ligands dérivés de ces structures ont rapidement été développés. Ceci est le cas notamment des systèmes chélatants de type salicylaldimines, obtenus par réaction de la salicylaldéhyde sur le chlorhydrate d'un ester méthylique d'acide aminé (Cf. Figure 23).^{68, 69} La réaction de TiCl₄ sur le ligand ainsi synthétisé permet d'obtenir rapidement le complexe de Ti correspondant avec de bons rendements.

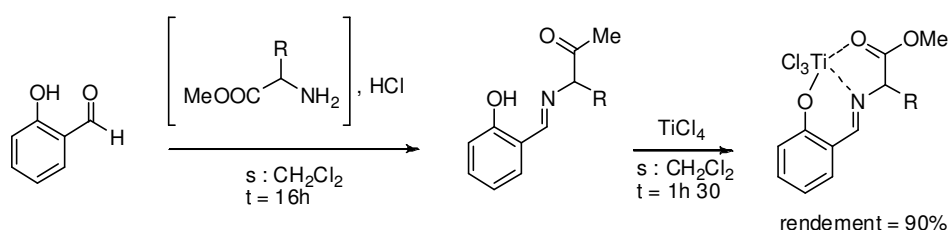


Figure 23 : Synthèse du ligand salicylaldimine à partir de la salicylaldoxime et réalisation d'un complexe de Titane.

Le complexe ainsi obtenu présente néanmoins une certaine sensibilité vis-à-vis de l'humidité. Une étude par diffraction RX a en effet démontré un réarrangement de celui-ci vers une structure tétranucléaire (Cf. Figure 24).

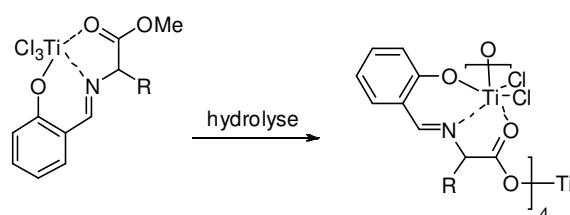


Figure 24 : Réalisation d'un cluster de Ti tétranucléaire par hydrolyse d'un salicylaldiminato titane.

Dans un registre similaire, les propriétés de chélation N,N'-éthylènebis[(o-hydroxyphényl)glycine] ont été étudiées afin d'élaborer des complexes de titane (Cf. Figure 25). Ce ligand, dont la structure contient des groupements donneurs similaires à la transferrine (β -globuline permettant le transfert du Fer(III) dans les cellules des vertébrés), a permis l'obtention de complexes solubles en phase aqueuse et résistants en milieu acide ($\text{pH} \approx 1$).

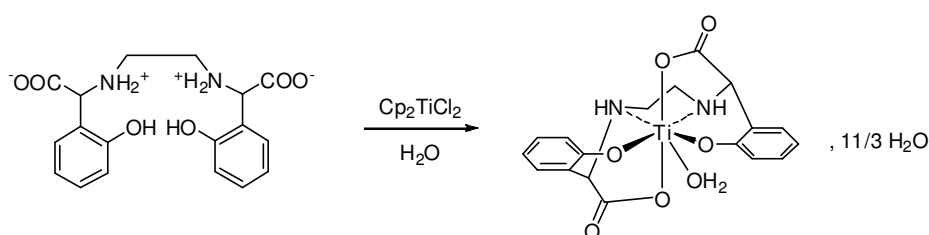


Figure 25 : Complexation du Titane(IV) par la N,N'-Ethylènebis[(o-hydroxyphényl)glycine].

Les hétérocycles de la famille des oxazolines peuvent également être assimilés à des dérivés d'acides aminés, dans la mesure où ces systèmes sont obtenus par réaction d'un 1,2-aminoalcool sur un acide aminé. Il est de ce fait possible de générer une large gamme de dérivés d'oxazolines (Cf. Figure 26).⁸²

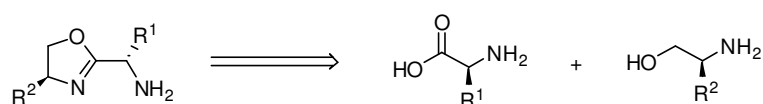


Figure 26 : Méthode générale de synthèse d'oxazoline à partir d'un acide aminé.

Ces oxazolines ainsi générées sont capables de chélater une grande variété de métaux, tels que le titane, le zirconium et le vanadium. Cozzi et al. ont par ailleurs développé des complexes inertes de titane à partir d'oxazolines, en utilisant aussi bien du titane(III) que du titane(IV).⁷¹

- *Hydrazones et azines.*

Toujours dans le souhait de dessiner de nouveaux ligands, et afin de permettre le développement de complexes de Ti utilisables dans les domaines de la catalyse et de la chimie supramoléculaire, des structures basées sur des systèmes de chélation de type hydrazones et azines ont été développées (entrée **16** du Tableau 3).⁷⁴

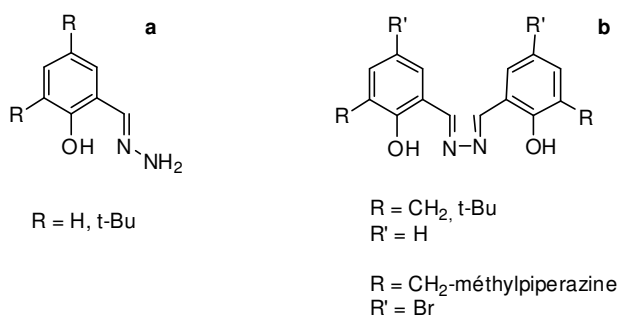
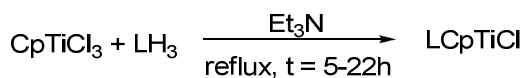


Figure 27 : Hydrazones (a) et azines (b) utilisés dans l'élaboration de complexes de Ti.

Bien que nouveaux, ces complexes n'ont néanmoins connu aucun développement ultérieur et aucune donnée concernant leur stabilité n'est disponible.

- *Triamines trianioniques.*

Ces ligands tridentates de type tri(aryloxy)amines et tri(éthoxy)amines (L^{3-}) sont utilisés dans le but de stabiliser des métaux de plus ou moins forte valence sous différents états d'oxydation. Ils sont obtenus généralement par réaction de la triéthylamine sur les alcools (LH_3) correspondants. La complexation du titane(IV) à partir de ces ligands permet d'obtenir des entités stables vis-à-vis de l'humidité, essentiellement employés en tant que catalyseurs de polymérisation.⁸³



Différents ligands LH_3 utilisés

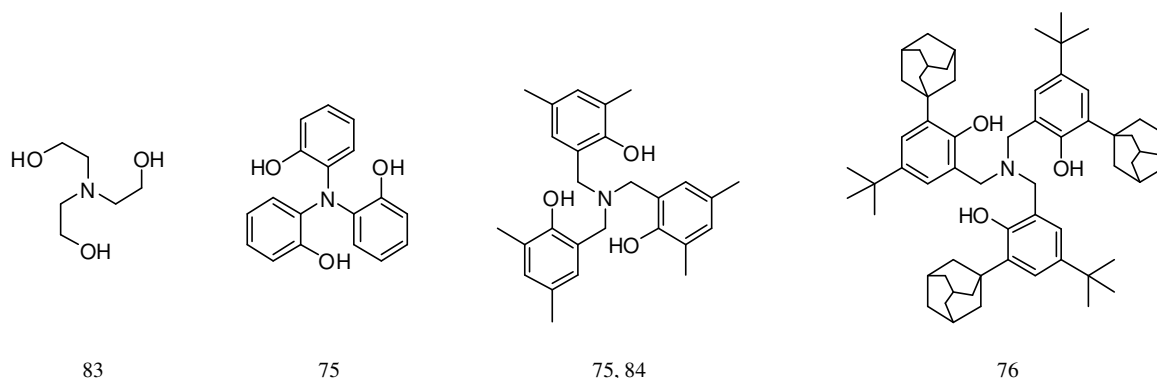


Figure 28 : Différents ligands de type trialkylamine et tri(aryloxy)amine employés dans la synthèse de complexes de Ti.

- *Bis(phénol)amine et pyridine.*

Ces dernières années, il a été montré que les ligands-couronnes de type phénolate munis d'un groupement fonctionnel électro-donneur permettent la stabilisation d'entités catalytiques, comme l'ont indiqué Barroso et al. dans leur communication.⁷⁷ Des essais de chélation du titane(III) par des diamines bisphénoliques ont été effectués, mais les complexes ainsi générés présentent une grande instabilité par rapport aux complexes de titane(IV) similaires. Les ligands de type bis(phénol)pyridine sont avantageusement utilisés pour chélater le titane(IV) (entrée **18** du Tableau 3). La synthèse d'un tel ligand est décrite ci-dessous. Cette suite réactionnelle fait notamment appel à une succession d'étapes de protection, halogénéation, couplage et déprotection.⁷⁸

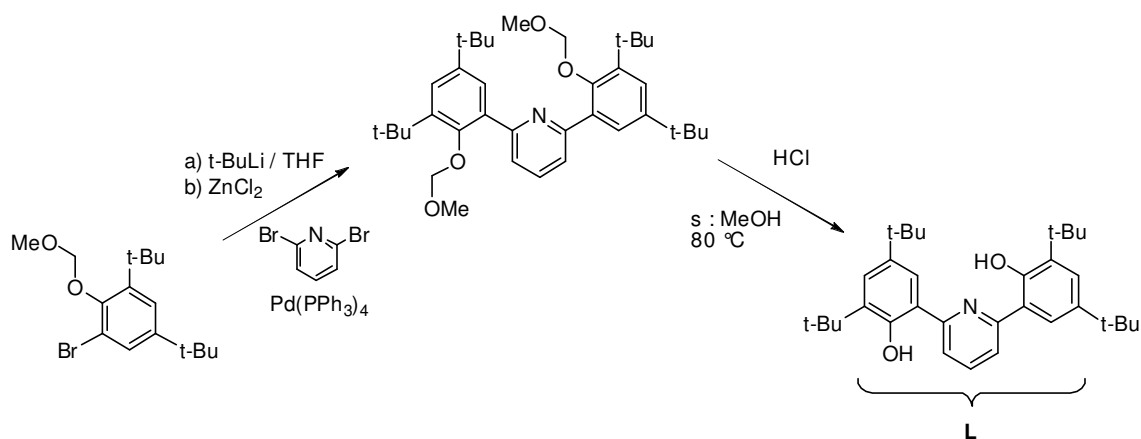


Figure 29 : Méthode générale de synthèse d'une bis(phénol)pyridine.

La réaction à température ambiante du benzyltitane(IV) en présence d'un excès de ce ligand **L** permet l'obtention de l'espèce **L₁Ti**, tandis que la poursuite de cette réaction durant 24h à 60 °C va engendrer l'apparition du complexe disubstitué **L₂Ti** (cf. Figure 30).

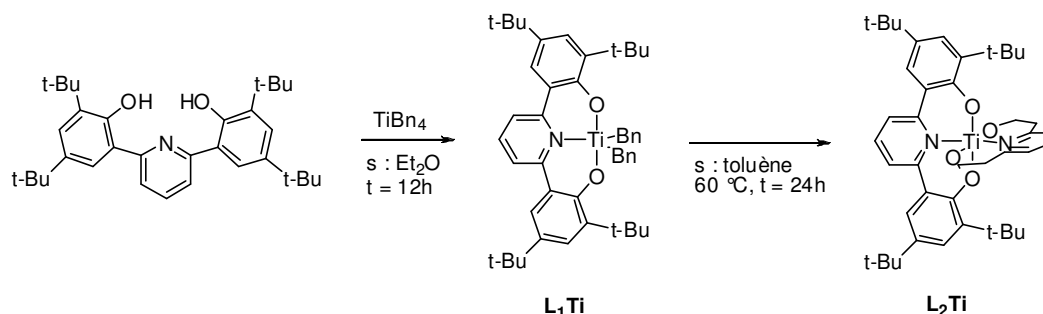


Figure 30 : Synthèse de complexes de Ti mono- et di-substitués à partir de la bis(phénol)pyridine.

- Oxamides.

Les oxamides constituent une famille intéressante en chimie de coordination. Ces ligands ont déjà permis l'obtention de complexes de nickel et de cuivre particulièrement stables.⁸¹ Par ailleurs, une grande variété d'oxamides peut être obtenue au moyen de synthèses organiques simples à partir d'oxalate d'éthyle ou de chlorure d'oxalyle (Cf. Figure 31).

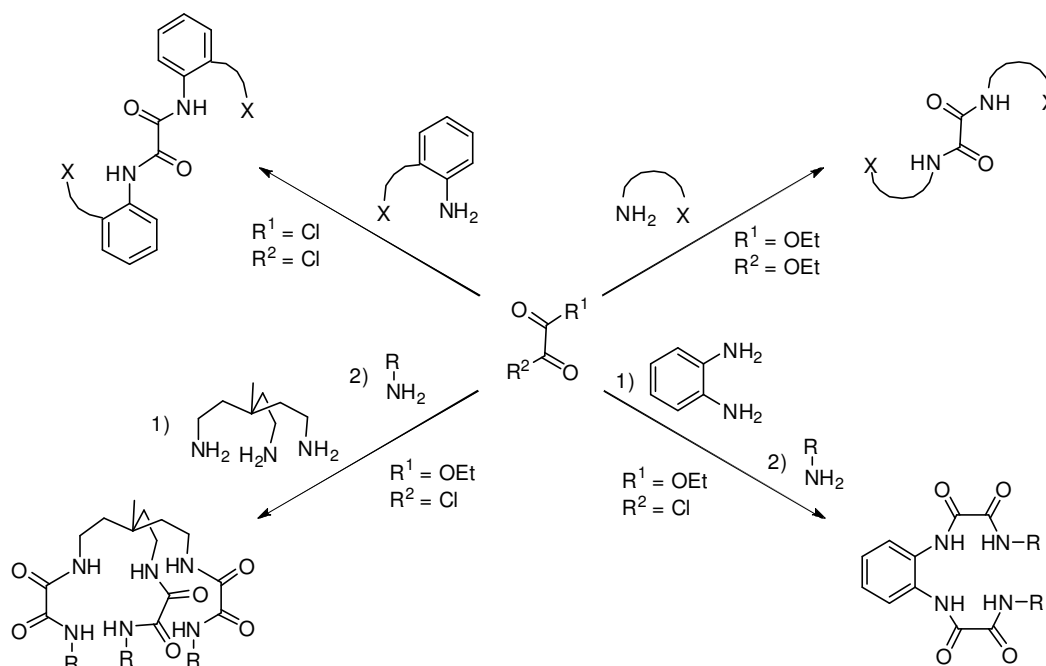


Figure 31 : Synthèse de différentes oxamides à partir d'un précurseur oxalique.

Des exemples de complexes métalliques à partir d'oxamides ont été développés par M. Guizado-Rodriguez et al. à travers l'utilisation du 4,6-di-*tert*-butyl-2-amino-1-phenol. Des complexes de coordination du titane (ainsi que des complexes de zirconium et de hafnium) ont été obtenus après déprotonation de ce ligand (Cf. Figure 32).⁸⁵

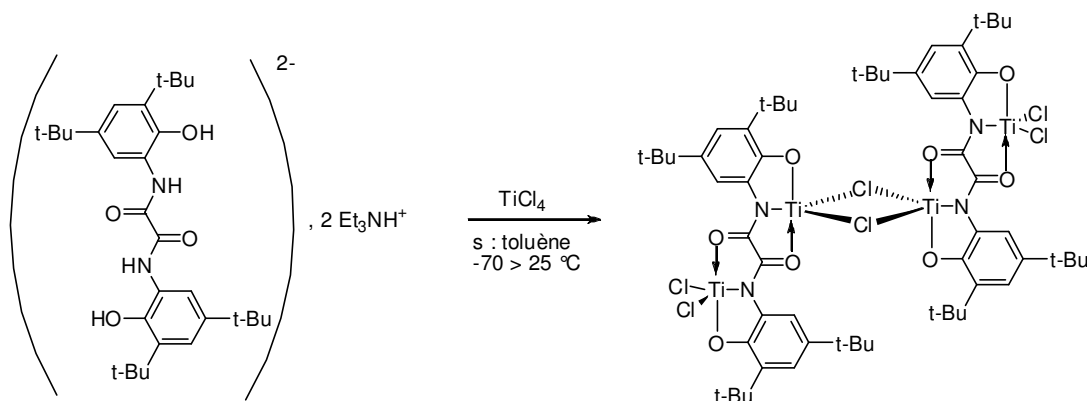


Figure 32 : synthèse d'un complexe de titane à partir d'une oxamide.

2.2.3. Oximes.

Les oximes jouent un rôle important dans le développement de la chimie des métaux de transition, tant par la diversité des systèmes pouvant être générés que par la variété de leurs modes de réactivité. L'étendue des possibilités de coordination de ces systèmes sont mis en évidence dans la revue rédigée par V. Y. Kukushkin. Dans sa discussion, celui-ci parle d'ailleurs de "l'immensité" des oximes.⁸⁶ Ainsi, ces systèmes sont à même de complexer une grande variété de métaux, tels que le titane, le zirconium,^{79, 80, 86} le vanadium,⁸⁷ le hafnium,⁸⁸ le tantale⁸⁹ et le cuivre.⁹⁰ Ces systèmes chélatants présentent par ailleurs l'avantage de générer des complexes particulièrement stables à l'air libre, comme les complexes de *vic*-dioximes développés par Serin (Cf. Figure 33).⁹¹

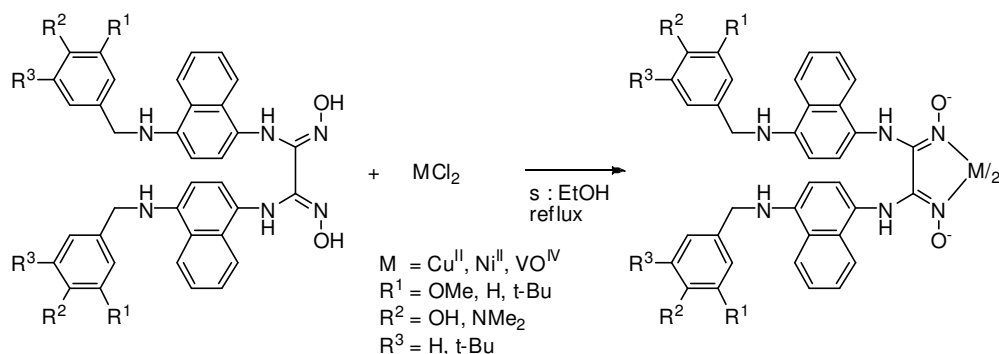


Figure 33 : Préparation de différents complexes de *vic*-dioximes.

Parmi tous les ligands de la famille des oximates, la salicylaldoxime représente le plus versatile, notamment grâce à l'association des fonctions chélatrices hydroxy et oximes. Ce ligand (encore appelé hydroxy oximate) est utilisé depuis les années 30 et a permis la réalisation de complexes de cuivre, nickel, cobalt, barium, calcium, strontium, magnésium et béryllium. C'est en 1968 que les premiers complexes de titane et zirconium furent synthétisés par réaction de leurs chlorures correspondants sur la salicylaldoxime.⁸⁸

La complexation du titane(IV) par la salicylaldoxime n'a pas connu de développement jusqu'en 2006, date à laquelle Buyuktas et Aktas proposèrent une structure d'un complexe monométallique obtenu à partir du tetra-*n*-butoxytitane. Ce complexe a été caractérisé essentiellement par RMN ¹H et ¹³C et Infrarouge.⁷⁹

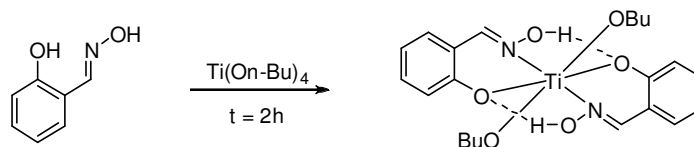


Figure 34 : Complexation du tetra-*n*-butoxytitane(IV) par la salicylaldoxime.

Cette structure est ainsi proposée en considérant que deux équivalents de salicylaldoxime réagissent avec un équivalent de titane(IV). Cependant, la modification de ce ratio va engendrer une modification de la structure du complexe. Davidson et al. ont en effet montré que l'utilisation d'un ratio titane / salicylaldoxime de 3 : 2 va conduire à l'obtention d'un cluster composé de 3 atomes de Ti. Il s'agit de l'isopropoxyde de vinylsalicylaldoximatotitane(IV) (entrée **19** du Tableau 3) dont la synthèse est présentée dans la Figure 35. La structure de ce cluster a été confirmée par diffraction RX.

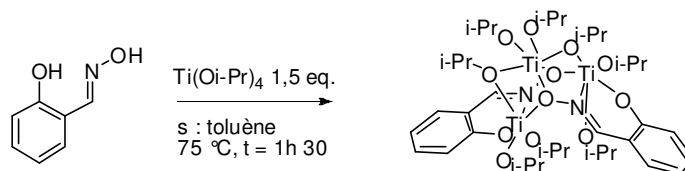


Figure 35 : Synthèse et structure moléculaire de l'isopropoxyde de vinylsalicylaldoximatotitane(IV).

Dans ce cluster, les fonctions oximate CH=N-O sont liées simultanément à tous les centres métalliques. L'atome d'azote chélate un atome de titane tandis que l'atome d'oxygène

est lié aux deux autres. Selon l'auteur, cette structure est la première décrite à être dotée d'un tel mode de chélation. Les analyses RMN du proton furent réalisées sur ce complexe. Les groupes isopropoxydes présentent la particularité de se différencier 2 à 2. Ce cluster fait preuve d'une bonne stabilité thermique, dans la mesure où la spectroscopie RMN à température variable n'a révélé aucune décomposition lorsque le complexe est chauffé à 80 °C. Par ailleurs, la structure de ce cluster est maintenue en solution.

3. Elaboration d'un nouveau monomère dopé.

Comme nous avons pu le constater dans l'étude menée, la littérature renferme un nombre important de complexes de titane de structures différentes. Orientés d'abord vers la recherche de ligands simples n'utilisant qu'un seul mode de chélation, nous nous sommes vite aperçus que ces voies ne répondaient pas à nos obligations en terme de stabilité vis-à-vis l'humidité. C'est donc vers des systèmes plus complexes mettant en œuvre plusieurs modes de chélation différents que nous nous sommes tournés.

La recherche bibliographique a ainsi permis de mettre en évidence des modes de chélation engendrant des complexes de Ti stables, tels que les systèmes mettant en jeu des liaisons titane-azote et titane-phosphore (Ti-N + Ti-P) ainsi que des complexes basés sur des liaisons titane-azote et titane-oxygène (Ti-N + Ti-O). Bien entendu, par ce critère de stabilité il a été sous entendu "résistance vis-à-vis du pourcentage d'humidité présent dans l'air ambiant". Aucun des complexes mentionnés ci-dessus n'a été exposé à des conditions aussi extrêmes que celles auxquelles notre futur monomère se destine (polymérisation dans une phase aqueuse chauffée à 85 °C), mais considérons le critère de stabilité validé.

Parmi les systèmes retenus, focalisons-nous à présent sur les propriétés du matériau final. Celui-ci devra être de 1% atomique dans la mousse de copolymère tout en conservant les propriétés structurales des aérogels 100% DVB et 100% TMPTA. Afin d'associer ces deux paramètres, la stratégie que nous allons employer va consister à développer un complexe polymérisable de Ti disposant de la teneur métallique la plus élevée possible, puis le copolymériser avec du DVB et du TMPTA. Cela nous permettrait ainsi de diminuer au maximum la quantité de complexe Ti nécessaire pour atteindre les 1% atomique tout en conservant une structuration des matériaux la plus proche possible des systèmes 100% DVB et 100% TMPTA.

3.1. Choix de la structure initiale du complexe.

Les critères de sélection établis par le cahier des charges concernant le monomère final sont la stabilité vis-à-vis l'humidité ainsi que le taux de Ti le plus important possible. Selon l'étude menée plus haut, seulement 2 systèmes associent ces deux critères (Cf. Figure 36).

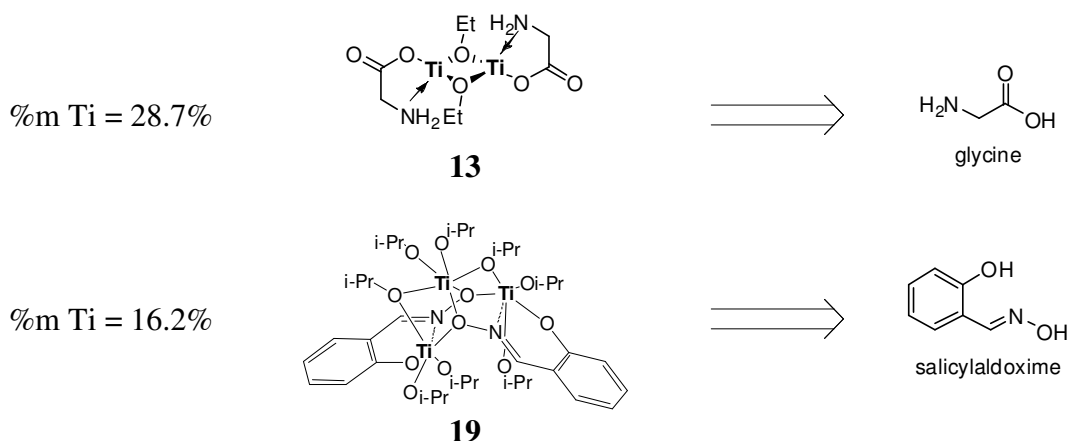


Figure 36 : Systèmes potentiellement utilisables en vue de l'élaboration d'un complexe à forte teneur en Ti.

Le premier système, élaboré à partir de la glycine (complexe **13**), permet l'obtention d'un complexe bimétallique présentant un taux massique de Ti important (28.7%). La littérature fait cependant état d'une solubilité limitée de ce complexe.⁶⁶ Le complexe **19** bénéficie quant à lui d'une bonne solubilité dans le toluène.⁸⁰ Ce cluster est obtenu à partir de la salicylaldehyde oxime et bénéficie d'une teneur en Ti de 16.2% massique.

3.2. Développement d'un complexe polymérisable.

Le procédé de préparation de matériaux pour cibles consiste à faire copolymériser (par voie radicalaire) un complexe vinylique de Ti avec du DVB et du TMPTA en présence de DBP (diluante). Le complexe de Ti que nous allons réaliser devra donc disposer d'une bonne solubilité dans le DBP. Or, il s'avère que ce diluant dispose d'un faible pouvoir solvateur. Les complexes de titane obtenus à partir d'acides aminés présentant des solubilités limitées, nous choisissons donc d'écarter cette voie au profit des complexes de salicylaldehyde oxime. Notons qu'en outre, la réalisation de déclinaisons polymérisables d'acides aminés présente certains problèmes d'ordre pratique, comme le coût élevé (vinylglycine : environ 32000 €/g) et la toxicité de certains réactifs à employer.

L'isopropoxyde de salicylaldoximatotitane(IV) (complexe **19**) présente la meilleure compatibilité par rapport à notre cahier des charges. Ce complexe dispose d'une importante teneur en Ti. Celle-ci est associée à une bonne tenue thermique, une résistance correcte vis-à-vis de l'humidité et une bonne solubilité. Nous nous proposons d'envisager une déclinaison polymérisable de ce système (Cf. Figure 37).

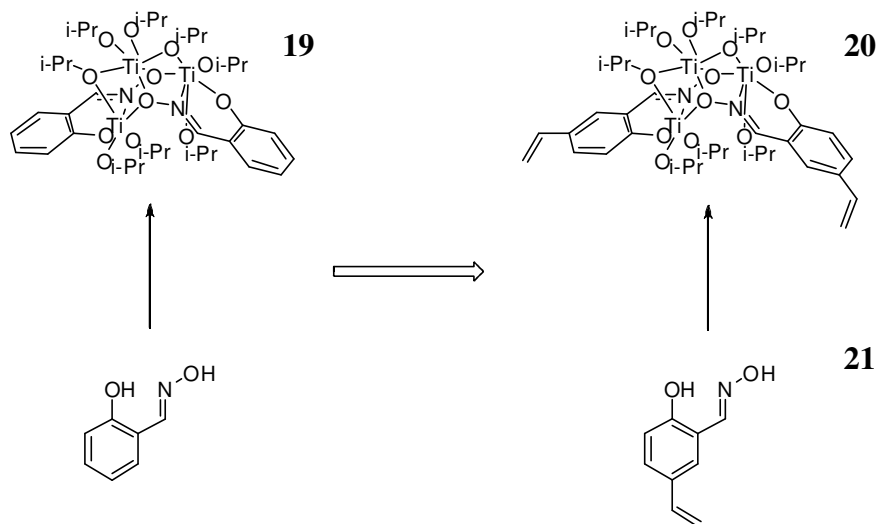


Figure 37 : Déclinaison polymérisable envisagée à partir de l'isopropoxyde de salicylaldoximatotitane(IV).

La réalisation d'une déclinaison polymérisable du complexe **19** paraît facilement envisageable. Les deux noyaux aromatiques partiellement substitués dont dispose ce système sont aisément transposables par des motifs styréniques. Cette modification structurale impose l'utilisation d'un nouveau ligand de départ. Ainsi, notre complexe polymérisable de titane peut être réalisé à partir de la 5-vinylsalicylaldoxime. Ce monomère chélateur (**21**) n'est pas commercialisé, cependant une proposition de synthèse (par réaction de couplage) a déjà été décrite dans la littérature avec un rendement de 27%.⁹²

4. Conclusion.

Des recherches bibliographiques ont été effectuées sur les différents complexes mettant en œuvre différents modes de chélation du titane. De manière générale, tous les complexes de Ti référencés présentent une importante sensibilité vis-à-vis de l'humidité. Cependant, deux systèmes se démarquent par leur fort taux de titane associé à une bonne résistance aux réactions d'hydrolyse. Il s'agit des complexes d'acides aminés (glycine) et de salicylaldoxime. Une confrontation de ces deux systèmes a été effectuée. Ces comparaisons,

basées sur des critères de préparation du complexe et de solubilité dans le DBP, nous orientent vers le développement d'un système obtenu à partir de la salicylaldoxime : l'isopropoxyde de salicylaldoximatotitane(IV). Ce système fait preuve d'une compatibilité maximale avec le cahier des charges, dans la mesure où son "cœur trimétallique" lui permet de disposer des fortes teneurs en Ti déjà observées sur les oxoclusters, tout en combinant les propriétés stabilisatrices du mode de chélation hydroxy-oximate. Nous choisissons donc de réaliser une déclinaison polymérisable du système retenu : il va s'agir de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV). Afin de réaliser ce monomère, la synthèse préalable de la 5-vinylsalicylaldoxime est nécessaire.

Deuxième partie : Elaboration de matériaux
dopés titane.

Chapitre I. Réalisation de complexes de titane polymérisables.

1. Introduction.

La réalisation d'aérogels dopés Ti est une problématique qui a déjà fait l'objet d'une étude préliminaire au sein du laboratoire. La première voie de développement envisagée portait sur la réalisation d'un complexe de titane de type bis(acrylate) de titanocène, comme illustré dans la Figure 38.

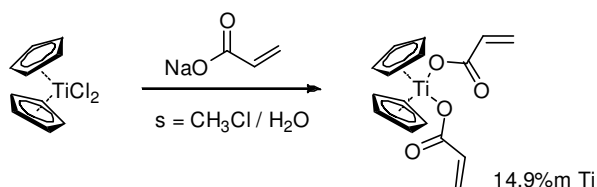


Figure 38 : Synthèse d'un bis(acrylate) de titanocène.

Avec 14,9% massique de titane, ce complexe dispose d'une teneur métallique élevée. L'atteinte de cette teneur s'explique par la faible "charge organique" constituant sa structure. Ce système pose cependant certains problèmes. D'une part, celui-ci est difficilement soluble dans le DBP, si bien qu'il est nécessaire de le solubiliser de façon indirecte (ajout de DBP en fin de synthèse du diacrylate de titanocène, avant évaporation du chloroforme). Un tel procédé de solubilisation ne nous permet pas de contrôler de manière précise la composition chimique des mélanges de polymérisation. L'utilisation de ce monomère a été tout de même poursuivie jusqu'à la réalisation des matériaux finaux. Ceux-ci présentent de faibles tenues mécaniques et des teneurs en titane inférieures à celles mesurées. Les analyses complémentaires effectuées font état du clivage d'une partie des liaisons Ti-O lors de l'élaboration des mousses. Les propriétés physico-chimiques insuffisantes de ces matériaux nous ont amené aujourd'hui à envisager l'utilisation d'un nouveau monomère initial.

Comme nous l'avons mentionné dans l'étude bibliographique effectuée précédemment, nous choisissons de synthétiser et d'utiliser un nouveau complexe de titane polymérisable :

l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV). Ce système se présente comme une alternative intéressante au bis(acrylate) de titanocène, dans la mesure où il associe teneur en Ti importante (15,3% massique) et propriétés stabilisatrices des systèmes de chélation de type salicylaldoximes. Dans ce qui suit, nous aborderons la synthèse de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV).

2. Elaboration d'une voie de synthèse du monomère dopé Ti.

Ce complexe polymérisable est inspiré de la littérature.⁸⁰ Il peut être obtenu suivant la rétrosynthèse suivante :

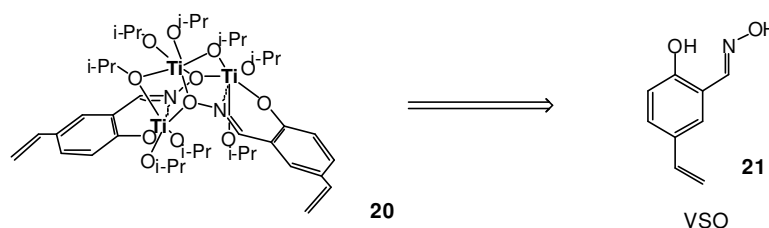


Figure 39 : Rétrosynthèse globale de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV).

Ainsi, le complexe polymérisable désiré peut s'obtenir par la réaction du tétraisopropoxytitan(IV) sur la 5-vinylsalicylaldoxime (que nous allons nommer **VSO**). Ce monomère présenterait donc une formule de type $Ti_3(VSO)_2(Oi-Pr)_8$. Dans la suite de la discussion, nous choisissons de le nommer **Ti₃VSO** en référence au ligand employé et au nombre d'atomes de titane composant ce complexe (ou cluster).

Dans un premier temps, il est nécessaire de synthétiser la 5-vinylsalicylaldoxime (**VSO**). Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, l'accès à un tel dérivé vinylique a été étudié par Southard et al.⁹² à travers un couplage pallado-catalysé (réaction de Heck) d'une oléfine sur un dérivé bromé (le 5-bromosalicylaldoxime). Les conditions de synthèse décrites présentent cependant certaines contraintes, notamment la réaction sous une forte pression d'éthylène (300 psi). Par ailleurs, les rendements annoncés restent globalement assez faibles (de l'ordre de 30%). Il était important dans le cadre des travaux d'élaborer une meilleure voie de synthèse de ce ligand **VSO**.

Nous pourrions dans un premier temps envisager la synthèse du ligand **VSO** à partir d'un dérivé de départ présentant déjà la fonctionnalité vinylique (comme le para-acétoxystyrène par exemple). Le système chélatant serait inséré selon la rétrosynthèse suivante :

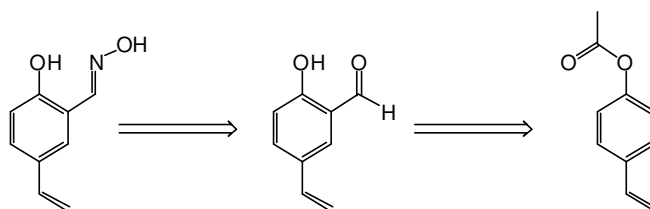


Figure 40 : Rétrosynthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime à partir du *p*-acétoxystyrène.

De cette façon, la fonction aldéhyde serait greffée sur le monomère par une réaction de Vilsmeier/Haack/Arnold en introduisant le *p*-acétoxystyrène dans une solution de diméthylformamide et d'oxychlorure de phosphore. Les fonctions aldéhydes et hydroxydes seraient ensuite générées simultanément par une déprotection. La synthèse de l'oxime constituerait ainsi l'étape finale.

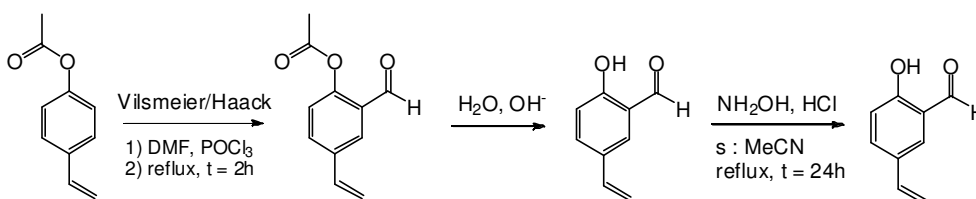


Figure 41 : Synthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime à partir du *p*-acétoxystyrène.

Cette voie de synthèse dispose cependant de certains inconvénients, notamment la forte toxicité du réactif de Vilsmeier/Haack. D'autre part, les conditions de manipulation pourraient engendrer une polymérisation prématurée du monomère (nous pensons notamment au chauffage à reflux nécessaire à la synthèse de l'oxime). Au vu de ces observations, les préparations idéales sont encore celles nous permettant de greffer notre fonction vinylique en fin de synthèse. Mise à part la réaction de couplage évoquée précédemment,⁹² une telle stratégie d'accès à la 5-vinylsalicylaldoxime a été envisagée par synthèse et déshydratation de la 5-(α -hydroxyéthyl)salicylaldoxime (Cf. Figure 42).⁹³ Cependant, il a été impossible d'obtenir le monomère souhaité suivant cette voie, la réaction de déshydratation entraînant sa polymérisation.

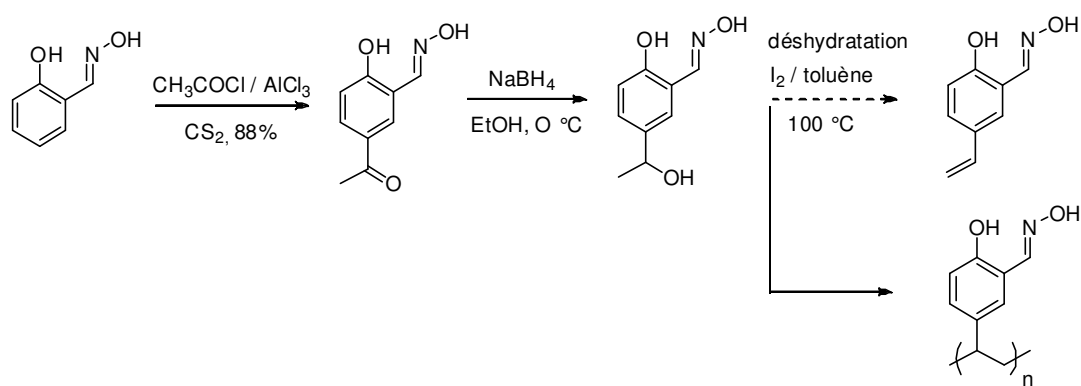


Figure 42 : tentative d'accès à la 5-vinylsalicylaldoxime par réaction de déshydratation.

Compte tenu de ces observations, il semble intéressant de reconsidérer le greffage de fonction vinylique par couplage pallado-catalysé. Cette stratégie de rétrosynthèse présente des avantages : il est possible de s'orienter vers le choix du réactif de départ commercial le plus simple et peu onéreux. Le greffage de la fonction vinylique constituerait le dernier stade de la préparation. Les réactions mettant en œuvre des couplages pallado-catalysés sont diverses et variées. Les couplages par transmétallation (utilisation de 2 centres métalliques) présentent certains avantages.⁹⁴ D'une part, ce type de réaction est tolérant vis-à-vis d'une grande diversité de groupes fonctionnels, ce qui permet de minimiser les réactions parasites. D'autre part, les conditions de synthèses restent assez douces (travail à pression atmosphérique) comparé aux travaux de Southard.⁹²

Ainsi, optant pour une insertion d'un motif vinylique *via* un couplage par transmétallation, nous proposons d'utiliser la réaction de Stille.^{95, 96} Notre schéma rétrosynthétique pour l'élaboration du ligand **VSO** est le suivant :

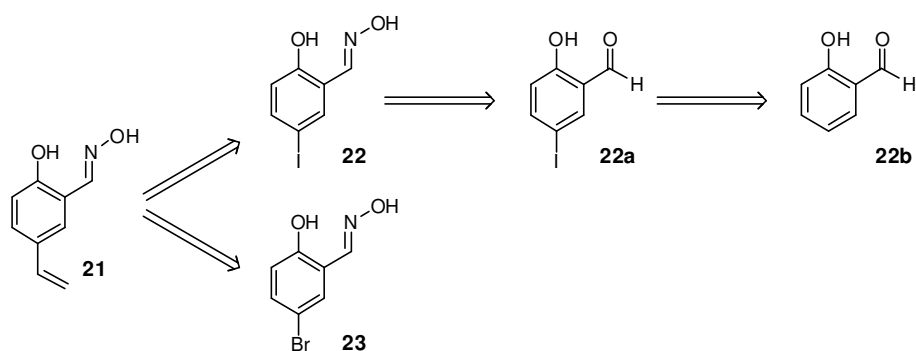


Figure 43 : Rétrosynthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime à partir du salicylaldéhyde.

Le 5-bromosalicylaldoxime (**23**) est un produit commercial (Aldrich), ce qui en fait un précurseur de départ intéressant. Nous choisissons cependant de synthétiser le 5-iodosalicylaldoxime (**22**). Il s'avère effectivement que les précurseurs iodés fournissent de meilleurs résultats lors du couplage de Stille par rapport aux autres équivalents halogénés.⁹⁷ Ainsi, la synthèse du ligand **VSO** comporte 3 étapes :

- Réalisation du 5-iodosalicylaldéhyde
- Préparation du 5-iodosalicylaldoxime
- Obtention du 5-vinylsalicylaldoxime par couplage de type Stille.

3. Synthèse du ligand **VSO**.

3.1. Synthèse du 5-iodosalicylaldéhyde (**22a**).

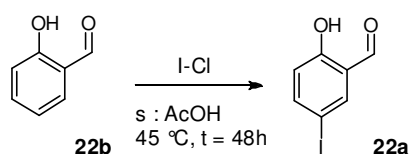


Figure 44 : Synthèse du 5-iodosalicylaldéhyde.

L'utilisation d'un précurseur iodé a été privilégiée aux autres dérivés halogénés, compte-tenu de la meilleure réactivité dont ces systèmes font preuve lors des réactions de couplage par transméallation.⁹⁷ L'iode est cependant l'halogène le moins réactif lors d'une substitution aromatique. Ceci est d'autant plus vrai si le noyau aromatique est désactivé comme dans notre cas. Afin de permettre l'iodation d'un système peu activé, il est nécessaire d'ajouter un agent oxydant (ex: HNO_3 , HIO_3 , SO_3 , ...) en complément à I_2 lors de la réaction.⁹⁸ Ce type de mélange présente cependant un inconvénient, dans la mesure où la réactivité de ces systèmes peut engendrer des réactions secondaires. Nous avons donc préféré l'emploi de monochlorure d'iode, ce réactif présentant un pouvoir ionisant supérieur à I_2 sans utilisation d'oxydants. Le mécanisme de synthèse est illustré dans la Figure 45.

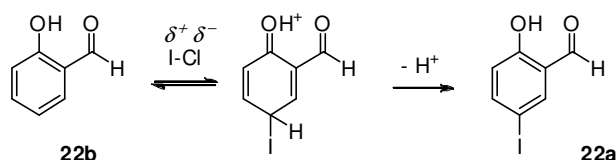


Figure 45 : Mécanisme de synthèse du 5-iodosalicylaldéhyde.

La synthèse a été effectuée en utilisant un léger excès d'ICl (1.10 équivalents) dans l'acide acétique. Les meilleurs résultats en terme de rendements (45%) ont été obtenus en appliquant un chauffage constant au milieu réactionnel de 45 °C pendant plusieurs jours. En fin de réaction, le milieu réactionnel est évaporé et le solide rouge résiduel est traité au thiosulfate de sodium afin d'éliminer toute trace d'iode. Après un traitement usuel, la 5-iodosalicylaldehyde (**22a**) est obtenue par recristallisation lente à l'abri de la lumière dans le dichlorométhane.

3.2. Synthèse de la 5-iodosalicylaldoxime (**22**).

La synthèse d'une fonction oxime s'effectue généralement à pH = 4 par addition d'hydroxylamine sur un aldéhyde. Cette réaction suit un mécanisme en deux étapes, comme illustré dans la Figure 46.

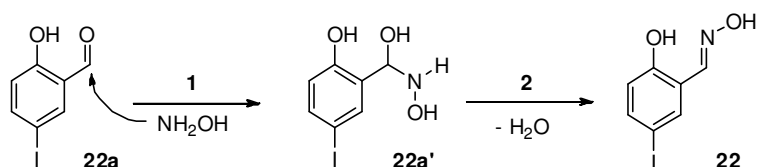


Figure 46 : Synthèse de la 5-iodosalicylaldoxime.

Il est admis que ces deux étapes sont favorisées pour des gammes de pH différentes.⁹⁹ Tandis que l'étape **1** de la réaction est rapide et quantitative lorsque le pH du milieu est élevé, l'étape **2** s'effectuera avec de meilleurs rendements si le pH est faible. Partant de ce constat, nous allons faire varier le pH du milieu lors de la synthèse du 5-iodosalicylaldoxime (**22**) en nous plaçant en condition basique dans un premier temps (K₂CO₃), puis acide (HCl) :

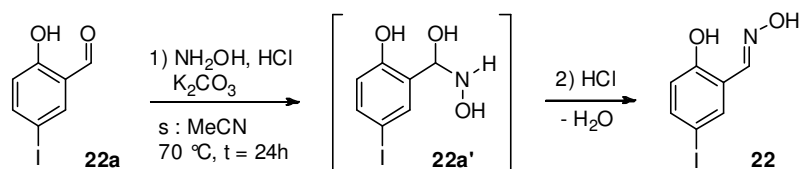


Figure 47 : Synthèse en 2 étapes de la 5-iodosalicylaldoxime.

L'incorporation de l'hydroxylamine va s'effectuer en présence d'un large excès de carbonate de calcium (K_2CO_3). Cette base forte va permettre d'imposer un pH élevé au milieu, mais également de générer l'hydroxylamine par neutralisation du chlorhydrate inséré. L'intermédiaire (**22a'**) est directement mis en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M. En milieu acide l'élimination d'une molécule d'eau est ainsi favorisée, ce qui va permettre l'obtention de l'oxime souhaitée avec de bons rendements (85-90%).

3.3. Synthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime VSO (**21**)

Le couplage de Stille (encore appelé couplage de Migita-Kosugi-Stille) est un couplage dit "croisé" (*cross-coupling*) entre un dérivé palladié et un dérivé stannique. Dans notre cas, cette réaction va permettre la synthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime (**21**) à partir du dérivé iodé **22** (ou de son équivalent bromé commercial **23**) selon le mécanisme suivant :

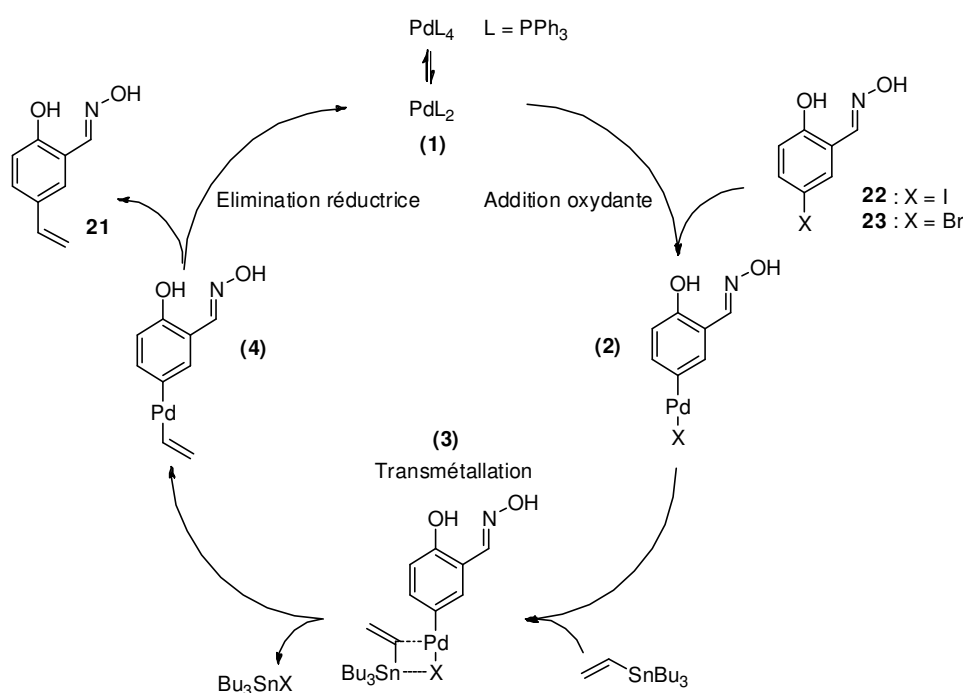


Figure 48 : Mécanisme de synthèse du VSO par couplage de Stille.

Cette réaction débute par la formation du réactif palladié (**2**) : Celui-ci s'obtient par addition oxydante d'un dérivé halogéné sur du palladium(0) (**1**). La réaction de couplage se poursuit ensuite par l'incorporation du dérivé stannique. De façon à garantir les meilleurs rendements de synthèse, un dérivé stannique composé de 3 groupements aux taux de transferts extrêmement bas par rapport au quatrième groupement à substituer a été utilisé. En général les 3 substituants annexes sont des alkyles (méthyl ou butyl). Afin d'incorporer un groupement éthylénique, nous utilisons donc le tributyl(vinyl)étain.

Lorsque l'intermédiaire palladié est mis en présence du vinylétain, une transméallation entre les 2 centres va s'effectuer. Le mécanisme de cette étape reste encore assez flou à l'heure actuelle,¹⁰⁰ mais afin de simplifier notre schéma, nous supposons qu'un complexe de transition va se former entre ces 2 espèces (**3**). Le groupement éthylénique va se substituer au groupement halogéné et inversement. A la fin de l'échange, de l'halogénure d'étain est généré. Le nouvel intermédiaire palladié obtenu (**4**) va ensuite subir une élimination réductrice : notre produit de couplage est ainsi obtenu et le catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ est régénéré (réduction de Pd(II) en Pd(0)).

Conformément à ce schéma réactionnel, nous avons effectué une tentative de synthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime à partir des précurseurs halogénés correspondants **22** et **23**. Les ajouts de réactifs s'effectuent sous atmosphère inerte (Ar) selon une séquence bien précise :

- 1- le solvant (toluène anhydre).
- 2- le dérivé halogéné (**22** ou **23**).
- 3- le palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$).
- 4- Le tributyl(vinyl)étain.

Les rendements mesurés ainsi que les conditions de synthèse employées sont indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Couplage de Stille – réactifs et conditions employés.

$\text{Pd(PPh}_3)_4$
 $\text{CH}_2\text{CHSnBu}_3$
s : toluène anhydre
70 °C, t = 48h

Entrées	R	n. $\text{Pd(PPh}_3)_4$	n. $\text{CH}_2\text{CHSnBu}_3$	Temperature/durée	Rendements*
I	Br	1 mol%	2 eq.	70 °C / 48h	10%
II	Br	5 mol%	2 eq.	70 °C / 72h	15%
III	I	5 mol%	2 eq.	70 °C / 72h	41%
IV	I	5 mol%	1.5 eq.	70 °C / 72h	51%
V	I	5 mol%	1.5 eq.	70 °C / 48h	56%
VI	I	1 mol%	2 eq.	110 °C / 48h	25%

* : Rendements déterminés après purification sur gel de silice (éluant : Heptane/ Et_2O , 90:10).

Comme nous le constatons, les rendements de synthèse du 5-vinylsalicylaldoxime (VSO) sont considérablement améliorés lorsque la réaction de couplage est effectuée sur le dérivé iodé plutôt que sur le dérivé bromé. Le rendement est ainsi amélioré de 26% lors du passage du 5-bromosalicylaldoxime (entrée **II**) au 5-iodosalicylaldoxime (entrée **III**). Ce phénomène a déjà été observé dans des rapports précédents.⁹⁷

Une amélioration des rendements de synthèse est également observée après diminution de la quantité de tributyl(vinyl)étain employée (entrée **IV**). Cette constatation s'explique par un isolement plus efficace du produit final, l'utilisation d'un excès trop important de vinylétain nous obligeant à effectuer une étape de purification supplémentaire par recristallisation.

La diminution du temps de réaction semble avoir un effet positif sur le rendement. En effet, celui-ci augmente de 5% lorsque la durée de réaction est diminuée de 24h (passage de 72h à 48h, entrées **IV** et **V**). Cette observation peut s'expliquer par une dégradation partielle du monomère dans le temps (hypothèse probable d'un phénomène de polymérisation).

4. Synthèse du cluster de titane polymérisable.

4.1. Préparation de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV).

Notre ligand polymérisable **VSO (21)** ayant été obtenu, la prochaine étape de synthèse consiste à obtenir le cluster de titane polymérisable **Ti₃VSO (20)**. Les réactifs et conditions de synthèse ont été choisis conformément à ceux mentionnés dans les travaux de Davidson *et al.*⁸⁰ Ce complexe est synthétisé selon la réaction suivante :

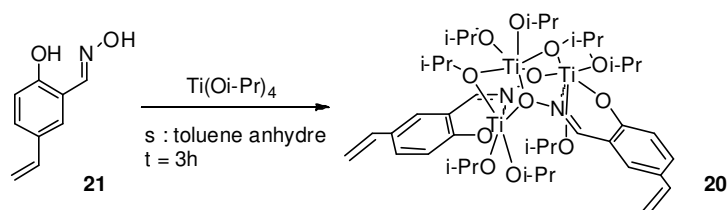


Figure 49 : Synthèse de l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV) (**Ti₃VSO**).

Le ligand **VSO (21)** est préalablement solubilisé dans le toluène anhydre. Une quantité stoechiométrique de tétraisopropoxytitan(IV) (1.5 équivalents molaire) est introduite dans la solution après purge à l'argon de cette dernière. Son ajout se traduit par l'apparition instantanée d'une coloration rouge brique de la solution. Après évaporation du solvant de synthèse, un solide orangé est obtenu avec un rendement de 93%.

4.2. Caractérisations du cluster.

4.2.1. Analyses RMN.

La réaction de complexation a été vérifiée par RMN du proton dans le toluène d_8 . Le spectre du complexe a été comparé aux spectres des réactifs de départ réalisés dans des conditions similaires (Cf. Figure 50).

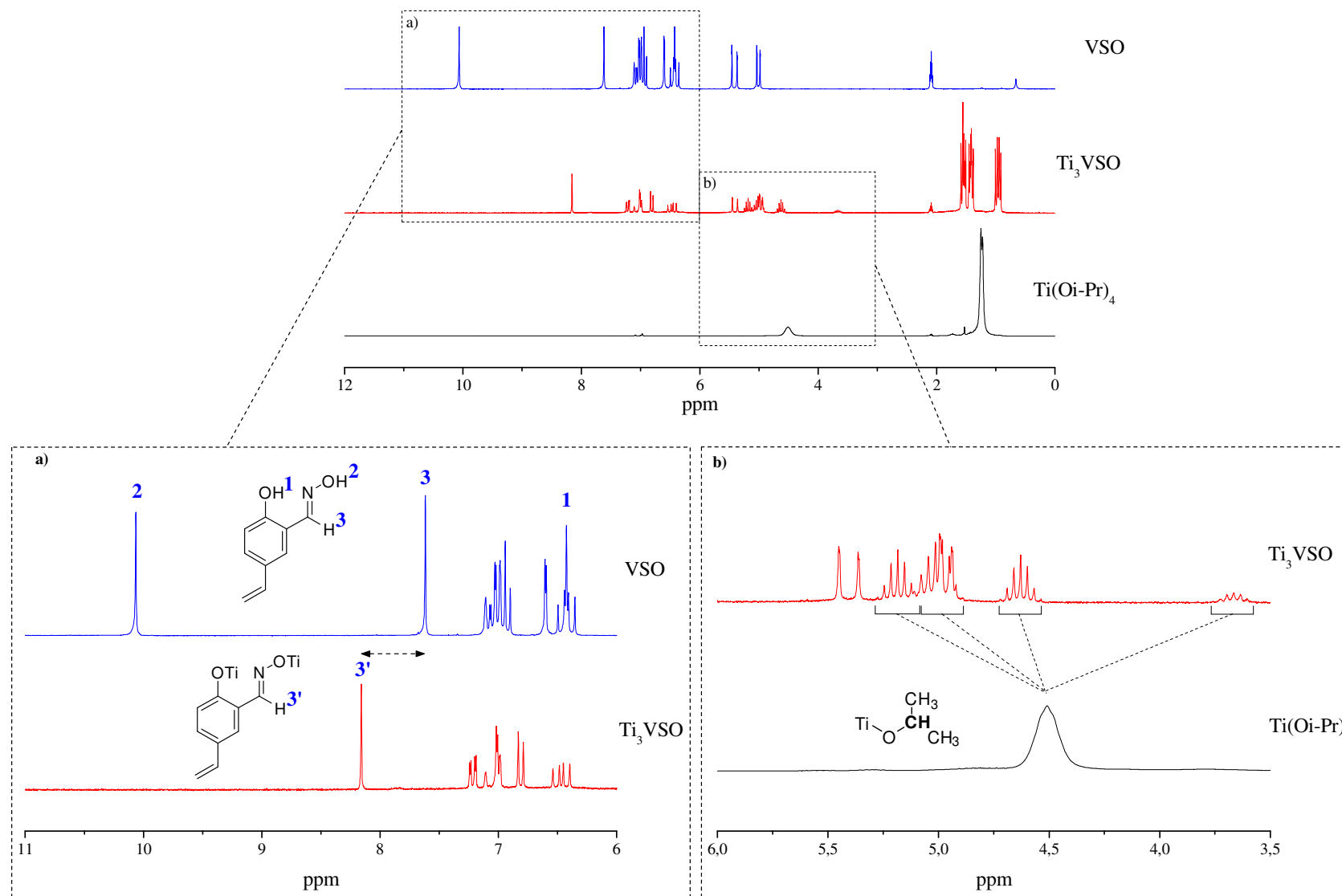


Figure 50 : Spectres RMN ^1H du ligand **VSO** avant et après complexation du Ti (solvant toluène d_8).

La Figure 50 a) présente les signaux des spectres RMN relatifs au ligand **VSO** avant et après complexation (solvant = toluène d_8). Nous notons tout d'abord la disparition des signaux des deux fonctions hydroxy, à savoir celui du phénol (**1**, 6.4 ppm) et celui de l'oxime (**2**, 10.1 ppm), ce qui confirme l'établissement de liaisons R-O-Ti entre le titane et le ligand. Par ailleurs, cette chélation se traduit également par un déplacement assez important (0.5 ppm) du signal du proton porté par le carbone de l'oxime (**3** $\rightarrow$ **3'**). Les protons aromatiques du ligand sont également affectés par cette complexation, mais de manière moins remarquable.

L'effet de complexation du tétraisopropoxytitane par le ligand **VSO** influe également sur les déplacements chimiques des groupements alkoxydes portés par le cluster (Cf. Figure 50 b). En effet, le singulet du proton -CH- du tétraisopropoxytitane se divise en quatre septuplets une fois complexé avec le **VSO**. Un tel constat a également été effectué par Davidson *et al.* lors de la synthèse de l'isopropoxyde de salicylaldoximatotitane(IV).⁸⁰

Le monomère **Ti₃VSO** se présente sous la forme d'un solide amorphe. Malgré de multiples essais de recristallisation, aucun monocristal n'a pu être isolé. Il nous a donc été impossible de déterminer sa structure par une analyse aux RX. Nous avons donc pris en modèle la structure de l'équivalent non polymérisable proposée par Davidson *et al.* L'étude réalisée a permis de démontrer que les 8 fonctions isopropoxydes du cluster se différencient en 2 familles distinctes, comme illustré dans la Figure 51. Pour plus de clarté, seuls les atomes d'oxygènes des fonctions isopropoxydes ont été positionnés. Chaque atome de titane se positionne au centre d'un édifice octaédrique constitué par 6 substituants respectifs : les fonctions hydroxy (**hy**) et oximate (**ox**) des ligands VSO ainsi que les isopropoxydes. Notons que chaque fonction oximate chélate simultanément les 3 centres métalliques. Alors que 6 isopropoxy (paires A, B et C) sont liés par paire à un atome de titane, les deux derniers alkoxydes (paire D) lient le centre métallique Ti³ à Ti¹ et Ti².⁸⁰ De ce fait, les environnements chimiques de chaque paire sont différents, ce qui explique leurs différenciations en RMN.

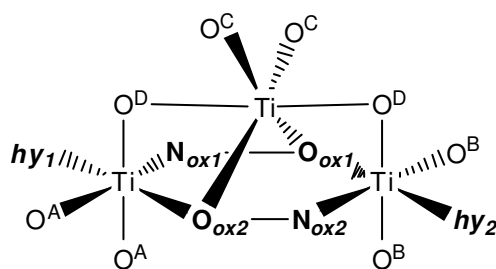


Figure 51 : Distribution des fonctions isopropoxydes dans le cluster **Ti₃VSO**.

4.2.2. Analyses infrarouges.

Les analyses RMN effectuées précédemment ont été complétées par l'analyse infrarouge du cluster **Ti₃VSO** (pastille KBr). Son spectre a été comparé à celui du ligand VSO avant complexation. Les résultats sont présentés dans la Figure 52.

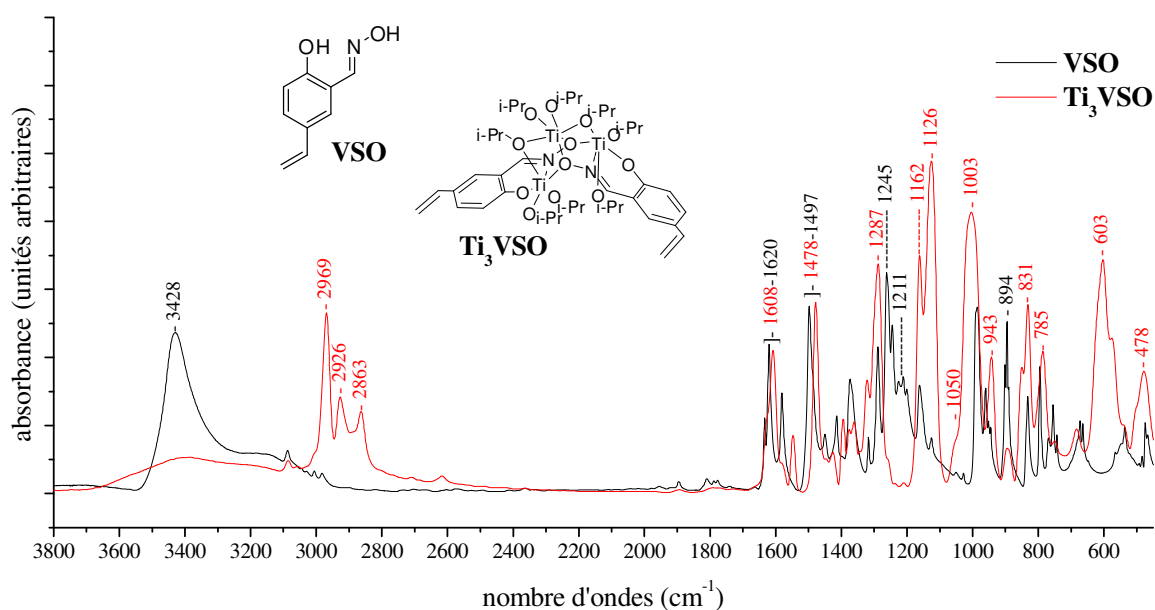


Figure 52 : Spectres infrarouges (pastille KBr) du ligand **VSO** et du cluster **Ti₃VSO**.

Les attributions des différentes bandes observées sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Attribution des principaux signaux IR pour **VSO** et **Ti₃VSO**.

VSO	Ti ₃ VSO	attribution
-	478-603	v(Ti-O)
795	785	δ(C-O) phénolique
832	831	δ(C-C) aromatique trisubstitué 1,2,4
894 + 986	894 + 1003	δ(C=C) vinylique
-	943	v(C-O) alcoolate + v(Ti-O) ¹⁰¹
-	1050	v(C-O) liaison pontante C-O(Ti) ₂ ¹⁰²
-	1126-1162	v(C-O) alcoolate
1211-1245	-	δ(O-H) phénolique
1286	1287	v(C-O) phénolique
1497 + 1620	1478 + 1608	"respiration" C=C styrénique (vinyl + aromatique)
1633	1633	v(C=N) oxime
-	2863-2979	v(C-C) aliphatique
3428	-	v(O-H) phénolique + oxime

Le spectre de **Ti₃VSO** dispose naturellement des contributions du ligand **VSO**. Il s'agit de son noyau styrénique (bandes spécifiques à 894, 1003, 1478, 1608 et 1633 cm⁻¹) et de ses fonctionnalités hydroxy-oximates (785 et 1287 cm⁻¹). La complexation de ce ligand avec le tétraisopropoxytitane se visualise sur différents points :

- La disparition de certaines bandes du ligand **VSO** est tout d'abord constatée. Il s'agit notamment des signaux correspondant aux liaisons O-H phénoliques (1211-1245 et 3428 cm⁻¹) et O-H oximes (3428 cm⁻¹). Ceci indique que les atomes d'hydrogène de ces fonctions disparaissent au profit de l'élément titane.
- Les fonctionnalités alkoxydes du tétraisopropoxytitane font leur apparition sur le spectre de **Ti₃VSO**. Il s'agit plus particulièrement des liaisons C-O alcoolates (1126-1162 cm⁻¹). Nous notons également la présence de liaisons C-C aliphatiques (2863-2979 cm⁻¹) correspondantes aux carbones des isopropoxydes.

- La forme complexée de l'élément titane se visualise à travers plusieurs signaux. De manière générale, nous notons la présence de liaisons Ti-O ($478\text{-}603\text{ cm}^{-1}$). La chélation du titane avec les fonctions isopropoxydes est confirmée par le signal à 950 cm^{-1} , correspondant à l'association de vibrations C-O et Ti-O.¹⁰¹ L'épaulement identifié à 1050 cm^{-1} peut correspondre à un alkoxyde lié simultanément à 2 atomes de titane selon un rapport précédent.¹⁰² Dans **Ti₃VSO**, la coordination du titane avec le ligand **VSO** peut se traduire par le léger déplacement (de 1 à 19 cm^{-1}) des signaux spécifiques au **VSO** par rapport au spectre du ligand seul.

4.2.3. Spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

Finalement, la structure supposée du cluster a été validée par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS). Le pic moléculaire enregistré dispose d'une masse très conforme à nos données théoriques (erreur de 0.6 ppm). Par ailleurs, une teneur de titane de $15,8 \pm 0,6\%$ massique a été mesurée par microanalyse, ce qui est cohérent avec la teneur calculée de 15,3% massique.

Valeur théorique (m/z)	Valeur expérimentale (m/z)	Erreur
939.3456 Da	939.3462 Da	± 0.0006

Figure 53 : Spectrométrie de masse haute résolution du cluster **Ti₃VSO**.

5. Conclusion.

La synthèse du nouveau cluster de titane **Ti₃VSO** a été effectuée. Ce complexe est obtenu en 4 étapes à partir d'un produit de départ simple : la salicylaldéhyde. Trois étapes sont nécessaires à la réalisation du ligand polymérisable **VSO** (pour 5-vinylsalicylaldoxime) : une substitution électrophile aromatique, une addition nucléophile et un couplage organométallique. Une optimisation des conditions de couplage a été effectuée afin d'améliorer les rendements de synthèse (rendement amélioré de 10 à 56% pour cette dernière étape). L'accès au cluster de **Ti₃VSO** se fait ensuite par réaction de 1.5 équivalents de tétraisopropoxytitane(IV) sur 1 équivalent de **VSO**. Cette réaction est rapide et quantitative (rendement 97%). L'optimisation des conditions expérimentales a permis d'augmenter l'échelle de synthèse de 170 mg à 2 g. A présent, l'accès au cluster **Ti₃VSO** (**20**) à partir de la 5-iodosalicylaldoxime (**22**) s'effectue avec un rendement global maximal de 43%.

La caractérisation du cluster **Ti₃VSO** a été réalisée. Toutes les analyses effectuées confirment la structure attendue. Ce cluster comporte un cœur de titane particulier, dans lequel chaque fonction oxime chélate simultanément les 3 atomes de titane. Ces titanes sont par ailleurs pontés entre eux par l'intermédiaire de 2 fonctions isopropoxydes. Il s'agit d'un mode de chélation spécifique à ce type de cluster.

Chapitre II. Réalisation de massifs de mousse dopés titane.

1. Introduction.

Dans le cadre de l'élaboration de matériaux pour cibles laser, un microballon en mousse de polymère "dopé" titane va être généré à partir du monomère précédemment synthétisé. Notons que par "microballon" nous entendons bille de polymère creuse dont le diamètre est compris entre 1 et 2 mm. Un tel polymère est généré par une technique particulière de polymérisation en suspension : il s'agit d'un procédé de tri-injection. Celui-ci est illustré dans la Figure 54.

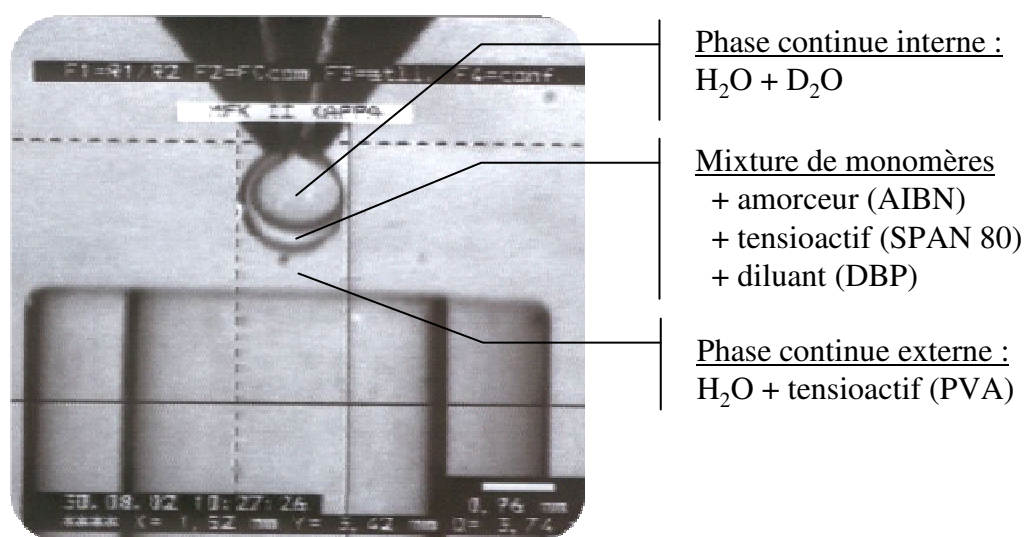


Figure 54 : Schéma du procédé de tri-injection.

Lors de ce processus d'injection, la phase organique contenant les monomères va former une gouttelette à la pointe du capillaire. Une phase continue interne contenant du D_2O est injectée simultanément à l'intérieur de cette phase organique. Ceci aura pour effet de générer une cavité à l'intérieur de la bille "organique". L'emploi de tensioactifs dans la phase continue externe ainsi que dans la mixture de monomères vont permettre de maintenir la cohésion de la phase organique durant la polymérisation.

Notre étude va porter sur la réalisation de mousses de polymères. Ces matériaux, encore appelés aérogels organiques, appartiennent à la famille des copolymères macroporeux.

La réalisation d'un copolymère macroporeux se fait par polymérisation radicalaire libre en présence d'un agent réticulant. Cette technique est encore appelé FCC (*Free radical Cross-linked Copolymerization*).¹⁰³ Son principe est illustré dans la Figure 55. Le mélange de monomères typique (**A**) est constitué d'un monomère vinylique monofonctionnel (comme le styrène), d'un agent réticulant ou *cross-linker* (le divinylbenzène par exemple), d'un amorceur radicalaire (AIBN) et d'un diluant (le dibutylphthalate DBP par exemple). La décomposition de l'amorceur va générer des radicaux libres, ce qui va initier la polymérisation (**B**). Un réseau polymérique tridimensionnel de "dimension infinie" va se former. Par réseau de dimension infinie, il faut comprendre que le réseau polymérique s'étend sur tout le volume du milieu réactionnel. Lorsque la réaction atteint ce degré d'avancement, le polymère atteint son point de gel. Concrètement, ceci se caractérise par le passage du polymère de la phase liquide vers une phase "pseudo solide". Deux scénarios vont ensuite se différencier selon la quantité de réticulant présent dans le mélange initial.

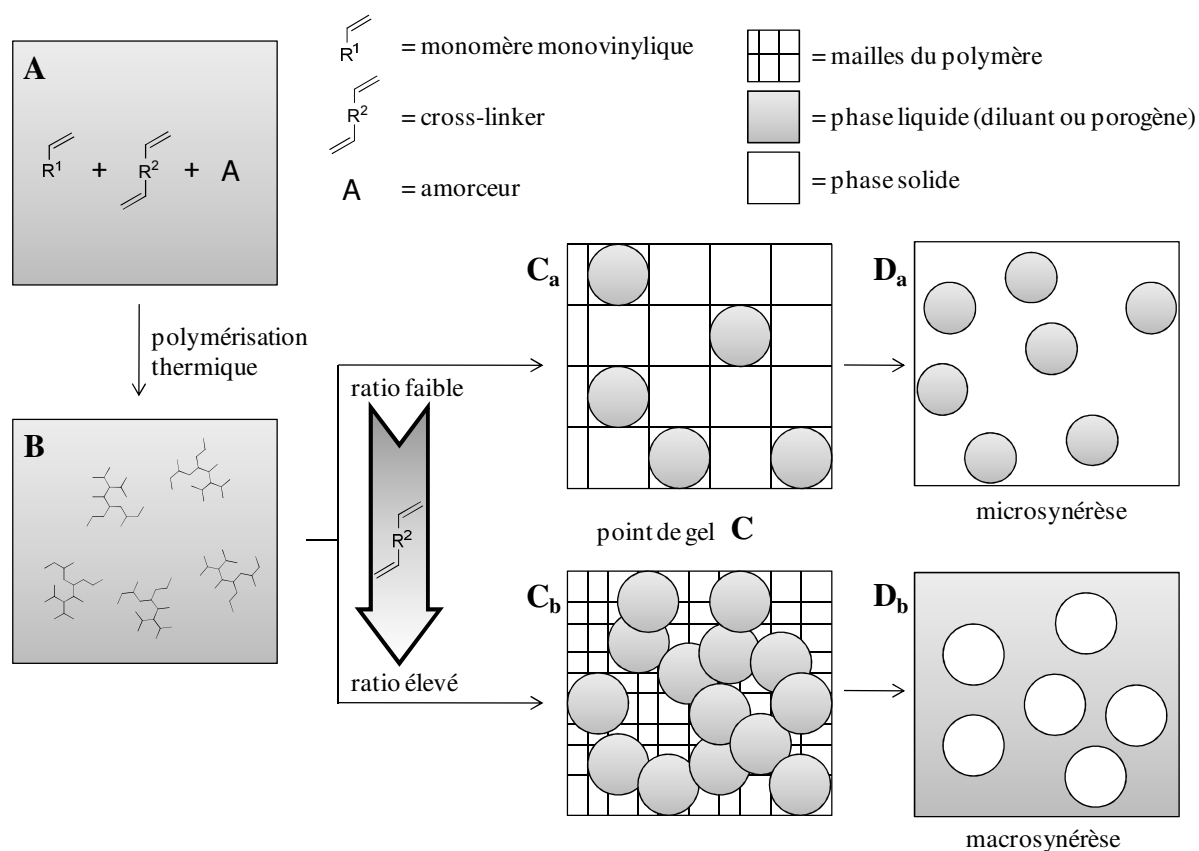


Figure 55 : Formation de différentes structures de réseaux par polymérisation radicalaire libre en présence de diluant.

- Scénario **a** : faible taux d'agent réticulant ($C_a + D_a$). Lorsqu'un faible taux d'agent réticulant est employé, de longues chaînes polymériques sont générées lors de la polymérisation. Les mailles du réseau réticulé seront donc volumineuses. Elles pourront gonfler et piéger des molécules de diluant. Ce phénomène est appelé la microsynérèse (Figure 55, C_a-D_a). Après conversion totale des monomères, l'intégralité du diluant est piégée dans le réseau polymérique et le polymère va présenter des porosités à l'état de gel. Ces porosités sont stabilisées par des interactions polymère-solvant. Cependant, la suppression du solvant (par séchage) va entraîner un effondrement du réseau. Le matériau sec présentera donc une structure non-poreuse.
- Scénario **b** : fort taux d'agent réticulant ($C_b + D_b$). Si la quantité d'agent réticulant dans le mélange est importante, les mailles du réseau seront étroites, si bien que le polymère ne pourra pas absorber tout le diluant. Il va se produire un phénomène de séparation de phase, ou encore macrosynérèse. Concrètement, les molécules de diluant vont s'agglomérer en gouttelettes et enrober les réseaux polymériques en formation (Figure 55, C_b). La structure du polymère va s'effondrer sur elle-même pour former des microgels (Figure 55, D_b).¹⁰⁴ Ces microgels seront générés continuellement, jusqu'à complète conversion des monomères en solution dans le diluant. Les microgels générés vont ensuite s'agglomérer entre eux, par réaction des radicaux libres et des fonctions vinyliques vacantes à leurs surfaces. Cette agglomération va générer un gel hétérogène constitué de 2 phases continues. La suppression du solvant va laisser des cavités vides dans le matériau, qui présentera une structure poreuse à l'état sec.

Ainsi, la composition du mélange initial de monomères va fortement influencer sur la porosité finale du polymère, tant au niveau du ratio d'agent réticulant que du pouvoir solvatant du diluant utilisé. Nous allons aborder la synthèse de polymères macroporeux à partir de notre complexe de titane Ti_3VSO . La réalisation de ces matériaux sera effectuée en deux étapes :

- Dans un premier temps, la faisabilité de nos matériaux sera vérifiée par polymérisation du mélange de monomères en étuve (réalisation de massifs de mousses).
- Afin de nous rapprocher davantage des conditions nominales d'injection, la polymérisation du mélange de monomère sera ensuite effectuée en présence d'eau, au moyen d'une polymérisation en suspension (réalisation de billes de mousses).

2. Préparation des mousses de polymère (aérogels organiques).

2.1. Synthèse de gels de polymère.

2.1.1. Préparation des mélanges initiaux de monomères.

Les gels de polymères sont réalisés par polymérisation radicalaire thermique à partir de notre complexe de titane **Ti₃VSO** et d'un co-monomère réticulant : le divinylbenzène (DVB) ou le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA). L'azobisisobutyronitrile (AIBN) est utilisé en tant qu'initiateur radicalaire et du SPAN 80 en tant que tensioactif. Afin de rester le plus fidèle possible avec les conditions de polymérisation employées lors de l'injection triphasique, nous utiliserons un mélange de monomère similaire à celui employé lors de ce procédé. La composition du mélange de polymérisation est illustrée dans la Figure 56 pour un volume d'environ 1 cm³. La masse volumique visée pour le gel est de 0.1 g/cm³.

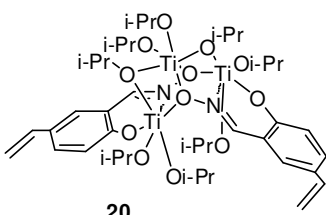
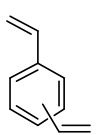
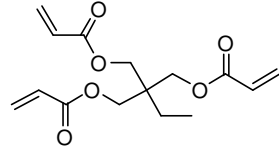
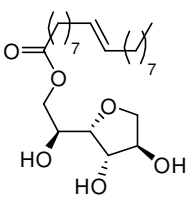
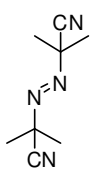
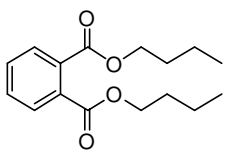
Co-monomères (A+B = 100 mg)		
A  20 Ti₃VSO (939 g/mol)	B  Divinylbenzène (DVB, 130 g/mol)	 Triméthylolpropane triacrylate (TMPTA, 296 g/mol)
Tensioactif (10 mg)  Sorbitane monooléate SPAN 80	Amorceur (10 mg)  α,α'-Azobis(isobutyronitrile) AIBN	Diluant (1 mL)  Dibutylphthalate DBP

Figure 56 : Composition chimique du mélange de polymérisation.

Afin de réaliser des polymères macroporeux, les mélanges de monomères utilisés sont généralement composés d'un monomère monovinyle et d'un cross-linker (monomère polyvinyle). La structure du matériau final va dépendre du ratio de ces 2 monomères dans le mélange. Notre cas va cependant différer de cette définition, dans la mesure où notre mélange ne sera pas constitué de monomères monovinyliques : en effet, le cluster **Ti₃VSO** dispose d'une fonctionnalité de 4, du fait de la présence de 2 fonctions vinyliques. Ainsi, les mélanges de monomères **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** présenteront un pouvoir réticulant très important.

Le sorbitane monooléate (SPAN80) est un tensioactif non-ionique disposant d'une balance hydrophylque/lipophylque (HLB) de 4,3. Il s'agit d'un tensioactif de type huile-dans-eau, c'est-à-dire disposant d'une chaîne hydrophobe intégrée dans la phase organique et d'une tête hydrophile située dans la phase aqueuse. Ce tensioactif joue un rôle important lors de l'injection triphasique, dans la mesure où il va permettre de stabiliser l'interface avec la phase continue interne (H₂O + D₂O), dépourvue d'additifs. Nous choisissons de l'incorporer afin de nous rapprocher le plus possible de la composition du mélange injecté et de nous assurer de sa compatibilité avec le monomère **Ti₃VSO**.

L'agent porogène (diluant) utilisé est le dibutylphthalate. Outre le bon pouvoir diluant des phthalates, ce solvant a été employé en raison de sa densité très proche de celle de l'eau, le procédé de tri-injection nécessitant l'emploi de phases de densités identiques.

Des mélanges de monomères sont préparés selon la composition illustrée dans la Figure 56. La quantité de co-monomères employés est indiquée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Quantités de monomères composant les différents mélanges de polymérisation.

nom*	Ti ₃ VSO mg (mmol)	Co-monomère		Concentration en monomères g/L _{DBP} (mol/L _{DBP})
		type	mg (mmol)	
D100	-	DVB	100 (0,77)	100 (0,77)
C25-D75	25 (2,7·10 ⁻²)	DVB	75 (0,58)	100 (0,60)
C50-D50	50 (5,3·10 ⁻²)	DVB	50 (0,38)	100 (0,44)
C66-D33	66 (7,0·10 ⁻²)	DVB	33 (0,25)	100 (0,33)
C75-D25	75 (8,0·10 ⁻²)	DVB	25 (0,19)	100 (0,27)
T100	-	TMPTA	100 (0,34)	100 (0,34)
C25-T75	25 (2,7·10 ⁻²)	TMPTA	75 (0,26)	100 (0,28)
C50-T50	50 (5,3·10 ⁻²)	TMPTA	50 (0,17)	100 (0,22)
C66-T33	66 (7,0·10 ⁻²)	TMPTA	33 (0,11)	100 (0,19)
C75-T25	75 (8,0·10 ⁻²)	TMPTA	25 (0,09)	100 (0,16)
C100	100 (10,6·10 ⁻²)	-	-	100 (0,11)

* : C[masse de **Ti₃VSO**]-[co-monomère **D**(DVB) ou **T**(TMPTA)][masse de co-monomère]

Nous rappelons que tous les mélanges de polymérisation ont été constitués suivant une masse volumique visée de 0.1 g/cm³. De ce fait, nous raisonnons à concentration massique constante. Les masses molaires des co-monomères varient fortement (Cf. Figure 56) : avec une masse molaire de 939 g/mol, **Ti₃VSO** est 7 fois plus imposant que le DVB et 3 fois plus que le TMPTA. La conséquence directe est que la concentration molaire de monomères dans les mélanges de polymérisation va diminuer au fur et à mesure que le ratio massique de **Ti₃VSO** va augmenter (Cf. Tableau 6). Nous allons à présent aborder la préparation des gels de polymère à partir de ces mélanges.

2.1.2. Préparation de gels par polymérisation en étuve.

Après homogénéisation des mélanges et purge à l'argon, les différentes solutions sont insérées dans des moules cylindriques en PTFE. La polymérisation est effectuée une nuit à l'étuve à 85 °C. Des gels de copolymère de coloration rouge sont ainsi obtenus. Ceux-ci sont

présentés dans la Figure 57. Il est à noter qu'aucun retrait du gel n'a été observé lors de la polymérisation. Ce constat est valable quelque soit la composition du mélange initial de monomères. Le diluant sera ensuite retiré du réseau par immersion dans l'éthanol des gels synthétisés durant une semaine (échange de solvant).

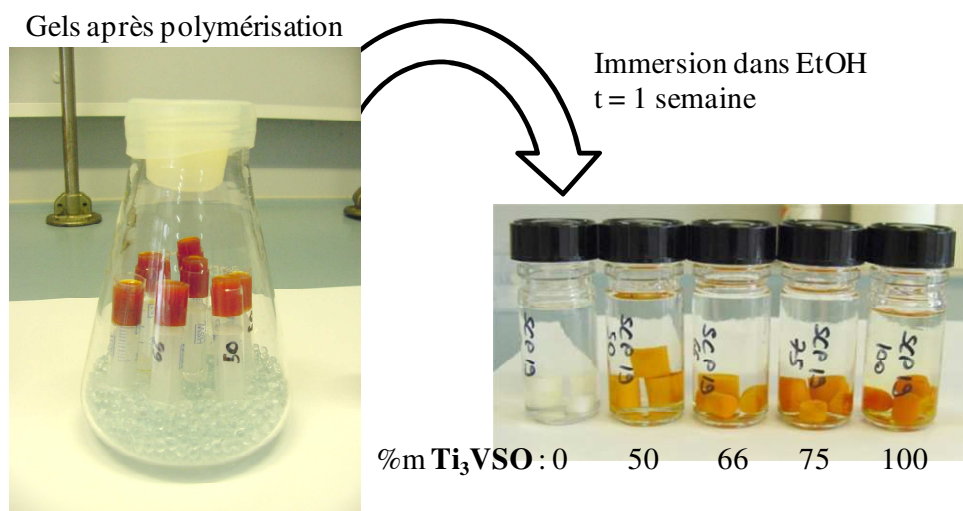


Figure 57 : Gels obtenus après polymérisation et échange dans l'éthanol.

2.1.3. Préparation des gels par polymérisation en suspension dans une phase aqueuse.

Une phase aqueuse (phase continue) est préalablement réalisée dans un récipient cylindrique. Celle-ci est constituée de 5% massique d'alcool polyvinylique (PVA 88% hydrolysé, $M_n = 25000$) dilué dans de l'eau distillée. Le mélange de monomères est introduit dans cette phase sous la forme de gouttelettes par l'intermédiaire d'une seringue. La polymérisation est ensuite effectuée par rotation du récipient dans un bain-marie à 85 °C pendant 3h. Les billes sont ensuite collectées, rincées une première fois à l'eau chaude afin de retirer le PVA résiduel, puis les polymères sont rincés à l'éthanol afin de supprimer le diluant. Un exemple de billes obtenues est présenté dans la Figure 58.

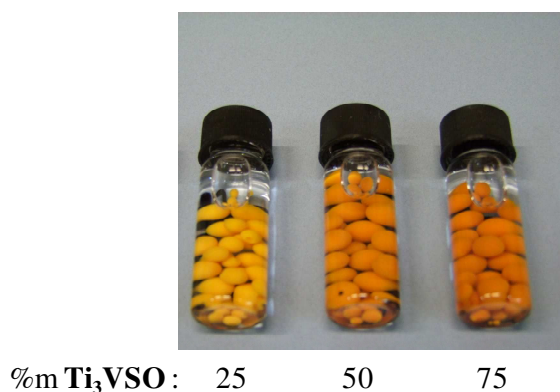


Figure 58 : Billes de polymères dopés Ti obtenues après polymérisation en suspension et échange à l'éthanol.

Le système d'injection employé ne nous permettant pas d'assurer une homogénéité de taille des gels, il nous est impossible d'estimer un éventuel retrait. L'obtention de billes visuellement homogènes est cependant un bon indicateur de la compatibilité de **Ti₃VSO** vis-à-vis d'une polymérisation en suspension en présence d'une phase aqueuse.

2.2. Obtention d'un aérogel organique par séchage supercritique.

2.2.1. Définition et principe.

L'étape de séchage d'un gel "mouillé" va déterminer la texture et la structure du matériau sec. Trois catégories de matériaux poreux sont définies selon le mode de séchage du gel employé.¹⁰⁵

- Un séchage par évaporation du solvant va générer un xérogel.
- Un séchage par sublimation du solvant (lyophilisation) va générer un cryogel.
- Un séchage supercritique va générer un aérogel.

L'évaporation du solvant par chauffage du gel va entraîner un effondrement de ses porosités et son rétrécissement. Un xérogel est donc un matériau dense à faible surface spécifique. A l'inverse, les séchages par lyophilisation et supercritique vont peu affecter l'édifice polymérique. Les cryogels et les aérogels disposeront donc d'une structure très proche du gel initial. Notre étude va porter sur la réalisation d'aérogels.

Le séchage supercritique est à l'origine du terme "aérogel". Il s'agit d'un gel dont le solvant localisé dans ses porosités a été remplacé par de l'air. Du fait de la très faible densité de ce matériau, on lui attribue facilement l'image de "fumée figée". Ces solides sont en général dotés de fortes surfaces spécifiques et d'une structure amorphe.¹⁰⁶

Afin de réaliser un aérogel, l'échange du solvant composant le gel de polymère initial par un gaz doit se faire d'une manière très particulière.¹⁰⁷ En effet, lors de la suppression du solvant, les chaînes solides composant le gel vont entrer en contact sous l'influence des contraintes capillaires existantes dans le matériau. Les porosités vont se contracter et le gel va densifier de manière significative. Un tel phénomène se produit dans le cas des xérogels. Lorsque les contraintes capillaires sont maximales, celles-ci engendrent une différence de pression dans le matériau. Son intensité Δp est illustrée par l'équation suivante :

$$\Delta p = -\gamma_{LV} \frac{2 \cos \theta}{r_p}$$

Dans laquelle γ_{LV} représente l'énergie interfaciale, θ représente le rayon de courbure du liquide à la surface des pores et r_p fait référence au rayon du pore. Ces données sont illustrées dans la Figure 59.

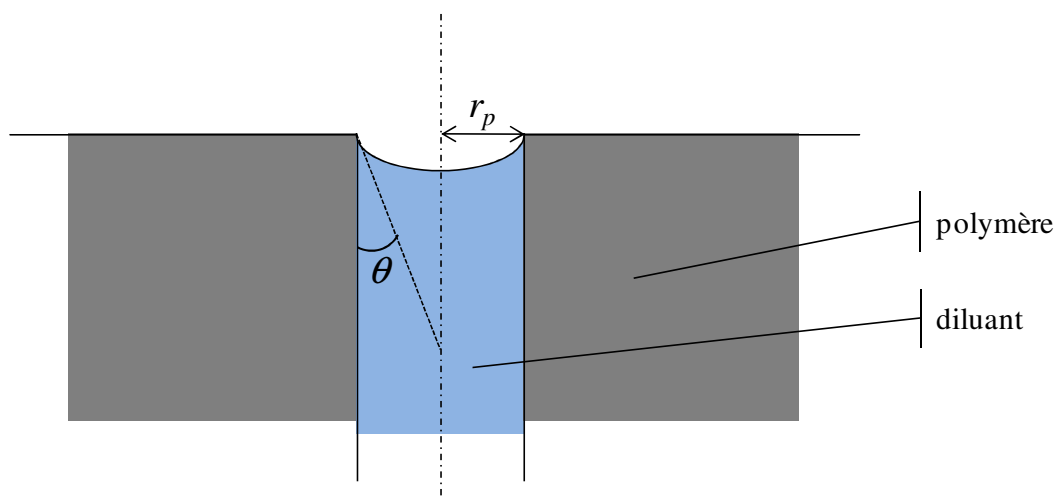


Figure 59 : Représentation schématique d'un pore de gel de polymère (vue coupe).

Afin d'obtenir une structure aérogel, il est donc nécessaire de diminuer, voire annuler les forces capillaires lors du séchage. Pour un gel ayant été préparé dans un solvant adéquat et dont la structure a été agencée lors de la synthèse, le seul moyen de diminuer les forces

capillaires consiste à abaisser l'énergie interfaciale γ_{LV} . Ceci peut être effectué en ayant recours au séchage supercritique.

Le séchage supercritique consiste dans un premier temps à faire subir au liquide une variation de température et de pression l'amenant dans le domaine supercritique. Pour chaque substance, son état (liquide, solide ou gazeux) va dépendre de la température et de la pression appliquée. Il s'agit d'un diagramme de phase comme illustré dans la Figure 60.

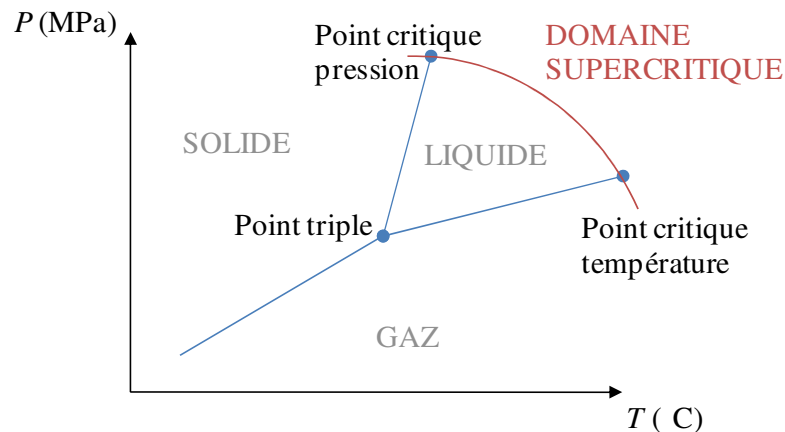


Figure 60 : Exemple de diagramme de phase.

Ce diagramme s'applique pour des domaines de température et de pression définis jusqu'à une valeur maximale : le point critique. Lorsque la température et la pression du milieu augmentent au-delà de leurs points critiques respectifs, les états liquide et gaz ne se discernent plus et forment un seul et unique état : le fluide supercritique. Dans cet état, l'énergie interfaciale γ_{LV} s'annule. De ce fait, les forces capillaires ne peuvent plus apparaître et la texture du gel ne sera pas modifiée lors du séchage. Dans un second temps, le point critique sera contourné de façon à convertir le fluide supercritique en phase vapeur.

Dans le cas de nos aérogels, le séchage supercritique s'effectue de manière indirecte. Son principal intérêt est d'atténuer les contraintes générées par le dépassement du point critique du solvant, notamment en termes de coût et de sécurité. Tout d'abord, le diluant (DBP) est remplacé par de l'éthanol au cours d'un processus d'échange de solvant d'une semaine. L'éthanol est choisi en raison de sa bonne miscibilité avec le CO_2 . Ensuite, le solvant est progressivement remplacé par du CO_2 dense. Le solvant du milieu va ainsi évoluer de l'éthanol pur vers un mélange CO_2 /éthanol et enfin du CO_2 pur. Cet échange de solvant

s'effectue sous une pression de 210 bars à 50 °C pendant 48h. Une fois cette extraction au CO₂ effectuée, le cycle de séchage supercritique peut avoir lieu. Il s'agit d'une décompression progressive du CO₂ à raison de 2 bar/minutes jusqu'à une pression de 90 bars, puis 0.5 bars/minutes jusqu'à la pression atmosphérique. Cette décompression est effectuée à 31 °C, ce qui correspond à la température critique du CO₂. Une description complète du cycle de séchage est disponible en Annexe 3.

2.2.2. Réalisation des massifs d'aérogels organiques (mousses).

Des copolymères de différentes compositions ont été réalisés selon les ratios de monomères indiqués dans le Tableau 6. Le séchage par CO₂ supercritique a permis l'obtention d'aérogels. Ceux-ci sont présentés dans la Figure 61.

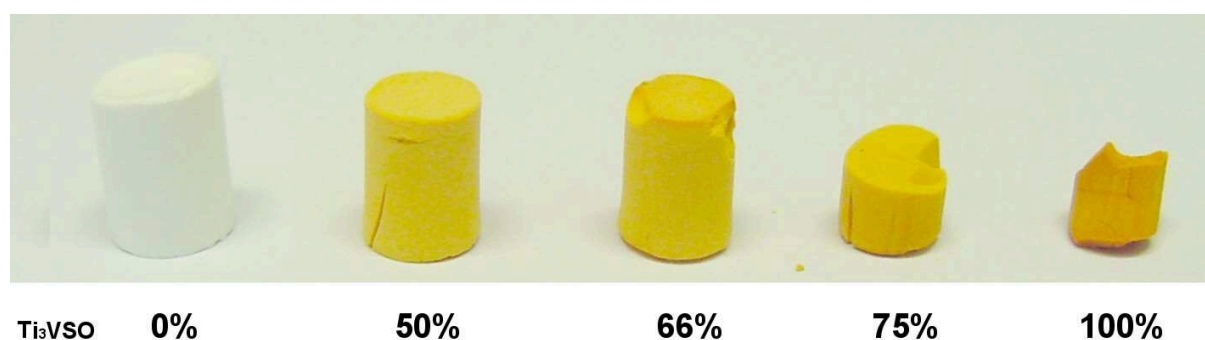


Figure 61 : Exemples de mousses **Ti₃VSO-DVB** obtenues après séchage supercritique.

Tableau 7 : Rendements et densifications observées sur les massifs de mousse préparés.

	nom*	mélange utilisé	rendement (%)	masse volumique mesurée (g/cm ³)	densification (%)
Massifs DVB	M0-D	D100	91	0,097 ± 0,009	0
	M25-D	C25-D75	86	-	-
	M50-D	C50-D50	81	0,126 ± 0,01	29
	M66-D	C66-D33	84	0,146 ± 0,01	49
	M75-D	C75-D25	70	0,147 ± 0,01	50
Massifs TMPT	M0-T	T100	90	0,139 ± 0,01	39
	M25-T	C25-T75	94	-	-

nom*	mélange utilisé	rendement (%)	masse volumique mesurée (g/cm ³)	densification (%)
M50-T	C50-T50	86	0,216 ± 0,02	116
M66-T	C66-T33	87	0,222 ± 0,02	122
M75-T	C75-T25	83	0,246 ± 0,02	146
M100	C100	79	0,216 ± 0,02	116

* : [**M** : massif][% massique théorique de **Ti₃VSO**]-[comonomère **D** (DVB); **T** (TMPTA)]

Les rendements figurant dans le Tableau 7 ont été mesurés par pesée directe des aérogels de mousse après séchage. Il est à noter que tous les massifs ont été générés avec un bon rendement de polymérisation. Celui-ci est similaire pour toutes les compositions. De ce fait, les réactivités des différents monomères utilisés semblent similaires dans les conditions de polymérisation utilisées.

Les mousses font en revanche état de densifications différentes en fonction du comonomère employé avec le cluster **Ti₃VSO**. Cette densification intervient lors du séchage des mousses. En effet, le volume des gels après polymérisation est identique à celui occupé par le mélange de départ. En revanche, un retrait de la structure est observable après le séchage supercritique. Nous notons que le retrait est davantage marqué pour les copolymères TMPTA (M0-T à M75-T) par rapport aux mousses DVB (M0-D à M75-D). Les pourcentages de densification observés pour les différents aérogels sont illustrés dans la Figure 62.

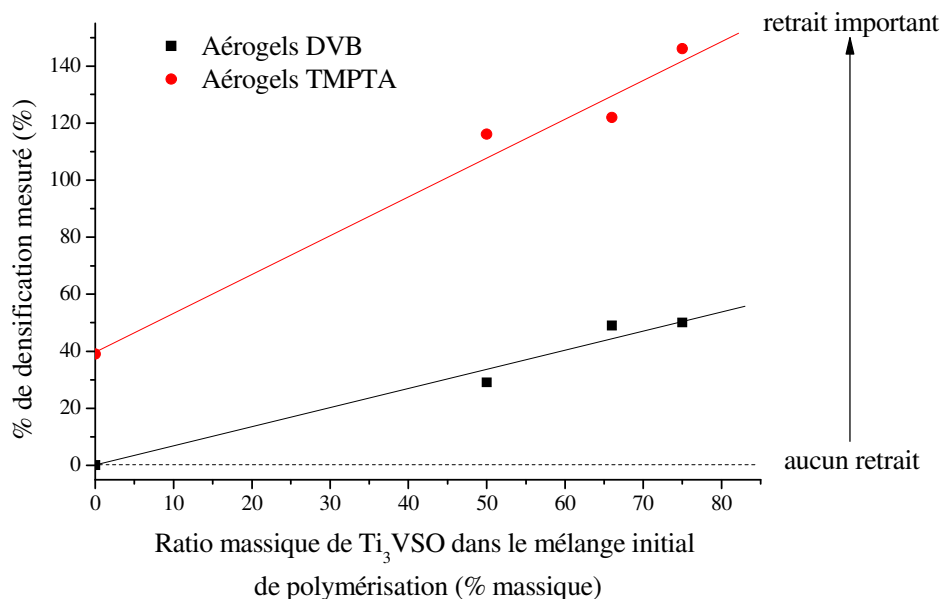
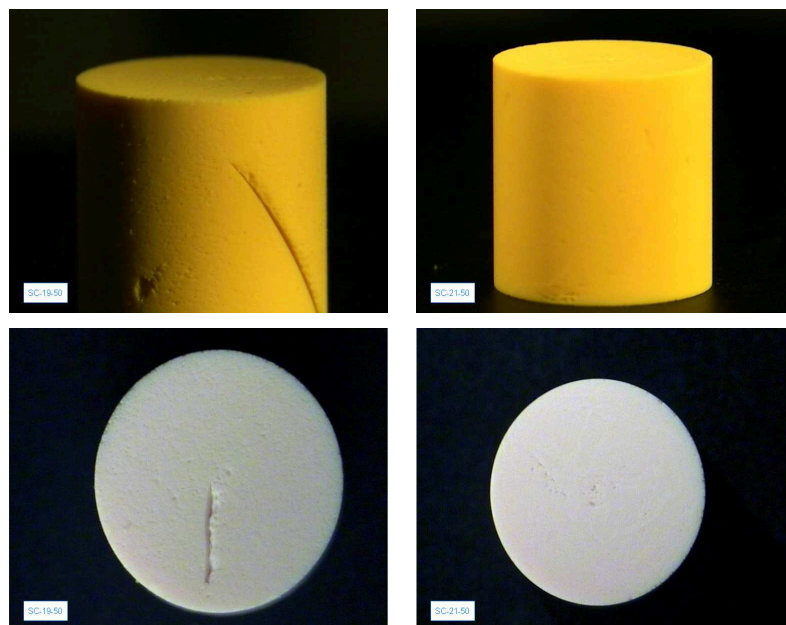


Figure 62 : Pourcentages de densification (par rapport aux gels avant séchage supercritique) observés sur des aérogels de différentes compositions.

La composition du mélange de polymérisation ayant servi à l'élaboration de la mousse influe sur sa densification après séchage. Cette densification semble cependant davantage liée à la concentration molaire des monomères présents dans les mélanges de polymérisation plutôt qu'à une quelconque influence du cluster **Ti₃VSO**. En effet, la concentration molaire en monomères du mélange de polymérisation décroît lorsque le ratio de **Ti₃VSO** augmente. Ce degré de densification est davantage marqué pour les aérogels TMPTA que pour leurs homologues DVB. Le pouvoir réticulant du TMPTA plus important que celui du DVB peut être une explication à ce phénomène, tout comme la plus grande flexibilité des chaînes carbonées des unités TMPTA.

Les aérogels obtenus disposent d'une structure fortement réticulée et de faible densité (de 0.1 à 0.2 g/cm³). Ces matériaux sont donc très faiblement élastiques et fragiles (une force à rupture de 3 Newtons a été mesurée sur un aérogel de DVB). Nous n'aborderons pas la tenue mécanique de nos matériaux en détail. De façon très synthétique, ceux-ci doivent être "manipulables", nous entendons par ceci qu'ils ne doivent pas présenter de friabilité importante. Cette notion de friabilité a été abordée à travers des essais d'usinages (réalisés par le CEA Valduc). Des exemples d'objets calibrés obtenus sont illustrés dans la Figure 63.



M50-D (0,136 g/cm³)

M50-T (0,256 g/cm³)

Figure 63 : Cylindres calibrés de 1 cm³ obtenus après usinage mécanique d'aérogels dopés Ti.

Ces essais d'usinage ont été effectués à partir des massifs DVB (M50-D) et TMPTA (M50-T). Des objets parfaitement dimensionnés ont été obtenus, ce qui permet de confirmer l'absence de friabilité des aérogels. Ces essais permettent de valider la bonne tenue des aérogels synthétisés. Les masses volumiques ont été mesurées plus précisément à partir de ces objets (Cf. Figure 63). Les valeurs obtenues sont conformes aux précédentes (Cf. Tableau 7).

2.2.3. Réalisation de billes d'aérogels.

Les billes de polymères réalisées par polymérisation en suspension ont été séchées par CO₂ supercritique. Des exemples de billes d'aérogels sont présentés dans la Figure 64.



%m Ti₃VSO : 50 66 75

Figure 64 : Mousses de polymères obtenues après séchage supercritique de billes de gel.

La tenue des billes après le séchage supercritique confirme que le monomère **Ti₃VSO** est compatible avec le procédé de polymérisation en suspension. Il semble toutefois qu'une légère friabilité à la surface des billes peut être détectée lorsque leur teneur en **Ti₃VSO** est inférieure ou égale à 50% massique. Cette observation concerne davantage les billes DVB que les billes TMPTA. Cette constatation ne remet cependant pas en cause la compatibilité du monomère **Ti₃VSO** vis-à-vis de la polymérisation en suspension.

Tableau 8 : Compositions et rendements observés pour les différentes billes de mousses préparées.

	nom*	mélange utilisé	rendement (%)
Billes DVB	B25-D	C25-D75	50
	B50-D	C50-D50	57
	B75-D	C75-D25	59
Billes TMPTA	B25-T	C25-T75	65
	B50-T	C50-T50	-
	B75-T	C75-T25	70

* : [**B** : bille][% massique théorique de **Ti₃VSO**]-[co-monomère **D** (DVB); **T** (TMPTA)]

Le Tableau 8 rapporte les rendements de polymérisation mesurés sur les billes de mousse après le séchage supercritique. Ces rendements sont inférieurs à ceux observés sur des massifs obtenus par voie monophasique de composition similaire. (Cf. Tableau 7). Cette différence s'explique notamment par le processus de réalisation des billes en suspension, au cours duquel différentes pertes de matière peuvent intervenir (purge de la seringue, dégradation de billes lors de l'injection). De ce fait, nous ne pouvons pas comparer ces données avec les rendements mesurés au cours de la polymérisation directe à l'étuve.

3. Conclusion.

Des gels de polymères ont été réalisés par copolymérisation radicalaire libre du cluster de titane **Ti₃VSO** en présence d'agents réticulants tels que le DVB et le TMPTA. Des

monolithes de gels ont été réalisés par polymérisation des mélanges de monomères à l'étuve, tandis que des billes de gel ont été synthétisées par polymérisation en suspension dans une phase aqueuse. Dans les deux cas, les polymères réalisés présentent une bonne tenue et semblent visuellement homogènes. Des aérogels ont ensuite été obtenus après une opération de séchage de ces gels au CO₂ supercritique, précédée d'un échange à l'éthanol. Mis à part une légère friabilité pouvant être détectée à la surface des billes réalisées par polymérisation en suspension, les aérogels font preuve d'une "bonne" tenue mécanique, dans la mesure où la structure initiale des gels (massifs et billes) est maintenue à l'état sec. Ceci nous conforte quant à la compatibilité du cluster **Ti₃VSO** avec le procédé de polymérisation en suspension, point primordial du processus de tri-injection.

Les différents aérogels réalisés (billes et massifs) ont été obtenus avec de bons rendements de polymérisation, plus particulièrement dans le cas des massifs préparés par polymérisation en étuve. Des mesures de volumes effectuées sur les monolithes obtenus par polymérisation directe ont révélé qu'une densification peut intervenir après séchage. Celle-ci est dépendante à la fois du comonomère utilisé (DVB ou TMPTA) ainsi que du ratio massique de **Ti₃VSO**. Cette densification n'est pas pénalisante pour l'injection et peut être contrôlée par l'ajustement de la composition du mélange de monomères. Par ailleurs, elle ne remet pas en cause la texture "aérogel" de nos mousses, dans la mesure où leur masse volumique reste comprise entre 0.1 et 0.25 g/cm³.

Compte tenu de ces observations, la réalisation de microballons creux à partir du cluster **Ti₃VSO** semble tout à fait envisageable. En plus de présenter une bonne réactivité en polymérisation radicalaire, ce monomère est compatible avec les procédés de polymérisation en suspension. Il va toutefois convenir d'approfondir la composition des polymères synthétisés. La suite de l'étude va donc être consacrée à la caractérisation des matériaux obtenus, tant sur le plan de la composition chimique des aérogels (notamment la vérification des ratios de monomères présents dans le polymère) que de la caractérisation structurale (vérification de la conformité des porosités ainsi que l'homogénéité de répartition du dopant).

Troisième partie : Caractérisations des polymères dopés Ti.

Chapitre I. Caractérisations physico-chimiques des massifs de polymères synthétisés.

1. Introduction

Des copolymères de différentes compositions ont été réalisés à partir du nouveau cluster de titane polymérisable **Ti₃VSO** dont la synthèse a été décrite précédemment. Ces différents copolymères **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** ont été synthétisés par polymérisation radicalaire libre, suivant une procédure permettant la réalisation d'aérogels macroporeux (en présence d'un diluant : le DBP). Deux méthodes de polymérisation différentes ont été employées. Une première série de massifs de copolymères a tout d'abord été préparée par polymérisation directe à l'étuve des mélanges de monomères. Une seconde série de matériaux a ensuite été réalisée par un procédé de polymérisation en suspension dans une phase continue constituée d'eau et de PVA. Cette deuxième approche a eu pour but de vérifier la faisabilité de matériaux à partir de **Ti₃VSO** en présence d'eau (les complexes de Ti étant réputés instables vis-à-vis l'humidité). Ces deux voies ont permis l'obtention d'aérogels dopés Ti, après une étape de séchage au CO₂ supercritique des gels. Ces matériaux sont obtenus avec de bons rendements de polymérisation. Par ailleurs leur densité correspond à des matériaux de type aérogel.

Cependant, cette première approche visuelle ne permet pas d'émettre une conclusion sur la faisabilité de matériaux poreux dopés au titane. Afin de répondre au cahier des charges, il est nécessaire de contrôler et maîtriser la composition chimique des polymères préparés. Par la suite, d'autres facteurs primordiaux seront considérés, tels que l'incorporation de l'agent dopant dans la mousse ou encore la vérification de la surface spécifique et la répartition de la taille des pores au sein du matériau.

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la composition chimique des aérogels organiques synthétisés. Différentes techniques d'analyse seront utilisées, telles que la RMN du solide, l'infrarouge ou encore l'analyse élémentaire.

2. RMN du solide.

2.1. Identification des unités monomériques Ti_3VSO .

La présence d'unités monomériques de Ti_3VSO dans le matériau a été vérifiée par RMN solide, ou encore RMN ^{13}C CP/MAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning). Différents spectres RMN ont été enregistrés pour plusieurs échantillons obtenus à partir de mélanges initiaux de monomères différents. Dans une première approche qualitative, le spectre de l'homopolymère 100% Ti_3VSO (M100) a été enregistré (Cf. Figure 65) afin de déterminer les principaux signaux du motif Ti_3VSO .

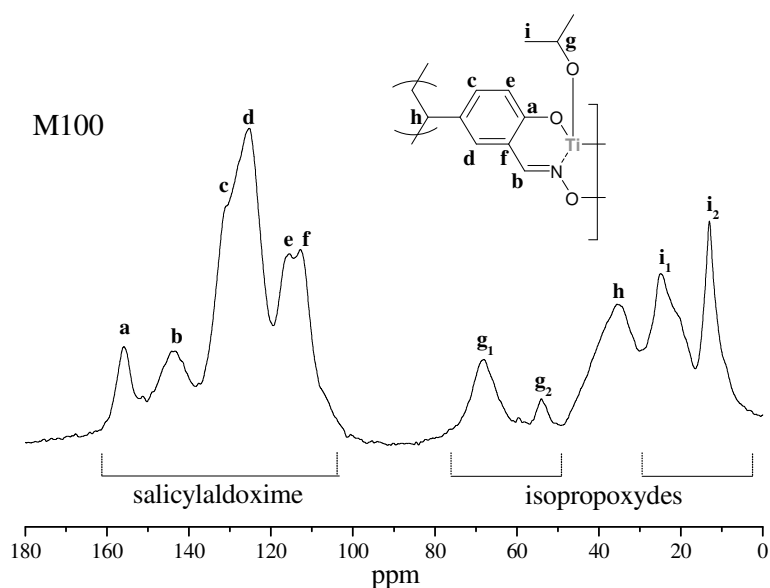


Figure 65 : RMN du solide (^{13}C CP/MAS) enregistrée pour l'homopolymère M100 (100% Ti_3VSO) avec attribution des principaux signaux.

L'homopolymère M100 met en évidence les signaux des unités de Ti_3VSO présentes dans le polymère. Ce massif dispose de trois gammes de signaux spécifiques :

- 155-112 ppm : Cette gamme correspond aux fonctions salicylaldoxime (**VSO**). Le pic **a** (155 ppm) correspondant au carbone phénolique est le plus représentatif.
- 70-50 + 24-13 ppm : Ces gammes correspondent aux isopropoxydes (Oi-Pr), respectivement les -CH (**g**) et -CH₃ (**i**). Ces fonctions se différencient 2 à 2 (**g₁ + g₂, h₁ + h₂**). Ce phénomène, déjà été observé lors de l'analyse RMN ^1H du monomère, confirme que le titane est toujours chélaté aux isopropoxydes.

L'observation simultanée des fonctions salicyldoxime et isopropoxydes dans le matériau nous font d'ores et déjà supposer que l'élément titane est bien incorporé dans le polymère, ces deux fonctions étant liées par l'élément métallique, comme schématisé dans la Figure 65.

2.2. Caractérisation des massifs préparés par polymérisation à l'étuve.

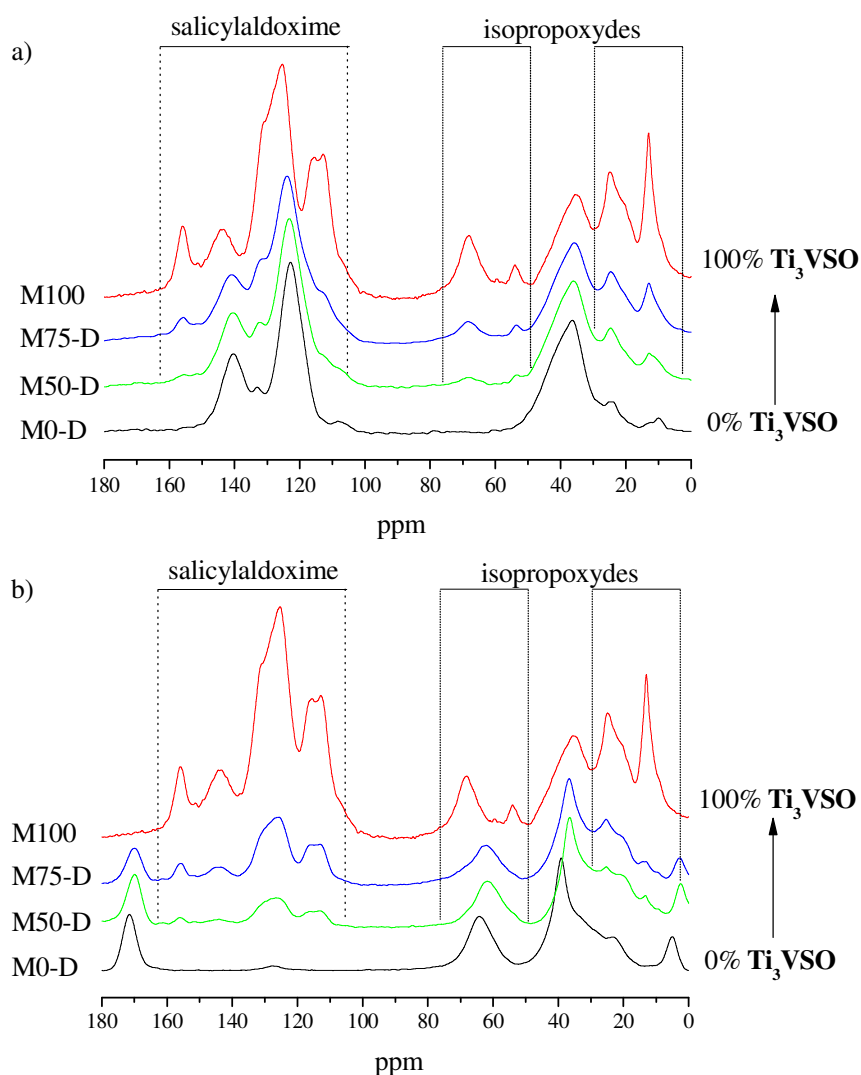


Figure 66 : RMN du solide (^{13}C) enregistrées pour différents massifs de copolymères obtenus par polymérisation à l'étuve. a : Ti_3VSO -DVB; b : Ti_3VSO -TMPTA.

Les spectres présentés dans la Figure 66 associent aux signaux de Ti_3VSO les contributions des co-monomères (a : DVB, b : TMPTA). Afin de pouvoir dissocier ces contributions, les spectres des homopolymères 100% DVB (M0-D) et 100% TMPTA (M0-T)

ont été enregistrés. Le signal à ~35 ppm, commun à tous les échantillons analysés, provient des -CH- de la chaîne polymérique.

Pour les deux types de copolymères (**Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA**), l'intensité des signaux correspondant aux unités de **Ti₃VSO** croît avec l'augmentation de la quantité de **Ti₃VSO** dans le mélange initial de polymérisation. En parallèle, les signaux des comonomères baissent en intensité. Ceci indique que les motifs **Ti₃VSO** semblent incorporés correctement dans les copolymères. Cette estimation reste cependant qualitative, la technique CP/MAS ne nous permettant pas de déterminer une composition de façon précise.¹⁰⁸

2.3. Caractérisation des billes préparées par polymérisation en suspension.

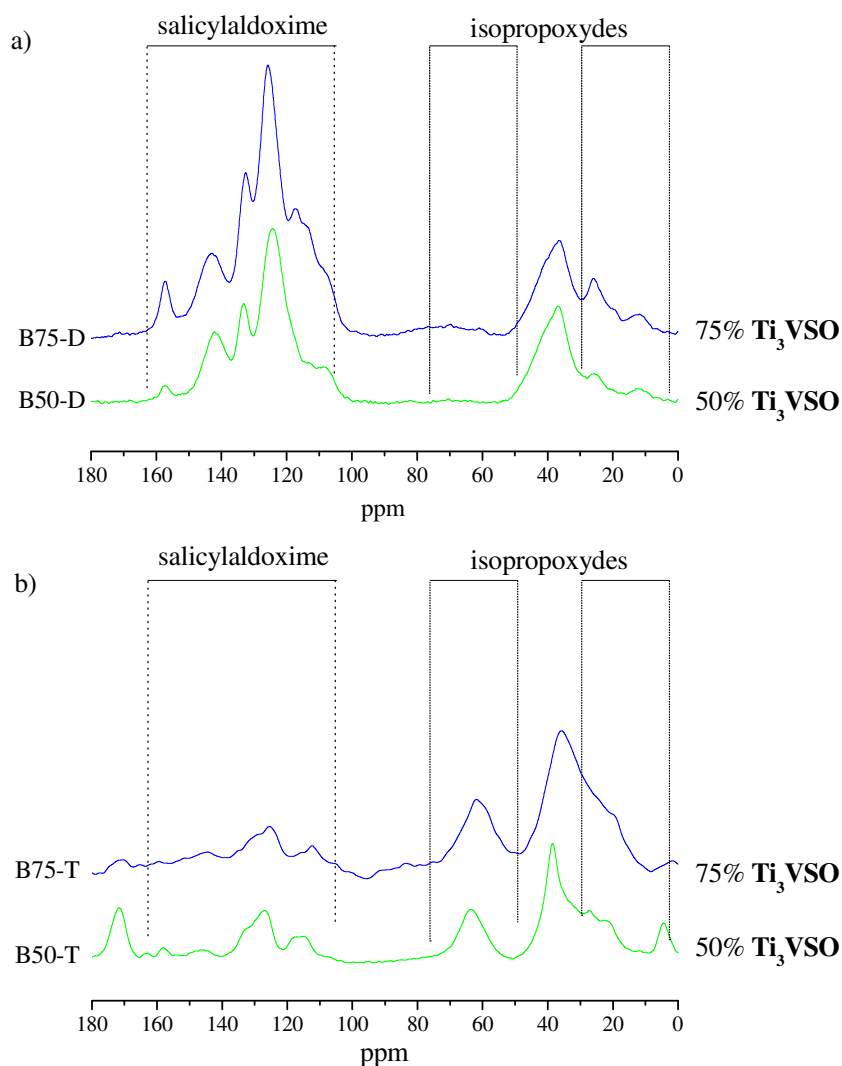


Figure 67 : RMN du solide (¹³C) enregistrées pour différentes billes de copolymères obtenues par polymérisation en suspension. a : **Ti₃VSO-DVB**; b : **Ti₃VSO-TMPTA**.

Les billes **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** préparées par polymérisation en suspension dans une phase aqueuse ont été caractérisées par RMN du solide. Les spectres sont présentés dans la Figure 67. Comme pour les massifs préparés en étuve, nous notons une évolution des signaux spécifiques aux unités **Ti₃VSO** en fonction de la composition des mélanges initiaux de monomères. Les signaux relatifs à la fonction salicyldaldoxime (110-160 ppm) sont bien présents et leurs intensités augmentent avec le ratio de **Ti₃VSO** inclus dans le mélange initial de monomères. Les signaux des fonctions isopropoxydes (10-25 et 50-75 ppm) semblent en revanche disparaître. Ce phénomène peut se justifier par une réaction d'hydrolyse partielle lors de la polymérisation (en suspension dans une phase aqueuse). Cependant, étant donné la faible résolution de ces signaux, cette hypothèse devra être vérifiée lors d'analyses complémentaires (analyses élémentaires et infrarouges par exemple).

3. Analyses infrarouges.

Les analyses des polymères par RMN ¹³C du solide nous ont indiqué que le cluster **Ti₃VSO** était bien présent dans les mousses (visualisation simultanée des fonctions salicyldaldoxime et isopropoxydes). L'étude infrarouge aura pour objectif de confirmer la présence de ces deux fonctionnalités. Différents spectres infrarouges ont été enregistrés à partir des mousses synthétisées. La réalisation de pastilles KBr s'étant révélée très délicate (forte friabilité des pastilles), l'observation a été effectuée directement sur les poudres de polymère par technique ATR (Attenuated Total Reflexion). Cependant, les conditions expérimentales influant fortement sur l'intensité du signal détecté (épaisseur de poudre observée, pression du capteur), la composition des polymères ne pourra pas être quantifiée de façon exacte. Nous en resterons à une approche qualitative.

3.1. Caractérisation des massifs préparés par polymérisation à l'étuve.

Dans un premier temps, les bandes d'absorption spécifiques aux unités de **Ti₃VSO** sont déterminées à partir de l'homopolymère M100. Son spectre infrarouge est présenté dans la Figure 68. Afin de déterminer une éventuelle modification du complexe durant la polymérisation, celui-ci est comparé avec le spectre du monomère **Ti₃VSO**.

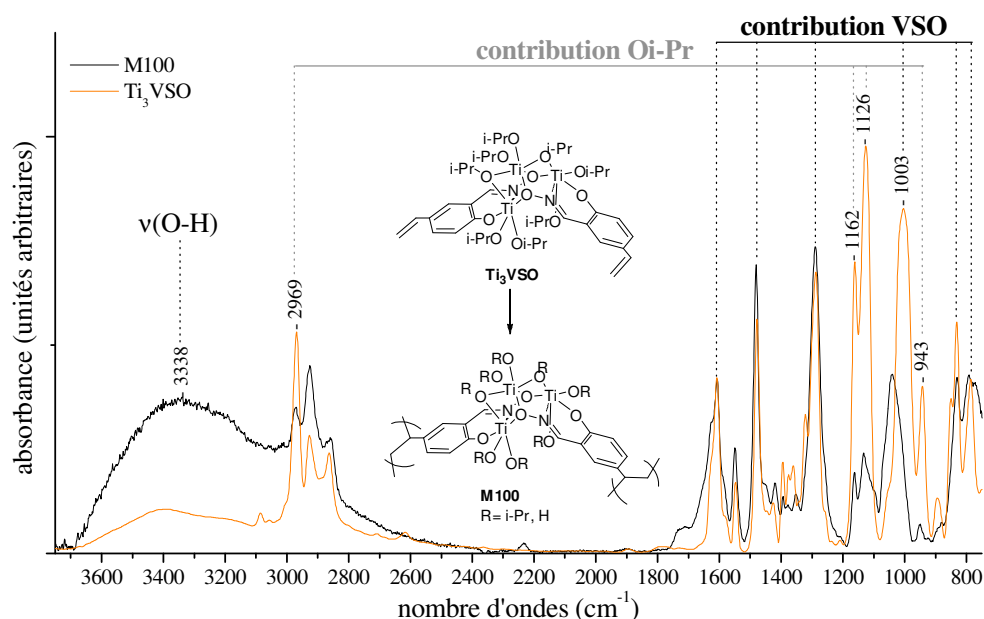


Figure 68 : Spectre Infrarouge (technique ATR) de l'homopolymère M100. Comparaison avec le cluster **Ti₃VSO**.

Nous retrouvons dans le spectre de l'aérogel M100 les signaux déjà observés pour **Ti₃VSO**. Il s'agit des bandes correspondant aux fonctions salicylaldoximates (780-850, 1293, 1552 et 1630 cm^{-1}) et isopropoxydes (943, 1126, 1162 et 2969 cm^{-1}). Les bandes des fonctions isopropoxydes diminuent en intensité par rapport à **Ti₃VSO**. Cette observation peut nous laisser supposer qu'une partie de ces fonctions seraient perdues lors de la polymérisation.

Nous notons que le spectre de l'aérogel M100 ne dispose pas de signal à 1003 cm^{-1} . Cette bande correspond aux fonctions vinyliques de **Ti₃VSO**. Sa disparition indique qu'il ne reste plus de monomères dans la mousse et que toutes les fonctions polymérisables des motifs **Ti₃VSO** ont réagi.

Le spectre de l'aérogel M100 dispose d'un large signal à 3338 cm^{-1} . Ce signal correspond à des fonctions hydroxydes -OH . Sa forte intensité semble indiquer que ces fonctions seraient abondantes dans notre mousse. Aucune des espèces mises en jeu lors de la réaction de polymérisation ne justifie la présence de ces fonctions. Celles-ci apparaîtraient donc après (ou pendant) la polymérisation. La présence d'eau adsorbée dans les pores du polymère paraît très peu probable, dans la mesure où aucune vibration de déformation H-O-H n'est visible à $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$.¹⁰⁹ L'apparition de fonctions hydroxy correspondrait donc à une modification chimique des unités de monomères présentes dans la mousse.

L'évolution de l'intensité du signal à 3338 cm^{-1} en fonction de la teneur en **Ti₃VSO** des mélanges de polymérisation va nous permettre de déterminer s'il existe un lien entre la présence de fonctions hydroxy et la quantité de motifs **Ti₃VSO** dans les polymères. Les spectres IR enregistrés à partir de ces différentes mousses sont présentés dans la Figure 69.

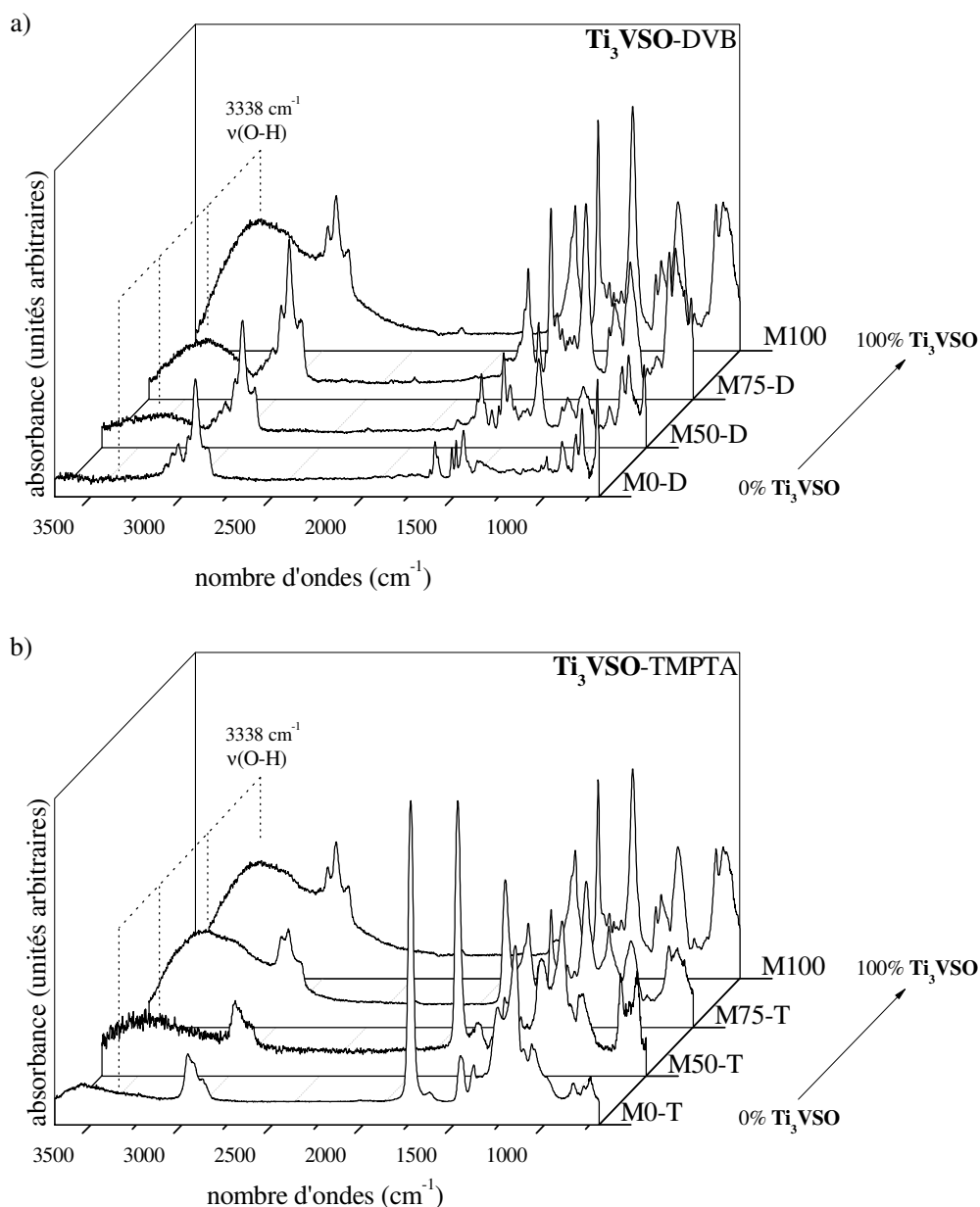


Figure 69 : Spectres infrarouges (technique ATR) enregistrés pour différentes mousses de copolymère. a : **Ti₃VSO-DVB**; b : **Ti₃VSO-TMPTA**.

Le signal à 3338 cm^{-1} correspondant aux fonctions hydroxyles s'intensifie lorsque le ratio massique de **Ti₃VSO** augmente. Les homopolymères 100% DVB et 100% TMPTA (M0-D et M0-T) sont dépourvus de signal à 3338 cm^{-1} . Les fonctions hydroxyles sont donc

bien liées aux motifs **Ti₃VSO** composant les mousses. La présence de ces fonctions dans l'aérogel pourrait s'expliquer par l'hydrolyse des fonctions alkoxydes des motifs **Ti₃VSO**.

L'intensité des signaux spécifiques aux motifs **Ti₃VSO** dans les mousses augmente lorsque le ratio massique de **Ti₃VSO** dans le mélange de polymérisation augmente. Pour tous les copolymères caractérisés, nous notons l'absence des signaux vinyliques à 1003 cm⁻¹, ce qui indique que la polymérisation s'est effectuée de manière optimale quelque soit l'agent réticulant employé.

3.2. Caractérisation des billes réalisées par polymérisation en suspension.

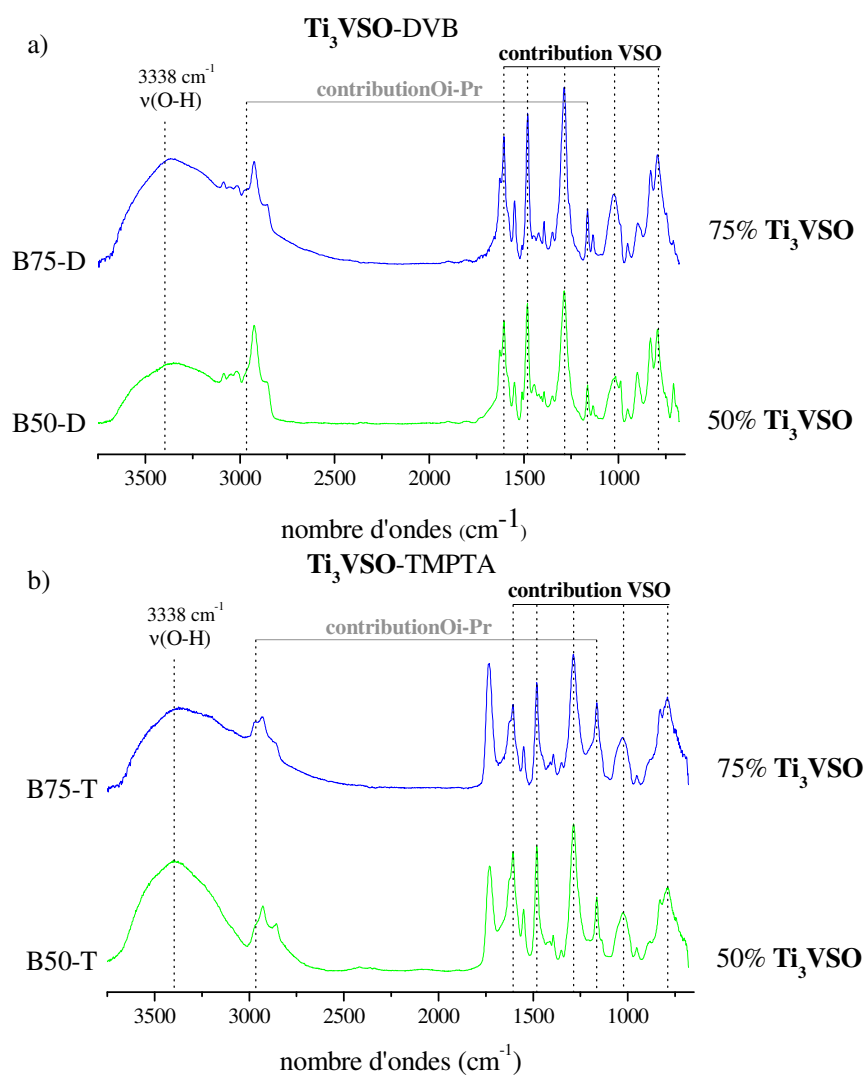


Figure 70 : Spectres infrarouge (technique ATR) enregistrés à partir de 2 billes de copolymères de compositions différentes. a : **Ti₃VSO-DVB**; b : **Ti₃VSO-TMPTA**.

De la même manière que pour les massifs, nous retrouvons les motifs **Ti₃VSO** dans les spectres des billes préparées par polymérisation en suspension. Ceux-ci sont présentés dans la Figure 70. Nous remarquons essentiellement les contributions des fonctions salicyldoxime. Les fonctions isopropoxydes du cluster sont présentes (1162 et 2969 cm⁻¹), mais leur faible intensité laisse à nouveau supposer qu'une partie d'entre elles est perdue en cours de synthèse. De larges bandes d'absorption sont également présentes à 3338 cm⁻¹, ce qui indique la présence de fonctions hydroxydes.

Les spectres ainsi enregistrés laissent supposer que la composition chimique des billes préparées par polymérisation en suspension est similaire à celle des massifs réalisés par polymérisation en étuve. L'apparition de fonctions hydroxyles et la perte de fonctions isopropoxydes semble indiquer qu'une réaction d'hydrolyse intervient à nouveau lors d'une étape de synthèse des aérogels.

4. Analyses élémentaires.

4.1. Détermination d'un modèle théorique.

Les différentes analyses réalisées précédemment ont donné un bon aperçu de la composition chimique des mousses de polymère synthétisées. Ces informations restent cependant qualitatives. La réalisation de micro-analyses sur les échantillons d'aérogels organiques devrait permettre de quantifier davantage leurs compositions.

Compte tenu des observations effectuées précédemment, il va être tout d'abord nécessaire de déterminer les compositions théoriques des différentes mousses générées : Les analyses par RMN du solide et infrarouges effectuées ci-dessus ont révélé que les motifs **Ti₃VSO** des polymères étaient constitués de fonctions salicyldoxime, isopropoxydes et hydroxyles. Les analyses élémentaires (C, N et Ti) de l'homopolymère M100 ont donc été effectuées. Cette mousse contenant exclusivement des motifs **Ti₃VSO**, il va nous être possible de déterminer si leur composition évolue lors du processus de réalisation des mousses. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Composition massique en carbone, azote et titane de l'échantillon M100 déterminées par analyse élémentaire.

	% massique (%)	
	M100 (calculé)	M100 (mesurée)
Carbone	53.7	36.3 ± 4.0
Azote	3.0	4.2 ± 0.2
Titane	15.3	20.3 ± 0.9

Il existe une différence significative entre les teneurs théoriques et mesurées en C, N et Ti de l'homopolymère M100. Ces variations confirment qu'une modification chimique des motifs **Ti₃VSO** intervient lors de la synthèse de l'aérogel. La teneur en carbone mesurée est inférieure à la théorie, tandis que la teneur en azote est plus importante. Il s'agit vraisemblablement d'une réaction d'hydrolyse. Ceci est en accord avec les précédents constats, qui nous suggéraient qu'une partie des groupements isopropoxydes composant les motifs **Ti₃VSO** n'étaient plus présents. La teneur en titane mesurée est plus importante que prévue. Ceci signifie que les 3 atomes de titane ne seraient pas perdus lors du processus d'hydrolyse. La réaction supposée est illustrée dans la Figure 71.

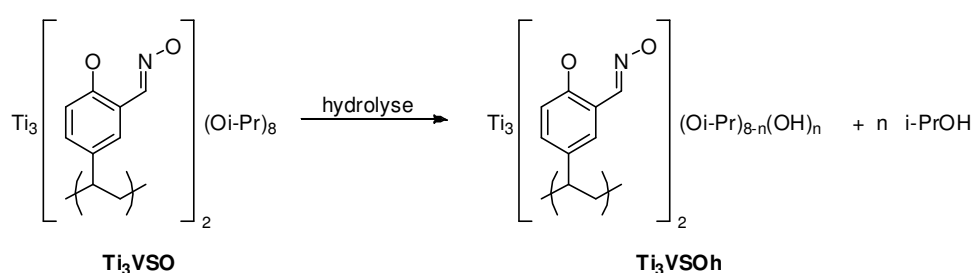


Figure 71 : Réaction d'hydrolyse supposée des motifs **Ti₃VSO** dans l'aérogel.

Un modèle théorique de "cluster hydrolysé" doit donc être déterminé. La formule de **Ti₃VSO** va évoluer de $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{O-i-Pr})_8$ vers $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{O-i-Pr})_{8-n}(\text{OH})_n$ (**Ti₃VSOH**). Il va donc convenir de déterminer le nombre d'équivalents n permettant d'établir un modèle de **Ti₃VSOH** conforme aux analyses élémentaires (Cf. Tableau 10).

Tableau 10 : Teneurs théoriques en carbone, azote et titane du cluster **Ti₃VSO_h** pour différents degrés d'hydrolyse.

Ti₃VSO_h :		% massique (%)		
	Ti₃(VSO)₂(Oi-Pr)_{8-n}(OH)_n	Carbone	Azote	Titane
n = 0	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₈	53.7	3.0	15.3
n = 1	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₇ (OH) ₁	52.2	3.1	16.1
n = 2	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₆ (OH) ₂	50.6	3.3	16.9
n = 3	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₅ (OH) ₃	48.8	3.4	17.7
n = 4	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₄ (OH) ₄	46.8	3.6	18.7
n = 5	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₃ (OH) ₅	44.5	3.8	19.8
n = 6	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₂ (OH) ₆	42.0	4.1	20.9
n = 7	Ti ₃ (VSO) ₂ (Oi-Pr) ₁ (OH) ₇	39.1	4.3	22.4
n = 8	Ti ₃ (VSO) ₂ (OH) ₈	35.9	4.7	23.9

Lorsque le degré d'hydrolyse (le nombre d'équivalents de fonctions OH substituant les fonctions isopropoxydes dans le monomère) s'intensifie, les teneurs en titane et en azote dans le monomère **Ti₃VSO_h** augmentent en conséquence. A l'inverse, la teneur en carbone diminue. D'après les analyses élémentaires déterminées à partir de l'homopolymère M100 (36,3% C; 4,2% N; 20,3% Ti), la structure des motifs **Ti₃VSO_h** la plus probable serait Ti₃(VSO)₂(Oi-Pr)₂(OH)₆, les teneurs théoriques calculées à partir de cette formule étant les plus proches de celles mesurées (Cf. Tableau 9).

La variation des teneurs élémentaires des unités de cluster présentes dans les mousses n'est pas la seule conséquence de cette hydrolyse. En effet, celle-ci va s'accompagner d'une perte de masse de ces motifs (de 939 g/mol pour **Ti₃VSO** vers 686 g/mol pour **Ti₃VSO_h**). La conséquence directe va être une modification des ratios massiques de **Ti₃VSO_h** dans l'aérogel. Il est donc nécessaire de les recalculer (Cf. Tableau 11).

Tableau 11 : Détermination des ratios massiques de **Ti₃VSO** dans les polymères après réaction d'hydrolyse selon le modèle **Ti₃VSO_h** (Ti₃(VSO)₂(Oi-Pr)₂(OH)₆).

	Ratios théoriques de Ti₃VSO dans les mousses.		
	Ratio molaire (%)	Ratio massique (%)	Ratio massique après hydrolyse (%)
M0-D	0	0	0
M25-D / B25-D	4.4	25	19.6
M50-D / B50-D	12.2	50	42.2
M75-D / B75-D	29.3	75	68.7
M0-T	0	0	0
M25-T / B25-T	9.5	25	19.6
M50-T / B50-T	24.0	50	42.2
M75-T / B75-T	48.6	75	68.7
M100	100	100	100

4.2. Détermination de la composition des aérogels organiques.

La structure des motifs **Ti₃VSO** après hydrolyse étant déterminée et les nouveaux ratios massiques calculés, il est à présent possible de prédire la composition élémentaire théorique des mousses de polymères synthétisées. Leurs analyses élémentaires ont ensuite été effectuées pour les éléments titane, carbone et azote. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : micro-analyses des éléments carbone, azote et titane effectuées sur différentes mousses de copolymères.

échantillon	analyses élémentaires (% massique)		
	Carbone mesuré (théorique)	Azote mesuré (théorique)	Titane mesuré (théorique)
massifs			
M25-D	85.1 ± 8.0 (82.4)	1.0 ± 0.1 (0.8)	3.9 ± 0.2 (4.1)
M50-D	69.2 ± 7.0 (69.3)	2.2 ± 0.2 (1.9)	8.8 ± 0.4 (8.8)
M75-D	55.8 ± 5.0 (55.4)	3.1 ± 0.2 (3.0)	13.0 ± 0.5 (14.4)
M25-T	57.0 ± 5.0 (53.8)	1.0 ± 0.1 (0.8)	3.8 ± 0.2 (4.1)
M50-T	50.5 ± 5.0 (50.0)	1.9 ± 0.2 (1.9)	8.0 ± 0.3 (8.8)
M75-T	44.3 ± 4.0 (45.9)	2.9 ± 0.2 (3.0)	13.0 ± 0.5 (14.4)
M100	36.3 ± 4.0 (42.0)	4.2 ± 0.2 (4.1)	20.3 ± 0.8 (20.9)
billes			
B25-D	77.0 ± 8.0 (82.4)	0.6 ± 0.1 (0.8)	5.3 ± 0.2 (4.1)
B50-D	62.8 ± 6.0 (69.3)	1.5 ± 0.2 (1.9)	14.2 ± 0.6 (8.8)
B75-D	43.0 ± 4.0 (55.4)	2.1 ± 0.6 (3.0)	22.0 ± 0.9 (14.4)
B25-T	54.2 ± 5.0 (53.8)	0.6 ± 0.1 (0.8)	6.5 ± 0.3 (4.1)
B75-T	39.2 ± 4.0 (45.9)	2.3 ± 0.2 (3.0)	19.5 ± 0.8 (14.4)

Les taux massiques de C, N et Ti mesurés à partir des massifs préparés par polymérisation à l'étuve (de M25-D à M100) coïncident parfaitement avec les teneurs estimées d'après le modèle **Ti₃VSO_h**. Ces mesures permettent non seulement de prouver que le cluster **Ti₃VSO** est incorporé dans le polymère de façon optimale, mais également de confirmer la structure Ti₃(VSO)₂(Oi-Pr)₂(OH)₆ (**Ti₃VSO_h**) obtenue après hydrolyse des unités de **Ti₃VSO** présentes dans les mousses (les teneurs théoriques tenant compte de cette réaction d'hydrolyse).

En revanche, les pourcentages massiques mesurés à partir des billes préparées par polymérisation en suspension (de B25-D à B75-T) diffèrent de la théorie de manière significative. Ceci est plus particulièrement le cas des teneurs en titane mesurées, les teneurs en carbone et azote restant assez cohérentes (bien que plus faibles que prévu). L'explication la plus plausible de cette variation peut être l'apparition de fines particules amorphes de TiO_2 dans les billes d'aérogel. Les techniques d'analyses ne nous permettent pas de détecter du TiO_2 amorphe. Il a cependant déjà été observé que de telles particules peuvent être obtenues en conditions douces, par ajout d'alkoxyde de titane dans une mixture eau/solvant organique (Cf. Figure 72).¹¹⁰ Plus la quantité d'eau utilisée est importante, plus ces particules seront petite.¹¹¹

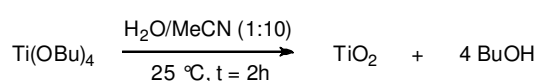


Figure 72 : Formation de particules amorphes de TiO_2 par hydrolyse d'un alkoxytitane.

Dans notre cas de polymérisation en suspension, la phase continue peut former une microémulsion avec le mélange de monomères. Selon l'ouvrage de Tadros,¹¹² une microémulsion est un mélange de phase organique, de phase aqueuse et de tensioactifs, dans laquelle les tensioactifs s'arrangent en sphères entourant des nanogouttelettes d'eau.

Dans une microémulsion, il existe des interactions à l'interface liquide-liquide.¹¹³ Les nanogouttelettes d'eau peuvent ainsi dégrader le cluster **Ti₃VSO** à leur interface et du TiO_2 serait formé. Il s'avère en effet que les rendements de polymérisation mesurés à partir des billes sont plus faibles par rapport aux massifs préparés en étuve (Cf. Tableau 8). Cette hypothèse permettrait de justifier les importantes teneurs de titane mesurées tout en restant en accord avec les analyses précédemment effectuées. En nous basant sur les motifs **Ti₃VSO_h** de type $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{Oi-Pr})_2(\text{OH})_6$ incorporés dans les massifs obtenus par polymérisation à l'étuve, un nouveau modèle **Ti₃VSO_h** · x TiO_2 peut être défini pour les billes préparées en suspension. Cette formule retranscrit la proportion moyenne de TiO_2 par rapport à l'ensemble des motifs **Ti₃VSO_h** inclus dans la bille. Il va être nécessaire de déterminer la quantité de TiO_2 dans la mousse par unité de **Ti₃VSO_h**. La Figure 73 présente ces nouveaux taux théoriques en fonction de la composition initiale des mélanges de polymérisation pour différents équivalents de TiO_2 par motifs. Ce modèle est également comparé aux valeurs obtenues en considérant une hydrolyse totale des fonctions isopropoxydes du monomère ($\text{Ti}_3(\text{VSO})_2\text{OH}_8$).

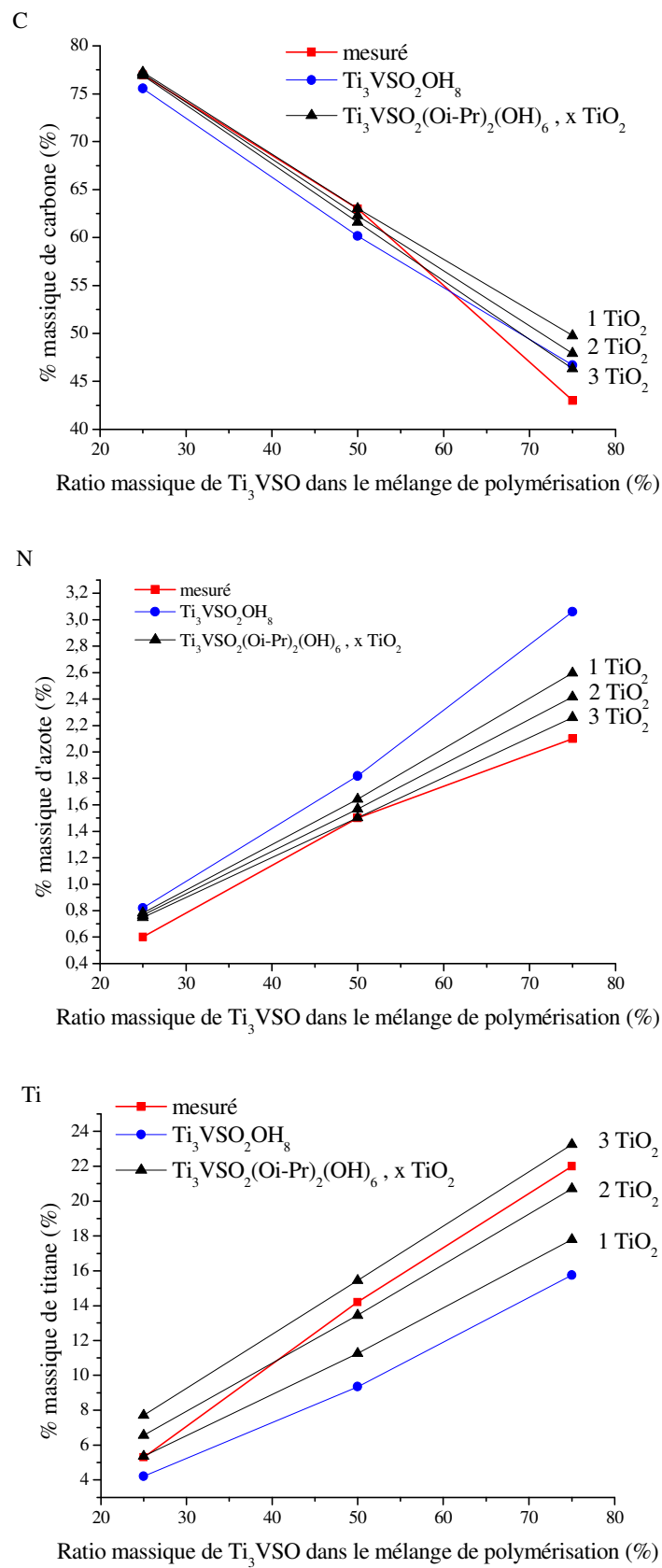


Figure 73 : Compositions théoriques en C, N et Ti des motifs **Ti₃VSO** dans les aérogels préparés par polymérisation en suspension. Comparaison avec les valeurs mesurées.

Les teneurs en carbone, azote et titane du modèle de motif $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{Oi-Pr})_2(\text{OH})_6 \cdot x \text{TiO}_2$ (**Ti₃VSOh** · x TiO₂) coïncident avec les taux mesurés pour les billes. La dispersion des mesures effectuées ne nous permet cependant pas de déterminer une équivalence précise. De plus, il semblerait que celle-ci varie en fonction de ratio initial de **Ti₃VSO** utilisé. En première approximation, la composition **Ti₃VSOh** · 3 TiO₂ paraît être la plus acceptable.

5. Bilan des caractérisations physico-chimiques.

5.1. Influence des conditions expérimentales.

D'après les différentes caractérisations chimiques effectuées, la structure du monomère **Ti₃VSO** évolue lors du processus de réalisation des mousses. Rappelons que ce procédé est constitué d'une étape de copolymérisation (en étuve ou en suspension) de **Ti₃VSO** avec un réticulant (DVB ou TMPTA) suivie d'une étape de séchage au CO₂ supercritique.

- Dans le cas des massifs de mousses obtenus par polymérisation à l'étuve, la structure des motifs **Ti₃VSO** évolue de $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{Oi-Pr})_8$ vers $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{Oi-Pr})_2(\text{OH})_6$ (**Ti₃VSOh**).
- Pour les billes de mousses préparées par polymérisation en suspension dans une phase aqueuse, la structure globale des motifs **Ti₃VSO** évolue en **Ti₃VSOh** · 3 TiO₂.

L'évolution structurale des motifs **Ti₃VSO** s'explique par une réaction d'hydrolyse partielle.

Dans le cas d'une polymérisation à l'étuve, la polymérisation s'effectue dans des conditions anhydres. L'hydrolyse interviendrait donc lors du séchage au CO₂ supercritique. Un phénomène similaire a déjà été observé pour les alkoxydes de titane si un volume d'eau est ajouté dans le dispositif (Cf. Figure 74).^{114, 115}

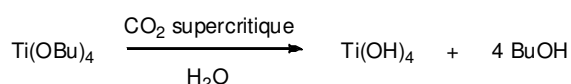


Figure 74 : Hydrolyse d'un alkoxytitane dans du CO₂ supercritique.

Du TiO₂ n'est pas généré avec ce procédé. Dans notre cas, aucun apport d'eau n'est effectué. Cependant, la quantité d'eau présente dans les 6 L d'éthanol 99.9% utilisés lors du séchage est suffisante pour hydrolyser 1000 copolymères de composition "moyenne" (M50-D

par exemple). Pour confirmer cette hypothèse, des mousses ont été préparées en remplaçant le séchage au CO₂ supercritique par une lyophilisation. La lyophilisation est un séchage utilisant une très faible quantité de solvant (quelques mL). Les gels subissent d'abord un échange additionnel dans le cyclohexane. Le milieu est ensuite congelé, puis le solvant est sublimé sous vide. Les teneurs en titane de ces matériaux ont ensuite été mesurées et comparées aux données précédentes. (Cf. Figure 75).

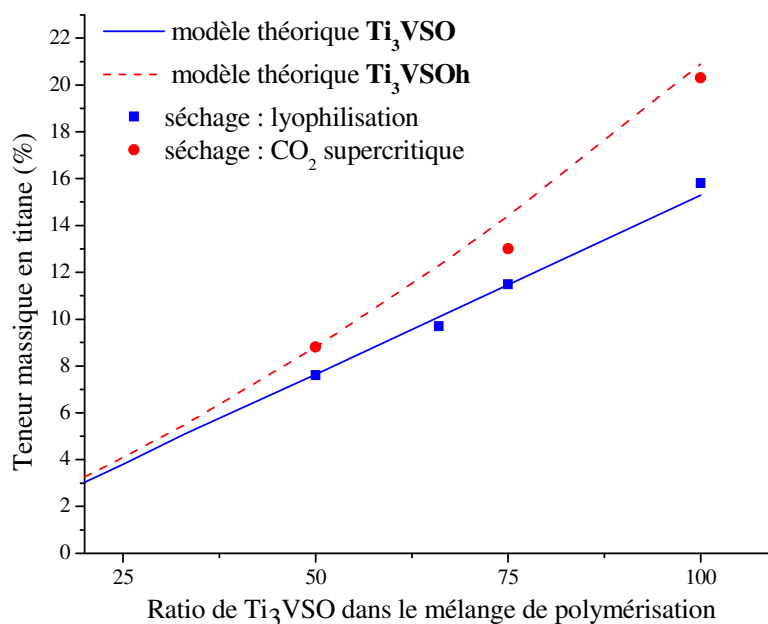


Figure 75 : Influence du mode de séchage sur les teneurs en Ti des aérogels (**Ti₃VSO-DVB**).

Les teneurs massiques en titane des mousses obtenues après séchage des gels par lyophilisation correspondent parfaitement à celles calculées d'après le motif **Ti₃(VSO)₂(Oi-Pr)₈**, correspondant à la structure initiale de **Ti₃VSO**. L'hydrolyse des motifs **Ti₃VSO** en **Ti₃VSOH** intervient donc lors du séchage au CO₂ supercritique des gels.

Dans le cas d'une polymérisation en suspension, un fort taux de dopage métallique a été mesuré. Ceci s'explique par la présence de TiO₂ dans les mousses. En effet, lors du processus de polymérisation, la phase de monomères est mise en présence d'une phase continue aqueuse. Une microémulsion se forme à l'interface de ces deux phases lors de la polymérisation.¹¹³ Supposons qu'il existe dans cette interphase une compétition entre la polymérisation et l'hydrolyse de **Ti₃VSO**. Dans de telles conditions (3h à 85 °C), le monomère serait rapidement dégradé et du TiO₂ serait généré. Celui-ci resterait physiquement adsorbé à la surface des billes, comme illustré dans la Figure 76.

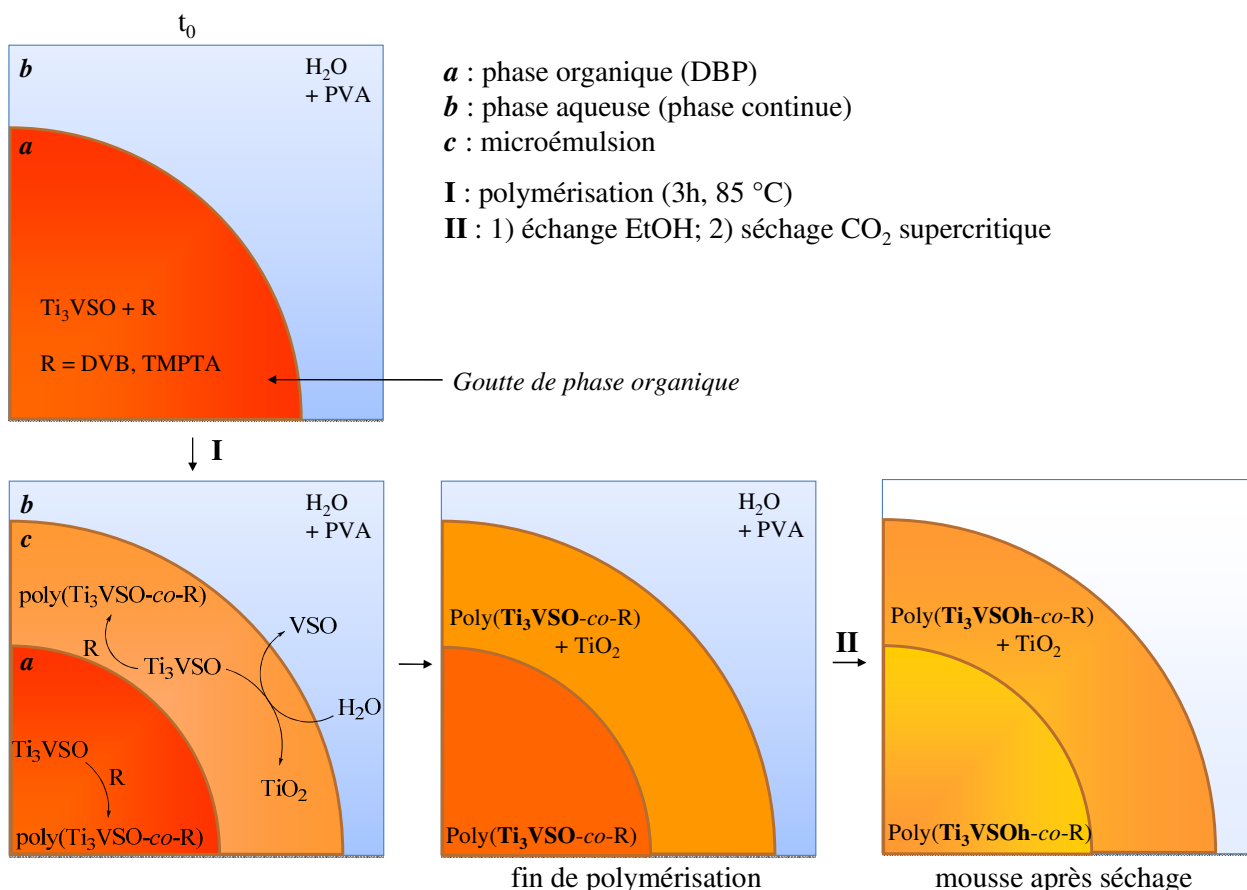


Figure 76 : Mécanisme d'hydrolyse envisagé lors de la polymérisation en suspension.

De la 5-vinylsalicylaldoxime (**VSO**) serait régénérée lors de l'hydrolyse. Ce ligand est soluble dans l'eau, il serait alors évacué dans la phase continue. Lors du séchage au CO₂ supercritique, les motifs **Ti₃VSO** présents dans les billes d'aérogels s'hydrolyseraient de la même façon que dans le cas des massifs préparés à l'étuve. Ainsi, il a été établi que la composition moyenne des unités monomériques serait $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{Oi-Pr})_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{TiO}_2$ (**Ti₃VSOH** · 3TiO₂). Cette hypothèse d'accumulation de TiO₂ à la surface des billes pourrait être vérifiée par cartographie élémentaire des billes (par spectroscopie à diffusion d'énergie par exemple). Nous aborderons cet aspect dans le chapitre suivant.

5.2. Teneurs atomiques des aérogels organiques préparés.

La copolymérisation du cluster **Ti₃VSO** avec du DVB et du TMPTA a donc permis de réaliser des mousses dopées Ti. Ces polymères disposent d'une teneur massique en élément métallique contrôlée et ajustable, jusqu'à une teneur en titane de 20.3% pour les massifs préparés à l'étuve et 22% pour les billes d'aérogels préparées par polymérisation en suspension.

La structure des motifs **Ti₃VSO** dans les mousses étant à présent connue, il est possible de déterminer leurs teneurs atomiques en Ti. Celles-ci sont présentées dans la Figure 77.

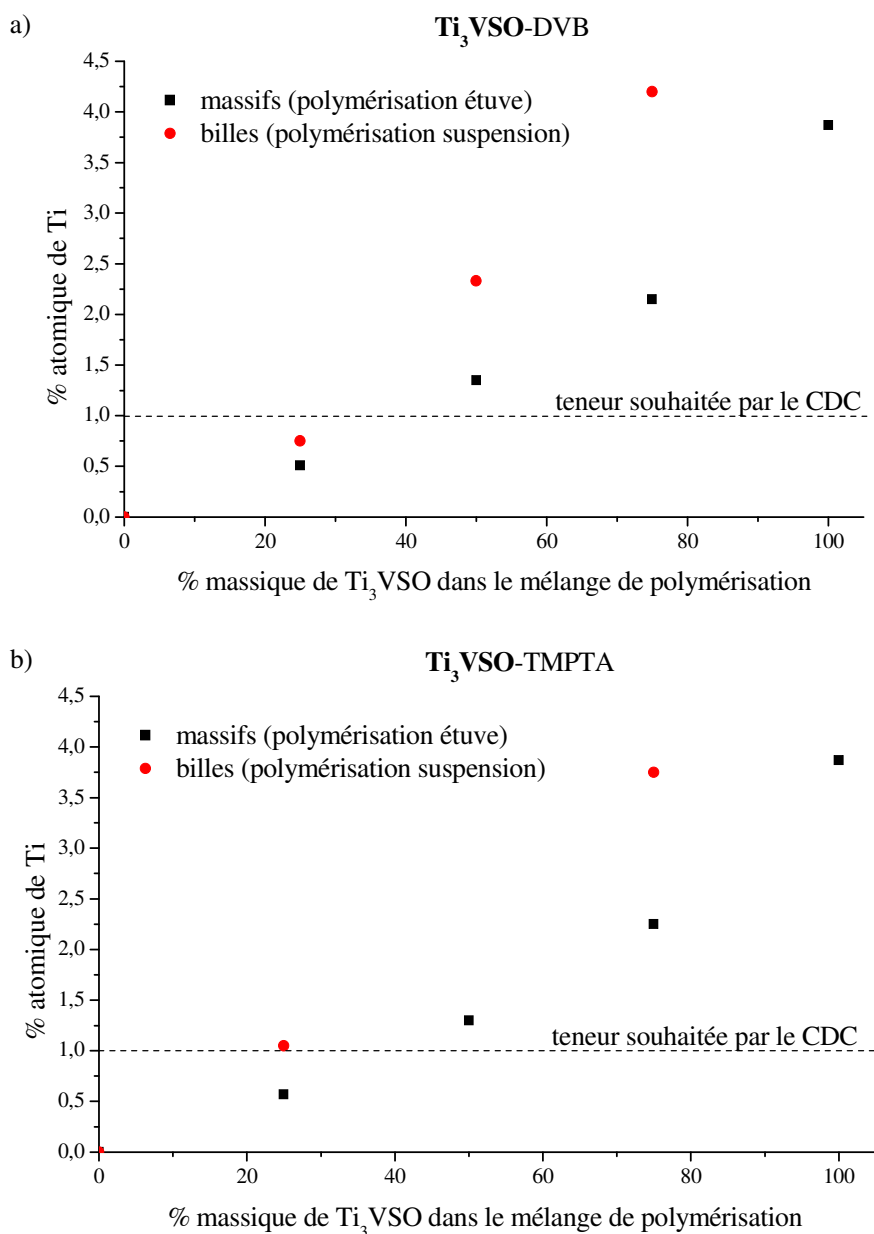


Figure 77 : Pourcentages atomiques de titane déterminés pour les différents aérogels préparés.

Les aérogels organiques préparés disposent d'importantes teneurs en Ti allant jusqu'à dépasser les 4 % atomiques, soit 4 fois la teneur visée dans le cahier des charges (CDC). Le 1% atomique de Ti souhaité peut donc être obtenu en utilisant une faible quantité de **Ti₃VSO** dans le mélange de polymérisation (30% massique pour les billes d'aérogels DVB et 24% massique pour le TMPTA).

6. Conclusion.

La copolymérisation du cluster **Ti₃VSO** avec du DVB et du TMPTA a permis de réaliser des mousses dopées Ti. Les caractérisations ont révélé que la structure des motifs **Ti₃VSO** greffés dans les polymères subissait une hydrolyse partielle lors de la réalisation des aérogels. La composition finale des motifs est $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{Oi-Pr})_2(\text{OH})_6$ pour les mousses préparées en étuve et $\text{Ti}_3(\text{VSO})_2(\text{Oi-Pr})_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{TiO}_2$ pour les billes préparées par polymérisation en suspension. Ces polymères disposent d'une teneur en titane contrôlée et ajustable allant jusqu'à dépasser les 4% atomiques de Ti, soit 4 fois la teneur souhaitée dans le cahier des charges. A ce jour, aucun matériau polymérique dopé Ti référencé dans la littérature n'a atteint de telles valeurs.

Mis à part la présence supposée de TiO_2 , les billes d'aérogels dopés Ti réalisées par polymérisation en suspension présentent des caractéristiques physico-chimiques similaires à celles observées sur les massifs réalisés par polymérisation en étuve. Ainsi, le cluster **Ti₃VSO** est compatible avec le procédé de polymérisation en suspension.

Chapitre II. Caractérisations structurales des aérogels synthétisés.

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les différents aérogels préparés ont été caractérisés par différentes analyses physico-chimiques. Il a ainsi été démontré que la composition chimique des aérogels est similaire quelque soit le mode de polymérisation employé (à l'étuve ou en suspension dans une phase aqueuse) et que le ratio de monomères inclus dans les matériaux correspond à la composition du mélange initial de polymérisation. Il a également été vérifié que les motifs **Ti₃VSO** inclus dans les mousses de polymères subissent une hydrolyse partielle lors du séchage supercritique, ce clivage n'induisant cependant pas de perte d'atomes de titane. Au contraire, la perte de masse résultante va permettre l'enrichissement en Ti des aérogels.

La composition physico-chimique des aérogels étant contrôlée, nous allons à présent nous intéresser aux caractérisations structurales des matériaux synthétisés. Nous rappelons que notre monomère **Ti₃VSO** doit permettre la réalisation de matériaux poreux à forte surface spécifique, à l'intérieur desquels l'élément dopant (le titane) doit être réparti de façon homogène. Ainsi, dans un premier temps nous allons nous intéresser à l'homogénéité de répartition du dopant dans les différents aérogels réalisés (massifs et billes). Nous nous intéresserons ensuite à la structuration des porosités de ces matériaux.

2. Observations microstructurales et répartition du titane.

2.1. Observations des massifs préparés par polymérisation à l'étuve.

Une première approche de la structure des massifs d'aérogels synthétisés a été effectuée à travers la réalisation d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB) La technique est détaillée en Annexe 2. Différents clichés ont été enregistrés pour des massifs de compositions différentes. Une première étude de l'influence du ratio de **Ti₃VSO** dans les mousses a été effectuée. Tous les clichés enregistrés présentent un aspect similaire,

ce qui indique que la teneur en Ti_3VSO n'influe pas de manière significative sur la texture des matériaux. Les cartographies des aérogels M50-D et M50-T, représentatives respectivement de l'ensemble des mousses Ti_3VSO -DVB et Ti_3VSO -TMPTA, sont présentées dans la Figure 78.

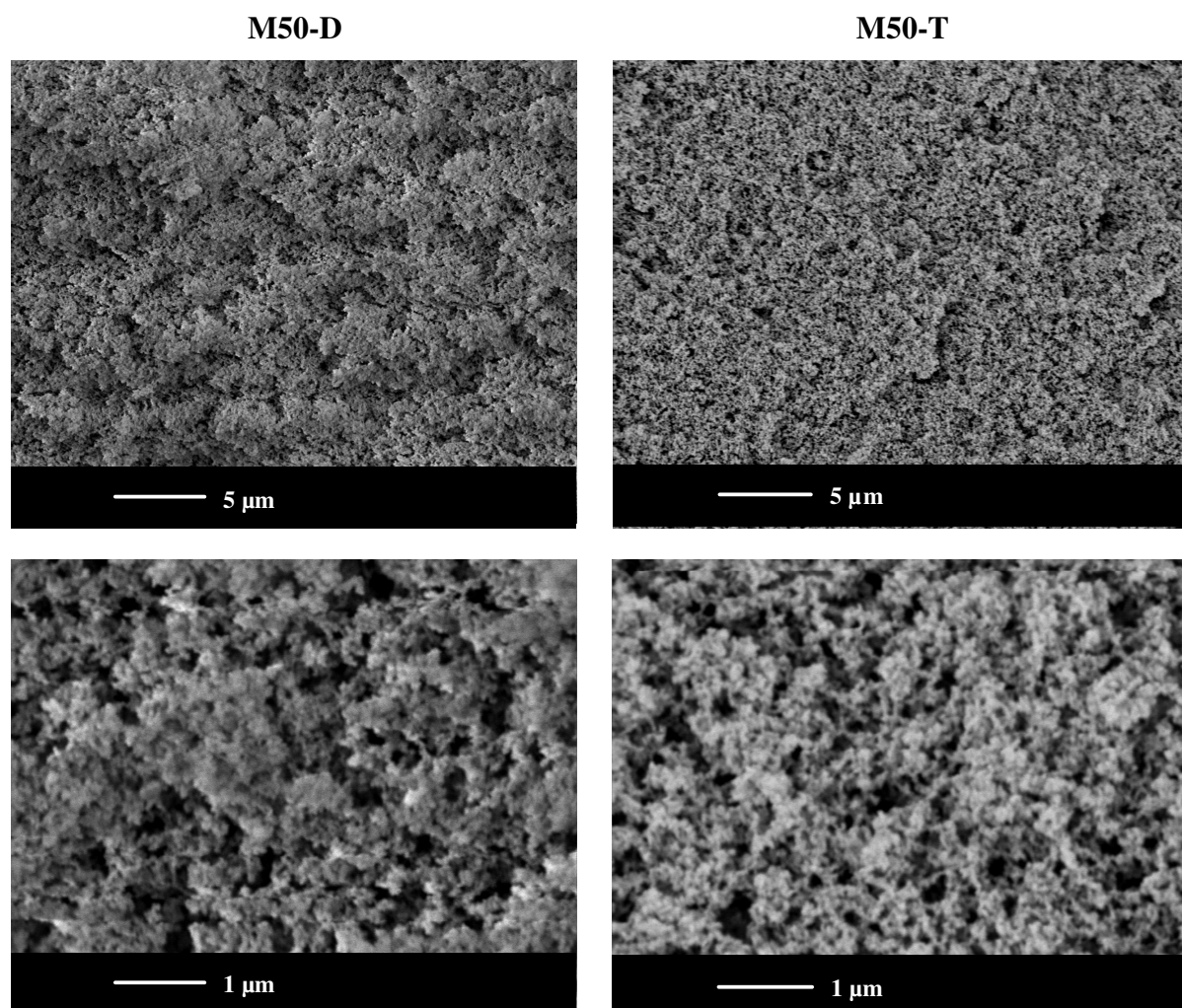


Figure 78 : Observations MEB à différents grossissements réalisées à partir d'aérogels Ti_3VSO -DVB et Ti_3VSO -TMPTA de composition similaire.

Si la microstructure des aérogels n'est pas affectée de manière significative par la teneur en motifs Ti_3VSO , elle semble dépendre en revanche du type de comonomère employé (DVB ou TMPTA). Les copolymères Ti_3VSO -TMPTA présentent en effet une microstructure plus fine que leurs homologues Ti_3VSO -DVB. Cette constatation s'accorde avec l'évolution des densifications après séchage mesurées sur les massifs (Cf. Tableau 7), dans la mesure où les aérogels TMPTA se densifient davantage que les aérogels DVB après l'opération de séchage. Bien que la texture des mousses TMPTA semble plus compacte, la résolution des

clichés MEB ne nous permet pas de visualiser les porosités de tailles inférieures (notamment le domaine mésoporeux). Il sera intéressant d'étudier ce domaine à travers une autre technique (mesure des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote).

Les observations MEB vont nous permettre, dans un deuxième temps, de visualiser la répartition du dopant dans les massifs d'aérogels. L'utilisation d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) va en effet permettre de visualiser différentes répartitions élémentaires dans le matériau : sous l'effet du faisceau d'électrons du MEB, la zone observée du matériau va émettre des photons X dont l'énergie est spécifique à chaque élément.¹¹⁶ Des images X pourront ensuite être enregistrées lors du balayage du faisceau électronique : pour chaque position du faisceau, le spectromètre va mesurer l'intensité X de raies analytiques préalablement définies.¹¹⁷ Cette technique va ainsi nous permettre d'établir une cartographie de l'élément titane dans les polymères. Ces images du titane sont présentées dans la Figure 79 pour les deux mousses **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** déjà observées ci-dessus.

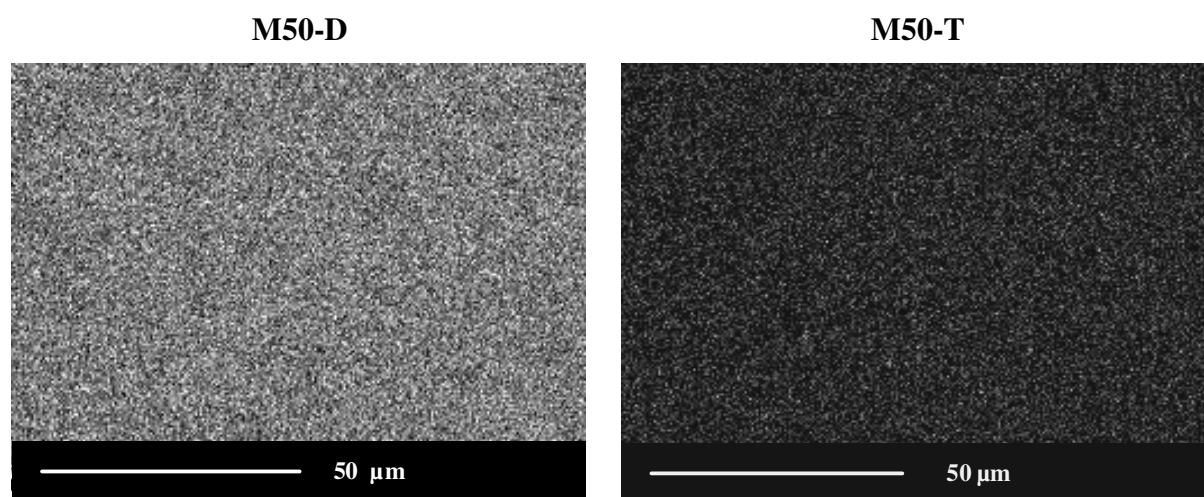


Figure 79 : Cartographies EDS de l'élément titane (en surbrillance) réalisées à partir d'aérogels **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** de composition similaire.

Les cartographies de l'élément Ti ont été effectuées en cœur de massif, la surface observée étant de dimension 100 x 100 μm. Il s'agit d'images en niveau de gris, dans laquelle chaque pixel correspond à une position du faisceau. La luminosité de ce pixel est proportionnelle à l'intensité des photons X mesurée. Ainsi, chaque zone blanche correspond à une forte présence de titane. Les images présentées ici permettent de visualiser la répartition élémentaire de manière semi quantitative, par comparaison des nuances de gris d'une cartographie uniquement. Il est incorrect de comparer plusieurs images EDS entre elles, dans

la mesure où le contraste peut varier d'une zone d'intérêt à l'autre. Les images du Ti présentées Figure 79 disposent d'aspects parfaitement uniformes, ce qui indique que le titane est réparti de façon homogène dans ces aérogels. Il est aussi à noter que les autres compositions analysées présentent une répartition similaire.

2.2. Observations des billes préparées par polymérisation en suspension.

Une phase continue aqueuse a été utilisée dans le cadre de l'élaboration des billes d'aérogels. La phase organique contenant les monomères va interagir avec cette phase continue lors de la polymérisation en suspension. Ces interactions se manifestent par la formation de microémulsions à l'interface phase organique/phase aqueuse.¹¹³ Ces interactions peuvent donc induire une modification de la structure de la bille d'aérogel à sa surface. Dans le chapitre précédent, nous avons déjà supposé que du TiO_2 se forme et reste adsorbé à la surface des billes d'aérogels lors de la polymérisation en suspension. Une étude de la microstructure des billes sera donc effectuée de manière à vérifier l'uniformité entre le cœur de bille et sa surface. Des coupes de billes ont été réalisées dans ce but. Les images MEB enregistrées ainsi que les cartographies de titane correspondantes sont présentées dans la Figure 80.

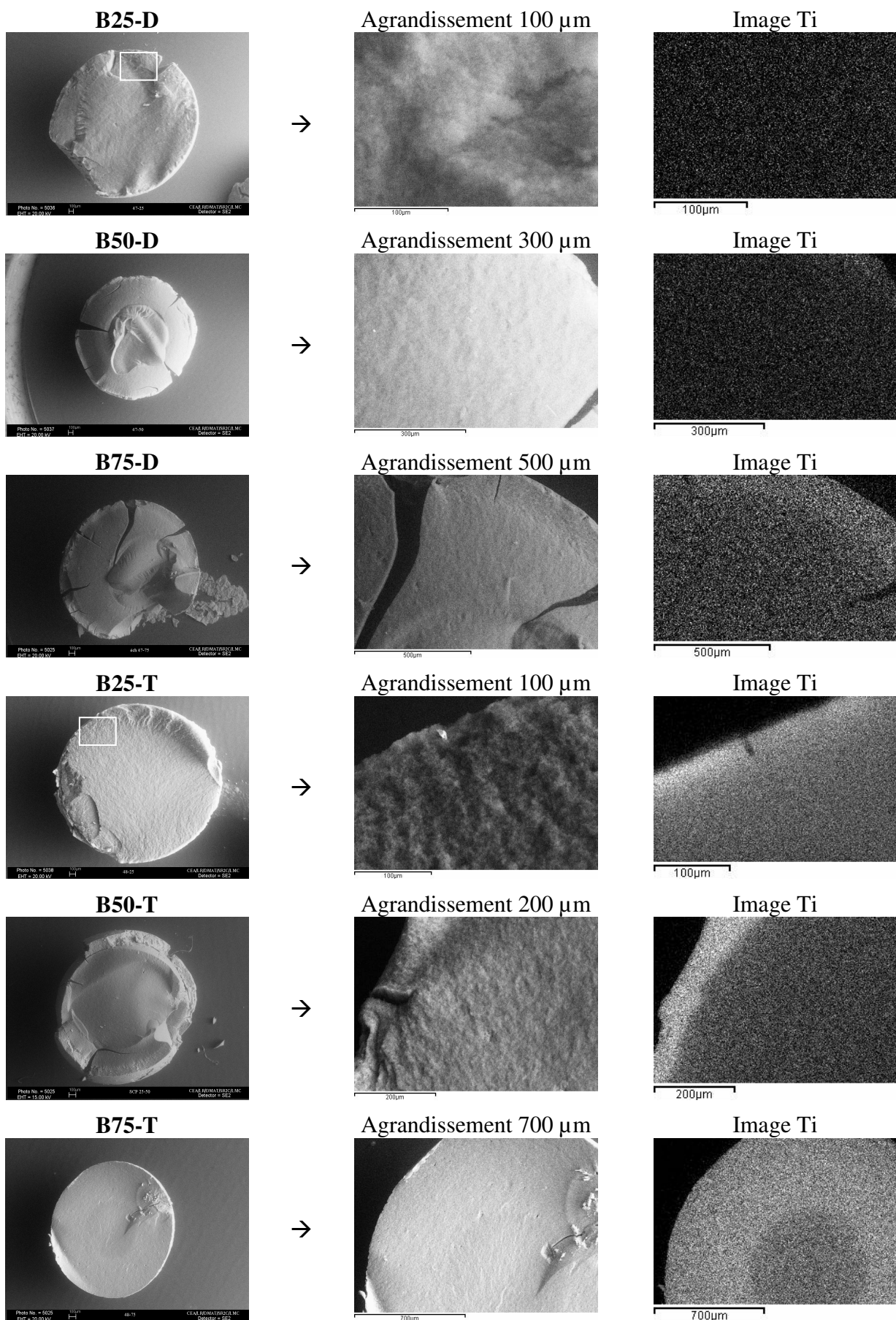


Figure 80 : Observations MEB et EDS de différentes coupes de billes d'aérogels.

De la même façon que pour les massifs, des observations MEB/EDS ont été réalisées sur différentes billes d'aérogels **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** à différentes teneurs de **Ti₃VSO**. Des contraintes internes sont présentes dans les matériaux, si bien qu'il est particulièrement délicat d'effectuer une coupe plane. Ces défauts se traduisent par des fissurations se propageant du cœur de bille vers la surface, mais également des décollements ou autres fissurations davantage localisés en surface. Un agrandissement a été effectué afin de visualiser la texture des mousses de façon plus détaillée. Une "couronne" de matière d'environ 160 μm d'épaisseur présentant une texture différente (par rapport au cœur de bille) est observable dans le cas de l'aérogel DVB B75-D. Ce phénomène s'observe également dans le cas de l'aérogel TMPTA B75-T, l'épaisseur de cette couronne semblant toutefois bien plus importante.

Des images du titane ont été enregistrées par technique EDS à partir des clichés observés précédemment. Des couronnes sont à nouveau discernables à la surface des billes, celles-ci se traduisant par un signal du titane plus intense par rapport au cœur de bille. L'épaisseur des couronnes visualisées par EDS correspond parfaitement à celles déjà identifiées à partir des clichés MEB. En outre, nous notons que l'échantillon B50-T dispose lui aussi d'un signal du Ti plus important à sa surface alors qu'aucune différenciation dans sa texture n'a été remarquée plus tôt. Ce phénomène n'est pas observé de manière significative pour les échantillons B25-D et B25-T.

Ce phénomène peut s'expliquer soit par une densification de la matière à la surface des billes (plus de matière observée, donc signal du Ti plus intense), soit par une modification de la composition chimique de la bille de mousse à sa surface par rapport au centre. La réalisation de spectres EDS à la surface et au centre des billes permettrait de valider l'une de ces hypothèses. En effet, dans le cas d'une densification uniquement, les signaux élémentaires (C, O, Ti) seraient plus intenses à la surface des billes par rapport au centre, mais les ratios C/O et C/Ti seraient préservés. A l'inverse, des variations de ces ratios seraient constatées si la composition chimique de l'aérogel devait évoluer. Ces comparaisons extrémité/cœur sont présentées de manière pseudo quantitative dans la Figure 81.

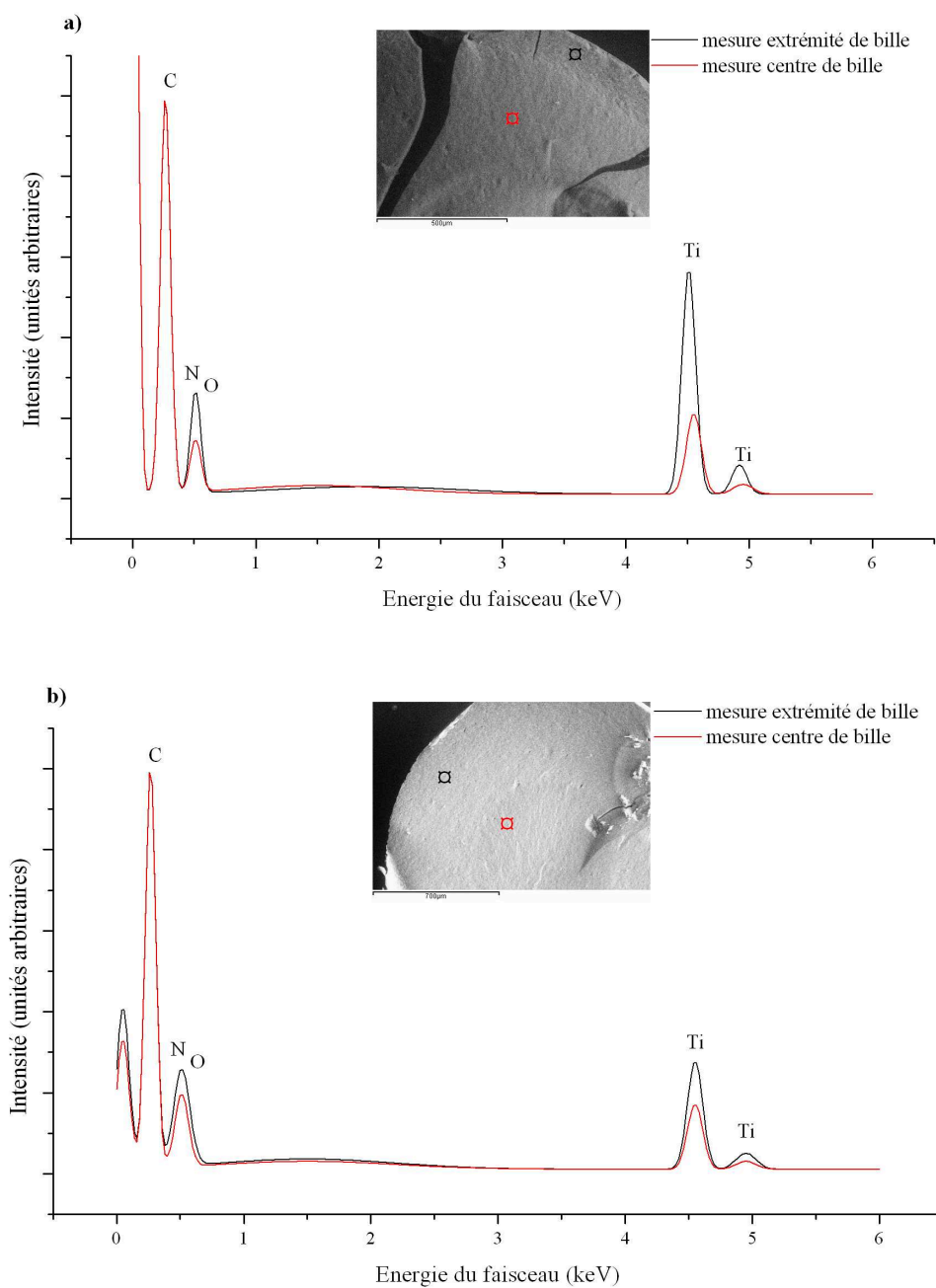


Figure 81 : Comparaison extrémité/centre des spectres EDS enregistrés pour différentes billes d'aérogel. **a** : B75-D; **b** : B75-T.

Les spectres EDS ont été enregistrés à partir de billes **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** (75% massique de **Ti₃VSO**). L'intensité de la bande correspondant à l'élément carbone a été normée pour tous les spectres. Les pics de l'azote et de l'oxygène ne sont pas séparés étant donné leurs intensités très similaires (respectivement 0,40 et 0,53 keV). Nous constatons une évolution de l'intensité des signaux relatifs à l'oxygène et au titane en fonction

de l'emplacement de la zone mesurée. En effet, les spectres enregistrés en extrémité de bille disposent de pics O et Ti plus intenses par rapport aux acquisitions effectuées en cœur de bille. Les rapports d'intensité C/O et C/Ti étant ainsi différents, ceci témoigne bien d'une différenciation de la composition chimique du matériau à la surface des billes par rapport au cœur.

Les matériaux générés par polymérisation à l'étuve sont parfaitement homogènes, tant du point de vue de leur texture que de leur composition chimique. Au contraire, les billes d'aérogels préparées par polymérisation en suspension sont constituées de deux matériaux de textures et de compositions différentes. Cette différenciation se traduit par la formation d'une "couronne" de matière à la surface des billes. Celle-ci est à la fois plus dense et plus riche en titane que la matière constituant le centre de bille. Cette couronne serait générée dans la microémulsion formée à l'interface des billes lors du procédé de polymérisation en suspension. En effet, les molécules d'eau présentes dans cette émulsion permettraient la synthèse in-situ de particules amorphes de TiO_2 , par hydrolyse des molécules de **Ti₃VSO** lors de la polymérisation. Un tel mécanisme a déjà été proposé précédemment (Cf. Figure 76). En outre, les micelles d'eau présentes dans la microémulsion peuvent faire office d'un diluant secondaire à faible pouvoir solvant.¹¹⁸ De cette façon, la macrosynérèse du réseau polymérique s'effectuerait prématurément (par rapport à une polymérisation à l'étuve). Par conséquent, des particules de polymère plus petites seraient obtenues, générant ainsi des porosités plus fines, donc un matériau plus dense.

3. Surface spécifique et répartition de la taille des pores.

3.1. Détermination des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote.

Les matériaux de type aérogels se caractérisent avant tout par leur surface spécifique, c'est-à-dire la surface du matériau en contact avec le fluide environnant (liquide ou gazeux). Sa valeur est affectée par la répartition poreuse du matériau : plus les pores sont fins, plus la surface spécifique est importante. La classification des pores est établie selon leurs tailles :¹¹⁹

- 1- Les micropores présentent des diamètres inférieurs à 20 Å (< 2 nm).
- 2- Les mésopores ont des diamètres compris entre 20 et 500 Å (2-50 nm).
- 3- Les macropores présentent des diamètres supérieurs à 500 Å (> 50 nm).

La détermination de la surface spécifique et de la répartition poreuse passe par la mesure des isothermes d'adsorption et de désorption d'un fluide dans le matériau. Des détails sur le procédé sont disponibles en Annexe 2. La technique d'adsorption du diazote à sa température normale de liquéfaction est la plus généralement employée. Les multicouches de diazote déposées sur le matériau sont très peu affectées par les variations de taille et de texture des particules de l'adsorbant. De plus, le même isotherme d'adsorption/désorption peut être utilisé pour déterminer simultanément la surface spécifique et la répartition de la taille des pores du matériau adsorbant.¹²⁰ Cet isotherme s'exprime par la quantité de N₂ adsorbé par unité de masse du matériau en fonction de la pression relative P/P_0 (P et P_0 sont respectivement la pression d'équilibre et la pression de vapeur saturante de l'azote). L'isotherme caractéristique des différents aérogels **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** préparés est présenté dans la Figure 82.

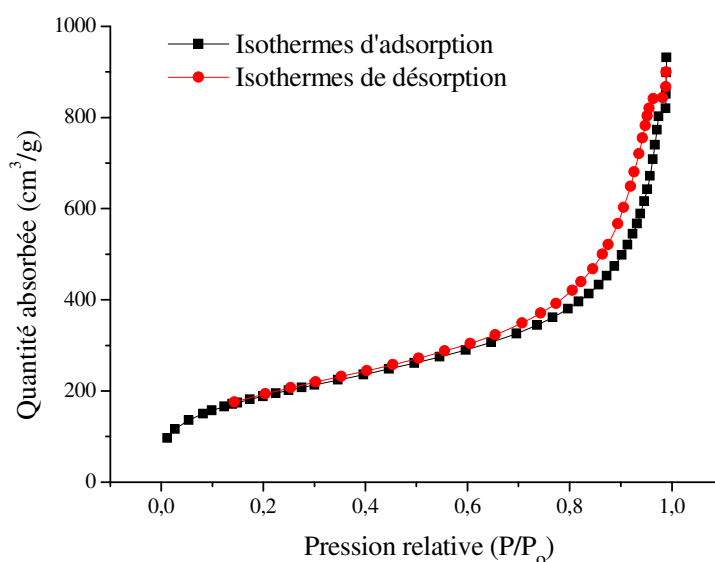


Figure 82 : Allure générale des isothermes d'adsorption/désorption enregistrés.

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption nous donne une première approche qualitative de la structuration des matériaux. Ceux-ci se différencient en différents types (de I à VI d'après la classification IUPAC). Nos aérogels présentent des isothermes de type IV correspondant à des matériaux mésoporeux. Cette allure se caractérise par une condensation capillaire (augmentation de la quantité de gaz adsorbé à partir d'une certaine valeur de P/P_0) pouvant être suivie d'un palier de saturation ou d'un point d'inflexion. Plus cette condensation s'effectue à des pressions relatives élevées, plus les mésopores sont larges. Un décalage

(hystérésis) de la désorption peut apparaître. Son aspect donne des informations sur la distribution poreuse : des branches d'adsorption et de désorption parallèles témoignent d'une distribution mésoporeuse bien définie tandis que l'inverse révèle une distribution aléatoire ou des pores interconnectés. La Figure 82 révèle une condensation capillaire pour $P/P_0 = 0.7$ ainsi que des branches d'adsorption et de désorption parallèles. Nos aérogels seraient donc constitués de larges mésoporosités bien définies. Une importante quantité de gaz adsorbé est observée pour des valeurs de $P/P_0 < 0.7$: Ceci indique que les polymères présentent également des microporosités. Les différentes isothermes enregistrées présentent des allures similaires pour tous les matériaux préparés. Des variations de la quantité de N_2 adsorbé sont toutefois remarquées. Ceci va dépendre de la composition en comonomères des mousses ainsi que du procédé de polymérisation utilisé.

3.2. Mesures quantitatives des massifs préparés en étuve.

Le traitement des isothermes d'adsorption donne accès à la surface spécifique et à la répartition poreuse des aérogels. Tandis que la surface spécifique a été déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), la distribution poreuse a été mesurée par la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Détermination de la surface spécifique et de la distribution poreuse pour différents massifs d'aérogels préparés par polymérisation en étuve.

échantillon	surface spécifique (m^2/g)	distribution volumique (cm^3/g)		diamètre moyen des pores (nm)	
		adsorption	désorption	adsorption	désorption
M0-D	796	1.08	1.18	6.46	5.63
M50-D	658	1.43	1.49	9.39	8.85
M75-D	507	1.41	1.44	12.32	10.7
M0-T	339	0.60	0.60	7.91	7.38
M50-T	334	0.66	0.66	8.15	7.64
M75-T	350	0.73	0.71	8.60	7.81
M100	346	1.11	1.10	12.25	10.62

Dans le cas des massifs préparés par polymérisation en étuve, l'ensemble des aérogels synthétisés disposent d'importantes surfaces spécifiques. Celles-ci sont comprises entre 330 et 800 m²/g. Nous notons que cette surface spécifique dépend à la fois du comonomère utilisé (DVB ou TMPTA) et du ratio massique de motifs **Ti₃VSO**. L'augmentation de la teneur de l'aérogel en **Ti₃VSO** va induire une diminution significative de la surface spécifique de la mousse. Pour chaque augmentation de 25% de la teneur en **Ti₃VSO** des mousses **Ti₃VSO-DVB**, la surface spécifique va décroître de 150 m²/g. Les surfaces spécifiques mesurées à partir des mousses **Ti₃VSO-TMPTA** ne semblent en revanche pas dépendre de la quantité de motifs **Ti₃VSO** inclus dans l'aérogel. Les aérogels M50-T et M75-T disposent en effet d'une surface spécifique d'environ 350 m²/g similaire à celle de l'homopolymère TMPTA (M0-T). Cette valeur a déjà été observée dans la littérature, dans le cas d'autres copolymères macroporeux de type triacrylate.¹²¹ De façon générale, les surfaces spécifiques des aérogels **Ti₃VSO-TMPTA** sont inférieures à celles des aérogels **Ti₃VSO-DVB**. Ces mesures coïncident avec les dimensions des pores mesurées, dans la mesure où les pores des systèmes **Ti₃VSO-TMPTA** disposent de volumes et de diamètres plus petits par rapport à leurs homologues **Ti₃VSO-DVB**. Cette différenciation peut s'expliquer par la plus grande flexibilité des motifs TMPTA par rapport aux motifs DVB. Il s'avère en effet que lorsque la flexibilité de l'agent réticulant diminue, la porosité du matériau augmente.¹²²

Le mécanisme de formation de réseau poreux par copolymérisation radicalaire libre nous suggère que le matériau final sera constitué d'agglomérats de particules de différentes tailles. De la taille de ces particules va dépendre la répartition poreuse dans le matériau. Les isothermes d'adsorption nous suggèrent que les aérogels disposent de mésoporosités bien définies. La distribution poreuse sera donc étudiée plus en détail selon la méthode BJH. La courbe de désorption a été utilisée car elle est plus représentative de l'équilibre existant entre le diazote en phase gazeuse et le diazote condensé dans les mésopores. Les répartitions poreuses déterminées sont présentées dans la Figure 83.

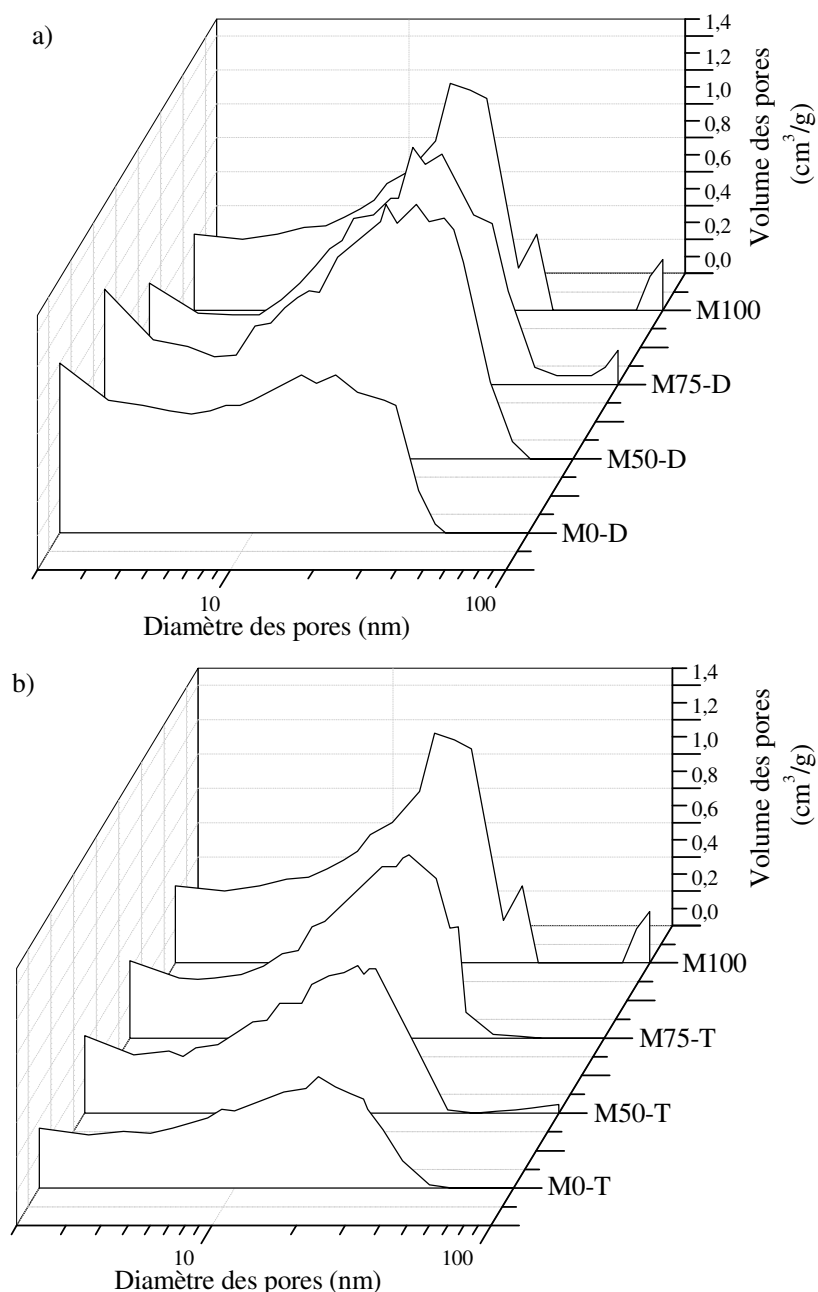


Figure 83 : Distributions poreuses déterminées par méthode BJH pour différents massifs d'aérogels dopés Ti. **a) $\text{Ti}_3\text{VSO-DVB}$; b) $\text{Ti}_3\text{VSO-TMPTA}$.**

Comme supposé précédemment, les deux types d'aérogels synthétisés ($\text{Ti}_3\text{VSO-DVB}$ et $\text{Ti}_3\text{VSO-TMPTA}$) présentent des répartitions poreuses dans les domaines microporeux et mésoporeux. (diamètres < 45 nm). Aucune macroporosité n'est observée de manière significative. L'observation de fines porosités peut s'expliquer par le fort pouvoir réticulant des mélanges de polymérisation utilisés. En effet, tous les monomères employés disposent de fonctionnalités supérieures ou égales à 4. De ce fait, la macrosynérèse du réseau polymérique

va s'effectuer très tôt lors de la polymérisation (Cf. Partie 2, Chapitre II.1.). Les microgels de polymères générés présenteront ainsi de faibles diamètres, ce qui va engendrer la formation de fines particules, donc de fines porosités. Cette répartition poreuse permet de justifier les fortes surfaces spécifiques mesurées. Nous notons également que des volumes de pores plus réduits sont observés dans le cas des aérogels **Ti₃VSO-TMPTA**. Cette constatation est en accord avec les surfaces spécifiques plus faibles observées pour ces massifs (par rapport aux aérogels **Ti₃VSO-DVB**).

Lorsque la quantité de motifs **Ti₃VSO** dans la mousse augmente, un volume mésoporeux plus important est mesuré (apparition d'un pic à ~20 nm). L'observation de porosités plus larges indique que des particules de dimensions plus importantes se forment lors de la polymérisation. La géométrie du cluster **Ti₃VSO** peut expliquer ce phénomène. En effet, ce monomère disposant d'une longueur théorique de 15,5 Å (contre 5,5 Å dans le cas du DVB), le réseau polymérique serait constitué de mailles plus larges et les microgels générés lors de la macrosynérèse seraient de ce fait plus volumineux.

3.3. Mesures des billes préparées par polymérisation en suspension.

Le Tableau 14 regroupe les mesures globales de surfaces spécifiques et de distributions poreuses pour les billes de mousse **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA** préparées par polymérisation en suspension.

Tableau 14 : Détermination de la surface spécifique et de la distribution poreuse pour différentes billes d'aérogels préparées par polymérisation en suspension.

échantillon	surface spécifique (m ² /g)	distribution volumique (cm ³ /g)		diamètre moyen des pores (nm)	
		adsorption	desorption	adsorption	desorption
B25-D	893	1,32	1,29	7,11	7,81
B50-D	802	1,68	1,59	8,69	9,89
B75-D	667	1,49	1,47	9,00	8,22
B25-T	451	0,83	0,84	9,39	8,44
B75-T	675	1,33	1,22	8,08	6,87

Les billes de mousses synthétisées présentent d'importantes surfaces spécifiques. Celles-ci sont en moyenne 30% supérieures à celles mesurées pour des massifs de compositions similaires préparés à l'étuve (Cf. Tableau 13). Les diamètres de pores étant assez semblables, cette différenciation semble causée principalement par des volumes poreux plus importants. La répartition de la taille des pores a été étudiée selon la méthode BJH dans un deuxième temps. Les données obtenues ont été confrontées à celles enregistrées à partir des massifs préparés par polymérisation en étuve. La Figure 84 illustre cette comparaison pour une composition de mousses **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA**.

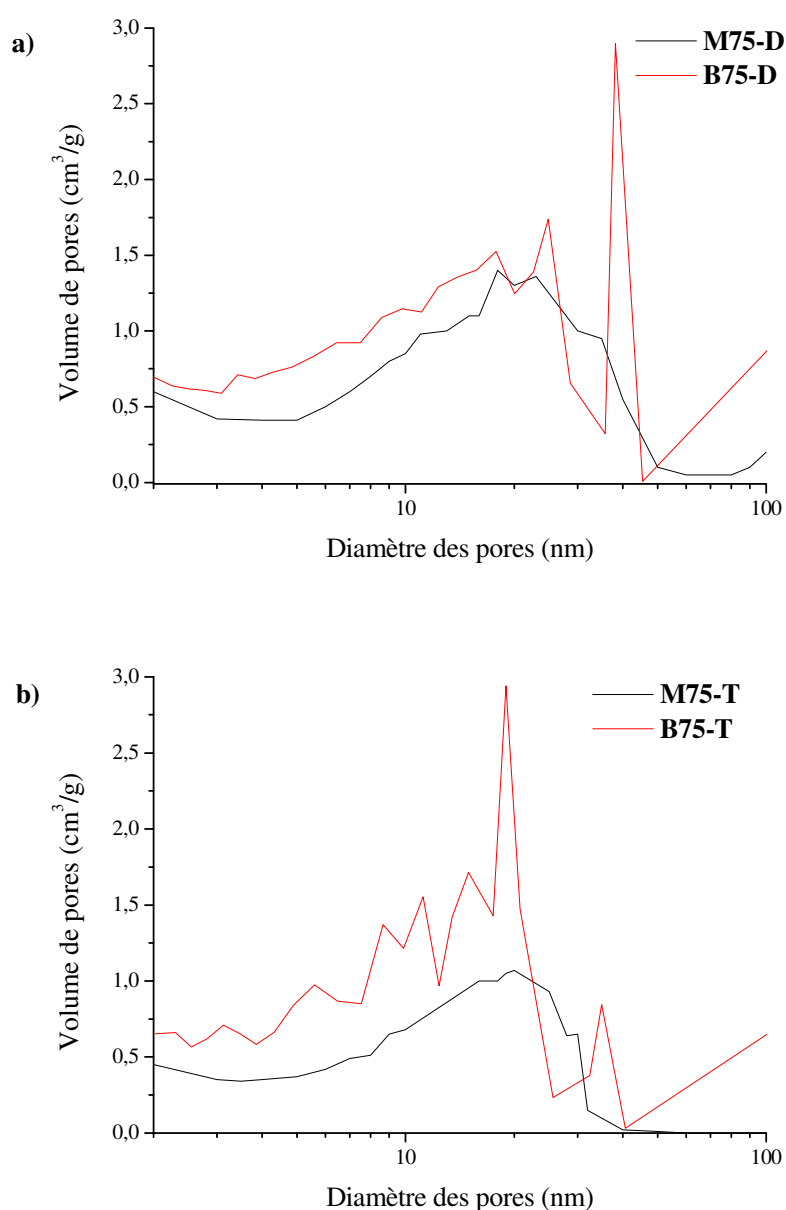


Figure 84 : Comparaison des distributions poreuses déterminées par méthode BJH en fonction du mode de polymérisation. **a)** **Ti₃VSO-DVB**; **b)** **Ti₃VSO-TMPTA**.

A composition similaire, les distributions poreuses enregistrées à partir des billes préparées par polymérisation en suspension présentent des similitudes par rapport aux massifs réalisés par polymérisation en étuve. Nous retrouvons effectivement des mésoporosités d'environ 20 nm de diamètre communes aux deux géométries d'aérogels. En revanche, dans le cas des billes (DVB et TMPTA), le volume des pores est amplifié pour des diamètres inférieurs à 15 nm. Cela signifie que les fines mésoporosités sont plus abondantes. De la même façon, de larges mésopores d'environ 40 nm de diamètre font leur apparition. La présence de ces porosités supplémentaires explique la surface spécifique plus importante des billes par rapport aux massifs. Nous avons observé précédemment qu'une couronne de matière faisait son apparition à la surface des billes réalisées par polymérisation en suspension. Il est ainsi envisageable que les mésoporosités additionnelles observées soient incluses dans cette "coquille" de polymère.

4. Caractérisations de la nanostructure.

4.1. Microscopie électronique à transmission (MET).

Les aérogels dopés Ti ont été réalisés par copolymérisation radicalaire libre en présence d'agents réticulants (DVB ou TMPTA) et d'un diluant (DBP). Le fort pouvoir réticulant des mélanges de monomères utilisés va conduire à une macrosynérèse du réseau polymérique. Lors de cette macrosynérèse, des particules de polymères (microgels) vont se former. Leur condensation va conduire à la formation d'agrégats de particules. Le matériau final sera poreux et disposera d'une importante surface spécifique. Dans l'étude précédente, d'importantes surfaces spécifiques ont été mesurées à partir des aérogels synthétisés. Par ailleurs, des porosités essentiellement microporeuses et mésoporeuses (de dimensions inférieures à 30 nm) ont été identifiées.

Compte tenu du diamètre des pores mesurés, des nanoparticules de dimensions similaires devraient être identifiées dans les aérogels. Dans un premier temps, une observation locale de la nanostructure des aérogels a été effectuée par microscopie électronique à transmission. La Figure 85 présente des clichés réalisés à partir de l'échantillon M50-D.

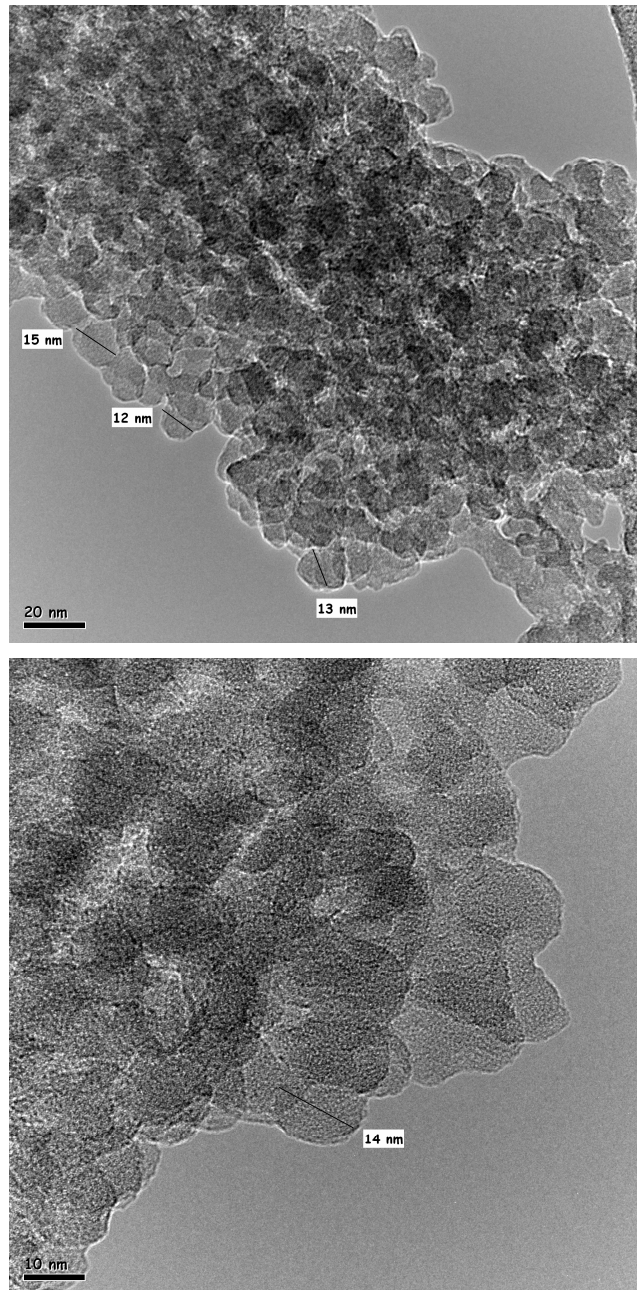


Figure 85 : Observations MET (champ clair) de la nanostructure de l'échantillon M50-D.

Les observations par MET effectuées révèlent que les aérogels sont constitués d'agrégats de particules. Ces particules présentent une géométrie sphérique, bien que leur état de surface semble rugueux. Les particules de polymère présentent un diamètre de 13 ± 2 nm. Ainsi, la nanostructure observée des mousses de polymères synthétisées illustre parfaitement le phénomène de macrosynérèse supposé intervenir lors de la polymérisation. Par ailleurs, la dimension des particules observées présente un ordre de grandeur similaire aux diamètres poreux observés. Cependant, les clichés MET permettent d'effectuer uniquement une

observation locale des échantillons. Dans un second temps, nous allons nous intéresser à une caractérisation plus globale de leur nanostructure.

4.2. Diffusion centrale des rayons X (SAXS).

La diffusion centrale des rayonnements va permettre d'observer en détail la structure de la matière, de l'échelle atomique jusqu'à des échelles de plusieurs milliers d'angströms.¹²³ Son principe est détaillé en Annexe 2. De manière générale, la structuration de la matière est déterminée à partir de la représentation logarithmique de l'intensité I du rayonnement diffusé $\log I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q ($\log q$).

Dans le cas des aérogels, ceux-ci apparaissent homogènes dans les grandes échelles d'observations, dans la mesure où l'intensité I diffusée est constante pour les petites valeurs de q . Cependant, en deçà d'une certaine longueur de corrélation, le matériau n'apparaît plus homogène. Ceci va se caractériser par une variation de l'intensité I diffusée. La gamme de vecteurs d'ondes pour laquelle l'intensité I correspondante n'est plus constante est appelée domaine fractal. La borne inférieure de ce domaine correspond à la dimension de la particule élémentaire, à partir de laquelle l'édifice de l'aérogel a été formé. Dans ce domaine d'échelle, l'intensité diffusée répond de manière générale à la loi de puissance :

$$I(q) = \frac{1}{q^{Df}}$$

avec Df = dimension fractale correspondante à un régime fractal donné.

Des mesures de diffusion centrale des RX ont été effectuées à partir des aérogels dopés Ti synthétisés. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure 86 pour les massifs **Ti₃VSO-DVB** (a) et **Ti₃VSO-TMPTA** (b).

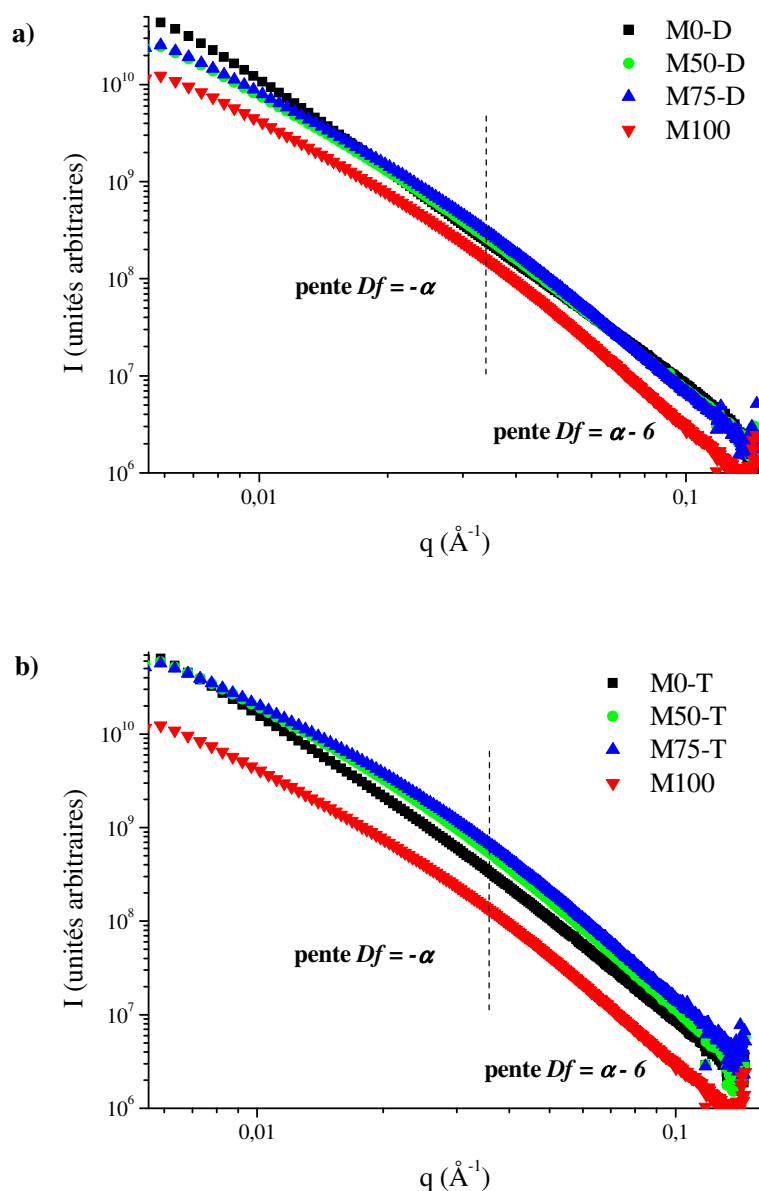


Figure 86 : Diffusion centrale des RX d'aérogels dopés Ti en fonction de leur composition. **a) $\text{Ti}_3\text{VSO-DVB}$; b) $\text{Ti}_3\text{VSO-TMPTA}$.**

L'intensité diffusée décroît au fur et à mesure que la valeur du vecteur d'onde q augmente, ce qui indique que nous nous trouvons bien dans le cas d'un domaine fractal. Par ailleurs, l'intensité diffusée diminue légèrement lorsque la teneur massique en motifs **Ti₃VSO** dans les aérogels augmente. Ce phénomène est davantage marqué dans le cas des mousses **Ti₃VSO-DVB**, l'intensité diffusée des mousses **Ti₃VSO-TMPTA** restant constante (exception faite de l'homopolymère M100). Cette constatation semble cohérente avec les surfaces spécifiques de ces mousses mesurées précédemment (Cf. Tableau 13) dans la mesure où

l'intensité diffusée aux faibles angles dépend de la concentration en unités diffusantes et du contraste entre les pores et la matière.¹²³

Pour $q \sim 0,035$, nous remarquons que la pente de la courbe de diffusion (la dimension fractale) s'amplifie. La valeur de celle-ci varie de $-\alpha$ vers $\alpha - 6$. Cette variation de dimension fractale indique un changement de régime. Pour le domaine de vecteurs $0.005 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, la variation d'intensité est décrite selon la loi de puissance du domaine de Guinier tandis que pour $0.04 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ la courbe évolue selon la loi de Porod. Nous passons ainsi du domaine fractal au domaine de vecteur d'onde correspondant aux détails de surface des particules. La dimension de la particule élémentaire peut être estimée à partir du changement de régime entre ces deux domaines.

Afin de déterminer la dimension des particules composant l'édifice de l'aérogel, il est nécessaire d'ajuster un modèle théorique selon ces courbes expérimentales. En accord avec les observations MET réalisées précédemment, un modèle d'édifice de particules sphériques a été élaboré. Ce modèle, développé selon des lois établies par G. Beaucage, associe simultanément le régime de Guinier à celui de Porod.^{43, 124, 125} Il est donné par l'équation suivante :

$$I(q) = \frac{CP}{q^\alpha} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{q \cdot Rg}\right)^3 \quad (\text{A})$$

$$+ I_0 \cdot \exp\left(-\frac{Rg^2}{3} \cdot q^2\right) \quad (\text{B})$$

$$+ C \left[\frac{\operatorname{erf}\left(\frac{q \cdot Rg}{\sqrt{6}}\right)^3}{q} \right]^{P_2} \quad (\text{C})$$

Le premier terme (A) transcrit la loi de puissance du domaine de Guinier pour les faibles valeurs de q . CP représente le pré-facteur de Guinier, Rg correspond au rayon giratoire de la particule et $\operatorname{erf}(x)$ correspond à la fonction d'erreur. α représente la dimension fractale de volume, tel que $2 < \alpha < 3$. Notons que $\alpha = 2$ pour un matériau dont la surface est parfaitement lisse. (B) et (C) transcrivent le modèle pour les grandes valeurs de q . Ces deux termes forment une équation unifiée caractérisant la dimension fractale de surface. I_0 et C correspondent aux pré-facteurs appliqués à ce régime. P_2 est l'exposant de Porod, défini de

manière générale tel que $P_2 = \alpha - 6$. L'ajustement de ce modèle selon les données expérimentales est présenté dans la Figure 87.

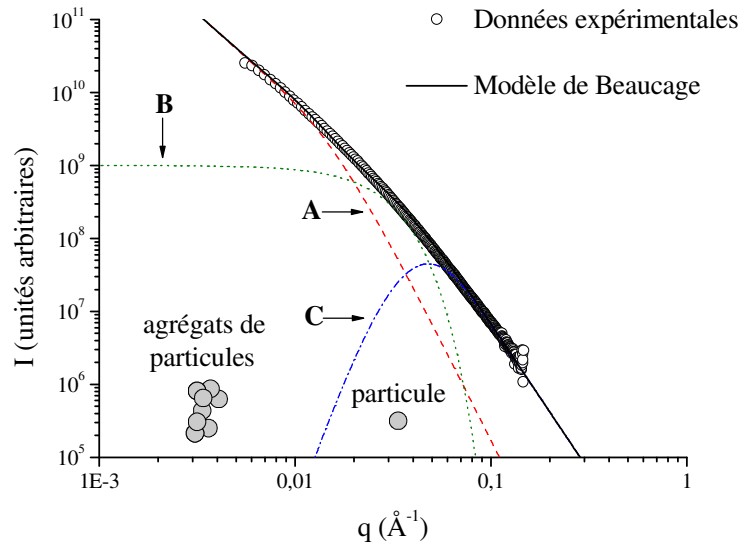


Figure 87: Ajustement du modèle de Beaucage à partir d'un aérogel dopé Ti (M50-D).

Le modèle de Beaucage utilisé correspond ainsi à un profil de diffusion présentant deux niveaux structuraux. Le premier niveau (**A**) correspond à une dimension fractale de volume, ce qui caractérise la formation d'agrégats. Ces agrégats sont issus de particules présentant une dimension fractale de surface (**B**) + (**C**).¹²⁶ L'ajustement du modèle de Beaucage selon les données expérimentales va ainsi permettre de déterminer les paramètres d'ajustement spécifiques à chaque aérogel. Ces données sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Paramètres d'ajustement du modèle de Beaucage pour différents aérogels.

échantillon	dimension fractale α	pré-facteurs		exposant de Porod $P2$	rayon giratoire R_g (Å)
		CP	I_0		
M0-D	2,50	16.10^4	$0,4.10^9$	4,00	45
M50-D	2,40	12.10^4	$0,8.10^9$	4,00	60
M75-D	2,30	19.10^4	$1,6.10^9$	4,00	68
M0-T	2,50	16.10^4	$2,6.10^9$	4,00	75
M50-T	2,20	29.10^4	$3,5.10^9$	4,00	70
M75-T	2,20	79.10^4	$3,9.10^9$	4,00	69
M100	2,30	10.10^4	$1,1.10^9$	4,00	75
B50-D	2,30	30.10^4	$0,9.10^9$	4,00	52
B50-T	2,30	24.10^4	$1,1.10^9$	4,00	57

La valeur de l'exposant $P2$ a été fixée à 4 pour l'ensemble des échantillons. Tous les aérogels mesurés disposent d'une dimension fractale assez similaire, avec $\alpha = 2,35 \pm 0,15$. Cette constatation indique que les édifices de particules composant les différentes mousses de polymères présentent un état de surface assez similaire. En outre, $\alpha > 2$ indique que la surface des édifices est rugueuse. Un tel constat a été observé à partir des images MET effectuées précédemment (Cf. Figure 85).

La valeur moyenne des rayons giratoires mesurés est également en accord avec les observations MET. En effet, le diamètre des particules composant l'aérogel M50-D a été estimé à 12 nm ($R_g = 60$ Å) par le modèle de Beaucage tandis que des particules présentant des diamètres de 13 ± 2 nm ont été identifiées par MET. La dimension des particules composant les édifices des aérogels va évoluer selon la quantité de motifs **Ti₃VSO** inclus dans les mousses. Le diamètre de celles-ci va évoluer de 9 à 15 nm dans le cas des aérogels **Ti₃VSO-DVB**, mais va rester relativement constant dans le cas des mousses **Ti₃VSO-TMPTA** (14-15 nm). De telles observations correspondent parfaitement aux surfaces spécifiques

mesurées précédemment (Cf. Tableau 13), dans la mesure où plus les particules composant l'aérogel sont petites, plus la surface spécifique sera élevée.

Lorsque nous prêtons attention aux paramètres d'ajustement obtenus à partir des billes d'aérogels réalisées par polymérisation en suspension (B50-D et B50-T), nous constatons que leurs dimensions fractales α sont similaires à celles des massifs réalisés par polymérisation en étuve (M50-D et M50-D). Ceci indique que les édifices structuraux composant les billes présentent un état de rugosité semblable à ceux des massifs. Cependant, avec des diamètres moyens de particules respectifs de 10 et 11 nm ($R_g = 52$ et $57 \text{ \AA}$) pour les billes **Ti₃VSO-DVB** et **Ti₃VSO-TMPTA**, leurs dimensions sont inférieures à celles mesurées pour des massifs de compositions similaires (respectivement 12 et 14 nm). Ce constat se confirme à nouveau par les surfaces spécifiques mesurées, les billes disposant d'une porosité plus prononcée que les massifs.

5. Conclusion.

Les aérogels préparés par polymérisation à l'étuve (massifs) et par polymérisation en suspension dans une phase aqueuse (billes) ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses structurales. La répartition de l'élément métallique a été vérifiée dans un premier temps. Celui-ci est dispersé de manière uniforme dans les différents réseaux polymériques réalisés. Nous notons cependant qu'une couronne de matière, épaisse d'environ 200 μm , fait son apparition à la surface des billes. L'apparition de cette couronne, à la fois plus dense et plus riche en titane que le cœur de bille, serait causée par la formation d'une microémulsion à l'interface entre la phase de monomères et la phase continue lors de la polymérisation.

La structuration des réseaux poreux a été étudiée dans un deuxième temps. Il a été vérifié que les aérogels réalisés étaient constitués d'agrégats de nanoparticules de polymères. Cette structuration particulière va induire la formation de réseaux micro- et mésoporeux dotés d'importantes surfaces spécifiques (entre 300 et 900 m^2/g). Les conditions de polymérisation utilisées expliquent une telle structuration : lorsqu'un mélange de monomères vinyliques fortement réticulant est polymérisé par voie radicalaire en présence d'un diluant, une séparation de phase (macrosynérèse) va se produire lors de la polymérisation. Des particules de polymères (microgels) seront ainsi générées. Celles-ci vont s'agglomérer entre elles et former un édifice poreux. Il a été observé que la présence du complexe **Ti₃VSO** n'affecte nullement ce mécanisme. La seule conséquence de l'incorporation de ce monomère va être la

diminution de la porosité des aérogels, dans la mesure où la taille imposante des motifs **Ti₃VSO** va induire la formation de mailles plus larges dans le réseau polymérique. De ce fait, une quantité plus importante de molécules de diluant peut être absorbée par le réseau, ce qui va décaler le point critique de la séparation de phase, donc retarder la macrosynérèse. Les microgels générés seront plus imposants, ce qui va induire des particules de polymères plus volumineuses.

Dans le chapitre précédent, il a été mentionné que des matériaux contenant 1% atomique de titane peuvent être obtenus dans des conditions de polymérisation employées lors du procédé de tri-injection partir des mélanges de monomères suivants :

- 30% massique **Ti₃VSO**, 70% massique DVB.
- 24% massique **Ti₃VSO**, 76% massique TMPTA.

De tels aérogels présentent une bonne homogénéité de répartition du titane ainsi qu'une surface spécifique élevée. En conséquence, les matériaux préparés répondent aux critères fixés par le cahier des charges.

Conclusion

1. Un nouveau monomère pour la réalisation de microballons.

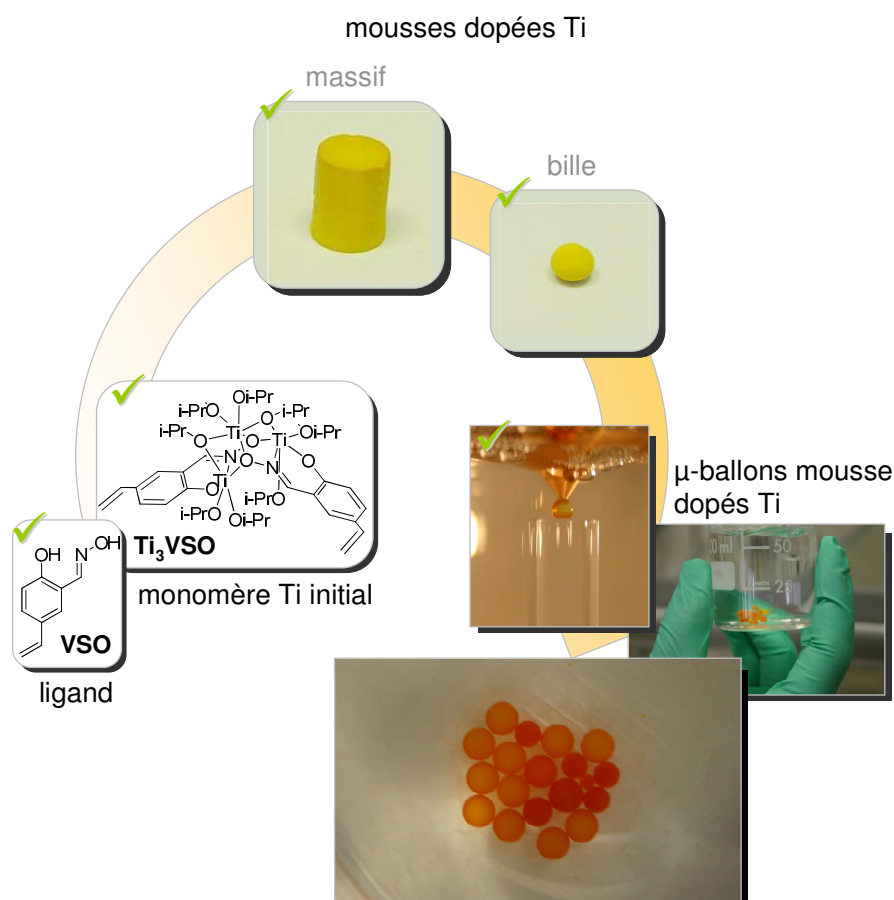
Dans le cadre de la réalisation d'aérogels organiques dopés titane pour cibles de pré-ignition, un nouveau monomère a été développé : l'isopropoxyde de 5-vinylsalicylaldoximatotitane(IV) (**Ti₃VSO**). Ce complexe de titane est obtenu à partir de la 5-vinylsalicylaldoxime (**VSO**) et dispose d'une teneur importante en titane (15,3% massique; 2,3% atomique) ainsi qu'une bonne solubilité dans le diluant employé lors de la polymérisation (le dibutylphthalate DBP). Des matériaux ont ensuite été préparés par polymérisation du monomère **Ti₃VSO** suivant deux techniques différentes. Tandis que des massifs sont générés par polymérisation directe à l'étuve des mélanges de monomères, des billes sont préparées par polymérisation en suspension dans une phase continue aqueuse. Des mousses de polymères ont ensuite été obtenues après une étape de séchage au CO₂ supercritique. Celles-ci présentent des tenues mécaniques suffisantes pour les deux méthodes de polymérisation employées, dans le sens où la structure initiale des gels est conservée une fois ceux-ci séchés. Nous notons également qu'en dépit d'un retrait relativement prononcé dans le cas des mousses **Ti₃VSO**-TMPTA, la texture aérogel semble se confirmer compte tenu des faibles densités mesurées (de 0,1 à 0,25 g/cm³).

La caractérisation plus approfondie des matériaux préparés a révélé que les motifs **Ti₃VSO** étaient correctement insérés dans les différents polymères préparés. Une hydrolyse partielle de ces unités a toutefois été observée. Celle-ci intervient lors du séchage au CO₂ supercritique. Il s'avère néanmoins que seules les fonctions périphériques (les alkoxydes) sont affectées par ce clivage, les liaisons métal-ligand restant préservées. Ceci va engendrer un enrichissement métallique des massifs préparés, qui vont ainsi atteindre des teneurs en titane de 4% atomique. Les billes préparées par polymérisation en suspension présentent quant à elles une caractéristique supplémentaire. Une forte teneur en titane est en effet identifiable à leur surface. Ce phénomène peut s'expliquer par l'apparition de particules amorphes de TiO₂, celles-ci semblant se générer dans la microémulsion apparaissant à l'interface phase organique/phase continue lors de la polymérisation. La conséquence directe va être un surdopage métallique additionnel par rapport aux massifs. En outre, cet enrichissement va se manifester par l'apparition d'une "coquille" de matière homogène de plus de 100 μm d'épaisseur en surface de bille. Les analyses structurales effectuées ont révélé que nos aérogels organiques dopés Ti étaient constitués d'agrégats de nanoparticules de polymères d'environ 12 nm de diamètre. Cette structuration va engendrer la formation d'édifices micro-

et mésoporeux dotés d'importantes surfaces spécifiques (de 350 à 900 m²/g selon la quantité de motifs **Ti₃VSO** présents dans la mousse et le mode de polymérisation employé).

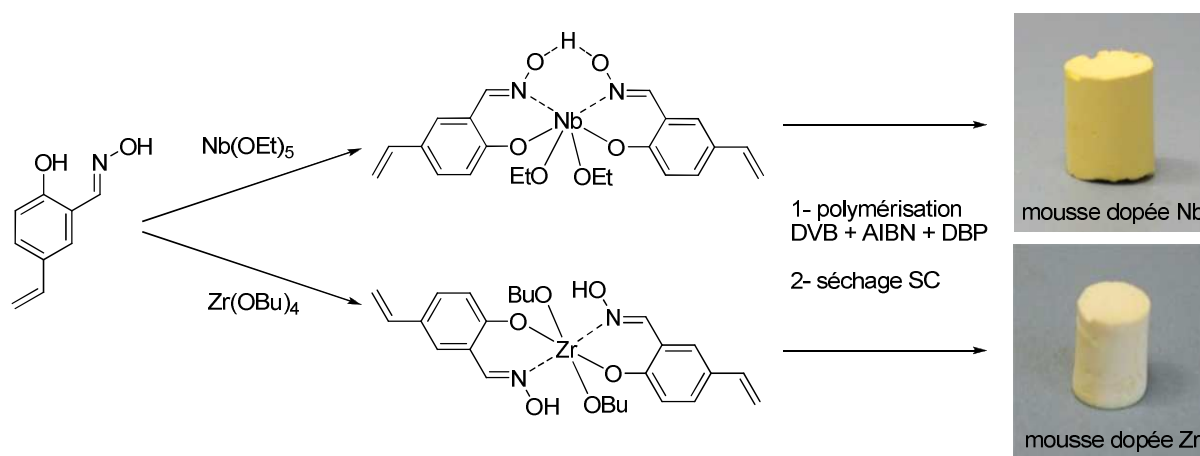
L'étude effectuée a révélé que le monomère **Ti₃VSO** répond à tous les critères permettant l'élaboration de microballons dopés titane. Sa réactivité vis-à-vis le DBP et le TMPTA ainsi que la robustesse de ses liaisons métal-ligand font que ce complexe présente une parfaite compatibilité vis-à-vis la technique de tri-injection employée. Qui plus est, les matériaux générés présentent des propriétés allant jusqu'à outrepasser les conditions initialement fixées. Les aérogels développés disposent en effet d'une teneur en Ti jusqu'à 4 fois supérieure à celle fixée par le cahier des charges (1% atomique), tout en conservant une importante surface spécifique et une répartition du titane optimale. A notre connaissance, aucun aérogel organique décrit jusqu'à présent dans la littérature ne dispose de telles propriétés.

Notons enfin que des essais de tri-injection ont d'ores et déjà été effectués à partir du monomère **Ti₃VSO**. Ces essais ont conduit à l'obtention de microballons dopés Ti disposant d'une teneur en Ti attendue supérieure à 1% atomique.



2. Perspectives et développements futurs.

Lors du développement du monomère **Ti₃VSO**, il a été constaté que le ligand polymérisable VSO disposait de propriétés de chélation remarquables, notamment en terme de versatilité de chélation. Il s'avère en effet que le motif salicylaldoxime est capable de chélater une grande variété de sels métalliques. De ce fait, ce ligand ouvre la voie vers la réalisation de nouveaux matériaux dopés. Par ailleurs, des synthèses préliminaires nous ont déjà permis d'élaborer des massifs d'aérogels dopés zirconium et niobium disposant de teneurs métalliques de 1% atomique.



Bibliographie

1. S. Nagesh, CH. Sridhar Rao, P. Krishna Rao; Mechanism of Titanium Sponge Formation in the Kroll Reduction Reactor. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2004**; 35B; 65-74.
2. PV. Kamat, D. Meisel; Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2002**; 7; 282-287.
3. K. Zakrzewska, M. Radecka, A. Kruk, W. Osuch; Noble metal/titanium dioxide nanocermet for photoelectrochemical applications. *Solid State Ionics* **2003**; 157; 349-356.
4. A. Fujishima, TN. Rao, DA. Tryk; Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**; 1; 1-21.
5. P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey; *Water Science & Technology* **2009**; 60; (8); 2187-2193.
6. SA. Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia; Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*. *Powder Technology* **2009**; 196; 241-245.
7. BR. Mortos, EM. Arico, M. Linardi, AS. Ferlanto, FI. Santiago, FC. Fonseca; Thermal properties of Nafion-TiO₂ composite electrolytes for PEMFC. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**; 97; (591-594).
8. NG. Borisenko, IV. Akimova, AI. Gromov, AM. Khalekov, YA. Kondrashov, J. Limpouch, J. Kuba; *Fusion Sci. and Technology* **2006**; 49; 676.
9. S. Yamada, Z. Wang, E. Mouri, K. Yoshinaga; *Colloid & Polymer Science* **2009**; 287; 139-146.
10. Procédé de préparation de TiCl₄ par chloration de matières titano-ferreuses. FR2391159; 1978-12-15; 1978.
11. H. Sun, H. Li, RA. Weir, PJ. Sadler; The First Specific Ti^{IV} - Protein Complex: Potential Relevance to Anticancer Activity of Titanocenes. *Angew. Chem. Int. ed.* **1998**; 37; (11); 1577-1579.
12. G. Wilkinson, JM. Birmingham; Bis-cyclopentadienyl Compounds of Ti, Zr, V, Nb and Ta. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**; 76; (17); 4281-4284.
13. DC. Bradley, R. Mehrotra; *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*. Academic Press: San Diego, 2001.
14. Y. Dang, HJ. Geise; Low-valent Organotitanium species and their Applications to Organic Synthesis. *J. Organomet. Chem.* **1990**; 405; 1-39.

15. JP. Mercier; *Polymérisation des monomères vinyliques - Procédés et matériaux nouveaux*. Presses polytechniques romandes: Lausanne, 1983.
16. TJ. Kim, SK. Kim, BJ. Kim, JS. Hahn, MA. Ok, JH. Song, DH. Shin, J. Ko, M. Cheong, J. Kim, H. Won, M. Mitoraj, M. Srebro, A. Michalak, SO. Kang; Half-Metallocene Titanium(IV) Phenyl Phenoxide for High Temperature Olefin Polymerization: Ortho-Substituent Effect at Ancillary *o*-Phenoxy Ligand for Enhanced Catalytic Performance. *Macromolecules* **2009**; 42; 6932-6943.
17. CJ. Burns, CA. Martin, KB. Sharpless; Tartrate-like Ligands in the Asymmetric Epoxidation. *J. Org. Chem.* **1989**; 54; 2826-2834.
18. JK. Karjalainen, OEO. Hormi, DC. Sherrington; Heterogeneous asymmetric epoxidation of *cis*-allylic alcohols : use of polymer-supported Ti(IV)-catalyst. *Tet. Asym.* **1998**; 9; 2019-2022.
19. R. van Grieken, RA. Garcia, G. Calleja, J. Iglesias; Novel titanocene-tartrate complexes as catalysts for the asymmetric epoxidation of allylic alcohols. *Cata. Comm.* **2007**; 8; 655-660.
20. Y. Sawada, K. Matsumoto, T. Katsuki; Titanium-Catalysed Asymmetric Epoxidation of Non-activated Olefins with Hydrogen Peroxide. *Angew. Chem. Int. ed.* **2007**; 46; 4559-4561.
21. S. Sensarma, A. Omar Bouh, SL. Scott, H. Alper; Olefin epoxidation catalysed by an air stable-supported titanium catalyst. *J. Mol. Cata* **2003**; 203; 145-152.
22. C. Cativiela, JM. Fraile, JI. Garcia, JA. Mayoral; A new Titanium-Silica catalyst for the epoxidation of alkenes. *J. Mol. Cata* **1996**; 112; 259-267.
23. S. Thorimbert, S. Klein, WF. Maier; Selective heterogeneous Epoxidations with Cp-Titanium Chloride derived Microporous Silica glasses. *Tetrahedron* **1995**; 51; (13); 3787-3792.
24. S. Park, J. Hwang, J. Chang, J. Kim, DS. Kim, HS. Chai Titania photocatalyst and its preparing method. 2003.
25. MC. LaNeve, X. Lei, TP. Fehlner, EE. Wolf; titanium-Cobalt Cluster of cluster-Based Catalysts for the Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes. *J. Catal.* **1998**; 177; 11-21.
26. J. Goux, P. Le Gendre, P. Richard, C. Moïse; Ruthenium titanocene and ruthenium titanium half-sandwich bimetallic complexes in catalytic cyclopropanation. *J. Organomet. Chem.* **2005**; 690; 301-306.

27. R. Hernandez, J. Lamboy, LM. Gao, J. Matta, FR. Roman, E. Melénez; Structure-activity studies of Ti(IV) complexes: aqueous stability and cytotoxic properties in colon cancer HT-29 cells. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**; 13; 685-692.
28. EY. Tshuva, D. Peri; Modern cytotoxic titanium(IV) complexes; Insight on the enigmatic involvement of hydrolysis. *Coord. Chem. Rev.* **2009**; 253; 2098-2115.
29. M. Shavit, D. Peri, CM. Manna, JS. Alexander, EY. Tshuva; Active Cytotoxic Reagents based on Non-metallocene Non-diketonato Well-Defined C_2 -Symmetrical Titanium Complexes of Tetradentate Bis(phenolato) Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**; 129; 12098-12099.
30. Melénez, E.; Titanium complexes in cancer treatment. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* **2002**; 42; 309-315.
31. F. Caruso, M. Rossi, J. Tanski, R. Sartori, R. Sariego, S. Moya, S. Diez, E. Navarrete, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari Synthesis, Structure, and Antitumor Activity of a Novel Tetranuclear Titanium Complex. *J. Med. Chem.* **2000**; 43; (20); 3665-3670.
32. AD. Pomogailo, VS. Savost'yanov, In *Synthesis and polymerisation of metal-containing monomers*, Press, C., Ed. 1994; pp 24-27.
33. L. Moreau, C. Levassort, B. Blondel, C. De Nonancourt, C. Croix, J. Thibonnet, A. Balland-Longeau; recent advances in development of materials for laser targets. *Laser and Particle Beams* **2009**; 1-8.
34. XM. Duan, HB. Sun, K. Kaneko, S. Kawata; Two-photon polymerization of metal ions doped acrylate monomers and oligomers for three-dimensional structure fabrication. *Thin Solid Films* **2004**; 453-454; 518-521.
35. KE. Branham, H. Byrd, R. Cook, JW. Mays, GM. Gray; Preparation of Soluble, Linear Titanium-Containing Copolymers by the Free-radical Copolymerization of Vinyl Titanate Monomers with Styrene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**; 78; 190-199.
36. S. Ivanovici, H. Peterlik, C. Feldgitscher, M. Puchberger, G. Kickelbick; Atom Transfer Radical Polymerizations of Complexes Based in Ti and Zr Alkoxides Modified with β -Keto Ester Ligands and Transformation of the Resulting Polymers in Nanocomposites. *Macromolecules* **2008**; 41; 1131-1139.
37. LG. Hubert-Pfalzgraf, N. Pajot, R. Papiernik, S. Parraud; Molecules with polymerizable ligands as precursors to porous doped materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **1996**; 435; 137-141.
38. N. Miele-Pajot, LG. Hubert-Pfalzgraf, R. Papiernik, J. Vaissermann, R. Collier; Synthesis and molecular structure of $[Ti_4(OiPr)_8(\mu, n_2-OCH_2CH=CHCH_2O)_2(\mu_3, n_2-$

OCH₂CH=CH₂O)₂]. Application to the elaboration of low density, microcellular, doped organic materials. *J. Mater. Chem.* **1999**; 9; 3027-3033.

39. B. Moraru, N. Husing, G. Kickelbick, U. Schubert; Inorganic-Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate- or Acrylate-Substituted Oxotitanium Clusters with Methyl Methacrylate or Methacrylic Acid. *Chem. Mater.* **2002**; 14; 2732-2740.

40. Y. Gao, NR. Choudhury, J. Matisons, U. Schubert, B. Moraru; Part 2: Inorganic-Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate-Substituted Oxotitanium Clusters with Methyl Methacrylate: Thermomechanical and Morphological Properties. *Chem. Mater.* **2002**; 14; 4522-4529.

41. U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich, C. Chau; Primary Hydrolysis Products of Methacrylate-Modified Titanium and Zirconium Alkoxides. *Chem. Mater.* **1992**; 4; 291-295.

42. G. Kickelbick, U. Schubert; An Unusual Ring Structure of an Oligomeric Oxotitanium Alkoxide Carboxylate. *Eur. J. Inorg. Chem* **1998**; 1998; (2); 159-161.

43. S. Trabelsi, A. Janke, R. Hässler, NE. Zafeiropoulos, G. Fornasieri, S. Bocchini, L. Rozes, M. Stamm, JF. Gerard, C. Sanchez; Novel organo-functional Titanium-oxo-cluster-based hybrid materials with enhanced thermomechanical and thermal properties. *Macromolecules* **2005**; 38; 6068-6078.

44. L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri, C. Sanchez; Titanium-oxo clusters, versatile nanobuilding blocks for the design of advanced hybrid materials. *Monatshefte für Chemie* **2006**; 137; 501-528.

45. Y. Dang; Coordination chemistry of cyclopentadienyl titanium carboxylates and related complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1994**; 135/136; 93-128.

46. KE. Branham, JW. Mays, GM. Gray, RD. Sanner, GE. Overturf, R. Cook; Reactions of Titanocene Derivatives with Molecular Carboxylic Acids and Copolymers Bearing Carboxylic Acid Groups. *Appl. Organomet. Chem.* **1997**; 11; 213-221.

47. E. Velasquez, Synthèse de monomères dopés et application à la synthèse de matériaux correspondants pour cibles laser. In CEA Le Ripault: Monts, 2007; pp 21-26.

48. E. Erasmus, J. Conradie, A. Muller, JC. Swarts; Synthesis, crystal structure and electrochemistry of tetrahedral mono-B-diketano titanocenyl complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2007**; 360; 2277-2283.

49. G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calvé, B. Alonso, D. Massiot, MN. Rager, M. Evain, K. Boubekeur, C. Sanchez; Reactivity of titanium oxo ethoxo cluster [Ti₁₆O₁₆(OEt)₃₂].

Versatile precursor of nanobuilding block-based hybrid materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; 127; 4869-4878.

50. TA. Tsotetsi, A. Kuhn, A. Muller, J. Conradie; Substitution kinetics of biphenol at dichlorobis(acetylacetonato-O,O')titanium(IV): Isolation, characterisation, crystal structure and enhanced hydrolytic stability of the product bis(acetylacetonato-O,O')(biphenyldiolato-O,O')titanium(IV). *Polyhedron* **2009**; 28; 209-214.

51. M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Lützen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus; Chiral Bis(η^5 : η^1 -pentafulvene)titanium Complexes. *Organometallics* **2006**; 25; 339-348.

52. JC. Flores, JS. Wood, JCW. Chien, MD. Rausch; [1-(2-Phenylethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl]-titanium Compounds. Synthesis and Their Use for the Syndiospecific Polymerization of Styrene. *Organometallics* **1996**; 15; 4944-4950.

53. R. Andr  s, MV. Galakhov, A. Martin, M. Mena, C. Santamaria Synthesis and characterisation of new polynuclear Titanium (IV) Oxo Alkyls: $[\text{Cp}^*\text{TiR}(\mu\text{-O})]_3$ and the crystal structure of the first (μ_3 -Ethylidyne)titanium complex, $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-O})]_3(\mu_3\text{-CMe})$. *Organometallics* **1994**; 13; 2159-2163.

54. JL. Polse, AW. Kaplan, RA. Andersen, RG. Bergman; Synthesis of an $\eta^2\text{-N}_2$ -Titanium Diazoalkane Complex with Both Imido- and Metal Carbene-Like Reactivity Patterns. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**; 120; 6316-6328.

55. BC. Bailey, F. Basuli, JC. Huffman, DJ. Mindiola; Terminal Titanium(IV) (Trimethylsilyl)imides Prepared by Oxidatively Induced Trimethylsilyl Abstraction. *Organometallics* **2006**; 25; 2725-2728.

56. JR. Hagadorn, J. Arnold; Titanium(II), -(III), and -(IV) Complexes Supported by Benzamidinate Ligands. *Organometallics* **1998**; 17; 1355-1368.

57. GB. Nikiforov, HW. Roesky, J. Magull, T. Labahn, D. Vidovic, M. Noltemeyer, HG. Schmidt, NS. Hosmane; Synthesis and investigation of the stability of Ti(III) β -diketiminato complexes. Structure of the tetrameric non-metallocene titanium fluoride complex $(\text{L}2)_4\text{Ti}_4\text{F}_6\text{O}_2 \cdot 2\text{toluene}$ supported by the β -diketiminato ligand. *Polyhedron* **2003**; 22; 2669-2681.

58. O. Theilmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus; Reaction of Low-Valent Titanocene(II)Fragments with *trans*-4,4'-Azobispyridine ($\text{RN}=\text{NR}$, $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$): Formation of Tetranuclear Molecular Squares by *trans-cis* Isomerization. *Organometallics* **2009**; 28; 2799-2807.

59. A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, AE. Corrochano, J. Fernandez-Baeza, M. Lanfranchi, A. Otero, MA. Pellinghelli; Synthesis of new oxy and thiolate [hydrotris(pyrazol-1-yl)borato] titanium and zirconium(IV) complexes. Molecular structure of [Ti(HB(3,5-Me₂pz)₃)Cl₃]. *J. Organomet. Chem.* **1999**; 577; 174-180.
60. SD. Robertson, AMZ. Slawin, JD. Woollins; The preparation and characterisation of a series of group IV metallocene dithiolato complexes containing a naphthalene backbone. *Polyhedron* **2006**; 25; 823-826.
61. CJ. Carmalt, CW. Dinnage, IP. Parkin, JW. Steed; Synthesis and Characterisation of a Homoleptic Thiolate Complex of Titanium(IV). *Inorg. Chem.* **2000**; 39; 2693-2695.
62. JT. Kim, JW. Park, SM. Koo; The synthesis and structural characterisation of [Et₄N]₂[Ti(SPh)₆] and trimeric [Ti₃O(SPh)₃Cl₄(CH₃CN)₅].CH₃CN.(C₂H₅)₂O complexes. *Polyhedron* **2000**; 2000; 1139-1143.
63. C. Delas, H. Urabe, F. Sato; Remarquably facile, unidirectionnal Isomerization of Titanated vinylallenes to Cyclobutenyltitanium compounds. A practical construction of a Cyclobutene framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**; 123; 7937-7938.
64. JJ. Eisch; Early transition metal carbenoid reagents in epimetallation and metallative dimerization of unsaturated organic substrates *J. Organomet. Chem.* **2001**; 617-618; 148-157.
65. BC. Bailey, F. Basuli, JC. Huffman, DJ. Mindiola, W. Weng, OV. Ozerov; Remarkably Stable Titanium Complexes Containing Terminal Alkylidene, Phosphinidene, and Imide Functionalities. *Organometallics* **2005**; 24; 1390-1393.
66. U. Schubert, S. Tewinkel, F. Möller; Nickel Complexes with Lysinate-Substituted Titanium Alkoxides as Ligands. X-ray Structure Analysis of [(EtO)₃Ti(glycinate)]₂. *Inorg. Chem* **1995**; 34; 995-997.
67. O. Metelkina, U. Schubert; Reaction of Metal Alkoxides with Lysine: Substitution of Alkoxide Ligands vs. Lactam Formation. *Monatshefte für Chemie* **2003**; 134; (8); 1065-1069.
68. A. Pärssinen, T. Luhtanen, M. Klinga, T. Pakkanen, M. Leskelä, T. Repo; Bis(Salicylaldiminato)titanium complexes containing bulkyImine substituents: Synthesis, characterisation and Ethene polymerisation studies. *Eur. J. Inorg. Chem* **2005**; 11; 2100-2109.
69. J. Müller, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Ercker; Structural features of Titanium complexes of Salicylaldiminato derivatives of Amino Acids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**; 14; 2836-2841.
70. C. Hu, W. Zhang, Y. Xu, H. Zhu, X. Ren, C. Lu, Q. Meng, H. Wang; Racemic Titanium(IV) complexes of salicylideneamino acids. *Trans. Met. Chem* **2001**; 26; 700-703.

71. PG. Cozzi, C. Floriani; Oxaoline Early Transition Metal Complexes: Functionalizable Achiral Titanium(IV), Titanium(III), Zirconium(III), Vanadium(III), and chiral Zirconium(IV) Bis(oxazoline) Complexes. *Inorg. Chem.* **1995**; 34; 2921-2930.
72. M. Guo, H. Sun, S. Bihari, JA. Parkinson, RO. Gould, S. Parsons, PJ. Sadler; Stereoselective Formation of Seven-Coordinate Titanium(IV) Monomer and Dimer Complexes of Ethylenebis(o-hydroxyphenyl)glycine. *Inorg. Chem.* **2000**; 39; 206-215.
73. JM. Mc Innes, D. Swallow, AJ. Blake, P. Mountford; Titanium Imido Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands. *Inorg. Chem.* **1998**; 37; 5970-5977.
74. MG. Davidson, AL. Johnson, MD. Jones, MD. Lunn, MF. Mahon; Titanium(IV) Complexes of Hydrazones and Azines. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**; 21; 4449-4454.
75. L. Michalczyk, S. de Gala, JW. Bruno; Chelating Aryloxy Ligands in the Synthesis of Titanium, Niobium and Tantalum Compounds: Electrochemical Studies and Styrene Polymerization Activities. *Organometallics* **2001**; 20; 5547-5556.
76. SA. Cortes, MA. Munoz Hernandez, H. Nakai, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, AR. Fout, DL. Miller, JC. Huffman, DJ. Mindiola; Titanium complexes supported by a sterically encumbering N-anchored tris-arylphenoxide ligand. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**; 8; 903-907.
77. S. Barroso, J. Cui, JM. Carretas, A. Cruz, IC. Santos, MT. Duarte, JP. Telo, N. Marques, AM. Martins; Diamine Bis(phenolate) M(III) (Y,Ti) Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity. *Organometallics* **2009**; 28; 3449-3458.
78. T. Agapie, LM. Henling, AG. DiPasquale, AL. Rheingold, JE. Bercaw; Zirconium and Titanium Complexes Supported by Tridentate LX₂ Ligands having Two Phenolates Linked to Furan, Thiophene and Pyridine Donors: Precatalysts for Propylene Polymerization and Oligomerization. *Organometallics* **2008**; 27; 6245-6256.
79. BS. Buyuktas, O. Aktas; Complexation of Titanium n-butoxide Ti(OnBu)₄ and Zirconium n-butoxide Zr(OnBu)₄ with some oxime ligands and structural analysis of the complexes. *Trans. Met. Chem.* **2005**; 31; 56.
80. MG. Davidson, AL. Johnson, MD. Jones, MD. Lunn, MF. Mahon; Titanium(IV) complexes of oximes – Novel binding modes. *Polyhedron* **2007**; 26; 975-980.
81. R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux; Coordination chemistry of *N,N'*-bis(coordinating group substituted)oxamides: a rational design of nuclearity tailored polynuclear complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**; 193-195; 1069-1117.
82. P. Vastila, IM. Pastor, H. Adolfsson; 2-(Aminomethyl)-oxazolines: Highly Modular Scaffolds for the Preparation of Novel Asymmetric Ligands. *J. Org. Chem.* **2005**; 70; 2921-2929.

83. Y. Kim, E. Hong, M. Hyung Lee, J. Kim, Y. Han, Y. Do; (Pentamethylcyclopentadienyl)titanatrane: A New Class of Catalyst for Syndiospecific Polymerization of Styrene. *Organometallics* **1999**; 18; 36-39.
84. M. Kol, M. Shamis, I. Goldberg, Z. Goldschmidt, S. Alfi, E. Hayut-Salant; Titanium(IV) complexes of trianionic amine triphenolate ligands. *Inorg. Chem. Comm.* **2001**; 4; 177-179.
85. M. Güizado-Rodriguez, VM. Jiménez-Pérez, JE. Hernandez-Rivera, JM. Dominguez, R. Contreras, R. Quijada; Synthesis, characterization and ethylene polymerization activity of titanium, zirconium and hafnium compounds derivatives from symmetric oxamide. *Polyhedron* **2007**; 26; 4321-4327.
86. VY. Kukushkin, AJL. Pombeiro; Oxime and oximate metal complexes: unconventional synthesis and reactivity. *Coord. Chem. Rev.* **1999**; 181; 147-175.
87. S. Boutamine, Y. Azzoug, Z. Hank, K. Abdmeziem, M. Meklati, O. Vittori; Novel Aspects of the Reactivity of the Salicylaldoxime vis-a-vis of Tetra- Tri- and Divalent Ions of Vanadium. *Reviews in Inorganic Chemistry* **2008**; 28; (3); 217-236.
88. S. Mandal, AK. Dey; Titanium(IV), Zirconium(IV) and Hafnium(IV) Chelates of Salicylaldoxime. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**; 30; 1221-1226.
89. S. Chomal, AS. Aazmi, GC. Shivahare; Studies on Coordination Compounds of Tantalum with Bis-Salicylaldehyde and Bis-Salicylaldoxime. *Acta Chim. Hungarica* **1986**; 122; (2); 127-133.
90. XJ. Zhao, M. Du, Y. Wang, JH. Guo, XH. Bu; Oxime-functionalized diazamesocyclic derivatives and their metal complexes: Effect of the ligand backbones and anions on the generation of novel monomeric and mono- μ -Cl dimeric Cu^{II} complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2005**; 358; 4481-4488.
91. S. Serin; New vic-dioxime transition metal complexes. *Trans. Met. Chem.* **2001**; 26; 300-306.
92. GE. Southard, KA. Van Houten, GM. Murray; Heck cross-coupling for synthesizing metal-complexing monomers. *Synthesis* **2006**; 15; 2475-2477.
93. FR. Diaz, LH. Tagle, FA. Alvarez; Synthesis and Characterization of Polymers Derived from Salicylaldoxime and their Corresponding Chelates with Cu(II) or Fe(II). *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1991**; 36; 253-258.
94. R. Alvarez, ON. Faza, CS. Lopez, AR. de Lera; Computational Characterisation of a Complete Palladium-Catalysed Cross-Coupling Process: The Associative Transmetalation in the Stille Reaction. *Org. Lett.* **2006**; 8; (1); 35-38.

95. D. Milstein, JK. Stille; A General, Selective, and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalyzed by Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**; 100; (11); 3636-3638.
96. Stille, JK.; Palladium catalysed coupling of organotin reagents with organic electrophiles. *Pure & Appl. Chem* **1985**; 57; (12); 1771-1780.
97. JH. Li, Y. Liang, YX. Xie; An efficient Stille cross-coupling reaction catalyzed by Pd(OAc)₂/DAB-Cy catalytic system. *Tetrahedron* **2005**; 61; 7289-7293.
98. J. March, Aromatic electrophilic substitution. In *Advanced organic chemistry : reactions, mechanisms and structures*, Wiley Interscience 1992; pp 501-534.
99. J. March, Addition to Carbon-hetero multiple bonds. In *Advanced organic chemistry : reactions, mechanisms and structures*, Wiley Interscience: 1992; pp 906-907.
100. P. Knochel, Polyfunctional Tin Organometallics for Organic Synthesis. In *Handbook of Functionalized Organometallics. Applications in Synthesis*, Knochel, P., Ed. Wiley-VCH: 1999; Vol. 1, p 204.
101. P. Piszczek, A. Grodzicki, M. Richert, A. Wojtczak; Structural and thermal stability studies of Ti(IV) hexanuclear oxo trimethylacetato isopropoxide complex. *Inorg. Chim. Acta* **2004**; 357; 2769-2775.
102. KS. Finnie, V. Luca, PD. Moran, JR. Bartlett, JL. Woolfrey; Vibrational spectroscopy and EXAFS study of Ti(OC₂H₅)₄ and alcohol exchange in Ti(iso-OC₃H₇)₄. *J. Mater. Chem.* **2000**; 10; 409-418.
103. O. Okay; Macroporous copolymer networks. *Prog. Polym. Sci.* **2000**; 25; 711-779.
104. L. Rey, J. Galy, H. Sautereau.; Reaction Kinetics and Morphological Changes during Isothermal Cure of Vinyl/Dimethacrylate Networks. *Macromolecules* **2000**; 33; 6780-6786.
105. C. Moreno-Castilla, FJ. Maldonado-Hodar; Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon* **2005**; 43; 455-465.
106. AC. Pierre, GM. Pajonk; Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Rev.* **2002**; 102; 4243-4265.
107. J. Phalippou, L. Kocon; Aérogels, aspects fondamentaux. *Techniques de l'ingénieur* **2004**; AF 3 609; 12-16.
108. HM. Kao, LP. Lee, A. Palani; ¹³C CPMAS NMR Spectroscopy as a Versatile and Quantitative Tool for Determination of Mercury Adsorption Capacity in Thiol-Functionalized Mesoporous Silica SBA-1. *Anal. Chem.* **2008**; 80; 3016-3019.

109. A. Fidalgo, J P S. Farinha, J M G. Martinho, M E. Rosa, L M. Ilharco; Hybrid Silica/Polymer Aerogels Dried at Ambient Pressure. *Chem. Mater.* **2007**; 19; 2603-2609.
110. Y. Mori, Y. Okastu, Y. Tsujimoto; Titanium dioxide nanoparticles produced in water-in-oil emulsion. *J. Nanoparticle Research* **2001**; 3; 219-225.
111. T. Kojima, T. Sugimoto; Formation Mechanism of Amorphous TiO₂ Spheres in Organic Solvents 3. Effects of Water, Temperature, and Solvent Composition. *J. Phys. Chem. C* **2008**; 112; 18445-18454.
112. I. Capek, Isotropic and Anisotropic Metal Nanoparticles Prepared by Inverse Microemulsion. In *Emulsion Science and Technology*, Tadros, T., Ed. Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2009; pp 158-163.
113. DH. Smith; The Role of Critical Points and Binodal Surfaces in Emulsion Type, HLB, and the Phase Inversion Temperature: Evidence from the Cyclohexane/Water/*i*-C₉H₁₉C₆H₄(OC₂H₄)_{9.2}OH/Temperature Diagram. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**; 108; (2); 471-483.
114. E. Reverchon, G. Caputo, S. Correr, P. Cesti, ; Synthesis of titanium hydroxide nanoparticles in supercritical carbon dioxide on the pilot scale. *J. Supercritical Fluids* **2003**; 26; 253-261.
115. ZS. Hu, JX. Dong, GX. Chen, ; Preparation of nanometer titanium oxide with *n*-butanol supercritical drying. *Powder Technology* **1999**; 101; (3); 205-210.
116. P. Jonnard, Le rayonnement X caractéristique, le rayonnement de freinage. In *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, Brisset, F., Ed. Groupement National de Microscopie électronique à Balayage et de microanalyses: 2008; pp 63-78.
117. A. Malchère, C. Clément-Gendarme, Les cartographies X en EDS. In *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, Brisset, F., Ed. Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et microanalyses: 2008; pp 357-368.
118. X X. Zhu, K. Banana, R. Yen; Pore Size Control in Cross-Linked Polymer Resins by Reverse Micellar Imprinting. *Macromolecules* **1997**; 30; 3031-3035.
119. KSW. Sing, DH. Everett, RAW. Haul, L. Moscou, RA. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem* **1985**; 57; (4); 603-619.
120. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Assessment of mesoporosity. In *Adsorption by powders & porous solids*, Academic Press: 1999; pp 199-200.

121. J. E. Rosenberg, P. Flodin; Macroporous Gels. 1. Polymerization of Trimethylolpropane Trimethacrylate in Toluene. *Macromolecules* **1986**; 19; 1543-1546.
122. KJ. Shea, GJ. Stoddard, DM. Shavelle, F. Wakui, RM. Choate,; Synthesis and characterization of Highly Cross-Linked Polyacrylamides and Polymethacrylamides. A New Class of Macroporous Polyamides. *Macromolecules* **1990**; 23; (21); 4497-4507.
123. J. Phalippou, L. Kocon; Caractérisation des propriétés des aérogels. *Techniques de l'ingénieur* **2005**; J2 231; 3-7.
124. G. Beaucage; Small-Angle Scattering from polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J. Appl. Cryst.* **1996**; 29; 134-146.
125. J. Blanchard, F. Ribot, C. Sanchez, PV. Bellot, A. Trokiner,; Structural characterization of titanium-oxo-polymers synthesized in the presence of protons or complexing ligands as inhibitors. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**; 265; 83-97.
126. H. Tamon, H. Ishizaka; SAXS Study on Gelation Process in Preparation of Resorcinol-Formaldehyde Aerogel. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**; 206; 577-582.

Annexes

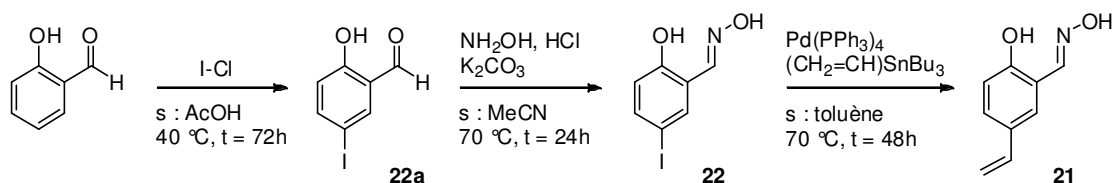
Annexe 1 : Modes opératoires.

Matériels et méthodes.

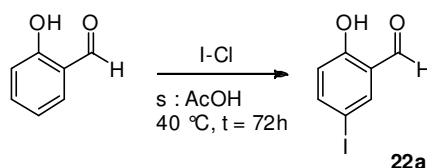
Les spectres RMN 200 MHz (^1H et ^{13}C) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 200. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un analyseur ICP-AES JOBIN-YVON. Les spectres Infrarouge ont été enregistrés à l'aide de pastilles de KBr sur un spectromètre Bruker Equinox 55. Le spectre de référence a été enregistré à partir d'une pastille de KBr vierge.

La salicylaldéhyde, le monochlorure d'iode, l'isopropoxytitane 99,9%, le divinylbenzène 80%, le triméthylolpropane triacrylate, le toluène anhydre, l'acide acétique glacial, l'acétonitrile et le dibutylphthalate proviennent du catalogue Aldrich. L'azobisisobutyronitrile (AIBN) provient du catalogue Merck. Le sorbitane monooléate (SPAN 80) et l'alcool polyvinylique proviennent du catalogue Fluka. Le tributyl(vinyl)étain et le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) ont été fournis par le laboratoire PCMB de l'Université de Tours.

Synthèse de la 5-vinylsalicylaldoxime (VSO).



5-Iodo-Salicylaldehyde à partir de la Salicylaldehyde.



Dans un bicol de 500 mL muni d'un réfrigérant sont placés sous agitation 160 mL d'acide acétique glacial et 10.4 mL (100 mmol) de salicylaldehyde. Une solution de 10 g (1.10 eq, 110 mmol) de monochlorure d'iode dissout dans un minimum d'acide acétique est ensuite additionnée au mélange. La réaction est maintenue sous agitation à $40\text{ }^{\circ}C$ pendant 72h. Le solvant est ensuite évaporé, le résidu est repris dans 100 mL d'éther diéthylique, lavé successivement avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée en thiosulfate de sodium, 100 mL d'une solution saturée en NaCl et 150 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, évaporée et le résidu est recristallisé pendant 24h dans un minimum de dichlorométhane.

Aspect : poudre jaune.

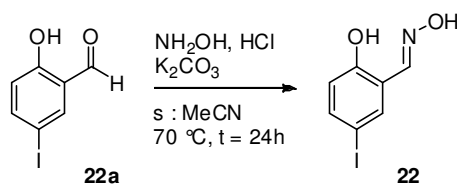
Rendement : 50%.

Mp : $103 - 105\text{ }^{\circ}C$.

RMN 1H (solvant $CDCl_3$) : δ 6.80 (1H, d, $J=10Hz$); 7.72 (1H, dd, $J=2.5Hz/10Hz$); 7.84 (1H, d, $J=2.5Hz$); 9.82 (1H, s); 10.70 (1H, s).

RMN ^{13}C (solvant $CDCl_3$) : δ 80.8; 120.6; 123.0; 142.3; 145.7; 161.6; 195.8.

5-Iodo-Salicylaldoxime à partir du 5-Iodo-Salicylaldehyde.



35 mmol (3.5 eq, 2.40 g) de chlorhydrate d'hydroxylamine sont ajoutés à une solution de 4g de carbonate de potassium (35 mmol, 3.5eq) et de 5-iodosalicylaldehyde (10 mmol, 2.50g) dans 50 mL d'acétonitrile. Le mélange est chauffé à 70 °C sous agitation pendant 24h. Après retour à température ambiante, le résidu solide est éliminé par filtration sur Büchner. Le filtrat est alors évaporé, le résidu est repris dans 250 mL d'eau, puis de l'acide chlorhydrique est additionné goutte à goutte jusqu'à pH = 4. La solution est ensuite extraite au dichlorométhane, la phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Le solide est ensuite purifié par filtration sur silice (éluant heptane/Et₂O 75 : 25) puis le filtrat est évaporé.

Aspect : poudre blanche.

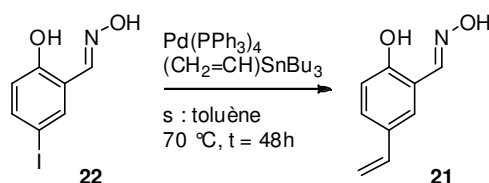
Rendement : 90%.

Mp : 133 - 135 °C.

RMN ¹H (solvant CDCl₃) : δ 6.80 (1H, d, J=8Hz); 7.48 (1H, d, J=2Hz); 7.55 (1H, dd, J=2Hz/8Hz); 7.60 (H, s); 8.16 (1H, s); 9.85 (1H, s).

RMN ¹³C (solvant CDCl₃) : δ 80.1; 117.8; 118.2; 138.2; 139.1; 151.2; 156.2.

5-vinylsalicyldoxime (VSO) à partir de la 5-iodosalicyldoxime.



Dans un ballon de 100 mL séché dans les conditions de Grignard et purgé à l'Argon sont insérés successivement, sous agitation et dans l'ordre 3.94 g (15 mmol) de 5-iodosalicyldoxime, 30 mL de toluène anhydre, 879 mg (5 mol%) de tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) et 6.60 mL (1.5eq) de vinylétain. Le mélange est dégazé, purgé à l'argon et chauffé à 70 °C sous forte agitation pendant 48h.

En fin de réaction, la solution est filtrée sur célite (solvant Et_2O), le précipité se formant est éliminé par filtration, les solvants sont évaporés et le résidu est purifié par colonne chromatographique (éluaux: 400 mL d'heptane, 500 mL d'heptane/ Et_2O 95:5 et heptane/ Et_2O 90:10).

Aspect : cristaux blancs.

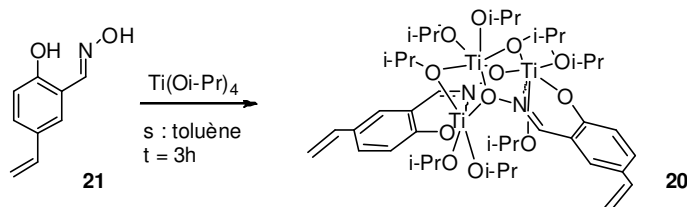
Rendement : 51%.

Mp: 106 - 107 °C.

RMN ^1H (solvant CDCl_3) : δ 5.16 (1H, d, $J=14\text{Hz}$); 5.60 (1H, d, $J=22.5\text{Hz}$); 6.64 (1H, dd, $J=13\text{Hz}/22.5\text{Hz}$); 6.96 (1H, d, $J=8\text{Hz}$); 7.21 (1H, d, $J=2\text{Hz}$); 7.39 (1H, dd, $J=8\text{Hz}/2\text{Hz}$); 7.59 (1H, s); 8.24 (1H, s); 9.95 (1H, s).

RMN ^{13}C (solvant CDCl_3) : δ 111.8; 115.8; 116.51; 128.3; 128.5; 129.3; 135.0; 152.5; 156.4.

Synthèse de l'isopropoxyde de vinylsalicylaldoximato-titane(IV) (Ti₃VSO).



Dans un monocol de 15 mL est introduit 1.25 g (7.5 mmol) de 4-VinylSalicylaldoxime, 8 mL de Toluène anhydre et 3.25 g (1.5 eq; 11.25 mmol) d'Isopropylate de Titane. Le mélange est purgé à l'argon et chauffé à 70 °C sous forte agitation pendant 3h. En fin de réaction, le solvant est évaporé. Afin d'éliminer toute trace de toluène résiduel, le résidu rouge est dilué dans 5 mL d'éther diéthylique et à nouveau évaporé.

Aspect : solide orangé.

Rendement : 93%.

P.fus : 128 - 129 °C.

RMN ¹H (solvant toluène *d*₈) : δ 0.99 (12H, m); 1.52 (36H, m); 4.60 (2H, sept); 4.95 (2H, sept.); 5.04 (2H, sept.); 5.18 (2H, sept.); 5.40 (2H, d, *j*=22Hz); 6.50 (2H, dd, *j*=12.5Hz/22Hz); 6.80 (2H, d, *j*=12.5Hz); 6.98 (2H, d, *j*=8Hz); 7.01 (2H, d, *j*=2Hz); 7.20 (2H, dd, *j*=8Hz/2Hz); 8.15 (20H, s).

RMN ¹³C (solvant toluène *d*₈) : δ 24.6; 78.1; 110.0; 117.9; 119.9; 127.9; 129.3; 135.6; 136.6; 152.9; 170.1.

Analyse élémentaire : %massique Ti: 15.8 ±0.7% (15.3% calculé).

HRMS : 939,3462 ± 0,0006 (val. Théorique : 939.3456).

Préparation des gels de polymère.

Préparation des mélanges de polymérisation.

Méthode A. Dans un pilulier de 25 mL muni d'un agitateur et purgé à l'argon est introduit 1g de mélange **Ti₃VSO** + DVB (ou TMPTA), 10 mL de DBP, 100 mg (10% massique) de tensioactif (SPAN80) et 100 mg (10% massique) d'AIBN. Le mélange est placé sous agitation et subit un dégazage à l'argon pendant 10 minutes.

Méthode B. Deux solutions mères sont préparées dans deux piluliers de 25 mL: la première est composée d'1 g de DVB, 10 mL de DBP, 100 mg d'AIBN et 100 mg de SPAN80. La deuxième est composée d'1 g de **Ti₃VSO**, 10 mL de DBP, 100 mg d'AIBN et 100 mg de SPAN80. Les prélèvements des deux solutions sont combinés dans un pilulier de 4 mL muni d'un agitateur selon la concentration en monomère dopée désirée, la solution fille ainsi obtenue est homogénéisée et subit un dégazage à l'Argon pendant 3-5 minutes avant son introduction dans un moule.

Procédé de polymérisation directe à l'étuve.

Une série de moules est réalisée au préalable: ceux-ci sont fabriqués à partir de seringues en polypropylène de 2.5 mL (ref. Aldrich Z116858) dont la tête a été sectionnée parallèlement aux traits de jauge. Le volume du gel souhaité est déterminé en fonction de l'enfoncement du piston (généralement 1 mL). Les moules sont répartis dans un erlenmeyer à col large et stabilisés à l'aide de billes en verre. L'erlenmeyer est ensuite muni d'un septum et l'ensemble est purgé à l'Argon pendant 10 minutes.

Les mélanges de polymérisation sont introduits dans leurs moules respectifs à l'aide d'une seringue à longue aiguille. Les moules sont ensuite placés à l'étuve une nuit à 80 °C. Les gels sont ensuite extraits des moules et conservés pendant une semaine dans des piluliers de 25 mL contenant 20 mL d'éthanol absolu, cette solution d'éthanol étant renouvelée 3 fois au cours de cette période. Les gels sont ensuite récupérés et séchés par CO₂ supercritique afin d'obtenir des massifs d'aérogels.

Procédé de polymérisation en suspension dans une phase continue aqueuse.

Préparation de la phase continue. Dans une bouteille en verre de 5 L munie d'un agitateur magnétique sont introduits 2 L d'eau distillée. 105 g d'alcool polyvinylique (85% hydrolysé) sont ensuite ajoutés sous une agitation vigoureuse. Le mélange est chauffé à 60 °C sous agitation jusqu'à ce que la solution soit parfaitement limpide.

Polymérisation. 400 mL de phase continue sont prélevés et introduits dans un récipient cylindrique en verre de 2 L muni d'un rodage. La solution est préchauffée à 45 °C. 1 mL de mélange de polymérisation est ensuite introduit dans une seringue munie d'une aiguille de dimension 0,6x25 cm. La phase de monomères est introduite goutte à goutte, aiguille immergée à l'intérieur de la phase continue, de manière à former des billes de phase organique dispersées dans la phase aqueuse. Le récipient est ensuite fixé horizontalement sur un axe motorisé (par exemple une canule d'évaporateur rotatif). Celui-ci est placé en rotation lente dans un bain marie à 85 °C pendant 3h. En fin de polymérisation, le bain-marie est retiré et la rotation est maintenue jusqu'à ce que le milieu refroidisse à une température de ~45 °C. Les billes de gel sont prélevées et lavées à 3 reprises avec 20 mL d'eau distillée. Elles sont ensuite conservées pendant une semaine dans des piluliers de 25 mL contenant 20 mL d'éthanol absolu. Cette solution d'éthanol étant renouvelée 3 fois au cours de cette période. Les gels sont ensuite récupérés et séchés par CO₂ supercritique afin d'obtenir des billes d'aérogels.

Annexe 2 : Caractérisation des polymères.

RMN du solide.

Les spectres RMN du solide ^{13}C (CP/MAS) ont été enregistrés à 300 MHz avec une rotation à l'angle magique de 15 KHz à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance DRX 300, utilisant une sonde de 4 mm.

Spectroscopie infrarouge.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Equinox 55 par technique ATR. Le nombre d'accumulations est de 32 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Outils d'analyses de microscopie électronique.

La résolution d'un microscope optique est de l'ordre du micromètre, dépendant des longueurs d'ondes du domaine visible. L'intérêt de la microscopie électronique est d'utiliser des faisceaux d'électrons aux longueurs d'ondes beaucoup plus faibles, permettant d'améliorer la résolution de l'image d'un facteur 10^4 . Différents types de microscopes existent et leur utilisation va dépendre de l'échantillon observé. L'observation de la surface d'un objet massif sera effectuée à l'aide d'un microscope à réflexion, tandis que l'observation en épaisseur d'un objet fin sera réalisée au moyen d'un microscope à transmission. L'excitation d'un objet et sa réponse peuvent être séquentielles (microscope à balayage) ou continues (microscope conventionnel).

Lors de notre étude, deux techniques d'observations microscopiques ont été utilisées, selon le type d'observation à effectuer. Le microscope électronique à balayage (en réflexion) a été utilisé afin de visualiser la surface des matériaux, tandis qu'une étude structurale plus approfondie a été effectuée sur une poudre de polymère à l'aide d'un microscope électronique (conventionnel) à transmission.

3.1- Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB ou encore SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique puissante permettant l'observation topographique des surfaces. Son principe consiste à soumettre le matériau à un faisceau électronique d'énergie E_0 . Celui-ci va subir plusieurs interactions conduisant à diminuer son énergie ou modifier sa trajectoire, ce qui va induire différentes émissions. Il va s'agir principalement d'émission électronique rétrodiffusée, émission secondaire, émission d'électrons d'Auger ou de photons X. A chacune d'entre elles va correspondre une technique d'observation précise.

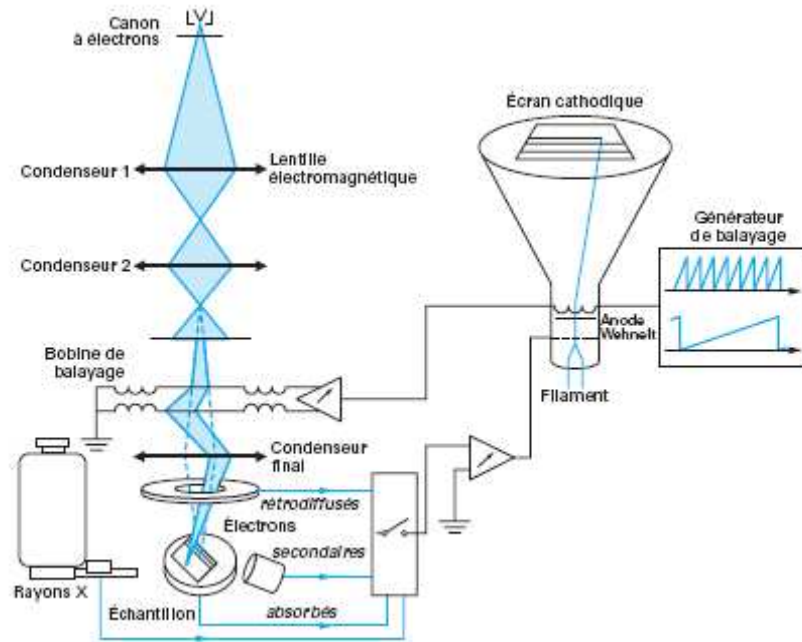
La détection d'électrons secondaires est la plus employée lors d'expérimentations MEB, dans la mesure où elle permet d'effectuer une cartographie haute résolution de la topographie d'un matériau. Ces électrons disposant d'une faible énergie (< 50 eV), seuls les plus proches de la surface pourront s'échapper. Par ailleurs, leur libre parcours moyen est de quelques nanomètres. Ils proviennent donc d'une zone située à l'impact du faisceau primaire. En balayant l'échantillon, il est ainsi possible d'effectuer une cartographie de la zone explorée.

Les photons X émis sous l'influence du faisceau électronique peuvent être exploités afin de déterminer la composition élémentaire à la surface de l'échantillon. Lors de l'interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron d'un niveau de cœur, il va y avoir un transfert d'énergie et l'émission d'un électron secondaire, ce qui va générer une lacune dans l'orbitale atomique. Celle-ci va être comblée par le transfert d'un électron d'une couche externe. Ce réarrangement induit une libération d'énergie égale à la différence d'énergie des 2 orbitales mises en cause. Cette désexcitation se traduit par l'émission d'un photon X ou d'un électron d'Auger. Ces 2 émissions sont caractéristiques de la nature de l'atome ionisé et constituent la base de la microanalyse X. La composition élémentaire du matériau peut être déterminée au niveau du point d'impact du faisceau (spectrométrie en sélection d'énergie EDS) ou par balayage de l'échantillon (cartographie élémentaire).

Afin d'émettre des électrons secondaires, l'échantillon doit être conducteur. Il est donc nécessaire de métalliser les échantillons isolants comme les polymères. Pour l'imagerie, une couche d'or (ou de platine) est déposée à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'analyse par spectrométrie RX (type EDS), on utilise plutôt une couche de carbone.

De manière synthétique, un MEB est constitué d'une source d'électrons (canon à émission thermoïonique ou à émission de champ FEG), d'une colonne optique permettant de

focaliser le faisceau à l'aide de lentilles électromagnétiques, d'un système de vide et d'un détecteur.



Nos observations MEB ont été effectuées à l'aide d'un dispositif LEO 435 VPI muni d'une source d'électrons FEG. Au système de détection standard est ajouté un détecteur RX à dispersion d'énergie Oxford à fenêtre étroite.

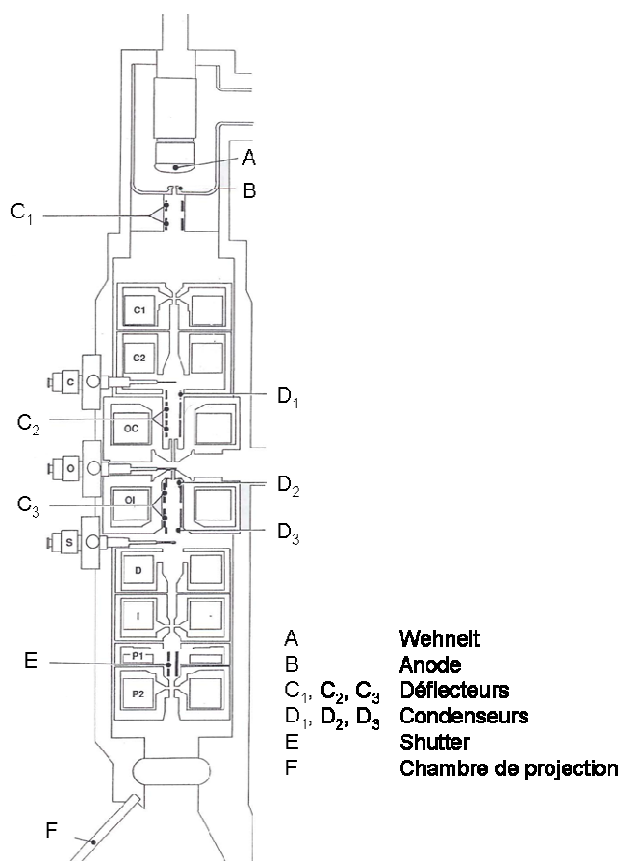
3.2- Microscopie électronique à transmission (MET).

Cette technique va permettre une observation détaillée de la structure d'un polymère grâce à son importante résolution (de l'ordre du nanomètre dans notre cas). L'analyse est réalisée à partir d'un fin dépôt de poudre de polymère déposée sur une grille de carbone.

Lorsqu'un électron pénètre dans la matière, il interagit avec le noyau et le cortège électronique des atomes. Une onde sphérique sortante va être obtenue à partir de l'onde plane entrante. Son amplitude est nommée facteur de diffusion électronique. La diffraction est obtenue en additionnant l'ensemble des ondes sphériques d'un cristal. Les intensités transmises I_0 (champ clair) et diffractées I_g (champ noir) sont données par les équations suivantes :

$$I_0 = I_1 \left(1 - \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \frac{\sin^2 \pi x s}{(\pi s)^2} \right) \quad I_g = I_1 \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \frac{\sin^2 \pi x s}{(\pi s)^2}$$

avec I_I l'intensité du faisceau incident, x et s les constantes d'approximation de la "lame parfaite" de Fresnel et ξ_g la distance d'extinction (distance dépendante de la structure cristalline et de la tension d'accélération pour laquelle toute l'onde incidente est diffractée. Elle varie de 100 à 1000 Å). Les intensités transmises ou diffractées permettent d'obtenir des informations sur l'arrangement et la morphologie des poudres submicroscopiques.



En mode imagerie, un faisceau électronique fixe (issu d'un canon à électrons) est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une série de lentilles (condenseurs). Une image intermédiaire est obtenue à partir des électrons transmis à travers l'échantillon. Cette image est agrandie et projetée sur l'écran fluorescent se trouvant au bas de la colonne. Le MET utilisé lors de nos caractérisations est un JEOL 2100F. Ce dispositif est équipé d'un générateur haute tension de 200 kV et d'un canon à émission de champ (FEG). Ce type d'émission permet d'obtenir une meilleure résolution (sonde de 0.5 nm) et une brillance 10^3 fois supérieure par rapport à un système d'émission classique. Un système d'acquisition numérique adapté en-dessous de la chambre de projection permet d'enregistrer les images avec une résolution de 2000 x 2000 pixels.

Diffusion de RX aux petits angles (SAXS).

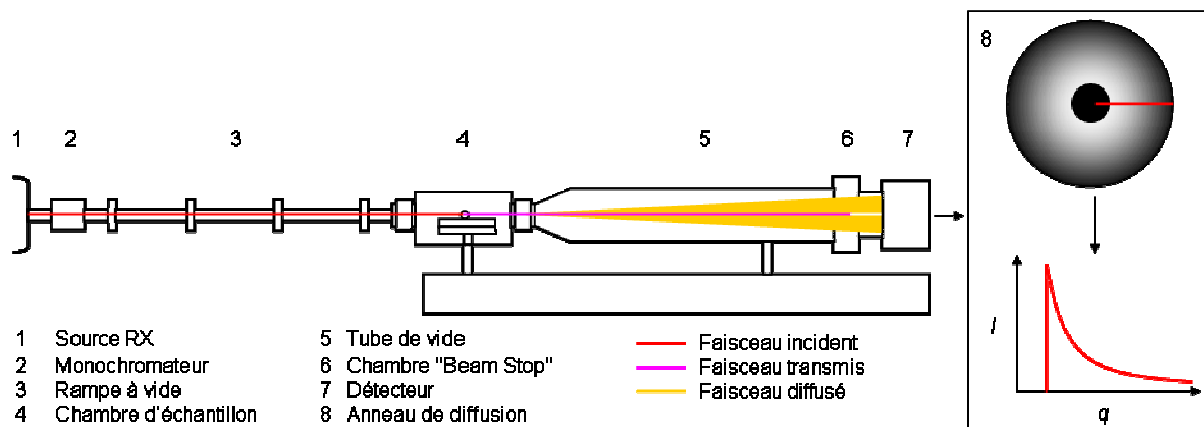
Les mesures SAXS donnent des informations sur la nanostructure d'un matériau par analyse de l'intensité diffusée de faisceaux RX traversant l'échantillon. Cette technique permet d'établir une description volumique de la structuration d'un matériau. Elle est utilisée généralement en complément d'observations MET (fournissant une description locale de la structure).

L'étude de la diffusion RX aux petits angles est basée sur la théorie de diffraction de Bragg. La diffraction de rayons X par un cristal parfait génère des faisceaux de forte intensité (pics de Bragg) ressortant de l'échantillon avec des valeurs d'angles allant jusqu'à plusieurs dizaines de degrés par rapport au faisceau incident. La loi de Bragg est illustrée par l'équation suivante :

$$2d \sin(\theta_n) = n\lambda$$

avec θ_n l'angle de diffraction du nième pic mesuré et d la distance séparant les plans d'atomes diffractant un rayonnement de longueur d'onde λ (de l'ordre de l'angström). Ainsi, plus les plans d'atomes diffusant sont proches (d petit), plus le signal diffusé est émis à des grands angles. Lors d'expérimentations SAXS, nous nous intéressons aux signaux émis à des angles très faibles, quasiment dans l'axe du faisceau incident. Ces signaux correspondent à des échelles beaucoup plus grandes que celles séparant les atomes et plans atomiques consécutifs. La modulation du signal X provient de l'organisation des atomes et des molécules pour des échelles comprises entre 10 et 100 nm. De façon générale, toute structuration suffisamment répétée mettant en jeu de domaines d'échantillons aux densités électroniques différentes vont générer un signal de diffusion aux petits angles.

La technique SAXS nécessite un instrument particulier, compte tenu de la proximité du faisceau collecté avec le faisceau incident. Il est nécessaire de séparer suffisamment ces deux faisceaux, donc de collecter le signal à une grande distance de l'échantillon.

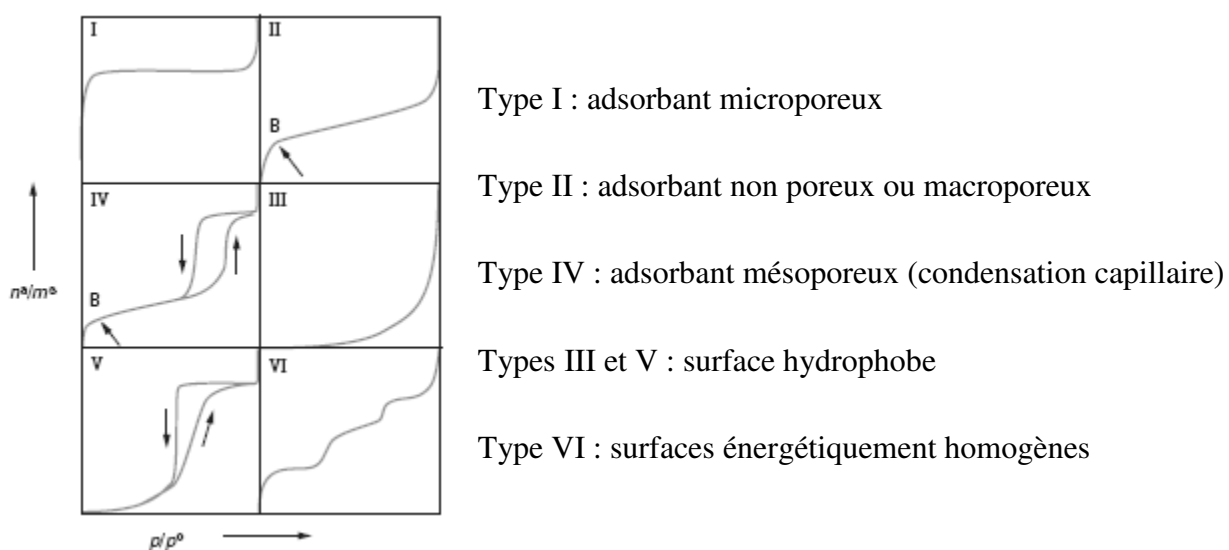


Expérimentalement, un anneau de diffusion est obtenu. Le signal SAXS correspond à la lecture radiale de l'intensité diffusée. Le rayon de la couronne est divisé en secteurs ou canaux de diffusion q (exprimés en $\text{\AA}^{-1}$). nous représentons ainsi $I = f(q)$. Etant donné la faible intensité du signal collecté, un premier traitement consiste à supprimer le bruit de fond (par soustraction d'une acquisition effectuée à "blanc"). Les canaux de diffusion sont ensuite calibrés. Des cristaux étalons de dimensions connues sont utilisés. Lors de nos expérimentations, le bécénate d'argent $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}^-$, Ag^+ disposant d'une longueur caractéristique de $58.376 \text{ \AA}$ a été employé. Un calcul théorique est ensuite superposé au signal traité. Ce modèle reproduit numériquement le signal attendu pour une distribution et une géométrie donnée de diffuseurs. L'ajustement des variables de ce modèle est effectué jusqu'à ce qu'il corresponde parfaitement aux données expérimentales. Il en ressort les valeurs géométriques exactes de l'édifice structural observé (rayon de particule, distance, ...).

Nos acquisitions ont été effectuées dans la ligne BM2-D2AM de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*). Le rayonnement synchrotron est bien plus intense qu'un faisceau RX conventionnel. Le temps d'acquisition est donc très court (de 1 à 2 secondes), ce qui permet d'observer des matériaux sensibles à une exposition prolongée.

5- Porosimétrie par adsorption d'azote.

La porosimétrie par physisorption d'azote à sa température normale de liquéfaction (77 K) va permettre de calculer la surface spécifique ainsi que la distribution poreuse d'un matériau poreux ou puvérulent. Notons que nous parlons d'**adsorption** et non pas d'**absorption**. Le premier terme fait référence à un phénomène de surface tandis que le deuxième indique que le fluide pénètre dans le matériau. La quantité de gaz adsorbée à la surface de l'échantillon (l'adsorbant) va dépendre simultanément de l'étendue de l'interface, de la température et la pression du gaz. A température constante, l'ensemble des états d'équilibres correspondant à une pression P comprise entre 0 et la pression de vapeur saturante P_0 du gaz est appelé isotherme d'adsorption. Celui-ci se présente sous la forme d'une courbe retraçant la quantité de gaz adsorbé en fonction du rapport P/P_0 variant entre 0 et 1. Il est considéré que l'adsorption s'effectue progressivement, par dépôts successifs de couches gazeuses d'épaisseurs moléculaires. L'allure de cette courbe donne des informations qualitatives sur la répartition poreuse de l'adsorbant. Les isothermes sont classés en 6 types différents, établis selon la nomenclature IUPAC.



Avant la mesure d'adsorption, les échantillons sont placés sous vide pendant 16h à 50 °C afin d'éliminer toute espèce potentiellement physisorbée. Les mesures ont ensuite été effectuées à l'aide d'un appareil Tristar 3000 à 77 K. La pression relative d'équilibre est mesurée par manométrie d'adsorption, ce qui permet de tracer point par point l'isotherme

d'adsorption. L'isotherme enregistré peut ensuite être utilisé pour déterminer la surface spécifique et la répartition poreuse dans l'échantillon.

5.1- Détermination de la surface spécifique par méthode BET.

Brunauer, Emmett et Teller proposent une loi permettant de caractériser de manière précise le phénomène d'adsorption multimoléculaire. Dans leur hypothèse, chaque couche moléculaire n adsorbée joue un rôle d'adsorbant additionnel pour la couche suivante $n+1$. L'équation transformée BET est la suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

avec n^a la quantité de gaz adsorbé, n_m^a la capacité monomoléculaire et C une constante caractéristique. L'équation transformée BET est considérée comme une équation de référence pour le calcul de n_m^a pour les isothermes d'adsorption de types II, IV (si la condensation capillaire se produit à $P/P_0 > 0.35$) ou composites I+II et I+IV. Cette valeur va ensuite permettre de déterminer la surface spécifique σ_s de l'adsorbant selon l'équation suivante :

$$\sigma_s = \frac{A}{m^s} = \left(\frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m$$

avec m^s la masse de l'adsorbant, σ_m l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert par une couche monomoléculaire (0.162 nm^2 à 77.4 K pour le diazote selon l'IUPAC) et N_A la constante d'Avogadro.

5.2-Détermination de la distribution mésoporeuse par méthode BJH.

Les distributions poreuses ont été déterminées à l'aide de la méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH). Cette méthode s'applique uniquement aux isothermes de type IV dotés d'une répartition poreuse bien définie (branches d'hystérésis parallèles). La courbe de désorption est la plus généralement employée, dans la mesure où elle définit mieux l'équilibre entre les phases gazeuses et condensées du diazote.

La technique consiste à parcourir pas-à-pas la courbe de désorption dans l'ordre des pressions relatives décroissantes. Plusieurs catégories de rayons poreux $r_{p,i}$ ($0 < i < n$) sont définies suivant les pressions relatives p_i auxquelles se vident leurs condensats capillaires respectifs. Concrètement, un volume poreux $V_{p,n}$ est évalué lors du passage de la pression relative $(P/P_0)_{n-1}$ à $(P/P_0)_n$. La quantité de diazote désorbée provient à la fois de la classe de pore i et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée dans des pores plus larges.

Le calcul fait intervenir deux facteurs. Le rayon de Kelvin est tout d'abord défini. Cette valeur exprime le rayon de courbure $r_{k,n}$ (en nm) du ménisque en fonction de la pression relative P/P_0 lorsqu'un gaz se condense dans un tube capillaire :

$$r_{k,n} = -\frac{0.415}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)_n}$$

L'épaisseur t_n (en nm) de la couche multimoléculaire est ensuite définie à partir de la pression relative selon la loi de Harkins et Jara :

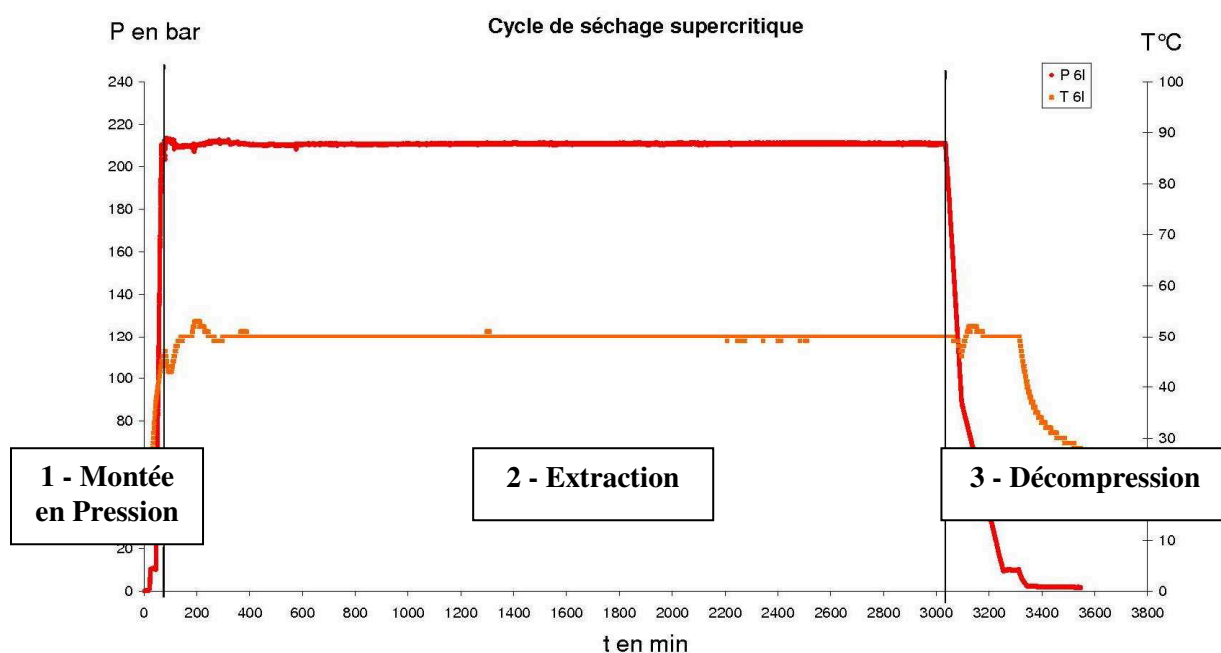
$$t_n = \sqrt{\frac{0.1399}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)_n}}$$

Le calcul est ensuite mené de manière itérative pour chaque pression relative lors du passage de $(P/P_0)_{n-1}$ à $(P/P_0)_n$. Le rayon poreux $r_{p,n}$ et le rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,n}$ peuvent ensuite être déduits :

$$r_{p,n} = r_{k,n} + t_n \quad \bar{r}_{p,n} = \frac{r_{p,n} + r_{p,n-1}}{2}$$

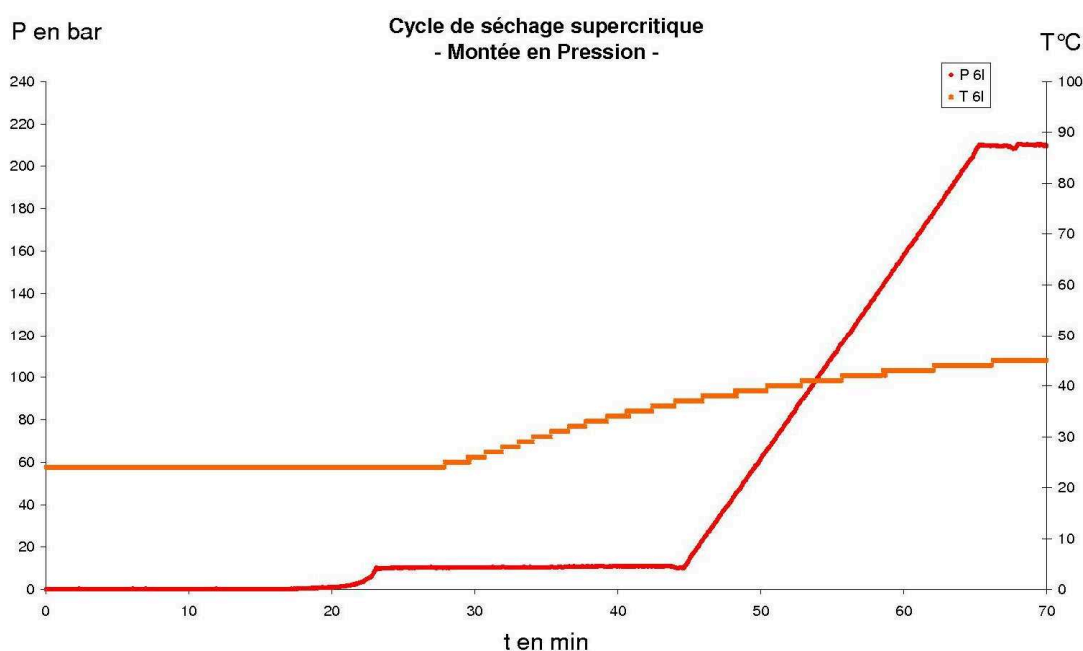
Ces grandeurs et la mesure expérimentale du volume de liquide évaporé entre $(P/P_0)_{n-1}$ et $(P/P_0)_n$ vont permettre de déduire les volumes poreux des mésopores de classe n ainsi que leur distribution en volume poreux.

Annexe 3 : Détail d'un cycle de séchage au CO₂ supercritique.

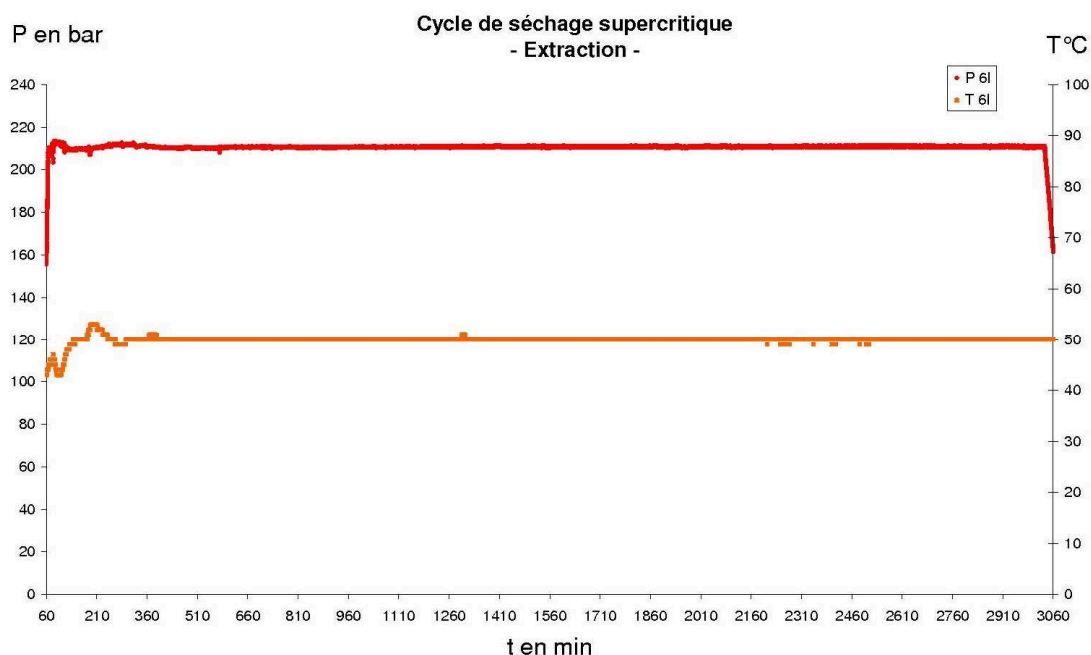


Le cycle de séchage supercritique se décompose en 3 parties principales : la montée en pression, l'extraction et la décompression (Cf. graphe ci-dessus).

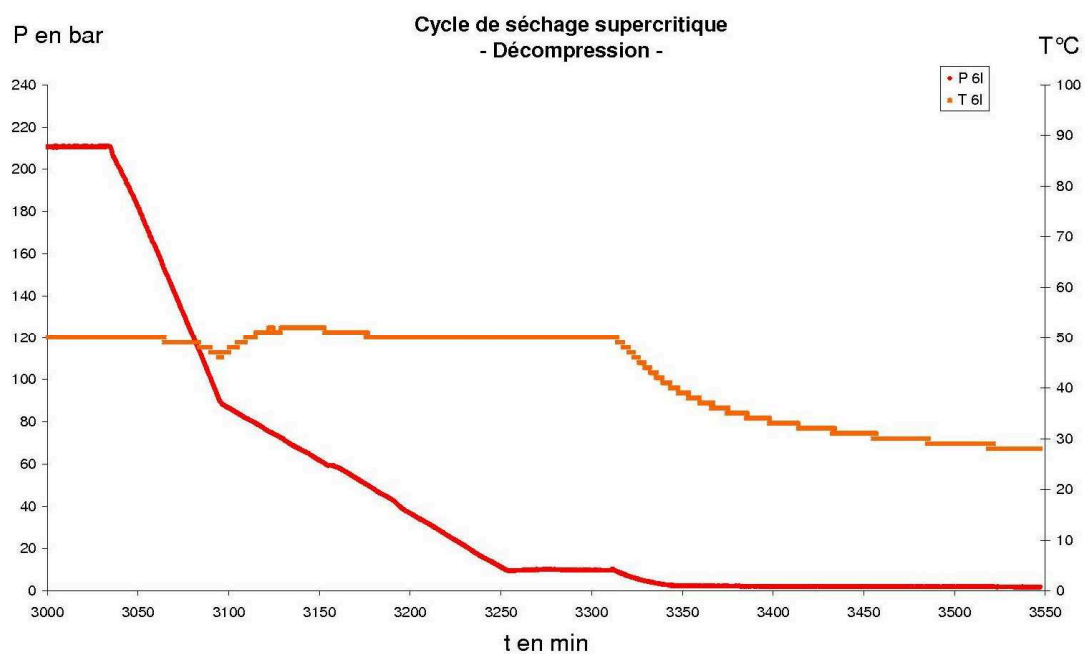
Montée en Pression et en T°C. Les échantillons sont introduits dans un autoclave rempli entièrement d'éthanol. La montée en pression s'effectue sur CO₂ à 210 bars, tandis que la température de l'autoclave monte à 50 °C.



Extraction. L'extraction s'effectue à 210 bars et 50 °C. Dans ces conditions de température et de pression, le CO₂ est à l'état supercritique ($P > 73$ bars et $T > 31$ °C). L'éthanol et le CO₂ sont alors très miscibles, ce qui permet un échange de l'éthanol par du CO₂ par enrichissement dans l'environnement du matériau. C'est la phase d'échange de solvant. La diffusion du CO₂ dans le matériau va ensuite permettre d'extraire progressivement les solvants : c'est la phase d'extraction. Elle peut durer de 10 à 50 h en fonction de la capacité de l'autoclave et de la nature, la morphologie et le nombre d'échantillons.



Décompression. Une fois l'extraction terminée, le retour à des conditions atmosphériques se fait à 2 bars/min jusqu'à 90 bars puis 0,5 bars /min jusqu'à la pression atmosphérique, à une température constante ($T > 31\text{ °C} = T_{\text{critique}}$). Ces vitesses de décompression conviennent à la majorité des matériaux, mais peuvent être ajustées au besoin.



Stéphane CADRA

Réalisation et caractérisation d'aérogels organiques à fortes teneurs métalliques obtenus à partir d'un complexe de titane polymérisable.

Résumé

L'étude de la fusion par confinement inertiel du mélange deutérium + tritium (DT) est une problématique depuis longtemps abordée par le CEA. Les expérimentations liées à cette thématique, effectuées prochainement au sein du laser mégajoule (LMJ), nécessitent l'utilisation de matériaux aux propriétés particulières. Cela concerne entre autres les mousses de polymères (aérogels organiques) composant les cibles de pré-ignition. De tels matériaux doivent notamment associer une importante porosité à une forte teneur métallique (1% atomique de Ti), tout en étant compatible avec les procédés de préparation utilisés.

Dans ce contexte, un nouveau complexe polymérisable de titane a été préparé et caractérisé par plusieurs techniques d'analyses. Ce monomère dispose d'une forte teneur métallique tout en présentant une bonne stabilité vis-à-vis l'air et l'humidité. Sa copolymérisation radicalaire selon différentes conditions suivie d'un séchage en condition supercritique a permis l'obtention d'une série d'aérogels organiques. Les caractérisations chimiques (RMN, infrarouge et analyses élémentaires) ainsi que les caractérisations structurales (MEB-EDS, MET, mesure des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote et SAXS) de ces polymères ont permis de valider les critères mentionnés dans notre cahier des charges. En outre, ces données ont permis de déterminer les mécanismes de formation de la nanostructure des mousses.

Mots clés : fusion par confinement inertiel, LMJ, aérogels organiques, complexe de titane, nanostructure, mésoporeux, macrosynérèse, monomère organométallique.

Résumé en anglais

Inertial Confinement Fusion (ICF) is a technique widely studied by the French atomic commission (CEA). Experiments will be performed within the Laser Megajoule (LMJ). They require innovative materials like organic aerogels that constitute laser targets. Such polymeric material must provide both a high porosity and a significant titanium percentage (1 atom %). Moreover, the monomers developed must be compatible with the synthesis procedure already in use.

According to these specifications, a new polymerizable titanium complex was synthesized and fully characterized. This air and moisture-stable monomer provides a high metal percentage. Its free-radical cross-linked copolymerization affords several titanium-containing polymers. These gels were dried under supercritical conditions and organic aerogels were obtained. The chemical compositions of these materials were investigated by NMR, IR and elemental analysis while their structure was characterized by MEB-EDS, MET, N₂ adsorption/desorption isotherms measurements and SAXS. The data collected fit the specification requirements. Moreover, the mechanisms responsible of the foam nanostructure formation were discussed.

Keywords: Inertial confinement fusion, LMJ, organic aerogels, titanium complex, titanium-containing polymers, nanostructure, mesoporous, macrosyneresis, organometallic monomers.