

## ELABORATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS OBTAINED BY CHEMICAL REACTION OF POLYMETHYLHYDROSILOXANE AND BI-FUNCTIONAL HETEROCYCLIC MOLECULES

## ELABORATION DE MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUE-INORGANIQUE OBTENUES PAR REACTIONS CHIMIQUES DE POLYMETHYLHYDROSILOXANE ET MOLECULES HETEROCYCLIQUES BI-FONCTIONELLES

Taoufik Hellali, Afifa Hafidh\*, Neji Gharbi, Ridha Kossai

*Université de Tunis, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Tunis, Département de chimie, Laboratoire de chimie de la matière condensée LCMC, 2 rue Jawaher Leel Nehru 1008 Montfleury, Tunis, Tunisie*

\*Corresponding author: [Afifa.hafidh@ipeit.rnu.tn](mailto:Afifa.hafidh@ipeit.rnu.tn)

Received: May, 17, 2012

Accepted: January, 11, 2013

**Abstract:** New organic-inorganic hybrid materials **G<sub>1</sub>-G<sub>5</sub>** were obtained by chemical reaction of polymethylhydrosiloxane (PMHS) and bi-functional heterocyclic molecules under 2:1 stoichiometry, in tetrahydrofurane as solvent, using hexachloroplatinic acid (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O) as catalyst at 60 °C. This reaction leads to the formation of transparent and monolithic gels. The xerogels have been characterized by infrared, <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C CP MAS NMR spectroscopy. The results show the formation of Si-N; Si – O; Si – S bridges in produced xerogels. The thermal analysis of the xerogels was determined by TGA and DTA. Xerogels morphology and texture of the obtained materials were studied by scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer – Emmet – Teller method (BET).

**Keywords:** *polymethylhydrosiloxane, bifonctionnel heterocyclic molecules, hybrid materials, <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C CP MAS-NMR, TGA, DTA, SEM and BET*

## INTRODUCTION

L'élaboration et l'étude des propriétés des hybrides organiques-inorganiques présentent un intérêt de plus en plus croissant ces dernières années [1-8]. Ces hybrides sont l'objet de nombreuses recherches car ils permettent de développer de nouvelles applications en alliant les propriétés des deux composantes (organiques et inorganiques). Ces hybrides trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optique (optique non linéaire, optique intégrée et optique ophtalmique), le cosmétique et la protection solaire, la fabrication de diodes électroluminescentes (utilisées dans des dispositifs d'affichage ou d'éclairage de faibles épaisseurs), le domaine biomédical (biocapteurs chimiques, sonde IRM, vectorisation de médicaments).

La méthode sol-gel rend possible la préparation de matériaux de pureté et d'homogénéité élevées à température ambiante ou proche de l'ambiante. Ce procédé offre la possibilité d'introduire des molécules organiques dans une matrice inorganique donnant lieu à des hybrides organiques-inorganiques [9]. Selon la nature du chromophore organique, on obtient des propriétés de luminescence Laser, de photochromisme et d'optique non linéaire [10-12].

Le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) est un polysiloxane peu onéreux, non toxique et stable à l'air et à l'eau [13], nous l'avons choisi pour élaborer des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Nous présentons dans ce travail les résultats obtenus de la réticulation du polyméthylhydrosiloxane par les molécules hétérocycliques bi-fonctionnelles suivants, non décrites dans la littérature.

- Le 4H-pyrazole-3,5-diol: **1**
- Le 4H-pyrazole-3,5-diamine: **2**
- Le 5-amino-4H-pyrazol-3-ol: **3**
- Le 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol: **4**
- Le 3-mercapto-5-méthyl-1, 2, 4-triazin-6-ol: **5**

Les précurseurs organiques **1**, **2**, **3**, **4** et **5** sont des hétérocycles appartenant aux familles du pyrazole, du triazine et du thiadiazole qui sont des composés ayant des activités thérapeutiques et qui trouvent leurs applications dans divers domaines : pharmaceutique et médical (traitement des ulcères gastro-intestinaux [14], activités antidépresseur et antimicrobienne [15,16], activité anti-inflammatoire [17]), domaine de l'agrochimie (insecticides et pesticides [18] et les colorants [19]).

Des travaux antérieurs ont été effectués dans notre laboratoire se rapportant à la synthèse des hybrides organiques-inorganiques par réticulation du PMHS sur des diols, des diamines et des amines-alcools à chaînes linéaires [20-24].

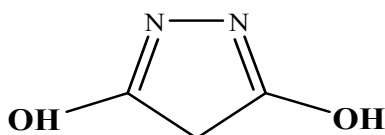
Dans le présent travail les gels hybrides organiques-inorganiques sont préparés par réticulation du PMHS sur des hétérocycles bi-fonctionnels et qui comportent les fonctions diamines, amine-alcool, diol, alcool-thiol et amine-thiol. Le greffage des molécules organiques sur le polyméthylhydrosiloxane est basé sur la substitution des H des groupements Si-H soit par un groupement alkoxy (R-O) de l'alcool (**1**, **3** et **5**), soit du groupement R-N-H de l'amine (**2**, **3** et **4**), soit du motif R-S de la fonction thiol (**4** et **5**) avec libération de dihydrogène  $H_{2(g)}$ . Les structures des hétérocycles synthétisées sont caractérisées par spectroscopie infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire ( $^1H$  et  $^{13}C$ ).

Les xérogels obtenus (après séchage des gels **G<sub>1</sub>-G<sub>5</sub>**) ont été caractérisés par spectroscopie IR, RMN CP MAS (<sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si), analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD). Une étude texturale a été faite par microscopie électronique à balayage (MEB) et par la méthode BET.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthèse des molécules hétérocycliques

#### *Synthèse du 4H-pyrazole - 3, 5-diol: **1***

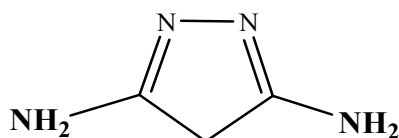


4H-pyrazole-3,5-diol

Dans un bicol, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, contenant 0,1 mol d'hydrazine (NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) et 0,1 mol de malonate de diethyle (CH<sub>2</sub>C(COOEt)<sub>2</sub>) dans 10 mL de THF anhydre, on ajoute sous agitation magnétique quelques gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure puis chauffé à reflux pendant 6 heures. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu obtenu est traité avec 50 mL d'une solution saturée en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Après extraction au chloroforme (3×25mL) les phases organiques sont regroupées, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et concentrées sous pression réduite pour donner un solide blanc qui est purifié par recristallisation dans le THF anhydre.

Rdt = 80 %; Pf = 230 °C; RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS) δ(ppm) : 11,24 (2H, s, OH); 4,04(2H, s, CH<sub>2</sub>); RMN-<sup>13</sup>C (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ(ppm) : 37,90 ; 159,53; FTIR (KBr) ν et δ (cm<sup>-1</sup>) : 3550 (O-H, alcool); 1550 (C=N, imine).

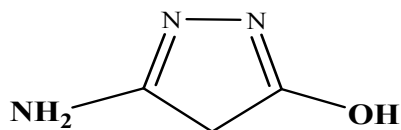
#### *Synthèse du 4H-pyrazole - 3, 5- diamine: **2***



4H-pyrazole-3,5-diamine

Une solution d'hydrazine (0,1mol) et de malononitrile CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub> (0,1mol) dans 10 mL de THF en présence de quelques gouttes d'acide acétique glacial est portée à reflux pendant 6 heures. Après évaporation du solvant, la phase organique est extraite à l'éther (3×25mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis concentrée sous vide. Un solide blanc est obtenu, il est purifié par recristallisation dans le THF anhydre.

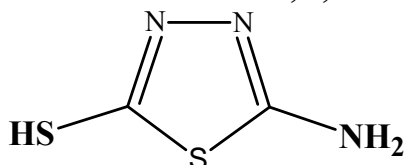
Rdt = 75 %; Pf = 218 °C; RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS) δ(ppm) : 13,77(4H, s, NH<sub>2</sub>); 3,07(2H, s, CH<sub>2</sub>); RMN-<sup>13</sup>C (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ(ppm) : 34,16; 149,84; FTIR (KBr) ν et δ (cm<sup>-1</sup>) : 3420-3320 (NH<sub>2</sub>, amine); 1620 (NH<sub>2</sub>); 1550 (C=N, imine).

**Synthèse du 5-amino-4H-pyrazol-3-ol: 3**

5-amino-4H-pyrazol-3-ol

On porte à reflux pendant 6 heures 0,1 mol de cyanoacétate d'éthyle ( $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ) et 0,1 mol d'hydrazine, en présence de quelques gouttes d'acide acétique glacial dans 10 mL de THF anhydre. A la fin de la réaction le solvant est évaporé sous pression réduite. Après refroidissement, le brut réactionnel se présente sous forme d'un solide. Le solide est lavé à l'éther de pétrole, séché sous vide puis recristallisé dans le THF anhydre.

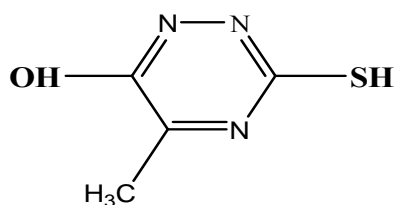
Rdt = 80 %; Pf = 223 °C; RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , TMS)  $\delta$ (ppm) : 3,54(2H,  $\text{CH}_2$ ); 13,2 (3H, s, OH et  $\text{NH}_2$ ); RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ (ppm) : 37,65; 150,05 ; 159,32; FTIR (KBr)  $\nu$  et  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3550 (O-H, alcool); 3420-3320 ( $\text{NH}_2$ , amine); 1620 ( $\text{NH}_2$ ); 1550 ( $\text{C}=\text{N}$ , imine).

**Synthèse du 5 - amino -1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol: 4**

5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol

Le 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (**4**) a été synthétisé par action du disulfure de carbone ( $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ ) avec la thiosemicarbazide ( $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHNH}_2$ ) sous reflux dans le THF anhydre. La thiosemicarbazide (0,1mol) est d'abord suspendu dans le THF anhydre, puis on ajoute lentement le carbonate de sodium anhydre et le disulfure de carbone (0,1mol). Le mélange réactionnel est soumis à reflux de THF pendant 6 heures. A la fin de la réaction, le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu est purifié par recristallisation dans le THF anhydre.

Rdt = 85 %; Pf = 235 °C; RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , TMS)  $\delta$ (ppm) : 7,02 (2H, s,  $\text{NH}_2$ ); 11,77 (1H, s, SH); RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ (ppm) : 154,95; 161,37; FTIR (KBr)  $\nu$  et  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2550 (S-H, thiol); 3400-3300 ( $\text{NH}_2$ , amine); 1620 ( $\text{NH}_2$ ); 1550 ( $\text{C}=\text{N}$ , imine).

**Synthèse du 3-mercapto-5-methyl-1, 2, 4-triazin-6-ol: 5**

3-mercapto-5-methyl-1,2,4-triazin-6-ol

Une solution de thiosemicarbazide ( $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHNH}_2$ ) (0,1mol) et d'acétoacétate d'éthyle  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  (0,1mol) dans 10 mL de THF en présence de quelques

gouttes d'acide acétique glacial est portée à reflux pendant 6 heures. Après évaporation du solvant sous vide, la phase organique est extraite à l'éther (3×25 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis concentrée sous vide. Un solide orangé est obtenu, il est purifié par recristallisation dans le THF.

Rdt = 85 %; Pf = 215 °C; RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS) δ(ppm): 2,41(3H, s, CH<sub>3</sub>); 6,75 (1H, s, OH); 11,68 (1H, s, SH); RMN-<sup>13</sup>C (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ(ppm): 17,86; 156,88; 158,13; 169,97; FTIR (KBr) ν et δ (cm<sup>-1</sup>) : 3500 (O-H, alcool); 3320 (C-H) ; 2530 (S-H, thiol); 1550 (C=N, imine).

### Elaboration des gels hybrides organiques-inorganiques:

Les hybrides organiques-inorganiques sont obtenus par réticulation du PMHS avec les molécules hétérocycliques bi-fonctionnelles **1**, **2**, **3**, **4** ou **5**, dans le THF anhydre en utilisant l'acide hexachloroplatinique comme catalyseur à raison de 4.10<sup>-7</sup>mol/g de PMHS. La préparation est réalisée sur un mélange, en proportions adéquates, du précurseur PMHS et du réactif organique (Tableau 1) à une température de 60 °C pendant 6 heures. Le PMHS est un produit commercial (Fluka) de formule (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO(SiHCH<sub>3</sub>O)<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; le nombre n est estimé à 35. Le précurseur PMHS est introduit en premier lieu, suivi du solvant (THF), puis du réactif organique (hétérocycle **1**, **2**, **3**, **4** ou **5**). On constate au cours de la réaction la formation de bulles gazeuses de H<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel. Des gels transparents monolithiques incolores et colorés se sont formés après 7 jours (Tableau 1). Ces gels séchés à 100 °C donnent lieu à des solides appelés xérogels.

Les conditions opératoires et les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 1):

**Tableau 1.** Conditions expérimentales et aspect des produits obtenus

Reactif organique	Rapport molaire org/SiH	Temps de gélification	Produit obtenu	Symbole du gel	Aspect du xérogel
4H-pyrazole-3,5-diol : <b>1</b>	0,5	7 jours	gel transparent	<b>G<sub>1</sub></b>	Solide blanc
4H-pyrazole-3,5-diamine : <b>2</b>	0,5	7 jours	gel transparent	<b>G<sub>2</sub></b>	Solide blanc
5-amino-4H-pyrazol-3-ol : <b>3</b>	0,5	7 jours	gel transparent	<b>G<sub>3</sub></b>	Solide blanc
5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol : <b>4</b>	0,5	7 jours	gel transparent	<b>G<sub>4</sub></b>	Solide blanc
3-mercapto-5-méthyl-1,2,4-triazin-6-ol : <b>5</b>	0,5	7 jours	gel orangé	<b>G<sub>5</sub></b>	Solide orangé

L'acide hexachloroplatinique est utilisé en tant que catalyseur (4.10<sup>-7</sup> mol/g de PMHS) [20, 25], le mélange réactionnel est agité à une température de 60 °C pendant 6 heures. Après quelques jours des gels monolithiques sont obtenus, ils sont mis dans une étuve à une température égale à 100 °C. Après séchage, on obtient des xérogels.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### Caractérisation spectroscopique

Concernant la caractérisation des molécules hétérocycliques **1**, **2**, **3**, **4** et **5**, les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer à transformée de Fourier (FT-IR) fonctionnant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de résonance magnétiques nucléaires ont été enregistrés sur un appareil Bruker 400MHz, en utilisant comme solvant deutérié le  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{DMSO-d}_6$  et la tetramethylsilane (TMS) comme référence interne.

Pour la caractérisation des hybrides organique-inorganiques **G1-G5**, les spectres infrarouge (pastilles de KBr) ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer à transformée de Fourier (FT-IR) fonctionnant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres RMN-CP MAS ( $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) ont été enregistrés sur un appareil Bruker MSL 400MHz.

### Caractérisation spectroscopique des molécules hétérocycliques **1-5**:

Les spectres IR des composés hétérocycliques **1**, **2**, **3**, **4** et **5**, montrent des bandes d'absorption dans les zones suivantes:

- (3550-3500)  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux groupements O-H
- (3420-3320)  $\text{cm}^{-1}$  et vers 1620  $\text{cm}^{-1}$  dues aux groupements amino  $\text{NH}_2$
- (2600-2550)  $\text{cm}^{-1}$  dues aux vibreurs SH
- (1600-1550)  $\text{cm}^{-1}$  des groupements imine  $\text{C}=\text{N}$
- (1000-1200)  $\text{cm}^{-1}$  des liaisons C-N et 1050-1100  $\text{cm}^{-1}$  des liaisons C-O

Sur les spectres RMN- $^1\text{H}$  apparaissent les pics suivants :

- (3-4) ppm ( $\text{CH}_2$ ) et 2,41ppm ( $\text{CH}_3$ )
- (6,75-11,74-13,2) ppm (pic variable et il disparaît par deutération) (groupement OH)
- (13-12) ppm (pic variable et il disparaît par deutération) (groupement SH)
- (7-13) ppm (pic variable et il disparaît par deutération) (groupement  $\text{NH}_2$ )

La RMN $^{13}\text{C}$  montre des signaux caractéristiques des carbones  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$  (Tableau 2).

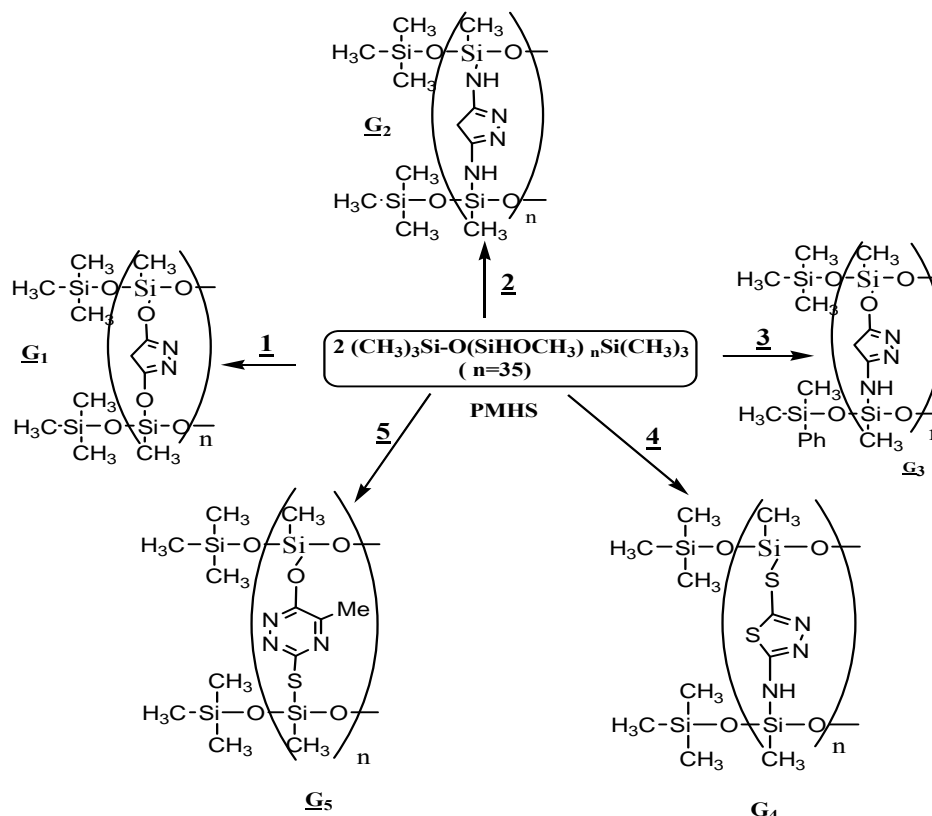
Les résultats spectroscopiques des molécules hétérocycliques bi-fonctionnelles : **1**, **2**, **3**, **4**, et **5** sont consignés dans le tableau ci-dessous (Tableau 2):

**Tableau 2.** Caractérisation spectroscopique des molécules hétérocycliques **1-5**

Nom du produit	IR (v et $\delta$ en $\text{cm}^{-1}$ )	RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ en ppm)	RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ en ppm)
4H-pyrazole-3,5-diol: ( <b>1</b> )	OH : 3500; C=N : 1550	$\text{CH}_2$ : 4,04; OH : 11,24	37,90; 159,53
4H-pyrazole-3,5- diamine : ( <b>2</b> )	$\text{NH}_2$ : 3420, 3320, 1620; C=N : 1550	$\text{CH}_2$ : 3,07; $\text{NH}_2$ : 13,77	34,16; 149,84
5-amino-4H-pyrazole-3-ol: ( <b>3</b> )	$\text{NH}_2$ : 3420, 3320, 1620; OH : 3500; C=N : 1550	$\text{CH}_2$ : 3,54; OH et $\text{NH}_2$ : 13,2	37,65; 150,05; 159,32
5-amino-1,3,4-thia-diazole-2-thiol : ( <b>4</b> )	$\text{NH}_2$ : 3300-3400, 1630; SH : 2550; C=N : 1560	$\text{NH}_2$ : 7,02; SH : 11,77	154,95; 161,37
3-mercapto-5-methyl-1,2,4-triazin-6-ol : ( <b>5</b> )	OH: 3500; C-H:3320; SH: 2530; C=N:1550	$\text{CH}_3$ : 2,41; OH : 6,75; SH : 11,68	17,86; 156,88; 158,13; 169,97

### Caractérisation spectroscopique des hybrides organiques-inorganiques $\underline{G}_1$ - $\underline{G}_5$ :

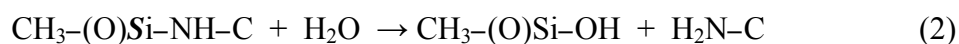
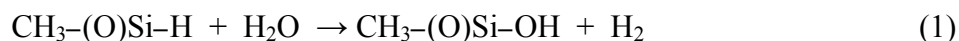
L'étude spectroscopique effectuée sur les hybrides organiques-inorganiques (obtenus selon une stœchiométrie molécule organique/SiH égale à 0,5), montre que la réaction suit très probablement le schéma réactionnel décrit dans la Figure 1.



**Figure 1.** Schéma réactionnel conduisant aux gels hybrides  $\underline{G}_1$ - $\underline{G}_5$  avec un rapport molaire : molécule organique ( $\underline{1}$ ,  $\underline{2}$ ,  $\underline{3}$ ,  $\underline{4}$  ou  $\underline{5}$ ) / SiH égal à 0,5

### Spectroscopie Infra Rouge

Sur les spectres IR des produits  $\underline{G}_1$ ,  $\underline{G}_2$ ,  $\underline{G}_3$ ,  $\underline{G}_4$  et  $\underline{G}_5$ , on note la disparition de la bande caractéristique de la liaison Si-H du PMHS situé vers  $2160\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ ) ce qui est en faveur de la réticulation du PMHS par les molécules hétérocycliques bi-fonctionnelles  $\underline{1}$ ,  $\underline{2}$ ,  $\underline{3}$ ,  $\underline{4}$ , et  $\underline{5}$ . Les bandes fines observées correspondent aux groupements organiques C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) et organosililés ( $\nu_{\text{Si-CH}_3}$ ,  $1260\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{Si-C}}$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$ ), tandis que la bande large observée vers  $1120\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au vibreur Si-O [26]. Dans cette même zone et vers  $1190\text{ cm}^{-1}$ , on observe une bande attribuable au vibreur Si-N [27]. Les bandes larges entre  $3550$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondent à  $\nu_{\text{OH}}$  et  $\nu_{\text{NH}_2}$ . La présence des groupements OH suppose la présence des groupements Si-OH obtenus par hydrolyse partielle de la liaison Si-H, observée par ailleurs (réaction (1)) [1, 28] et de Si(O)-NH-C (réaction (2)) [1, 21].





**Spectroscopie RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$** 

La RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$  des gels hybrides obtenus **G<sub>1</sub>-G<sub>5</sub>** montre l'apparition de pics relatifs aux atomes de carbone  $\text{sp}^3$  (0-20 ppm) concomitantes avec la présence d'atomes de carbone  $\text{sp}^2$  (140-162 ppm) (Tableau 2).

**Spectroscopie RMN CP MAS  $^{29}\text{Si}$** 

La RMN CP MAS  $^{29}\text{Si}$  a permis de fournir des informations sur la modification de l'environnement chimique du silicium. On note la présence de deux pics situés vers -56 et -66 ppm. Le premier est attribué au site Si-NH-C résultant de la condensation entre les sites Si-H et les groupements  $\text{NH}_2$  suite à la réaction suivante (réaction (3)):



Le second est assigné au site provenant de la réaction de Si-H par le groupement OH de la molécule organique [29] (réaction(4)) :



Les spectres RMN- $^{29}\text{Si}$  des hybrides **G<sub>4</sub>** et **G<sub>5</sub>** montrent en plus, des pics vers -28 ppm assignés au site provenant de la réaction de Si-H avec le groupement SH [29] (réaction (5)):



Les spectres RMN $^{29}\text{Si}$  montrent l'absence totale de pics à -34,8 ppm relatifs aux sites  $\text{CH}_3\text{-Si(H)-O}$  [30]. On observe un pic vers -10 ppm (**G<sub>1</sub>**, **G<sub>2</sub>**, **G<sub>3</sub>**); ce même pic apparaît vers -11,5 ppm (**G<sub>4</sub>** et **G<sub>5</sub>**); ils sont attribués aux sites terminaux  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}$  provenant du PMHS [30].

Ces résultats sont en faveur de la formation des liaisons Si-N, Si-O et Si-S par réaction chimique du polyméthylhydrosiloxane avec les hétérocycles bi-fonctionnels **1** - **5**.

Les résultats spectroscopiques des hybrides organique-inorganiques **G<sub>1</sub>-G<sub>5</sub>** sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3):

**Tableau 3. Caractérisations spectroscopiques des hybrides **G<sub>1</sub>-G<sub>5</sub>**.**

Gel	IR ( $\nu$ et $\delta$ en $\text{cm}^{-1}$ )	RMN $^{29}\text{Si}$ ( $\delta$ en ppm)	RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ en ppm)
<b>G<sub>1</sub></b>	CH: 3020-2800; C=N: 1540; Si-CH <sub>3</sub> : 1260 et 870; Si-O-Si: 1120; Si - C: 1257 et 770; Si-O-C: 1080; C-O: 1034	-10,58; -65; -66	2,04; 4,67; 5,19; 37,97; 38,84; 153,93; 158,70
<b>G<sub>2</sub></b>	CH: 2850-3050; C=N: 1560; Si-CH <sub>3</sub> : 1260 et 842; Si-N: 1190 et 735; Si-O-Si: 1120; Si-C: 770; Si-O-C: 1085	-8,55; -50; -65	2,03; 4,78; 34,98; 144,54
<b>G<sub>3</sub></b>	CH: 2800-3000; C=N: 1550; Si-CH <sub>3</sub> : 1265 et 840; Si-N: 1190; Si-O-C: 1080; Si-O-Si: 1150; Si-C: 770	-10; -8,54; -56; -65; -66	2,04; 4,78; 38,59; 144,75; 153,73
<b>G<sub>4</sub></b>	CH: 2800-3000; Si-O-C: 1085; Si-CH <sub>3</sub> : 1260 et 850; Si-N: 1190 et 732; Si-O-Si:1120; Si- C: 770; Si-S: 734; C-S: 1175 et 740	-11,55; 28,11; -65; -66	2,03; 2,26; 3,80; 4,83; 5,66; 149,90
<b>G<sub>5</sub></b>	CH: 2800-3000; C=N: 1560; Si-O-C: 1085; Si-CH <sub>3</sub> : 1260 et 870; Si-O-Si: 1120; Si-S: 725; C-S: 1170 et 740; Si- C: 770	-11,78; -28, -24; -65	1,65; 1,66; 3,93; 4,28; 18,49; 148,95; 160,56; 162,03



## Analyse thermogravimétrique (ATG) et Analyse thermique différentielle (ATD) de $\underline{G}_1$ - $\underline{G}_5$

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) des matériaux hybrides  $\underline{G}_1$ - $\underline{G}_5$  ont été effectuées sous air sur un appareil de type Setaram TGDTA 92 avec une vitesse de montée en température de 10 °C/mn entre la température ambiante et 1500 °C.

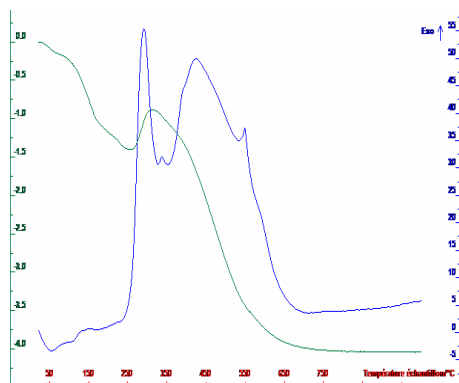


Figure 2. Courbes ATD et ATG de  $\underline{G}_1$

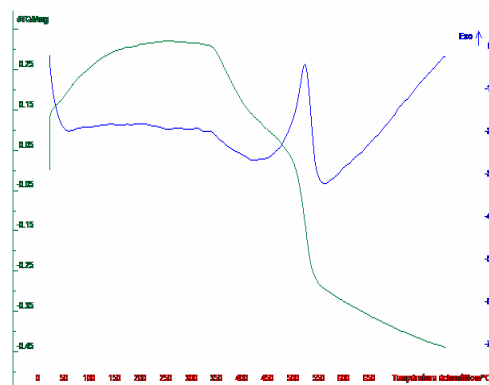


Figure 3. Courbes ATD et ATG de  $\underline{G}_2$

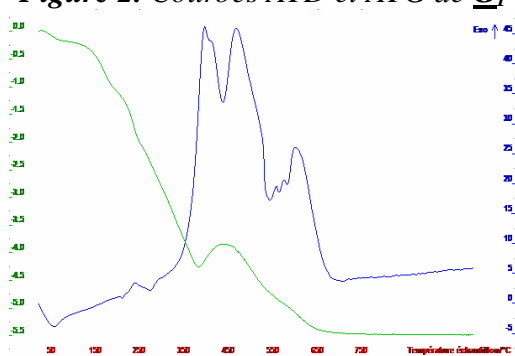


Figure 4. Courbes ATD et ATG de  $\underline{G}_3$

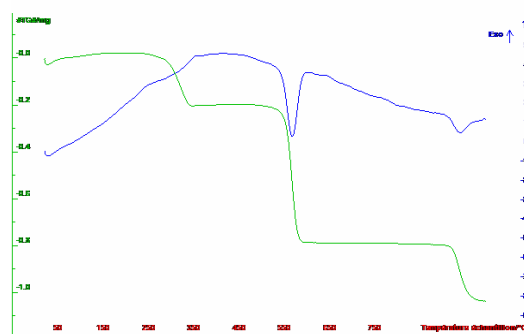


Figure 5. Courbes ATD et ATG de  $\underline{G}_5$

La Figure 2 illustre les courbes ATG et ATD de l'hybride  $\underline{G}_1$ . La courbe ATG montre une perte de masse de l'ordre de 4,23 % entre 50 °C et 200 °C, elle est due à l'élimination des traces d'eau et des molécules de solvant (THF) absorbées à la surface du matériau. A cette perte est associé le pic exothermique faible vers 150 °C, en ATD. La 2<sup>ème</sup> perte, de l'ordre de 0,7 % qui se manifeste entre 200 °C et 260 °C qui est attribuée au dégagement des molécules organiques dispersées au sein de la matrice inorganique. La courbe ATD présente un très faible pic exothermique vers 225 °C qu'on associe à cette dernière perte. Un gain de masse d'environ 1,7 % est observé entre 260 °C et 310 °C, il est attribué à une oxydation du silicium. Ce phénomène est exothermique, son pic apparaît vers 285 °C en ATD. La troisième et dernière perte apparaît entre 270 °C et 700 °C, elle est de l'ordre de 11 %, elle est assignée aux pertes des molécules organiques plus ou moins fortement liées aux chaînes siloxanes (liées par un seul bout ou par deux bouts). Plusieurs pics exothermiques sont associés à cette perte de masse. Les plus nets sont vers 330 °C, 420 °C et 540 °C.

La Figure 3 illustre les courbes ATG et ATD de l'hybride **G<sub>2</sub>**. Le début de la courbe ATG montre un phénomène d'oxydation traduit par un gain de masse. Sur cette même courbe apparait une première perte de masse, de l'ordre de 0,65 %, entre 330 °C et 460°C, qui est attribuée à la combustion des molécules organiques liées par un seul bout. Cette perte est associée au pic exothermique qui apparait vers 430 °C sur la courbe ATD. Une deuxième perte de masse de l'ordre de 1,3 % apparait entre 460 °C – 575 °C, elle est attribuée au départ des molécules liées des deux côtés, elle est associée au pic exothermique à 525 °C en ATD.

La Figure 4 illustre les courbes ATG et ATD de l'hybride **G<sub>3</sub>**; la courbe ATG présente trois premières pertes de masse respectivement entre 50 °C et 210 °C, 210 °C – 250 °C, 250 °C et 380 °C dont les pourcentages respectifs sont 4,12 %, 3,9 % et 10 %, elles sont attribuées aux dégagements, dans l'ordre, des traces d'eau, des molécules organiques absorbées à la surface du matériau et celles liées par un seul côté. Les phénomènes thermiques correspondants à ces pertes sont faibles et se manifestent respectivement vers 205 °C, 240 °C et 300 °C. Un gain de masse de 2,45 % observé entre 380 °C et 430 °C, il est dû à l'oxydation du silicium. Cette oxydation est associée à deux pics exothermiques vers 390°C et 415°C. La 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> perte de masse entre respectivement 430 °C et 540 °C puis 540 °C et 690 °C sont de l'ordre de 4,68 % et 3,12 %. Elles sont associées à la combustion des molécules fortement liées (par deux bouts) aux chaînes siloxanes. La courbe ATD montre un chevauchement de pics exothermiques pour chacune des deux pertes dans les mêmes intervalles de température.

L'analyse thermique gravimétrique de l'hybride **G<sub>5</sub>** (Figure 5) montre une première perte de masse de 2,36 % entre 240 °C et 340 °C. Elle est attribuée à la combustion des molécules bifonctionnelles monoliées aux chaînes siloxanes et associée à un phénomène endothermique dans le même intervalle de température. Une deuxième perte de masse de l'ordre de 6,87 % entre 520 °C et 600 °C est observée. Elle est assignée à la combustion des molécules doublement liées à la matrice siloxane. Le pic endothermique correspondant, en ATD apparait à 570 °C. Une dernière perte de masse de l'ordre de 3,2 % apparait entre 910 °C et 990 °C. Elle est attribuée aux dégagements des oxydes qui résultent des phénomènes d'oxydations de la matrice inorganique.

### Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse BET

L'observation des matériaux **G<sub>1</sub>**, **G<sub>2</sub>**, **G<sub>3</sub>** et **G<sub>5</sub>** par la microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un appareil Cambrige-Stéréoscan 120.

La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores ont été mesurés par la méthode Brunauer-Emmett-Teller en utilisant un appareil ASAP 2000.

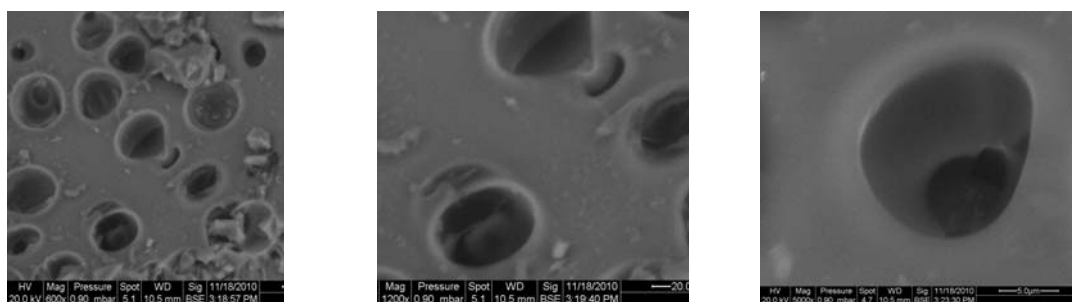


Figure 6. Micrographes de MEB de **G<sub>1</sub>** traité sous air

L'analyse des micrographes de MEB de  $\underline{G}_1$  (Figure 6) montre que ce matériau est dense, à surface lisse et caverneuse. Les cavités peuvent être dues au dégagement de dihydrogène lors de la réaction. La technique BET a confirmé ce résultat, en effet ce matériau ne présente pas de surface spécifique.

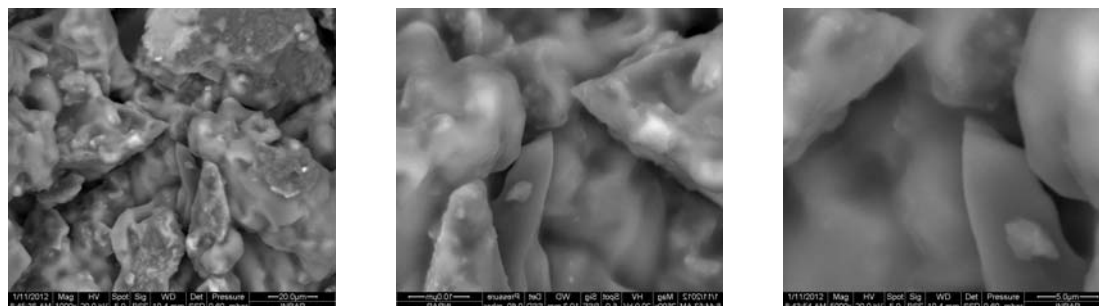


Figure 7. Micrographes de MEB de  $\underline{G}_2$  traité sous air

L'analyse des micrographes de MEB de  $\underline{G}_2$  (Figure 7) montre qu'il est constitué de blocs de tailles différentes à surfaces cavernueuses.

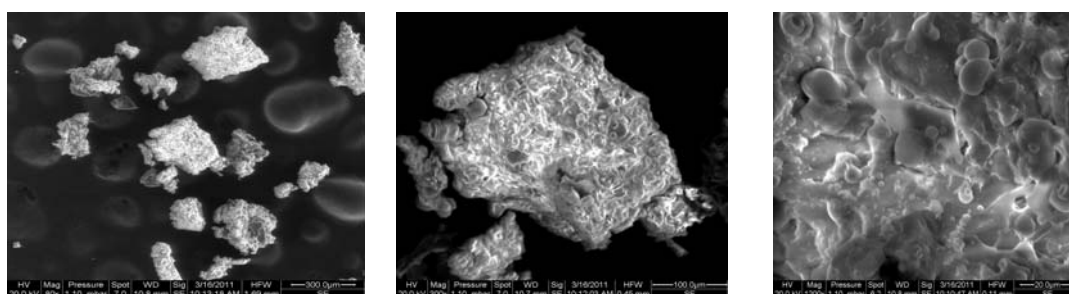


Figure 8. Micrographes de MEB de l'hybride  $\underline{G}_3$  traité sous air

En observant les micrographes de MEB de  $\underline{G}_3$  nous constatons que cet hybride possède une morphologie spongieuse (Figure 8).

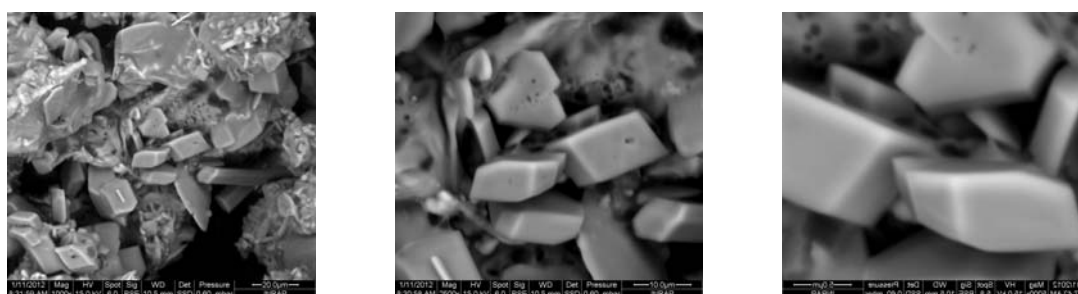


Figure 9. Micrographes de MEB de l'hybride  $\underline{G}_5$  traité sous air

L'analyse des micrographes de MEB de  $\underline{G}_5$  montre que ce matériau est constitué de blocs denses, à géométries, tailles et formes variables et à surfaces lisses.

La technique BET a montré que les matériaux  $\underline{G}_2$ ,  $\underline{G}_3$  et  $\underline{G}_5$  présentent des faibles surfaces spécifiques. Les valeurs, de la surface spécifique par BET  $S_{BET}$  ( $m^2.g^{-1}$ ), du volume poreux,  $V_p$  ( $cm^3.g^{-1}$ ) et des diamètres des pores ( $\text{\AA}$ ) des matériaux  $\underline{G}_2$ ,  $\underline{G}_3$  et  $\underline{G}_5$  résumés dans le Tableau 4 suivant, sont en accord avec les résultats du MEB.

**Tableau 4.** Surface spécifique, volume et diamètre moyen des pores de l'analyse BET de  $G_2$ ,  $G_3$ , et  $G_5$

Produit	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diametre poreux (Å)
$G_2$	5,7082	0,017191	171,375
$G_3$	1,1398	0,001091	700,805
$G_5$	1,2723	0,001882	186,268

## CONCLUSION

La synthèse sol-gel nous a permis l'élaboration de gels hybrides organiques - inorganiques, monolithiques, amorphes transparents, colorés, et incolores. Des molécules hétérocycliques bi-fonctionnelles ont été greffées sur le polyméthylhydro-siloxane (PMHS), en présence d'un catalyseur et d'un solvant approprié. La formation des liaisons Si-O, Si-N et Si-S et la disparition de la liaison Si-H ont été démontrées respectivement par RMN <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si et par IR. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode BET effectuées sur les différents xérogels ont révélé des morphologies et des textures différentes.

Les hybrides organiques-inorganiques élaborés dans notre laboratoire pourraient trouver des applications dans le domaine de l'optique. Notons que l'inclusion de molécules organiques au sein des matrices à base de silice a servi à produire des capteurs chimiques, des systèmes lasers, des diodes électroluminescentes et des applications en optique. En outre le domaine biomédical est demandeur de matériaux hybrides organiques-inorganiques ; on les trouve par exemple utilisés comme capteurs chimiques pour la reconnaissance de molécules cibles [31].

## REFERENCES

1. Sediri, F., Chine, M. K., Gharbi, N.: Synthesis and characterization of transparent mesoporous materials by a non-aqueous sol-gel method, *Optical materials*, **2008**, 30, 1521-1526;
2. Ceklovsky, A., Czimerova, A., Pentrak, M., Bujdak, J.: Spectral properties of TMPyP intercalated in thin films of layered silicates, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 324, 240-245;
3. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C.: Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem.*, **1988**, 18, 259-34;
4. Livage, J., Sanchez, C.: Sol-Gel Chemistry, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 145, 11-19;
5. Guglielmi, M., Carturan, G.: Precursors for sol gel preparation, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 16-30;
6. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babouneau, F.: Chemical Modification of Alkoxide Precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 65;
7. Yamase, T.: Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 307-325;
8. Coué, V., Dessapt, R., Bujoli Doeuff, M., Evain, M., Jobic, S.: Synthesis and characterization of two new photochromic organic-inorganic hybrid materials based on isopolyoxomolybdate, *JSSC*, **2006**, 179 (12), 3615 – 3627;
9. Carlos, L. D., Sá Ferreira, R.A., Nobre, S. S., Wong Chi Man, M., Moreau, J.J.E., Bied, C., Pichon, B.: Photoluminescence changes induced by Self-Organisation in Bridged silsesquioxanes, *Materials Science Forum*, **2006**, 514-516, 118-122;
10. Lebeau, B., Maquet, J., Sanchez, C., Beaume, F., Lauprêtre, F.: Structural and dynamical studies of hybrid siloxane-silica materials, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 989-995;

11. Lebeau, B., Brassel, S., Zyss, J., Sanchez, C.: Design, characterization and processing of hybrid organic-inorganic coatings with very high second-order optical non linearities, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1012-1020;
12. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B.: Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature* (London), **1990**, 347, 539-541;
13. Lawrence, N. J., Drew, M. D., Bushell, S. M.: Polymethylhydrosiloxane: a versatile reducing agent for organic synthesis, *J. Chem. Soc., Perkin Tran I*, **1999**, 3381-3391;
14. Szabo, S.: Pyrazole and thiazole derivatives for treatment of gastrointestinal ulcer disease, *U. S. Patent* **1993**, 5, 223, 521;
15. Mohammad, Y., Khan Riaz, A., Bahar, A. : Synthesis and anti-depressant activity of 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives, *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2008**, 16 (17), 8029-8034;
16. Zuhair, M. E., Abu-Al-Teman, A., Hussein, F. A., Salman, S. R., Al-Dujaili, D., Roche, V. F.: Synthesis and antimicrobial activity of N- [5-(4-amino-2-butynyl)thio-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-carbamates, *European journal of medicinal chemistry*, **1992**, 27(2), 93-99;
17. Makhsumov, A. G., Dzhuraev, A. D., Kilichov, G., Nikbaev, A. T. : Antiinflammatory activity of some pyrazole derivatives, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **1986**, 20 (3), 174-175;
18. Sen Gupta, A.K., Bhattacharya, T., Kanchan, H., Shankar, K., Ahmad, S.: Synthesis and pesticidal activities of some substituted 1,2,4-triazines, *Pesticide science*, **1985**, 16 (1), 65-72;
19. Locke, B., Jachowicz, J.: Fading of artificial hair color and its prevention by photofilters, *Journal of cosmetic science*, **2005**, 56 (6), 407- 425;
20. Sediri, F., Etteyeb, N., Gharbi, N.: Elaboration et caractérisation des hybrides organiques-inorganiques du polymethylhydrosiloxane réticulé par des oléfines synthétisées, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, **2002**, 4, 1479-1487;
21. Sediri, F., Touati, F., Etteyeb, N., Gharbi, N.: Elaboration and Characterization of Hybrid materials of Polyméthylhydrosiloxane Modified by Diamines with various lengths, *J. Sol-Gel Sci.Technol.*, **2003**, 26, 425-430;
22. Sediri, F., Gharbi, N.: Room Temperature Synthesis and characterization of Hybrid Materials of Polymethylhydrosiloxane Modified by Hydroxyde Organic Compounds, *J. Sol-Gel Sci.Technol.*, **2005**, 33, 33-38;
23. Sediri, F., Touati, F., Gharbi, N.: Synthesis and Caracterisation of Compounds Obtained by Crosslinking of Polymethylhydrosiloxane by Aromatic Rings, in E. Zschech, C. Welan, T. Mikolajick (Eds.), *Materials for information technologie*, Springer, **2005**, 297-303;
24. Touati, F., Haouami, K., Gharbi, N.: Synthèse de nouveaux matériaux hybrides à base de silicium, *Ann. Chim. Sci. Mat*, **2006**, 31(2), 259-266;
25. Spinder, R., Shriver, D. F.: Polymer electrolytes based on crosslinked silylated poly-vinyl-ether and lithium perchlorate, *Macromol.*, **1988**, 21, 648;
26. Babonneau, F., Thorne, K., Mackenzie, J. D.: Unsupported SiO<sub>2</sub>-based organic-inorganic membranes, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 554;
27. Kubo, T., Tadaoka, E., Kozuka, H.: Preparation and Characterization of Silica Film on PBT Substrate by Sol-Gel Method Using Perhydropolysilazane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2004**, 31, 257;
28. Lestel, L., Cheradame, H., Boileau, S.: Crosslinking of polymer networks by hydrosilylation and related side reactions, *Polymer*, **1990**, 31 (6), 1154-1158;
29. Bhanu Chauhan, P.S., Boudjouk, P.: Dehydrogenative condensation of SiH and SH bonds. A metal-catalysed protocol to stable thiopolysiloxanes, *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 1127-1130;
30. Hetem, M., Rutten, G., Vermer, B., Rijks, J., Van De Ven, L., De Haan, J., Cramers, C.: Deactivation with polymethylhydrosiloxane: A comparative study with capillary gaz chromatography and solid-state <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Chromatogr.*, **1989**, 3, 477;
31. Smith, J. E., Wang, L., Tan, W.: Bioconjugated silica-coated nanoparticles for bioseparation and bioanalysis, *Trends anal. Chem.*, **2006**, 25 (9), 848-855.

