

Elaboration et Caractérisation de Gels Hybrides à base d'aluminium

F. Touati, N. Gharbi,¹ et H. Zarrouk

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Département de Chimie Faculté des Sciences de Tunis, 1060, Le Belvédère Tunis, Tunisie

Received May 4, 1995; accepted May 9, 1995

De nouveaux gels hybrides "organique-inorganique" à base d'aluminium sont élaborés par voie sol-gel. Le précurseur moléculaire utilisé est le butylate secondaire d'aluminium $\text{Al}(\text{OBU}^S)_3$ dissous dans CCl_4 , modifié par le propane-1,2-diol, le butane-1, x -diol ($x = 2, 3$), et le pentane-1,2-diol. Nous avons étudié l'influence des principaux facteurs (nature du solvant, nature et quantité du diol) sur l'obtention des gels monolithiques et transparents. Toutes les préparations sont réalisées sans ajout d'eau. L'étude par RMN MAS ^{27}Al , RMN CP MAS ^{13}C , et par spectroscopie IR montre qu'une réaction d'échange a lieu entre les groupements OBU de l'alcoxyde d'aluminium et les diols utilisés. Les gels obtenus sont monolithiques et transparents, les atomes d'aluminium y sont liés entre eux par des ponts organiques selon la formule $-\text{Al}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{Al}-$ où R est une chaîne hydrocarbonée provenant du diol. This paper presents an original method for elaboration of gels with mixed organic-inorganic networks of the general formula $-\text{Al}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{Al}-$, with R being a hydrocarbon chain. Starting materials used are aluminum tri-sec-butoxide $\text{Al}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_3$, propane-1,2-diol, butane-1,2-diol, butane-1,3-diol, and pentane-1,2-diol. The reactions were carried out with either CCl_4 or cyclohexane as solvent. The exchange reaction between the diols and $\text{Al}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_3$ occurs with the elimination of sec-butanol molecules. Gels are obtained without the addition of water. The monolithic and transparent gels obtained are characterized by IR and as well as ^{13}C and ^{27}Al RMN techniques. © 1995 Academic Press, Inc.

I. INTRODUCTION

Les gels élaborés par les procédés sol-gel ont connu un développement scientifique et technologique important en tant qu'intermédiaires dans divers domaines (1–4). Ce procédé met en jeu des réactions d'hydrolyse-polycondensation à partir des précurseurs métalloorganiques du type alcoxyde conduisant aux matériaux désirés.

Les alcoxydes sont généralement très réactifs vis à vis de l'eau, leur hydrolyse conduit à la formation d'un précipité. Pour diminuer leur réactivité, divers ligands sont utilisés, par exemples les acides organiques (5), les β -dicétones (6, 7), et les glycols (8).

Des études récentes montrent que les additifs chimiques

les plus souvent employés n'interviennent pas seulement comme agents stabilisants des alcoxydes métalliques mais peuvent réagir avec ces derniers en donnant des hybrides "organique-inorganique" (9, 10).

Ce travail décrit les résultats de l'élaboration de tels hybrides à partir du butylate secondaire d'aluminium et des diols ainsi que la caractérisation des produits obtenus par IR, RMN MAS ^{27}Al , et RMN CP MAS ^{13}C .

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour étudier la réaction d'échange entre les groupements OR de l'alcoxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OBU}^S)_3$ et les diols utilisés d'une part et déterminer les principaux facteurs influençant le processus de gélification (nature du solvant, nature et quantité du diol) d'autre part, plusieurs essais ont été effectués. Les préparations sont réalisées dans des piluliers de volume égal à 30 ml maintenus fermés sous agitation magnétique. Les mélanges évoluent vers des solutions colloïdales (sols) qui se transforment en gels ou en solutions biphasées. Nous avons constaté que les gels obtenus subissaient un phénomène de synérèse au cours du temps.

1. Influence de la nature du solvant

Pour étudier l'influence de la nature du solvant sur le processus de gélification, nous avons fixé le nombre de mole de $\text{Al}(\text{OBU}^S)_3$ à 2×10^{-3} , $k = n \text{ diol}/n \text{ Al} = 2$ et on fait varier le solvant. Les résultats obtenus sont consignés au Tableau I.

Ces résultats montrent que le gel est obtenu lorsque le solvant utilisé est CCl_4 ou le cyclohexane. Cela semble être lié à la taille et l'encombrement stérique des molécules des deux solvants, qui sont en faveur d'une diminution de la réactivité de l'alcoxyde d'aluminium. Nous présentons ici que les résultats obtenus lorsque le solvant est CCl_4 .

2. Influence de la nature du diol

Une série d'essais est réalisée avec un mélange de $\text{Al}(\text{OBU}^S)_3$ dissous dans le tétrachlorure de carbone de

¹ To whom correspondence should be addressed.

TABLEAU 1
Influence de la nature du solvant

Solvant	Résultat obtenu	Aspect
Tétrachlorure de carbone	Gel	Monolithique transparent
Cyclohexane	Gel	Monolithique transparent
Hexane	Solution biphasée	Blanchâtre

TABLEAU 3
Influence de la quantité du diol

k	Temps de gélification	Aspect du gel
1	1 mois	Transparent
1,5	1 jour	Transparent
2	1 heure	Transparent
2,5	25 min	Transparent
3	50 min	Opalescent

concentration molaire 0,2 M avec des diols dont le rapport molaire est $k = 2$. Les résultats obtenus sont regroupés au Tableau II.

On constate que lorsque le diol utilisé présente deux groupements OH en bout de chaîne de formule générale $\text{OH}-(\text{--CH}_2\text{--})_n\text{--OH}$ avec $n = 2,3,4,5$, le mélange de départ ne donne pas un gel mais il se transforme en une suspension biphasée blanchâtre. En revanche les diols dont l'un des groupements hydroxyl est lié à un carbone secondaire, permettent l'obtention d'un gel monolithique transparent. Ce résultat peut s'interpréter par le fait que la réactivité du groupement OH lié au carbone secondaire est plus élevée que celle du groupement OH en bout de chaîne. Nous remarquons aussi que le temps de gélification dépend de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et de la position du groupement OH secondaire.

3. Influence de la quantité du diol

Nous avons préparé une série de gels à partir de mélanges renfermant chacun 2×10^{-3} mole de $\text{Al}(\text{OBU}^S)_3$ dans CCl_4 et de quantités variables de butane-1,3-diol. Le Tableau III consigne les résultats obtenus.

Il se dégage de ce tableau que le temps de gélification varie considérablement tandis que l'aspect du gel ne change que pour un rapport k supérieur à 2,5. En effet:

—pour $k = 1$, la quantité de butane-1,3-diol n'est pas tout à fait suffisante pour réagir avec tout l'alcoxyde. Cela

diminue le nombre des espèces chimiques capables de se polycondenser et de donner naissance à un gel.

—pour $1 < k \leq 2,5$, le gel obtenu est monolithique et transparent. Le temps de gélification diminue lorsque k augmente.

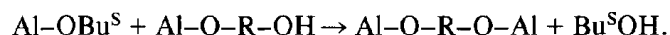
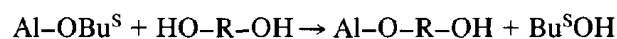
—pour $k > 2,5$, la transparence des gels se dégrade de plus en plus pour donner des produits opalescents. Cela peut être dû aux molécules de diol qui n'ont pas réagi.

Cette étude montre que l'aspect des gels et le temps de gélification sont intimement liés au type de solvant choisi, à la nature et à la quantité du diol utilisée.

III. CARACTERISATION

1. Etude par spectroscopie d'absorption IR

Le spectre infra-rouge du liquide de la synérèse est représenté à la figure 1. On constate qu'il est très semblable à celui d'une solution de butanol secondaire dans CCl_4 . Ceci suggère que les diols de la forme $\text{R}(\text{OH})_2$ ou R est un groupement hydrocarboné, peuvent réagir avec le butylate secondaire d'aluminium $\text{Al}(\text{OBU}^S)_3$ selon les schémas suivants:



La figure 2 représente le spectre IR du butylate sec-

TABLEAU 2
Influence de la nature du diol

Diol utilisé	Résultat obtenu	Temps de gélification	Aspect
Éthylène glycol	Solution biphasée		Blanchâtre
Propane-1,2-diol	Gel	40 min	Monolithique transparent
Propane-1,3-diol	Solution biphasée		Blanchâtre
Butane-1,2-diol	Gel	5 min	Monolithique transparent
Butane-1,3-diol	Gel	1 heure	Monolithique transparent
Butane-1,4-diol	Solution biphasée		Blanchâtre
Pentane-1,2-diol	Gel	2 jours	Monolithique transparent
Pentane-1,5-diol	Solution biphasée		Blanchâtre

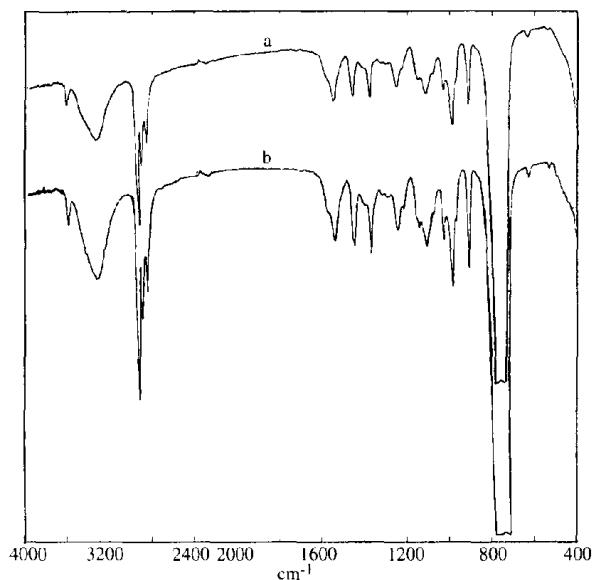


FIG. 1. Spectres IR: (a) solution de butanol secondaire dans CCl_4 ; (b) liquide de la synérèse.

ondaire d'aluminium donné à titre de comparaison pour rendre compte des modifications observées lors des réactions chimiques avec les diols.

Les spectres IR des gels séchés à 80°C pendant 24 heures sont représentés à la figure 3 lorsque les diols utilisés sont respectivement, le propane-1,2-diol (a), le butane-1,3-diol (b), le butane-1,2-diol (c), et le pentane-1,2-diol (d). L'analyse de ces spectres montre l'existence:

—d'une bande large autour de 3400 cm^{-1} due aux groupements hydroxyles associés par pont hydrogène. Ces groupements OH peuvent appartenir aux diols libres

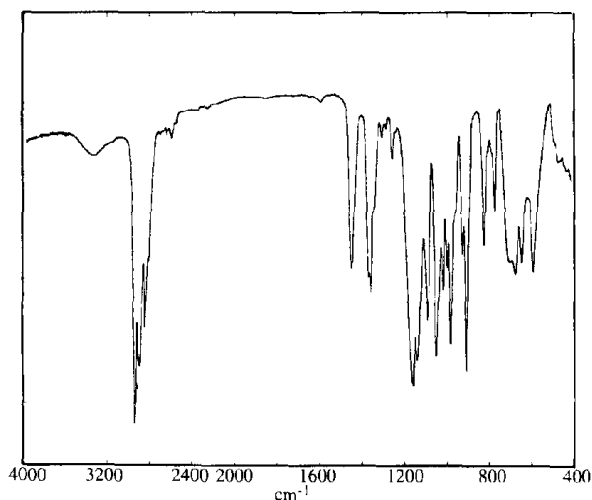


FIG. 2. Spectre IR de butylate secondaire d'aluminium.

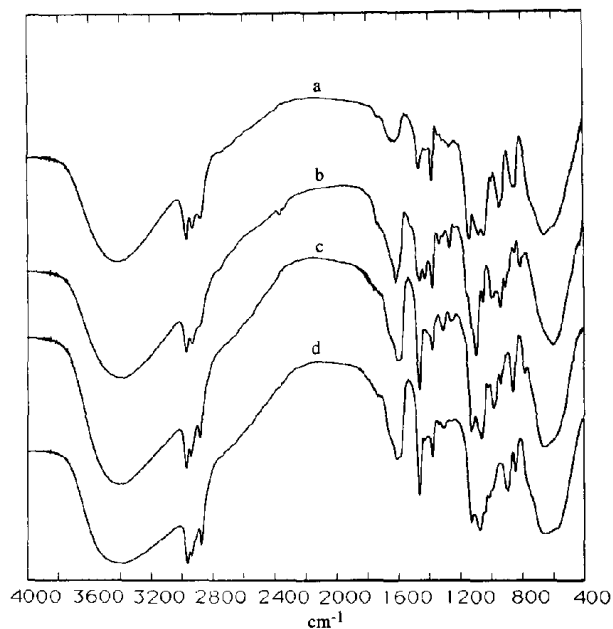
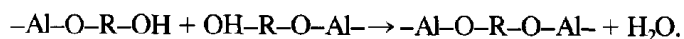


FIG. 3. Spectres IR des gels séchés à 80°C pendant 24 heures lorsque les diols utilisés sont le: (a) propane-1,2-diol; (b) butane-1,3-diol; (c) butane-1,2-diol; et (d) pentane-1,2-diol.

ou bien aux entités chimiques de formule $-\text{Al}-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$.

—d'une bande multiple intense observée vers 2900 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-H}}$ de la chaîne aliphatique (ν_{CH_3} et ν_{CH_2}).

—d'un pic situé à 1620 cm^{-1} environ qui correspond à $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$. L'eau apparue peut être formée *in situ* au cours de la réaction de polycondensation entre entités portant un groupement OH selon le schéma suivant:



On observe aussi:

—dans la zone intermédiaire entre 1500 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} une série de bandes fines caractéristiques des modes de déformation (δ_s et δ_{as}) de la liaison C-H dans des différents groupements hydrocarbonés.

—une bande à 1270 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-C dans le groupement alkyl.

—dans la zone $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ une bande intense et multiple caractéristique des vibrations du groupement Al-O-C qui peuvent appartenir au réseau qui constitue le gel.

—des pics situés entre 960 et 840 cm^{-1} qui sont attribués aux $\delta_{\text{C-H}}$.

—une bande de faible intensité située aux alentours de 600 cm^{-1} qui semble correspondre aux vibrations de Al-O dans Al-O-Al (11, 12). Cette bande est observée aussi

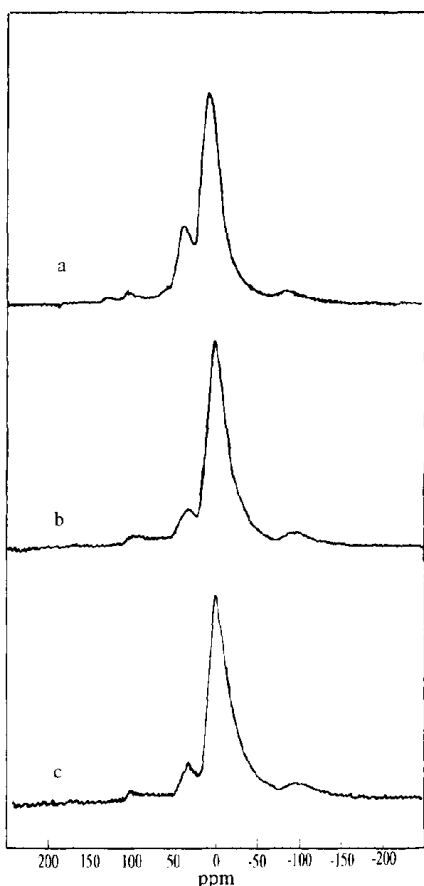


FIG. 4. Spectres RMN MAS ^{27}Al des gels séchés à 80°C pendant 2 heures lorsque les diols utilisés sont le: (a) propane-1,2-diol; (b) butane-1,2-diol; et (c) pentane-1,2-diol.

sur le spectre de l'alcoxyde d'aluminium, ce qui laisse penser que ce dernier a subi une hydrolyse partielle, à la suite de laquelle une réaction de polycondensation donne lieu à l'oxyde d'aluminium en faible quantité.

Le pic situé à 1060 cm^{-1} relatif à la vibration d'élongation CO du groupement butoxy lié à l'aluminium (12, 13) n'est pas observé sur ces spectres, on peut en déduire que la réaction d'échange entre l'alcoxyde et les diols s'est bien effectuée. Ce résultat est en accord avec la nature du liquide libéré par les gels.

2. Etude par spectroscopie RMN MAS ^{27}Al

Les alcoxydes d'aluminium ont fait l'objet de plusieurs études par spectroscopie RMN ^{27}Al (14). Il a été montré que la plupart de ces alcoxydes s'associaient entre eux pour former des espèces chimiques de formule générale $[\text{Al}(\text{OR})_3]_n$ (14). Des études montrent aussi que le déplacement chimique de l'aluminium dans l'alcoxyde dépend de la nature de groupement hydrocarboné (14).

La figure 4 représente les spectres RMN MAS ^{27}Al des

gels d'aluminium séchés à 80°C sous air pendant 2 heures après élaboration avec le propane-1,2-diol (a), le butane-1,2-diol (b) et le pentane-1,2-diol (c) pour un rapport $k = 1,5$.

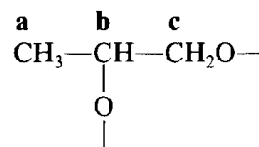
Les déplacements chimiques compris entre 0 et 6 ppm sont attribués aux atomes hexacoordinés et ceux situés dans l'intervalle 32,7–35,9 ppm sont assignés à un environnement pentacoordiné de l'aluminium (14, 15). On constate que la raie relative aux noyaux hexacoordinés est plus intense que celle attribuée à l'aluminium pentacoordiné ce qui suggère la prépondérance de l'espèce octaédrique au dépend de l'espèce pentaédrique. Cette dernière peut être formée soit durant la gélification soit au cours du séchage des gels (15). On remarque que les déplacements chimiques caractéristiques des espèces octaédriques diminuent lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée du diol augmente.

L'absence des pics situés aux 3, 44 et 62 ppm qui correspondaient au butylate secondaire d'aluminium (14) montre que l'alcoxyde a été totalement modifié par les diols. Cette étude a été complétée par RMN CP MAS ^{13}C .

3. Etude par spectroscopie RMN CP MAS ^{13}C

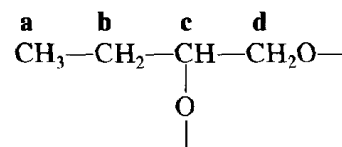
La figure 5 représente les spectres RMN CP MAS ^{13}C des xérogels d'aluminium après séchage à 80°C sous air pendant 2 heures, des gels élaborés en présence de propane-1,2-diol (a), de butane-1,2-diol (b), et de pentane-1,2-diol (c) dans un rapport $k = 1,5$.

- Le spectre 5a présente deux pics intenses situés à 19,71 et 68,51 ppm. Le premier pic caractéristique du carbone a dans le groupement



lié aux atomes d'aluminium. Le second dont l'aire est pratiquement double de celle du premier peut être attribué aux carbones b et c du même groupement.

- Sur le spectre 5b, on voit apparaître quatre pics:
 - un premier pic intense situé à 10,46 ppm que nous attribuons au carbone a dans le groupement



lié aux atomes d'aluminium.

- un second pic intense situé à 26,60 ppm, qu'on attribue au carbone b du même groupement.

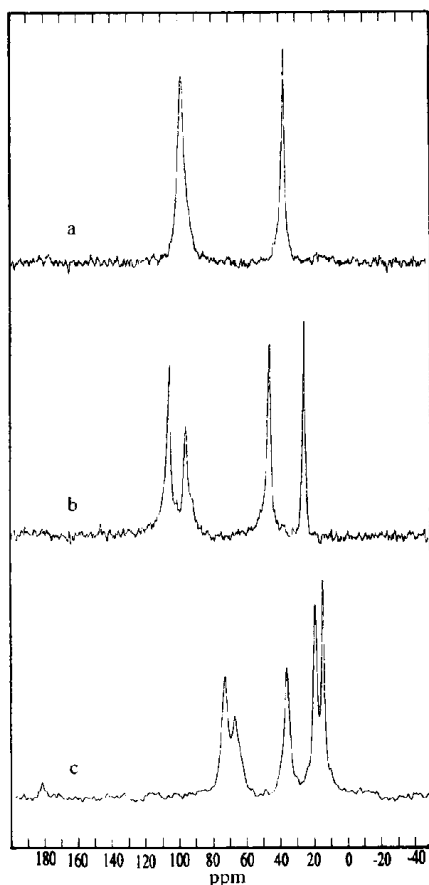
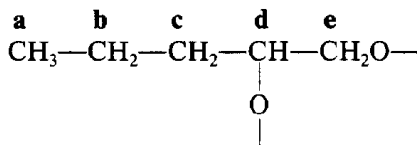


FIG. 5. Spectres RMN CP MAS ^{13}C des gels séchés à 80°C pendant 2 heures lorsque les diols utilisés sont le: (a) propane-1,2-diol; (b) butane-1,2,-diol; et (c) pentane-1,2-diol.

—deux derniers pics dont l'un est situé à $66,40$ ppm moins intense que celui localisé à $74,20$ ppm correspondant respectivement aux carbones **d** et **e**.

• Le spectre 5c présente cinq pics:

—un premier pic intense situé à $14,58$ ppm qui correspond au carbone **a** appartenant à la chaîne



liée aux atomes d'aluminium.

—deux pics moins intenses que le premier, situés à $19,22$ et $35,88$ ppm qu'on peut les attribuer respectivement aux carbones **b** et **c**.

—enfin deux derniers pics moins intenses que les

précédents, situés à $66,78$ et $72,57$ ppm qui caractériseraient respectivement les carbones **e** et **d**.

Cette étude montre que des réactions d'échange ont eu lieu entre l'alcoxyde d'aluminium et les diols employés pour donner des gels hybrides. Ce résultat confirme ceux obtenus par les techniques précédentes.

IV. CONCLUSION

Des gels hybrides organique-inorganique à base d'aluminium ont été élaborés par une nouvelle voie sol-gel à partir de butylate secondaire d'aluminium et des diols appropriés sans apport d'eau. L'étude de l'influence de certains paramètres chimiques sur le processus de gélification a permis de déterminer les solvants et les diols qui conduisent à la formation de gels monolithiques transparents.

Pour un diol donné, les expériences montrent que le temps de gélification et l'aspect du gel dépendent de la nature du diol d'une part et du rapport molaire k d'autre part.

La caractérisation des produits obtenus par spectroscopies I.R, RMN MAS ^{27}Al et RMN CP MAS ^{13}C a montré que des réactions d'échange ont bien eu lieu entre l'alcoxyde d'aluminium et les diols utilisés pour donner un polymère inorganique-organique.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Madame Jocelyne Maquet du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée du Professeur J. Livage, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, France pour les spectres RMN.

REFERENCES

1. Ph. Colomban, *Ceram. Int.* **15**, 23 (1989).
2. E. J. A. Pope, M. Asami, et J. D. Makenzie, *J. Mater. Sci.* **4**, 1018 (1989).
3. J. Livage, P. Barboux, M. Nabari, et P. Judeinstein, *Mater. Res. Symp. Proc.* **135**, 131 (1988).
4. J. Livage, *Chem. Mater.* **3**, 578 (1991).
5. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, et J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 206 (1987).
6. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, et F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 65 (1988).
7. J. C. Debsikdar, *J. Mater. Sci.* **20**, 44 (1985).
8. P. Judeinstein et J. Livage, *Solid State Ionics* **28-30**, 1722 (1988).
9. G. Philipp and H. Schmidl, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 86 (1984).
10. D. Ravaine et al., *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 210 (1986).
11. R. H. Cragg, M. F. Lappert, et al., *J. Chem. Soc. A*, 947 (1967).
12. R. Jain, A. K. Rai, et R. C. Mehrotra, *Polyhedron* **5**, 1017 (1986).
13. K. Nakamoto, P. J. McCarty, A. Ruby, et A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1066 (1981).
14. O. Kriz et al., *J. Magn. Res.* **60**, 375 (1984).
15. G. Engelhardt and D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, p. 106. Wiley, New York, 1987.