

Coup d'œil en région Rhône-Alpes

Chaque année, la section régionale Rhône-Alpes de la Société Française de Chimie organise une journée de conférences destinée à réunir les chimistes de la région. De jeunes lauréats remarquables à cette occasion présentent leurs travaux dans nos colonnes.

Nous remercions les membres du bureau de la section régionale, et particulièrement son président Alain Pierre, pour avoir coordonné ce dossier.

Compte rendu de la journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC du 10 juin 2004 à Grenoble

Hélène Parrot, Alain Pierre et Christiane Poinignon

Cette journée s'est déroulée dans les locaux de l'amphithéâtre Jean Besson de l'INPG-ENSEEG¹, à Saint-Martin-d'Hères (Isère). La qualité de l'organisation de la journée, par les membres du bureau de la SFC et surtout par les membres locaux de l'ENSEEG que nous remercions vivement, a joué un rôle essentiel dans le succès de cette journée. En particulier, l'organisation d'un déjeuner buffet a permis aux jeunes chercheurs et à leurs encadrants de discuter largement entre eux, éventuellement en face de leurs affiches.

Un premier objectif de la journée était de donner aux doctorants et post-doctorants de la région (âgés au maximum de 30 ans) la possibilité d'acquérir une expérience dans la présentation de leurs travaux en conférence, à un échelon intermédiaire entre les grandes conférences internationales et les séminaires localisés au sein des laboratoires. Un second objectif était d'élargir l'horizon de ces jeunes chercheurs à l'ensemble de la chimie. Cet aspect est particulièrement important puisque leur carrière scientifique ne fait que commencer et qu'une telle journée leur offre la possibilité de comparer leur domaine d'activité en thèse aux autres domaines de la chimie, dans une atmosphère conviviale. Un troisième objectif était enfin de faciliter les échanges entre les chercheurs des trois principaux centres géographiques de recherche de la région n'ayant pas souvent l'opportunité de se rencontrer : Chambéry, Grenoble et Lyon.

Les présentations scientifiques ont été de trois types, réparties tout au long de la journée. D'une part, une conférence plénière et deux conférences invitées, d'autre part, neuf communications orales de 15 minutes par des doctorants, enfin 47 communications par affiche. La conférence plénière de Philippe Touzain (Laboratoire LEPMI associé au CNRS, à l'INPG et à l'Université Joseph Fourier) portait sur « Le carbone sous toutes ses formes ». Les conférences invitées de Jean-Luc Besombes (Laboratoire LCME, Université de Savoie ESIGEC) et de Pierre Strazewski (UMR 5181, Université Claude Bernard Lyon 1) avaient respectivement pour titres : « La matière organique des aérosols atmosphériques : enjeux et problématique de l'analyse » et « Acides ribonucléiques et acides aminés : une combinaison réussie ».

La multidisciplinarité des présentations invitées a été maintenue lors des communications orales ou par affiche des étudiants. Ces dernières ont porté sur des sujets ayant

trait à la biochimie, la chimie organique, la chimie inorganique, la chimie de matériaux, la catalyse, la chimie physique et le génie chimique. Les résumés de toutes les communications, orales ou par affiche, ont été regroupés dans un recueil distribué aux participants et dans un fichier « pdf » téléchargeable depuis le site web de la SFC. Les étudiants disposent d'une référence qu'ils peuvent citer dans leur liste de communications.

En tout, environ 70 participants sont venus à cette journée, ce qui constitue un succès dans notre région compte tenu de la compétition des autres manifestations scientifiques.

L'attribution de prix par un jury désigné par le bureau régional de la SFC, a contribué à ce succès. Les affiches ont été évaluées sur leur contenu scientifique, leur clarté et les réponses de l'auteur aux questions des jurés. Ainsi, un prix de la meilleure affiche de 200 euros a été décerné à Naoufel Haddour (LEOPR UJF Grenoble) pour la « Détection photoélectrochimique d'immunoréactions sur film biotinylé de poly(pyrrole-ruthénium (II)) électrorégénéré ». Deux autres prix consistant en une participation de 150 euros à l'inscription à un congrès ont été décernés à Philippe Rodriguez (LCME-Université de Savoie) pour sa communication sur la « Synthèse de particules nanométriques de TiO₂ tubulaires ou supportées sur fibres de carbone » et à Géraldine Tosin (LCOMS ESCPE Lyon) pour son affiche sur la « Synthèse et caractérisation des complexes de l'hafnium supportés sur silice. Réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrogène ». Les travaux correspondants à ces prix sont présentés dans les pages qui suivent, ainsi que celui de Jérôme Randon et son équipe (LSSA UCB Lyon) sur « Les colonnes capillaires à base d'oxyde de zirconium dans les techniques séparatives électrocinétiques », dont le jury a également particulièrement remarqué l'affiche bien qu'un prix n'ait pu lui être décerné en raison des critères d'âge.

Devant le succès recueilli, la nouvelle formule avec pause déjeuner-affiches et prix de la meilleure affiche est à renouveler.

Rendez-vous pour la prochaine journée annuelle en 2005 à Chambéry !!

(1) ENSEEG : École Normale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble ; INPG : Institut national polytechnique de Grenoble.

Hélène Parrot est trésorière, Alain Pierre*, président, et Catherine Poinignon, trésorière adjointe de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC.

* IRC/CNRS, 2 avenue Albert Einstein, 69629 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04 72 44 53 38. Fax : 04 72 44 53 99.
Courriel : apierre@catalyse.univ-lyon1.fr

Assemblage électro-affin d'un immunocapteur à détection photoélectrochimique

Naoufel Haddour, Chantal Gondran et Serge Cosnier

Résumé Ces travaux décrivent la synthèse d'un complexe tris(bipyridine) de ruthénium (II) et sa polymérisation électrochimique conduisant à un polymère biotinylé et photosensible. L'immobilisation de la toxine du choléra sur ce film polypyrrolique a été réalisée par formation de liaisons affines avidine-biotine entre le polymère et la toxine. Les propriétés photoélectrochimiques du film sont ensuite exploitées pour la détection sans marquage de l'anticorps de cette toxine : l'immunoréaction entraînant une diminution du photocourant généré par irradiation du film.

Mots-clés Complexe de ruthénium, immunocapteur, toxine du choléra.

Abstract Photoelectrochemical immunosensor based on a polymer-protein electroaffine assembly

The synthesis of a ruthenium (II) tris(bipyridyl) complex and its electropolymerization providing a biotinylated and photosensitive polymer were reported. The anchoring of the Cholera toxin onto this polypyrrolic film was carried out via affinity interactions based on avidin-biotin bridges between the polymer and the toxin. The photoelectrochemical properties of the film were then exploited for the reagentless detection of the corresponding antibody: the immunoreaction inducing a decrease of the photocurrent generated by irradiation of the film.

Keywords Ruthenium complex, immunosensor, cholera toxin.

Le développement de systèmes biologiques d'analyse (biocapteurs, biopuces, immunosenseurs) est aujourd'hui arrivé à maturité et constitue un domaine à part entière de la chimie analytique.

Le capteur biologique, au sens large, est défini comme un outil analytique associant intimement une macromolécule biologique (enzyme, anticorps, antigène, oligonucléotide), voire un microorganisme (bactérie, levure), à un transducteur (électrode, microbalance à quartz, thermistor, transistor à effet de champ, fibre optique). Les propriétés de catalyse et/ou de reconnaissance moléculaire de la biomolécule confèrent une sélectivité, voire une stéréosélectivité, à l'interaction biomolécule-analyte cible. Cette interaction est à l'origine d'un signal qui peut être traduit par différentes méthodes physiques en un signal électrique. La valeur de ce signal est alors directement corrélable à la concentration en solution de l'analyte cible. Leur principal avantage réside dans la quantification rapide et sélective d'une substance cible dans un milieu complexe comme le plasma sanguin par exemple.

Ces outils bioanalytiques dont les applications recouvrent le biomédical, l'environnement et l'agroalimentaire, diffèrent des systèmes classiques d'analyse comme les chromatographies liquides ou gazeuses par leur faible coût d'achat et de fonctionnement, leur compacité et la possibilité de les utiliser pour des mesures directes sur site.

En particulier, les progrès technologiques significatifs en moyens de fabrication micrométrique offrent de nouvelles opportunités pour la miniaturisation de ces capteurs en vue de la réalisation d'analyseurs portables, implantables, multiparamétriques ou à usage unique.

Toutefois, la fabrication collective de ces outils analytiques nécessite le développement de méthodes automatisables d'immobilisation spatialement contrôlée de macromolécules biologiques à la surface de transducteur. Parmi les différentes méthodes employées jusqu'ici, l'immobilisation de biomolécule par encagement dans des polymères électrogénérés ou par greffage à leur surface a été largement utilisée en raison des avantages conférés par l'adressage électrochimique de ces films [1]. En particulier, le développement exponentiel des immunocapteurs et des biopuces a suscité l'émergence d'une méthode électroaffine de fixation des biomolécules qui maintient entièrement leur activité biologique et surtout préserve une excellente accessibilité à ces biomolécules, condition *sine qua non* pour les capteurs basés sur une réaction affine (immunoréaction, hybridation ou interactions protéine-ligand). Cette approche électroaffine s'inspire d'un système biologique largement répandu dans les tests biologiques : l'interaction affine spécifique entre une protéine – l'avidine – et quatre biotines – une vitamine – ; interaction quasi-équivalente à une liaison covalente (constante d'association $K_a = 10^{15}$). En conférant des propriétés d'électropolymérisation à la biotine (fonctionnalisation de la vitamine par un groupe électropolymérisable : pyrrole, phénol ou carbazole), des films polymères ont pu être électrogénérés à la surface d'électrodes. Ces polymères biotinylés ont été appliqués avec succès à l'immobilisation d'oligonucléotide, d'anticorps et de bactérie par formation d'un pont avidine entre le polymère et ces macromolécules biologiques, elles aussi biotinylées (figure 1) [2-5].

Glossaire

Biotinylé : substitué par un ou plusieurs groupements biotine.

Électro-affin : caractère d'une procédure associant des interactions affines à un processus électrochimique.

Méthode électroaffine d'élaboration : méthode couplant l'élaboration électrochimique d'un polymère et la formation de liaisons non covalentes par interactions affines.

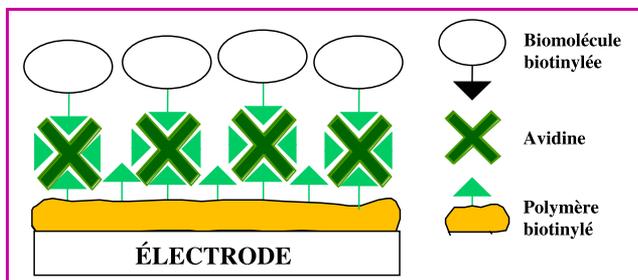


Figure 1 - Principe d'immobilisation d'oligonucléotide, d'anticorps ou de bactérie biotinylés sur un polymère biotinylé par formation de liaisons affines biotine-avidine.

La réalisation d'immunocapteurs et de biopuces requiert la transduction des processus de reconnaissance moléculaire (hybridation, immunoréaction etc.) intervenant à la surface des transducteurs. Cette dernière est principalement réalisée par transduction optique (fluorescence, chimie-luminescence), par transposition des procédures déjà employées commercialement, par exemple avec les tests biologiques du type ELISA. Toutefois, cette approche requiert le marquage préalable des cibles à détecter, soit par des marqueurs fluorescents, soit par des enzymes catalysant des processus de chimie-luminescence.

Électropolymérisation d'un film organique possédant des propriétés affines

Dans le but de développer une méthode originale de transduction sans marquage tout en exploitant les avantages de la méthode électroaffine d'élaboration de capteurs biologiques, nous rapportons ici le premier et unique exemple d'un film polypyrrolique intégrant à l'échelle de la molécule monomère des propriétés d'immobilisation de biomolécules et de détection de leurs interactions biologiques *via* un processus photoélectrochimique [6]. Ce polymère redox, biotinylé et photosensible, a été élaboré par synthèse et électropolymérisation d'un complexe de tris(bipyridine) de ruthénium (II) substitué par des motifs biotine (système affiné) et des motifs pyrrole (polymérisation électrochimique) (figure 2).

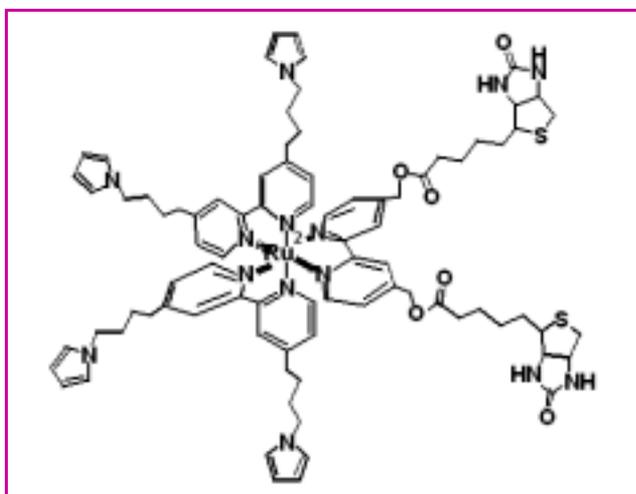


Figure 2 - Structure du complexe de ruthénium (II) comportant des ligands bipyridiniques substitués soit par deux motifs pyrrole, soit par deux motifs biotine.

L'oxydation irréversible des motifs pyrrole *via* l'oxydation du centre métallique Ru (II) à 0,92 V dans l'acétonitrile conduit à la formation d'un film polypyrrolique à la surface de l'électrode.

Les propriétés affines du polymère dépendent de la capacité des groupes biotine polymérisés à s'associer par interactions non covalentes avec des avidines en solution. Dans ce but, l'électrode modifiée par le film biotinylé est successivement incubée dans une solution aqueuse d'avidine puis de glucose oxydase biotinylée, afin de générer une monocouche d'avidine puis d'enzyme à la surface du polymère. En présence de glucose et d'oxygène, la glucose oxydase catalyse la formation d'acide gluconique et de peroxyde d'hydrogène qui peut être détecté à la surface de l'électrode *via* son oxydation électrochimique en oxygène au potentiel de 0,6 V vs ECS. L'électrode étant maintenue à ce potentiel, l'ajout de glucose entraîne effectivement l'apparition d'un courant dont l'intensité est proportionnelle à la concentration du glucose : $1,45 \text{ mA}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci démontre clairement l'attachement successif de l'avidine et de la glucose oxydase sur le film.

Élaboration d'un immunocapteur par auto-assemblage

Après avoir vérifié la biodisponibilité des motifs biotine de ce film pour l'ancrage d'une monocouche d'avidine, nous avons construit par assemblage biomoléculaire un immunocapteur pour la détection de l'anticorps de la toxine du choléra choisi comme cible immunologique modèle. La sonde immunologique à immobiliser est la toxine du choléra. Cette dernière étant biotinylée, elle se fixe sur la couche d'avidine tout en exhibant une excellente accessibilité permettant l'immunoréaction avec l'anticorps cible. Ces différentes étapes de l'assemblage biomoléculaire peuvent être visualisées en suivant, par voltamétrie cyclique, l'évolution de l'intensité du système réversible Ru(II)/(III) (figure 3). Ceci démontre que les propriétés redox du film sont fortement affectées par l'accumulation des couches biologiques successives de l'assemblage.

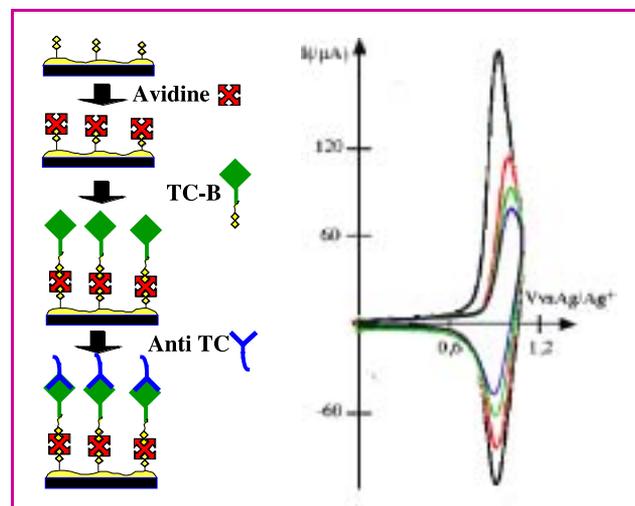


Figure 3 - Représentation schématique des configurations successives de l'architecture biologique auto-assemblée à la surface du film polymère et de leur impact sur l'électroactivité de ce film illustrée par la diminution de l'intensité du système redox Ru^{II/III} en voltamétrie cyclique.

Détection photoélectrochimique de l'anticorps de la toxine du choléra

Comme les complexes de ruthénium sont largement employés comme photosensibilisateur, les propriétés photoélectrochimiques intrinsèques du film polymère avant l'auto-assemblage biologique ont été examinées en milieu aqueux (tampon acétate pH = 4,5) en présence d'un complexe de cobalt comme oxydant sacrificiel : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$. L'irradiation de l'électrode modifiée induit une activation des sites ruthénium polymérisés et leur oxydation en Ru(III). Ce dernier est immédiatement réduit en sa forme initiale Ru(II) par l'électrode à un potentiel de 0,5 V, créant ainsi un cycle photoélectrochimique à l'origine d'un photocourant (figure 4). Ce photocourant a été généré 20 fois en 50 minutes sans diminution notable de son intensité, illustrant ainsi l'excellente répétabilité de cette mesure (2 %), et donc la stabilité mécanique et photophysique du film polymère.

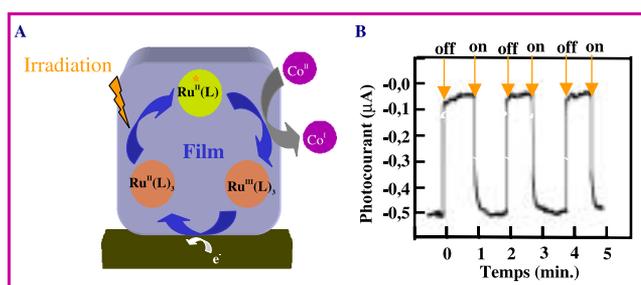


Figure 4 - **A**) Principe de production d'un photocourant cathodique par irradiation d'un film de complexe tris(bipyridine) de ruthénium (II).

B) Reproductibilité de ce photocourant lors d'irradiations discontinues dans le visible de l'électrode modifiée dans une solution tampon acétate 0,1 M (pH = 4,5) en présence de $[\text{Co}(\text{III})\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ $1,5 \cdot 10^{-2}$ M ; potentiel imposé 0,5 V vs ECS.

L'auto-assemblage successif de l'avidine et de la toxine du choléra engendre une baisse importante du photocourant, imputable à la gêne stérique créée par ces protéines vis-à-vis de la diffusion du complexe de cobalt. Néanmoins, l'immunoréaction finale, *via* la fixation de l'anticorps de la toxine du choléra, entraîne une forte diminution du photocourant précédent (-35 %) (figure 5). L'incubation d'anticorps avec un film de poly(pyrrôle-ruthénium) modifié par de l'avidine, soit directement, soit après incubation du film avec de la toxine du choléra non biotinylée, ne conduit à aucune diminution du photocourant, démontrant ainsi que l'immuno-réponse précédemment observée n'était pas due à une adsorption non spécifique de l'anticorps à la surface du film.

Outre la spécificité de la photoréponse de l'immunocapteur, l'importance de cette dernière (500 nAcm^{-2}) devrait permettre d'atteindre des seuils de détection extrêmement compétitifs sans étape préalable de marquage des cibles recherchées. Ceci démontre la validité de cette approche basée sur des films biotinylés photosensibles pour la conception d'immunocapteurs, de capteurs à ADN et de puces à protéines.

Conclusion

Ces résultats démontrent la validité de cette approche basée sur la conception par voie électrochimique en milieu organique d'un film polymère associant intimement des propriétés photoélectrochimiques et affines efficaces en

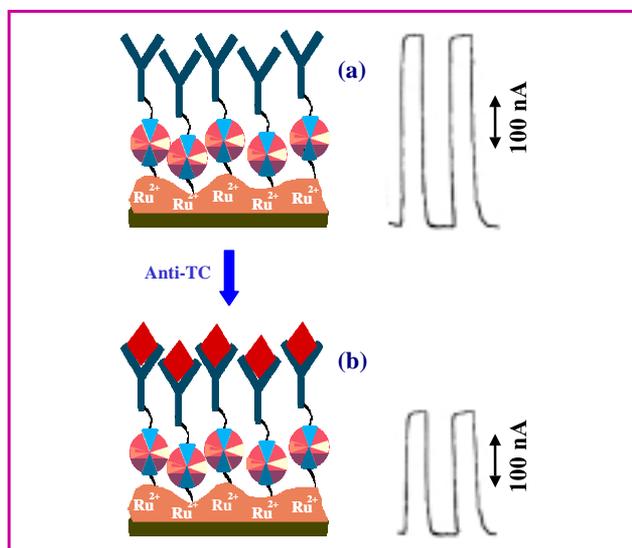


Figure 5 - Photoréponses d'une électrode de platine modifiée dans une solution tampon acétate 0,1 M (pH = 4,5) en présence de $[\text{Co}(\text{III})\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ $1,5 \cdot 10^{-2}$ M sous irradiations intermittentes dans le visible, avant (a) et après (b) incubation dans une solution de l'anticorps de la toxine du choléra ; potentiel imposé 0,5 V vs ECS.

milieu aqueux. Il est apparu que l'immobilisation de protéines à la surface de ce film induisait des perturbations des propriétés intrinsèques du film permettant par là même leur détection. En particulier, une méthode rapide de détection photoélectrochimique, qui ne nécessite aucune étape de marquage préalable de la cible, s'est avérée être une alternative prometteuse à la transduction optique classique pour le développement d'immunocapteurs, de capteurs à ADN et de puces à protéines.

Références

- [1] Cosnier S., Biosensors based on electropolymerized film: new trends, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 377, p. 507.
- [2] Ouerghi O., Touhami A., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Ben Ouada H., Cosnier S., Impedimetric immunosensor using avidin-biotin for antibody immobilization, *Bioelectrochemistry*, **2002**, 56, p. 131.
- [3] Kony T., Novoa A., Cosnier S., Marks R.S., Development of an « electrode » immunosensor: indium tin oxide-coated optical fiber tips conjugated with an electropolymerized thin film with conjugated cholera toxin B subunit, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, p. 2633.
- [4] Da Silva S., Grosjean L., Ternan N., Mailley P., Livache T., Cosnier S., Biotinylated polypyrrole films: an easy electrochemical approach for the reagentless immobilization of bacteria on electrode surfaces, *Bioelectrochemistry*, **2004**, 63, p. 297.
- [5] Haddour N., Gondran C., Cosnier S., A new biotinylated tris bipyridinyl iron (II) complex as redox biotin-bridge for the construction of supramolecular biosensing architectures, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2004**, p. 324.
- [6] Haddour N., Gondran C., Cosnier S., Electrogeneration of a biotinylated poly(pyrrôle-ruthénium (II)) film for the construction of photoelectrochemical immunosensor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2004**, p. 2472.

Naoufel Haddour

est doctorant en chimie et sciences du vivant au Laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie redox (LEOPR)*.

Chantal Gondran

est maître de conférences à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1.

Serge Cosnier

est directeur de recherche CNRS au LEOPR* et président du Groupe Français de Bioélectrochimie.

* LEOPR (CNRS UMR 5630), Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble FR CNRS 2607, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04 76 51 49 98. Fax : 04 76 51 42 67. Courriel : serge.cosnier@ujf-grenoble.fr

Synthèse de microtubules de dioxyde de titane par réplique de fibres de carbone et de particules submicrométriques supportées

Philippe Rodriguez, Laurence Reinert, Marc Comet et Hervé Fuzellier

- Résumé** Des microtubules de TiO_2 ont été synthétisés par adsorption de solutions de TiCl_4 dans le n-hexane, suivie d'une hydrolyse oxydante assurant la conversion des chlorures en oxyde et l'élimination de la matrice carbonée. Des particules submicrométriques de TiO_2 réparties à la surface de fibres de carbone ont été obtenues par dépôt chimique en phase vapeur de POCl_3 puis TiCl_4 , suivi d'un traitement thermique de conversion.
- Mots-clés** **Dioxyde de titane, microtubules, fibres de carbone, dépôt chimique en phase vapeur, particules nanométriques.**
- Abstract** **Synthesis of nanoscaled TiO_2 particles supported on carbon fibers or arranged in a tubular shape** TiO_2 microtubes were synthesized by adsorption of a TiCl_4 solution in n-hexane, followed by a hydrolysis, leading to the conversion of chlorides into oxide and the decomposition of the carbonaceous substrate. Nanoscaled TiO_2 particles, spread on the whole surface of carbon fibers were obtained by chemical vapor deposition of respectively POCl_3 and TiCl_4 , followed by a controlled heating treatment.
- Keywords** **Titanium dioxide, microtubes, carbon fibers, chemical vapor deposition, nanoscaled particles.**

L'utilisation de semi-conducteurs en présence de sources UV est une technique de catalyse hétérogène très prometteuse pour la dégradation de polluants organiques (liquides ou volatils) [1-2]. Le dioxyde de titane est l'un des photocatalyseurs les plus étudiés et souvent le plus efficace. Il combine les avantages d'être bon marché, non toxique et photostable.

Deux méthodes de synthèse originales permettant l'obtention de microtubules de TiO_2 ou de particules submicrométriques de cet oxyde supportées sur des fibres de carbone ont été mises au point. Les microtubules sont obtenus par imprégnation d'un substrat carboné dans une solution de précurseur, alors que les particules submicrométriques sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur du précurseur sur le substrat. Dans les deux cas, la conversion du précurseur en TiO_2 est assurée par un traitement thermique adéquat.

Synthèse de microtubules de dioxyde de titane par réplique de fibres de carbone

La méthode des répliques consiste à déposer, en phase liquide ou gazeuse, un composé à la surface d'un substrat qui est ensuite éliminé. Le produit obtenu conserve la morphologie du substrat initial : c'est la réplique (figure 1). La première étape de cette synthèse est l'imprégnation des fibres de carbone (feutre brut Mitsubishi, aire BET⁽¹⁾ : $A_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) par une solution de tétrachlorure de titane solubilisé dans le n-hexane. TiCl_4 réagit avec l'eau adsorbée à la surface des fibres pour former une couche d'oxychlorure de titane : TiOCl_2 . La conversion de l'oxychlorure en oxyde est obtenue par hydrolyse du matériau (air/ H_2O , 400 °C, 15 h). Lors de ce traitement, 30 % du substrat carboné est éliminé. Le matériau obtenu possède une aire BET d'environ $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette surface importante est due à l'activation des fibres de carbone pendant le traitement thermique qui provoque une oxydation superficielle des fibres.

L'élimination complète du substrat carboné est réalisée par un traitement thermique à plus haute température (air/ H_2O , 600 °C, 4 h). Le matériau fibreux blanc obtenu présente une aire BET de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La microscopie électronique à balayage ou MEB (figure 2) met en évidence la formation de tubules de dioxyde de titane, répliques des fibres de carbone initiales. Par ailleurs, la diffraction de rayons X a permis de démontrer que ces fibres étaient constituées à 90 % d'anatase. Une contraction du matériau due aux différents traitements thermiques est observée ($\varnothing = 10 \mu\text{m}$ pour une fibre de carbone brute, $\varnothing = 5 \mu\text{m}$ pour les microtubules de TiO_2).

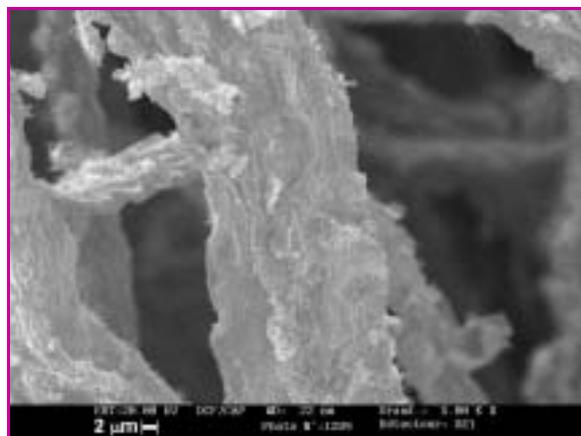


Figure 2 - Cliché MEB de microtubules de TiO_2 (x 5 000).

Synthèse de particules submicrométriques de dioxyde de titane supportées sur fibres de carbone

L'utilisation de dioxyde de titane sous forme particulaire pose des problèmes de récupération lors de la phase de recyclage du catalyseur. C'est pourquoi de nombreuses



Figure 1 - Schéma du principe de la méthode des répliques.

études décrivent la synthèse de ce catalyseur sur différents substrats tels que les zéolithes, le charbon actif ou encore les fibres de verre [3-5]. La synthèse de TiO_2 sur fibres de carbone est peu rapportée dans la littérature et les techniques employées nécessitent des moyens importants (utilisation de laser ou ionisation de Ti métallique) [6-7]. La méthode de synthèse mise au point au laboratoire est à la fois originale (la synthèse de particules de TiO_2 supportées sur fibres de carbone par CVD est inédite) et facile à mettre en œuvre.

Dans un premier temps, des essais visant à déposer directement du tétrachlorure de titane à la surface de fibres de carbone brutes ont été entrepris. Les fibres de carbone utilisées comme substrat ne subissent aucun traitement d'activation chimique ou thermique postérieur à leur synthèse. Ces essais, réalisés à partir de TiCl_4 liquide ou gazeux, conduisent par conversion sous air des chlorures en oxyde à l'obtention d'une couche non adhérente de TiO_2 . Pour pallier ce problème, un oxychlorure de phosphore (POCl_3) a préalablement été déposé afin de servir « d'entretoise chimique » entre les fibres de carbone et le dioxyde de titane.

La méthode retenue pour cette synthèse est le dépôt chimique en phase vapeur qui permet de déposer à la surface d'un substrat, des films d'épaisseur contrôlable (variation des quantités de réactifs, du débit et de la nature du gaz vecteur). Cette technique permet en outre, à l'heure de la chimie verte, de s'affranchir de l'utilisation de solvants organiques souvent toxiques.

La première étape de cette synthèse consiste à déposer une couche mince, adhérente et homogène d'oxychlorure de phosphore (POCl_3 , Ar, 350 °C). Les fibres de carbone ainsi activées sont ensuite traitées par du tétrachlorure de titane gazeux entraîné par de l'argon (350 °C). Un traitement de conversion (air, 400 °C, 3 h) conduit enfin à l'obtention de particules de dioxyde de titane submicrométriques ($\varnothing = 100$ nm) adhérentes et réparties de façon homogène sur la surface des fibres de carbone (figure 3). La répartition discrète de ces particules permet de supposer que le traitement préliminaire par l'oxychlorure de phosphore génère à la surface des fibres de carbone des sites actifs favorisant la germination de particules de TiO_2 . L'aire BET de ce matériau, qui avoisine $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, est nettement supérieure à l'aire géométrique d'une fibre de carbone brute recouverte de particules de TiO_2 hémisphériques.

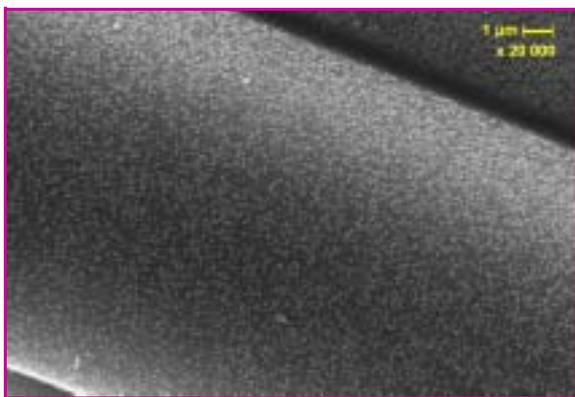


Figure 3 - Cliché MEB de particules submicrométriques de TiO_2 supportées sur fibres de carbone ($\times 20\,000$).

Conclusion

Les méthodes de synthèse présentées dans cette étude se démarquent nettement des procédés utilisés jusqu'alors

pour structurer le TiO_2 , dans la mesure où la forme finale de ce matériau résulte d'un processus chimique dont l'évolution est dictée par les propriétés de surface très particulières des fibres de carbone.

Le film d'hydratation superficiel des fibres de carbone permet ainsi d'élaborer des microtubules de TiO_2 de quelques microns de section, alors que la fonctionnalisation préalable de ces mêmes fibres par des groupements phosphorés conduit à la formation de particules discrètes de TiO_2 submicrométriques ($\varnothing = 100$ nm).

Par ailleurs, il convient de remarquer que les matériaux composites formés de fibres de carbone activées recouvertes de TiO_2 pourraient trouver des applications très prometteuses en tant que photocatalyseurs ou comme capteurs de gaz. Dans ce type de matériau, les fibres de carbone apporteraient, outre leur excellente tenue mécanique, un fort potentiel d'adsorption permettant la rétention du polluant (cas d'un photocatalyseur) ou la concentration de l'espèce à détecter (cas d'un capteur). Enfin, l'interaction du TiO_2 avec la lumière et l'espèce qui est adsorbée par la fibre de carbone devrait être favorisée par la localisation de l'oxyde à la « frontière » entre la fibre de carbone et l'atmosphère environnante.

Note et références

- (1) L'aire BET (A_{BET}) est déterminée par adsorptions successives d'azote à la température de 77,2 K en supposant que les molécules gazeuses forment une monocouche à la surface du solide conformément au modèle d'adsorption développé en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET).
- [1] Ilisz I., Dombi A., Mogyorosi K., Dekany I., Photocatalytic water treatment with different TiO_2 nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate adsorbents, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, 230, p. 89.
- [2] Shen Y.S., Ku Y., Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/ TiO_2 process in the presence of ozone, *Chemosphere*, **2002**, 46, p. 101.
- [3] Anandan S., Yoon M., Photocatalytic activities of the nano-sized TiO_2 supported on Y-zeolites, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2003**, 4, p. 5.
- [4] Ding Z., Hu X., Yue P.L., Lu G.Q., Greenfield P.F., Synthesis of anatase TiO_2 supported on porous solids by chemical vapour deposition, *Catalysis Today*, **2001**, 68, p. 173.
- [5] Ao C.H., Lee S.C., Yu J.C., Photocatalyst TiO_2 supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 156, p. 171.
- [6] Zou X., Maesako N., Nomiyama T., Horie Y., Miyasaki T., Photo-rechargeable battery with TiO_2 /carbon fiber electrodes prepared by laser deposition, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2000**, 62, p. 133.
- [7] Yamashita H., Harada M., Tani A., Honda M., Takeuchi M., Ichihashi Y., Anpo M., Ywamoto N., Itoh N., Hirao T., Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for the purification of water, *Catalysis Today*, **2000**, 63, p. 63.

Philippe Rodriguez

est doctorant au Laboratoire des multimatériaux et interfaces (LMI) de Lyon 1*.

Laurence Reinert est maître de conférences et Hervé Fuzellier est professeur de chimie minérale au Laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'Université de Savoie**.

Marc Comet

est post-doctorant au CEA le Ripault***.

* LMI, UMR CNRS 5615, Bât. Berthollet, 2^e étage, Université Claude Bernard - Lyon 1, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04 72 44 82 31. Fax : 04 72 44 06 18. Courriel : poteseso@yahoo.fr

** Laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'Université de Savoie, Savoie Technolac, 73376 Le Bourget du Lac Cedex. Tél. : 04 79 75 81 22. Fax : 04 79 75 88 05. Courriels : Laurence.Reinert@univ-savoie.fr; herve.fuzellier@univ-savoie.fr

*** CEA le Ripault, 37260 Monts. Tél. : 02 47 34 56 78. Fax : 02 47 34 51 42. Courriel : marc.comet@univ-savoie.fr ou marc.comet@cea.fr

Synthèse et caractérisation des complexes alkyles de l'hafnium supportés sur silice

Géraldine Tosin, Catherine C. Santini, Mostafa Taoufik et Jean-Marie Basset

Résumé La chimie organométallique de surface a pour objectif de préparer des systèmes catalytiques bien définis dans lesquels la surface se comporte comme un ligand traditionnel de la chimie de coordination et qui sont caractérisés par les outils spectroscopiques de la chimie moléculaire et de la science des surfaces. Dans cette courte communication, cette approche est illustrée par la synthèse sélective et la caractérisation du complexe de surface (1) : $(\equiv\text{SiO})\text{HfNp}_3$.

Mots-clés **Hafnium, silice, chimie organométallique de surface.**

Abstract **Synthesis and characterization of silica supported hafnium complexes**

The surface organometallic chemistry represents an approach to the preparation of well-defined active sites, the possibility of observing elementary reaction steps and the development of a fundamental basis for the synthesis of tailor-made catalysts. This approach has been exemplified by the perfectly well-defined complex of hafnium supported on a silica surface (1) : $(\equiv\text{SiO})\text{HfNp}_3$.

Keywords **Hafnium, silica, surface organometallic chemistry.**

La chimie organométallique de surface a pour objectif de préparer des systèmes catalytiques bien définis permettant de réaliser, pour une réaction catalytique donnée, la sphère de coordination adaptée [1].

La stratégie d'« ingénierie moléculaire » de la synthèse du site actif est basée sur plusieurs concepts :

- Possibilité de considérer la surface comme un ligand traditionnel de la chimie organométallique ou de coordination : par exemple sur un oxyde, la surface pourra jouer le rôle de ligand X, X₂, X₃, LX etc. (figure 1).

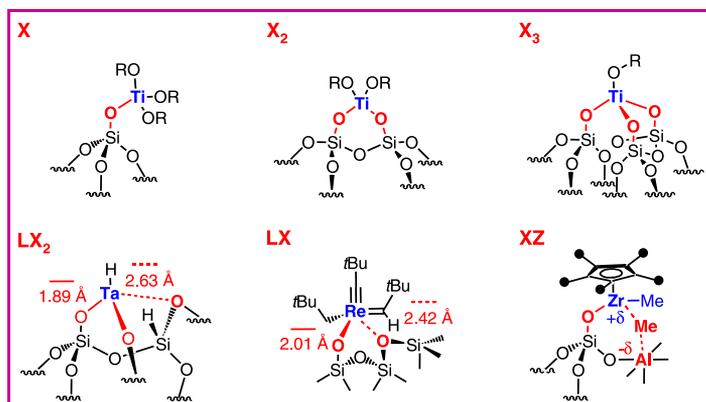


Figure 1 - Exemples de complexes dans lesquels la surface joue le rôle de ligand X, X₂, X₃, LX, LX₂, XZ [1].

- Possibilité d'ajouter sur le métal des ligands « spectateurs » de la chimie moléculaire capables de régir les problèmes d'activité, de sélectivité et de durée de vie.
- Possibilité d'introduire des ligands qui permettent de rentrer directement dans le cycle catalytique. Il n'est alors plus nécessaire d'« attendre » que le catalyseur se mette en équilibre avec le(s) réactif(s) ou le(s) produit(s) pour accéder à l'activité recherchée :

- ligands hydrures ou alkyles pour la polymérisation des oléfines [2], la dépolymérisation des polyoléfines [3] et la métathèse des alcanes [1] ;
- ligands oxo, alkoxy ou peroxy dans les réactions d'oxydation ou d'époxydation [1] ;
- ligands carbènes ou carbynes [4] pour la métathèse des oléfines ou des acétyléniques ;

- ligands alkoxy ou acétylacétonates dans les réactions de trans-estérification [5], etc.

Cette chimie permet d'accéder à des sites uniques, c'est-à-dire uniformes en structure et composition chimique. Cette « unicité de site » rend possible l'emploi de tous les outils spectroscopiques de la chimie moléculaire et de la science des surfaces avec un niveau de confiance relativement élevé. Il en résulte une connaissance précise de la structure de ces espèces au niveau atomique et moléculaire [6].

Au niveau du laboratoire, cette approche COMS sur oxydes permet d'accéder à des réactions aussi variées que (figure 2) :

- la dépolymérisation Ziegler-Natta avec les complexes hydruro du zirconium liés à la surface de la silice par deux ou trois atomes d'oxygène [2] ;
- la métathèse des alcanes, la métathèse croisée entre le méthane et les alcanes supérieurs, le couplage non oxydant du méthane en éthane avec les hydrures de Ta liés à deux atomes d'oxygène de la surface [1] ;
- la métathèse des oléfines avec les complexes néopentyl-néopentylidène, néopentylidyne du Re greffés de façon covalente à la surface de la silice ;
- la transestérification des esters avec les complexes alkoxy du zirconium greffés sur la silice par une, deux ou trois liaisons $\equiv\text{Si-O}$ - [5] ;

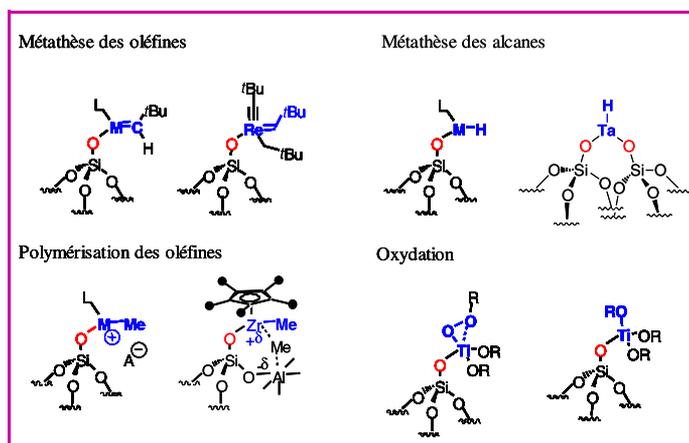


Figure 2 - Exemples de complexes organométalliques de surface bien définis et leur utilisation en catalyse [1].

- l'époxydation des oléfines avec les complexes alkoxy du titane liés de façon covalente à un, deux ou trois atomes d'oxygène de la surface de la silice [1] ;
- la polymérisation des oléfines avec les métallocènes cationiques du Zr [7].

Résultats

Cette communication illustre la démarche et décrit les premiers résultats concernant la chimie organométallique de l'hafnium. L'objectif est de créer sur la silice, une, deux, trois liaisons $\equiv\text{Si-O-Hf}$ par une stratégie de synthèse multiétapes sélective décrite dans la *figure 3*. Ces catalyseurs originaux à base d'hafnium seront utilisés dans des réactions catalytiques d'époxydation et d'hydrogénolyse des paraffines et des polyoléfines [3].

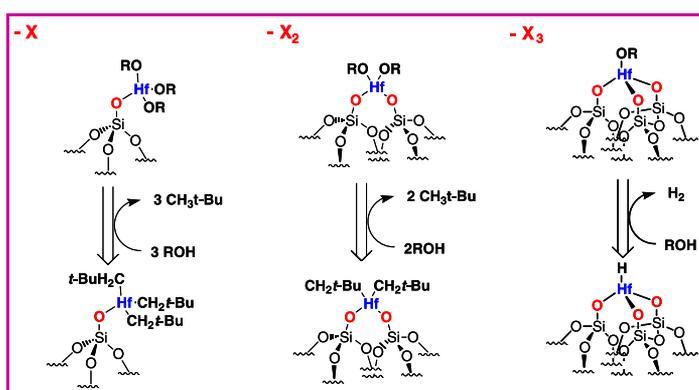


Figure 3 - Stratégie de synthèse multiétapes sélective d'espèces ayant une, deux, trois liaisons $\equiv\text{Si-O-Hf}$.

Nous décrivons la préparation sélective de l'espèce organométallique de l'hafnium supportée monosiloxy-trisnéopentylhafnium (1) obtenue par réaction de HfNp_4 avec une silice deshydroxylée à 800°C ; la synthèse et la caractérisation de (1) sont résumées dans la *figure 4*.

Au cours de la réaction, il se dégage une molécule de néopentane par hafnium greffé. L'analyse élémentaire du solide (1) obtenu, (3,5 % Hf et 3,2 % C, i.e. 15 C/Hf) permet de déterminer la structure de (1) qui possède donc une seule liaison avec la surface et conserve ses trois groupes néopentyles. La structure est confirmée par le dégagement gazeux de $2,6 \pm 0,3$ moles de néopentane par mole d'hafnium lors de l'hydrolyse de (1).

L'espèce de surface (1) présente en RMN solide ^{13}C CP-MAS les pics caractéristiques du carbone secondaire à 108 ppm et du carbone des groupements méthyles à 37 ppm.

Dans le spectre infrarouge du greffage de (1), on observe la disparition totale de la bande de vibrations $\nu(\text{OH})$ des silanols libres à 3747 cm^{-1} et l'apparition des bandes de vibrations $\nu(\text{C-H})$ à 2955 et 2866 cm^{-1} et de déformation $\delta(\text{C-H})$ à 1466 et 1362 cm^{-1} , caractéristiques des ligands néopentyles.

La réaction avec l'oxygène sec est instantanée et totale, il se forme une espèce de surface unique ayant trois ligands alkoxy (2). La RMN ^{13}C CP-MAS de (2) présente trois signaux distincts caractéristiques du carbone secondaire à 82 ppm, du carbone quaternaire à 33 ppm et du carbone des groupements méthyles à 25 ppm (*figure 4*).

Perspectives

Ce premier dérivé, $(\equiv\text{SiO})\text{HfNp}_3$, parfaitement défini devrait nous permettre d'obtenir toute une famille d'autres composés de surface, avec des liaisons M-C (complexes

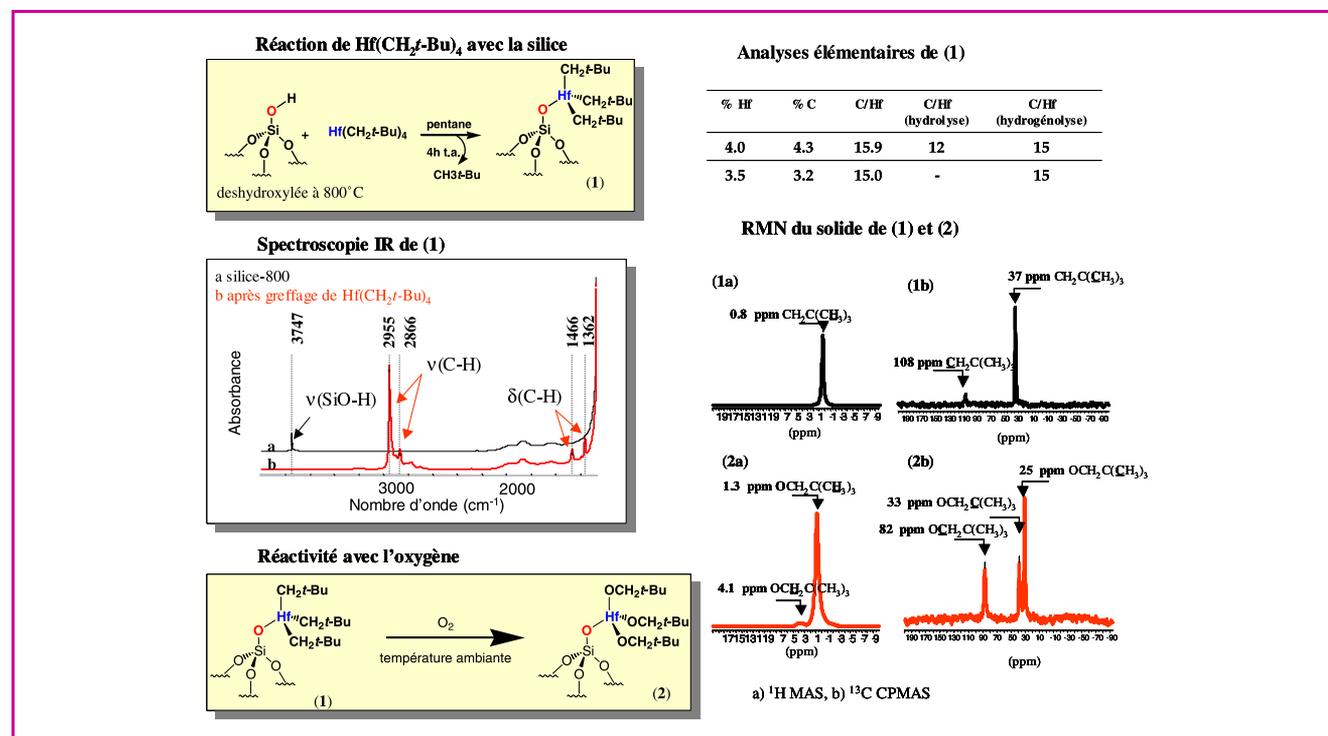


Figure 4 - Synthèse et caractérisation de (1) et (2).

alkyles, alkylidènes, alkylidynes, cyclopentadiényles), M-N (complexes amido, imido ou nitrido) ou M-O (complexes alcoxy, peroxy ou oxo).

Cette approche permet donc de maîtriser la synthèse et de contrôler la structure du site actif en catalyse. Ainsi, tout en conservant le même environnement de ligand du métal, il est possible de substituer un métal à un autre présentant des propriétés physico-chimiques plus adaptées à la problématique imposée par la réaction catalytique. Dans le cas de la réaction d'époxydation des oléfines avec des catalyseurs à base de titane et/ou de zirconium, l'un des problèmes majeurs est celui de la perte du métal par lixiviation. Le contrôle du nombre de liaisons $\equiv\text{Si-O-Hf}$ devrait permettre d'appréhender ce phénomène.

Références

- [1] a) Copéret C., Chabanas M., Petroff Saint-Arroman R., Basset J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 152 ; b) Basset J.-M., Lefebvre F., Santini C.C., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, p. 1703.
 [2] Jezequel M., Dufaud V., Ruiz-Garcia M.J., Carrillo-Hermosilla F., Neugebauer U., Niccolai G.P., Lefebvre F., Bayard F., Corker J., Fiddy S.,

Evans J., Broyer J.-P., Malinge J., Basset J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 3520.

- [3] Dufaud V., Basset J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 806.
 [4] Basset J.-M., Chabanas M., Copéret C., German patent 10046143.
 [5] Chabanas M., Baudouin A., Copéret C., Basset J.-M., Ferret N., Dufaud V., Salinier V., Basset J.-M., French patent 2747675.
 [6] Chabanas M., Baudouin A., Copéret C., Basset J.-M., RMN du solide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 2062 ; Taoufik M., de Mallmann A., Prouzet E., Saggio G., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., EXAFS, *Organometallics*, **2001**, *20*, p. 5518.
 [7] Millot N., Cox A., Santini C.C., Molard Y., Basset J.-M., *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, p. 1438.

Géraldine Tosin est doctorante, **Catherine C. Santini** est directeur de recherche CNRS, **Mostafa Taoufik** est ingénieur de recherche CNRS et **Jean Marie Basset** est membre de l'Académie des sciences et directeur de recherche CNRS au Laboratoire de chimie organométallique de surface à l'ESCE Lyon*.

* Laboratoire de chimie organométallique de surface, UMR 9986 CNRS, ESCPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69626 Villeurbanne Cedex.

Tél. : 04 72 43 18 10. Fax : 04 72 43 17 95.
 Courriel : santini@cpe.fr

Utilisation de colonnes à base d'oxyde de zirconium dans les techniques séparatives miniaturisées

Jérôme Randon, Myriam Crosnier de Bellaistre et Jean-Louis Rocca

- Résumé** L'oxyde de zirconium a été utilisé pour la production de capillaires servant dans les techniques séparatives miniaturisées. Dans un capillaire ayant une surface similaire à celle de la zircone, le flux électro-osmotique peut être facilement contrôlé avec des paramètres physico-chimiques simples tels que le pH, la nature et/ou la concentration d'un électrolyte. Une seconde étape de modification à l'aide d'alkyl phosphate permet la séparation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par électrochromatographie dans un capillaire ouvert. Des capillaires remplis sont aussi utilisés en électrochromatographie capillaire assistée par tension.
- Mots-clés** **Zircone, chromatographie, miniaturisation, électro-osmose.**
- Abstract** **Utilization of zirconia based columns in miniaturized separative techniques**
 Zirconia was used to produce capillaries for microseparative techniques. With a « zirconia-like » surface, the electroosmotic flow can be controlled by simple physicochemical parameters such as pH, nature and concentration of the electrolyte. Further modification by alkyl phosphate compound allows the PAH separation using open-tubular electrochromatography. Packed capillaries were also used in pressurized capillary electrochromatography.
- Keywords** **Zirconia, chromatography, miniaturization, electroosmosis.**

Pour réaliser des séparations en un temps aussi court que possible avec des outils de plus en plus portables, les techniques séparatives ont évolué vers la miniaturisation. Ainsi, l'introduction de capillaire a permis un développement important en chromatographie liquide et en techniques électrocinétiques. La taille des colonnes a diminué, et des capillaires de 75 μm de diamètre interne, remplis de phase stationnaire, sont actuellement utilisés en nanochromatographie.

Parallèlement, les techniques électrocinétiques capillaires, utilisant le phénomène d'électro-osmose pour déplacer un liquide à l'intérieur d'un capillaire, ont été développées dès le début des années 80. L'électrophorèse capillaire de zone est une technique analytique qui permet la séparation d'espèces chargées sous l'effet d'une différence de potentiel appliquée aux extrémités d'un capillaire ouvert de faible diamètre interne : les espèces chargées migrent à leur vitesse propre par électrophorèse et subissent dans un même temps un déplacement longitudinal créé par le phénomène d'électro-osmose généré par les charges de surface du capillaire.

Ces approches peuvent être combinées lors de l'application d'un champ électrique sur une colonne chromatographique dans une technique appelée électrochromatographie capillaire. Au déplacement de la phase mobile par électro-osmose et à la séparation des solutés chargés par électrophorèse, se rajoute un processus de partage sur la phase stationnaire qui induit une séparation des solutés neutres.

Actuellement, le nombre élevé de publications scientifiques consacrées à ces techniques atteste de l'intérêt qu'elles suscitent dans de nombreux domaines. La rapidité, la très faible consommation de solvant et d'échantillons, la grande efficacité et les possibilités de couplage demeurent les principaux avantages des techniques séparatives miniaturisées.

Dans toutes ces techniques, la liste des matériaux inorganiques utilisés comme support de phase stationnaire est actuellement quasiment limitée à la silice, mis à part les supports à base de carbone graphitisé ; les évolutions récentes dans le domaine de la synthèse des supports ont fait émerger des matériaux hybrides à base silice résistant aux solutions basiques.

Parallèlement, la zircone apparaît comme un matériau alternatif à la silice pour des applications en chromatographie en phase liquide. Elle est utilisée comme support pour des phases stationnaires de type polybutadiène ou polystyrène, car elle possède une grande résistance mécanique, chimique et thermique, ce qui confère à ces ensembles de bonnes aptitudes pour une utilisation dans des milieux très basiques, à haute température ou sous très forte pression. D'autre part, la surface de ce matériau est couverte de groupements ZrOH qui sont susceptibles, en agissant comme une base ou comme un acide, de se protoner ou se déprotoner en fonction du pH du milieu auquel ils sont opposés. Ainsi, une telle surface sera à même d'induire un phénomène d'électro-osmose lors de l'application d'un champ électrique aux extrémités d'un capillaire dont la surface interne ou la surface du matériau de remplissage possèdera des groupements ZrOH. Nous avons donc développé au laboratoire plusieurs outils à base d'hydroxyde de zirconium allant du capillaire ouvert jusqu'au capillaire rempli.

Électrophorèse capillaire

Une modification d'un capillaire de silice a été effectuée en faisant réagir du propoxyde de zirconium en milieu anhydre avec les groupements silanols situés sur la surface interne du capillaire. Après rinçage puis hydrolyse des groupements Zr-OPr résiduels, la surface du capillaire se comporte de façon très similaire à la surface de la zircone lors d'une utilisation sous champ électrique. En fonction du pH de la solution, un flux électro-osmotique anodique ou cathodique peut être obtenu avec une inversion de sens observée pour un pH de 5 ; ce pH est voisin du point isoélectrique de la zircone généralement estimé entre pH 6 et pH 7. De plus, l'ajout d'anion ou de cation à valence multiple dans l'électrolyte permet de contrôler le signe et la valeur de la mobilité électro-osmotique dans un tel capillaire [1-2]. Ce type de capillaire a été appliqué à la séparation d'antihistaminiques pour lesquels la séparation ne pouvait être réalisée avec un tube de silice, et pour lesquels une résolution satisfaisante a pu être obtenue par une inversion du flux électro-osmotique. Nous avons aussi démontré les potentialités de ces tubes lors de séparations effectuées en milieu acide, alors que pour ces pH, le flux électro-osmotique était très faible dans un capillaire de silice, ce qui conduisait à des temps d'analyse prohibitifs.

Électrochromatographie

Prolongeant ces travaux, des capillaires de faible diamètre interne (20 μm) ont été greffés en surface à l'aide d'alkyl phosphate, créant une phase stationnaire hydrophobe qui permet une séparation par un mécanisme de partage [3]. Ces tubes ont permis la séparation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avec une très grande efficacité, supérieure à 50 000 (figure 1).

Des capillaires remplis avec des particules de zircone recouverte de polybutadiène (Zr-PBD® Zirchrom) ont ensuite été réalisés et utilisés en nanochromatographie assistée par tension. Dans ce mode, une pression est appliquée en tête de colonne générant un écoulement de la phase mobile à l'intérieur du capillaire par effet hydrodynamique, et simultanément, une différence de potentiel est apposée aux extrémités du capillaire. Comme dans toute technique électrocinétique, cette différence de potentiel induit les deux phénomènes que sont l'électro-osmose et l'électrophorèse.

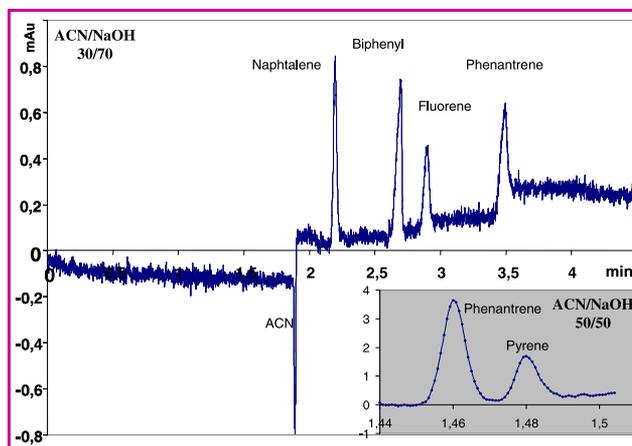


Figure 1 - Séparation d'HAP par électrochromatographie dans un capillaire ouvert modifié par le propoxyde de zirconium puis greffé par du dodecyl phosphate (capillaire : diamètre interne : 20 μm , L = 38 cm, l = 29 cm ; conditions : ACN/NaOH 1 mM).

Nous avons ainsi pu montrer que l'ajout d'un déplacement de la phase mobile par électro-osmose pouvait se révéler bénéfique lorsque les flux hydrodynamique et électro-osmotique étaient dans la même direction car il permettait une réduction du temps d'analyse. Lorsque les flux hydrodynamique et électro-osmotique étaient opposés en direction, la contribution de l'électro-osmose ne se trouvait pas aussi importante que dans la configuration précédente, ce qui n'engendrait pas une réduction drastique du temps d'analyse. Dans chaque cas, l'ajout d'un mécanisme de déplacement des solutés chargés sous l'effet du champ électrique permet un accroissement de sélectivité. Ces aptitudes ont été illustrées lors de la séparation d'un mélange de solutés neutres et de solutés positivement ou négativement chargés.

Conclusion

Les matériaux alternatifs à la silice ultra pure tels que des silices hybrides ou des oxydes de titane et de zirconium sont actuellement proposés par plusieurs fabricants. Leur utilisation reste toutefois conditionnée par une bonne connaissance des mécanismes d'interaction à l'interface support-phase stationnaire-phase mobile qui sont responsables de la séparation des solutés. Il a été ici démontré que les matériaux à base de zircone peuvent servir de base dans les techniques miniaturisées, et que leurs propriétés peuvent être exploitées pour permettre la séparation de plusieurs classes de composés par des techniques électrocinétiques.

Références

- [1] Crosnier de Bellaistre M., Mathieu O., Randon J., Rocca J.-L., Control of electroosmotic flow in zirconia coated capillaries, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 971, p. 199.
- [2] Crosnier de Bellaistre M., Renaud L., Kleimann P., Morin P., Randon J., Rocca J.-L., Streaming current measurements in zirconia coated capillaries, *Electrophoresis*, **2004**, 25, p. 3086.
- [3] Randon J., Crosnier de Bellaistre M., Rocca J.-L., Electrophoretic and electrochromatographic properties of zirconia based capillaries, *Chromatographia*, **2003**, 57, p. 355.

Jérôme Randon est maître de conférences, Myriam Crosnier de Bellaistre est post-doctorante et Jean-Louis Rocca est directeur de recherche au Laboratoire des sciences analytiques de l'Université Claude Bernard*.

* Laboratoire des sciences et stratégies analytiques, UCBL, Bât. 308, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04 72 43 10 79. Fax : 04 72 43 10 78. Courriel : randon@univ-lyon1.fr