



Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux

Mathias Dodin

► To cite this version:

Mathias Dodin. Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH5273 . tel-00714247

HAL Id: tel-00714247

<https://theses.hal.science/tel-00714247>

Submitted on 3 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Haute Alsace

THESE

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline : Chimie

Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494)

Mathias DODIN

Sujet :

**Synthèse de nouveaux solides microporeux
à base de silice en présence de structurants
organiques originaux**

Soutenance prévue le 17 décembre 2010

Commission d'examen :

Pr. H. Gies

Dr. O. Schäf

Dr. J. Patarin

Dr. J.-L. Paillaud

Pr. P. Caullet

Rapporteur, Ruhr-Universität Bochum (Allemagne)

Rapporteur, Université d'Aix-Marseille

Examineur, Université de Haute Alsace

Directeur de thèse, Université de Haute Alsace

Codirecteur de thèse, Université de Haute Alsace

Introduction

Les zéolithes font l'objet d'une intense recherche depuis quelques décennies, en particulier dans l'espoir de découvrir de nouvelles structures susceptibles de trouver une application en catalyse, en adsorption ou en séparation. Si les premières utilisations industrielles des zéolithes étaient sur des matériaux naturels, il s'est vite révélé qu'en jouant sur divers paramètres tels que la composition, la température ou la durée de synthèse, des zéolithes sans équivalent naturel étaient synthétisables en laboratoire. Certaines grandes découvertes telles que l'emploi de structurants organiques, la "méthode fluorure" ou la substitution des atomes de charpente sont à l'origine d'une grande partie des 194 topologies zéolithiques répertoriées à ce jour.

Deux principales voies de recherche ont été mises en avant durant la thèse dans l'optique de découvrir de nouvelles structures zéolithiques. La première concerne la substitution partielle ou totale des atomes de silicium par le germanium. Cet élément présente des caractéristiques physiques et chimiques proches de celles du silicium. Mais, bien qu'ils puissent tous les deux se trouver en coordinence tétraédrique, les éléments Si et Ge se distinguent principalement par l'angle formé par les liaisons T-O-T. Cette différence fondamentale permet, par l'introduction de germanium dans les gels de synthèse, de former des structures qui, d'un point de vue géométrique et énergétique, sont difficiles voire impossibles à obtenir sous forme purement silicique.

Le second axe de recherche concerne l'emploi des molécules organiques structurantes originales. Celui-ci s'est généralisé à partir de 1967 avec les travaux pionniers de Barrer, et depuis lors, la majorité des découvertes de nouvelles structures zéolithiques est allée de pair avec l'utilisation de molécules organiques structurantes originales. En effet, ces molécules, véritables "templates" autour desquels s'édifie la charpente minérale, sont responsables de la porosité des zéolithes ; leur taille, leur géométrie et leur composition chimique vont avoir une influence fondamentale sur les caractéristiques du réseau poreux formé (diamètre, dimensionnalité et forme des canaux). Le choix judicieux d'une molécule organique structurante peut donc être la clé de la découverte de matériaux zéolithiques inédits.

Le but de ce travail de thèse est donc l'obtention de nouveaux solides microporeux de type zéolithique. La démarche suivie sera de réaliser un grand nombre de synthèses

hydrothermales en parallèle en faisant varier les paramètres expérimentaux qui peuvent régir la cristallisation des matériaux recherchés : composition des mélanges, température et durée de synthèse, dilution des milieux, ... Une attention particulière sera portée sur les deux axes de recherche décrits précédemment. L'introduction de germanium dans les gels de synthèse ayant produit d'excellents résultats par le passé au sein du laboratoire (découverte des topologies **UOZ**, **UTL**, ...), cette méthode sera renouvelée et un grand nombre de manipulations seront réalisées en milieu contenant du germanium (des essais en milieu purement silicique ou (Si,Al) seront également effectués). Ensuite, concernant l'emploi des molécules organiques structurantes, plusieurs stratégies seront envisagées. L'utilisation de familles de structurants est une approche privilégiée en synthèse de zéolithes. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux dérivés d'imidazole, qui ont déjà fait l'objet d'une étude poussée, notamment aux Etats-Unis par l'équipe du Pr. Zones. Différents dérivés d'imidazole, se distinguant par le nombre et la taille des substituants, seront engagés en synthèse. Une autre stratégie consiste à concevoir des molécules organiques structurantes de manière à optimiser les chances de former des matériaux microporeux. En considérant les différentes exigences auxquelles un template idéal doit répondre, nous avons imaginé une série de molécules originales dérivées du pyrrole ; ces molécules n'étant pas disponibles dans le commerce, elles seront élaborées à partir de réactifs simples puis testées en synthèse hydrothermale.

Le plan de ce manuscrit de thèse se présente de la manière suivante :

Nous commencerons par un chapitre bibliographique présentant d'abord les zéolithes de manière générale (définition, historique, synthèse) puis les structures contenant du germanium en particulier. Une partie importante sera consacrée au rôle des molécules organiques structurantes en synthèse de zéolithes.

Le deuxième chapitre détaillera les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation mises en œuvre durant la thèse.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons aux résultats obtenus lors des synthèses réalisées en présence de dérivés d'imidazolium. Deux nouveaux germanosilicates, nommés respectivement IM-16 et IM-20, et possédant chacun une topologie inédite, ont été découverts durant cette étude. La démarche d'optimisation de synthèse, les analyses et la structure de ces deux zéolithes seront détaillés dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre sera consacré à un troisième matériau zéolithique nouveau, IM-17, obtenu en présence du cation décaméthonium. Comme pour les zéolithes IM-16 et IM-20, le travail d'optimisation sera mis en avant ainsi que la description détaillée de la structure.

Enfin, le cinquième chapitre présentera l'élaboration et les essais en synthèse de deux molécules originales développées avec l'aide des chercheurs du laboratoire de Chimie Organique Bioorganique et Macromoléculaire (COBM). Ces molécules auront pour l'instant permis suivant les conditions de synthèse l'obtention de plusieurs matériaux zéolithiques connus dont IM-12 (**UTL**), découvert il y a quelques années à Mulhouse.

CHAPITRE I. Etude bibliographique : les zéolithes et leur synthèse en présence de germanium

1 Les zéolithes : définition et structure	5
2 Historique des principales découvertes sur les zéolithes	9
3 Synthèse de zéolithes	10
3.1 Principes et mécanismes de synthèse	10
3.2 Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolithes	16
4 Le germanium en synthèse de zéolithes	21
4.1 L'élément germanium : propriétés	21
4.2 Historique de la synthèse de zéolithes en présence de germanium	22
4.3 Effet de l'ajout de germanium sur la stabilité des matériaux zéolithiques.....	36
5 Les molécules organiques structurantes en synthèse de zéolithes	39
5.1 Effet structurant et modélisation.....	39
5.2 Stratégies de synthèse de zéolithes	42
6 Objectif et démarche du travail de thèse	45
Références bibliographiques	47

CHAPITRE I. Etude bibliographique : les zéolithes et leur synthèse en présence de germanium

1 Les zéolithes : définition et structure

Le mot "zéolithe" vient du Grec zeô (qui signifie littéralement "je bous") et lithos ("pierre") ; cette dénomination est à mettre au compte du minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt, qui l'emploie dès 1756 ^[1] pour décrire le comportement de certains minéraux, tels que la stilbite, qui dégagent de la vapeur et semblent donc bouillir lorsqu'ils sont chauffés à une température supérieure à 100°C.

Les zéolithes sont des tecto(alumino)silicates cristallisés dont la structure est formée par un enchainement régulier de tétraèdres TO_4 , où T représente les éléments aluminium, silicium... (Figure 1) Cette organisation, dans laquelle les éléments T sont liés par des atomes d'oxygène, génère des micropores (caractérisés par un diamètre d'ouverture inférieur à 20 Å selon les règles de l'IUPAC ^[2]). Cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide. Ceci est illustré par l'exemple de la zéolithe A ^[3] (topologie **LTA**) sur la Figure 2. Sur cette figure, seuls les atomes T de la charpente sont représentés, comme c'est le cas usuellement, afin de faciliter la visualisation des cages et des canaux (les atomes d'oxygène sont placés au milieu des arêtes).

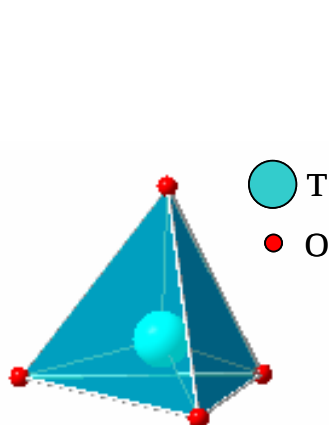


Figure 1 : Tétraèdre TO_4

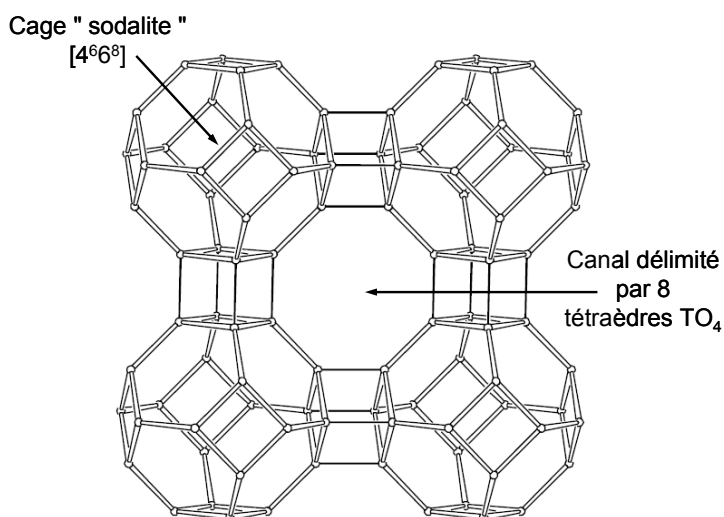


Figure 2 : Exemple de structure zéolithique :
la topologie **LTA** ^[3].

Ces canaux ont la particularité d'avoir un diamètre compatible avec un grand nombre de molécules usuelles (3 à 20 Å), procurant ainsi aux zéolithes des applications comme tamis moléculaires ^[4] (sous réserve que la microporosité soit ouverte, c'est-à-dire que les canaux sont reliés entre eux et débouchent sur le milieu extérieur ^[5]). Le système poreux d'une zéolithe peut être mono- (1D), bi- (2D) ou tridimensionnel (3D), et chaque système unique est désigné par sa topologie. Les ouvertures des canaux sont généralement caractérisées par le nombre d'éléments T qui les composent (par exemple, 8MR signifie que l'on est en présence de cycles à 8 tétraèdres, ou 8-member ring, comme dans le cas de la zéolithe A). Dans la suite de ce travail, les notations adoptées seront du type "3D x 8MR" pour signifier un réseau tridimensionnel de canaux délimités par des cycles à 8 tétraèdres, par exemple. En ce qui concerne les cages, les notations adoptées sont du type $[m^x n^y p^z \dots]$, où les paramètres x, y et z indiquent respectivement le nombre de fois où les cycles délimités par m, n ou p tétraèdres interviennent dans cette cage.

Une structure zéolithique peut être vue comme un assemblage d'unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU, en Anglais). Ces SBU, au nombre de 23, sont toujours non chirales et peuvent contenir jusqu'à 16 atomes T. De plus, elles sont choisies en considérant que toute la structure peut être décrite par un seul type de SBU (Figure 3). Dans certains cas, il est nécessaire de recourir à une combinaison de SBU pour pouvoir décrire un matériau ^[6]. Une maille élémentaire contient toujours un nombre entier de ces unités de construction. Il convient de préciser ici que ces SBU sont uniquement des unités de construction théoriques et ne doivent pas être considérées comme des espèces qui seraient présentes en solution dans les milieux de synthèse des matériaux zéolithiques, en d'autres termes, elles ne sont pas du tout indicatives du mécanisme de formation.

Un certain nombre d'unités, telles que les doubles-cycles à 6 ou les cages sodalites, apparaissent dans différentes structures et peuvent s'avérer utiles pour rechercher des ressemblances et définir des "liens de parenté" entre matériaux. Ces unités sont appelées unités de construction composites (CBU : Composite Building Units) et sont actuellement au nombre de 47 ^[7]. Contrairement aux SBU, il n'est pas nécessaire qu'elles soient chirales ou puissent décrire entièrement une structure. Une CBU particulièrement intéressante dans le cadre de ce travail de thèse est l'unité constituée d'un double-cycle à 4 tétraèdres notée d4r, à laquelle il sera souvent fait référence dans les chapitres suivants (Figure 4).

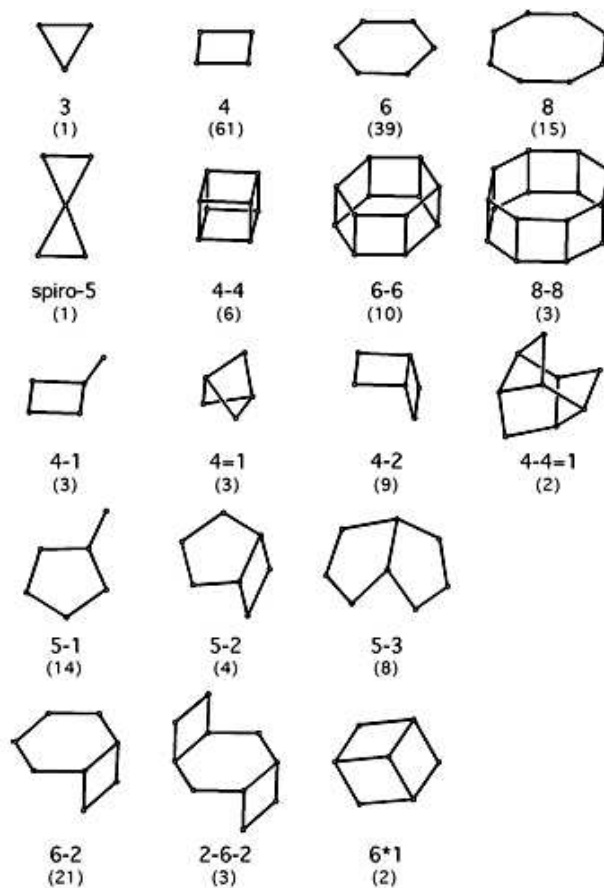


Figure 3 : Unités de construction secondaires (SBU) et leur symbole ; entre parenthèses est indiquée la fréquence d'apparition parmi les topologies connues. Chaque arête correspond à une liaison T-O-T ^[6].

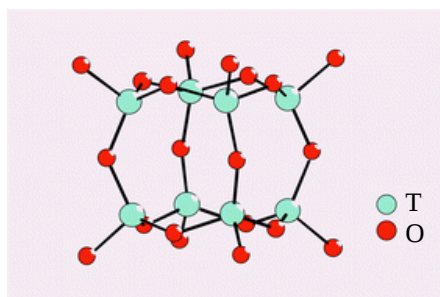


Figure 4 : Unité de construction composite (CBU) d4r.

Les atomes d'aluminium présents dans une zéolithe vont, de par leur valence, générer une charge au sein de la structure. En effet, l'aluminium ayant un degré d'oxydation +III, sa substitution à des atomes de silicium (degré d'oxydation +IV) crée un déficit de charges. Par rapport à une zéolithe purement silicique et électriquement neutre, un matériau de type

aluminosilicate sera donc chargé globalement négativement. Ce déficit de charges positives est à l'origine de la présence de cations de compensation dans la zéolithe : cations alcalins (Na^+ , K^+ ...), métaux (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) mais aussi composés organiques vont ainsi assurer l'électroneutralité du matériau^[8]. Par ailleurs, les zéolithes contiennent des quantités variables d'eau dans leurs pores qui pourront en être retirées par chauffage voire lors d'une calcination, d'où le dégagement de vapeur d'eau observé lors du chauffage de ce type de matériau. D'une manière générale, la formule chimique d'un aluminosilicate peut s'écrire de la manière suivante : $\text{M}_{x/n}(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_{2(x+y)}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$ où M représente le cation échangeable de valence n et $(\text{H}_2\text{O})_z$ représente l'eau d'hydratation.

Aujourd'hui, le terme zéolithe ne désigne plus seulement les aluminosilicates, mais plus généralement tout solide microporeux cristallisé à base de silicium et dont une partie du silicium est substitué par un ou plusieurs autres éléments (Ga, B, Ge...).

Les zéolithes font actuellement l'objet d'une recherche importante, l'objectif étant de réussir à obtenir des matériaux zéolithiques présentant les caractéristiques les plus adéquates pour une application particulière en catalyse, adsorption sélective ou échange d'ions. Ainsi, de nombreux travaux ayant pour but de synthétiser des matériaux de topologies nouvelles ont été effectués lors des dernières décennies. Lorsqu'une nouvelle topologie est découverte, un code structural composé de trois lettres lui est attribué par la Commission des Structures de l'Association Internationales des Zéolithes (IZA). Ce code est généralement lié au nom du matériau ou de l'équipe de recherche à l'origine de sa découverte, par exemple la topologie **UOZ** du matériau IM-10 provient de **M**ulhouse **O**ne-**Z**ero. A ce jour, il existe 194 codes structuraux uniques^[6]. En dehors des paramètres physiques, comme la température ou la durée de synthèse, la composition du mélange réactionnel et en particulier la nature des espèces organiques structurantes (cations minéraux ou organiques, espèces neutres organiques) ont une influence déterminante sur le type de matériau obtenu.

D'autre part, certains traitements post-synthèse comme la désalumination^[9] permettent d'adapter un matériau zéolithique à une utilisation précise en modifiant ses propriétés (acidité, porosité...).

2 Historique des principales découvertes sur les zéolithes

Les zéolithes sont actuellement l'une des plus importantes classes de matériaux inorganiques en raison de leurs multiples applications non seulement en tant qu'échangeurs d'ions et tamis moléculaires, mais aussi en tant que catalyseurs. Leurs caractéristiques les rendent très intéressantes sur le plan industriel et expliquent la recherche active sur la synthèse et les propriétés des nouveaux matériaux zéolithiques^[10].

Le XIX^{ème} siècle a vu les premières utilisations industrielles des zéolithes, par exemple leurs capacités d'adsorption et d'échange cationique ont été démontrées dès 1858^[11] puis mises à profit sur certains aluminosilicates naturels. La dénomination de "tamis moléculaire" est proposée par McBain^[4] en raison des aptitudes de séparation observées sur ces matériaux. Il faudra ensuite attendre près d'un demi-siècle pour que soient synthétisées les premières zéolithes en laboratoire. Celles-ci, de type aluminosilicate, sont préparées en présence de cations alcalins, et il a alors été découvert qu'en faisant varier les conditions de synthèse telles que la composition du gel, la température ou la durée, il était possible d'obtenir différents matériaux^[12]. L'intensification de la recherche sur la synthèse de zéolithes a lieu à partir des années 1940, avec la découverte de nouvelles phases zéolithiques sans équivalent naturel (zéolithes A^[13] et X^[14] dès la fin des années 1950).

C'est à partir des années 60, suite aux travaux fondateurs de Barrer^[15], que se généralise l'emploi des structurants organiques (principalement des amines ou des cations ammonium quaternaires). Cette avancée majeure a permis la découverte de nombreuses nouvelles topologies (zéolithe Bêta^[16]) ainsi que la possibilité d'incorporer davantage de silicium au sein des structures zéolithiques, permettant ainsi la synthèse de la première zéolithe purement silicique en 1977^[17]. Les zéolithes purement siliciques possèdent une charpente neutre et ne contiennent pas de cations de compensation. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilie de leur surface interne qui permet leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques.

Une autre découverte majeure, initiée par Flanigen^[18] puis reprise par Guth^[19], a lieu durant la décennie suivante : en utilisant l'ion fluorure en tant que minéralisateur (méthode appelée "voie fluorure"), il est possible de travailler dans des solutions moins sursaturées en espèces siliciques et dont le pH est compris entre 5 et 9. Cette méthode, développée au

Laboratoire de Matériaux Minéraux de Mulhouse, a permis la découverte de nombreuses nouvelles zéolithes ^[20] (telles que l'octadécasil ^[21]).

L'éventail des possibilités s'élargit encore à l'aube des années 80. En effet, la modification des atomes de charpente "traditionnels" va révéler des voies de recherche encore inédites jusque-là. Ainsi, grâce à l'utilisation de sources de phosphore et d'aluminium, le premier solide de type aluminophosphate (AlPO) est synthétisé en 1982 ^[22]. Les AlPO possèdent une charpente globalement neutre avec un caractère hydrophile, contrairement à celle des zéolithes purement siliciques. S'inspirant de ces résultats, des chercheurs incorporent ensuite dans les milieux de synthèse d'autres éléments trivalents (gallium) ou divalents (zinc, cobalt), donnant naissance aux familles de matériaux que sont les GaPO, MeAPO et SAPO. Parmi ces matériaux, certains possèdent des topologies caractérisées par des ouvertures de canaux remarquables, comme l'AlPO VPI-5 (**VFI**, 1D x 18MR ^[23]) et le GaPO Cloverite (**-CLO**, 3D x 20MR ^[24]).

Plus récemment, la substitution, partielle ou totale, des atomes de silicium et/ou d'aluminium par des éléments susceptibles d'adopter une géométrie différente, est à l'origine de nombreux nouveaux types de matériaux microporeux (les éléments les plus couramment utilisés étant Ti ^[25], Zn ^[26], Ga ^[27], B ^[28], Ge ^[29] ...).

3 Synthèse de zéolithes

3.1 Principes et mécanismes de synthèse

Une zéolithe synthétique s'obtient généralement par traitement hydrothermal, c'est-à-dire en introduisant le gel réactionnel dans un autoclave placé ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée (la température étant comprise entre 60 et 200°C), en présence d'un agent minéralisateur qui peut être l'ion hydroxyde (pH basique : 11-14) ou fluorure (pH proche de la neutralité : 5-9). Le mélange contient en outre les sources d'éléments T (à savoir le silicium et l'aluminium, le germanium...), l'agent structurant (qui peut être inorganique ou organique) et enfin un solvant (généralement de l'eau, mais il existe également un certain nombre de synthèses réalisées en présence d'éthylène glycol ^[30], de pyridine ^[31] ...). Des synthèses utilisant un chauffage micro-ondes ont également été reportées ^[32]. Le mécanisme de formation de ces

matériaux n'est cependant pas encore bien clarifié, et plusieurs hypothèses ont été formulées depuis quelques décennies.

Lorsque la recherche sur la synthèse de zéolithes s'est intensifiée à partir des années 1940, deux mécanismes ont été proposés respectivement par Barrer^[12] et Flanigen^[33] (Figure 5). Barrer propose un schéma de cristallisation à partir d'espèces dissoutes, dans lequel la nucléation a lieu directement en solution. Selon ce principe, la croissance des nuclei s'effectue suite à l'incorporation d'espèces présentes en solution, sous forme d'anions silicates formés après dissolution de la phase amorphe. La phase solide du gel constitue alors un réservoir de réactifs, et la dissolution des espèces siliciques et aluminiques est favorisée par la présence de l'agent minéralisateur^[4].

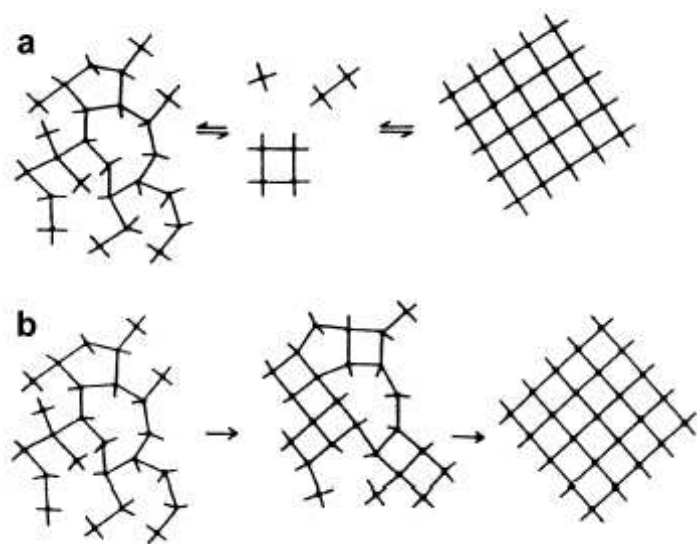


Figure 5 : Mécanismes de formation des zéolithes. a) Formation à partir d'espèces dissoutes
b) Réarrangement de la phase solide du mélange réactionnel^{[34] [35]}.

Flanigen considère plutôt un mécanisme de réorganisation de la phase solide, dans lequel la nucléation a lieu au sein de cette phase solide. Il s'agit là d'une cristallisation se traduisant par une transformation solide – solide. Les ions hydroxydes présents dans le gel conduisent à la dissociation de la phase amorphe (solide) en tétraèdres, puis des unités anioniques polyédriques similaires à celles prédites par Barrer se forment sous l'action des cations dans la phase solide^[33].

Le mécanisme proposé par Barrer se voit conforté par Zhdanov^[36] et Kerr^[37], qui font une distinction entre la phase amorphe et les "nuclei" (ici des cristaux du produit final étaient utilisés comme germes). Dans ce système, le solvant circule d'une phase solide à l'autre, entraînant avec lui les molécules structurantes et les agents minéralisateurs. Ceci confère à la solution un rôle majeur, celui de vecteur de transport aux espèces dissoutes. Par ailleurs, la phase solide acquiert un rôle de réservoir, en équilibre avec la phase liquide. Sous l'action de la chaleur et du minéralisateur, elle se dissout progressivement en relâchant des espèces solubles qui sont consommées lors de la formation des nuclei puis pendant leur croissance.

Les travaux de Ciric^[38] viennent appuyer les thèses de Kerr et Zhdanov. Selon lui, le mécanisme de croissance est lié au transport des espèces en solution, sous la forme d'unités anioniques polyédriques.

Une autre approche a été entreprise par Burkett et Davis^[39] dans le cas de zéolithes à forte teneur en silicium, et qui met en avant le rôle de l'agent structurant. En étudiant la synthèse de la silicalite-1 (**MFI**) en présence du cation tétrapropylammonium (TPA⁺), ils ont proposé un mécanisme en trois étapes. Tout d'abord ils ont observé un phénomène de "clathratisation" des molécules organiques par l'eau, c'est-à-dire une réaction de rejet des espèces organiques par les molécules H₂O. Ensuite, les molécules d'eau placées autour des cations TPA⁺ sont remplacées par des espèces siliciques selon un "mécanisme de réplication", cette "réplication" eau-silicate étant favorisée d'un point de vue thermodynamique. Enfin, on assiste à un assemblage et une croissance des entités organominérales conduisant à la charpente zéolithique (Figure 6). Les auteurs ont par ailleurs montré qu'en présence de cations tétraéthanolammonium (similaires du point de vue géométrique aux cations TPA⁺) aucune cristallisation n'est observée. Dans ce dernier cas, les fortes interactions eau-groupement éthanol interdiraient toute "réplication" eau-silicate.

Les entités organominérales prédites par Davis et Burkett ont pu être mises en évidence par Kirschhock, qui s'est appuyé sur des travaux plus récents^{[40] [41] [42]}. Il s'agit d'anions silicates polycycliques dont certains ont été appelés "trimères" (entités organominérales composées de 33 atomes de silicium). Ces espèces vont s'associer en "nanoslabs" dont l'assemblage ultérieur conduira à l'édification de la zéolithe.

Ces résultats suscitent cependant une controverse^[43], car de nombreux auteurs rapportent uniquement l'existence de 23 types d'unités silicates (mises en évidence par RMN ²⁹Si), dans des solutions contenant des cations alcalins et/ou alkylammoniums (Figure 8). On

pourra remarquer que, parmi les 23 espèces silicates observées, seulement sept font partie des SBU décrites précédemment, ce qui indique que la compréhension du passage des espèces inorganiques de l'état liquide à l'état cristallisé n'est très probablement pas aussi simple que représenté sur la Figure 7. A noter que les 7 SBU présentes à la fois en solution et dans la charpente de certaines zéolithes contiennent toutes des cycles à 3 et/ou 4 tétraèdres.

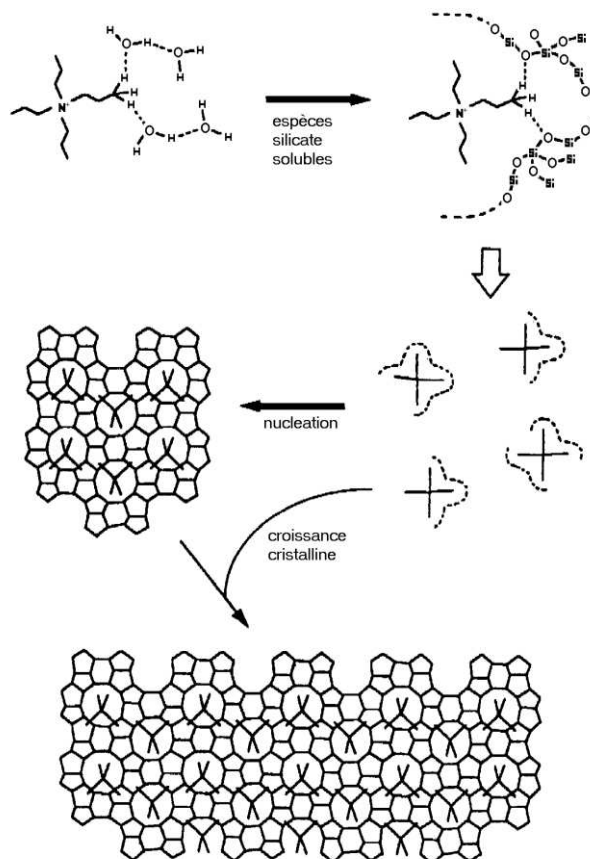


Figure 6 : Représentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**)^[39].

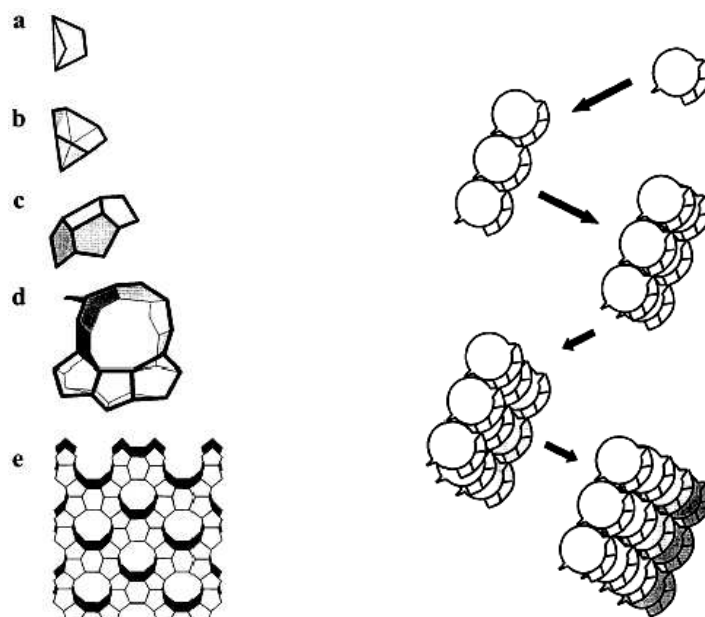


Figure 7: A. Espèces silicates présentes dans le système TPAOH-TEOS, a) pentamère bicyclique, b) octamère pentacyclique, c) undécamère tétracyclique, d) "trimère", e) "nanoslab". B. Représentation schématique de la formation et de la croissance des "nanoslabs" à partir des unités "trimères" [40] [41] [42]

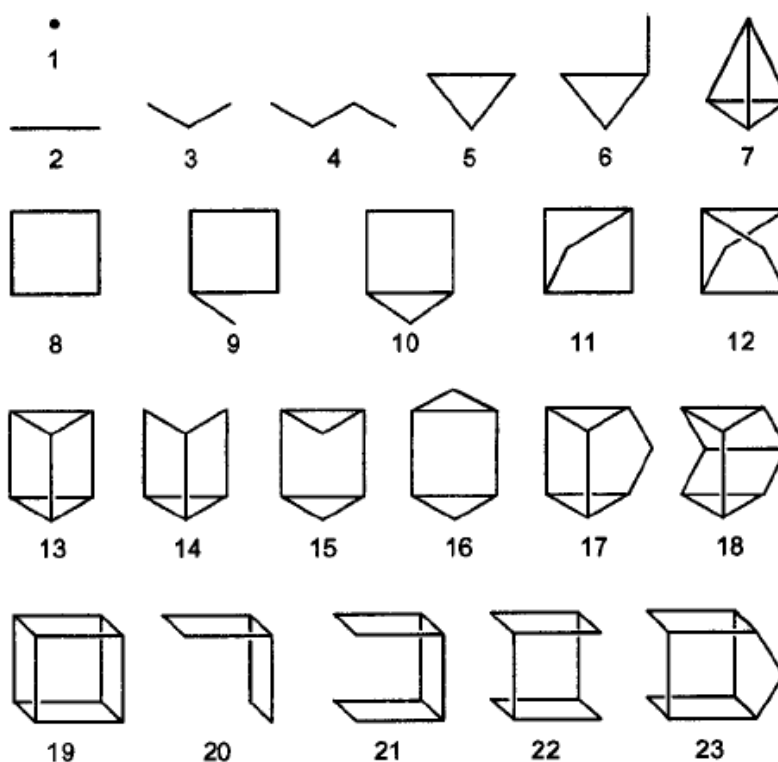


Figure 8 : Espèces silicates identifiées en solution par RMN du ^{29}Si . Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si [43]

Vers la fin des années 1970 émergent de nouvelles théories, la plus importante concernant l'existence d'une "phase amorphe secondaire". En se basant sur des analyses chimiques, de spectroscopie Raman, de diffraction des rayons X et de mesure de taille des particules, Angell et Flank ^[44] ont proposé un mécanisme de synthèse mettant en jeu une phase solide amorphe secondaire constituée d'espèces aluminosilicates. Cette phase se forme à partir de la phase amorphe initiale, et se dissout ensuite pour donner naissance aux cristaux de zéolithe. Cette théorie est reprise en 1990 par Nicolle et ses collaborateurs ^[45], qui confirment la présence de cette phase amorphe secondaire dans le cadre d'une synthèse de matériau aluminosilicate en présence des cations tétraéthylammonium et sodium.

Par la suite, un mécanisme global tenant compte de l'ensemble des travaux antérieurs (et généralement admis par la communauté scientifique) est proposé par Cundy et Cox ^[46]. Ce mécanisme distingue trois étapes principales pour aboutir à l'obtention d'un matériau zéolithique (Figure 9). Ils considèrent tout d'abord le mélange réactionnel initial, composé d'une phase amorphe dite "primaire". Ce mélange (ou gel) hétérogène n'est pas en équilibre avec la solution, et sa réorganisation à température ambiante, via la solution, mène à la formation d'une phase amorphe secondaire. Les cations présents dans le milieu ont un rôle structurant lors de cette organisation. La nouvelle phase ainsi formée est en pseudo-équilibre avec la solution. On pourra en outre remarquer une augmentation de l'ordre structural à courte distance de la phase solide, cette dernière étant caractérisée par une distribution statistique de petites zones ayant chacune une organisation locale.

L'étape suivante est celle de la nucléation, et a lieu à température élevée. Lorsqu'une zone, au sein de la phase amorphe secondaire, atteint une taille et un "niveau d'ordre" critiques, on assiste à une propagation de la structure périodique. Il est possible de définir une taille critique (r_c) correspondant à l'instant où l'énergie de cohésion devient supérieure à l'énergie nécessaire à la création de nouvelles surfaces. On parle alors de nuclei ou germes.

La dernière étape correspond à la croissance cristalline proprement dite. Elle se fait à partir de petites unités en solution, et non pas de larges unités préfabriquées. Le transport de ces unités est assuré par la solution, mais dans le cas où la nucléation a lieu au sein de la phase amorphe solide, il est possible d'envisager des réarrangements locaux du gel. Dans tous les cas, le rôle de l'agent structurant lors de la croissance est considéré comme primordial.

Pour que ce mécanisme global soit complet, il est nécessaire de prendre en compte l'hypothèse selon laquelle il y a réversibilité des réactions chimiques, autrement dit la

possibilité d'une "correction" d'éventuelles erreurs d'édification de la charpente afin que la structure puisse se propager.

Ces mécanismes de synthèse mettent en avant le rôle de certains constituants du mélange de synthèse comme les cations organiques et/ou inorganiques et l'agent minéralisateur. Toutefois, leur influence précise n'a pas été vue en détail. Les paragraphes suivants mettront en lumière le rôle des paramètres de synthèse et en particulier la nature de l'agent structurant et des atomes de charpente.

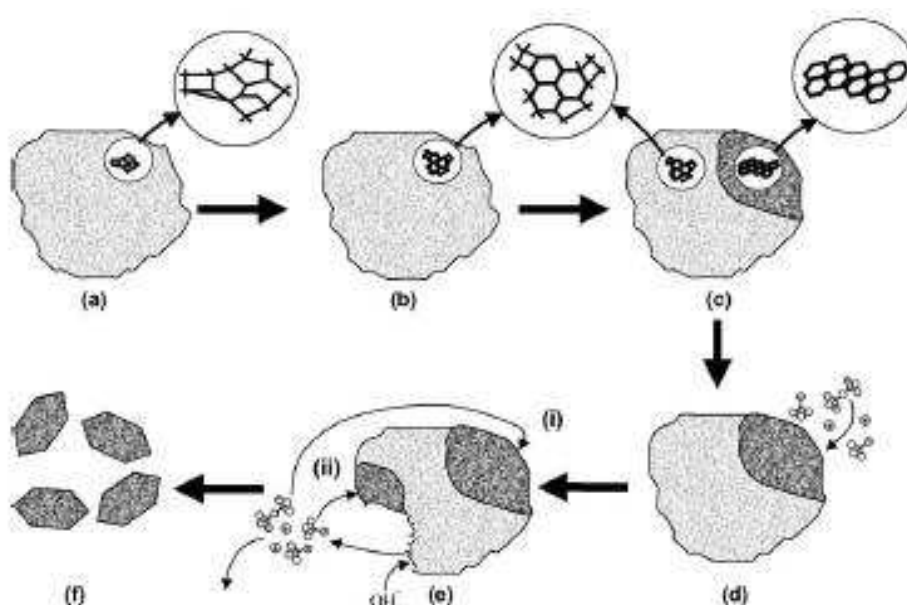


Figure 9: Mécanisme de synthèse proposé par Cundy et Cox ^[46]. La phase amorphe initiale (a) est réorganisée en phase amorphe intermédiaire, dans laquelle des zones d'ordre local sont présentes (b). Certaines de ces zones deviennent des noyaux (c) qui vont croître à partir d'unités silicates présentes dans la solution (d). Ces unités proviennent de la dissolution de la phase amorphe (e) qui va fournir des éléments à des sites de croissance distants (i) ou proches (ii). Finalement, toute la phase amorphe est transformée en cristaux zéolithiques (f).

3.2 Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolithes

A ce jour, il existe de nombreux paramètres jouant un rôle dans la synthèse de zéolithes et les phases obtenues :

- La température et la durée de synthèse

Il s'agit de deux paramètres étroitement liés, en effet la température détermine la vitesse de cristallisation, et la durée de synthèse doit donc souvent être adaptée en conséquence. Il ne faut pas toutefois dépasser certaines limites, car des températures trop élevées risquent d'entraîner la dégradation des molécules organiques structurantes et/ou provoquer la formation de phases denses ou amorphes. La pureté des matériaux obtenus peut également être liée à la température et la durée de synthèse. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de cristallisation trop courte associée à une température basse peut entraîner une transformation partielle des gels réactionnels et ainsi causer l'apparition d'une phase en partie amorphe. A contrario, une durée de synthèse trop longue favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables non désirées telles que le quartz. Ceci est illustré sur la Figure 10 avec la transformation de la zéolithe A (**LTA**) successivement en sodalite (**SOD**) puis en quartz lorsque la durée de synthèse augmente^[47] :

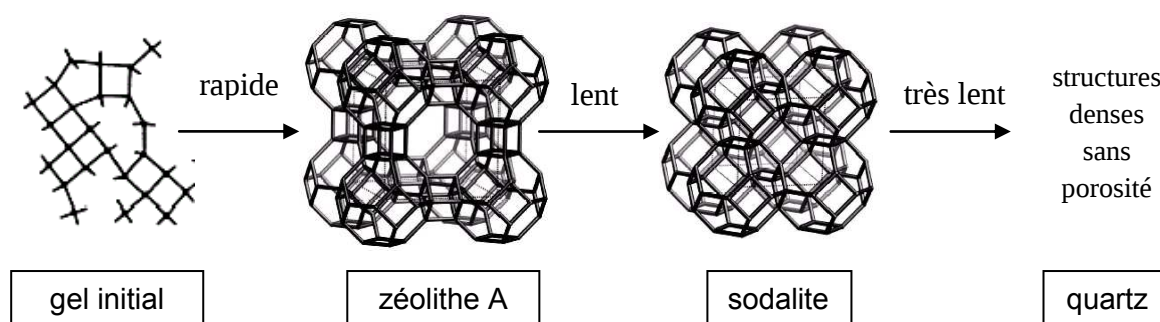


Figure 10: Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (**LTA**). Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en sodalite (**SOD**) puis en phase dense.

- L'ajout de germes

L'ajout de germes (i.e. de microcristaux de zéolithe) dans un gel réactionnel permet d'augmenter la vitesse de cristallisation en créant des centres de nucléation privilégiés autour desquels s'effectuera la croissance cristalline. Cet effet a été étudié par Kerr^[37] dans le cas de la zéolithe A (**LTA**).

Par ailleurs, l'ajout de germes peut contrôler le type de zéolithe obtenue. Par exemple, Mirskii et Pirozhkov ^[48] ont observé que l'ajout de germes d'hydroxysodalite (**SOD**) dans un gel qui, en absence de germes conduit à la formation de la zéolithe A, permet la cristallisation d'hydroxysodalite.

- L'agitation

L'agitation du milieu réactionnel durant la phase de cristallisation va assurer une bonne homogénéisation du gel et sera également à l'origine d'une distribution étroite de la taille des cristaux. Elle peut aussi avoir une influence sur le type de zéolithe synthétisée, ce qui est le cas pour la zéolithe Bêta (***BEA**) en milieu fluoré par exemple ^[49] : pour des rapports Si/Al élevés, la zéolithe Bêta est obtenue en milieu non agité alors que la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) cristallise en milieu agité.

- La nature des réactifs et la composition du mélange

Le type de sources de silice (et d'aluminium) peut avoir une importance dans la synthèse de zéolites. En effet, une source de silice "polymérisée" (par exemple les silices précipitées de type Aerosil) et une silice sous forme de "monomères" (cas du tétraéthyl-orthosilicate ou TEOS) ne réagiront pas de la même manière vis-à-vis du milieu réactionnel (solubilisation plus ou moins rapide) et peuvent ainsi conduire à des différences au niveau des phases obtenues et/ou de la taille des cristaux ^[50].

La composition du mélange est un paramètre crucial qui détermine souvent le type de zéolithe synthétisée ainsi que sa pureté : certaines topologies ne peuvent en effet être obtenues que dans un domaine restreint de rapport des atomes de charpente (Si, Al, Ge ...). Ainsi, selon le rapport Si/Ge dans le milieu de synthèse, des zéolites de structures différentes sont obtenues en présence du cation hexaméthonium ^[51] : IM-10 (**UOZ**) pour $0 < \text{Si/Ge} < 4$, le polymorphe C de la zéolithe Bêta (**BEC**) pour $4 < \text{Si/Ge} < 7$, et ITQ-13 (**ITH**) pour $\text{Si/Ge} > 7$. Il existe également de nombreuses zéolites ne cristallisant que dans un domaine de rapports Si/Ge particulier: zéolithe A (**LTA**) pour $1 < \text{Si/Al} < 3$ ^[52] et ZSM-5 (**MFI**) pour $\text{Si/Al} > 5$ ^[53].

- L'agent minéralisateur

L'agent minéralisateur est l'espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée, source des atomes de charpente, par un processus de dissolution – précipitation (cristallisation). Le principal rôle du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (silicates, par exemple) et par conséquent la sursaturation de la solution.

Les agents minéralisateurs utilisés sont les ions hydroxydes (OH^-) et fluorures (F^-). L'ion fluorure a été employé pour la première fois par Flanigen en 1978 ^[54], ce qui lui a permis de synthétiser la zéolithe Silicalite-1. La mise au point de la méthode "fluorure" et sa généralisation est cependant à mettre au crédit de Guth et son travail réalisé au Laboratoire de Matériaux Minéraux ^[19]. Son équipe de recherche parvient notamment à synthétiser une série de zéolithes de topologie **MFI** dont certaines en milieu F^- , et en présence de tétrapropyl-ammonium ^[55]. Les conséquences de cette nouvelle méthode en synthèse hydrothermale sont multiples. L'ajout d'ions fluorures (par exemple sous forme d'acide fluorhydrique HF) entraîne une diminution du pH des milieux réactionnels (passant à des valeurs comprises entre 5 et 9, alors qu'en présence de l'ion hydroxyde le pH se situe entre 9 et 12). Dans ces conditions, la concentration des éléments T est plus faible et les durées de cristallisation plus longues. On obtient ainsi généralement des cristaux plus grands et comportant moins de défauts ^{[19] [56]}. Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser, en raison du pH faible, l'introduction dans le milieu de synthèse de structurants organiques peu voire pas stables en milieu basique.

L'ion fluorure possède également un effet structurant sur les unités de construction composites d4r (double-cycle à 4 tétraèdres). Dans de nombreux matériaux contenant des unités d4r, en particulier de la famille des silicogermanates, les ions fluorures se retrouvent occlus à l'intérieur de ces unités, jouant ainsi un rôle stabilisateur de ces dernières ^{[21] [57] [58] [59]}.

- Nature et rôle des agents structurants

Les "agents structurants" sont les espèces chimiques autour desquelles s'édifie la charpente zéolithique et qui sont donc à l'origine de la porosité de ces matériaux ; ils peuvent être de nature minérale ou organique.

Les premières synthèses de zéolithes en laboratoires ont été réalisées en présence de cations minéraux (alcalins, alcalino-terreux), ce qui a permis d'obtenir des matériaux dont le rapport Si/Al était relativement faible ($1 < \text{Si/Al} < 5$). Les cations employés ont un double rôle : d'une part, ils favorisent la formation plus ou moins spécifique de certaines unités structurales rencontrées dans les zéolithes (cage cancrinite, cage sodalite, unité d6r...^[60] ^[61]). D'autre part, ils compensent la charge négative de la charpente zéolithique, lorsque celle-ci contient des hétéroéléments dont la valence est différente de celle du silicium.

C'est en 1967 que Barrer^[15] et ses collaborateurs effectuent la première synthèse hydrothermale en présence d'une molécule organique. L'emploi d'espèces organiques sera à l'origine de la découverte de nombreuses nouvelles structures, et cette pratique est largement répandue aujourd'hui.

Le rôle des molécules organiques structurantes sera détaillé et approfondi dans le cinquième paragraphe de ce chapitre bibliographique.

- Rôle de l'hétéroélément

Le résultat d'une synthèse dépend en partie du rapport Si/Al dans le gel réactionnel. La présence d'hétéroéléments (autres que le silicium ou l'aluminium) peut orienter la synthèse et favoriser la formation de structures impossibles à obtenir en leur absence. La nature de l'hétéroatome associé au silicium peut donc exercer un véritable rôle de directeur de structure. C'est le cas du zinc ou du béryllium, par exemple, qui permettent la cristallisation de topologies différentes de celles obtenues en milieu (Si,Al), en formant des cycles à 3T qu'ils occupent ensuite préférentiellement^[62]. C'est ainsi qu'ont été découverts le zincosilicate VPI-7 (**VSV**)^[26] et le béryllosilicate OSB-1 (**OSO**)^[63]. D'autres hétéroéléments tels que le bore ou le gallium ont permis l'obtention de solides inédits tels que le borosilicate RUB-13 (**RTH**)^[28] ou le gallosilicate TNU-1 (**CGS**)^[64]. Le germanium est également particulièrement intéressant en synthèse de zéolithe, et une étude approfondie sur le rôle de cet élément fait l'objet du paragraphe suivant.

4 Le germanium en synthèse de zéolithes

4.1 L'élément germanium : propriétés

La substitution, partielle ou totale, du silicium par du germanium en synthèse hydrothermale présente plusieurs intérêts. De par sa position dans le tableau périodique (colonne 14), le germanium possède des propriétés et une réactivité similaires à celles du silicium (structure électronique dans la couche de valence, énergie d'ionisation et électro-négativité identiques) ; ceci se traduit notamment par l'isostructuralité des formes quartz GeO_2 et SiO_2 . Le germanium est généralement placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont constitués par quatre atomes d'oxygène. Par conséquent, la substitution du silicium par du germanium est réalisable sans modification de la structure (cette substitution est alors dite "isomorphe"). Mais le germanium possède également des propriétés différentes du silicium. D'une part, le germanium peut adopter une coordinence 4, 5 ou 6 (alors que le silicium est majoritairement tétracoordiné en milieu basique, voire pentacoordiné en milieu fluorure) (Figure 11).

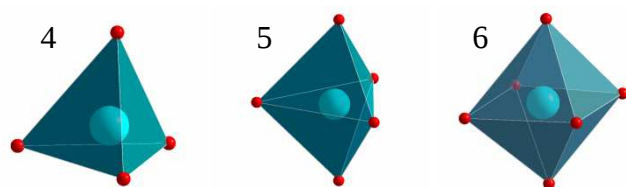


Figure 11 : Différentes coordinences adoptées par le germanium.

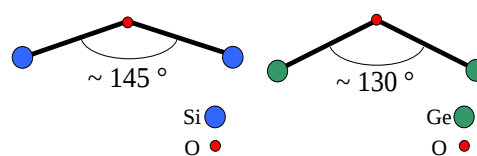


Figure 12 : Représentations des angles Si-O-Si et Ge-O-Ge.

D'autre part, l'angle formé par les liaisons Ge-O-Ge, (proche de 130° en absence de contraintes) est plus faible que celui formé par les liaisons Si-O-Si, qui avoisine 145° (Figure 12), rendant ainsi plus aisée la formation de petites unités polyédriques telles que les cycles à 3 ou 4T. Ces dernières sont rares dans les charpentes siliciques ou aluminosiliciques à cause des contraintes. En résumé, les similitudes entre le germanium et le silicium vont rendre possible la formation de structures identiques aux aluminosilicates connus, et leurs différences seront à l'origine d'une plus grande diversité structurale et de la découverte de nouvelles topologies.

4.2 Historique de la synthèse de zéolithes en présence de germanium

Les premières synthèses de germanates poreux remontent à 1959. En effet, cette année-là, Barrer et ses collaborateurs^[12] obtiennent des matériaux de topologies **FAU** et **LTA** en travaillant en milieu basique (présence de soude) et à température relativement faible (100°C). Ils remarquent que, selon le rapport Al/Ge et la température, la synthèse de l'un ou l'autre des matériaux était favorisée. Il faut préciser que ces deux aluminogermanates contenaient également des quantités plus ou moins importantes de silicium provenant des récipients en verre utilisés pour les manipulations.

Durant les décennies suivantes, la recherche sur les germanates n'a suscité que peu d'intérêt. Seul Lerot rapporte en 1974 la synthèse d'une zéolithe de type LSX (**FAU**) purement aluminogermanate possédant un rapport Al/Ge égal à l'unité^[65]. Ce n'est qu'à partir de la fin des années 1980 que la recherche sur les germanates poreux à base de silice s'intensifie réellement. Ainsi, en 1989 le premier germanosilicate zéolithique de topologie **MFI** a été synthétisé à Mulhouse. Dans ce cas la synthèse se fait à un pH compris entre 6 et 13 par la méthode fluorure avec le tétrapropylammonium comme agent structurant, sa formule chimique par maille élémentaire après calcination étant $\text{Si}_{96-x}\text{Ge}_x\text{O}_{192}$ avec $x \leq 34$ ^[55,66]. En 1991, Cheng et Xu^[67] obtiennent trois solides purement GeO_2 synthétisés en milieu neutre, à 180°C et pendant une durée de 7 jours. Pour les deux premiers, ils utilisent comme agents structurants l'éthylènediamine et la 1,3-prolylènediamine, et les deux molécules se retrouvent occluses à l'intérieur des pores. Le troisième matériau^[68] est synthétisé en présence de TMAOH, et sa structure est formée d'une combinaison de tétraèdres GeO_4 et de bipyramides trigonales GeO_5 , générant des canaux à 8T dans une direction unique. Les trois solides ont une très faible stabilité thermique et s'effondrent lors de leur calcination. L'année suivante, l'équipe de Feng découvre une série de germanates microporeux isostructuraux de la pharmacosidérite^[69]. Ces solides, caractérisés par un réseau monodimensionnel de canaux à 8T (diamètre des pores = 4,3 Å), possèdent des tétraèdres GeO_4 et des octaèdres GeO_6 reliés entre-eux et sont également obtenus à 180°C. Il convient de préciser que ces matériaux ne sont pas des zéolithes au sens strict du terme, car ils ne sont pas composés d'atomes T exclusivement tétraédriques. D'autres matériaux du même type sont obtenus par Roberts et al.^[70], ou encore Jones qui synthétise un germanate pur^[71] à canaux tridimensionnels (10MR x 10MR x 8MR) en présence d'éthylènediamine. Ce dernier solide devient amorphe pour des températures excédant 350°C.

De nombreuses structures de germanates, nouvelles ou déjà connues, sont publiées dès 1998. Johnson, Tripathi et Parise obtiennent par exemple un aluminogermanate de topologie **RHO** ^[72]. Ils réalisent la synthèse à température très peu élevée (60°C), en milieu basique et en présence des cations Na^+ et Cs^+ . Le solide poreux présente un système 3D de canaux avec des ouvertures à 8T et est stable après calcination à 400°C. Il possède en outre un rapport Ge/Al légèrement supérieur à 1, alors que dans le cas d'un aluminosilicate de même topologie, le rapport Si/Al est égal à 3. Parallèlement aux travaux de Johnson et al., l'équipe de Gier et Stucky ^[73] synthétise des gallogermanates de topologie **SOD** (en présence de TMAOH ou d'éthylènediamine) et **ANA** (le template étant alors l'ion Cs^+ ou une molécule organique). Ils découvrent aussi trois gallogermanates inédits : UCSB-3, UCSB-7 et UCSB-15, de topologies respectives **DFT**, **BSV** et **BOF** (NB : ces trois codes n'ont été attribués que récemment). Les trois solides sont obtenus en présence de templates organiques, le matériau UCSB-7 pouvant même être synthétisé à partir d'une vingtaine de molécules différentes (amines simples ou diamines). C'est également UCSB-7 qui possède le système poreux le plus intéressant, avec des canaux à 12T selon les 3 axes. Stucky et ses collaborateurs publient ensuite la structure du matériau UCSB-9 ^[74], un gallogermanate préparé en présence de méthylamine et en milieu éthylène glycol. Ce solide, auquel est attribué le code structural **SBN**, est le premier germanate possédant des cycles à 3T. On peut en outre lui trouver un certain nombre de ressemblances avec des zéolithes naturelles telles que l'edingtonite, la natrolite ou la thomsonite.

La même année, deux nouvelles topologies sont attribuées aux matériaux ASU-7 (**ASV**) et ASU-9 (**AST**) obtenus par Li et Yaghi ^[75] en milieu fluorure. ASU-7 (Figure 13) se forme en présence de diméthylamine, possède des canaux à 12T selon un seul axe, et est stable thermiquement. Quant au matériau ASU-9, il est obtenu avec le DABCO (1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octane) comme molécule organique structurante, mais il n'est ni poreux ni stable après calcination. Le point commun de ces deux solides est de posséder des unités d4r au sein de leurs structures respectives.

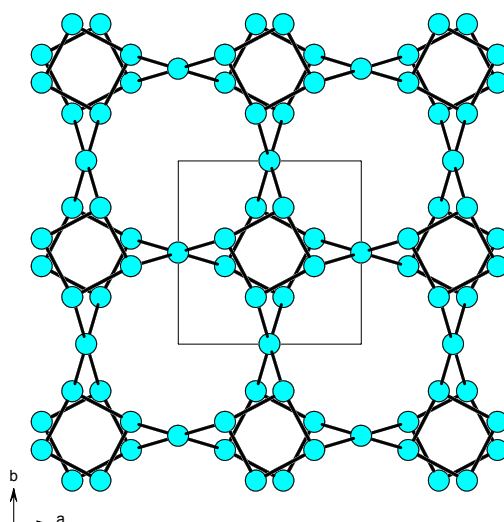


Figure 13 : Projection de la topologie **ASV** selon l'axe c.

De nouveaux germanates poreux possédant des structures déjà connues sont synthétisés en 2000. Parise et Tripathi obtiennent des solides de topologie **CAN** en milieu (Al,Ge) et (Ga,Ge), les agents structurants étant les cations Na^+ et Cs^+ (milieu basique)^[76]. La structure de ces matériaux est caractérisée par un système monodimensionnel de canaux à 12T, à l'intérieur desquels sont occlus des tétraèdres $\text{Ge}(\text{OH})_6$. Les cations Na^+ et Cs^+ sont quant à eux intégralement localisés dans les cages cancrinites. Par ailleurs, lorsqu'il est chauffé à plus de 550°C , le gallogermanate **CAN** se transforme en une structure GaGe-NHI (charpente tétraédrique avec des canaux à 6 et 8T interconnectés). Tripathi synthétise aussi un aluminogermanate de topologie **ABW**^[77] dans lequel une alternance stricte d'atomes Al et Ge est observée. La topologie **ABW**, découverte en 1951 par Barrer et White^[12], possède des canaux 1D avec des ouvertures à 8 atomes T. Dans le cas présent, du lithium est présent dans le matériau, en coordination avec 4 oxygènes (dont un provenant de H_2O) en adoptant une géométrie quasi-tétraédrique. De plus, la maille de l'aluminogermanate **ABW** est légèrement plus grande que celle de son analogue aluminosilicique.

En 2000 est synthétisé un germanate pur, FOS-5 (Figure 14), par l'équipe de recherche de Conradsson à Stockholm^[78]. Son type structural est **BEC** et correspond à l'hypothétique polymorphe C de la zéolithe Bêta^[79]. Il est obtenu en milieu fluorure et en présence de pyridine et de DABCO, et est stable après élimination du structurant par calcination. La structure du matériau FOS-5, caractérisée par un système tridimensionnel de canaux à 12T

(avec un diamètre atteignant 7,4 Å selon l'axe c), peut être décrite à l'aide des trois CBU d4r, mor et mtw.

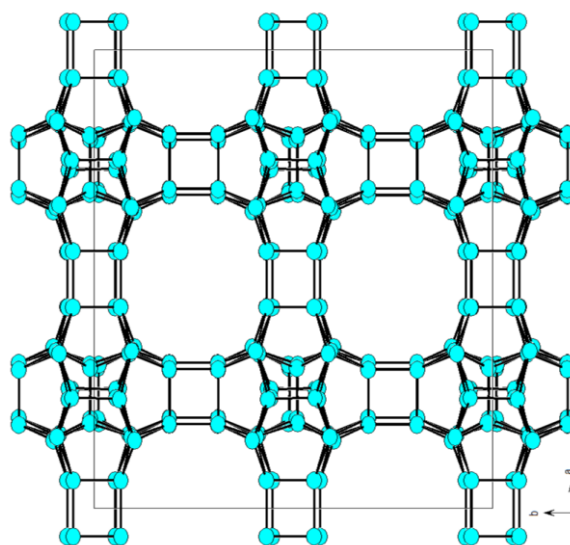


Figure 14 : Projection de la structure de type **BEC** du composé FOS-5 selon l'axe c.

Les solides ITQ-n (Instituto de Tecnologia Quimica-n) appartiennent à une famille de matériaux découverts par Avelino Corma et son équipe de recherche à Valence. Le silico-germanate ITQ-16, synthétisé en 2001, est formé d'un mélange des polymorphes A, B et C de la zéolithe Bêta^[80]. Les proportions des trois polymorphes varient en fonction du structurant et/ou de la teneur en germanium, par exemple une forte proportion de germanium dirige la synthèse vers le polymorphe C. La préparation du matériau ITQ-16 peut se faire en présence ou en absence d'ions fluorures, et dans ce dernier cas les durées de cristallisation sont plus longues et les gels doivent être plus concentrés. La structure du solide ITQ-16 possède des canaux à 12T selon les trois axes, et l'incorporation d'aluminium dans sa charpente est possible, rendant alors le matériau acide.

La même année, Corma synthétise le solide ITQ-17, qui est constitué du polymorphe C de la zéolithe Bêta pur^[81]. Il peut être obtenu à partir de plusieurs structurants différents, et la synthèse est possible en milieu sans fluorures, la présence d'ions F⁻ ne faisant qu'accélérer la cristallisation^[82]. Les atomes de charpente sont disposés de manière à former un système tridimensionnel de canaux droits à 12T ainsi que des unités de construction composites d4r (absentes des polymorphes A et B). Le matériau ITQ-17 possède un rapport Si/Ge égal à 1,8 et des ions fluorures occlus dans les cages d4r ; en outre, c'est la présence du germanium qui rend possible l'obtention du polymorphe C et qui en stabilise la structure. Ainsi, ce solide est

stable thermiquement et ne craint pas l'humidité, et son volume microporeux a pu être estimé à $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ.

Un troisième silicogermanate décrit par Corma et ses collaborateurs en 2001 est ITQ-7 de topologie **ISV**^[83]. Ce solide possède un système tridimensionnel de canaux à 12T ainsi que des d4r au sein de sa charpente (Figure 15). L'introduction de germanium dans les milieux réactionnels a permis une réduction significative des durées de synthèse, passant ainsi de 7 jours à seulement 12 heures en milieu fluorure. Ce phénomène s'explique par la localisation des atomes de germanium dans les unités d4r, entraînant une relaxation des angles T-O-T dans les cages et donc facilitant leur formation.

Enfin, ITQ-21 est une zéolithe synthétisée en milieu (Si,Ge), en présence du cation N-méthylspartéinium et d'ions fluorures, et possédant également des canaux à 12T selon les trois axes (Figure 16)^[84]. Il convient de préciser que l'obtention d'ITQ-21 est possible en milieu dépourvu d'ions F^- , la cristallisation étant alors seulement plus lente^[85]. Les unités de construction composites d4r présentes dans la charpente sont occupées aux 2/3 par des ions fluorures, et le reste par OH^- . Le silicogermanate ITQ-21, une fois substitué par de l'aluminium, présente de bonnes activités et sélectivités catalytiques dans des tests de craquage d'hydrocarbures.

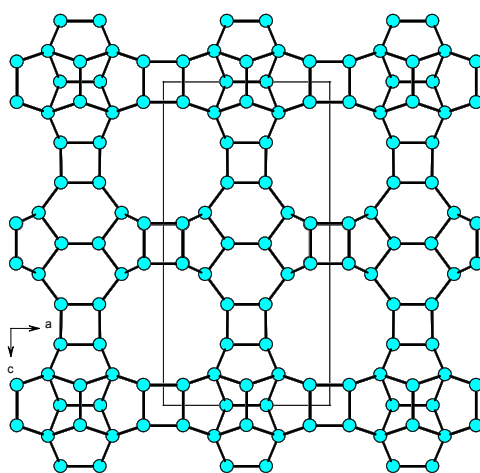


Figure 15 : Projection de la topologie **ISV** selon l'axe b.

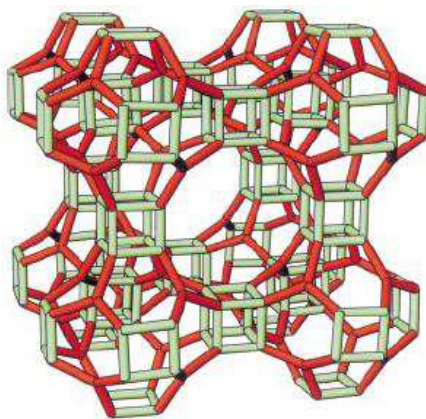


Figure 16 : Maille élémentaire d'ITQ-21.

Complétant leurs travaux publiés l'année précédente, Tripathi et al. décrivent en 2001 des aluminogermanates obtenus en présence de TMAOH et dont les structures correspondent à des topologies déjà connues : **JBW** (en présence des ions Na^+), **MON** (K^+) et **ANA** (Cs^+)^[86].

L'année 2003 verra la publication et la description de nouvelles structures obtenues par l'équipe de Corma à Valence. Tout d'abord, ITQ-13^[87] est un silicogermanate de code structural **ITH** possédant un système tridimensionnel de canaux avec des ouvertures à 10 et 9T (Figure 17). Sa structure présente certaines analogies topologiques avec celle d'ITQ-21. Le solide ITQ-13 est l'un des trois matériaux synthétisés cette année-là en présence du cation hexaméthonium (les autres étant ITQ-24 et IM-10, présentés ci-après). Comme de nombreux autres membres de la famille des ITQ-n, il possède des unités d4r au sein de sa charpente. L'introduction de germanium dans les milieux réactionnels a entraîné une diminution des durées de synthèse, cependant il est à noter que lorsque le rapport Si/Ge devient inférieur à 5, on observe une co-cristallisation de la zéolithe ITQ-17. De même, la présence de fluorures ne fait qu'accélérer la cristallisation^[88]. Enfin, il est possible de substituer partiellement le silicium par l'aluminium ou le bore dans la charpente du matériau ITQ-13.

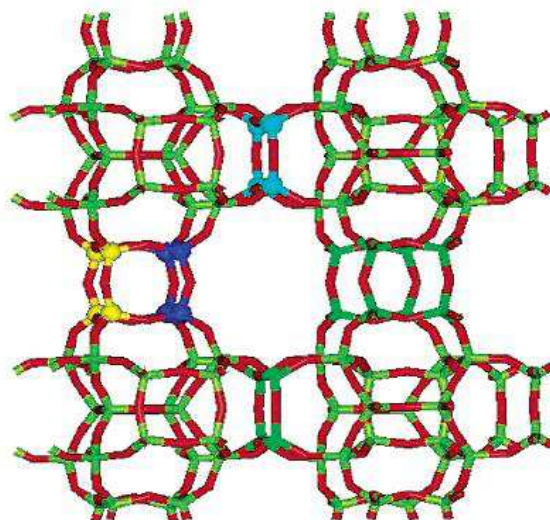
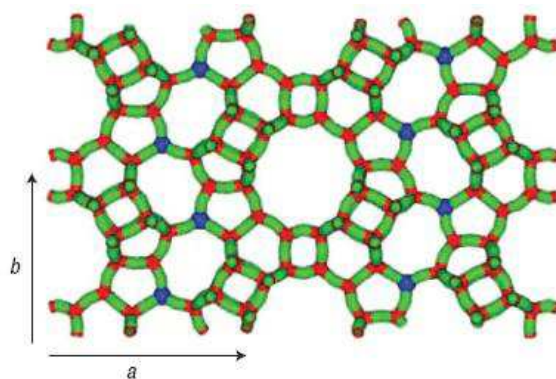
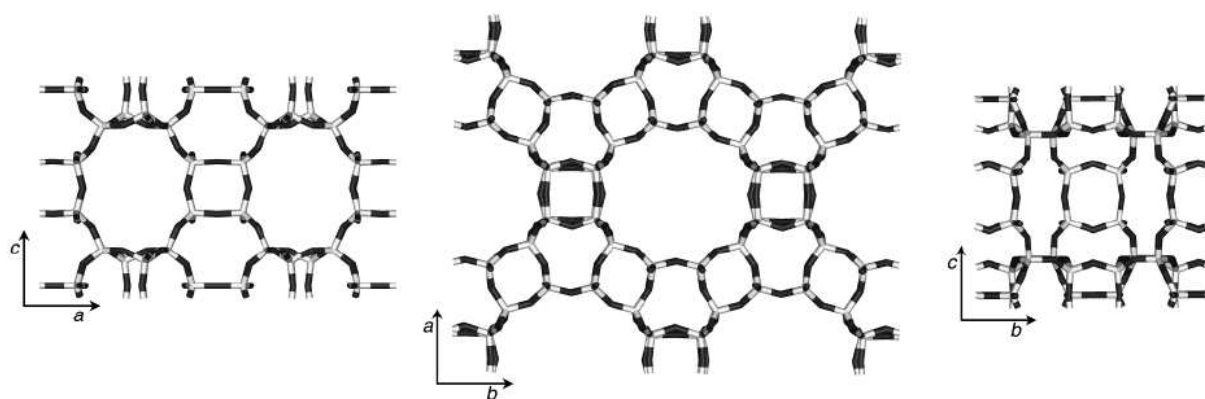


Figure 17: Projection de la topologie **ITH** selon l'axe [101]. Les atomes à proximité desquels sont placés les ions fluorures sont mis en valeur : le cycle 4MR est représenté en bleu clair et l'unité d4r est en bleu foncé et jaune.

Le solide ITQ-22^[89], de topologie **IWW** (Figure 18), est obtenu en milieu basique et avec un taux de germanium maximum tel que Si/Ge soit égal à 3,2. Le germanium représente la moitié des atomes T placés dans les unités d4r de la charpente. Caractérisé par des canaux à 8, 10 et 12T, ce matériau est stable après calcination et conserve sa cristallinité même après substitution partielle des atomes T par l'aluminium.

Obtenu également en présence du cation hexaméthonium, le solide ITQ-24 (**IWR**)^[90] correspond au polymorphe C de la famille CIT-1/SSZ-26/SSZ-33 (Figure 19). Il est synthétisé avec de l'aluminium dans le gel réactionnel, et cet élément se retrouve donc dans la charpente du matériau. Les unités de construction composites d4r de la structure sont formées à près de 33% par du germanium. Possédant des canaux avec des diamètres intéressants (10 et 12MR), la zéolithe ITQ-24 demeure stable après calcination.

Figure 18 : Projection de la structure **IWW** selon l'axe c .Figure 19: Représentation de la structure de la zéolithe ITQ-24 (**IWR**) selon les directions $[010]$, $[001]$ et $[100]$.

En 2004, Tang et al. obtiennent des silicogermanates de topologies **AST** et **MFI** en utilisant respectivement la 2,2-diméthyl-1,3-propanediamine et le 1-aminopropane en tant que molécules organiques structurantes ^[91]. Mais de nouvelles structures sont aussi découvertes cette année-là: par exemple, le cation hexaméthonium permet la synthèse à Mulhouse d'un silicogermanate inédit, IM-10, auquel est attribué le code structural **UOZ** ^[92]. Ce nouveau membre de la famille des clathrates (il ne possède pas de canaux dont l'ouverture est supérieure à 6T) est obtenu en milieu F^- et pour des rapports Ge/Si supérieurs à l'unité ; dans le cas contraire, il y a apparition des zéolithes **BEC** puis **ITH** en milieu purement silicique. Le matériau IM-10 contient de nombreuses unités d4r, et leur arrangement crée des "supercages" à l'intérieur desquelles sont localisés les agents structurants (Figure 20). On pourra également

remarquer de nombreuses similitudes entre les structures des matériaux ASU-9 (**AST**), ASU-7 (**ASV**) et IM-10.

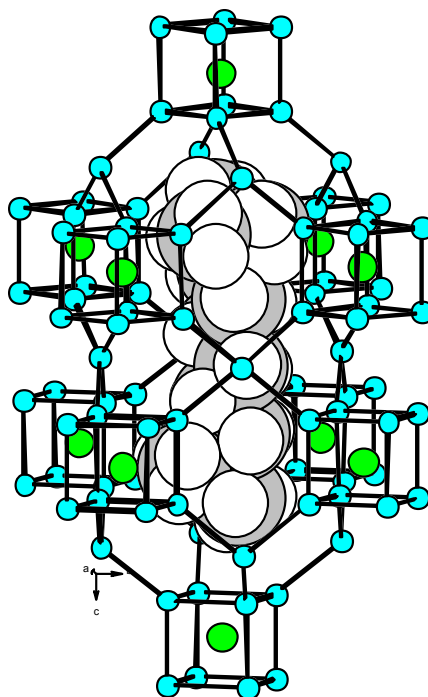


Figure 20: Cage $[6^{20}4^{10}]$ renfermant le cation hexaméthonium présent dans la structure du silicogermanate IM-10.

Le silicogermanate IM-12 ^[51] est un autre matériau découvert à Mulhouse et dont la structure est publiée la même année que celle d'IM-10. Mais contrairement à ce dernier, la zéolithe IM-12 possède une porosité bien plus intéressante car elle est la première à être traversée par des canaux à 14 et 12T dont les diamètres atteignent respectivement 9,5 et 8,5 Å (Figure 21 et Figure 22). Le matériau IM-12, auquel la commission des structures de l'Association Internationale des Zéolithes a attribué le code structural **UTL** (**M**ulhouse **T**welve), a la particularité de posséder des unités d4r malgré le fait qu'il ne soit synthétisable qu'en milieu basique (dépourvu d'ions fluorures). L'ajout de HF dans les gels réactionnels conduit à la formation des matériaux IM-9 ^[93], Mu-31 ^[94] ou Mu-26 (**STF**) ^[95] selon les conditions de synthèse. En outre, les cristaux d'IM-12 ont une morphologie différente selon l'agitation ou non du milieu réactionnel : en milieu statique, ils se présentent sous forme compacte, alors qu'en milieu agité les cristaux adoptent une forme en "rose des sables". Enfin, on pourra noter qu'il est possible d'incorporer de l'aluminium au sein de la charpente du solide

IM-12, ce qui est le cas avec l'aluminosilicogermanate ITQ-15, isomorphe à IM-12, qui a été obtenu en utilisant le cation 1,3,3-triméthyl-6-azonium-tricyclo[3.2.1.4^{6,6}]dodécane^[96].

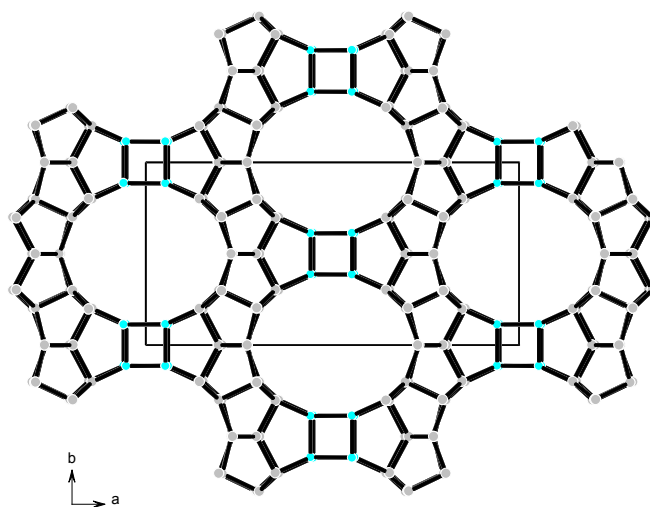


Figure 21: Projection de la structure du silicogermanate IM-12 selon l'axe c, montrant la forme légèrement elliptique des canaux à 14MR.

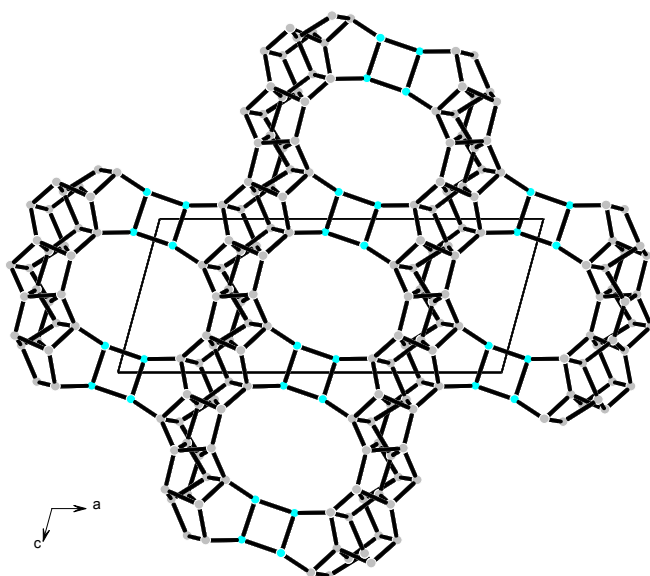


Figure 22 : Projection de la structure du silicogermanate IM-12 selon l'axe b, permettant de visualiser les canaux à 12MR.

Plus récemment, Shvets^[97] a réalisé une étude complète sur la synthèse de matériaux de topologie **UTL**. En suivant une démarche équivalente à celle de Zones avec les imidazoliums (voir chapitre IV), c'est-à-dire en testant en synthèse hydrothermale une série de

templates appartenant à une même famille, il a démontré l'existence de liens entre la structure des zéolithes obtenues et les propriétés des molécules structurantes (taille, rapport C/N, rigidité, stabilité thermique...), par exemple la formation de quartz est favorisée lorsque la valeur du pK_a est trop élevée. Il est intéressant de préciser que sur les 25 structurants testés, 13 ont permis d'obtenir la phase **UTL**.

IM-11 est le premier matériau microporeux à base de silice de type structural **LTA** à charpente neutre ^[98] (Figure 23). En effet, lorsque IM-11 a été synthétisé en 2005, le rapport Si/Al maximal obtenu dans des aluminosilicates de type **LTA** était de 3. La synthèse est effectuée en milieu fluorure, et la valeur maximale du rapport Si/Ge de charpente obtenue est également de l'ordre de 3. Par la suite, Corma et ses collaborateurs ^[99] ont publié le matériau ITQ-29, équivalent purement silicique de la topologie **LTA**. La zéolithe de type **LTA** contient des cages α , des cages β (aussi appelées cages sodalite) et des unités d4r.

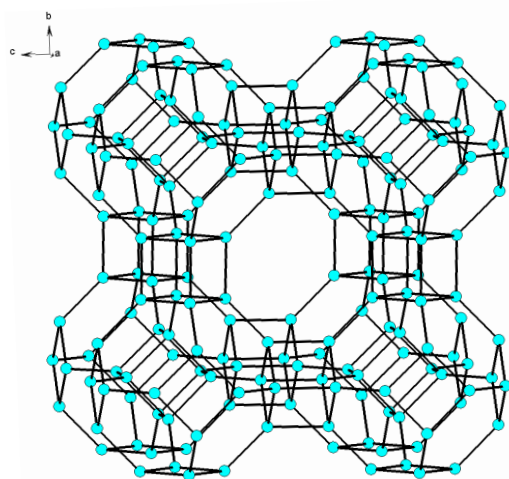


Figure 23 : Représentation de la structure d'IM-11 (**LTA**).

Un borogermanate de topologie **SOS** et nommé SU-16 est également publié cette année-là ^[100]. Dans ce matériau, le bore et le germanium sont tous deux en coordinence tétraédrique, et sa structure possède des cycles à 3T et un système tridimensionnel de canaux à 12 et 8T. De plus, il se trouve être particulièrement instable thermiquement car sa dégradation commence dès 290°C. On pourra remarquer que SU-16 est synthétisé en absence de HF, dans le cas contraire c'est le matériau SU-17 (de même structure que ASU-70) qui se forme.

Un silicogermanate particulièrement intéressant est synthétisé par Corma en 2007^[101] : il s'agit du matériau ITQ-33, qui possède des pores de très grand diamètre (18T selon l'axe c, Figure 24). Ce solide est obtenu en milieu F^- et en présence du cation hexaméthonium, ce dernier ayant déjà permis la découverte de nombreuses nouvelles phases : IM-10^[92], EU-1^[102], ITQ-13^[87], ITQ-22^[89] et ITQ-24^[90]. L'obtention du solide ITQ-33 dans des conditions inhabituelles (faible teneur en ions OH^- et forte concentration du gel) est le fruit de techniques de synthèse à "haut débit" mises en œuvre par l'équipe de Corma, et complétées par des méthodes statistiques destinées à déterminer l'influence des différents paramètres sur la nature des phases obtenues. Le matériau ITQ-33 est stable thermiquement mais une amorphisation rapide est observée lorsqu'il est exposé à l'humidité.

Des études sur la synthèse de germanosilicates de type structural **SOD** sont réalisées en 2007^[103]. Elles confirment que l'ajout de germanium dans les gels réactionnels accélère la cristallisation, et montrent l'existence d'une teneur limite de cet élément au-delà de laquelle seules des phases denses sont obtenues : $Ge/(Ge+Si)$ doit rester inférieur à 0,25. Par ailleurs, la formation de quartz SiO_2 est favorisée dans les systèmes très dilués, et la cristallisation de **SOD** est facilitée par l'ajout de HF.

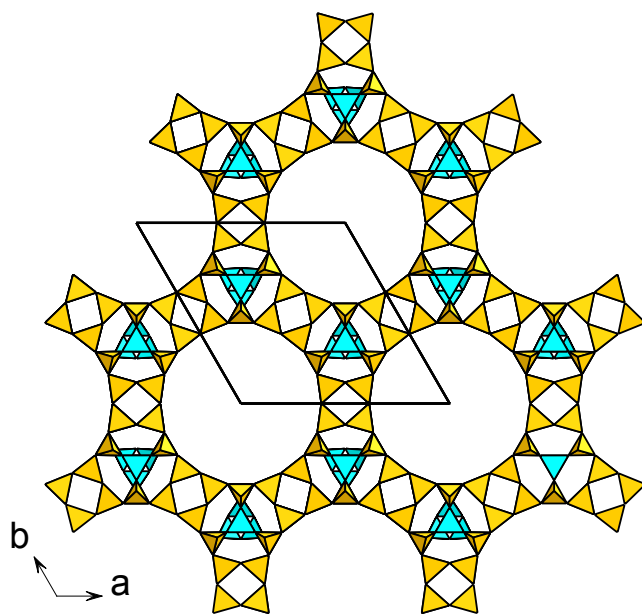


Figure 24 : Projection de la structure ITQ-33 selon l'axe c.

Enfin, la structure de l'aluminogermanate SU-46 ^[104] (**SBN**) est publiée cette même année. Ce solide, isostructural du gallogermanate UCSB-9, est synthétisé en milieu quasi non-aqueux et en présence d'ions fluorures. Ses canaux à 8T résultent des molécules de diéthylènetriamine occluses au sein du matériau, et il possède un rapport Al/Ge de 2/3.

Deux nouvelles structures zéolithiques obtenues au laboratoire de Corma sont rendues publiques en 2008. ITQ-26 (**IWS**) est le nom donné à un silicogermanate synthétisé en milieu fluorure ^[105] et dont les canaux à 12T présentent des ouvertures atteignant 7,05 Å. La structure d'ITQ-26 possède des cages d4r et msv, ces dernières existant également dans une autre zéolithe ayant des canaux à 12T, MCM-68 ; de plus, sa charpente comprend des éléments que l'on retrouve dans ITQ-21 et les zéolithes de topologies **BEC** et **ISV**.

Quant à ITQ-34 ^[106], de type structural **ITR**, il s'agit d'un solide microporeux synthétisé en présence du cation propane-1,3-triméthylphosphonium, toujours en milieu F⁻ et avec un rapport Si/Ge égal à 10 dans le gel réactionnel. Il possède un système tridimensionnel de canaux avec des ouvertures à 10 et 9T ainsi que des CBU d4r contenant les ions fluorures.

L'année 2009 verra la publication de deux nouveaux matériaux zéolithiques de type silicogermanate : ITQ-37 et SU-57. Le premier ^[107] présente une structure chirale et des canaux avec des ouvertures à 30T, plaçant ainsi ce solide à la frontière entre matériaux micro- et mésoporeux (Figure 25). Sa charpente gyroïdale possède notamment des cages lau (4²6⁴) et des unités d4r à l'intérieur desquelles sont occlus les ions fluorures. Par ailleurs, il est important de noter que le solide ITQ-37 possède une des plus faibles densités de charpente parmi les oxydes tétracoordinés (10,3T / 1000 Å³), ce qui est à l'origine de sa surface spécifique (690 m²/g) et son volume microporeux (0,29 cm³/g) très élevés. Dans l'hypothèse d'un matériau purement silicique, ces deux valeurs auraient atteint respectivement 900 m²/g et 0,38 cm³/g, ce qui dépasse tout ce qui était connu auparavant. Malgré ces caractéristiques uniques, le matériau ITQ-37 est stable après calcination mais se dégrade vite en présence d'humidité.

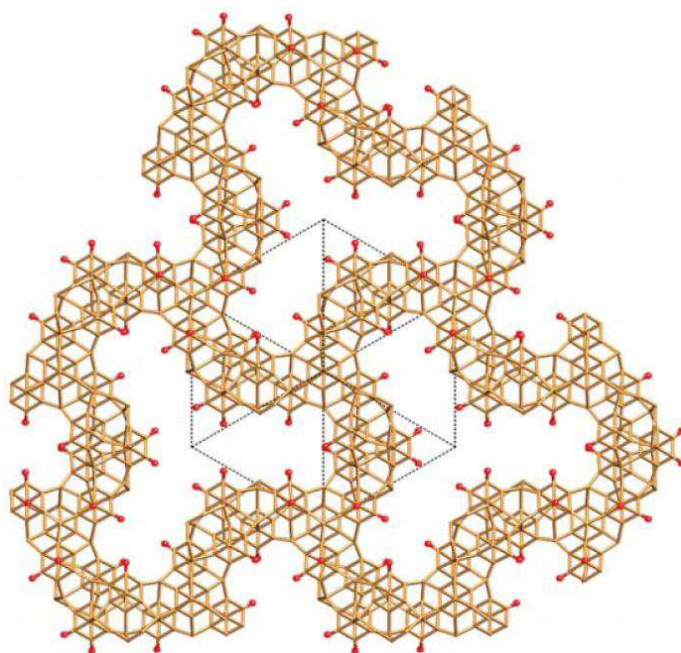


Figure 25 : Structure de la zéolithe ITQ-37 selon l'axe [111]

Le second matériau publié en 2009, nommé SU-57^[108], s'est vu attribuer la topologie **DFT**. Cet aluminosilicogermanate est synthétisé avec l'éthylènediamine en tant que molécule organique structurante, et la présence d'éthanol dans le milieu réactionnel est indispensable à l'obtention d'une phase pure. Le matériau SU-57 possède une teneur en aluminium d'environ 50%, en revanche la teneur en silicium varie selon les échantillons (de 15 à 45%). Sa structure, caractérisée par des canaux à 8T, s'effondre à partir de 375°C avec la décomposition du template.

La liste des zéolithes à très grandes ouvertures de pores s'est étoffée récemment avec la découverte de deux nouveaux matériaux nommés ITQ-44 et ITQ-40. Le premier^[109], obtenu en présence d'un dérivé de pipéridine, d'ions fluorures et en milieu (Si,Al,Ge), exhibe des canaux possédant des ouvertures à 18 et 12T, dont le diamètre atteint 12,5 Å. Par ailleurs, en plus des unités d4r classiques, ITQ-44 est la première zéolithe synthétisée contenant des unités d3r au sein de sa charpente. Des études sur ce matériau ont montré que le germanium est localisé préférentiellement dans les unités d3r (50 % d'occupation) suivies des unités d4r (37 %)^[110]. Enfin, il est intéressant de noter que cette structure apparentée à ITQ-33 avait été prédite par Foster et Treacy^[111] bien avant son obtention en laboratoire.

Quant à ITQ-40, il s'agit d'une zéolithe obtenue en milieu (Si,Ge) possédant des unités d3r et d4r (comme pour ITQ-44)^[112], ainsi qu'un système tridimensionnel de canaux avec des

ouvertures à 16 et 15T. La synthèse de ce matériau est effectuée en présence du cation diphényldiméthylphosphonium, et il semblerait que sa structure présente actuellement la plus faible densité de charpente connue parmi les solides poreux ($10,1 \text{ T}/\text{\AA}^3$).

La plupart des matériaux décrits précédemment possèdent à la fois du silicium et du germanium au sein de leur charpente. Dans certains cas, il est possible d'obtenir les matériaux sous forme purement silicique ou germanate, mais jusqu'à présent ces cas restent rares, et il est probable que certaines structures soient impossibles à synthétiser sous une forme pure pour des raisons d'incompatibilités énergétiques au niveau des angles de liaisons notamment. Dans le but d'étudier la faisabilité ou non de certains matériaux, Corma^[113] a réalisé des simulations pour estimer les stabilités relatives de zéolithes siliciques et germanates. En travaillant sur les énergies des angles T-O-T et en supposant que chaque topologie n'est compatible qu'avec une certaine gamme d'angles, une estimation de la faisabilité a été réalisée, suivie d'une comparaison avec la réalité expérimentale. L'étude s'est portée sur 16 topologies différentes parmi lesquelles **BEC**, **UOZ** et **UTL**. Les conclusions de ce travail sont multiples : certaines structures sont en théorie faisables sous forme purement SiO_2 (**AST**, **BEC**, **ITR**, **IHW**, **IWR**, **IWW**, **LTA**) ou GeO_2 (**AST**, **ASV**, **BEC**, **ITQ-33**, **IHW**, **ITH**, **IWR**, **IWW**, **SOF**^[114], **STW**^[114], **UOZ**). Les topologies purement SiO_2 **ASV**, **ITQ-33**, **UOZ** et **UTL** ne sont pas faisables. A noter que les topologies **ITQ-21** et **UTL** ne sont théoriquement pas faisables sous forme purement silicique et germanate. D'un point de vue expérimental, parmi les structures faisables sous forme purement SiO_2 ou contenant peu de germanium mais pas encore synthétisées se trouvent les topologies **ITR**, **IWW**, **ITQ-21**, **SOF** et **STW**. En accord avec les calculs, les formes GeO_2 d'**AST**, **ASV**, **BEC** et **UOZ** ont été synthétisées. **ITQ-33** et **SOF** ont été préparées avec une proportion importante en germanium.

4.3 Effet de l'ajout de germanium sur la stabilité des matériaux zéolithiques

La stabilisation d'une topologie par des atomes de germanium a souvent été observée, mais ce phénomène suscite encore des interrogations et fait aujourd'hui l'objet de multiples recherches. Dans de nombreux cas, leur structure contient des unités de construction composites d'4r aux sommets desquelles sont localisés un ou plusieurs atomes de germanium. Ces édifices se révèlent être plus stables que lorsqu'ils contiennent uniquement du silicium.

O'Keeffe et Yaghi ^[115] ont cherché des éléments de réponse en se basant sur des considérations géométriques. En effet, en absence de contraintes l'angle Si-O-Si adopte une valeur de 145° alors que l'angle Ge-O-Ge est plus proche de 130°. Ainsi, selon la structure considérée, les angles T-O-T nécessaires à la stabilisation des unités d4r ne sont pas les mêmes : dans certains cas ils conviennent au germanium, dans d'autres au silicium, ou bien aux deux simultanément.

Li et al. ^[116] ^[117] ont effectué des études calorimétriques dans le but de comprendre l'effet stabilisateur du germanium dans les zéolithes. Ils ont considéré plusieurs structures différentes ayant diverses teneurs en germanium et les ont analysées par calorimétrie à haute température, en les plongeant dans un bain de borate de plomb. Ceci leur a permis de mesurer leur enthalpie de dissolution (cette manipulation a ensuite été répétée sur les formes quartz SiO₂ et GeO₂) et d'aboutir ainsi aux enthalpies de formation des zéolithes, calculées simplement par différence avec l'enthalpie de dissolution du quartz. Les résultats ont montré que les zéolithes purement siliciques ne sont pas beaucoup moins stables que le quartz (leur enthalpie de formation se situe entre 6,8 et 14,4 kJ/mol, ce qui est proche de celle de la silice amorphe). Cinq zéolithes contenant du germanium ont été testées (ITQ-7, ITQ-21, ITQ-22, *BEA et BEC), et elles se révèlent être globalement moins stables (enthalpie de formation entre 14,8 et 21,1 kJ/mol). De plus, mis à part ITQ-22, il a été montré que la stabilité des zéolithes est inversement proportionnelle à la quantité de germanium contenue dans les structures. Toutefois, la stabilité ne varie pas de la même manière, et selon la teneur en germanium, ce n'est pas la même structure qui est la plus stable (Figure 26).

Gies et al. ^[118] ont synthétisé une série de zéolithes de topologie AST en milieu (Si,Ge) puis ont montré, en se basant sur des analyses par RMN solide du ¹⁹F, que le germanium est introduit en premier dans les unités d4r suivant la règle de Loewenstein (en environnement tétraédrique, la liaison Ge-O-Ge est interdite, ce qui implique une stricte alternance des éléments Si et Ge ^[119]).

De même, Zwijnenburg ^[120] a étudié la stabilité des unités d4r par rapport à d'autres cages. Pour ce faire, il a effectué des calculs sur des cages de formule générale H_nGe_{n-p}Si_pO_{1,5n} (cages théoriques isolées) dans lesquelles chaque atome T est relié à 3 atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène. L'étude s'est portée sur 5 cages : [3⁴], [3²4³], [4⁶] (= d4r), [4⁵5⁴] et [5¹²], avec des teneurs en germanium telles que Ge/(Ge+Si) = 0, 0,04 et 0,09. Zwijnenburg en a conclu que, quelque soit le taux de substitution, la stabilité d'une cage est

proportionnelle à sa taille, mais également que plus la proportion de germanium dans la cage est grande, plus la différence de stabilité entre la cage d4r et les cages de plus grande taille est faible. L'ajout de germanium diminue ainsi les écarts de stabilité entre les différentes unités de construction secondaires.

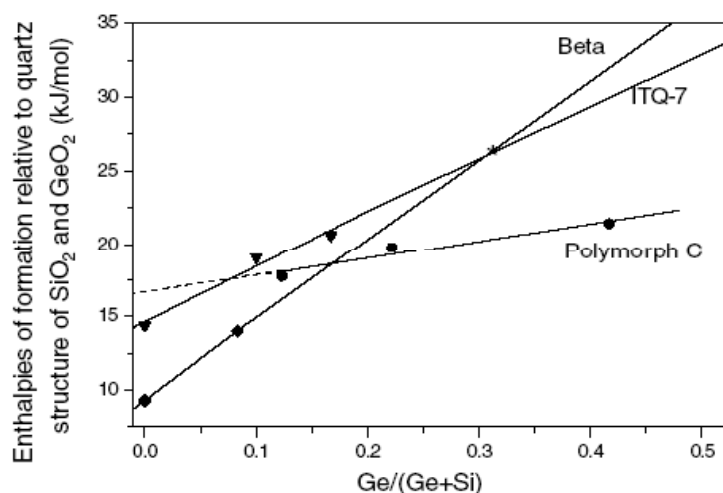


Figure 26 : Enthalpies de formation à partir d'un mélange d'oxyde de germanium et de silice sous leur forme quartz en fonction du rapport Si/Ge.

Enfin, Corma et al. ^{[121] [122]}, en utilisant des modèles basés sur des calculs DFT, ont montré sur des clusters de composition chimique $[\text{Si}_{8-y}\text{Ge}_y\text{O}_{20}\text{H}_8\text{F}^-]$ ($y = 0, 1, 8$) que le germanium est pentacoordiné dans l'unité d4r avec une bonne corrélation entre les déplacements chimiques expérimentaux et calculés du spectre RMN du ^{19}F . Les auteurs ont alors suggéré que la présence d'espèces GeO_4F pourrait expliquer le fait que des structures contenant des unités d4r sont obtenues plus facilement en présence de germanium que dans des milieux purement siliciques (dans lesquels les ions F^- sont toujours situés au centre des unités d4r, avec absence de liaison Si-F).

Ces différents travaux apportent donc des éléments de réponse permettant d'expliquer la stabilisation de certaines zéolithes par le germanium. Il faut cependant noter que seul l'aspect thermodynamique est considéré lors de ces études, et qu'il serait nécessaire de prendre aussi en compte les aspects cinétiques.

5 Les molécules organiques structurantes en synthèse de zéolithes

5.1 Effet structurant et modélisation

Le structurant organique peut endosser plusieurs rôles. Il peut d'abord compenser la charge de la charpente minérale (lorsqu'il s'agit d'un cation). Ensuite, les propriétés du mélange de synthèse peuvent être modifiées (c'est le cas des cations dont le contre-ion est OH^- , qui contribuent à l'augmentation du pH du gel réactionnel). Enfin, cette molécule possède un effet structurant, i.e. l'aptitude à diriger la synthèse vers une zéolithe précise. Toutefois, il existe des différences quant à la contribution de la molécule organique à l'édification de la charpente minérale. Davis et Lobo ont ainsi mis en évidence plusieurs comportements et classé ces molécules en trois catégories ^[123]. Dans la première, ils distinguent les vrais "templates", c'est-à-dire les espèces organiques qui conduisent la charpente zéolithique à adopter des configurations géométriques et électroniques spécifiques à la molécule. Il s'agit d'un cas de figure très rare illustré par l'exemple de la zéolithe ZSM-18. La deuxième catégorie concerne les "agents structurants", i.e. les molécules qui conduisent à un type de zéolithe chacune, et qui sont donc spécifiques à cette topologie. Enfin, la troisième catégorie répertorie toutes les espèces qui ne font que remplir la porosité ('pore-filling') et qui ne sont donc pas spécifiques à une topologie : une molécule donnée permettra d'obtenir plusieurs matériaux différents en fonction des conditions de synthèse et des compositions des mélanges réactionnels. Dans la suite de ce travail, le terme "structurant" désignera indifféremment des molécules appartenant aux trois catégories.

Un des objectifs de la recherche actuelle est de réussir à prévoir quel matériau sera obtenu avec un structurant particulier, mais aussi quelle espèce organique est nécessaire pour synthétiser une zéolithe précise. Ces interrogations ont suscité un nombre important d'études dont certaines ont permis de dégager des tendances générales sur les relations espèce organique – charpente minérale. Ainsi, Gies et Marler ^[124] ont effectué une série de synthèses dans le système $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{R}$ (où R représente l'agent structurant) et testé 61 molécules organiques différentes en synthèse hydrothermale. Cette série de synthèses leur a permis d'obtenir 13 zéolithes purement siliciques, et ils ont pu observer des tendances liées à la géométrie des molécules engagées. Des molécules cycliques ou de petite taille ont plutôt tendance à former des clathrasils (zéolithes faiblement poreuses dans lesquelles les molécules

organiques structurantes sont emprisonnées à l'intérieur de cages). En outre, une corrélation entre la taille de la molécule et celle de la cage a pu être mise en évidence. Des molécules linéaires possédant des chaînes plus longues dirigent les synthèses vers des zéolithes contenant un seul type de pore, l'ouverture des canaux variant avec le "diamètre" de la chaîne. Enfin, en présence de molécules ramifiées, les matériaux obtenus possèdent deux types de canaux interconnectés. Les résultats montrent donc une certaine adéquation entre la forme du structurant organique et celle des canaux (ou cages) de la zéolithe (ou du clathrasil). Kubota et Zones ^[125] sont parvenus à des conclusions similaires : une template idéal en synthèse de zéolithes doit être volumineux, de petite taille et présenter une certaine rigidité, alors qu'une molécule trop flexible conduira à la formation d'un mélange de phases.

La modélisation moléculaire a aussi été beaucoup utilisée pour tenter de comprendre les relations entre zéolithes et structurants organiques. Des études ont montré que les interactions non liantes (c'est-à-dire forces de Van der Waals ou effets stériques) entre les molécules organiques et la charpente minérale ont une grande influence sur le type de matériau formé. Des interactions fortes n'apparaissent que dans le cas où la molécule remplit la porosité de façon complète. Par conséquent, l'arrangement des molécules organiques vis-à-vis de la charpente se réalisera de manière à optimiser les interactions.

Lewis ^[126] a employé plusieurs techniques de modélisation dans le but de déterminer la possibilité de formation de matériaux microporeux en présence de certaines molécules organiques. Avec ses collaborateurs, il a simulé les conformations que peuvent prendre les molécules considérées, puis ces molécules ont été introduites dans la charpente en suivant une procédure de Monte-Carlo. N'ont été ensuite retenues que les configurations correspondant aux niveaux d'énergie les plus bas, en tenant compte uniquement des interactions de Van der Waals (et donc en excluant les forces coulombiennes, ce qui a été possible en raison de la composition purement silicique des matériaux étudiés). Les résultats montrent que si le structurant est trop petit, les forces de Van der Waals demeurent trop faibles. En revanche, lorsque les molécules sont trop grandes, des forces répulsives apparaissent.

Des simulations Monte-Carlo ont également été effectuées par Stevens ^[127] pour prédire l'emplacement et l'orientation des molécules organiques dans les structures zéolithiques. Wagner a réalisé des travaux similaires ^[128] et étudié l'effet des interactions non liantes entre le structurant organique et la charpente minérale sur la sélectivité de la phase

formée. Ces recherches, menées sur des matériaux purement siliciques, ont montré qu'il y a un bon accord entre la simulation et les résultats.

Il existe des exemples plus rares où la simulation a été mise à contribution afin de démontrer un excellent accord entre la forme d'un structurant organique et celle des canaux et cages d'une zéolithe. C'est le cas du matériau ZSM-18 (**MEI**), découvert en 1990 ^[129] et pour lequel des simulations ont été effectuées afin de sélectionner un nouveau structurant organique susceptible de conduire à cette phase. Schmitt et al. ^[130] ont sélectionné une série de molécules, et une d'entre-elles a effectivement permis de synthétiser ZSM-18. Ce structurant peut être considéré comme un "vrai template" selon la définition de Davis et Lobo.

Le bon accord géométrique observé quelques rares fois ne doit pas faire oublier que dans de très nombreux cas, un structurant organique n'est pas spécifique à un type de structure et qu'il n'y a alors que peu de corrélations entre la forme de la molécule et celle des canaux d'une zéolithe. Certaines amines simples possèdent un rôle stabilisateur de porosité mis en évidence par Rollmann ^[131] et leur présence est donc nécessaire. La flexibilité moléculaire est également un facteur permettant à une molécule organique de conduire à différents matériaux zéolithiques ^{[132] [133]}. Par exemple, le cation *N,N'*-tétraméthylpentanediammonium, qui peut adopter plusieurs conformations, conduit à l'obtention de solides de topologies **NON**, **MOR**, **LEV** et à la zéolithe ZSM-12 (Figure 27: Différentes conformations adoptées par le cation *N,N'*-tétraméthyl-pentanediammonium dans un matériau de topologie **NON** (a) et dans la zéolithe ZSM-12 (b)).

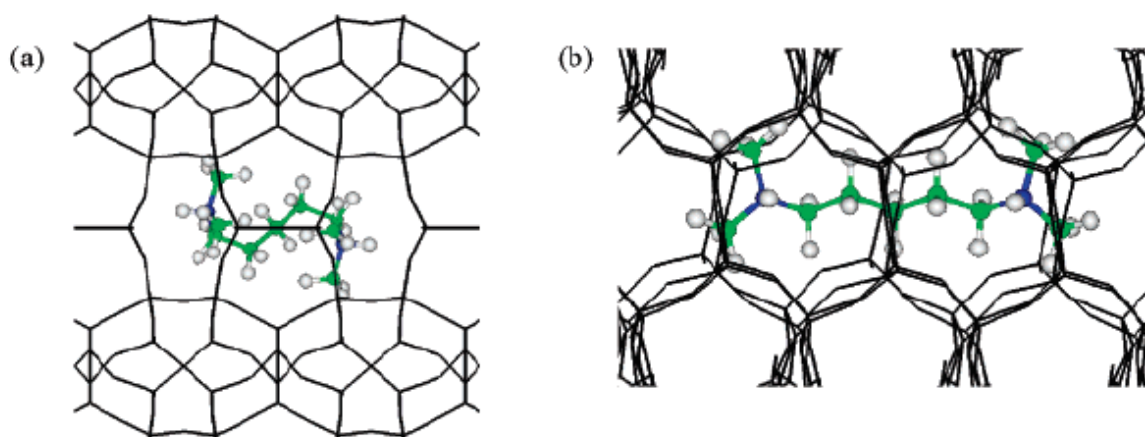


Figure 27: *Différentes conformations adoptées par le cation *N,N'*-tétraméthyl-pentanediammonium dans un matériau de topologie **NON** (a) et dans la zéolithe ZSM-12 (b).*

Les simulations présentées précédemment prennent en compte uniquement l'effet directeur envers les matériaux microporeux des molécules organiques structurantes. Certaines molécules peuvent aussi posséder un effet bloquant, et ce phénomène a fait l'objet d'un article de Casci et al. ^[134]. Il a montré que la présence, même en faible quantité, du cation hexaméthonium dans un gel de synthèse de la zéolithe ZSM-5, empêche la formation de ce matériau. Ce blocage s'explique par les fortes interactions entre le cation et les surfaces de croissance du matériau ZSM-5, empêchant la formation des couches ultérieures.

La simulation moléculaire, largement répandue depuis quelques années grâce aux avancées technologies, a donc permis d'obtenir des éléments de compréhension sur les relations entre la géométrie des molécules structurantes et les zéolithes obtenues, à condition de travailler dans des systèmes relativement simples. Mais les milieux réactionnels plus complexes (présence de cations inorganiques ou d'autres éléments de charpente que le silicium), dans lesquels tous les paramètres sont liés, rendent les prédictions extrêmement difficiles.

5.2 Stratégies de synthèse de zéolithes

La découverte de nouvelles structures zéolithiques est souvent liée au choix et à l'utilisation d'un agent structurant organique adéquat, et on peut dans cette optique distinguer trois stratégies qui se recoupent plus ou moins.

La première est la diversification des paramètres de synthèse avec un même structurant commercial : il s'agit de choisir une molécule organique, qui peut être relativement simple et peu coûteuse, puis de réaliser une série de synthèses en faisant varier les paramètres expérimentaux tels que la nature et la source des éléments T, les proportions de réactifs, la dilution, etc... L'exemple le plus pertinent est le cation hexaméthonium (Figure 28). Cette molécule a été largement étudiée par Corma et ses collaborateurs ^[135] ainsi que par les chercheurs de Mulhouse. Corma, en utilisant des techniques de synthèse à "haut débit" ('high-throughput synthesis' ^{[136] [137]}) en présence du cation hexaméthonium, a pu obtenir 7 structures zéolithiques différentes dont 3 inédites (ITQ-13 ^[87], ITQ-24 ^[90] et ITQ-33 ^[101] possédant des canaux à 18T) et 4 déjà connues (ITQ-17 ^[81], ITQ-22 ^[89], EU-1 ^[102] et SSZ-31 ^[138]). Certaines de ces zéolithes ne s'obtiennent que dans des fenêtres extrêmement réduites (par exemple, ITQ-33 ne s'obtient qu'en milieu fortement concentré et pour un rapport Si/Ge égal ou

inférieur à 2). Par ailleurs, le cation hexaméthonium a également permis la découverte du matériau IM-10^[92] à Mulhouse. Cette zéolithe, ainsi que la plupart des structures mentionnées ci-dessus, ont été présentées en détails dans une partie précédente de ce chapitre bibliographique.

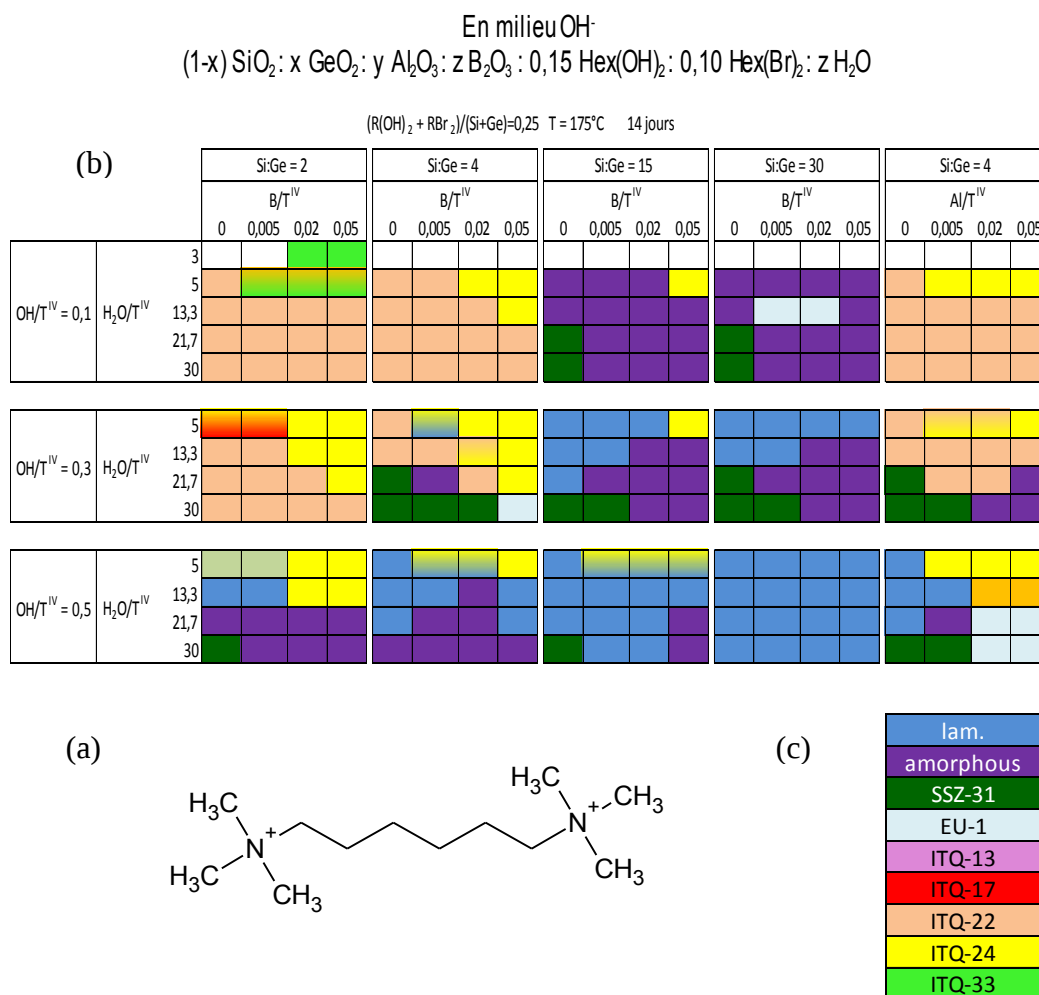
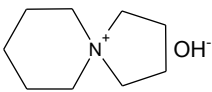
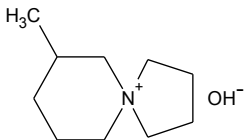
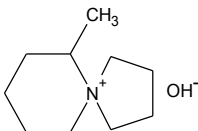
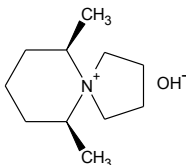


Figure 28: a) Cation hexaméthonium b) Synthèses réalisées en milieu (OH⁻) en présence du cation hexaméthonium c) Phases cristallisées obtenues.

La deuxième stratégie de synthèse est l'utilisation d'une famille de structurants. Cette approche, préconisée par Zones notamment, consiste à choisir une molécule de base et à travailler sur ses dérivés (obtenus en greffant des substituants se distinguant par leur longueur de chaîne, leur géométrie ou leur rigidité) ; chaque molécule est ensuite engagée en synthèse hydrothermale. C'est ainsi qu'ont été découverts deux nouveaux matériaux à Mulhouse durant

la thèse de B. Harbuzaru ^[139]. Sa recherche sur les dérivés de la molécule azoniaspiro-[4,5]décane a permis l'obtention des zéolithes ITQ-17 (**BEC**) et IM-9 ^[140] en milieu fluorure, et de IM-12 en milieu basique ^[51].

Tableau 1 : Silicogermanates obtenus en présence de dérivés de l'azoniaspiro[4,5]décane

Structurant organique	Milieu	Produits (code structural)
	F ⁻	ITQ-17 (BEC)
	F ⁻	ITQ-17 (BEC)
	F ⁻	ITQ-17 (BEC)
	F ⁻	IM-9
	OH ⁻	IM-12

Zones et ses collaborateurs ont étudié d'autres familles de molécules : en réalisant des synthèses avec des dérivés de pipéridine ^[141], de dipipéridine ^[142], de verbénone ^[143] ou d'imidazole ^[144] en milieu (Si) ou (Si,Al), ils ont réussi à obtenir de nouvelles phases zéolithiques telles que SSZ-35, SSZ-36 et SSZ-39. Leurs travaux ont permis de montrer que de petites modifications dans la géométrie des molécules organiques structurantes peuvent conduire à la synthèse de nouvelles zéolithes.

La troisième stratégie de synthèse consiste à élaborer une molécule organique structurante répondant à un "cahier des charges" afin d'optimiser les chances d'obtenir un matériau poreux. Ces contraintes à respecter sont de nature physique et géométrique. Tout d'abord, la molécule doit avoir une bonne stabilité thermique (120-220°C) afin de supporter le traitement hydrothermal, ainsi qu'une stabilité aux pH élevés (11-14) ; dans le cas contraire, la

méthode fluorure est plus adéquate ($\text{pH} = 5-9$). Ensuite, la molécule doit présenter une hydrophobie intermédiaire, caractérisée par un rapport C/N^+ situé entre 8 et 16 ^[125], pour faciliter la cristallisation et l'édification de la charpente zéolithique. Enfin, la rigidité et la géométrie du template sont importantes, comme l'ont montré Gies et Marler ^[124]. Les molécules les plus susceptibles de mener à la formation de matériaux poreux doivent être rigides et de petite taille ; une molécule flexible sera plutôt à l'origine d'un mélange de plusieurs phases.

C'est la combinaison de ces trois stratégies de synthèses qui a permis la découverte de nombreuses nouvelles structures zéolithiques à Mulhouse, parmi lesquelles IM-10 (**UOZ**) et IM-12 (**UTL**).

6 Objectif et démarche du travail de thèse

Bien que les zéolithes soient connues depuis le milieu du XVIII^{ème} siècle, ce n'est qu'à partir des années 1940 que s'est intensifiée la recherche de nouvelles phases zéolithiques. En diversifiant les conditions de synthèse (nature et source des atomes de charpente, nature de l'agent minéralisateur et de l'espèce structurante, température et durée de synthèse...), les chercheurs ont réussi à obtenir des dizaines de nouveaux matériaux et de topologies inédites.

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser de nouvelles structures zéolithiques, et pour y parvenir nous privilégierons plus particulièrement deux paramètres qui sont la nature de la molécule organique structurante et la substitution du silicium par un autre élément aux propriétés voisines, le germanium.

La nature de l'espèce organique structurante est cruciale dans l'optique de découvrir des matériaux inédits, et de ce fait trois stratégies de synthèse sont envisageables : la diversification des conditions de synthèse en présence d'une molécule organique donnée, l'utilisation d'une famille de dérivés, et l'élaboration d'une nouvelle molécule structurante.

Notre démarche expérimentale sera de combiner les trois approches pour synthétiser de nouvelles phases zéolithiques. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux dérivés d'imidazoles, en engageant en synthèse hydrothermale des dérivés commerciaux se

distinguant par le nombre et la taille des substituants. Chaque molécule fera l'objet d'un balayage des conditions expérimentales : nous ferons varier les proportions de réactifs, les sources d'éléments T, la nature de l'agent minéralisateur et la dilution du milieu ; la température et la durée de synthèse resteront inchangées. Par ailleurs, une molécule originale, répondant au "cahier des charges" d'un "template" organique (c'est-à-dire cyclique, de petite taille et possédant une hydrophobie intermédiaire notamment), sera élaborée puis testée en synthèse.

La substitution, partielle ou totale, des atomes de silicium par du germanium, dont le réel essor en synthèse hydrothermale remonte aux années 1990, est également un axe de recherche privilégié dans l'optique d'obtenir de nouveaux matériaux zéolithiques. En effet, l'élément Ge, de par ses propriétés physiques et chimiques proches de celles du Si, mais aussi sa capacité à adopter des angles de liaisons à faible ouverture, a déjà permis la découverte de nombreuses nouvelles topologies.

Ainsi, les essais de synthèse de zéolithes en présence de germanium, combinés avec l'emploi de nouveaux structurants organiques, devraient permettre de faire encore de nombreuses découvertes.

Références bibliographiques

- [1] A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm 18 (1756) 120
- [2] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1739
- [3] T.B. Reed, D.W. Breck, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 5972
- [4] J.W. McBain, "The sorption of gases and vapors by solids", Ed. George Routledge & sons, Londres (1932), chapitre 5
- [5] G. Friedel, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 19 (1896) 96
- [6] <http://www.iza-structure.org>
- [7] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, "Atlas of zeolite framework types", Ed. Elsevier, 6th revised edition (2007)
- [8] R.M. Barrer, "Hydrothermal synthesis of zeolites", Ed. Academic Press Inc., Londres (1982) chapitre 1
- [9] R. Szostak, "Introduction to zeolite science and practice", Eds. H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Elsevier (1991)
- [10] C.S. Cundy, P.A. Cox, Chem. Rev. 103 (2003) 663
- [11] H. Eichhorn, Poggendorf Ann. Phys. Chem. 105 (1858) 126
- [12] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, J. Chem. Soc. 195 (1959)
- [13] R.M. Milton, U.S. Patent 2,882,243 (1959)
- [14] R.M. Milton, U.S. Patent 2,882,244 (1959)
- [15] R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, U.S. Patent 3,306,922 (1967)
- [16] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, U.S. Patent 3,308,069 (1967)
- [17] R. Grosse, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4,061,724 (1977)
- [18] E.M. Flanigen, R.L. Patton, U.S. Patent 4,073,865 (1978)
- [19] J.-L. Guth, H. Kessler, R. Wey, Proceedings of the 7th Int. Zeol. Conf., Tokyo, Japan, 121 (1986), Stud. Surf. Catal. 28, Eds. Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, Kodansha-Elsevier, Amsterdam
- [20] J.-L. Paillaud, J. Brendlé, A. Simon-Masseron, P. Caullet, J. Patarin, The fluoride route: a good opportunity for the preparation of 2D and 3D inorganic microporous frameworks, Chapitre 16 dans Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterizations & Properties of Nanostructured Solids, ed. A. Tressaud, Wiley-Blackwell, 2010, p. 489-518.
- [21] P. Caullet, J.-L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28 (1991) 345
- [22] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 1146
- [23] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, Nature 331 (1988) 698
- [24] M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, Nature 352 (1991) 320
- [25] D.M. Chapman, A.L. Rol, Zeolites 10 (1990) 730
- [26] M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1991) 1175
- [27] G. Giannetto, J. Papa, J. Perez, L. Garcia, R. Monque, Z. Gabelica, Zeolites 14 (1994) 549
- [28] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, Micropor. Mater. 4 (1995) 111
- [29] T. Blasco, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2634
- [30] W. van Erp, H.W. Kouwenhover, J.M. Nanne, Zeolites 7 (1987) 286
- [31] Y. Li, X. Zou, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2012

- [32] X. Chen, W. Yan, X. Cao, J. Yu, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 119 (2009) 217-222
- [33] E.M. Flanigen, D.W. Breck, 137th Nat. Meeting of the ACS, Cleveland, Ohio 33 (1960)
- [34] J.L. Guth, H. Kessler, "Catalysis and zeolites", Ed. J. Weitkamp, L. Puppe, Springer-Verlag, Berlin, 1999, 1
- [35] J.L. Guth, P. Caullet, *J. Chim. Phys.* 83 (1986) 155
- [36] S.P. Zhdanov, *Molecular Sieve Zeolites-I*, ACS Adv. Chem. Ser., Eds. E.M. Flanigen, L.B. Sand, 101 (1971) 20
- [37] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1047
- [38] J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.* 28 (1968) 315
- [39] S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4647
- [40] C.J.Y. Houssin, B.L. Mojet, C.E.A. Kirschhock, V. Buschmann, P.A. Jacobs, J.A. Martens, R.A. van Santen, *Proceedings of the 13th Int. Zeol. Conf.*, Montpellier, France, 2001, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, Ed. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine, Elsevier, Amsterdam
- [41] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. van Looveren, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4972
- [42] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4965
- [43] C.T.G. Knight, S.D. Kinrade, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3329
- [44] C.L. Angell, W.H. Flank, *Molecular Sieves-II*, ACS Symp. Ser., Ed. J.R. Katzer, 40 (1977) 194
- [45] M.A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, T. Des Courières, *Proceedings of the 9th Int. Zeo. Conf.*, Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 313 (1993), Eds. R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy
- [46] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 1
- [47] R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 19 (1998) 3133
- [48] Y.V. Mirskii, V.V. Pirozhkov, *Russ. J. Phys. Chem.* 44 (1970) 1508
- [49] P. Caullet, J. Hazm, J.L. Guth, J.F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites* 12 (1992) 240
- [50] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, Jr., A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites* 13 (1993) 645
- [51] Y. Mathieu, J.-L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 (2004) 13
- [52] R.L. Wadlinger, E.J. Rosinski, C.J. Plank, U.S. Patent 3,375,205 (1968)
- [53] R.J. Argauer, G.R. Landolt, U.S. Patent 3,702,886 (1972)
- [54] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, *Nature* 271 (1978) 512
- [55] Z. Gabelica, J.-L. Guth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 101 (1989) 60
- [56] J.-M. Chezeau, L. Delmotte, J.-L. Guth, Z. Gabelica, *Zeolites* 11 (1991) 598
- [57] T. Blasco, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2634
- [58] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2277
- [59] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S.J. Teat, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1156
- [60] E.M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.* 121 (1973) 119
- [61] R.M. Barrer, *Zeolites* 1 (1981) 130
- [62] M.A. Camblor, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13151

- [63] A.K. Cheetham, H. Fjellvag, T.E. Gier, K.O. Kongshaug, K.P. Lillerud, G.D. Stucky, Proceedings of the 13th Int. Zeol. Conf., Montpellier, France, 2001, 158, Stud. Surf. Sci. Catal. 135, Eds. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine, Elsevier, Amsterdam
- [64] S.B. Hong, S.H. Kim, Y.G. Kim, Y.C. Kim, P.A. Barrett, M.A. Camblor, J. Mater. Chem. 9 (1999) 2287
- [65] L. Lerot, G. Poncelet, J. Fripiat, J. Mater. Res. Bull. 9 (1974) 979
- [66] Z. Gabelica, J.-L. Guth, in Zeolites: Facts, Figures, Future, P.A. Jacobs and R.A. van Santen (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis 49A, Elsevier, Amsterdam, pp. 421-430, 1989.
- [67] J. Cheng, R. Xu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1991) 483
- [68] J. Cheng, R. Xu, G. Yang, J. Chem. Soc. Dalton. Trans. (1991) 1537
- [69] S. Feng, M. Greenblatt, Chem. Mater. 4 (1992) 462
- [70] M.A. Roberts, A.N. Fitch, Z. Kristallogr. 211 (1996) 378
- [71] R.H. Jones, J. Chen, J.M. Thomas, A. George, Chem. Mater. 4 (1992) 808
- [72] G.M. Johnson, A. Tripathi, J.B. Parise, Micropor. Mesopor. Mater. 28 (1999) 139
- [73] X. Bu, P. Feng, T.E. Gier, D. Zhao, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 13389
- [74] X. Bu, P. Feng, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11204
- [75] H. Li, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 10569
- [76] Y. Lee, J.B. Parise, A. Tripathi, S.J. Kim, T. Vogt, Micropor. Mesopor. Mater. 39 (2000) 445
- [77] A. Tripathi, S.J. Kim, G.M. Johnson, J.B. Parise, Micropor. Mesopor. Mater. 34 (2000) 273
- [78] T. Conradsson, M.S. Dadachov, X.D. Zou, Micropor. Mesopor. Mater. 41 (2000) 183
- [79] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. De Gruyter, Proc. R. Soc. Lond. A 420 (1988) 375
- [80] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, S. Valencia, Chem. Commun. (2001) 1720
- [81] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 2277
- [82] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, S. Valencia, Chem. Commun. (2001) 1486
- [83] T. Blasco, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2634
- [84] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, Nature 418 (2002) 414
- [85] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, Chem. Commun. (2003) 1050
- [86] A. Tripathi, J.B. Parise, Micropor. Mesopor. Mater. 52 (2002) 65
- [87] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S.J. Teat, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 1156
- [88] J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, F. Rey, A. Corma, M. Puche, Chem. Mater. 15 (2003) 3961
- [89] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J.L. Jorda, J. Rius, Nature Materials 2 (2003) 493
- [90] R. Castaneda, A. Corma, V. Fornes, F. Rey, J. Rius, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7820
- [91] L.Q. Tang, M.S. Dadachov, X.D. Zou, Proceedings of the 14th Int. Zeol. Conf., Cape Town (South Africa), Stud. Surf. Sci. Catal. 154 (2004) 739, Eds. Van Steen E. et al.
- [92] Y. Mathieu, J.-L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, Micropor. Mesopor. Mater. 75 (2004) 13
- [93] B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin, N. Bats, L. Rouleau, brevet n°2,850,099 (2004)
- [94] J.-L. Paillaud, Y. Lorgouilloux, B. Harbuzaru, P. Caullet, J. Patarin, N. Bats, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference, Eds. R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan, Studies in surface science and catalysis 170A, Elsevier, Amsterdam (2007) 389

- [95] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 105 (2007) 89
- [96] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.* (2004) 1356
- [97] O.V. Shvets, N. Kasian, A. Zukal, J. Pinkas, J. Cejka, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3482
- [98] B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin, N. Bats, L. Simon, C. Laroche, brevet, n° d'enregistrement national 03/09.410 (2003)
- [99] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature* 431 (2004) 287
- [100] Y. Li, X. Zou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2012
- [101] M. Moliner, M.J. Diaz-Cabanas, V. Fornes, C. Martinez, A. Corma, *J. Catal.* 254 (2008) 101
- [102] N. Bats, L. Rouleau, J.-L. Paillaud, P. Caullet, Y. Mathieu, S. Lacombe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154A (2004) 283
- [103] X. Yang, D. Albrecht, J. Caro, *Micropor. Mesopor. Mater.* 100 (2007) 95
- [104] L. Shi, K.E. Christensen, K. Jansson, J. Sun, X. Zou, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5973
- [105] D.L. Dorset, K.G. Strohmaier, C.E. Kliever, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, C.J. Gilmore, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5325
- [106] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16482
- [107] J. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* 458 (2009) 1154
- [108] T.Z. Ren, K.E. Christensen, J. Grins, K. Jansson, L. Shi, M. Eden, X. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 285
- [109] J. Jiang, I. Minuesa, J.L. Jorda, M.J. Diaz-Cabanas, J. Yu, A. Corma, *IZC-IMMS 2010, Sorrento (Italie)*
- [110] J. Jiang, J.L. Jorda, M.J. Diaz-Cabanas, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 122 (2010) 5106
- [111] M.D. Foster, M.M.J. Treacy, <http://www.hypotheticalzeolites.net>
- [112] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J. Jiang, M. Afeworki, D.L. Dorset, S.L. Soled, K.G. Strohmaier, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 107 (2010) 13997
- [113] G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1667
- [114] L.Q. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J.L. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.L. Lee, M. Kritikos, R.G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X.D. Zou, *Nature Mater.* 7 (2008) 381
- [115] M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 2796
- [116] Q. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* 64 (2003) 127
- [117] Q. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* 74 (2004) 87
- [118] Y. Wang, J. Song, H. Gies, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1421
- [119] W. Loewenstein, *Am. Mineral* 39 (1954) 92
- [120] M.A. Zwijnenburg, S.T. Bromley, J.C. Jansen, T. Maschmeyer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 73 (2004) 171
- [121] G. Sastre, A. Pulido, A. Corma, *Chem. Commun.* (2005) 2357
- [122] A. Pulido, G. Sastre, A. Corma, *ChemPhysChem* 7 (2006) 1092
- [123] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* 4 (1992) 756
- [124] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* 12 (1992) 42
- [125] Y. Kubota, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, *Micropor. Mater.* 6 (1996) 213
- [126] D.W. Lewis, C.M. Freeman, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11194
- [127] A.P. Stevens, A.M. Gorman, C.M. Freeman, P.A. Cox, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 2075
- [128] P. Wagner, Y. Nakagawa, G.S. Lee, M.E. Davis, S. Elomari, R.C. Medrud, S.I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 263

- [129] S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, *Science* 247 (1990) 1319
- [130] K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, *Zeolites* 14 (1994) 635
- [131] L.D. Rollmann, J.L. Schlenker, C.L. Kennedy, G.J. Kennedy, D.J. Doren, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7175
- [132] B. Han, S.H. Lee, C.H. Shin, P.A. Cox, S.B. Hong, *Chem. Mater.* 17 (2005) 477
- [133] A. Corma, M.E. Davis, *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 304
- [134] P.A. Cox, J.L. Casci, A.P. Stevens, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 106 (1997) 473
- [135] G. Sastre, A. Pulido, R. Castaneda, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8830
- [136] J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 79
- [137] A. Corma, M. Moliner, J.M. Serra, P. Serna, M.J. Diaz-Cabanas, L.A. Baumes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3287
- [138] R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C.C. Freyhardt, I. Chan, C.-Y. Chen, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3732
- [139] B. Harbuzaru, Thèse, Université de Haute Alsace (2003)
- [140] B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin, N. Bats, L. Rouleau, U.S. Patent 6,942,847 (2005)
- [141] P. Wagner, Y. Nakagawa, G.S. Lee, M.E. Davis, S. Elomari, R. Medrud, S.I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 263
- [142] Y. Nakagawa, G.S. Lee, T.V. Harris, L.T. Yuen, S.I. Zones, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 69
- [143] G.S. Lee, S.I. Zones, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 289
- [144] S.I. Zones, *Zeolites* 9 (1989) 458

Chapitre II. Protocoles expérimentaux

1 Réactifs utilisés	53
1.1 Réactifs inorganiques	53
1.2 Réactifs organiques.....	53
2 Protocoles de synthèse	55
2.1 Synthèses en milieu basique	56
2.2 Synthèses en milieu fluoré.....	57
3 Calcination des échantillons.....	58
4 Techniques de caractérisation	58
4.1 Observations par microscopie	58
4.2 Diffraction des rayons X.....	60
4.2.1 Principe de la diffraction des rayons X.....	60
4.2.2 Appareillage et mode opératoire	63
4.3 Résonance magnétique nucléaire.....	64
4.3.1 Principe de la RMN.....	64
4.3.2 RMN liquide : appareillage et mode opératoire	65
4.3.3 RMN solide : appareillage et mode opératoire	66
4.4 Manométrie d'adsorption d'azote	67
4.4.1 Principe de la manométrie d'adsorption d'azote	67
4.4.2 Appareillage et traitement des données	69
4.5 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	70
4.6 Analyses élémentaires	71
4.6.1 Microsonde électronique.....	71
4.6.2 Absorption atomique.....	72
4.6.3 Fluorescence X.....	73
Références bibliographiques	74

Chapitre II. Protocoles expérimentaux

1 Réactifs utilisés

1.1 Réactifs inorganiques

Les réactifs inorganiques utilisés en synthèse hydrothermale (sources d'atomes de charpente et agent minéralisateur) sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Sources de silicium, de germanium, d'aluminium et d'ions fluorure utilisées.

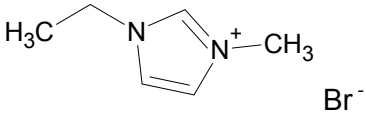
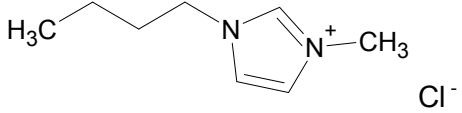
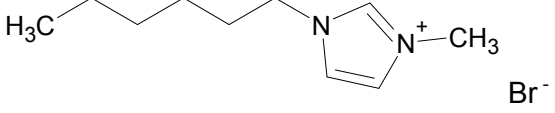
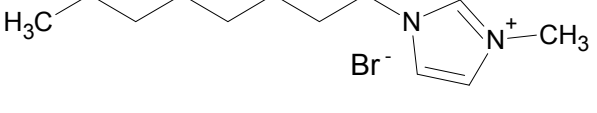
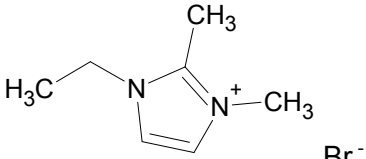
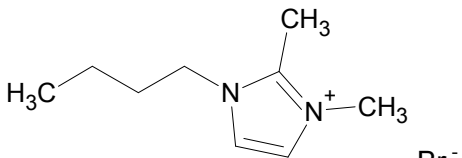
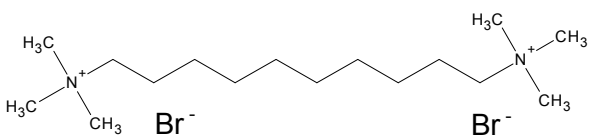
Source	Réactif	Pureté ^a	Fournisseur
silicium	TEOS (tétraéthoxysilane) $\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$	> 98 %	Fluka
	Aerosil 200 SiO_2	> 98 %	Degussa
germanium	oxyde de germanium amorphe GeO_2	99,9 %	Aldrich
aluminium	pseudoboehmite Al_2O_3	73,4 %	Sasol
	isopropoxyde d'aluminium $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$	> 98 %	Aldrich
ions fluorure	acide fluorhydrique HF (solution aqueuse)	40 %	Carlo Erba

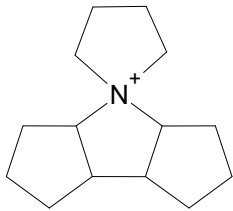
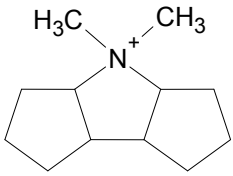
^a valeurs indiquées en pourcentages massiques

1.2 Réactifs organiques

Les espèces organiques utilisées en tant qu'agents structurants en synthèse hydrothermale sont regroupées dans le Tableau 2. Les dérivés d'imidazole ainsi que le cation décaméthonium sont des espèces organiques commerciales, seules les molécules nouvelles 1H-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrol]-ium et N,N-diméthyl-perhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrolium ont été synthétisées en laboratoire. Les réactifs utilisés pour leur élaboration ne sont pas présentés ici mais figurent dans les fiches de synthèse détaillées en annexe.

Tableau 2 : Réactifs organiques utilisés en synthèse hydrothermale.

Structurant organique	Représentation schématique
bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ^d (Solvionic, 98 %)	
chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium ^d (Solvionic, 98 %)	
bromure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium ^d (Solvionic, 98 %)	
bromure de 1-octyl-3-méthylimidazolium ^d (Solvionic, 98 %)	
bromure de 1-éthyl-2,3-diméthyl-imidazolium ^d (Solvionic, 98 %)	
bromure de 1-butyl-2,3-diméthyl-imidazolium ^d (Solvionic, 98 %)	
bromure de décaméthonium ^a (Fluka, > 98 %)	

bromure de 1H-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrol]-ium ^c	
iodure de N,N-diméthyl-perhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrolium ^c	

^a réactif se présentant sous forme de solide ^b produit en solution aqueuse à 50 % massique

^c réactif non commercial et synthétisé dans le cadre de cette thèse ^d liquide ionique

Avant d'être engagées en synthèse, les molécules organiques structurantes ont été soumises à un échange ionique destiné à remplacer leur contre-ion d'origine (bromure, chlorure ou iodure selon les cas) par un ion hydroxyde. Cette procédure, réalisée sur résine échangeuse d'ions (Dowex SBR LC NG, OH form, Supelco), est détaillée en annexe. On obtient alors une solution aqueuse de structurant sous forme OH⁻.

Les dérivés d'imidazole forment des liquides ioniques lorsqu'ils sont associés avec les ions chlorure ou bromure ; ils sont appelés ainsi car ces sels sont liquides à température ambiante. Formellement, cette dénomination n'est plus valable une fois qu'ils ont été transformés en forme hydroxyde ^[1], mais par souci de simplicité ils demeureront nommés "liquides ioniques" dans la suite de ce travail.

2 Protocoles de synthèse

Les solides préparés durant la thèse sont obtenus par traitement hydrothermal dans des réacteurs en téflon placés à l'intérieur d'autoclaves en acier inoxydable. L'intégralité des synthèses a été effectuée dans un multiautoclave (Figure 1a), c'est-à-dire un dispositif en acier pouvant accueillir jusqu'à 16 chemises en téflon simultanément, et donc permettre la réalisation de 16 synthèses en parallèle dans des conditions strictement identiques de température et de pression. Chaque chemise possède un volume interne de 2 mL environ,

correspondant à un volume utile proche de 1,2 mL. Un autre avantage du multiautoclave est que le faible volume des réacteurs permet une économie de réactifs et un gain de temps. A noter qu'il existe également des multiautoclaves ayant une capacité de respectivement 4 et 8 chemises (Figure 1b).

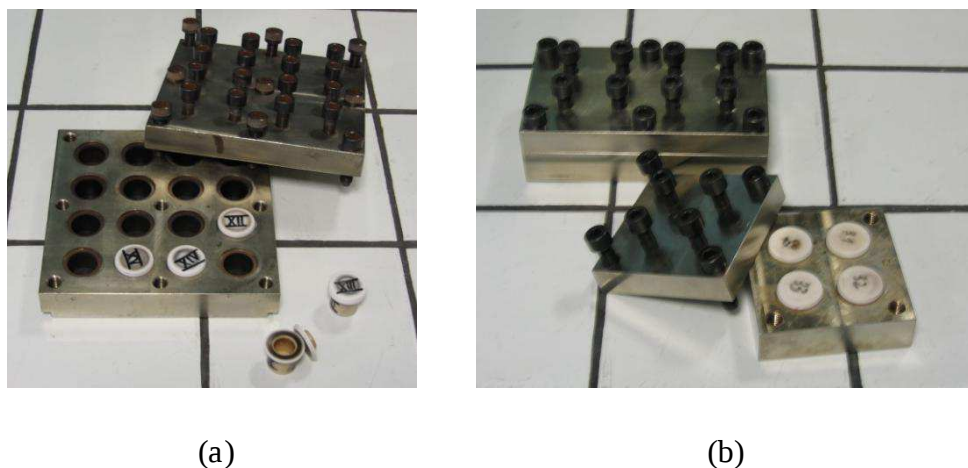


Figure 1 : Multiautoclaves avec (a) capacité de 16 chemises et
(b) capacités de 8 et 4 chemises

Les synthèses ont toutes été réalisées dans une étuve de marque MEMMERT réglée à 170°C.

Les chemises en téflon, après avoir servi en synthèse, sont nettoyées en étant plongées dans un bain d'acide fluorhydrique à 40 % pendant 24 heures (afin de dissoudre tout matériau inorganique incrusté dans les parois), puis remplies d'eau distillée, introduites dans le multiautoclave et placées en étuve chauffée à 170°C pendant une nuit. Cette procédure permet d'éliminer totalement le HF adsorbé sur les parois en téflon des réacteurs.

Deux types de synthèses ont été réalisées dans le cadre de cette thèse : des synthèses en milieu basique et des synthèses en milieu fluoré (pH proche de la neutralité).

2.1 Synthèses en milieu basique

Le protocole suivant est identique pour toutes les synthèses réalisées en absence d'ions fluorures. Le mélange des réactifs est effectué directement dans les chemises en téflon ou, lorsque le volume se révèle trop important, dans des piluliers en plastique, le gel étant ensuite transféré dans les chemises. La solution aqueuse contenant le structurant est introduite en premier (à l'aide d'une micropipette). Les solutions n'étant généralement que moyennement concentrées, le volume prélevé apporte un surplus d'eau qui devra être évaporé par la suite. La source d'oxyde de germanium est ensuite ajoutée, puis le mélange est agité pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Puis sont introduits la source d'aluminium (le cas échéant) et la source de silicium. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure minimum (en cas d'utilisation de TEOS comme source de silicium, le gel doit être agité durant une nuit afin que l'éthanol formé par hydrolyse du TEOS puisse s'évaporer du milieu). Si l'eau est présente en quantité trop importante, le gel est laissé sous agitation à l'air libre pendant une nuit ou davantage, afin que le volume d'eau se réajuste. L'ensemble des opérations précédentes est réalisé à température ambiante. Le réacteur en téflon contenant le gel réactionnel est placé dans l'autoclave, et ce dernier est introduit dans l'étuve chauffée à 170°C. La durée du traitement est de 14 jours.

A la fin du traitement hydrothermal, l'autoclave refroidit à l'air libre, puis les produits sont lavés à l'eau distillée et filtrés sur Büchner. Une fois récupérés, les solides sont séchés durant une nuit à 70°C.

2.2 Synthèses en milieu fluoré

La préparation des mélanges se fait selon le même protocole que précédemment. Lorsque toutes les sources d'éléments de charpente ont été introduites et que le volume d'eau a été ajusté, la solution d'acide fluorhydrique est ajoutée. Cet ajout s'accompagne souvent d'une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, nécessitant alors une agitation manuelle à l'aide d'une spatule afin de l'homogénéiser. Le réacteur en téflon contenant le gel réactionnel est ensuite placé dans l'autoclave, et ce dernier est introduit dans l'étuve chauffée à 170°C. La durée du traitement est également de 14 jours.

La récupération des produits est réalisée de façon identique à précédemment.

3 Calcination des échantillons

Afin de pouvoir procéder à certaines analyses (adsorption d'azote par exemple), il est nécessaire de calciner les produits synthétisés pour libérer la porosité occupée par les agents structurants organiques. Les calcinations sont réalisées de la manière suivante : la poudre du matériau brut de synthèse est étalée au fond d'un creuset en porcelaine (quelques dizaines de milligrammes suffisent). Typiquement, la programmation du four est la suivante (Figure 2) : montée en température jusqu'à 200°C pendant 1 heure, puis palier à 200°C pendant 1 à 2 heures, suivi d'une nouvelle montée à 550°C pendant 3 à 5 heures avec un palier à 550°C pendant 1 à 2 heures. Enfin, le four redescend à température ambiante (durée : 6 à 8 heures). Toutes les calcinations ont été effectuées sous air. Le four utilisé est de marque NAGAT.

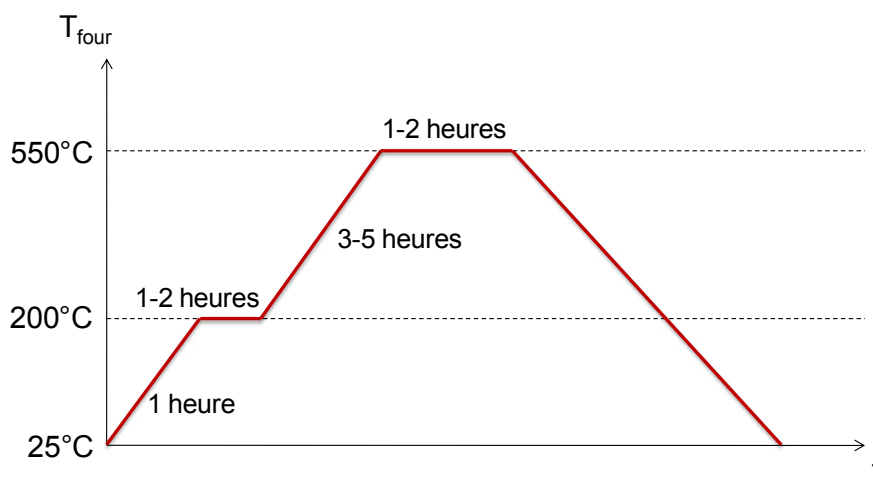


Figure 2 : Profil type de température utilisé lors d'une calcination

4 Techniques de caractérisation

4.1 Observations par microscopie

Les observations par microscopie permettent de visualiser l'aspect des solides obtenus suite aux synthèses : présence de cristaux, forme et taille de ceux-ci, mais également existence de matériau amorphe.

La toute première technique employée après avoir récupéré le produit d'une synthèse hydrothermale est l'observation au **microscope optique**. Cet appareil, au grossissement limité (de quelques centaines jusqu'à 2000x dans les conditions optimales), permet de voir s'il y a eu cristallisation, et dans le cas échéant de visualiser la forme et évaluer la taille des cristaux.

Le **microscope électronique à balayage** (MEB) permet d'obtenir des grossissements beaucoup plus importants (jusqu'à 50 000x). A cette échelle (résolution inférieure au μm), il devient possible d'observer les cristaux avec une grande netteté, de les caractériser par leur forme, leurs dimensions précises et la texture de leur surface.

Le principe de la microscopie électronique à balayage est le suivant ^[2] : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique qui sera transmis à un écran. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée, et donc une image de la surface des cristaux.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire un faisceau sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. Le flux d'électrons incident étant très élevé, il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit conductrice afin de pouvoir éliminer une grande partie de ces électrons incidents par l'intermédiaire du porte-échantillons.

La préparation des échantillons à observer se fait de la manière suivante : quelques milligrammes de solide sont déposés sur une pastille adhésive fixée sur le porte-échantillon puis métallisés (10 à 20 nm d'or) par pulvérisation cathodique. Le microscope utilisé au laboratoire est de modèle PHILIPS XL 30 FEG.

4.2 Diffraction des rayons X

La **diffraction des rayons X** ^{[3] [4]} sur échantillons polycristallins permet de caractériser la structure des différentes phases synthétisées lors de ce travail.

4.2.1 Principe de la diffraction des rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström.

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

La production des rayons X se fait de la manière suivante : des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées. Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument permet d'obtenir un diagramme de diffraction d'une résolution plus élevée que dans le cas d'un diffractomètre "classique" utilisé en laboratoire.

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la Figure 3. Mais un cristal peut également être décrit par un assemblage de plans d'atomes. Ces plans d'atomes ou plans cristallins sont regroupés en famille de plans : tous les plans d'une famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance interréticulaire, notée d et exprimée en Å. Chaque famille de plans est représentée par trois nombres entiers notés (h,k,l)

et appelés indices de Miller. En définissant par (a,b,c) le repère tridimensionnel formé par la maille élémentaire et généralement non orthonormé, et en considérant le plan d'une famille (h,k,l) passant par l'origine de ce repère, le plan suivant de la même famille coupe l'axe a de la maille élémentaire en a/h , l'axe b en b/k et l'axe c en c/l . Lorsque l'un des indices de Miller est nul, le plan est parallèle à l'axe.

Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres des nœuds, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $2d \cdot \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive (phénomène de diffraction) lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde : c'est la loi de Bragg.

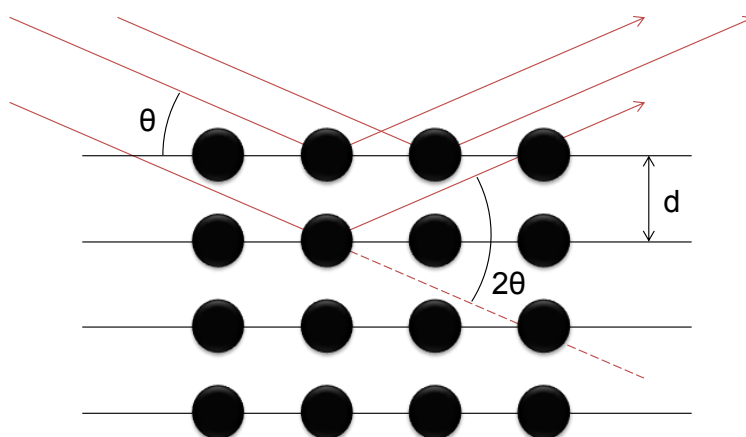


Figure 3 : Illustration de la loi de Bragg : interférences des ondes diffusées par les atomes au sein d'un cristal

Lors de l'acquisition d'un diffractogramme de rayons X, l'échantillon est irradié par le faisceau de rayons X avec un angle d'incidence θ variable. Pour chaque valeur de θ , s'il y a une famille de plans au sein de l'échantillon dont la distance interréticulaire satisfait la loi de Bragg, il y aura émission d'une onde diffractée. Un diffractogramme de rayons X représente les intensités diffractées par les familles de plans (h,k,l) en fonction de l'angle 2θ .

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des raies de diffraction dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Des

milliers de matériaux ont été étudiés par diffraction des rayons X et les valeurs de distances interréticulaires ont été regroupées pour chaque phase sous forme de fiches, appelées fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data). Ainsi, la comparaison, de manière informatique, d'un diffractogramme de rayons X avec les fiches ICDD permet de vérifier si la ou les phase(s) contenue(s) dans le solide analysé ont déjà été synthétisées auparavant et de les identifier ainsi.

Dans le cas où l'on se trouve en présence d'une phase nouvelle et qu'aucun monocristal ne soit disponible, sa structure peut être résolue à partir du diffractogramme de poudre. Dans un premier temps, il faut déterminer les paramètres de maille et la symétrie de la phase nouvelle. Ceux-ci sont donnés par l'indexation des raies de diffraction. Le groupe d'espace, quant à lui, est donné par l'observation des extinctions systématiques. Souvent, plusieurs groupes d'espace sont possibles et dans ce cas chaque groupe pourra être pris en compte pour la résolution et il en ressortira le groupe approprié.

Une fois les paramètres de maille et le groupe d'espace déterminés, les intensités des raies de diffraction sont extraites par déconvolution en utilisant la méthode Le Bail disponible dans la plupart des logiciels de méthode Rietveld. De cette façon, un fichier donnant l'intensité des distances réticulaires en fonction des indices de Miller est prêt à être exploité par différentes méthodes de résolution structurales. Lorsqu'un modèle raisonnable est fourni par une méthode, il faut retourner à la méthode Rietveld pour affiner la structure et éventuellement compléter la structure lorsque le modèle initial n'est pas totalement complet. Cette dernière opération est généralement faite par des cartes de Fourier différences.

Afin que le diffractogramme calculé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré, tous les paramètres sont à affiner, à savoir les paramètres de maille (éventuellement le zéro), la forme des raies (Gaussienne ou Lorentzienne), la ligne de base (présence éventuelle de phase amorphe), mais aussi la structure (position atomique, facteurs d'occupation (nécessaire pour les substitutions par exemple Si/Ge) et les facteurs d'agitation thermique). Pour juger de la qualité d'un affinement structural, il existe plusieurs paramètres appelés facteurs de mérite (ou de reliabilité) dont la première lettre est toujours un R ; dans le cas des poudres on retrouve souvent les facteurs R_p et wR_p avec p pour poudre. La définition des facteurs de mérite diffère d'un programme à un autre mais également d'une version à une autre. Ceux utilisés lors de cette thèse sont définis dans les chapitres concernés dans les tableaux des données cristallographiques des différentes phases obtenues. Une structure sera

considérée comme terminée lorsque les facteurs R seront les plus faibles possibles et de l'ordre de quelques pourcents.

Lors de cette étude, les structures ont été résolues par les méthodes directes à partir des intensités extraites à l'aide du logiciel EXPO2004^[5] et affinées en utilisant la suite logicielle GSAS (General Structure Analysis System)^[6].

4.2.2 Appareillage et mode opératoire

Pour la majeure partie des échantillons, l'appareil utilisé est un diffractomètre STOE STADI-P équipé d'un tube anticathode au cuivre (40 kV, 30 mA), d'un monochromateur avant (cristal courbe de germanium taillé selon la famille de plans (111)) permettant de sélectionner la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur linéaire PSD (Position Sensitive Detector). Les acquisitions de diffractogrammes de rayons X se font en mode Debye-Scherrer à température ambiante sur l'échantillon broyé placé dans un capillaire Hilgenberg de 0,3 mm de diamètre. L'emploi du capillaire permet de limiter (voire de supprimer) les éventuelles orientations préférentielles. L'indexation des diffractogrammes de poudre est réalisée à l'aide des algorithmes de Werner^[7] ou Louër^[8], avec le logiciel STOE WinXPow^[9]. L'identification des phases se fait par comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux de la base de données PDF-4 contenant les fiches ICDD ou avec ceux d'une base de données propre au laboratoire à l'aide du logiciel Philips X'Pert Highscore.

Pour la résolution structurale des phases IM-16 et IM-17, les diffractogrammes de rayons X des échantillons ont été réalisés sur un diffractomètre PANalytical MPD X'Pert Pro en configuration Debye-Scherrer. Cet appareil est équipé d'un tube anticathode au cuivre (45 kV, 35 mA), de fentes de divergence fixes ($1/16^\circ$), d'un monochromateur miroir-hybride, de fentes anti-diffusion (1°), d'un porte-échantillon pour capillaires, de fentes de Soler ($0,02 \text{ rad}$) et d'un détecteur PSD Xcelerator. L'échantillon broyé est introduit dans un capillaire en verre placé sur un support goniométrique fixé sur un plateau tournant à une vitesse de 1 tour/s.

La structure du matériau IM-20 a été résolue à partir de données collectées sur la ligne CRISTAL du synchrotron Soleil (faisceau monochromatique de longueur d'onde $0,7294 \text{ \AA}$ sélectionné à partir du faisceau onduleur en utilisant un monochromateur à double cristal Si(111)). La calibration de la longueur d'onde a été effectuée par mesure de la figure de

diffraction du matériau standard de référence LaB_6 (SRM660a). Le diffractogramme a été obtenu sur la poudre calcinée du solide IM-20 introduite dans un capillaire en verre (diamètre 0,7 mm), celui-ci étant placé dans un diffractomètre à deux cercles équipé d'un multianalyseur à 13 cristaux Si(111). Cette configuration a permis une acquisition haute résolution d'une durée de 2 heures en mode continu. Les fichiers expérimentaux sont obtenus en superposant et additionnant les 13 séries de données.

4.3 Résonance magnétique nucléaire

4.3.1 Principe de la RMN

La **résonance magnétique nucléaire** (RMN) est une technique permettant d'obtenir des informations sur l'environnement proche des atomes et qui, appliquée aux solides, est donc complémentaire de la diffraction des rayons X, qui fournit des informations sur l'arrangement des atomes à longue distance.

Le principe de la RMN est le suivant : un noyau atomique dont le nombre de spin I est non nul possède les propriétés d'un dipôle magnétique et présente donc un moment magnétique. En présence d'un champ magnétique statique extérieur B_0 , les atomes d'un solide voient leurs moments magnétiques, initialement orientés aléatoirement, prendre des orientations particulières. La résultante de ces moments, notée M , est un vecteur parallèle à B_0 . Une seconde bobine crée ensuite un champ magnétique alternatif de fréquence ν_0 selon un axe perpendiculaire au champ initial B_0 , écartant ainsi M de l'axe parallèle à B_0 . C'est la durée de la perturbation, également appelée impulsion, qui détermine l'écart entre les deux vecteurs. Puis le vecteur résultant M , pour revenir à sa position initiale, va effectuer un mouvement de précession autour de l'axe du vecteur B_0 : cette oscillation, appelée relaxation, est un signal de résonance dont la fréquence est à nouveau ν_0 et constitue le signal RMN. La fréquence ν_0 , appelée fréquence de résonance ou fréquence de Larmor, est caractéristique de chaque isotope d'un noyau et dépend de l'intensité du champ B_0 appliqué selon la relation :

$$\nu_0 = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$$

(dans cette formule γ représente le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque isotope ; γ s'exprime en rad/T/s).

En pratique, l'environnement des noyaux constitue toujours un écran magnétique par rapport au champ extérieur appliqué B_0 , et le champ effectif ressenti par le noyau est donc plus faible que B_0 : $B_{\text{eff}} = B_0 \cdot (1 - \sigma)$, où σ est une constante positive appelée *constante d'écran* et dépendant de l'environnement du noyau. Ainsi, la fréquence de l'onde électromagnétique nécessaire pour faire passer un échantillon d'un état énergétique à l'autre n'est plus ν_0 , mais ν_{eff} et est légèrement plus faible que ν_0 . C'est l'écart entre ces deux valeurs qui va permettre de caractériser l'environnement des noyaux étudiés, car il y aura autant de fréquences ν_{eff} qu'il y a de noyaux de spin I considéré ayant un environnement différent.

Comme les valeurs de ν_{eff} dépendent de B_0 , on trace le spectre RMN en fonction d'une autre échelle, le déplacement chimique, noté δ et défini par la relation :

$$\delta = [(\nu_{\text{eff}} - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}}] \times 10^6$$

où ν_{ref} est la fréquence de résonance du noyau considéré dans un produit de référence.

L'environnement chimique des différents noyaux est à l'origine d'interactions affectant les spectres RMN (les interactions dipolaires, les interactions de déplacement chimique, les interactions quadripolaires...). Dans les liquides, le mouvement brownien des molécules (rotation, translation) suffit pour moyenner la partie anisotrope des interactions. Dans le cas de la RMN du solide, on observe un élargissement des raies de résonance dû aux couplages dipolaires existants entre les moments magnétiques des noyaux, mais aussi à l'anisotropie des cristaux qui provoque une anisotropie de déplacement chimique. Il a donc fallu mettre au point des techniques afin de minimiser l'effet de ces interactions sur le spectre. L'élargissement des raies peut être diminué par une rotation rapide de l'échantillon selon un axe incliné d'un angle $\theta = 54^\circ 44'$ par rapport à la direction de champ magnétique externe B_0 (technique de *rotation à l'angle magique*, appelée Magic Angle Spinning ou MAS en Anglais). Les deux termes, couplages dipolaires et anisotropie des cristaux, contiennent une dépendance angulaire de type $(3\cos^2\theta - 1)$. Ces dépendances s'annulent si θ prend la valeur $54^\circ 44'$. Cet angle est appelé "angle magique".

4.3.2 RMN liquide : appareillage et mode opératoire

Les structurants organiques synthétisés durant la thèse ont été caractérisés par RMN liquide ^1H et ^{13}C sur un spectromètre BRUKER AC 400. Les masses approximatives de

produits à introduire dans les tubes RMN sont de 5 mg environ en RMN ^1H et 50 mg en RMN ^{13}C . Les analyses sont réalisées en présence de chloroforme deutéré (CDCl_3) et avec le TMS (tétraméthylsilane) comme référence.

Cette technique a également été mise à profit pour doser le structurant présent dans la solution aqueuse après échange ionique, en présence du dioxane comme étalon interne, mais aussi pour le dosage de la quantité de structurant présent dans les pores d'un matériau.

Pour le dosage du structurant occlus dans un solide, la méthode employée est la suivante. Une quantité précise de l'échantillon (environ 50 mg) est dissoute dans environ 1 mL d'une solution d'acide fluorhydrique à 40 % massique. 100 μL d'une solution de dioxane à 0,282 mol/L sont alors ajoutés au matériau dissous en tant qu'étalon interne. Après homogénéisation, 0,3 mL du mélange sont introduits avec 0,3 mL de D_2O dans un tube RMN en téflon.

L'intensité d'un pic du spectre RMN d'une molécule donnée est proportionnelle à la quantité de cette molécule présente en solution et au nombre d'atomes d'hydrogène équivalents auquel la résonance correspond. Pour le dioxane les 8 atomes d'hydrogène sont équivalents et le spectre de cette molécule comporte donc uniquement une résonance (d'intensité I_{dioxane}) correspondant à $N(\text{H}_{\text{rés}})_{\text{dioxane}} = 8$. Si on considère une résonance du spectre du structurant d'intensité I_{R} correspondant à $N(\text{H}_{\text{rés}})_{\text{R}}$ atomes d'hydrogène sur la molécule, alors la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{I_{\text{R}}}{I_{\text{dioxane}}} = \frac{N(\text{H}_{\text{rés}})_{\text{R}} \times n_{\text{R}}}{N(\text{H}_{\text{rés}})_{\text{dioxane}} \times n_{\text{dioxane}}}$$

où n_{R} et n_{dioxane} sont respectivement la quantité de molécules du structurant et du dioxane en solution. I_{R} et I_{dioxane} sont déterminés à l'aide du spectre et n_{dioxane} , $N(\text{H}_{\text{rés}})_{\text{dioxane}}$ et $N(\text{H}_{\text{rés}})_{\text{R}}$ sont connus (par exemple, $N(\text{H}_{\text{rés}})_{\text{R}} = 3$ pour un groupement méthyle). On peut ainsi en déduire n_{R} .

4.3.3 RMN solide : appareillage et mode opératoire

Les spectres RMN du ^{29}Si et ^{19}F ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance II 300, avec les conditions d'enregistrement suivantes :

fréquence	282,4 MHz
durée de l'impulsion	3,2 ms
angle d'impulsion	$\pi/2$ rad
temps de recyclage	40 s
vitesse de rotation	20 kHz
nombre de scans	88
référence	CFCl_3

4.4 Manométrie d'adsorption d'azote

La **manométrie d'adsorption d'azote** ^[10] permet, à l'aide de différentes méthodes, d'estimer le volume poreux et la surface spécifique des échantillons calcinés, i.e. dont la porosité a été libérée.

4.4.1 Principe de la manométrie d'adsorption d'azote

Les calculs de volume poreux et de surface spécifique sont basés sur l'allure de l'isotherme d'adsorption d'azote : cette courbe représente l'ensemble des états d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, pour des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable. Le tracé d'une isotherme d'adsorption nécessite de mesurer la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gazeux, ce qui est réalisé en plaçant le solide à étudier préalablement dégazé (afin de libérer au mieux la porosité) dans une cellule de mesure de volume connu. La pression d'azote introduite dans le doseur est mesurée (p_I), puis le gaz est introduit dans la cellule d'adsorption. La pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée (p_F). Pour chaque dose d'azote introduite, la quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs p_I et p_F à condition de connaître la température et le volume dans lequel se trouve le gaz ; ce dernier est habituellement appelé "volume mort". Cette méthode basée sur

l'introduction d'une succession de doses d'azote permet de tracer l'isotherme d'adsorption point par point, en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression saturante, à la température considérée (-196°C, ou 77K).

Au cours des différentes mesures, la pression va donc augmenter jusqu'à une valeur limite notée p_0 qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à 77K. Au-delà de cette pression l'azote commencerait à se liquéfier. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de p_0 jusqu'à être nulle.

Une fois l'isotherme d'adsorption tracée, celle-ci peut être décomposée en quatre étapes successives (Figure 4) :

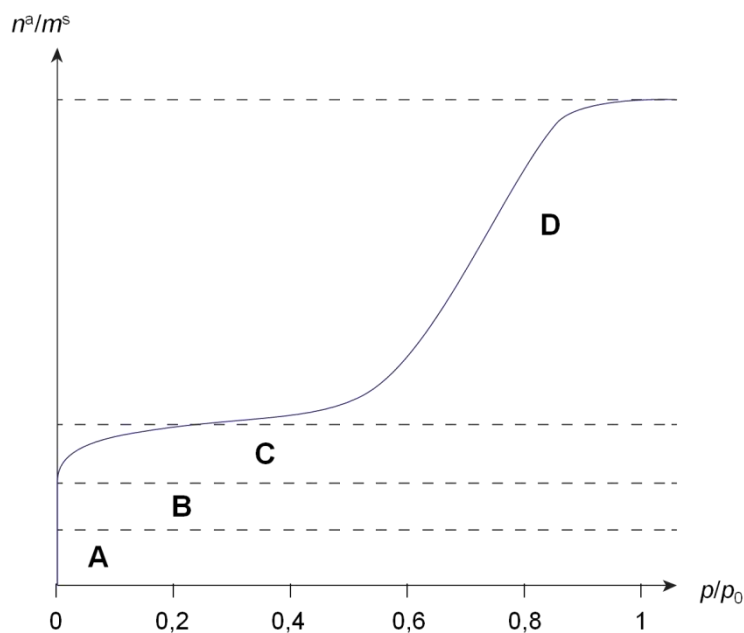


Figure 4 : Exemple d'isotherme d'adsorption composite (type I + type IV) ^[10]

Lorsque l'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est-à-dire aux pressions relatives les plus faibles, domaine **A**) sur les "centres les plus actifs" de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont le plus fortement liées. C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que se remplissent les micropores les plus étroits, pour une certaine valeur de la pression relative (domaine **B**). Le domaine **C** est celui

de l'adsorption monomoléculaire : à la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées. Puis, lorsque la pression relative d'équilibre augmente (domaine **D**), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement : l'adsorption est alors multimoléculaire. A partir d'une certaine pression, on peut observer, dans le domaine **D**, une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Enfin, lorsque la pression du gaz atteint la pression de vapeur saturante ($p/p_0=1$), le gaz se liquéfie et la quantité de substance gazeuse qui disparaît du milieu réactionnel tend vers l'infini. Généralement, l'isotherme de désorption a la même allure que celle d'adsorption, mais pour certains échantillons, la désorption est retardée et se traduit par une hystérèse sur l'isotherme d'adsorption-désorption.

4.4.2 Appareillage et traitement des données

L'appareil employé est un analyseur de surface ASAP 2040 (MICROMERITICS). Une partie de l'échantillon à caractériser (environ 50 mg) est placée dans la cellule de mesure. Le dégazage préalable aux mesures s'effectue en deux étapes : une heure à 90 °C, puis une nuit à 300 °C.

Les matériaux étudiés par manométrie d'adsorption d'azote lors de ce travail peuvent être considérés comme purement microporeux, ce qui signifie que toute la porosité est remplie à des pressions très faibles, puis que le volume adsorbé n'augmente quasiment plus par la suite. Un palier est alors visible sur l'isotherme d'adsorption (isotherme de type I ^[10]). Le volume microporeux (exprimé en cm³/g de produit) peut alors être estimé très simplement en multipliant par la constante 0,001547 la valeur du volume d'azote gazeux adsorbé (exprimé en cm³/g STP) au milieu de ce palier.

La surface spécifique, c'est-à-dire la somme des surfaces interne (parois des pores) et externe par gramme de solide (en m²/g de produit), peut être estimée en utilisant la méthode BET, notée ainsi d'après le nom de ses inventeurs Brunauer, Emmet et Teller ^[11]. En théorie, cette méthode permet de calculer cette surface à partir du volume d'azote adsorbé au moment où la monocouche est complètement formée, le problème étant de déterminer graphiquement l'instant où ce phénomène se produit. Pour cela, le tracé de $(p/p_0)/[v_{adsP}(1-p/p_0)]$ en fonction

de p/p_0 , où v_{adsP} est le volume adsorbé (en cm^3/g STP) à la pression P , permet en théorie d'obtenir une droite. Avec les valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite, on peut alors calculer le volume d'azote adsorbé lorsque la monocouche est complète, puis la surface spécifique peut être évaluée. Les hypothèses sur lesquelles est basée cette théorie sont valables uniquement sur un domaine de pressions relativement faibles. En pratique, il faut déterminer le domaine de pressions pour lequel la courbe tracée se présente effectivement sous la forme d'une droite.

4.5 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

L'**analyse thermique différentielle** ^[12] (ATD) est une technique qui mesure la différence de température ΔT entre un échantillon et un matériau de référence (généralement Al_2O_3), l'échantillon à analyser étant soumis à une montée en température contrôlée. La mesure de la différence de température est réalisée par un thermocouple. La représentation graphique de ΔT en fonction de la température présente alors des pics endothermiques (correspondant à des phénomènes de fusion, déshydratation, etc...) ou exothermiques (cristallisation, oxydation, combustion, etc...).

L'**analyse thermogravimétrique** ^[13] (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Dans le cas d'une courbe thermogravimétrique présentant plusieurs pertes de masse successives, la détermination des variations de masse individuelles s'obtient par soustraction des différents plateaux du thermogramme. Couplée à l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermogravimétrique permet de quantifier l'eau et les espèces organiques présentes dans l'échantillon brut.

Les analyses thermiques ont été effectuées sur un thermoanalyseur LABSYS SETARAM. Cet appareil permet de caractériser simultanément l'échantillon par analyse thermique différentielle et par analyse thermogravimétrique. Pour ces analyses thermiques environ 30 mg de produit sont introduits dans un creuset en alumine placé dans un four à proximité d'un autre creuset similaire qui sert de référence. Après le cycle de mesure proprement dite, un second cycle appelé "blanc" est réalisé pour éliminer par soustraction les

problèmes liés à la poussée d'Archimède et les dérives dues à la capacité calorifique de l'échantillon.

4.6 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont pour objet la quantification des différents éléments présents dans un échantillon, c'est-à-dire principalement le silicium, le germanium et le fluor dans le cadre de cette thèse.

4.6.1 Microsonde électronique

Il s'agit d'une technique d'analyse qui permet de doser des éléments localement et de réaliser des cartographies des échantillons, apportant ainsi des informations sur l'homogénéité d'un échantillon.

L'analyse par **microsonde électronique** est basée sur l'émission de photons X d'un échantillon soumis à un bombardement électronique. Dans le cadre de cette thèse, l'analyse du spectre X se fait par dispersion de l'énergie (ou EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy). Le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon.

L'énergie $h\nu$ du photon X, généré par la désexcitation d'un atome suite au départ d'un électron secondaire, est caractéristique des transitions électroniques de l'atome, et donc de sa nature chimique. On parle de raie d'émission caractéristique. Les éléments légers (faible numéro atomique Z) émettent des photons X de faible énergie ; ces photons sont facilement absorbés par les autres atomes, et notamment par la fenêtre en béryllium qui protège le détecteur. De plus, les éléments légers ont tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un photon X. Les intensités des raies émises par les éléments légers sont donc faibles et leur détection et quantification sont par conséquent très difficiles.

L'analyse par microsonde électronique est effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 FEG équipé d'une sonde EDX (Energy Dispersive X-ray fluorescence) OXFORD ISIS-ENERGY (taille du spot : 5 μm). Les échantillons à

analyser sont préalablement noyés dans une résine polymérisable, polis, puis recouverts d'un dépôt de carbone. Cette technique a servi à doser essentiellement le germanium et le silicium dans les cristaux de zéolithes synthétisés (la teneur en fluor a également pu être estimée, mais avec une incertitude importante due aux faibles valeurs mesurées).

4.6.2 Absorption atomique

La **spectrométrie d'absorption atomique** ^[14] permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique (appelée *état d'excitation*). Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base, libérant ainsi une énergie lumineuse. Lors du procédé d'absorption atomique, l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée. Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption, qui est une flamme générée par la combustion d'acétylène en présence d'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse.

Les échantillons à doser par absorption atomique (environ 50 mg) doivent préalablement être dissous dans l'acide fluorhydrique puis mis en solution pour pouvoir passer dans le nébuliseur. Par ailleurs, une série de solutions-étalons contenant les éléments à doser en concentrations croissantes serviront à réaliser une droite d'étalonnage nécessaire aux mesures. Les solutions ont été analysées au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique VARIAN AA 240 FS. Le gaz vecteur utilisé est un mélange protoxyde d'azote-acétylène (débit de 8,3 L/min). Les longueurs d'onde λ respectives pour le dosage du silicium et du germanium sont les suivantes : $\lambda_{\text{Si}} = 251,6 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{Ge}} = 265,1 \text{ nm}$, les intensités des lampes étant respectivement de 10 et 5 mA. Les étalons sont préparés par dilution à partir de solutions mères Titrisol Varian de 10 000 mg/L, les gammes d'étalonnage respectives du silicium et du germanium étant de 2-300 $\mu\text{g/L}$ et 3-400 $\mu\text{g/L}$.

4.6.3 Fluorescence X

La **spectrométrie de fluorescence X** est une technique proche de la microsonde électronique dans son principe de fonctionnement. Elle permet l'identification des éléments présents dans un échantillon solide ou liquide mais aussi la détermination des teneurs correspondantes. Les atomes excités par des rayons X vont émettre des photons X par fluorescence, et leur énergie (i.e. la longueur d'onde) sera caractéristique des éléments présents. En plus de l'analyse qualitative, la spectrométrie de fluorescence X permet aussi l'analyse quantitative, le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre MagiX de PHILIPS, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). 200 mg de l'échantillon sont broyés finement dans un mortier en agate avant d'être mis en forme de pastille sous une pression de 7 tonnes. L'analyse est théoriquement possible pour les éléments de numéro atomique supérieur à 5 (B), mais la détermination des éléments légers B, C, N, O et F est délicate (en raison d'énergies de fluorescence correspondantes faibles).

Références bibliographiques

- [1] E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, Nature 430 (2004) 1012
- [2] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D.C. Joy, E. Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag (1992)
- [3] C. Aronica, E. Jeanneau, Techniques et études des structures cristallines, ENS Lyon (2009)
- [4] R. Guinebretière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Hermès Science Publications, Paris (2002)
- [5] (a) A. Altomare, M.C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, J. Appl. Crystallogr. 28 (1995) 842. (b) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G.J. Polidori, M. Camalli, J. Appl. Crystallogr. 27 (1994) 435
- [6] (a) A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System; Report LAUR 86-748; Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM (2000). (b) B.H. Toby, J. Appl. Crystallogr. 34 (1994) 210
- [7] P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, J. Appl. Cryst. 18 (1985) 367
- [8] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Crystallogr. 24 (1991) 987
- [9] STOE WinXPOW, version 1.06, 1999
- [10] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewelyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, Doc. P1050
- [11] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- [12] P. Le Parlouër, Thermal analysis and calorimetry techniques for catalytic investigations, School of calorimetry and thermal methods in catalysis, Lyon, France (2010)
- [13] J.L. Daudon, Thermogravimétrie, Techniques de l'Ingénieur, Doc. P1260
- [14] Gestion des déchets dangereux GCI-63617, document du Département de génie civil de l'Université Laval

CHAPITRE III. Synthèse de nouveaux matériaux poreux à l'aide de dérivés d'imidazoliums

1 Introduction	76
2 Etude bibliographique concernant l'utilisation de dérivés d'imidazole en synthèse hydrothermale.....	76
3 Synthèse d'un nouveau silicogermanate en présence du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium : la phase IM-16.....	81
3.1 Résultats de synthèse.....	81
3.2 Caractérisation de la phase IM-16.....	86
3.3 Détermination de la structure de la phase IM-16	91
3.4 Conclusion.....	97
4 Synthèse d'un nouveau silicogermanate en présence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium : la phase IM-20.....	99
4.1 Introduction	99
4.2 Obtention d'un nouveau matériau microporeux de type germanosilicate en présence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium.....	99
4.2.1 Synthèses réalisées et résultats	99
4.2.2 Caractérisation de la phase IM-20.....	109
4.3 Détermination de la structure de la phase IM-20	114
4.4 Conclusion.....	121
5 Synthèses réalisées en présence d'autres dérivés d'imidazole	122
5.1 Essais avec le cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium.....	123
5.2 Essais avec le cation 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium	124
5.3 Essais avec le cation 1-octyl-3-méthylimidazolium.....	125
5.4 Essais avec le cation 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	127
5.5 Conclusion.....	128
Conclusion du chapitre.....	129
Références bibliographiques	130

Chapitre III. Synthèse de nouveaux matériaux poreux à l'aide de dérivés d'imidazoliums

1 Introduction

La voie hydrothermale (i.e. en milieu aqueux) est la plus communément utilisée en synthèse de zéolithes, mais il existe également des voies de synthèse dans d'autres milieux. Des études ^[1] ont montré que la viscosité du solvant non-aqueux est un facteur essentiel dans la cristallisation des zéolithes et que, selon sa valeur, elle peut être la clé de l'obtention de cristaux de grande taille. L'année 2004 a vu se développer un nouveau type de synthèse solvothermale appelée synthèse inonothermale ^[2], qui met en œuvre des liquides ioniques tels que les dérivés de pyrrolidinium, à la fois en tant que solvant et agents structurants. Jusqu'à présent, cette voie de synthèse n'a permis d'obtenir que des matériaux poreux de type phosphate ou hybride organique-inorganique, mais aucun matériau à base de silice ^[3]. En revanche, les liquides ioniques peuvent être engagés en synthèse en tant qu'agents structurants classiques en milieu aqueux. Les dérivés d'imidazole ont ainsi été largement étudiés par Zones et ont permis d'obtenir des zéolithes purement siliciques déjà connues (**TON**, **MTW** et **MTT**) mais également un matériau inédit, SSZ-70. Une recherche bibliographique sur l'utilisation de dérivés d'imidazoliums et les solides poreux obtenus ouvrira donc ce chapitre. Ensuite seront présentés les résultats des synthèses réalisées en présence des cations 1-éthyl-3-méthylimidazolium et 1-butyl-3-méthylimidazolium, et les nouveaux matériaux zéolithiques découverts suite à leur utilisation, respectivement les solides IM-16 et IM-20. D'autres dérivés d'imidazole ont également été engagés en synthèse hydrothermale, et les résultats de ces manipulations seront exposés dans une dernière partie.

2 Etude bibliographique concernant l'utilisation de dérivés d'imidazole en synthèse hydrothermale

La première utilisation de dérivés du cation imidazolium en tant qu'agents structurants organiques dans la synthèse de zéolithes remonte à la fin des années 80. En 1989, Zones décrit l'obtention de quatre aluminosilicates microporeux ^[4] à l'aide de cations imidazoliums sur lesquels ont été greffés un ou plusieurs groupements méthyles et/ou isopropyles. Ces

quatre solides (ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23 et ZSM-48) correspondent à des structures déjà connues et synthétisées antérieurement par le biais d'agents structurants divers.

Les aluminosilicates ZSM-22 (topologie **TON**, Figure 1a) et ZSM-23 (topologie **MTT**, Figure 1b) ont été obtenus en employant respectivement les cations 1,3-diméthylimidazolium (Figure 2a) et 1,3-diisopropylimidazolium (Figure 2b). Ces deux zéolithes, qui présentent chacune un système monodimensionnel de canaux avec des ouvertures à 10 éléments T, avaient déjà été décrites au milieu des années 80 (ZSM-22, synthétisé dès 1985 avec la 1,8-octanediamine ^[5], et ZSM-23, découvert en 1984 à l'aide de la molécule structurante N,N,N',N',N'-hexaméthylheptanediamine ^[6]).

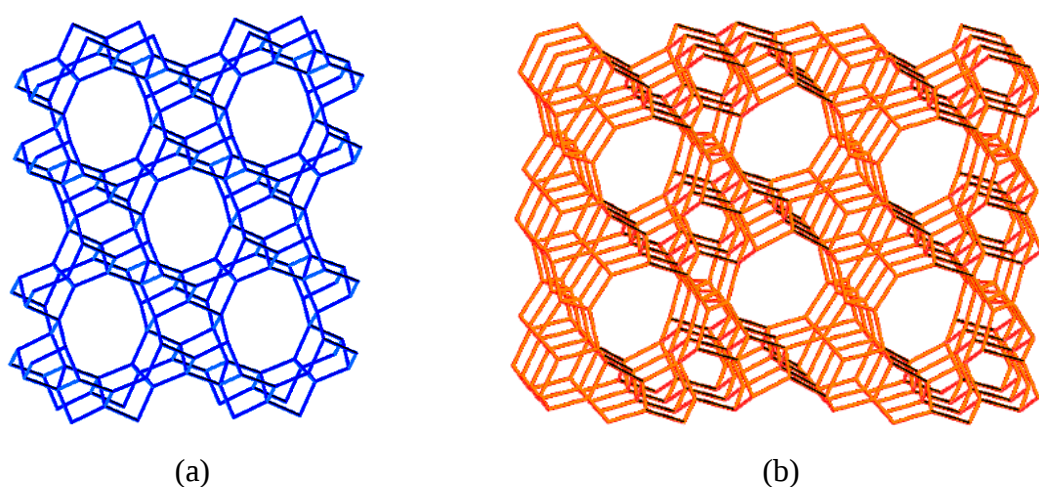


Figure 1 : Les topologies **TON** (a) et **MTT** (b).



Figure 2 : Les cations 1,3-diméthylimidazolium (a) et 1,3-diisopropylimidazolium (b).

Par ailleurs, l'utilisation du cation 1-méthyl-3-isopropylimidazolium (Figure 3a) en tant qu'agent structurant par Zones a permis l'obtention de la zéolithe ZSM-48 (Figure 3b). Il s'agit également d'une structure monodimensionnelle, avec des canaux à 10T, dont la découverte remonte à 1981. Le matériau ZSM-48 avait alors été préparé avec un mélange

tétraméthylammonium/n-propylamine ou encore la 1,8-octanediamine^[7]. Selon les conditions expérimentales, cette zéolithe peut être synthétisée pure ou en concurrence avec le matériau ZSM-23.

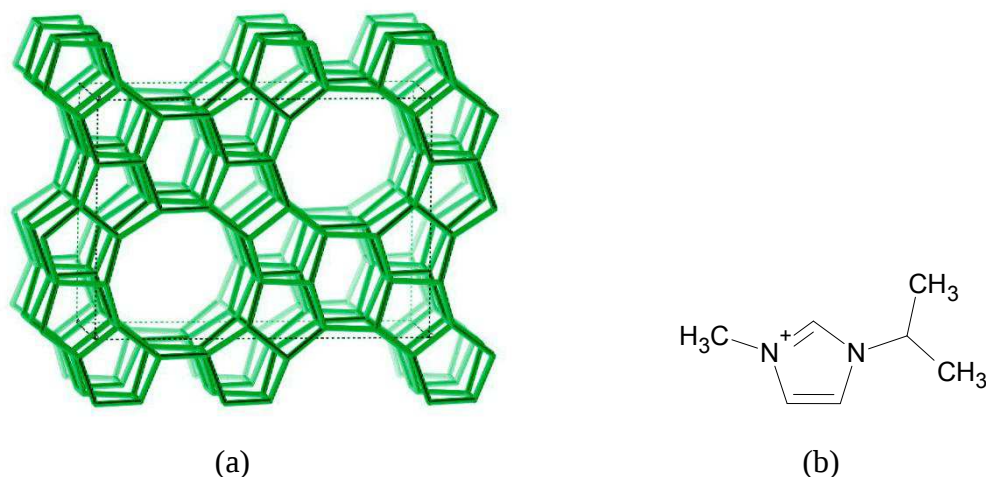


Figure 3 : La structure de la zéolithe ZSM-48 (a) et le cation 1-méthyl-3-isopropylimidazolium (b).

Enfin, une quatrième zéolithe, ZSM-12 (**MTW**)^[8], a été obtenue à partir du dérivé 1,2,3-triméthylimidazolium (Figure 4a et 4b). Là encore, il s'agit d'un matériau possédant un réseau monodimensionnel de canaux à 12T et connu depuis 1974.

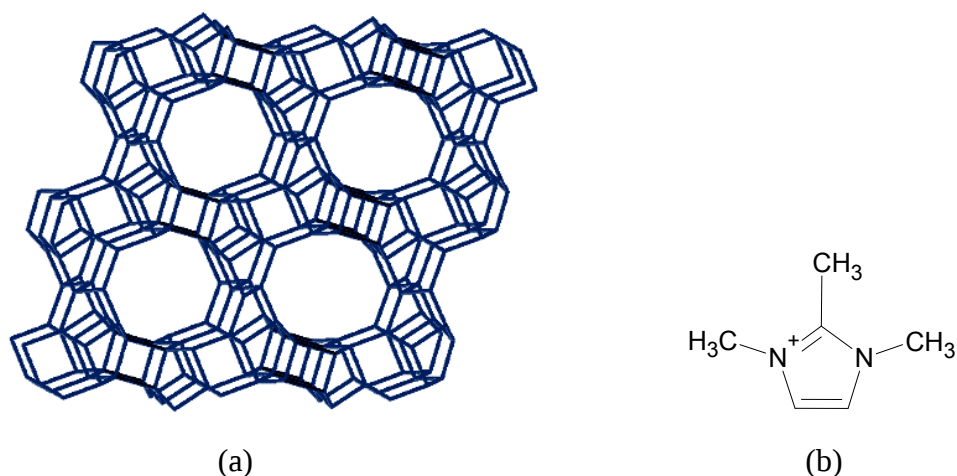


Figure 4 : La topologie **MTW** (a) et le cation 1,2,3-triméthylimidazolium (b).

Dans la continuité de ses travaux précédents, l'équipe de Zones rapporte, en 1991, la découverte d'un nouveau matériau microporeux de type aluminosilicate nommé SSZ-32^[9]. Cette zéolithe de topologie **MTT** est obtenue à partir de l'ion N-alkyl-N'-isopropyl-imidazolium, où le groupement alkyle peut être soit un méthyle, soit un groupement isopropyle. Le diffractogramme de rayons X du matériau SSZ-32 est très proche de celui de ZSM-23^[10], synthétisé avec le cation 1,3-diisopropylimidazolium (voir ci-dessus). Dans un article plus récent^[11], il est établi que l'obtention du matériau SSZ-32 est possible avec divers structurants organiques (méthylamine, ammoniacque, butylamine, t-butylamine, dipropylamine, isopropylamine, cyclopentylamine) à condition que l'ion 1,3-diisopropylimidazolium soit présent, même en faible quantité, dans le milieu réactionnel.

Une zéolithe purement silicique nommée ITQ-12 (**ITW**) a été synthétisée par Barrett et al. en 2003^[12] en milieu fluorure. L'utilisation des cations 1,2,3-triméthylimidazolium et 1,3,4-triméthylimidazolium a conduit à l'obtention d'une structure 2D de canaux (8T) possédant des unités de construction composites d4r (Figure 5). L'analyse de ce solide en RMN RAM ¹⁹F fait apparaître un pic unique à -40 ppm, ce qui suggère la localisation d'ions fluorures situés exclusivement à l'intérieur de ces unités d4r. De plus, des ions F⁻ sont occlus dans la quasi-totalité de ces cavités (remplissage à plus de 98%).

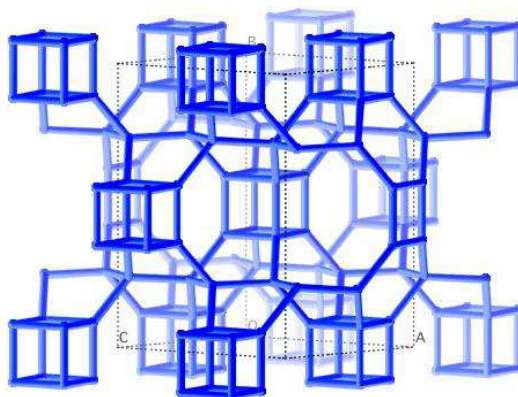


Figure 5 : Structure de la zéolithe ITQ-12 de topologie **ITW**.

Zones a réalisé récemment^[13] une étude complète sur les dérivés d'imidazoliums. Il a testé 16 molécules différentes ayant un rapport C/N entre 7 et 29 (Figure 6), dans des milieux très divers (fluorure ou basique, purement silicique ou en présence d'aluminium et/ou de bore). Au total, 160 synthèses ont été effectuées, avec comme résultat principal la découverte

d'une nouvelle phase zéolithique nommée SSZ-70. Celle-ci peut se former à l'aide de 5 molécules structurantes distinctes, mais uniquement en milieu (Si), et pour des domaines de dilution bien délimités. Par ailleurs, de nombreuses synthèses ont conduit à la formation des topologies **MTW** et ***BEA**, cette dernière apparaissant surtout dans les milieux concentrés. Il est à noter qu'aucune zéolithe obtenue en milieu concentré ne contient d'unités d4r. En outre, 6 agents structurants donnent le même matériau quelle que soit la dilution, et 3 autres se sont dégradés durant les synthèses. En milieu (Si,B), SSZ-70 apparaît fréquemment, mais aucun matériau poreux n'est synthétisé en milieu sans HF ou riche en bore. Enfin, les essais en présence d'aluminium ont également permis d'obtenir la phase SSZ-70 à plusieurs reprises mais aussi la zéolithe Bêta relativement fréquemment.

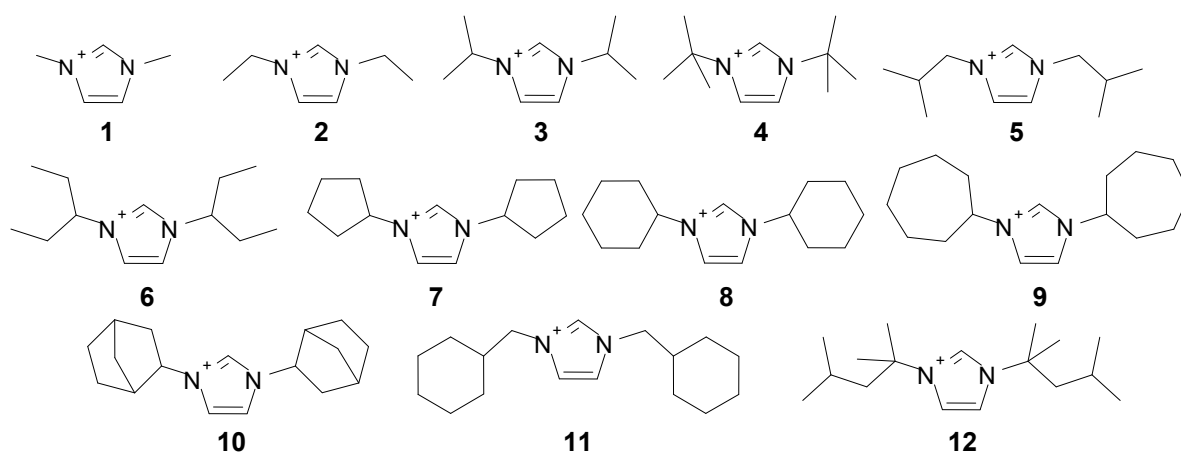


Figure 6 : Exemple de dérivés d'imidazole étudiés par Zones.

L'exploitation de cette voie a permis d'obtenir en présence de deux autres dérivés d'imidazolium, les cations 1-éthyl-3-méthylimidazolium et 1-butyl-3-méthylimidazolium, et en milieu fluorure, deux nouveaux matériaux zéolithiques de type silicogermanate dénommés respectivement IM-16 ^[14] et IM-20 ^[15]. Les cations organiques sont engagés sous forme d'hydroxydes correspondants, formés par échange ionique à partir des formes bromure (voir Annexe 1). Les résultats de synthèse présentés, de même que les résultats de caractérisation, regroupent ceux obtenus au préalable sur IM-16 par Lorgouilloux (Yannick Lorgouilloux, thèse UHA, 2007, n° d'ordre 07MULH0889) dans notre laboratoire et ceux effectués durant cette thèse. La détermination de la structure des matériaux IM-16 et IM-20 a été réalisée dans le cadre de la présente thèse sur des échantillons résultant d'une étude d'optimisation.

3 Synthèse d'un nouveau silicogermanate en présence du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium : la phase IM-16

3.1 Résultats de synthèse

Les synthèses réalisées par Yannick Lorgouilloux et moi-même sont présentées dans le Tableau 1. Les premières expériences visant à tester le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium en synthèse hydrothermale ont conduit à l'obtention d'une phase inconnue. Cette nouvelle phase, nommée IM-16, a fait l'objet d'une étude d'optimisation mettant en jeu de nombreux paramètres (rapport molaire Si/Ge dans les gels réactionnels, proportions en agent structurant et mobilisateur, dilution du système, et nature de la source de silicium). Les synthèses ont été effectuées dans un multiautoclave contenant 16 réacteurs en téflon d'un volume de 2 mL, à une température de 170°C et pendant 14 jours.

Tableau 1 : Résultats des synthèses en présence du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium en tant qu'agent structurant.

Réf. ^a	Source de silicium ^b	Composition molaire des gels réactionnels				Rendement ^c	Phases obtenues
		Si:Ge	R/T	HF/T	H ₂ O/T		
LOR-191	TEOS	0,6:0,4	0,5	0	20	n.m.	TON + MFI + Cristobalite + Argutite
LOR-208	TEOS	0,6:0,4	1	0	20	n.m.	MFI + NaG ^d + X ₁ ^e
LOR-276	TEOS	1:0	0,5	0,5	8	n.m.	amorphe
LOR-256	TEOS	0,8:0,2	0,5	0,5	8	n.m.	IM-16 + ϵ ? ^f
LOR-192	TEOS	0,6:0,4	0,5	0,5	8	n.m.	IM-16 + ϵ ? ^f
LOR-207	TEOS	0,4:0,6	0,5	0,5	8	n.m.	Quartz + IM-16
LOR-255	TEOS	0,2:0,8	0,5	0,5	8	n.m.	Quartz
LOR-278	TEOS	0,8:0,2	0,6	0,4	8	n.m.	IM-16 + ϵ ? ^f
LOR-272	TEOS	0,6:0,4	1	0,5	20	n.m.	IM-16 + X ₂ ^e + X ₃ ^e
LOR-279	TEOS	0,8:0,2	0,3	0,3	3	n.m.	IM-16 + ϵ ? ^f

LOR-280	TEOS	0,8:0,2	1	1	20	n.m.	IM-16 + ε^f
MDN-004	TEOS	0,6:0,4	1	1	20	35%	IM-16 + $?\^f$
MDN-005	TEOS	0,5:0,5	1	1	20	21%	IM-16 + Quartz
MDN-001	Aerosil	0,8:0,2	1	1	20	76%	IM-16 + MFI
MDN-002	Aerosil	0,6:0,4	1	1	20	79%	IM-16 + $?\^f$
MDN-003	Aerosil	0,5:0,5	1	1	20	80%	IM-16
MDN-076	Aerosil	0,5:0,5	1	1	20	75%	IM-16

^a Les références LOR désignent les travaux de Yannick Lorgouilloux (thèse UHA, 2007, n° d'ordre 07MULH0889)

^b Sources de silicium : TEOS (Tetraéthylorthosilicate) ou Aerosil 200

^c Le rendement représente le rapport entre la masse de solide obtenu en fin de synthèse et la masse totale de réactifs engagés (hormis l'eau)

^d Germanate de sodium de formule $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$

^e Les 3 phases cristallisées distinctes non identifiées dans certains échantillons sont notées X_1 , X_2 et X_3

^f ? représente une impureté non identifiée

Les quatre premières synthèses réalisées par Lorgouilloux ont conduit à des résultats très différents selon que les ions fluorures étaient présents ou non dans le milieu réactionnel (Tableau 1). En milieu hydroxyde, on observe essentiellement la formation de matériaux de topologies **MFI** et **TON** déjà connues (échantillon LOR-191). D'autres phases se forment également, à savoir, avec la plus faible teneur en structurant (LOR-191), les phases cristobalite (SiO_2) et argutite (GeO_2), et avec la teneur plus élevée en structurant (LOR-208), le germanate de sodium NaG de formule $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ et une phase non identifiée dénommée X_1 (pics principaux à 10,42, 22,37 et 28,13° 2θ). La formation de la phase NaG dans l'échantillon LOR-208 est probablement due à la présence accidentelle de sodium en tant qu'impureté dans la résine (régénérée entre chaque utilisation par une solution de NaOH) utilisée pour l'échange anionique. Cette dernière synthèse n'a pas été reproduite avec une solution de structurant pure, car l'accent a été mis par la suite sur l'utilisation du milieu fluoré. En effet, en présence d'ions fluorure (LOR-192), un silicogermanate caractérisé par un diffractogramme inédit (Figure 7) et dénommé IM-16 a été obtenu. Dans le cas de la synthèse LOR-272 réalisée avec une proportion de structurant doublée et égale à 1, des pics supplémentaires présents sur le diffractogramme de rayons X n'ont pu être identifiées et ont

été attribuées à (au moins) deux phases additionnelles notées X_2 (raies à 9,13, 9,34, 21,37, 21,96, 22,58, 26,06, 27,79 et 28,31° 2θ) et X_3 (raies à 7,74, 10,31, 11,23° 2θ).

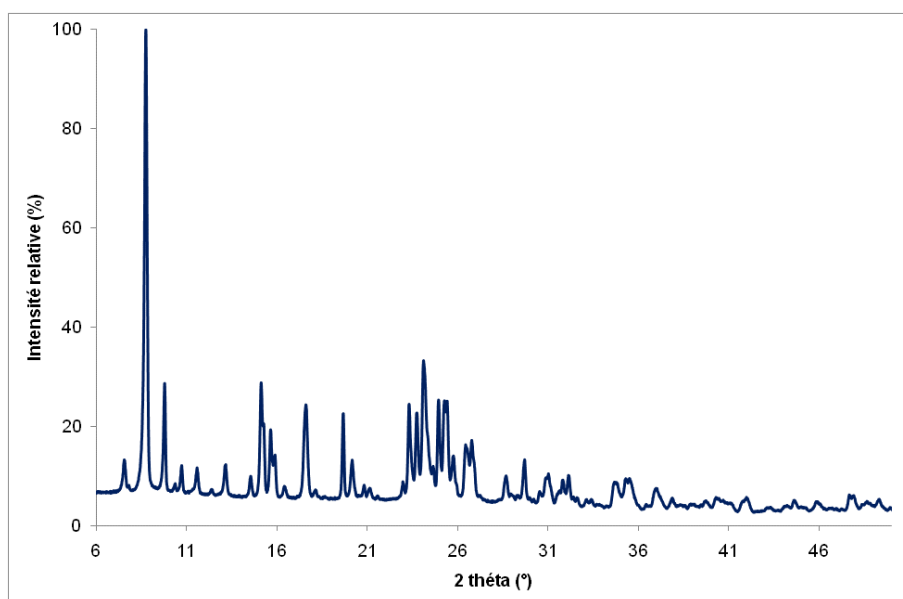


Figure 7 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon LOR-192.

Les cristaux de la nouvelle phase IM-16 ont la forme de plaquettes hexagonales irrégulières et très fines ayant des dimensions allant de $1 \times 3 \times 0,05 \mu\text{m}^3$ à des tailles 10 fois supérieures (Figure 8).

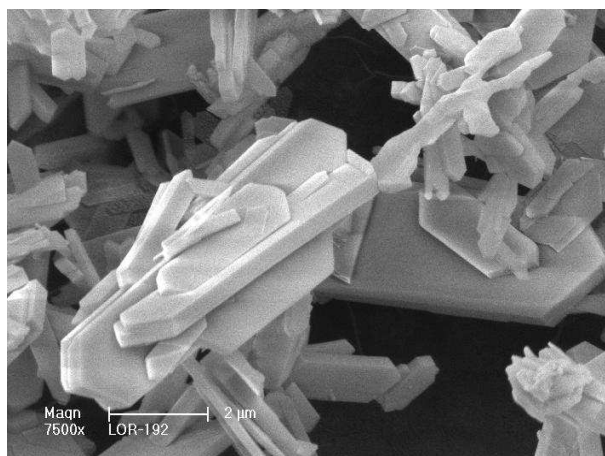


Figure 8 : Cliché MEB montrant la morphologie des cristaux de la phase IM-16 (LOR-192).

Une étude paramétrique a ensuite été effectuée afin d'étudier les conditions permettant d'obtenir la phase IM-16 pure, sous la forme de monocristaux de grande taille et, éventuellement, sous la forme la plus riche en silice possible.

Les premiers paramètres étudiés ont été le rapport Si/Ge dans les gels de synthèse et la dilution, c'est-à-dire la proportion des molécules d'eau par rapport aux éléments T (ce paramètre sera noté H_2O/T). Un rapport Si/Ge inférieur ou égal à 1 (i.e. le germanium est en excès par rapport au silicium dans le gel), avec $H_2O/T = 8$, favorise la formation de quartz avec la présence éventuelle de faibles quantités de la phase IM-16 (échantillons LOR-207 et LOR-255). Lorsque le rapport Si/Ge est supérieur ou égal à 1, IM-16 se forme très majoritairement avec de petites quantités d'autres phases cristallisées non identifiées (LOR-256 et LOR-192). En milieu purement silicique, avec un rapport H_2O/T de 8, aucune cristallisation n'a lieu, le germanium semblant ainsi nécessaire à la formation du solide IM-16 (synthèse LOR-276).

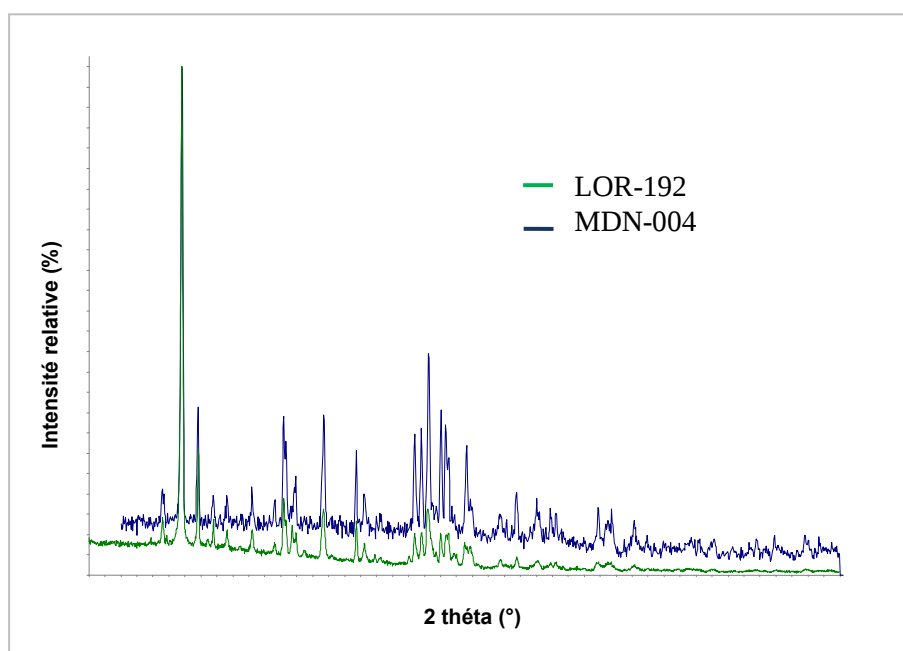


Figure 9 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons LOR-192 et MDN-004.

Un balayage Si/Ge a également été effectué avec une dilution plus importante des gels ($H_2O/T = 20$). Le matériau IM-16 se forme, en présence d'impuretés non identifiées, pour des rapports Si/Ge situés entre 4 et 1,5 (échantillons LOR-280, MDN-004) et en présence de quartz lorsque ce rapport vaut 1 (MDN-005). Il apparaît donc que la valeur du rapport Si/Ge est cruciale pour obtenir la phase IM-16, et que cette dernière est favorisée dans les milieux riches en silicium. A l'inverse, la dilution du milieu réactionnel n'a pas de forte influence sur la nature du (des) matériau(x) obtenu(s), lorsque l'on reste dans la fenêtre de rapports Si/Ge propice à l'apparition de IM-16, puisque les mêmes impuretés cristallisent dans des

échantillons dont les compositions ne diffèrent que par la proportion d'eau. Tout au plus pourra-t-on noter une très légère amélioration de la pureté lorsque le milieu est dilué (Figure 9).

Une seule synthèse a été réalisée en milieu très concentré (LOR-279, avec $H_2O/T = 3$). Le solide IM-16 est alors obtenu en présence d'impuretés. Ceci pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité du gel résultant de sa forte viscosité.

Afin de compléter l'étude paramétrique, trois synthèses ont été réalisées en remplaçant la source de silicium initiale (TEOS) par une silice amorphe précipitée de type "Aerosil 200" (échantillons MDN-001, MDN-002 et MDN-003). Le matériau IM-16 se forme alors dans les trois cas, mais un rapport Si/Ge supérieur à 1,5 entraîne l'apparition d'impuretés en faibles proportions (**MFI** lorsque Si/Ge est égal à 4, phase non identifiée quand ce rapport vaut 1,5). Finalement, seule la synthèse MDN-003, à partir d'un gel contenant les éléments Si et Ge dans les mêmes proportions, aboutit à la cristallisation de la phase IM-16 pure (la Figure 10 met en évidence l'impureté présente dans l'échantillon MDN-005).

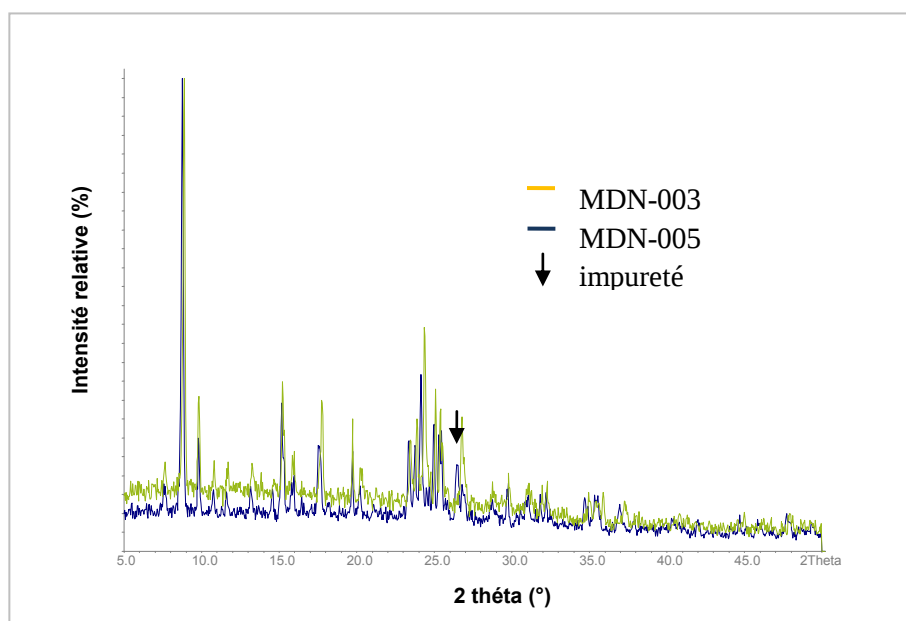


Figure 10 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons MDN-003 et MDN-005.

Si l'utilisation de TEOS ou d'Aerosil, pour une certaine fenêtre de rapports Si/Ge, n'influe que faiblement sur la nature des phases obtenues, en revanche les deux sources de silicium conduisent à des rendements de synthèse très différents. Ceux-ci sont élevés avec

l'Aerosil (près de 80% massique) mais tombent aux alentours de 20-30% lorsque les gels réactionnels sont préparés avec du TEOS. Deux hypothèses pourraient expliquer ceci : d'une part, les solides obtenus peuvent présenter des rapports Si/Ge différents ; d'autre part, la valeur du pH du gel réactionnel pourrait avoir une incidence sur le rendement, la présence du TEOS (moins "acide") augmentant la solubilité du milieu. Les clichés réalisés au microscope électronique à balayage montrent également des différences dans les dimensions des cristaux obtenus. En effet, certains des cristaux d'IM-16 obtenus avec la silice précipitée Aerosil ont une épaisseur approchant 2 μm (Figure 11a), alors que ceux issus du TEOS ne dépassent pas quelques centaines de nanomètres, pour des dimensions en longueur et en largeur équivalentes (Figure 11b).

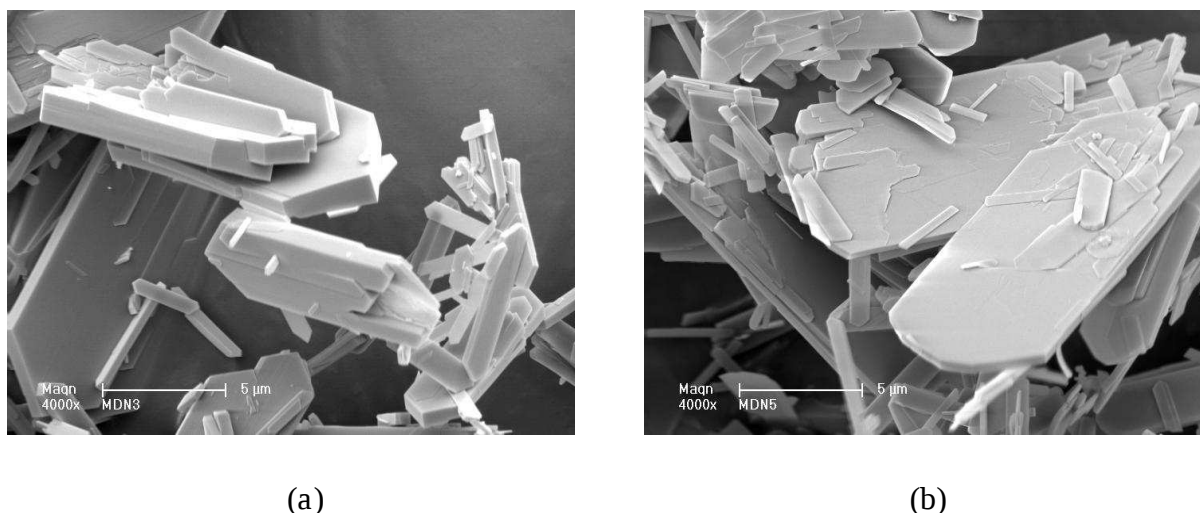


Figure 11 : Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux présents dans les échantillons MDN-003 (a) et MDN-005 (b) (grossissement x4 000).

La reproductibilité de la synthèse MDN-003 a été vérifiée par la suite ; l'échantillon MDN-076 a été synthétisé dans des conditions rigoureusement identiques, et le solide obtenu s'est révélé être composé uniquement de la phase IM-16.

3.2 Caractérisation de la phase IM-16

Les échantillons LOR-192, LOR-256, MDN-003 et MDN-076, qui semblaient les plus purs, ont été utilisés pour l'étude du matériau IM-16.

Une analyse par microsonde électronique a permis d'estimer le rapport Si/Ge dans l'échantillon MDN-003. En moyenne ce rapport est d'environ 1,35, avec d'importantes fluctuations d'un cristal à l'autre, dues à la faible taille des cristaux analysés par rapport au diamètre du faisceau. Des études par nanosonde sur les mêmes cristaux aboutissent à une valeur du rapport Si/Ge très proche (1,3), tout en faisant ressortir des inégalités similaires, cette fois-ci imputables à une hétérogénéité dans la répartition des éléments silicium et germanium au sein de la structure du matériau. La microanalyse a également servi à évaluer la teneur en fluor du matériau : celle-ci varie entre 1 et 3%, selon les sites analysés. Remarquons que cette valeur n'est qu'indicative, car le dosage du fluor par microanalyse est délicat et peu précis. L'étude par microsonde électronique du matériau IM-16 a été complétée par absorption atomique sur l'échantillon MDN-003. La valeur moyenne du rapport Si/Ge a été mesurée à environ 1,37 et est donc en accord avec l'estimation réalisée par microsonde.

Pour déterminer la quantité de structurant occlus dans les pores de IM-16, deux techniques ont été mises à contribution. D'une part, l'analyse TG-ATD (Figure 12) montre une perte de masse très faible (inférieure à 0,3% massique) jusqu'à 320°C, signe que le solide ne contient quasiment pas d'eau. Au-delà de cette température, la perte de masse totale est accompagnée d'un signal exothermique correspondant à la dégradation et l'élimination de la matière organique. Les deux échantillons analysés (LOR-256 et MDN-002) présentent une perte de masse (attribuée au départ du structurant organique) respectivement de 10,6 et 11,8% de la masse initiale du produit.

D'autre part, le structurant présent dans le solide IM-16 a été dosé par RMN liquide du proton. Pour ce faire, quelques dizaines de milligrammes de l'échantillon MDN-003 ont été dissous dans une solution d'acide fluorhydrique. Après ajout d'une quantité précise de dioxane en tant qu'étalon interne, la RMN ^1H du liquide a permis de déterminer que seul le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium non dégradé est présent dans la phase IM-16 avec une teneur d'environ 10,5% en masse, résultat en accord avec les valeurs obtenues par thermogravimétrie. Lorgouilloux avait estimé ce taux à 10,7% après une analyse similaire sur l'échantillon LOR-256.

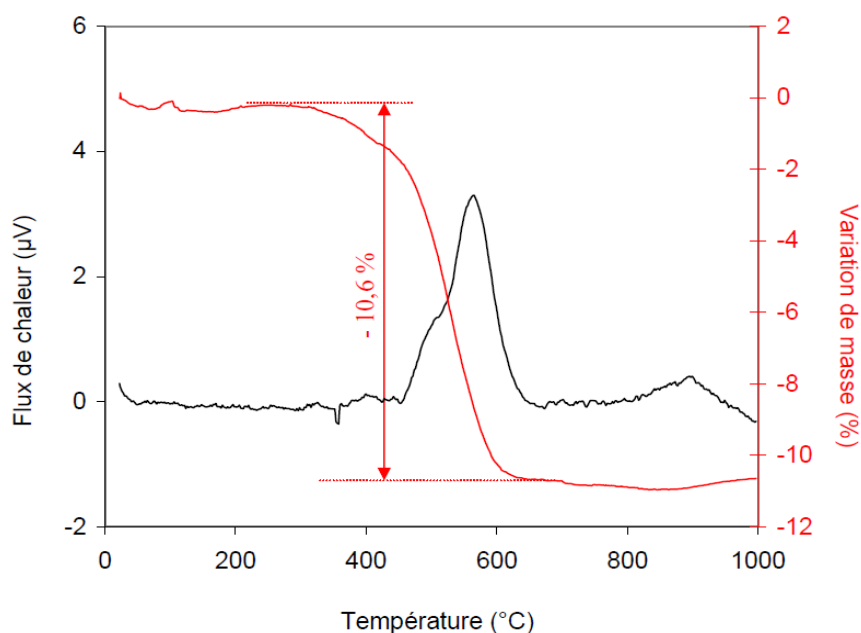
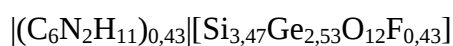
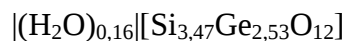


Figure 12 : Courbes TG et ATD de l'échantillon LOR-256 enregistrées sous air (vitesse de montée en température : 6°C / min).

En tenant compte de tous les résultats précédents (analyse élémentaire, RMN ^1H et thermogravimétrie sur l'échantillon MDN-003), nous pouvons proposer pour la forme brute de synthèse du solide IM-16 la formule chimique suivante:



et pour le matériau calciné et partiellement réhydraté:



Une étude par RMN RAM ^{19}F sur la zéolithe IM-16 brute de synthèse a permis d'obtenir un spectre présentant un signal unique vers -10,6 ppm (Figure 13), traduisant l'existence d'ions F^- de compensation occlus à l'intérieur d'unités de construction composites d4r^[16] dont les sommets sont occupés par le silicium et le germanium. L'asymétrie du signal suggère une distribution statistique des atomes de silicium et de germanium sur les sommets des unités d4r.

La stabilité thermique de la phase IM-16 a été étudiée par thermodiffraction des rayons X. Les résultats indiquent clairement que ce matériau est stable jusqu'à 600°C (Figure 14). Au retour à la température ambiante, après le traitement thermique, la structure du matériau semble inaltérée. En revanche, après douze heures sous balayage d'air ambiant (humide) la phase IM-16 commence à se dégrader. Ce matériau a ensuite été placé dans un humidificateur contenant une solution saturée de MgCl_2 (33% d'humidité) pendant deux mois. La phase IM-16 est alors quasiment totalement dégradée. Au contraire, un échantillon calciné dans un four tubulaire, avec une descente en température sous azote sec, ne s'est pas du tout dégradé.

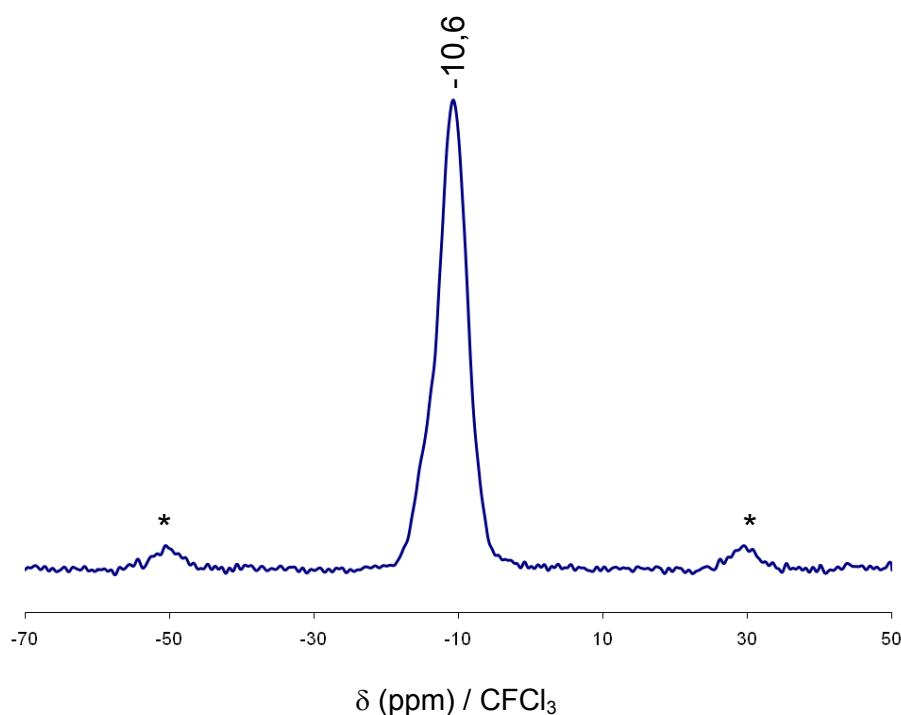


Figure 13 : Spectre RMN RAM ^{19}F du solide de l'échantillon MDN-003.

Il apparaît donc que le silicogermanate IM-16 peut être calciné sans que sa structure ne s'effondre, mais le produit calciné n'est pas stable en présence d'humidité. Ce phénomène a déjà été rencontré avec d'autres matériaux, notamment le silicogermanate IM-12 (UTL)^[17].

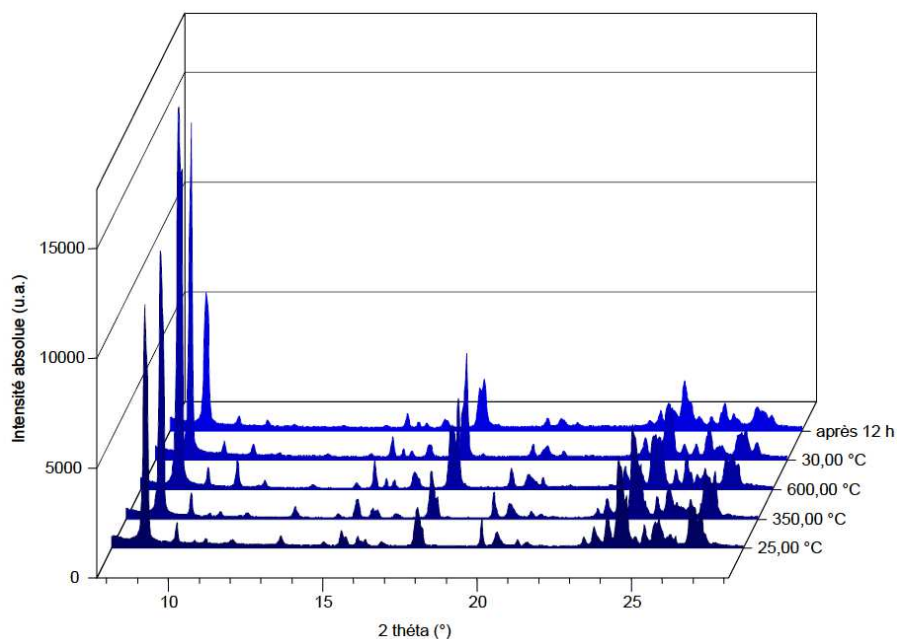


Figure 14 : Thermodiffractogrammes de rayons X de l'échantillon LOR-192 sous balayage d'hélium (*l'acquisition* à 30°C correspond au retour à la température ambiante).

Malgré le problème d'instabilité vis-à-vis de l'humidité de la phase IM-16, sa porosité peut tout de même être libérée, et son volume microporeux peut donc être mesuré. Une partie de l'échantillon LOR-256 a été calcinée dans un four tubulaire (4 heures à 600°C). La descente en température a été réalisée sous balayage d'azote sec, puis l'échantillon a été rapidement placé à l'intérieur de la cellule de mesure de manométrie d'adsorption d'azote. Le dégazage de la cellule a été démarré rapidement. Toutes les précautions ont donc été prises pour que l'échantillon calciné soit le moins possible en contact avec de l'air humide.

Les résultats de la manométrie d'adsorption d'azote ont permis de déterminer que le volume microporeux et la surface spécifique de la phase IM-16 sont relativement faibles : $V_{\text{mic}} \sim 0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $S_{\text{BET}} \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 15).

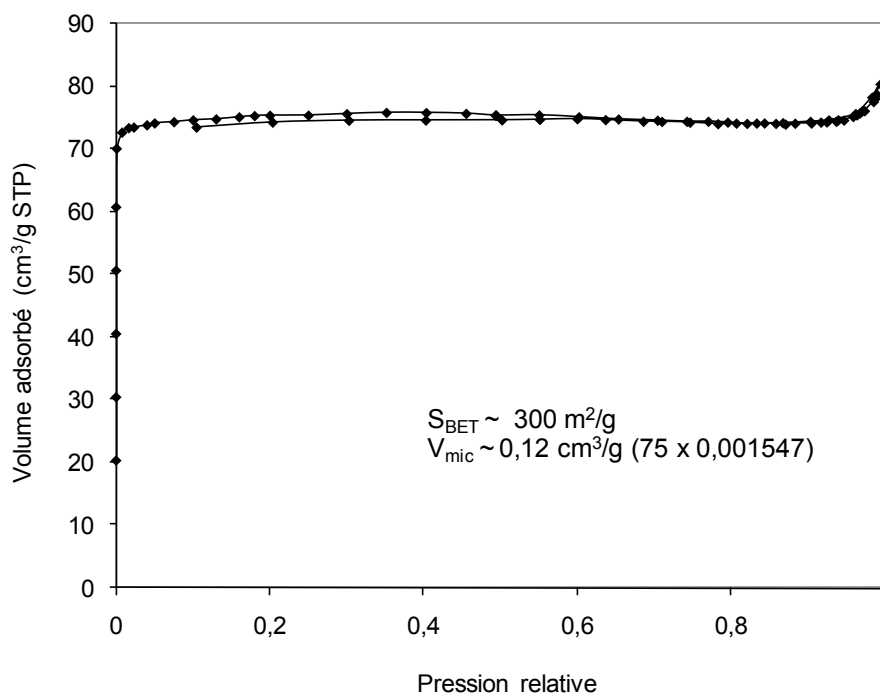


Figure 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon LOR-256 calciné 4h à 600°C.

3.3 Détermination de la structure de la phase IM-16

L'échantillon MDN-076 a été caractérisé par diffraction de rayons X sur poudre (capillaire) après calcination préalable sous air à 550°C. Le diffractogramme a été enregistré à température ambiante sur une plage angulaire allant de 6,5 à 80° 2θ à l'aide de l'appareil PANalytical MPD X'Pert PRO, avec un pas de 0,008° 2θ et un temps par pas de 3350s, pour une durée totale d'acquisition de 64 heures environ.

Le diffractogramme de rayons X a été indexé à l'aide du programme DICVOL91 (basé sur l'algorithme de Louër) inclus dans le logiciel STOE WinXPow. Ce travail d'indexation a conduit à la détermination des paramètres de maille orthorhombique C Centré, dont les valeurs sont $a = 15,0820(14) \text{ \AA}$, $b = 17,7713(21) \text{ \AA}$, $c = 19,983(3) \text{ \AA}$ et $V = 5355,9(15) \text{ \AA}^3$. Les extinctions systématiques indiquaient plusieurs groupes d'espace possibles : $C222_1$, $C222$, $Cmm2$, $Cmcm$ et $Cmmm$, mais la condition générale de réflexion ($h0l : h,l = 2n$) du groupe d'espace $Cmcm$ (n°63) améliore légèrement l'affinement et donne la meilleur valeur de figure de mérite ($F(30) = 111,7$). Seules les intensités extraites pour les réflexions à des angles

inférieurs à $60^\circ 2\theta$ ont été prises en compte pour la détermination de la structure. En revanche, le diffractogramme complet a été utilisé pour l'affinement par la méthode Rietveld. La structure du matériau IM-16 calciné a été résolue par des méthodes directes à l'aide du logiciel EXPO2004 correspondant à un ensemble de programmes de détermination structurale. Le logiciel GSAS a été employé pour l'affinement Rietveld.

Les coordonnées atomiques des atomes de charpente (Si, Ge et O) obtenues par les méthodes directes ont été utilisées comme modèle de départ. Toutes les positions atomiques ont été affinées de façon isotrope. Des contraintes faibles ont été appliquées aux longueurs et angles de liaisons de la charpente ($T-O = 1,68(10) \text{ \AA}$ et $O-T-O = 109,5(30)^\circ$). Pour l'affinement Rietveld, sur chaque site T, un atome de silicium et un atome de germanium ont été placés à la même position avec la somme de leurs facteurs d'occupation fixée à 1. Après affinement de la charpente, des cartes de Fourier différence successives, ont révélé deux densités résiduelles dans le volume poreux attribuées à la présence de molécules d'eau adsorbées. Ainsi, deux atomes d'oxygène ont été placés sur ces positions et affinés (positions et facteurs d'occupation). Des détails complémentaires sur des données cristallographiques et d'affinement Rietveld sont donnés dans le Tableau 2, et les paramètres atomiques finaux sont listés dans le Tableau 3.

Tableau 2 : Données cristallographiques et paramètres de l'affinement Rietveld concernant la phase IM-16 calcinée et partiellement réhydratée.

Nom du matériau	IM-16
Formule chimique (unité asymétrique)	$[(\text{H}_2\text{O})_{0,159}][\text{Si}_{3,47}\text{Ge}_{2,53}\text{O}_{12}]^a$
Groupe d'espace	Cmcm (n°63)
a (Å)	15,0861(2)
b (Å)	17,7719(3)
c (Å)	19,9764(3)
V (Å ³)	5355,84(12)
Z	16
Nombre de points de données	3702
Nombre de réflexions observées	961
Nombre de paramètres de structure	182
Nombre de paramètres de profil	16
Nombre total de contraintes (valeurs de longueurs de liaisons et d'angles)	127 (55, 72)
Nombre total de contraintes	39
$^b R_p = \sum \{ [y_o - y_c \times y_o - y_b / y_o] / \sum y_o - y_b \}$	0,0643
$^b wR_p = \{ \sum [w \times (y_o - y_c) \times (y_o - y_b) / y_o]^2 / \sum [w \times (y_o - y_b)^2] \}^{1/2}$	0,0804
R_{exp}	0,0378
R_F	0,0584
R_F^2	0,0912
χ^2	4,514
Densités électroniques résiduelles (positive et négative, e Å ⁻³)	0,669, -0609

^a Suite à l'affinement Rietveld, le nombre total d'atomes d'oxygène hors charpente (Ow1 et Ow2) est de 3,385 (voir Tableau 7) par maille environ (0,212 par unité asymétrique). Cependant, l'affinement n'a pas pris en compte le pouvoir de diffusion des atomes d'hydrogène de chaque molécule d'eau. En conséquence, le nombre réel de molécules d'eau est inférieur d'environ 25% au nombre total d'atomes d'oxygène hors charpente affinés, i.e. environ 0,159 molécules d'eau par unité asymétrique, conformément à la formule chimique du matériau.

^b y_o , y_c , y_b représentent respectivement les valeurs de y observées, calculées et celles de la ligne de base

Tableau 3 : Coordonnées atomiques, facteurs d'occupation des sites cristallographiques et paramètres de déplacements isotropes correspondant au germanosilicate IM-16.

Atomes	Taux d'occupation	x/a	y/b	z/c	U [Å ²] x 100
Ge1/Si1	0,625(9)/0,375(9)	0,3979(4)	0,38872(29)	0,44864(31)	4,15(8)
Ge2/Si2	0,526(11)/0,474(11)	0,3964(4)	0,33933(32)	0,60215(33)	4,15(8)
Ge3/Si3	0,555(11)/0,445(11)	0,1034(4)	0,28321(31)	0,59519(34)	4,15(8)
Si4/Ge4	0,478(10)/0,522(10)	0,3975(4)	0,16704(29)	0,55945(36)	4,15(8)
Si5/Ge5	0,893(8)/0,107(8)	0,2258(5)	0,39011(41)	0,67049(31)	4,15(8)
Si6/Ge6	0,808(8)/0,192(8)	0,2760(5)	0,02889(38)	0,57462(31)	4,15(8)
O1	1	0,3583(9)	0,3685(8)	0,5266(5)	4,98(26)
O2	1	0,5	0,4205(10)	0,4530(10)	4,98(26)
O3	1	0,3960(11)	0,2466(6)	0,6039(6)	4,98(26)
O4	1	0,3319(8)	0,3749(7)	0,6602(6)	4,98(26)
O5	1	0,5	0,3727(11)	0,6132(10)	4,98(26)
O6	1	0,1735(8)	0,3141(7)	0,6494(7)	4,98(26)
O7	1	0,3720(8)	0,1816(7)	0,4792(5)	4,98(26)
O8	1	0,3956(10)	0,3113(6)	0,4035(7)	4,98(26)
O9	1	0,2065(12)	0,4087(10)	0,75	4,98(26)
O10	1	0	0,3147(10)	0,6149(10)	4,98(26)
O11	1	0,3270(8)	0,1075(6)	0,5911(6)	4,98(26)
O12	1	0,5	0,1295(10)	0,5624(10)	4,98(26)
O13	1	0,3333(7)	0,4566(7)	0,4163(7)	4,98(26)
O14	1	0,1908(8)	0,4626(7)	0,6260(6)	4,98(26)
O15	1	0,2988(12)	0	0,5	4,98(26)
Ow1	0,109(27)	0	-0,0082(21)	0,1602(21)	12,50
Ow2	0,157(17)	0,2488(10)	0,2285(13)	0,5504(14)	12,50

La structure du matériau IM-16 contient 96 atomes tétraédriques T par maille et 6 sites T cristallographiques uniques dans l'unité asymétrique (Figure 16).

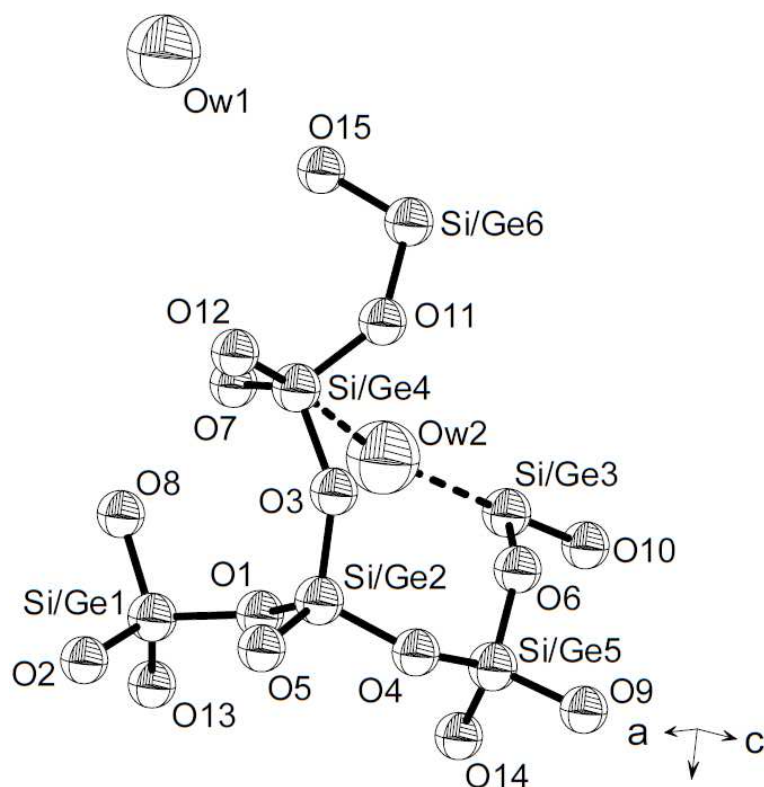


Figure 16 : L'unité asymétrique de la structure du matériau IM-16.

La distribution statistique des atomes de silicium et de germanium sur les sites T, obtenue à l'issue de l'affinement Rietveld, converge vers un rapport molaire Si/Ge d'environ 1,37, valeur équivalente à la valeur moyenne déduite de l'analyse chimique par absorption atomique (voir paragraphe 2.2). Par ailleurs, le nombre total de molécules d'eau adsorbées après affinement s'élève à environ 2,54 molécules par maille (voir la note en bas du Tableau 2). L'une de ces molécules adsorbées (Ow2) interagit fortement avec la charpente et relie les atomes T3 et T4, les distances T-O étant respectivement de 2,56(2) Å et 2,50(2) Å.

La structure d'IM-16 peut être décrite à partir des unités de construction composites d4r et mtw (Figure 17a et 17b) de la manière suivante. Selon l'axe cristallographique a, des colonnes sont formées par un empilement strictement alterné de cages d4r et mtw conduisant à l'enchaînement ...d4r-mtw-d4r-mtw.... Ces colonnes sont connectées entre elles latéralement selon l'axe cristallographique b, chaque colonne étant tournée d'un angle de 180°

par rapport à ses voisines immédiates, selon un axe de rotation d'ordre 2 (Figure 18a et 18b). L'axe d'ordre 2 passe par l'atome d'oxygène pontant O15.

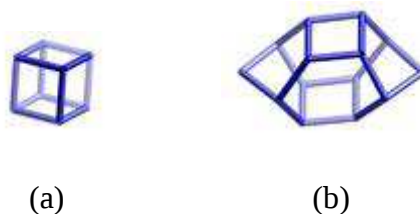


Figure 17 : Représentation schématique des unités de construction composites d4r (a) et mtw (b).

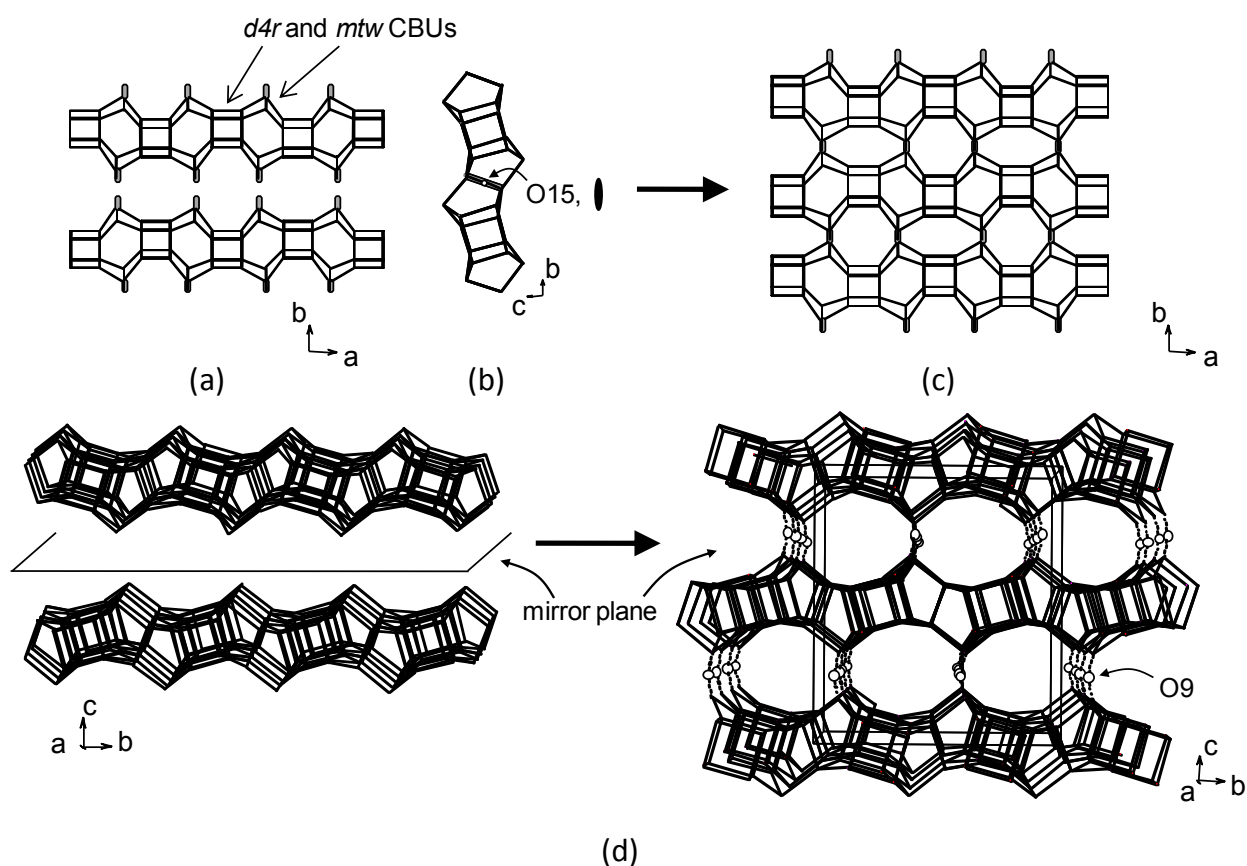


Figure 18 : Modes d'empilement de IM-16 : colonnes d4r,mtw (a), vue perpendiculaire mettant en évidence l'axe d'ordre 2 localisé sur le site cristallographique O15 (b), couches d4r,mtw résultantes selon le plan a,b (c) et l'axe [100] (d).

Des couches constituées d'unités mtw et d4r sont ainsi formées dans le plan a,b. Finalement, ces couches sont connectées entre-elles selon l'axe c, via des oxygènes pontants O9 (voir Figure 16), formant ainsi la charpente de IM-16 (Figure 18d). Il est à noter que chaque couche ...mtw,d4r... est l'image par rapport au plan miroir défini par les oxygènes O9 (Figure 18d). Le système poreux tridimensionnel d'IM-16 est constitué de canaux d'ouvertures à 10T selon [100] en intersection avec des canaux d'ouvertures à 8T selon [010] et [001] (Figure 19).

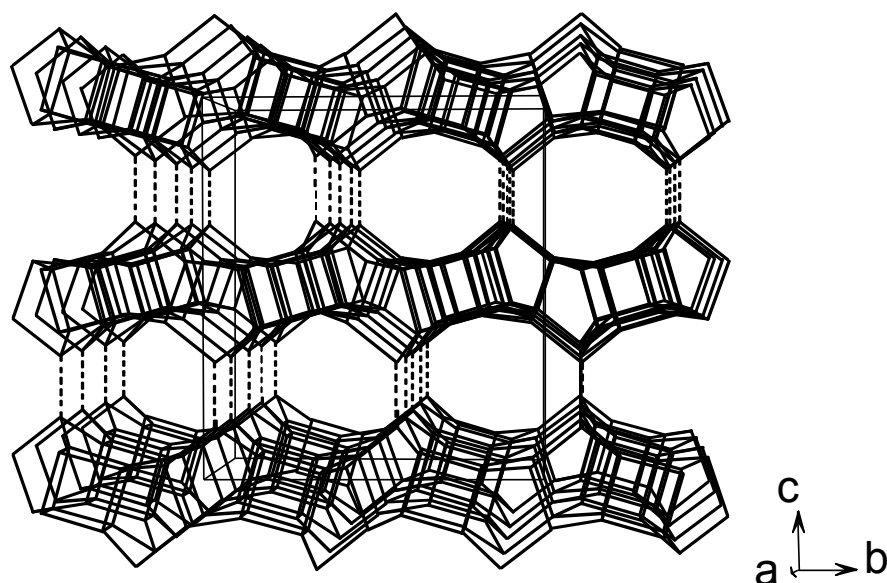


Figure 19 : Vue de la structure de la phase IM-16 mettant en évidence les canaux d'ouverture à 10 T orientés selon l'axe [100].

3.4 Conclusion

L'utilisation du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium a permis l'obtention d'une nouvelle phase de type germanosilicate nommée IM-16. Une étude paramétrique a permis de déterminer que la phase IM-16 peut être obtenue pure lorsque les rapports des constituants dans le mélange de synthèse sont tels que $1,5 \leq \text{Si/Ge} \leq 4$ et $R/\text{HF} \sim 1$.

Les paramètres de maille du matériau IM-16 et sa symétrie ont été déterminés par indexation de son diffractogramme de rayons X ($a = 19,806(7) \text{ \AA}$, $b = 17,941(6) \text{ \AA}$, $c =$

15,088(6) Å et $V = 5361,4(43) \text{ Å}^3$, groupe d'espace $Cmcm$), et sa structure a pu être résolue. Celle-ci est caractérisée par un système tridimensionnel de canaux avec des ouvertures à 10 et 8 éléments T. La topologie de la phase IM-16 étant inédite, la Commission des Structures de l'Association Internationale des Zéolithes (IZA) lui a attribué le code structural **UOS**.

Le rapport Si/Ge de la charpente du matériau IM-16 est légèrement supérieur à 1 et sa structure contient environ 1 molécule de structurant organique pour 10 atomes T de charpente. De plus la phase IM-16 contient des ions fluorure occlus dans les unités d4r.

La porosité de la phase IM-16 peut être libérée par un traitement thermique sous une atmosphère sèche sans que sa structure ne se dégrade, l'apport d'humidité conduisant à l'amorphisation plus ou moins lente de cette phase par hydrolyse des groupements tétraédriques GeO_4 . Ce phénomène n'est toutefois pas unique puisque la plupart des germanosilicates de bas rapport Si/Ge (< 5) ont un comportement identique comme par exemple les phases IM-11 (**LTA**)^[18] et IM-12 (**UTL**).

4 Synthèse d'un nouveau silicogermanate en présence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium : la phase IM-20

4.1 Introduction

Les essais de synthèses avec le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium ayant permis la découverte d'un nouveau germanosilicate, nommé IM-16, il a été décidé de poursuivre ce travail de recherche avec une autre molécule dérivée d'imidazolium, en jouant sur la longueur de la chaîne alkyle liée à l'azote n°1. La nouvelle molécule testée est le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, dont la structure est représentée sur la Figure 20.

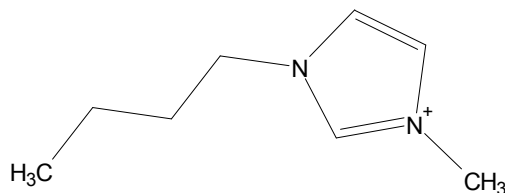


Figure 20 : le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium.

Les synthèses ont été réalisées en utilisant le cation organique sous forme hydroxyde (obtenue à partir de la forme bromure, par analogie avec les synthèses du matériau IM-16). Les résultats de synthèse et les caractérisations présentés dans cette partie, et effectués lors de ces trois années de thèse, viennent compléter les travaux initiaux menés par Yannick Lorgouilloux. Les analyses visant à caractériser la nouvelle phase obtenue ont été accomplies suite à un travail d'optimisation ayant permis la synthèse d'un matériau exempt d'impuretés. Celui-ci a finalement été désigné sous le nom d'IM-20.

4.2 Obtention d'un nouveau matériau microporeux de type germanosilicate en présence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium

4.2.1 Synthèses réalisées et résultats

Au total, 30 synthèses distinctes ont été réalisées (Tableau 4), dont les deux premières par Yannick Lorgouilloux. Une série de manipulations visant à tester de nouvelles molécules

organiques a abouti, à l'époque, à l'obtention d'une phase inconnue lorsqu'était engagé le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium. S'en est suivi un travail d'optimisation visant à synthétiser un exemplaire pur de ce nouveau matériau. Comme dans le cas de la phase IM-16, un certain nombre de paramètres expérimentaux ont été étudiés : la nature de l'agent minéralisateur, le rapport molaire Si/Ge dans le gel réactionnel, les proportions respectives de molécules organiques et d'ions fluorures par rapport aux éléments T, la dilution du milieu, et la nature de la source de silicium. L'intégralité des synthèses a été effectuée en multiautoclave dans des réacteurs en téflon d'un volume de 2 mL, à une température de 170°C et pendant une durée de 14 jours.

Tableau 4: Résultats des synthèses en présence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium.

Réf.	Source de silicium ^f	Composition molaire des gels réactionnels				Rendement ^a	Phases obtenues
		Si:Ge	R/T	HF/T	H ₂ O/T		
LOR-193	TEOS	0,6:0,4	0,5	0	20	/	MFI + argutite
LOR-194	TEOS	0,6:0,4	0,5	0,5	8	/	quartz + ε IM-20 + ε MFI
MDN-015	TEOS	1:0	0,5	0,5	10	41 %	ZSM-22 + ZSM-48
MDN-016	TEOS	0,8:0,2	0,5	0,5	10	56 %	MFI + IM-20
MDN-017	TEOS	0,4:0,6	0,5	0,5	10	29 %	IM-20 + quartz + ? ^c
MDN-018	TEOS	0,2:0,8	0,5	0,5	10	32 %	quartz
MDN-019	TEOS	0,6:0,4	0,5	0,5	20	27 %	IM-20 + ? ^c
MDN-020	TEOS	1:0	0,5	0,5	20	32 %	ZSM-48
MDN-021	TEOS	0,8:0,2	0,5	0,5	20	26 %	MFI + ε IM-20
MDN-022	TEOS	0,2:0,8	0,5	0,5	20	13 %	ε quartz + ? ^c
MDN-023	TEOS	0,4:0,6	0,5	0,5	20	23 %	quartz + ? ^c
MDN-024	TEOS	0,6:0,4	1	1	10	31 %	IM-20 mal cristallisé ^d
MDN-025	TEOS	0,6:0,4	0,75	0,5	10	32 %	IM-20 mal cristallisé ^d
MDN-026	TEOS	0,6:0,4	1	0,5	10	29 %	IM-20 mal cristallisé ^d

MDN-027	Aerosil	0,6:0,4	0,5	0,5	10	58 %	IM-20
MDN-028	Aerosil	0,4:0,6	0,5	0,5	10	52 %	quartz + IM-20
MDN-032	Aerosil	0,7:0,3	0,5	0,5	5	53 %	amorphe
MDN-033	Aerosil	0,6:0,4	0,5	0,5	5	48 %	amorphe
MDN-034	Aerosil	0,5:0,5	0,5	0,5	5	55 %	amorphe
MDN-035	Aerosil	0,4:0,6	0,5	0,5	5	50 %	IM-20 mal cristallisé ^d
MDN-036	Aerosil	0,3:0,7	0,5	0,5	5	31 %	quartz + ϵ IM-20
MDN-068	Aerosil	0,8:0,2	0,5	0,5	10	46 %	IM-20 mal cristallisé ^d
MDN-069	Aerosil	0,7:0,3	0,5	0,5	10	42 %	IM-20 mal cristallisé ^d + quartz
MDN-070	Aerosil	0,5:0,5	0,5	0,5	10	38 %	quartz + ϵ IM-20
MDN-080 ^b	Aerosil	0,6:0,4	0,5	0,5	10	48 %	IM-20 + ϵ ? ^c
MDN-085 ^e	Aerosil	0,6:0,4	0,5	0,5	10	56 %	IM-20

Remarques : les échantillons dont la référence débute par LOR ont été préparés par Yannick Lorgouilloux, les synthèses réalisées lors de cette thèse commencent par MDN

^a Le rendement est basé sur le rapport entre la masse de silicium et de germanium introduite dans les gels réactionnels, et une estimation de la masse de silicium et de germanium contenue dans les solides obtenus.

^b Des germes provenant de l'échantillon MDN-027 ont été introduits dans le gel réactionnel de la synthèse MDN-080.

^c ? signifie qu'une ou plusieurs phases n'ont pas pu être identifiées.

^d La dénomination "IM-20 mal cristallisé" fait référence à des nanocristaux de la phase IM-20, conduisant à l'acquisition de diffractogrammes de rayons X bruités et mal définis.

^e La synthèse MDN-085 est une reproduction de MDN-027 dans le but d'obtenir une grande quantité de matériau pur

^f La source de silicium est soit une solution de tétraéthylorthosilicate (TEOS), soit une silice précipitée de type Aerosil 200[®].

Les deux premières synthèses ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Yannick Lorgouilloux, dans le but de tester une série de molécules organiques structurantes, dont le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium (échantillons LOR-193 et LOR-194). En milieu hydroxyde, la synthèse conduit à l'obtention de phases déjà connues (**MFI** et argutite). En revanche, la synthèse en milieu fluoré permet d'obtenir un solide dont le diffractogramme de

rayons X présente des raies de diffraction appartenant à une ou plusieurs phases nouvelles et au quartz (phase majoritaire sur la Figure 21). Nous avons désigné par IM-20 l'une de ces éventuelles phases nouvelles, n'étant pas encore certains sur le nombre exact de phases. Une étude paramétrique en vue d'optimiser la synthèse a donc été effectuée suite aux premiers résultats expérimentaux.

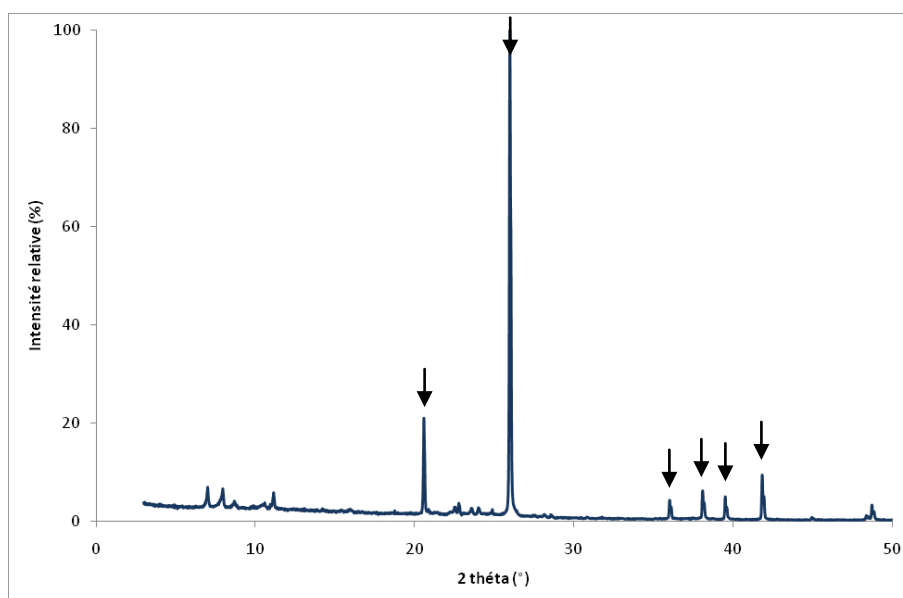


Figure 21 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon LOR-194 (raies du quartz indiquées par des flèches).

Le premier paramètre étudié, et a priori le plus important, a été l'influence du rapport, noté Si/Ge, entre la quantité de silicium et celle de germanium au sein des gels réactionnels. Un balayage de ce rapport a été effectué, pour des valeurs allant de 0,25 (correspondant à des proportions Si:Ge égales à 0,2:0,8) jusqu'à ∞ (le gel étant alors purement silicique), avec comme source de silicium une solution de tétraéthylorthosilicate (TEOS). En parallèle, il a été décidé de jouer sur la concentration du milieu réactionnel, en modifiant le nombre de molécules d'eau par rapport aux éléments T dans les proportions de réactifs (H_2O/T). Deux valeurs ont été essayées : 10 (gel moyennement concentré) et 20 (gel dilué). Toutes les autres proportions de réactifs ont été fixées ($R/T = 0,5$ et $HF/T = 0,5$), ainsi que les conditions expérimentales (étuve à 170°C pendant 14 jours).

Il apparaît que les deux paramètres testés ont une importance cruciale sur la formation de la phase IM-20. Parmi tous les échantillons obtenus, un seul contient une proportion du

matériau IM-20 estimée à plus de 50 % (MDN-016, Figure 22), formé à partir d'un gel ayant la composition 0,8 Si : 0,2 Ge : 0,5 R : 0,5 : HF : 10 H₂O (le gel contenant donc davantage de silicium que celui de l'échantillon de référence LOR-194). Le reste du solide obtenu est formé par la zéolithe de type structural **MFI**. En conservant cette proportion d'eau, et pour un gel purement silicique, le produit synthétisé contient un mélange de ZSM-22 et ZSM-48 (échantillon MDN-015, Figure 23). L'augmentation de la teneur en germanium (MDN-017 et MDN-018) entraîne la formation de quartz et la disparition progressive de la phase IM-20.

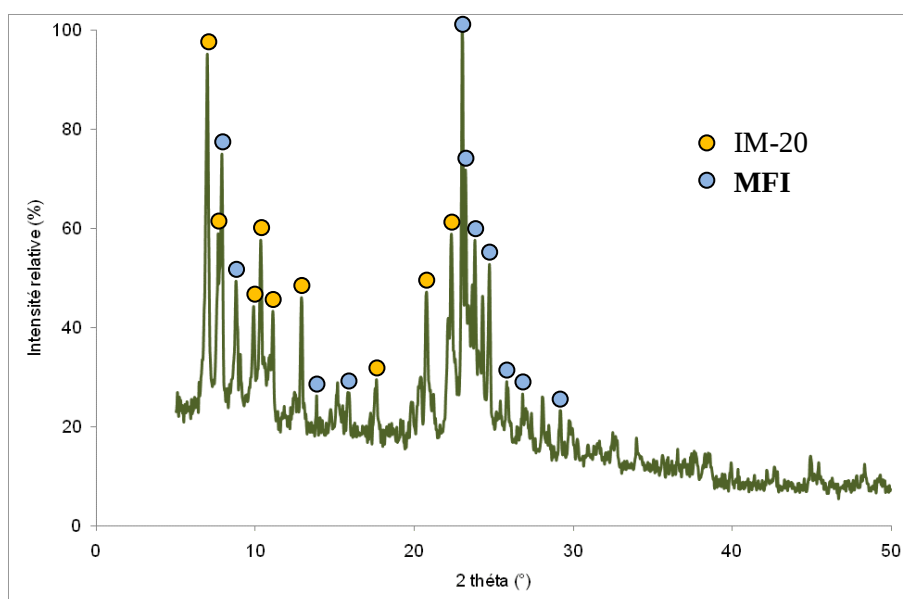


Figure 22 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-016.

Les premiers clichés par microscopie électronique à balayage réalisés sur l'échantillon MDN-016 montrent deux morphologies distinctes. D'une part des prismes d'une dizaine de micromètres typiques d'une zéolithe de type **MFI** et d'autre part un enchevêtrement de cristaux ayant une forme d'aiguilles parallélépipédiques, d'épaisseur faible (200 nm) et de longueur pouvant atteindre plusieurs micromètres (Figure 24). En combinant les résultats de la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage sur le produit MDN-016, nous pouvons affirmer qu'au matériau IM-20 correspondrait une seule phase.

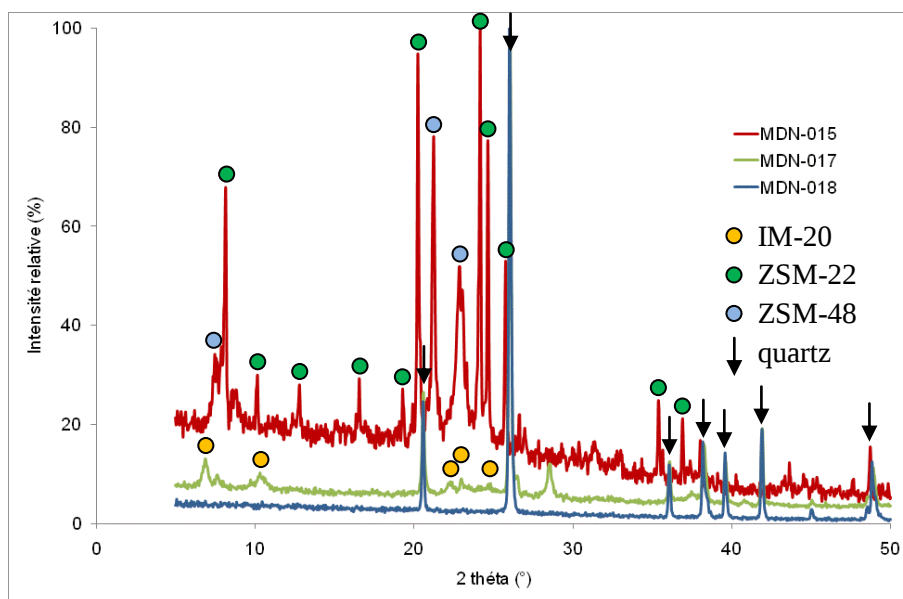


Figure 23 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons MDN-015, MDN-017 et MDN-018.

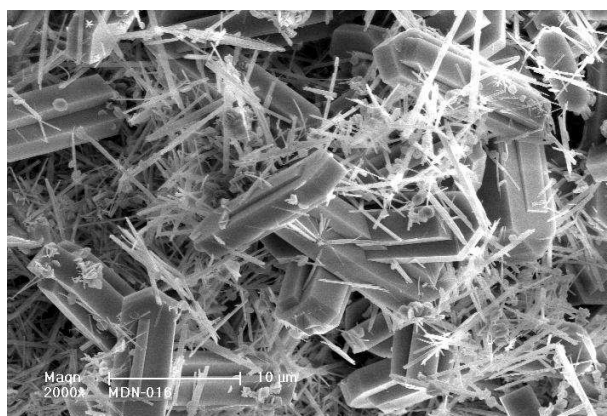


Figure 24 : Cliché MEB montrant les morphologies en aiguilles du matériau IM-20 et les prismes typique d'une zéolithe de topologie **MFI** (échantillon MDN-016) (grossissement 5 000x).

Lorsque le milieu est plus dilué ($H_2O/T = 20$), le matériau IM-20 se forme en présence d'une ou plusieurs phases non déterminées pour des proportions Si : Ge égales à 0,6 : 0,4 (MDN-019). Une augmentation de la teneur en silicium conduit à la formation d'un mélange de **MFI** majoritaire et de phase IM-20 (Si/Ge = 8, échantillon MDN-021), et lorsque le gel de synthèse est uniquement silicique, seule la zéolithe ZSM-48 cristallise (MDN-020). La

diminution de la teneur en silicium par rapport au germanium n'améliore pas les résultats expérimentaux, en effet les produits de synthèses sont composés de quartz et de phases non déterminées (MDN-022 et MDN-023).

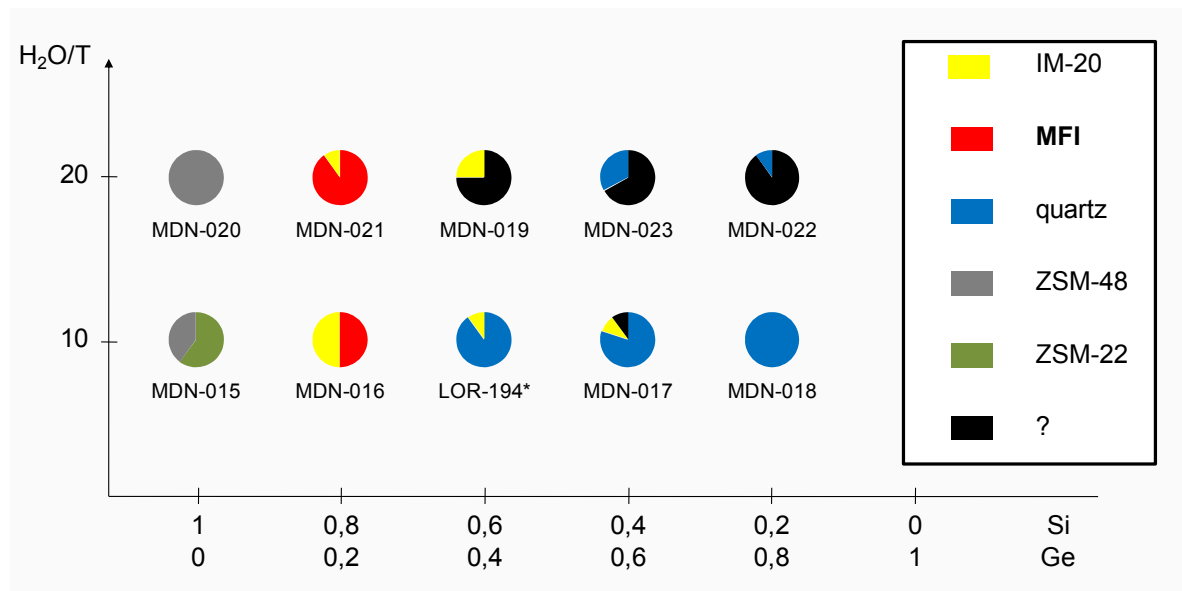


Figure 25 : Influence du rapport Si/Ge et de la concentration du milieu réactionnel sur les phases synthétisées (source de Si = TEOS, $R/T = HF/T = 0,5$). Les aires sont proportionnelles aux quantités relatives des différentes phases obtenues dans un échantillon donné (estimation par les intensités des raies de diffraction).

* L'échantillon LOR-194 a été obtenu avec $H_2O/T = 8$.

Grâce à cette première série de synthèses, il a pu être établi que le rapport Si/Ge donnant les meilleurs résultats se situe entre 1,5 et 4 (Figure 25) ; de nouveaux essais ont donc été effectués en conservant des proportions en éléments T permettant de rester dans cette fourchette de rapports Si/Ge.

Les synthèses MDN-024, MDN-025 et MDN-026 ont servi à établir l'influence des teneurs en ions fluorures (HF/T) et en molécules structurantes (R/T) sur les phases obtenues, tout en conservant une dilution $H_2O/T = 10$, un rapport Si/Ge de 1,5 et le TEOS comme source de silice. Les diffractogrammes de rayons X des trois produits préparés montrent des pics larges sur fond très bruité (Figure 26), pouvant être interprétés comme causés par une phase IM-20 mal cristallisée ou sous forme de nanocristaux.

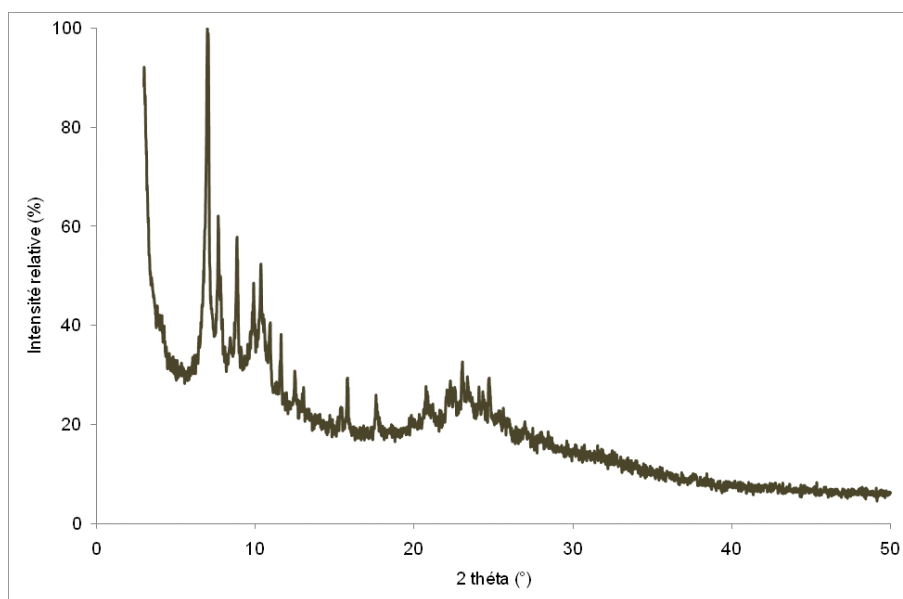


Figure 26 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-026 composé de la phase IM-20 "mal cristallisée".

Il a également été décidé de faire deux essais de synthèse avec une source de silice différente, ce paramètre pouvant avoir une importance non négligeable sur les solides formés (voir la partie sur IM-16). Comme pour le matériau IM-16, il a été choisi de travailler avec une silice précipitée de type Aerosil 200. Les synthèses MDN-027 et MDN-028 ont été calquées sur LOR-194 et MDN-017, à savoir des gels réactionnels obéissant à la composition suivante : $x \text{ SiO}_2 : y \text{ GeO}_2 : 0,5 \text{ R} : 0,5 \text{ HF} : 10 \text{ H}_2\text{O}$ [avec ($x = 0,6$ et $y = 0,4$) ou ($x = 0,4$ et $y = 0,6$)]. Si l'échantillon MDN-028 n'est formé que d'un mélange de quartz et de phase IM-20, en revanche la diffraction de rayons X montre que l'échantillon MDN-027 contient le matériau IM-20 parfaitement pur, et ce pour la première fois (Figure 27). Le terme pur est maintenant confirmé car en plus d'une morphologie unique une indexation du diffractogramme de rayon X est possible (voir paragraphe 4.3). Ce résultat démontre aussi le rôle de la nature de la source de silice dans la synthèse d'un matériau exempt d'impuretés.

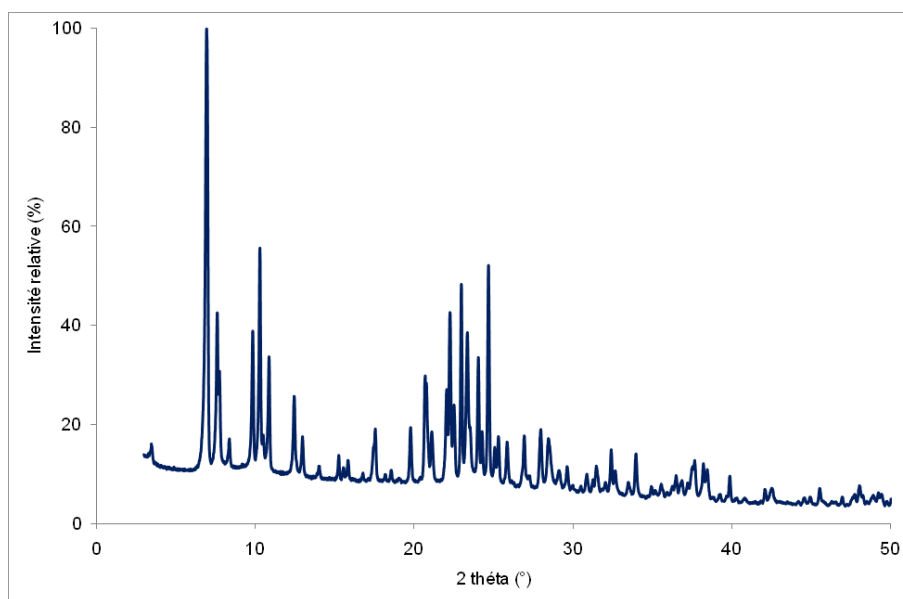


Figure 27 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-027 contenant la phase IM-20 pure.

Afin de délimiter précisément les domaines d'obtention de la phase IM-20, une dernière série de synthèses a été réalisée. Les paramètres expérimentaux suivants ont été définis :

- source de silicium : Aerosil 200
- balayage Si/Ge entre 4 et 0,4
- deux dilutions : $H_2O/T = 5$ ou 10
- R/T et HF/T inchangés (0,5)

En milieu concentré ($H_2O/T = 5$), les solides obtenus sont amorphes lorsque le rapport Si/Ge est supérieur ou égal à 1 (échantillons MDN-032, 033 et 034) ; la phase IM-20 cristallise en faible proportion lorsque le germanium devient majoritaire vis-à-vis du silicium (MDN-035 et 036). L'importante viscosité des gels pourrait expliquer la difficulté d'obtenir des gels parfaitement homogènes et donc des solides bien cristallisés.

Lorsque le milieu est davantage dilué ($H_2O/T = 10$), le matériau IM-20 se forme quelque soit le rapport Si/Ge, mais à des degrés de pureté différents. La forme dite "mal cristallisée" apparaît lorsque ce rapport est élevé (2 à 4, échantillons MDN-068 et 069), et quand la teneur en germanium augmente, IM-20 cristallise en présence de quartz (échantillons MDN-070 et 028). Finalement, seul un gel dont les proportions en silicium et germanium sont

égales à 0,6 : 0,4 (échantillon MDN-027) conduit à la formation de la phase IM-20 pure (Figure 28). Un essai de synthèse avec introduction de germes de l'échantillon MDN-027 a montré que cet ajout n'est pas nécessaire à l'obtention du matériau IM-20, et que le solide obtenu présente même quelques impuretés (MDN-080).

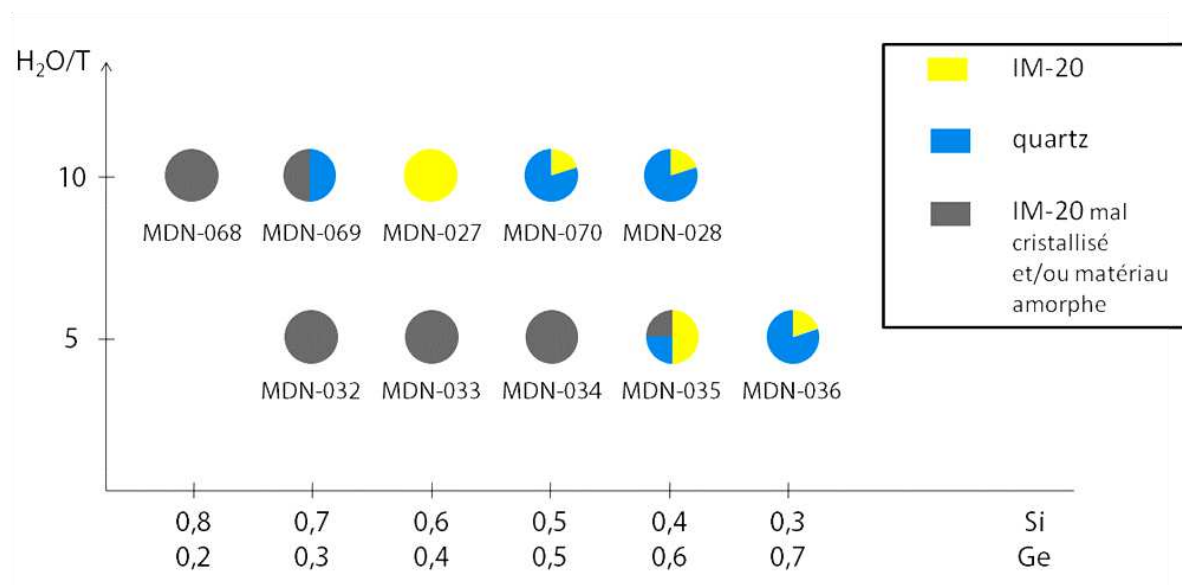


Figure 28 : Influence du rapport Si/Ge et de la concentration du milieu réactionnel sur les phases synthétisées (source de Si = TEOS, R/T = HF/T = 0,5). Les aires sont proportionnelles aux quantités relatives des différentes phases obtenues dans un échantillon donné (estimation par les intensités des pics en diffraction de rayons X).

La microscopie électronique à balayage réalisée sur l'échantillon MDN-027 montre que les cristaux de la nouvelle phase IM-20, décrits précédemment, semblent recouverts d'une couche de solide amorphe. Afin d'obtenir éventuellement des cristaux plus "propres", une partie de l'échantillon MDN-027 a été soniquée plusieurs minutes en milieu aqueux, puis le solide a été récupéré au fond du bécher après une courte décantation. L'observation au microscope électronique de cet échantillon lavé et soniqué montre que les cristaux ont en effet été débarrassés de leur gangue amorphe, et que des nanocristaux sont maintenant visibles (Figure 29). En revanche, la diffraction de rayons X ne permet pas de mettre en évidence ce phénomène, les diffractogrammes du solide avant et après lavage étant rigoureusement identiques.

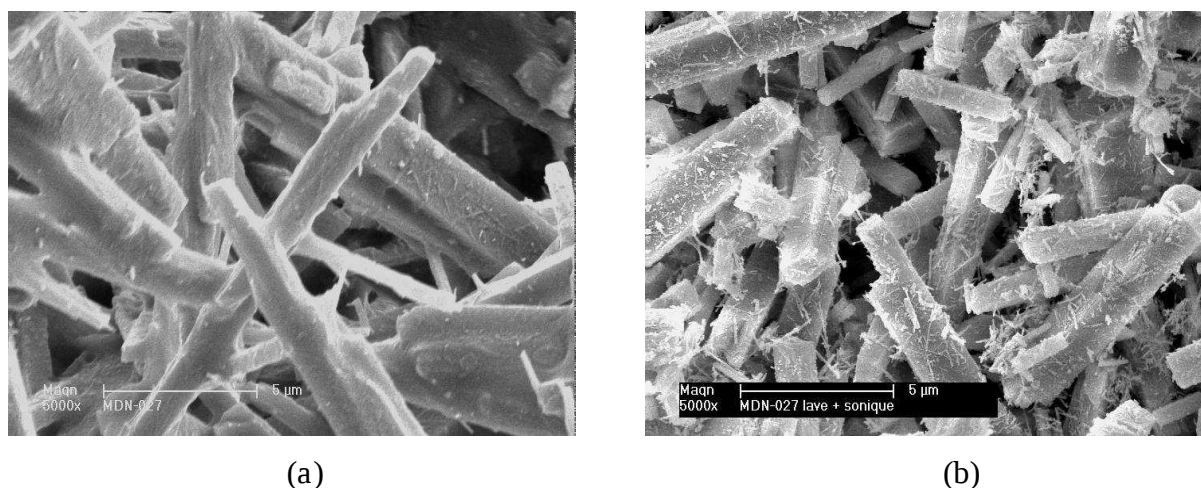


Figure 29 : Clichés MEB mettant en évidence la couche de matériau amorphe entourant les cristaux d'IM-20 (échantillon MDN-027) (a), et les mêmes cristaux après sonication, débarrassés de cette gangue (b).

Il a été observé, comme durant l'étude d'optimisation de la phase IM-16, que les rendements massiques des synthèses dépendent fortement de la source de silicium utilisée (Tableau 4). Les synthèses basées sur l'Aerosil 200 présentent en moyenne des valeurs de rendements réactionnels doubles par rapports aux mêmes synthèses mettant en jeu le TEOS. Cette tendance pourrait être liée au pH des gels réactionnels, celui-ci pouvant être légèrement supérieur en cas d'utilisation du TEOS.

Enfin, il s'avère que la synthèse de la phase IM-20 est parfaitement reproductible, en effet plusieurs échantillons purs ont été synthétisés à des mois d'intervalle, dans le cadre d'une étude plus poussée des caractéristiques de ce matériau (MDN-085, MDN-145).

4.2.2 Caractérisation de la phase IM-20

Parmi les nombreuses synthèses réalisées, deux échantillons contenant la nouvelle phase IM-20 pure ont été sélectionnés pour les études de caractérisation (MDN-027 et MDN-085). Il a été nécessaire de caractériser plusieurs échantillons distincts en raison de certaines analyses destructives pour lesquelles une quantité importante de solide était requise (absorption atomique, TG/ATD, RMN ^1H , dosage par une électrode spécifique du fluor ...).

La première étape a été de déterminer le rapport Si/Ge dans le matériau. Comme pour IM-16, deux techniques ont été mises à contribution. L'absorption atomique a permis d'estimer ce rapport à 2,23 (rapport atomique) dans l'échantillon MDN-085, avec une incertitude de 5%. Il s'agit d'une valeur sensiblement plus élevée que dans le gel de départ, où le rapport Si/Ge n'était que de 1,5. Par ailleurs, l'analyse de l'échantillon MDN-027 par microsonde électronique a fourni une valeur de 1,97 pour le rapport Si/Ge, légèrement inférieure à celle obtenue par absorption atomique. Selon les sites impactés par le faisceau, on observe des fluctuations entre 1,68 et 2,25 i.e. $\pm 15\%$ par rapport à la moyenne. Ce phénomène a déjà été observé sur IM-16, et peut être attribué à une distribution inhomogène des éléments silicium et germanium dans la charpente du matériau. La microsonde a également mesuré la teneur en fluor d'IM-20 : celle-ci est comprise entre 0,88 et 1,69 avec une valeur moyenne de 1,20 environ. Les écarts observés sont dus aux erreurs de mesure inhérentes à la méthode.

Afin de connaître plus précisément la quantité de fluor contenue dans IM-20, une méthode de dosage de cet élément par électrode a été mise à contribution. Une masse de 86 mg de l'échantillon MDN-085 a été dissoute par fusion alcaline et mise en solution aqueuse en présence d'un tampon pH-métrique. La valeur obtenue est d'environ 0,83 % et légèrement inférieure à celle évaluée par microsonde (1,2%).

Le comportement thermique de l'échantillon MDN-085 a été déterminé par TG/ATD (Figure 30). Une perte de masse de 9,9 % est observée entre 260°C et 630°C, accompagnée d'un signal exothermique. Elle est causée par la combustion et l'élimination des molécules de structurant organique occluses à l'intérieur de la charpente d'IM-20. Pour vérifier ce résultat, une partie de l'échantillon MDN-027 a été dissoute dans l'acide fluorhydrique pour être ensuite dosée par RMN ^1H (en présence de dioxane comme référence). L'analyse du spectre RMN permet d'estimer la teneur en molécules structurantes à environ 11,9% massique. Etant donné qu'il s'agit d'un échantillon différent de celui analysé par thermogravimétrie, il n'est pas surprenant de noter une différence entre les valeurs obtenues par les deux techniques (il est rappelé qu'en raison des faibles quantités de solide synthétisées, il est impossible de réaliser l'intégralité des analyses destructives sur un échantillon unique).

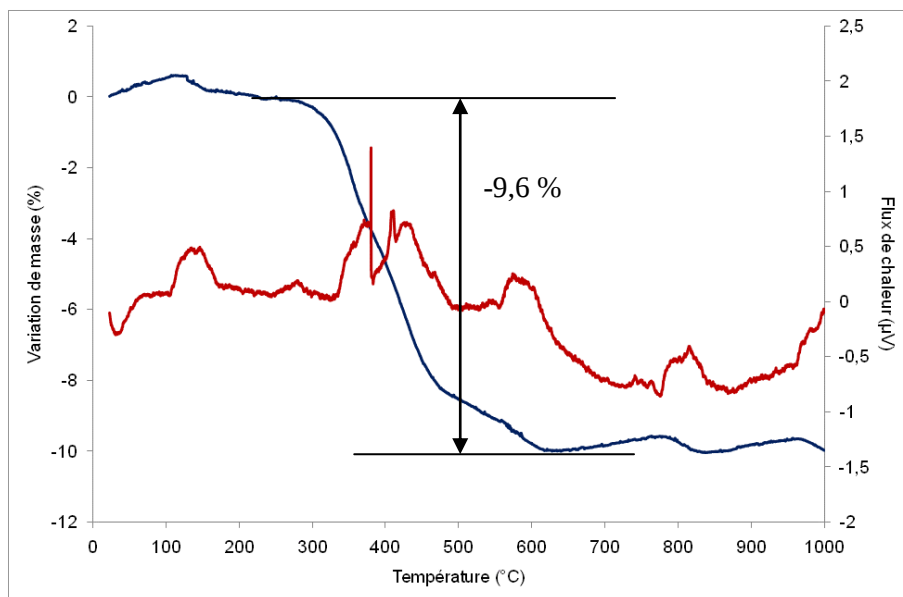


Figure 30 : Courbes TG et ATD de l'échantillon MDN-085 enregistrées sous air (vitesse de montée en température : 6°C / min).

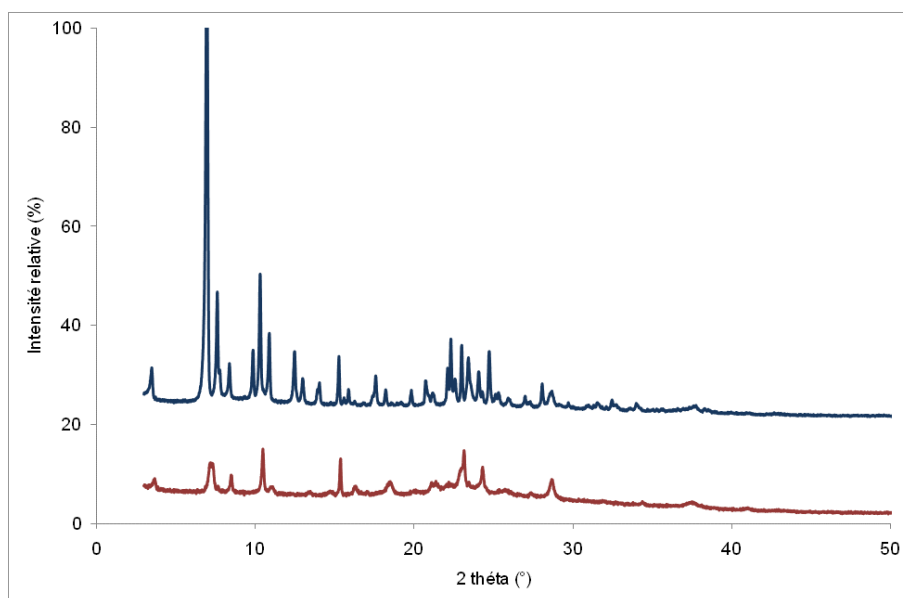


Figure 31 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon MDN-027 obtenus juste après calcination du matériau (haut) et quelques heures après (bas) mettant en évidence l'amorphisation progressive du solide.

La stabilité du matériau IM-20 après calcination a été étudiée sur l'échantillon MDN-027 : après la redescende en température, le diffractogramme de rayons X montre que la

structure reste intacte, néanmoins elle se dégrade vite dès lors que le solide se trouve au contact de l'humidité ambiante. Une série de diffractogrammes de rayons X réalisés sur plusieurs jours met en évidence ce phénomène (Figure 31). En effet, dès les premières heures après la mise à l'air libre de l'échantillon, les pics visibles sur le diffractogramme diminuent en intensité, traduisant ainsi l'amorphisation du solide.

L'étude par RMN RAM ^{19}F du matériau IM-20 brut de synthèse a permis d'obtenir un spectre présentant un signal vers -8,9 ppm (Figure 32), démontrant ainsi l'existence d'ions F^- de compensation occlus à l'intérieur d'unités de construction composites d4r. Il est à noter que le pic RMN est unique malgré la présence de deux unités d4r distinctes mises en évidence par l'étude cristallographique (voir Paragraphe 4.3). Il n'y a pas de signal sur la Figure 32 qui indiquerait la présence d'ions fluorures ailleurs que dans les d4r.

La résolution structurale a montré que la maille d'IM-20 contient une unité d4r de type T1 et deux unités d4r de type (T2,T3). Le premier type de d4r est constitué uniquement d'atomes T1, avec un rapport atomique environ égal à 8,52 (i.e. certaines unités sont constituées exclusivement d'atomes Si, tandis que d'autres possèdent 1 voire 2 atomes de germanium). Des études de RMN RAM ^{19}F sur des matériaux germanosilicates ont montré que des ions fluorures localisés au centre d'unités d4r de composition 8Si, (7Si,1Ge) ou (6Si,2Ge) sont à l'origine de pics situés à respectivement -38, -20 et -19 ppm^[16]. Le second type de d4r responsable du signal à -8,9 ppm est défini par quatre sites T2 et quatre sites T3, avec une composition moyenne de (5Ge,3Si) par unité d4r. Des ions fluorures occlus dans de telles unités d4r donnent généralement naissance à un signal vers -9 ± 1 ppm. En tenant compte à la fois des analyses élémentaires et des résultats de la RMN RAM ^{19}F , on peut affirmer que seules les deux unités d4r de type (T2,T3) sont occupées par un F^- , l'unité d4r de type T1 restant alors exempte de fluorure. Les charges positives des trois molécules organiques structurantes sont compensées par deux ions fluorures et une espèce OH^- occluse, ou par deux ions F^- accompagnés d'un défaut probablement localisé sur un site T1. Si cette seconde hypothèse s'avère correcte, cela signifie que le défaut disparaît après déshydroxylation durant la calcination sous atmosphère sèche.

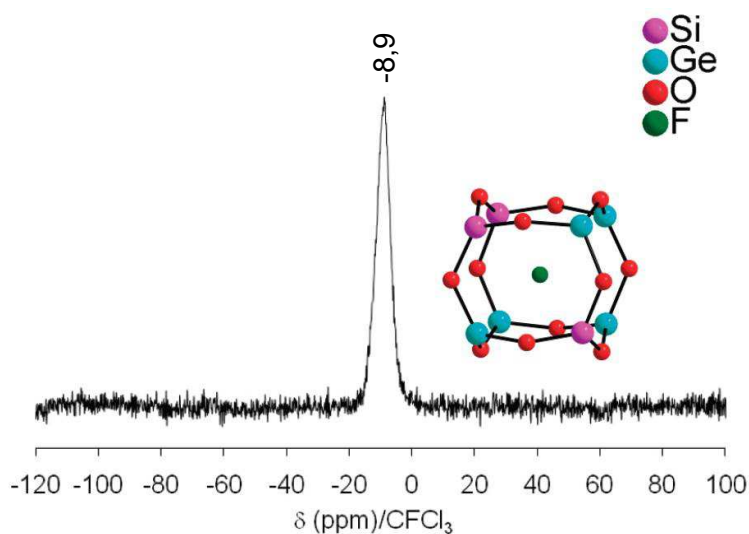


Figure 32 : Spectre ^{19}F RMN MAS du matériau IM-20 (échantillon MDN-085). Une unité d4r à l'origine du signal à -8,9 ppm est représentée à droite.

Le volume microporeux du matériau IM-20 a été mesuré après calcination d'une partie de l'échantillon MDN-085 (2 heures à 550°C ; un soin particulier a été apporté à la calcination et au transfert de l'échantillon calciné vers le tube BET afin de minimiser les contacts avec l'humidité de l'air ambiant et d'éviter une trop rapide dégradation du solide).

Les résultats de la manométrie d'adsorption d'azote (Figure 33) ont permis de déterminer le volume microporeux et la surface spécifique de la phase IM-20 :

$$V_{\text{mic}} \sim 0,16 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ et } S_{\text{BET}} \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Dans l'hypothèse d'un matériau IM-20 purement silicique, ces valeurs auraient été majorées de manière non négligeable ($V_{\text{mic}} \approx 0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, comparable à des zéolithes à grandes ouvertures).

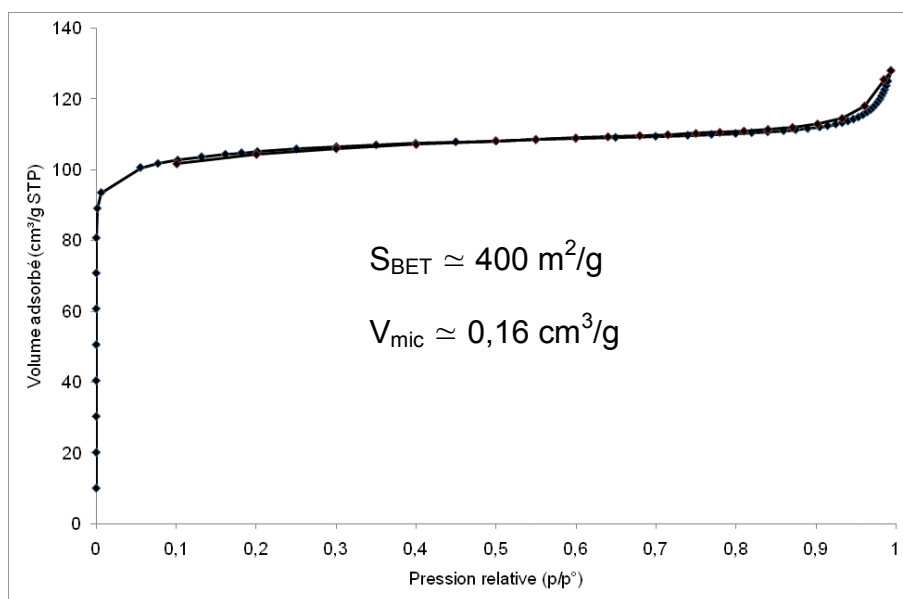


Figure 33 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon MDN-085 calciné 2h à 550°C.

4.3 Détermination de la structure de la phase IM-20

La structure d'IM-20 a été résolue à partir d'un diffractogramme de rayons X synchrotron obtenu sur la poudre calcinée (550°C, sous air). Les données synchrotron ont été collectées sur la ligne CRISTAL du synchrotron Soleil (France). Un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0,7294 \text{ \AA}$ a été sélectionné grâce à un onduleur de faisceau et en utilisant un monochromateur à double cristal Si(111). La calibration de la longueur d'onde a été réalisée par acquisition du diffractogramme du matériau standard de référence LaB₆. Immédiatement après la calcination, la poudre d'IM-20 sous forme broyée a été introduite dans un capillaire en verre d'un diamètre de 0,7 mm, ce dernier étant ensuite monté sur un diffractomètre 2 cercles équipé d'un multianalyseur constitué de 13 cristaux de Si(111). Cette configuration a permis l'acquisition d'un diffractogramme haute résolution en deux heures en mode continu. Les fichiers de données expérimentales ont été obtenus en superposant et additionnant de manière précise les données des 13 canaux.

Le diffractogramme de rayons X a été indexé à l'aide de l'algorithme DICVOL inclus dans le logiciel STOE WinXPow, permettant ainsi d'accéder aux paramètres de maille orthorhombiques $a = 25,165(6) \text{ \AA}$, $b = 12,701(2) \text{ \AA}$ et $c = 11,601(1) \text{ \AA}$. L'analyse des

extinctions systématiques indiquait plusieurs groupes d'espaces possibles : P222, Pmm2 ou Pmmm. La résolution de la structure cristalline a été effectuée par les méthodes directes sur les intensités extraites à l'aide du logiciel EXPO2004 dans le groupe d'espace de plus haute symétrie (Pmmm), puis le programme GSAS a été employé pour l'affinement Rietveld. Les affinements Rietveld sont donnés ci-dessous (Figure 34 et Figure 35).

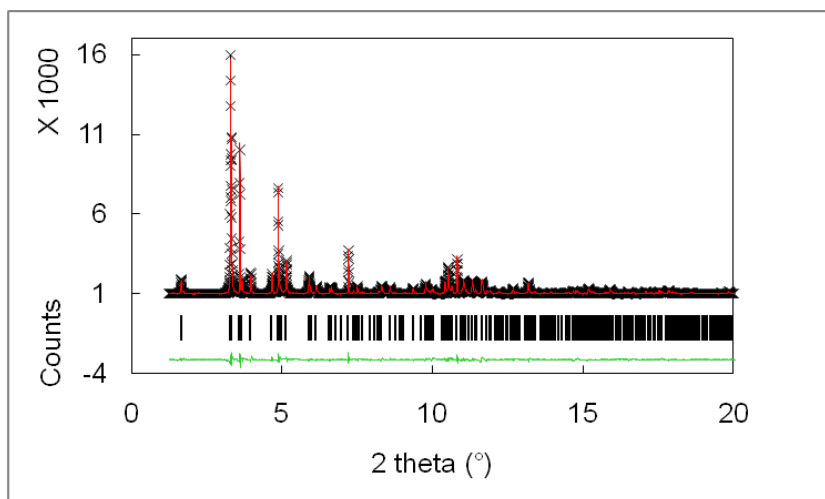


Figure 34 : Affinement Rietveld du matériau IM-20 calciné (petits angles). Sont représentés les diffractogrammes expérimentaux (x) et simulés (ligne rouge) et la différence (ligne verte).

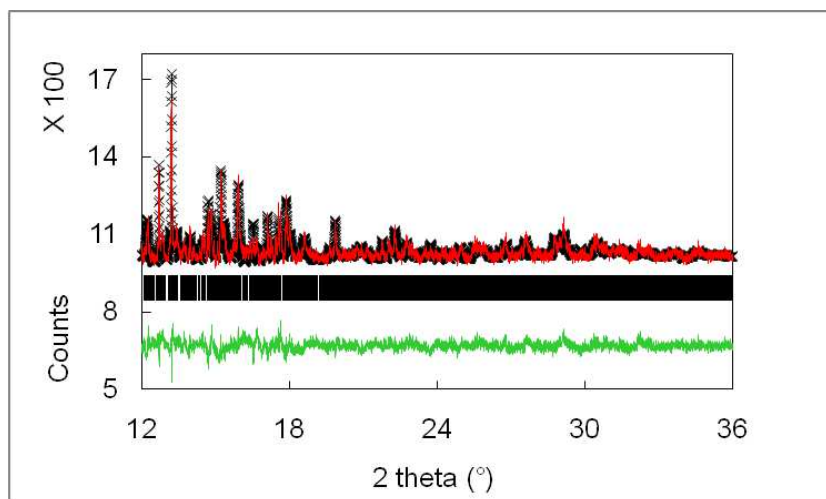


Figure 35 : Affinement Rietveld du matériau IM-20 calciné (grands angles).

Les coordonnées atomiques des atomes de charpente (Si, Ge et O) proposées par les méthodes directes et optimisées par modélisation moléculaire ont été utilisées comme modèle de départ. Toutes les positions atomiques ont été affinées de façon isotrope. Des contraintes faibles ont été appliquées aux longueurs et liaisons de la charpente ($T-O = 1,68(10)$ Å et $O-T-O = 109,5(50)^\circ$). Pour l'affinement Rietveld, sur chaque site T, un atome de silicium et un atome de germanium ont été placés à la même position avec la somme de leurs facteurs d'occupation fixée à 1. Après affinement de la charpente, des cartes de Fourier différence successives ont révélé des densités résiduelles dans le volume poreux attribuées à la présence de molécules d'eau adsorbées. Ainsi, des atomes d'oxygène ont été placés sur ces positions et affinées (positions et facteurs d'occupation). Des détails complémentaires sur les données cristallographiques et d'affinement Rietveld sont donnés dans les Tableau 5 et 6.

Tableau 5 : Données cristallographiques et paramètres de l'affinement Rietveld concernant la phase IM-20 calcinée et partiellement réhydratée.

Nom du matériau	IM-20
Formule chimique (unité asymétrique)	$[(H_2O)_{1,29}][Si_{2,23}Ge_{5,27}O_{15}]^a$
Groupe d'espace	Pmmm ($n^\circ 47$)
λ (Å)	0,7294
a (Å)	25,1611(5)
b (Å)	12,7013(1)
c (Å)	11,6001(1)
V (Å ³)	3707,15(9)
Z	8
Nombre de points de données	8687
Nombre de réflexions observées	1509
Nombre de paramètres de structure	101
Nombre de paramètres de profil	18
Nombre total de contraintes (valeurs de longueurs de liaisons et d'angles)	116 (56,60)
Nombre total de contraintes	57
$^b R_p = \Sigma\{ y_o - y_c \times y_o - y_b /y_o\}/\Sigma y_o - y_b $	0,0295
$^b wR_p = \{\Sigma[w \times (y_o - y_c) \times (y_o - y_b)/y_o]^2/\Sigma[w \times (y_o - y_b)^2]\}^{1/2}$	0,0432
R_{exp}	0,0303

R_F	0,0672
R_F^2	0,1112
χ^2	1,070
Densités électroniques résiduelles (positive et négative, e Å ⁻³)	0,952, -1,291

^a Suite à l'affinement Rietveld, le nombre total d'atomes d'oxygène hors charpente (Ow1 à Ow4) est de 13,734 (voir Tableau) par maille environ (1,717 par unité asymétrique). Cependant, l'affinement n'a pas pris en compte le pouvoir de diffusion des atomes d'hydrogène de chaque molécule d'eau. En conséquence, le nombre réel de molécules d'eau est inférieur d'environ 25% au nombre total d'atomes d'oxygène hors charpente affinés, i.e. environ 1,29 molécules d'eau par unité asymétrique, conformément à la formule chimique du matériau.

^b y_o , y_c , y_b représentent respectivement les valeurs de y observées, calculées et celles du bruit de fond

Tableau 6 : Coordonnées atomiques, facteurs d'occupation des sites cristallographiques et paramètres de déplacement isotropes correspondant au germanosilicate IM-20.

Atomes	Taux d'occupation	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Si1/Ge1	0,895(6)/0,105(6)	0,05981(20)	0,1261(4)	0,3678(5)	0,0234(11)
Si2/Ge2	0,311(9)/0,689(9)	0,34464(26)	0,37632(27)	0,36157(29)	0,0234(11)
Si3/Ge3	0,406(9)/0,594(9)	0,21865(28)	0,37711(27)	0,36219(29)	0,0234(11)
Si4/Ge4	0,824(14)/0,176(14)	0,19460(33)	0,12588(34)	0	0,0234(11)
Si5/Ge5	0,638(14)/0,362(14)	0,32368(30)	0,12597(34)	0	0,0234(11)
Si6/Ge6	0,936(11)/0,064(11)	0,5	0,1251(4)	0,1364(4)	0,0234(11)
Si7/Ge7	0,815(12)/0,185(12)	0,38758(18)	0,19222(34)	0,2216(4)	0,0234(11)
Si8/Ge8	0,845(12)/0,155(12)	0,15961(22)	0,1941(4)	0,2456(4)	0,0234(11)
Si9/Ge9	0,939(15)/0,061(15)	0,34799(34)	0	0,36303(34)	0,0234(11)
Si10/Ge10	0,660(14)/0,340(14)	0,21982(35)	0	0,36233(33)	0,0234(11)
O1	1	0,3573(5)	0,34674(20)	0,5	0,027(4)
O2	1	0,25968(33)	0,1449(6)	0	0,027(4)
O3	1	0,5	0,1384(9)	0	0,027(4)
O4	1	0,2058(5)	0,34683(20)	0,5	0,027(4)
O5	1	0,2045(4)	0,5	0,33242(22)	0,027(4)
O6	1	0,1816(4)	0	0	0,027(4)
O7	1	0,2846(4)	0	0,33325(21)	0,027(4)
O8	1	0,5	0	0,16832(22)	0,027(4)

O9	1	0,1813(4)	0,3068(5)	0,2796(6)	0,027(4)
O10	1	0,28151(29)	0,3528(6)	0,33188(22)	0,027(4)
O11	1	0,1676(4)	0,1800(5)	0,5	0,027(4)
O12	1	0,1931(4)	0,10469(30)	0,3075(5)	0,027(4)
O13	1	0,2067(4)	0	0,5	0,027(4)
O14	1	0,37451(34)	0,10298(30)	0,3097(5)	0,027(4)
O15	1	0,44739(15)	0,1821(5)	0,1870(6)	0,027(4)
O16	1	0,3602(4)	0	0,5	0,027(4)
O17	1	0,38083(30)	0,3030(5)	0,2786(6)	0,027(4)
O18	1	0,34912(30)	0,1806(5)	0,11246(32)	0,027(4)
O19	1	0,3594(4)	0,5	0,33223(22)	0,027(4)
O20	1	0	0,15348(20)	0,33213(22)	0,027(4)
O21	1	0,09743(25)	0,1859(9)	0,2794(7)	0,027(4)
O22	1	0,0697(5)	0	0,3573(20)	0,027(4)
O23	1	0,0714(4)	0,1649(16)	0,5	0,027(4)
O24	1	0,3365(4)	0	0	0,027(4)
Ow1	0,633(19)	0,0708(26)	0,3744(17)	0,2541(27)	0,0850
Ow2	0,743(14)	0,0342(20)	0,0988(23)	0,1105(26)	0,0850
Ow3	0,27(4)	0,5	0,3352(12)	0	0,0850
Ow4	0,546(31)	0,2814(5)	0,2196(11)	0,5	0,0850

L'unité asymétrique du matériau IM-20 calciné contient 10 sites cristallographiques T indépendants, et l'affinement Rietveld indique qu'aucun site T n'est purement silicique. La composition chimique par maille de la charpente inorganique après affinement a été évaluée à $[\text{Si}_{42,2}\text{Ge}_{17,8}\text{O}_{120}]$, ce qui correspond précisément à celle obtenue après analyse élémentaire du produit brut de synthèse : $[(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{15})_3][\text{Si}_{42,2}\text{Ge}_{17,8}\text{O}_{120}\text{F}_2\text{OH}]$.

La structure de la zéolithe IM-20 peut être décrite à l'aide d'unités de construction comportant 32 atomes T (nommées "unités T32"). De manière similaire au matériau ITQ-34 (**ITR**)^[19], cette entité comprend deux unités de construction composites mel et une unité stf ayant en commun des cycles à 4 atomes T (4MR), mais avec quatre atomes T supplémentaires présents dans le cas d'IM-20 (Figure 36a). Ici, le mode d'empilement est différent de celui de la topologie **ITR**. Les unités T32 dont leurs positions relatives sont décrites selon b et c par des translations pures sont connectées via des cycles à 4 et 6 atomes T (6MR) dans le plan,

comme le montre la Figure 36b. Ce mode de connexion génère des unités de construction composites lau et d4r. Ensuite, deux couches liées par un plan miroir parallèle à (b,c) sont fusionnées au travers des cycles à 4MR des unités stf, formant ainsi une unité de construction périodique (appelée PerBU) (Figure 36c).

La structure complète est obtenue en connectant entre-elles ces unités PerBU via des cycles à 4MR des unités de construction composites mel comme le montrent les Figure 36d et Figure 36e (les positions relatives des PerBU sont également décrites par une simple translation selon l'axe a). Cet assemblage est à l'origine de la formation d'un second type d'unités d4r. Le système tridimensionnel de canaux du matériau IM-20 est formé par des canaux droits à 12 et 10 atomes T interconnectés. Des canaux à 12T (de dimensions 7,7 Å x 6,1 Å) et 10T (5,8 Å x 4,2 Å) sont parallèles à l'axe c, deux types différents de canaux à 10T (5,9 Å x 5,0 Å et 5,0 Å x 4,2 Å) sont parallèles à l'axe b, et un troisième type de canaux à 10T (5,8 Å x 5,0 Å) est orienté selon l'axe a (Figure 37).

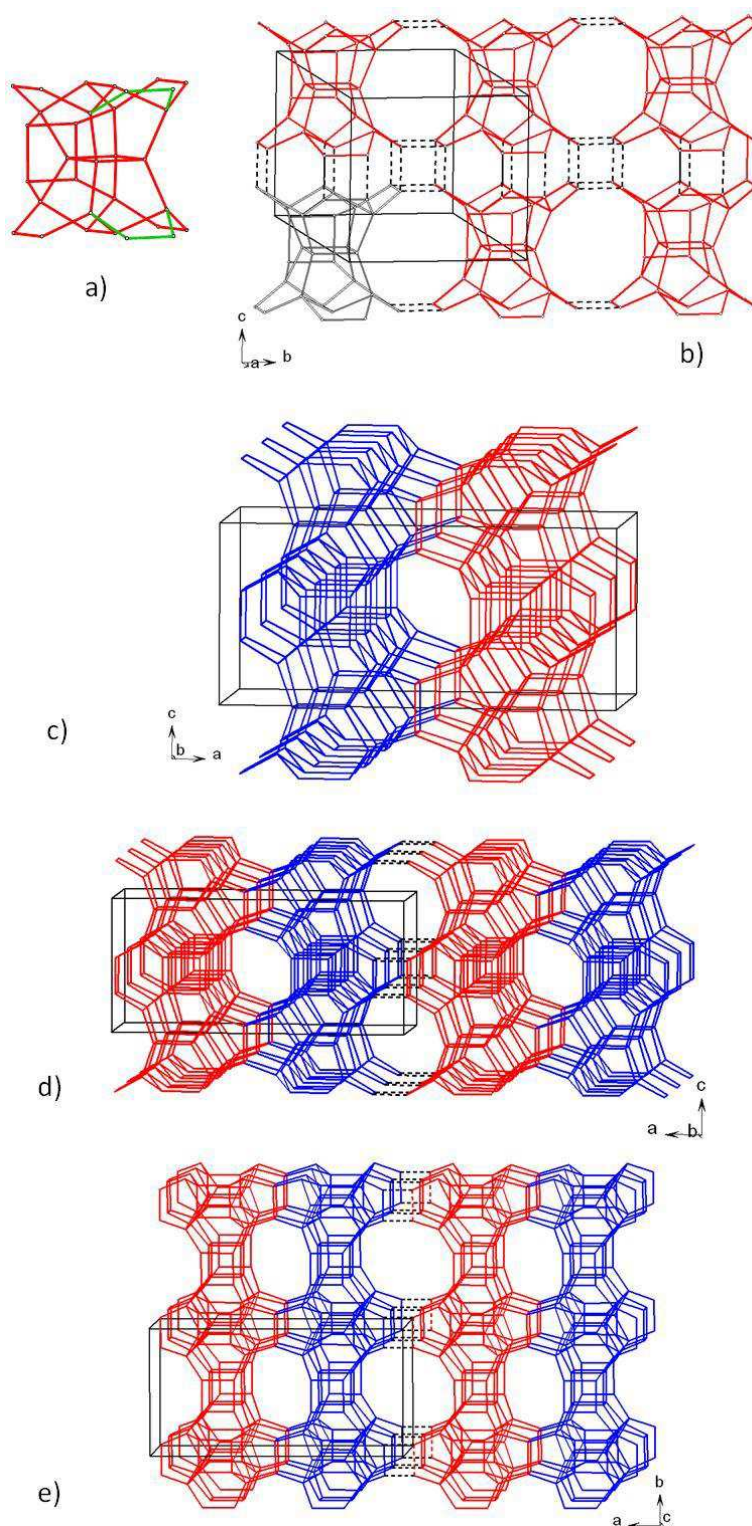


Figure 36 : Schéma de construction d'IM-20 : a) Unité T32 formée à partir d'une unité T28 déjà décrite pour la topologie **ITR** (en rouge) + 4 atomes T additionnels (en vert), b) vue selon l'axe a, c) l'unité PerBU vue selon l'axe b, d) mode de connexion vue selon l'axe b et e) selon l'axe c. Les liaisons en pointillés relient les unités entre-elles, et les atomes d'oxygène ont été omis pour davantage de clarté.

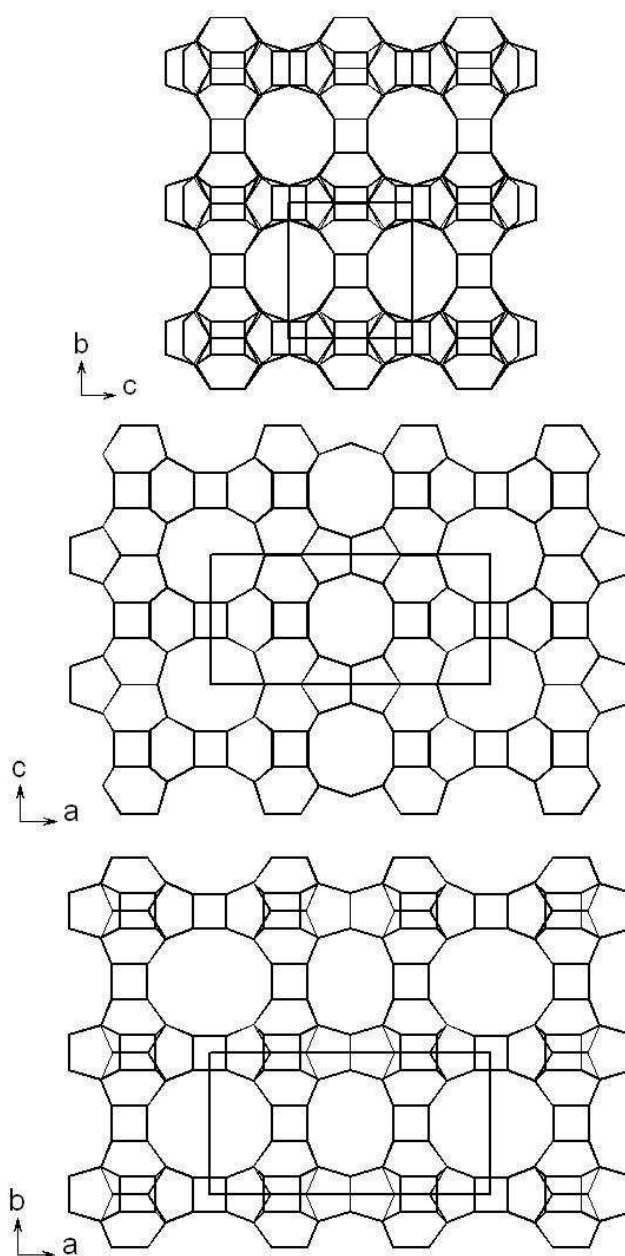


Figure 37 : Projections de la structure d'IM-20 selon les directions $[100]$ (en haut), $[010]$ (au milieu) et $[001]$ (en bas).

4.4 Conclusion

L'utilisation en synthèse hydrothermale de molécules organiques structurantes dérivées d'imidazole a permis de découvrir un deuxième solide microporeux inédit, un germanosilicate dénommé IM-20. Ce solide est obtenu en présence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium

lorsque le rapport Si/Ge du gel réactionnel est égal à 1,5 et que le milieu est moyennement dilué ($H_2O/T = 10$).

Les paramètres de maille du matériau IM-20 et sa symétrie ont été déterminés par indexation de son diffractogramme de rayons X ($a = 25,1611(5) \text{ \AA}$, $b = 12,7013(1) \text{ \AA}$, $c = 11,6001(1) \text{ \AA}$ et $V = 3707,15(9) \text{ \AA}^3$, groupe d'espace Pmmm). Un diffractogramme de rayons X synchrotron réalisé sur la poudre du matériau IM-20 calciné a permis de déterminer la structure de ce dernier. Elle est caractérisée par un système tridimensionnel de canaux à 12T et 10T interconnectés. De plus, sa topologie étant nouvelle, un code structural est en cours d'attribution par l'Association Internationale des Zéolithes.

Diverses techniques de caractérisation ont permis d'aboutir à la formule du solide IM-20 ; sa charpente contient des atomes Si et Ge selon un rapport de 2,23 et une teneur en ions fluorures égale à environ 1,1%. Cette valeur a été confirmée par une méthode de dosage de cet élément par électrode. Les fluorures sont occlus à l'intérieur des unités d4r présentes dans la charpente minérale.

Le germanosilicate IM-20 possède une surface spécifique et un volume microporeux importants ($V_{mic} \sim 0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $S_{BET} = 400 \text{ m}^2/\text{g}$), comparables à ceux de zéolithes possédant de grandes ouvertures de pores. Comme cela a été observé sur IM-16, le matériau IM-20 est stable thermiquement sous atmosphère anhydre mais s'effondre dès qu'il se retrouve en présence d'humidité (bien que plus lentement dans le cas d'IM-20).

5 Synthèses réalisées en présence d'autres dérivés d'imidazole

Dans les parties précédentes ont été présentées les phases nouvelles obtenues à partir des cations 1-éthyl-3-méthylimidazolium et 1-butyl-méthylimidazolium, à savoir IM-16 et IM-20. D'autres dérivés d'imidazole ont fait l'objet d'essais en synthèse hydrothermale mais n'ont donné que des matériaux déjà connus. Ces résultats seront détaillés dans les pages qui suivent.

Les synthèses ont toutes été effectuées en multiautoclave dans des réacteurs en Téflon de 2 mL, à 170°C et pendant une durée de 14 jours. Les agents structurants ont été employés sous leur forme hydroxyde obtenue après passage sur résine échangeuse d'ions.

5.1 Essais avec le cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium

Le Tableau 7 présente les résultats des synthèses réalisées en présence du cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium (Figure 38). Les gels purement siliciques (échantillons MDN-101 et MDN-103) conduisent à la formation d'un mélange de ZSM-48 et de phase amorphe. En présence d'aluminium en faible quantité ($\text{Si}/\text{Al} \approx 50$, MDN-102 et MDN-104), aucun matériau cristallisé n'est mis en évidence par diffraction des rayons X.

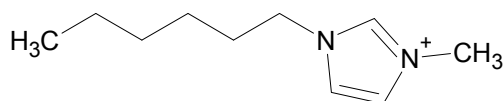


Figure 38 : Le cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium.

Tableau 7 : Synthèses réalisées en présence du cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium.

Réf.	Source de Si	Si	Al	Ge	R	HF	H ₂ O	Phase(s) obtenue(s)
101	Aerosil	1	0		0,25	0	20	ZSM-48 + amorphe
102	Aerosil	0,98	0,02		0,25	0	20	amorphe
103	TEOS	1	0		0,25	0,25	8	ϵ ZSM-48 + amorphe
104	TEOS	0,98	0,02		0,25	0,25	8	amorphe
105	Aerosil	0,8		0,2	0,25	0	20	MFI
106	Aerosil	0,6		0,4	0,25	0	20	MFI + quartz
107	TEOS	0,8		0,2	0,25	0,25	8	MFI
108	TEOS	0,6		0,4	0,25	0,25	8	quartz + argutite + MFI

Lorsque du germanium est ajouté aux milieux réactionnels (échantillons MDN-105 à 108), la phase majoritaire à se former est la zéolithe de topologie **MFI** (échantillon MDN-105, Figure 39), accompagnée de phases denses (quartz et argutite).

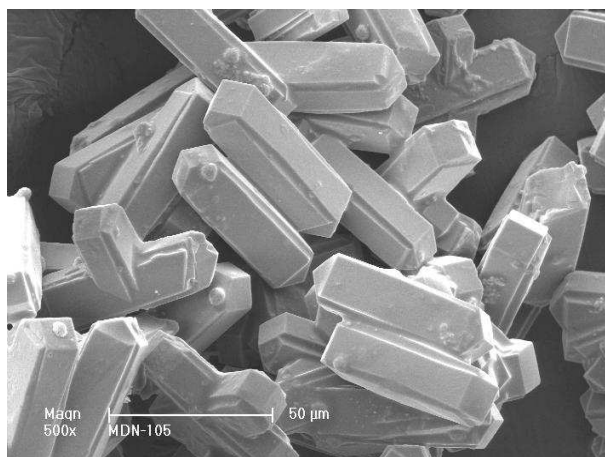


Figure 39 : Cliché MEB montrant les cristaux de **MFI** obtenus dans l'échantillon MDN-105 (grossissement : 500 x).

5.2 Essais avec le cation 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium

Le cation 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium (Figure 40) ne donne que des solides amorphes en milieu (Si) ou (Si,Al) (échantillons MDN-111 à 114, Tableau 8). Les résultats ne sont guère plus encourageants lorsque du germanium est introduit dans les gels, en effet seules des phases denses ou amorphes cristallisent (quartz et argutite, MDN-115, 117 et 118). Quelques pics de faible intensité n'ont par ailleurs pas pu être identifiés.

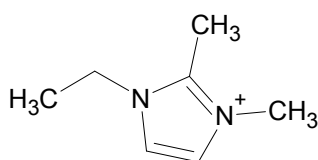


Figure 40 : Le cation 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium.

Tableau 8: Synthèses réalisées en présence du cation 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium.

Réf.	Source de Si	Si	Al	Ge	R	HF	H ₂ O	Phase(s) obtenue(s)
111	Aerosil	1	0		0,25	0	20	amorphe
112	Aerosil	0,98	0,02		0,25	0	20	amorphe
113	TEOS	1	0		0,25	0,25	8	amorphe
114	TEOS	0,98	0,02		0,25	0,25	8	amorphe
115	Aerosil	0,8		0,2	0,25	0	20	amorphe + ϵ X
116	Aerosil	0,6		0,4	0,25	0	20	amorphe
117	TEOS	0,8		0,2	0,25	0,25	8	ϵ quartz + ϵ argutite + X
118	TEOS	0,6		0,4	0,25	0,25	8	quartz + argutite + ϵ X

5.3 Essais avec le cation 1-octyl-3-méthylimidazolium

Aucune phase cristallisée intéressante n'ayant été obtenue en milieu purement silicique ou (Si,Al), il a été décidé de n'effectuer des essais de synthèse qu'en milieu (Si,Ge). Le cation 1-octyl-3-méthylimidazolium (Figure 41) a donc été engagé dans des conditions similaires, et les résultats sont présentés dans le Tableau 9.

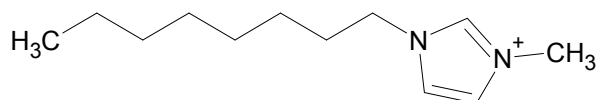


Figure 41 : Le cation 1-octyl-3-méthylimidazolium.

Tableau 9: Synthèses réalisées en présence du cation 1-octyl-3-méthylimidazolium.

Réf.	Source de Si	Si	Ge	R	HF	H ₂ O	Phase(s) obtenue(s)
121	Aerosil	0,8	0,2	0,5	0	20	MFI + quartz + cristobalite
122	Aerosil	0,6	0,4	1	0	20	quartz + MFI + cristobalite
123	TEOS	0,8	0,2	0,5	0,5	8	MFI + ϵ X
124	TEOS	0,8	0,2	0,5	0,5	20	MFI + argutite + ϵ X
125	Aerosil	0,8	0,2	0,25	0	20	MFI + quartz + cristobalite + tridymite + ϵ X
126	Aerosil	0,6	0,4	0,25	0	20	quartz + MFI
127	TEOS	0,8	0,2	0,25	0,25	8	MFI + quartz + cristobalite + argutite
128	TEOS	0,8	0,2	0,25	0,25	8	α -GeO ₂ + cristobalite

La zéolithe **MFI** apparaît souvent dans les solides obtenus, accompagnée d'autres phases denses telles que le quartz (Echantillon MDN-127, Figure 42), l'argutite, la cristobalite ou la tridymite. Quelques pics n'ont pas pu être identifiés, mais l'étude n'a pas été poussée davantage.

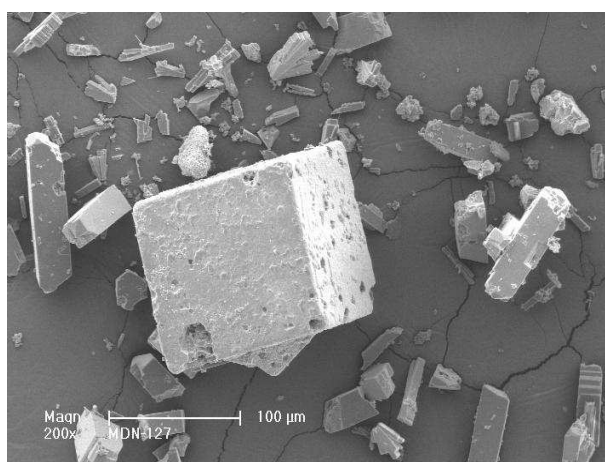


Figure 42 : Cliché MEB montrant un cristal de quartz (gros cube au centre) et des cristaux de **MFI** (bâtonnets sur les côtés) contenus dans l'échantillon MDN-127.

5.4 Essais avec le cation 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium

Les résultats des essais de synthèse hydrothermale avec le cation 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium (Figure 43) en tant qu'agent structurant sont présentés ci-dessous dans le Tableau 10.

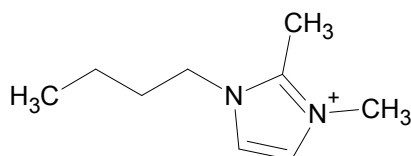


Figure 43 : Le cation 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium.

Tableau 10 : Synthèses réalisées en présence du cation 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium.

Réf.	Source de Si	Si	Ge	R	HF	H ₂ O	Phase(s) obtenue(s)
131	Aerosil	0,8	0,2	0,5	0	20	ZSM-12
132	Aerosil	0,6	0,4	1	0	20	pas de phase solide obtenue
133	TEOS	0,8	0,2	0,5	0,5	8	IM-20 (?) + MFI
134	TEOS	0,8	0,2	0,5	0,5	20	amorphe
135	Aerosil	0,8	0,2	0,25	0	20	ZSM-12
136	Aerosil	0,6	0,4	0,25	0	20	ZSM-12
137	TEOS	0,8	0,2	0,25	0,25	8	α -GeO ₂
138	TEOS	0,8	0,2	0,25	0,25	8	α -GeO ₂ + argutite

La zéolithe ZSM-12 (**MTW**) est obtenue dans plusieurs cas (MDN-131, 135 et 136), toujours en milieu dilué et sans fluorures. Le matériau ZSM-12, obtenu pour la première fois en 1974 par Rubin et al. ^[20], possède un système monodimensionnel de canaux avec des ouvertures à 12 atomes T, et peut être synthétisé à partir d'une grande variété de molécules

organiques structurantes, parmi lesquelles des dérivés de pyrrolidine, de pipéridine ou de quinuclidine, le plus souvent en milieu basique ^[21]. Un échantillon, MDN-133, présente un diffractogramme de rayons X caractéristique d'un mélange de phases, avec d'une part une quantité importante d'un matériau de topologie **MFI**, d'autre part une phase non identifiée mais dont certains pics se rapprochent de ceux du germanosilicate IM-20 (Figure 44).

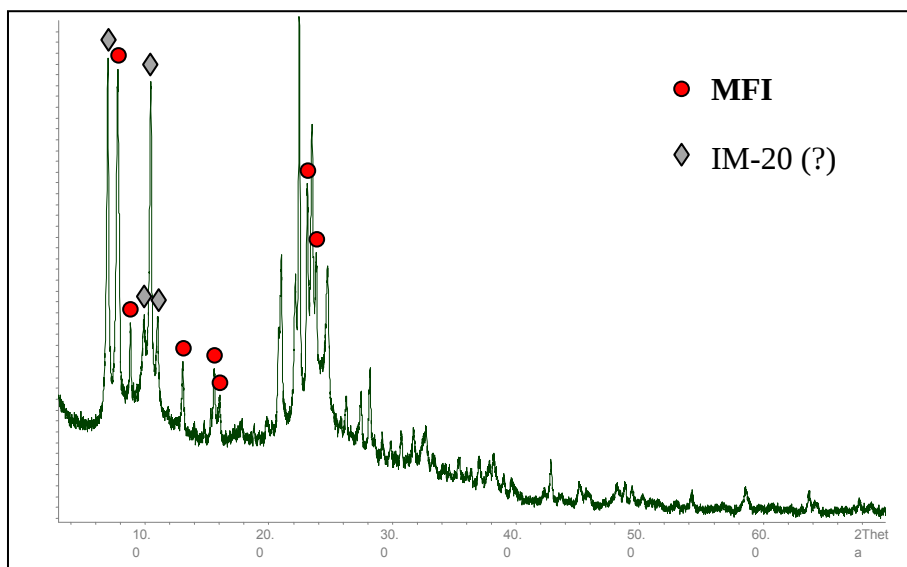


Figure 44 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-133 contenant un mélange de phases **MFI** et IM-20 (?).

5.5 Conclusion

Les autres dérivés d'imidazole testés n'ont permis d'obtenir que des matériaux déjà répertoriés, dont des silicogermanates de topologie **MFI** ainsi que les zéolithes ZSM-12 et ZSM-48. La topologie **MFI** semble avantageée par des longues chaînes alkyls. Ces solides poreux ayant déjà été largement caractérisés, il n'a pas été jugé nécessaire d'approfondir les analyses sur les échantillons obtenus.

Conclusion du chapitre

L'utilisation de liquides ioniques en tant qu'agents structurants a été exploitée avec succès, en permettant la découverte de deux nouvelles structures zéolithiques. Ainsi, en présence du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium, un germanosilicate nommé IM-16 ^[22] (**UOS**) a été obtenu. Ce matériau a pu être caractérisé et sa structure a été résolue à partir d'un diffractogramme de rayons X sur poudre du matériau calciné. Sa charpente possède un système tridimensionnel de canaux avec des ouvertures à 10 et 8 atomes T ainsi que des unités de construction composites d'4r à l'intérieur desquelles sont occlus des ions fluorures. Le matériau IM-16 est stable thermiquement mais se dégrade ensuite à température ambiante en présence d'humidité.

Par ailleurs, un deuxième germanosilicate inédit (IM-20) a été synthétisé en présence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium ^[23]. Sa structure a pu être résolue à partir d'un diffractogramme de rayons X obtenu sur la ligne CRISTAL du synchrotron Soleil, et elle peut être décrite comme un assemblage d'unités mel et stf aboutissant à la formation d'un système tridimensionnel de canaux à 12 et 10 atomes T interconnectés. La porosité du matériau IM-20 est intéressante (surface B.E.T. et volume microporeux élevés) mais son comportement thermique similaire à celui d'IM-16 rend son utilisation impossible en atmosphère humide. Néanmoins, l'incorporation d'aluminium dans sa charpente, par exemple selon un protocole post-synthèse rapporté récemment sur un germanosilicate de topologie **BEC** ^[24], pourrait avoir un effet bénéfique sur sa stabilité et ouvrirait la voie aux applications industrielles classiques des zéolithes. A noter cependant que cette dernière méthode concerne des nanocristaux et ne semble pas applicable pour des cristaux micrométriques.

Enfin, quatre autres dérivés d'imidazole ont été testés en synthèse hydrothermale, mais seuls des matériaux déjà connus ont été obtenus. Par manque de temps, seul un nombre limité de synthèses a été réalisé, et il est clair qu'un éventail beaucoup plus large de manipulations exploitant davantage la modification et l'influence des paramètres expérimentaux pourrait permettre de découvrir des solides poreux inédits. Il est également possible qu'en augmentant les durées de synthèse, en particulier en milieu purement silicique, certains matériaux ayant une cinétique de cristallisation plus lente pourraient être obtenus, de même que la présence d'hétéroéléments variés (gallium, ...) pourrait mener à la découverte de topologies nouvelles. Ainsi, de nombreuses voies de recherche sont envisageables et l'exploitation des dérivés d'imidazole en tant qu'agents structurants est encore loin d'être aboutie.

Références bibliographiques

- [1] J. Yu, Synthesis of Zeolites, 39-103, Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite Science and Practice, Ed. J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Elsevier, Amsterdam, vol. 168 (2007)
- [2] E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, Nature 430 (2004) 1012
- [3] E.R. Parnham, R.E. Morris, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 1005
- [4] S.I. Zones, Zeolites 9 (1989) 458
- [5] G.T. Kokotailo, J.L. Schlenker, F.G. Dwyer, E.W. Valyocsik, Zeolites 5 (1985) 349
- [6] A.C. Rohrman, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, J.D. Wood, E.W. Valyocsik, M.K. Rubin, J.B. Higgins, W.J. Rohrbaugh, Zeolites 5 (1985) 352
- [7] J.L. Schlenker, W.J. Rohrbaugh, P. Chu, E.W. Valyocsik, G.T. Kokotailo, Zeolites 5 (1985) 356
- [8] R.B. LaPierre, A.C. Rohrman, J.L. Schlenker, J.D. Wood, M.K. Rubin, W.J. Rohrbaugh, Zeolites 5 (1985) 346
- [9] S.I. Zones, U.S. Patent 5,053,373 (1991)
- [10] C.J. Plank, E.J. Rosinski, M.K. Rubin, U.S. Patent 4,076,842 (1976)
- [11] S.I. Zones, S.J. Hwang, Chem. Mater. 14 (2002) 313
- [12] P.A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D.H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M.A. Camblor, Chem. Commun. (2003) 2114
- [13] R.H. Archer, S.I. Zones, M.E. Davis, Micropor. Mesopor. Mater. 130 (2010) 255
- [14] Y. Lorgouilloux, J.-L. Paillaud, P. Caullet, J. Patarin, N. Bats, Brevet FR2918979 (2009)
- [15] M. Dodin, Y. Lorgouilloux, J.-L. Paillaud, P. Caullet, J. Patarin, N. Bats, Brevet FR2940266 (2010)
- [16] (a) T. Blasco, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, J. Phys. Chem. B 106 (2002), 2634. (b) Y. Wang, J. Song, H. Gies, Solid State Sci. 5 (2003), 1421
- [17] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, Science 304 (2004) 990
- [18] B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin, N. Bats, L. Simon, C. Laroche, Brevet, n° d'enregistrement national 03/09.410 (2003)
- [19] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 16482
- [20] E.J. Rosinski, M.K. Rubin, U.S. Patent 3,832,449 (1974)
- [21] B. Harbuzaru, Thèse UHA (2003)
- [22] Y. Lorgouilloux, M. Dodin, J.-L. Paillaud, P. Caullet, L. Michelin, L. Josien, O. Ersen, N. Bats, J. Solid State Chem. 182 (2009) 622
- [23] M. Dodin, J.-L. Paillaud, Y. Lorgouilloux, P. Caullet, E. Elkaïm, N. Bats, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 10221
- [24] F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vincente, C. Fernandez, V. Valtchev, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16580

Chapitre IV. Synthèse, caractérisation et structure du germanosilicate IM-17

1 Introduction	132
2 Synthèse d'un nouveau germanosilicate en présence du cation décaméthonium : la phase IM-17.....	132
2.1 Premières synthèses en présence du cation décaméthonium, étude paramétrique de la synthèse d'IM-17	132
2.2 Etude paramétrique complémentaire de la synthèse de la phase IM-17.....	137
2.3 Propriétés de la phase IM-17	144
2.4 Etude structurale de la phase IM-17	147
3 Conclusion.....	156
Références bibliographiques	157

CHAPITRE IV : Synthèse, caractérisation et structure du germanosilicate IM-17

1 Introduction

De nombreuses molécules structurantes possédant des fonctions amines primaires, secondaires, tertiaires ou ammoniums quaternaires ont été testées en synthèse par Lorgouilloux. Seules deux molécules ont permis l'obtention de nouvelles phases zéolithiques. En présence de la 4-diméthylaminopyridine, un solide nommé IM-18 a été synthétisé ^[1]. De même, l'utilisation du cation décaméthonium dans les gels réactionnels permet d'obtenir une phase cristallisée inédite nommée IM-17 ^[2].

Dans le but d'obtenir le matériau IM-17 le plus pur possible, une étude paramétrique a été menée par Lorgouilloux ^[3]. Cette étude a depuis été complétée, notamment afin de connaître l'influence de la concentration du milieu réactionnel sur la nature des phases obtenues.

Les synthèses ont été réalisées en présence du cation décaméthonium sous forme hydroxyde (obtenue après échange ionique sur la forme bromure, voir en annexe), dont la structure est la suivante (Figure 1) :

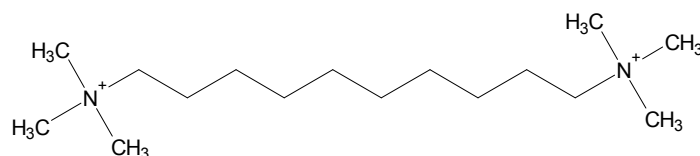


Figure 1 : Le cation décaméthonium.

2 Synthèse d'un nouveau germanosilicate en présence du cation décaméthonium : la phase IM-17

2.1 Premières synthèses en présence du cation décaméthonium, étude paramétrique de la synthèse d'IM-17

Les premières synthèses réalisées par Lorgouilloux, en présence du cation décaméthonium et en milieu fluoré, ont conduit à l'obtention de deux solides connus, de topologies **AST** et **BEC** ; la première synthèse de la phase **AST** sous forme (Si,Ge) remonte à 2003 ^[4]. Ayant déjà été largement caractérisés par le passé ^[5], ces deux matériaux n'ont pas fait l'objet d'études approfondies.

La première synthèse réalisée en milieu basique a permis d'obtenir un mélange de deux phases, l'une, très minoritaire, de topologie **MFI**, l'autre, majoritaire, nommé IM-17, formées à partir d'un gel ayant la composition suivante :

Echantillon LOR-122 : 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,25 R : 20 H₂O

Le diffractogramme de rayons X présente des raies relativement larges, ce qui peut s'expliquer par un désordre structural et/ou des cristaux de petite taille (Figure 2). De plus, le diffractogramme présente des similitudes avec celui du matériau Nu-87 de type structural **NES** ^[6]. Les clichés MEB montrent des cristaux en forme de losanges, accompagnés de petites particules correspondant à une phase amorphe ou des cristallites de très petite taille.

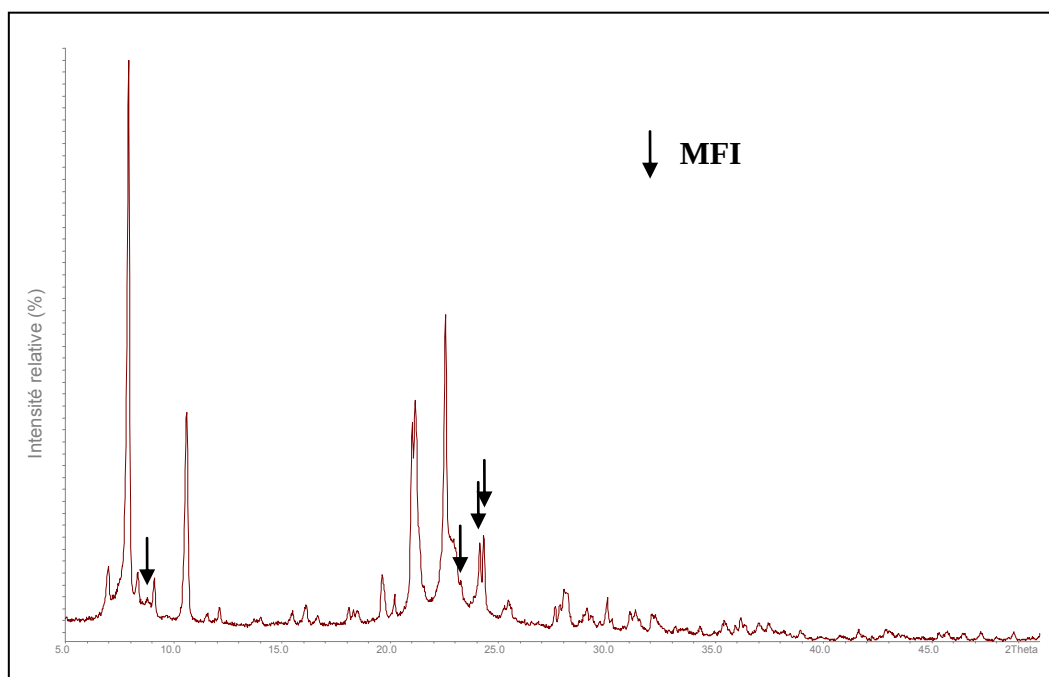


Figure 2 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon LOR-122 (phase IM-17 majoritaire).

Dans un grand nombre de synthèses visant à obtenir un matériau pur, les produits contiennent deux types de phases : d'une part le matériau IM-17, d'autre part une phase mal

cristallisée à l'origine de trois raies larges sur le diffractogramme de rayons X. Cette phase, dont les cristaux nanométriques sont difficiles à observer, pourrait être une "version plus désordonnée" d'IM-17. Elle sera par la suite désignée sous l'appellation "122B".

Le premier paramètre étudié dans le but de déterminer les conditions permettant d'obtenir la phase IM-17 pure a été le rapport Si/Ge (Figure 3). En milieu purement GeO_2 , aucune phase solide ne s'est formée, ce qui indique que la présence d'une source de silicium est nécessaire à la cristallisation des phases IM-17 et 122B. Lorsque le milieu de synthèse est riche en germanium ($0,2/0,8 \leq \text{Si/Ge} \leq 0,6/0,4$), une phase de topologie **MFI** co-cristallise avec la phase IM-17. En outre, les échantillons LOR-173, LOR-151 et LOR-265 contiennent à la fois IM-17 et la phase 122B mal organisée.

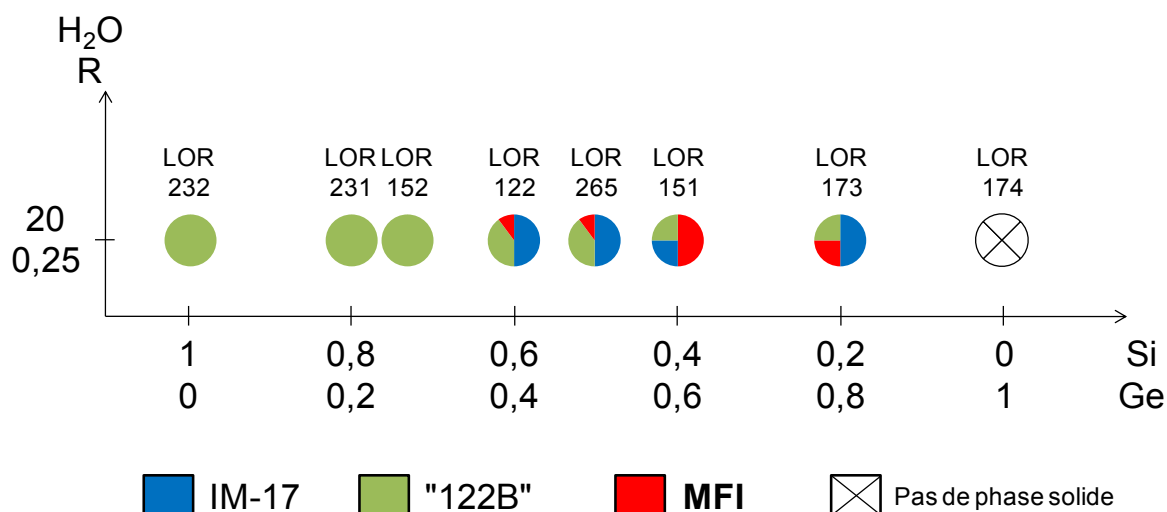


Figure 3 : Influence de la modification du rapport Si/Ge sur la synthèse de la phase IM-17.

L'augmentation de la teneur en silicium empêche l'apparition de la phase de topologie **MFI**, mais entraîne également la disparition du matériau IM-17. La comparaison des diffractogrammes de rayons X des échantillons LOR-122 et LOR-152 montre que les principales raies sont très proches, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'une même phase pour les matériaux IM-17 et 122B.

D'autres paramètres ont été étudiés, notamment les proportions d'eau et de structurant dans le milieu réactionnel (Figure 4).

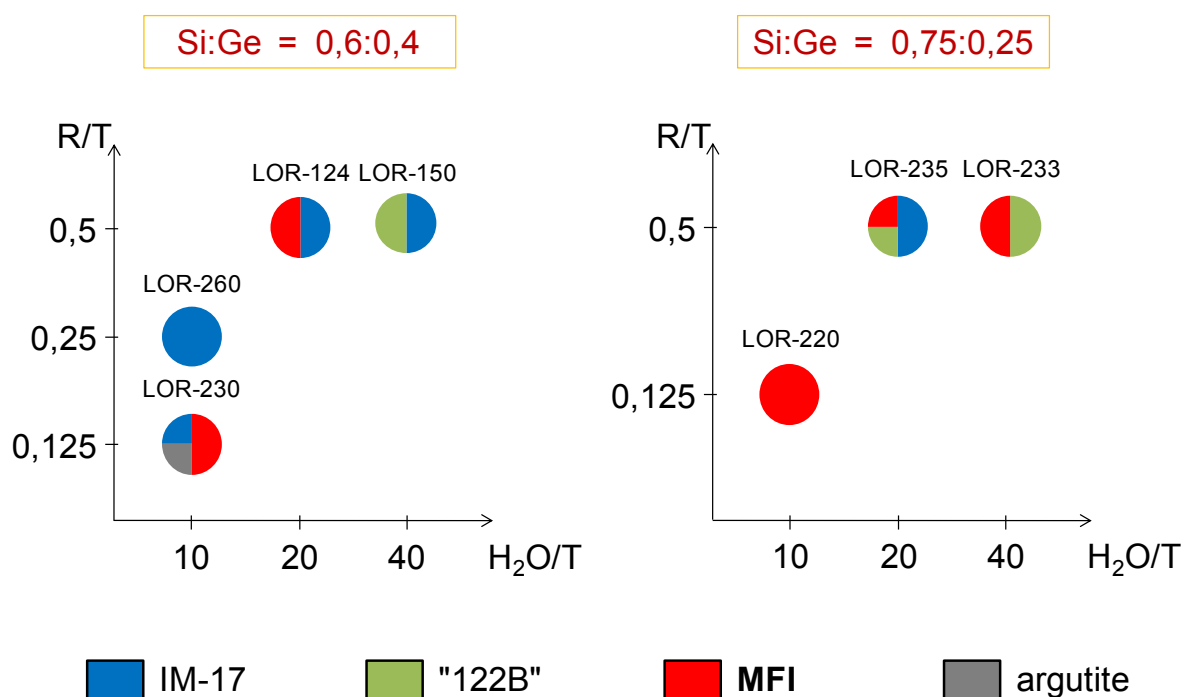


Figure 4 : Influence de la modification des rapports H_2O/T et R/T sur la synthèse de la phase IM-17.

L'augmentation de la teneur en décaméthonium favorise la formation de la zéolithe **MFI** (LOR-124 et LOR-235). Les synthèses en milieu plus dilué (LOR-150 et LOR-233) n'apportent pas non plus d'amélioration, la phase IM-17 n'étant pas obtenue pure. La concentration du milieu de synthèse (avec un rapport R/H_2O constant, LOR-230 et LOR-220) est très défavorable à la phase IM-17. En revanche, lorsque seule la quantité d'eau est diminuée de moitié (LOR-260), le solide obtenu semble contenir uniquement la phase IM-17.

Les dernières synthèses réalisées par Lorgouilloux dans le but d'optimiser l'obtention d'IM-17 ont été effectuées en jouant sur la source de silicium, l'ajout de germes et la modification de certains paramètres physiques (Tableau 1).

L'utilisation du TEOS en tant que source de silicium n'apporte pas d'amélioration en milieu dilué (LOR-236). Lorsque la quantité d'eau est diminuée, la phase de topologie **MFI** est favorisée (LOR-282), alors que la phase IM-17 pure (LOR-260) est obtenue quand la source de silicium est l'Aerosil 200.

Tableau 1 : Influence de la modification de la source de silicium sur la synthèse d'IM-17

Réf.	Source de silice	Rapports molaires du mélange de synthèse			Phases obtenues (DRX)
		H ₂ O/T	R/T	Si : Ge	
LOR-122	Aerosil	20	0,25	0,6 : 0,4	IM-17 + 122B + ϵ MFI
LOR-236	TEOS	20	0,25	0,6 : 0,4	IM-17 + 122B
LOR-260	Aerosil	10	0,25	0,6 : 0,4	IM-17
LOR-282	TEOS	10	0,25	0,6 : 0,4	MFI + ϵ IM-17

Tableau 2 : Influence de l'ajout de germes sur la synthèse de la phase IM-17

Réf.	Source de silice	Rapports molaires du mélange de synthèse			Germes	Phases obtenues (DRX)
		H ₂ O/T	R/T	Si : Ge		
LOR-251	Aerosil	20	0,25	0,6 : 0,4	LOR-122	IM-17 + 122B + ϵ MFI
LOR-236	TEOS	20	0,25	0,6 : 0,4	LOR-236	IM-17 + 122B

L'ajout de germes n'améliore pas la pureté de la phase IM-17 (Tableau 2).

Tableau 3 : Influence de la modification des paramètres physiques sur la synthèse d'IM-17

Réf.	Mélange de synthèse	Température (°C)	Durée (jours)	Synthèse agitée	Phases obtenues (DRX)
LOR-291	LOR-122	170	3	non	122B
LOR-292	LOR-122	170	7	non	122B + IM-17
LOR-302	LOR-122	170	14	oui	122B + IM-17
LOR-190	LOR-152	170	30	non	122B
LOR-221	LOR-152	170	14	oui	122B

L'influence de la durée de chauffage a également été étudiée, et les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Les synthèses de plus courte durée (LOR-291 et LOR-292) indiquent que la phase 122B se forme plus rapidement que la phase IM-17. Il est donc possible que la phase 122B se transforme en phase IM-17 lorsque la durée de synthèse augmente. L'échantillon LOR-152 contenant uniquement la phase mal cristallisée 122B, des synthèses de plus longue durée ou en milieu agité ont été réalisées pour établir si des conditions a priori favorables à une meilleure cristallisation pouvaient permettre d'obtenir la phase IM-17 avec un rapport Si/Ge plus élevé (0,75/0,25). Les synthèses LOR-190 et LOR-221 n'amènent aucune amélioration.

2.2 Etude paramétrique complémentaire de la synthèse de la phase IM-17

Afin d'approfondir et compléter les résultats expérimentaux obtenus par Lorgouilloux sur le matériau IM-17, de nouvelles synthèses ont été réalisées. Il a été décidé d'étudier de manière plus détaillée l'influence de paramètres tels que la concentration du milieu réactionnel, la nature de la source de silicium et le rapport Si/Ge.

Le rapport Si/Ge étant un paramètre important dans l'obtention du matériau IM-17, des synthèses ont été effectuées à partir de mélanges réactionnels riches en silicium (Si/Ge situé entre ∞ et 1,5), et en milieu plus concentré (proportion d'eau diminuée par 2, 4 ou davantage). Le Tableau 4 présente les principales synthèses réalisées dans cette optique :

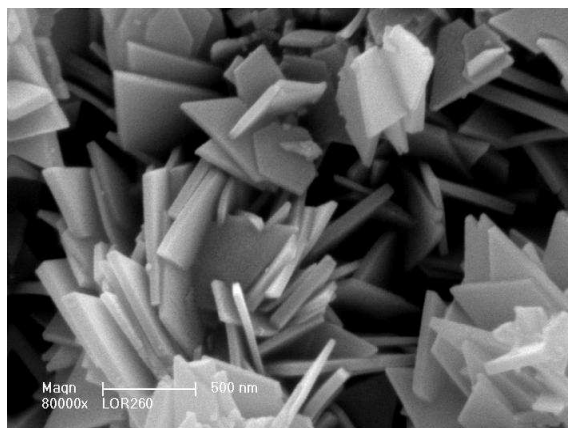
Tableau 4 : Influence du rapport Si/Ge et de la concentration du milieu réactionnel sur l'obtention de la phase IM-17

Réf.	Source de silice	Rapports molaires du mélange de synthèse			Phases obtenues (DRX)
		H ₂ O/T	R/T	Si : Ge	
MDN-007 (id. LOR-260)	Aerosil	10	0,25	0,6 : 0,4	IM-17
MDN-008	Aerosil	5	0,25	0,6 : 0,4	IM-17

MDN-030	Aerosil	3	0,25	0,8 : 0,2	IM-17
MDN-037	Aerosil	5	0,25	1 : 0	122B
MDN-038	Aerosil	5	0,25	0,99 : 0,01	122B
MDN-039	Aerosil	5	0,25	0,95 : 0,05	MFI
MDN-040	Aerosil	5	0,25	0,9 : 0,1	IM-17 + MFI

Les deux échantillons ayant un rapport Si/Ge égal à 1,5 contiennent le matériau IM-17 a priori pur (MDN-007 et MDN-008). On rappelle que l'échantillon LOR-122, de même composition mais en milieu plus dilué ($H_2O/T = 20$), contenait un mélange de phases, dont l'une était IM-17. Il apparaît donc que la concentration du milieu réactionnel est très favorable à l'obtention d'IM-17. Les clichés MEB de la phase IM-17 montrent de petites plaquettes dispersées, aux contours plus ou moins nets (Figure 5a, b et c), et d'une taille pouvant atteindre 2 μm dans le cas de l'échantillon MDN-012 (Figure 5c). Si les cristaux des échantillons LOR-260 (Figure 5a) et MDN-012 présentent des contours angulaires, ceux de l'échantillon MDN-008, obtenus en milieu plus concentré, ont des bords clairement arrondis (Figure 5b).

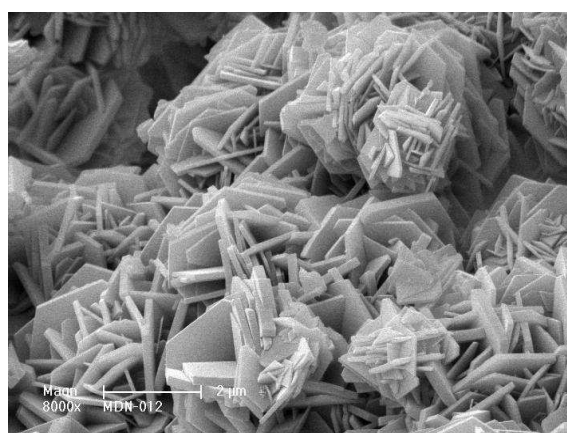
En milieu concentré ($H_2O/T = 5$ ou 3), le rapport Si/Ge est aussi un élément crucial dans l'obtention de la phase IM-17. Lorsque le milieu est trop riche en silice, d'autres phases non souhaitées sont présentes dans les produits : des milieux purement silicique et quasi-silicique conduisent à la formation de la phase 122B (échantillons MDN-037 et MDN-038), et quand la proportion de germanium augmente apparaissent successivement les phases **MFI** puis IM-17 (MDN-039 et MDN-040).



(a)



(b)



(c)

Figure 5 : Clichés MEB des échantillons LOR-260 (grossissement x 80 000) (a), MDN-008 (grossissement x 20 000) (b) et MDN-012 (grossissement x 8000) (c).

La Figure 6 présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de l'influence du rapport Si/Ge et de la concentration du milieu réactionnel sur la synthèse de la phase IM-17. Il apparaît que le matériau IM-17 se forme préférentiellement pour des proportions en silicium et en germanium situés entre 0,6 : 0,4 et 0,2 : 0,8 pour les milieux dilués, et lorsque le gel est concentré, une teneur plus élevée en silicium permet quand même d'obtenir IM-17 (Si/Ge proche de 10, échantillon MDN-040). En outre, les milieux concentrés sont clairement plus favorables à l'obtention de la phase IM-17 pure.

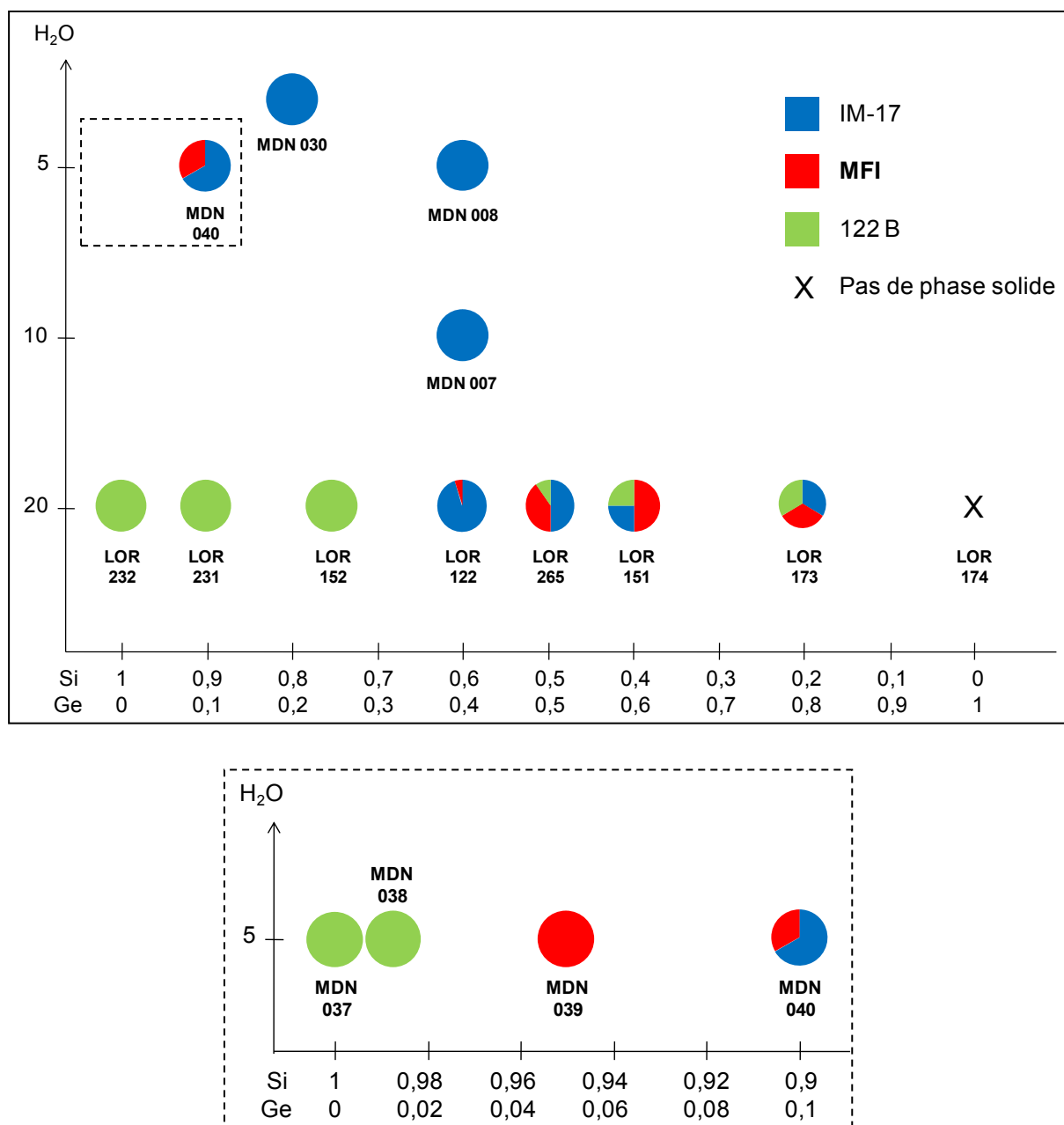


Figure 6 : Influence de la concentration du milieu réactionnel et du rapport Si/Ge dans l'obtention de la phase IM-17 ; en bas, agrandissement de la zone en pointillés du graphique supérieur (les aires des surfaces colorées sont fonction des proportions des différentes phases obtenues suite aux synthèses).

L'influence de la concentration des milieux réactionnels a été étudiée sur un certain nombre de synthèses. Contrairement aux résultats décrits précédemment, où seule la quantité d'eau était diminuée, la quantité d'agent structurant a maintenant été diminuée en même temps que celle de l'eau, de manière à ce que le rapport H_2O/R reste constant.

Le premier graphique présente les résultats obtenus lorsque le rapport H_2O/R est égal à 80 (Figure 7, en haut). Deux séries de synthèses ont été réalisées, la première avec un rapport Si/Ge de 1,5 et la seconde avec ce même rapport égal à 3. La phase IM-17 ne cristallise que lorsque le rapport Si/Ge est de 1,5. Mais d'autres phases apparaissent également : **MFI** pour dans les milieux plutôt concentrés, 122B dans les milieux plus dilués. A noter également l'apparition d'une phase de type argutite dans le gel le plus pauvre en eau (échantillon LOR-230). Lorsque le rapport Si/Ge est de 3, les résultats sont plus difficiles à interpréter. En effet, la phase **MFI** cristallise seule dans le gel le plus concentré (LOR-220). Pour un milieu moyennement dilué, la phase 122B cristallise seule (LOR-152). Enfin, dans le milieu le plus dilué, il y a compétition entre **MFI** et 122B (LOR-150).

Le second graphique présente les résultats obtenus lorsque le rapport H_2O/R diminue de moitié par rapport aux synthèses précédentes ($H_2O/R = 40$, Figure 7, en bas). Une seule série de synthèses a été réalisée, avec des gels ayant un rapport Si/Ge égal à 1,5. Les diffractogrammes de rayons X montrent que les produits de synthèse contiennent tous la phase IM-17, pure lorsque le milieu est concentré (MDN-009 et MDN-007), et en présence de la phase **MFI** pour le milieu le plus dilué (LOR-124).

Il semblerait donc que le rapport H_2O/R soit un paramètre important dans l'obtention de la phase IM-17. En effet, lorsque ce rapport est de 80, de nombreuses phases indésirables cristallisent en plus d'IM-17. Mais lorsque le rapport H_2O/R est diminué de moitié, la phase IM-17 est obtenue pure dans les gels pauvres en eau, et en présence de **MFI** dans un milieu dilué. Par ailleurs, IM-17 n'est obtenue que lorsque le rapport Si/Ge est de 1,5. Lorsque le silicium est trop présent, seules d'autres phases cristallisent.

Il a également été possible de caractériser l'influence de la source de silicium (Aerosil ou TEOS) sur les phases obtenues. Deux concentrations différentes ont été testées (avec les proportions $H_2O : R$ respectivement égales à 20 : 0,25 et 10 : 0,25).

Dans le cas d'un gel dilué ($H_2O = 20$, Tableau 5), l'utilisation de silice sous forme d'Aerosil (solide) entraîne l'apparition de plusieurs phases, comprenant IM-17, 122B et des traces de **MFI**. En revanche, lorsque le silicium provient du TEOS (tétraéthylorthosilicate, liquide), seules les phases IM 17 et 122 B sont présentes.

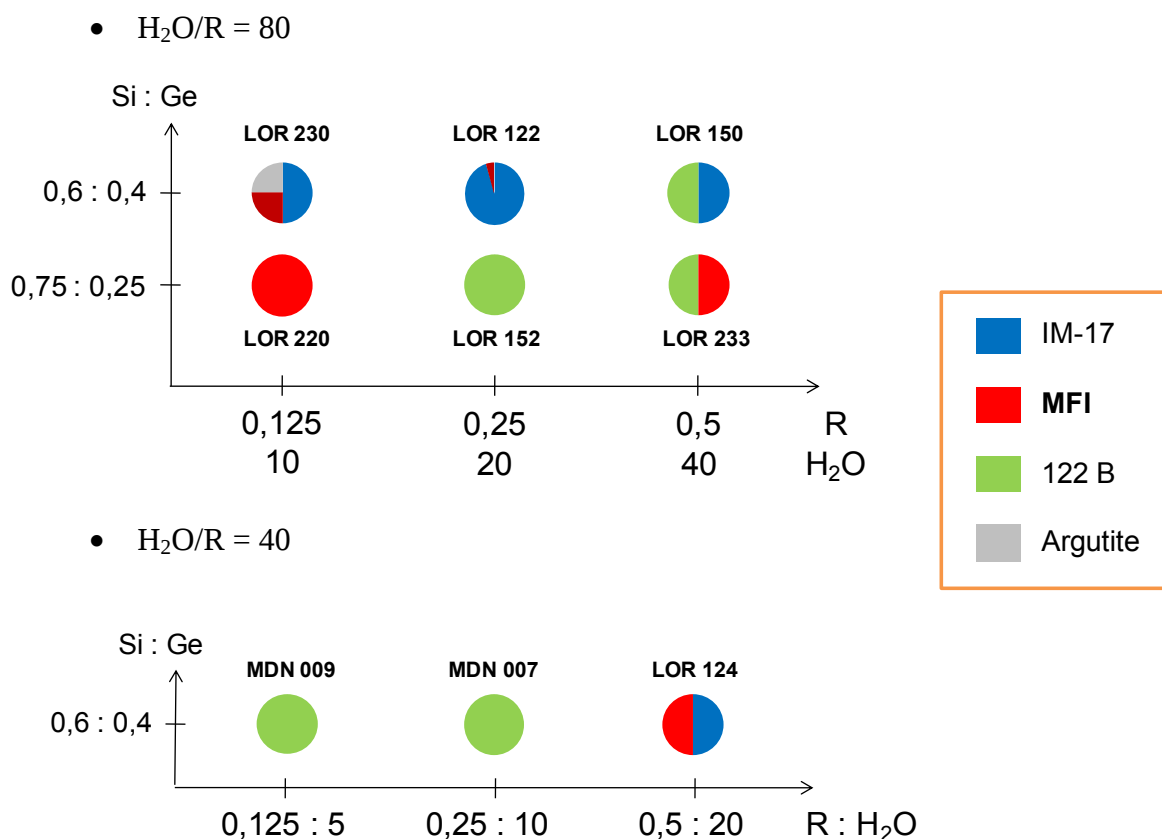


Figure 7 : Influence de la concentration du milieu réactionnel et du rapport Si/Ge (avec un rapport H_2O/R constant) sur les synthèses de la phase IM-17.

Tableau 5 : Influence de la source de silicium sur les synthèses de la phase IM-17 en milieu dilué ($H_2O/T = 20$)

Réf.	Source de silicium	Si : Ge	Phase(s)
LOR-122	Aerosil	0,6 : 0,4	IM-17 + 122B + MFI
LOR-236	TEOS	0,6 : 0,4	IM-17 + 122B

Lorsque le gel est concentré (diminution de moitié de la proportion d'eau, Tableau 6), la seule phase présente dans le produit de synthèse est IM-17. L'utilisation du TEOS aboutit à deux résultats distincts : malgré des conditions de synthèse a priori identiques, l'échantillon MDN-007 contient uniquement la phase IM-17, alors que l'échantillon LOR-282 est majoritairement composé de la phase **MFI**, avec seulement des traces d'IM-17. Cette

différence peut avoir des causes diverses : présence d'impuretés dans la chemise en téflon utilisée pour la synthèse, fuites éventuelles d'eau, erreurs de pesée, sources de réactifs différentes...

Tableau 6 : Influence de la source de silicium sur les synthèses de la phase IM-17 en milieu concentré ($H_2O/T = 10$)

Réf.	Source de silicium	Si : Ge	Phase(s)
MDN-007	Aerosil	0,6 : 0,4	IM-17
LOR-260			
MDN-012	TEOS	0,6 : 0,4	IM-17
LOR-282			MFI + ϵ IM-17

Il apparaît donc que l'utilisation de TEOS à la place d'Aerosil n'améliore pas de manière significative les résultats des synthèses. Le TEOS entraîne même une baisse considérable du rendement de synthèse : en effet, le rendement de la synthèse MDN-007 est supérieur à 60%, mais cette valeur est divisée par plus de 3 en cas d'utilisation de TEOS comme source de silicium (échantillon MDN-012, rendement de 18%).

L'étude de l'influence de certains paramètres physiques sur les synthèses d'IM-17 a été réalisée par Lorgouilloux et les principaux résultats sont présentés ci-dessous.

Pour caractériser l'influence de la durée de synthèse, un gel de composition 0,6 Si : 0,4 Ge : 0,25 R : 20 H_2O a été chauffé en autoclave (170°C) pendant des durées variables. La phase 122B se forme dès 3 jours, suivie par IM-17 au bout d'une semaine. Il est donc possible que la phase 122B se transforme en IM-17 lorsque la durée de synthèse augmente. Après deux semaines de synthèse, des traces de la phase de topologie **MFI** apparaissent également. Une durée de synthèse de 7 jours est donc la durée minimale nécessaire à la cristallisation de la phase recherchée.

Par ailleurs, certaines synthèses ont été réalisées en milieu agité, mais ce paramètre n'apporte aucune amélioration à l'obtention d'IM-17.

2.3 Propriétés de la phase IM-17

L'échantillon le plus pur, LOR-260, a été caractérisé par diffraction des rayons X, et une indexation possible donne les paramètres de maille suivants : $a = 38,736 \text{ \AA}$, $b = 22,115 \text{ \AA}$, $c = 12,659 \text{ \AA}$, avec $V = 10845 \text{ \AA}^3$ et une symétrie orthorhombique.

Le rapport Si/Ge a été estimé par microanalyse électronique sur plusieurs échantillons (LOR-260, MDN-008, MDN-012), ainsi que par absorption atomique. Le rapport atomique Si/Ge diffère suivant la technique. En effet, l'analyse globale (absorption atomique) donne généralement un rapport Si/Ge supérieur à celui donné par microanalyse. Ce phénomène est dû en général à la forte hétérogénéité du rapport Si/Ge à l'échelle microscopique comme cela a été démontré dans le cas de IM-16 ^[7]. Le matériau contient une forte proportion en silicium, avec en moyenne un rapport Si/Ge égal à 5 (échantillon MDN-012) ou de 2,5 à 3 (échantillons MDN-008 et LOR-260). Il semblerait donc que l'utilisation de TEOS en tant que source de silicium (MDN-008 et LOR-260) contribue à introduire davantage de germanium au sein de la charpente. Par ailleurs, la dilution du milieu réactionnel n'a que peu d'influence sur le rapport Si/Ge du produit obtenu (LOR-260 a été synthétisé à partir d'un milieu dilué, alors que le gel de départ de MDN-008 est plus concentré, or les teneurs en silicium et germanium sont proches). Pour rappel, les trois échantillons ont été synthétisés à partir de mélanges dont le rapport Si/Ge est de 1,5.

Pour déterminer la quantité de cations décaméthonium occlus dans la phase IM-17, un dosage par RMN ^1H du liquide (en utilisant le dioxane comme étalon interne) sur l'échantillon MDN-012 dissout dans une solution d'acide fluorhydrique a été réalisé. Les résultats du dosage indiquent qu'il y a environ 10,8 % en masse de structurant dans la phase IM-17.

Le comportement thermique des échantillons LOR-122, LOR-251, LOR-260, MDN-008 et MDN-012 a été évalué par TG-ATD (Figure 8). En moyenne, la proportion massique d'eau dans ces échantillons est inférieure à 0,5 % et celle de structurant organique comprise entre 11,5 et 12 %, ce qui est en accord avec les résultats du dosage par RMN. L'élimination du structurant organique a lieu essentiellement entre 350 et 550 °C.

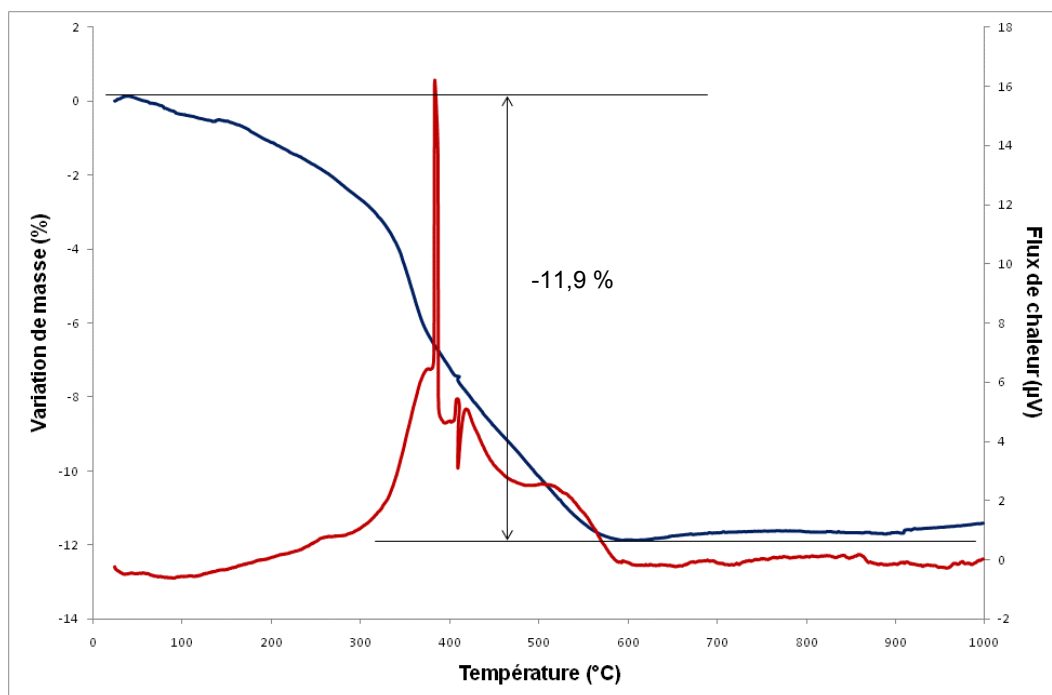
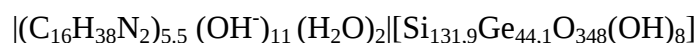
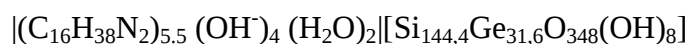


Figure 8 : Courbes TG et ATD de l'échantillon MDN-008 enregistrées sous air (vitesse de montée en température : 5°C / min).

Tous les résultats précédents en combinaison avec l'analyse structurale sur les produits calcinés LOR-260 et MDN-012 (voir § 2.4) nous ont permis d'aboutir à une estimation de la composition chimique de la phase IM-17 brut de synthèse par maille. En tenant compte des anions de compensation, celles-ci peuvent s'écrire pour LOR-260 :



et pour MDN-012 :



Ces formules pourront être confirmées et précisées par une étude structurale sur les produits bruts de synthèse à partir de données synchrotron (en cours).

Une partie de l'échantillon MDN-008 a été calcinée à 550°C pendant 4 heures. Le produit calciné est blanc et son diffractogramme de rayons X est proche de celui du matériau brut de synthèse (Figure 9). Par ailleurs, l'échantillon calciné a de nouveau été caractérisé par

DRX au bout de 24 heures et, contrairement à ce qui avait été observé sur les zéolithes IM-16 et IM-20, aucune dégradation ne se produit sur le matériau exposé à l'air ambiant pendant plusieurs heures.

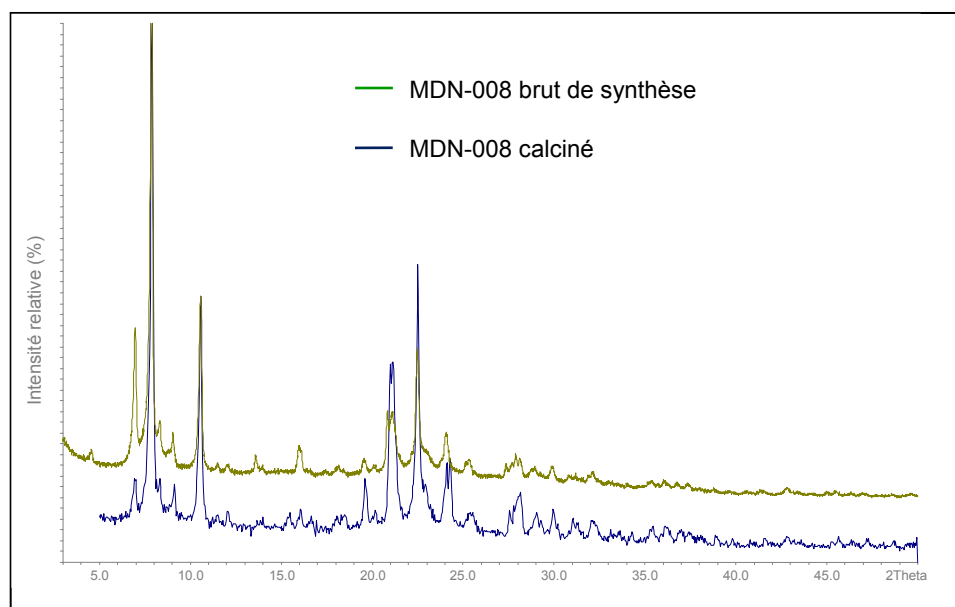


Figure 9 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon MDN-008 brut de synthèse et calciné 4 heures à 550 °C (avec un offset de 10 % par souci de clarté).

La porosité de la phase IM-17 pouvant être libérée par calcination, il a alors été possible d'estimer le volume poreux de ce solide par manométrie d'adsorption d'azote. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon MDN-008 est représentée sur la Figure 10. Le volume microporeux de la phase IM-17 calculé à partir du volume d'azote adsorbé au milieu du palier (pression relative de 0,45) est $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($= 140 \text{ cm}^3/\text{g STP} \times 0,001547$) ; quant à la surface spécifique, elle a été estimée par la méthode BET à $470 \text{ m}^2/\text{g}$ en accord avec les mesures effectuées par Lorgouilloux ^[3].

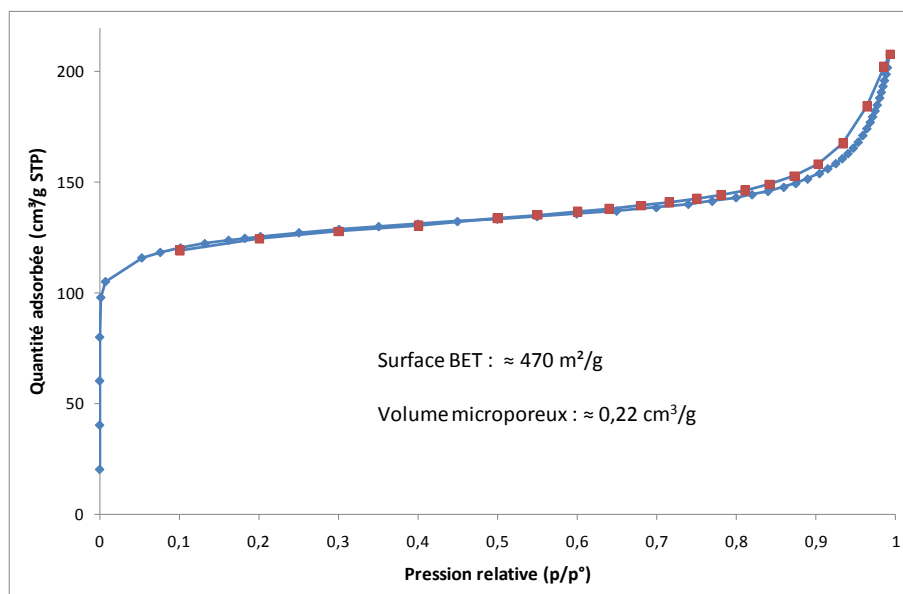


Figure 10 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon MDN-008.

2.4 Etude structurale de la phase IM-17

La structure de la phase IM-17 a été résolue de la même manière qu'IM-16 et IM-20 (voir chapitre 4). L'échantillon LOR-260 a été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre (capillaire) après calcination préalable sous air à 550°C. Le diffractogramme a été enregistré à température ambiante sur une plage angulaire allant de 4 à 90° 2θ à l'aide de l'appareil PANalytical MPD X'Pert PRO, avec un pas de 0,017° 2θ et un temps par pas de 3970s, pour une durée totale d'acquisition d'environ 61 heures.

Le diffractogramme de rayons X a été indexé à l'aide du programme DICVOL91 (basé sur l'algorithme de Louër) inclus dans le logiciel STOE WinXPow. L'indexation a conduit à la détermination des paramètres de maille orthorhombique C centré, dont les valeurs sont $a = 39.109(8) \text{ \AA}$, $b = 22.242(5) \text{ \AA}$, $c = 12.680(4) \text{ \AA}$ et $V = 11029.6(45) \text{ \AA}^3$. Les extinctions systématiques indiquaient plusieurs groupes d'espace possibles : C222 (no. 21), Cmm2 (no. 35) et Cmmm (no. 65). Seules les intensités extraites pour les réflexions à des angles inférieurs à 60° 2θ ont été prises en compte pour la détermination de la structure. En revanche, le diffractogramme complet a été utilisé pour l'affinement par la méthode Rietveld. La structure du matériau IM-17 calciné a été résolue par des méthodes directes dans le groupe Cmmm (no. 65) à l'aide du logiciel EXPO2004 et affiné avec le logiciel GSAS.

Les coordonnées atomiques des atomes de charpente (Si, Ge et O) obtenues par les méthodes directes ont été utilisées comme modèle de départ. Toutes les positions atomiques ont été affinées de façon isotrope. Des contraintes faibles ont été appliquées aux longueurs et angles de liaisons de la charpente ($T-O = 1,68(4)$ ou $1,62(4)$ Å et $O-T-O = 109,5(30)^\circ$). Au début de l'affinement Rietveld, sur chaque site T, un atome de silicium et un atome de germanium ont été placés à la même position avec la somme de leurs facteurs d'occupation fixée à 1. Au fur et à mesure de l'affinement certains sites sont fixés comme étant purement siliciques. Après affinement de la charpente, des cartes de Fourier différence successives ont révélé une densité résiduelle dans le volume poreux attribuée à la présence de molécules d'eau adsorbées. Ainsi, un atome d'oxygène a été placé sur la position correspondante et affiné (positions et facteurs d'occupation). Des détails complémentaires sur des données cristallographiques et d'affinement Rietveld sont donnés dans le Tableau 7. L'affinement Rietveld est représenté sur la Figure 11. Les coordonnées atomiques sont listées sur le Tableau 8.

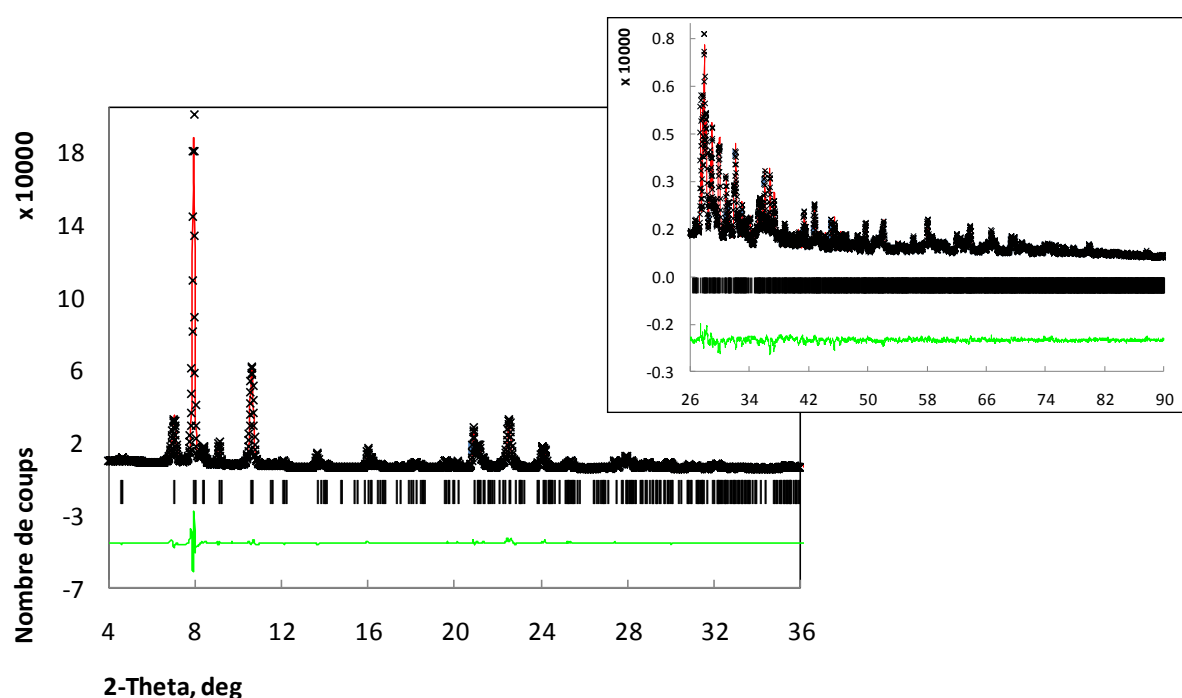


Figure 11 : Affinement Rietveld de la phase IM-17 calcinée et partiellement réhydratée. Sont représentés les diffractogrammes expérimentaux (x) et simulés (ligne rouge), ainsi que la différence (ligne verte).

Tableau 7 : Données cristallographiques et paramètres de l'affinement Rietveld concernant la phase IM-17 calcinée et partiellement réhydratée

Nom du matériau	IM-17 (LOR-260)
Formule chimique (par maille élémentaire)	$[(\text{H}_2\text{O})_{2,5}][\text{Si}_{131,9}\text{Ge}_{44,1}\text{O}_{348}(\text{OH})_8]^a$
Groupe d'espace	Cmmm (n°65)
λ (Å)	1,5406
a (Å)	39.0721(6)
b (Å)	22.2259(5)
c (Å)	12.6846(3)
V (Å ³)	11015.4(4)
Nombre de points de données	5057
Nombre de réflexions observées	2723
Nombre de paramètres de structure	128
Nombre de paramètres de profil	17
Nombre total de contraintes (longueurs de liaisons, angles)	141 (57, 84)
Nombre total de restrictions	66
$^b R_p = \sum \{ [y_o - y_c \times y_o - y_b / y_o] / \sum y_o - y_b \}$	0,0575
$^b wR_p = \{ \sum [w \times (y_o - y_c) \times (y_o - y_b) / y_o]^2 / \sum [w \times (y_o - y_b)^2] \}^{1/2}$	0,0772
wR_{exp}	0,0207
R_F	0,0385
R_F^2	0,0605
χ^2	11,00
largest difference peak and hole (e Å ⁻³)	0,445, -0,343

^a Suite à l'affinement Rietveld, le nombre total d'atomes d'oxygène hors charpente (Ow1) est de 3,44 (voir Tableau 8) par maille environ. Cependant, l'affinement n'a pas pris en compte le pouvoir de diffusion des atomes d'hydrogène de chaque molécule d'eau. En conséquence, le nombre réel de molécules d'eau est inférieur d'environ 25% au nombre total d'atomes d'oxygène hors charpente affinés.

^b y_o , y_c , y_b représentent respectivement les valeurs de y observées, calculées et celles de la ligne de base.

Tableau 8 : Coordonnées atomiques, facteurs d'occupation des sites cristallographiques et paramètres de déplacement isotropes correspondant au germanosilicate IM-17.

Atomes	Taux d'occupation	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ge1/Si1	0.835(11)/0.165(11)	0.04131(17)	0.06956(25)	0.3733(7)	7.54(8)
Ge2/Si2	0.147(14)/0.853(14)	0.06402(22)	0.14915(39)	0.1933(8)	7.54(8)
Si3	1	0.04061(29)	0.07033(45)	0	7.54(8)
Ge4/Si4	0.142(10)/0.858(10)	0.12173(23)	0.23143(44)	0.1278(6)	7.54(8)
Si5	1	0.10074(22)	0.36240(43)	0.1965(8)	7.54(8)
Ge6/Si6	0.552(9)/0.448(9)	0.14042(17)	0.42935(29)	0.3738(7)	7.54(8)
Si7	1	0.13630(32)	0.42781(40)	0	7.54(8)
Ge8/Si8	0.145(13)/0.855(13)	0.24205(24)	0.34748(39)	0.1909(8)	7.54(8)
Ge9/Si9	0.933(12)/0.067(12)	0.22383(16)	0.42833(25)	0.3746(6)	7.54(8)
Si10	1	0.19960(26)	0.24079(50)	0.1265(6)	7.54(8)
Si11	1	0.21713(34)	0.42712(40)	0	7.54(8)
Si12	1	0	0.23057(61)	0.1283(7)	7.54(8)
Si13	0.5	0.02397(25)	0.35973(64)	0.1235(8)	7.54(8)
Si14	0.5	0.03993(22)	0.42290(63)	0.1223(8)	7.54(8)
O1	1	0.04362(78)	0.0912(14)	0.5	4.90(18)
O2	1	0	0.0695(12)	0.3356(23)	4.90(18)
O3	1	0.05860(58)	0	0.3584(32)	4.90(18)
O4	1	0.06399(39)	0.1200(7)	0.3082(11)	4.90(18)
O5	1	0.03397(24)	0.1997(6)	0.1789(12)	4.90(18)
O6	1	0.05818(36)	0.0983(7)	0.1050(7)	4.90(18)
O7	1	0.10099(33)	0.1775(7)	0.1769(15)	4.90(18)
O8	1	0.04626(120)	0	0	4.90(18)
O9	1	0	0.0838(20)	0	4.90(18)
O10	1	0.10804(42)	0.2919(6)	0.1786(15)	4.90(18)
O11	1	0.16159(29)	0.2234(7)	0.1556(14)	4.90(18)
O12	1	0.11628(64)	0.2320(12)	0	4.90(18)
O13	1	0.11605(39)	0.3831(7)	0.3081(11)	4.90(18)
O14	1	0.11860(35)	0.3989(6)	0.1035(7)	4.90(18)
O15	1	0.05937(27)	0.3720(6)	0.1924(13)	4.90(18)
O16	1	0.21126(44)	0.2986(7)	0.1931(14)	4.90(18)
O17	1	0.20217(68)	0.2524(11)	0	4.90(18)
O18	1	0.22283(39)	0.1859(8)	0.1597(15)	4.90(18)
O19	1	0.13618(70)	0.4098(14)	0.500000	4.90(18)
O20	1	0.12845(62)	0.5	0.3566(28)	4.90(18)
O21	1	0.18181(25)	0.4215(10)	0.3436(17)	4.90(18)
O22	1	0.17654(33)	0.4124(13)	0	4.90(18)
O23	1	0.13146(94)	0.5	0	4.90(18)
O24	1	0.24711(39)	0.3810(7)	0.3029(11)	4.90(18)
O25	1	0.23433(37)	0.3975(6)	0.1040(7)	4.90(18)
O26	1	0.23657(59)	0.5	0.3573(29)	4.90(18)
O27	1	0.23050(71)	0.4092(14)	0.5	4.90(18)
O28	1	0.22257(96)	0.5	0	4.90(18)
O29	1	0	0.3015(6)	0.1577(22)	4.90(18)
O30	1	0	0.2219(16)	0	4.90(18)
O31	0.5	0.03318(77)	0.3555(17)	0	4.90(18)
O32	1	0	0.4164(8)	0.1387(22)	4.90(18)
O33	0.5	0.04975(66)	0.4895(8)	0.1601(27)	4.90(18)
O34	0.5	0.04947(80)	0.4137(18)	0	4.90(18)
Ow1	0.522(44)	0.16214(389)	0.0287(70)	0	44.25(100)

L'unité asymétrique du matériau IM-17 calciné (Figure 12) contient 14 sites cristallographiques T indépendants dont deux ont un facteur d'occupation de 0,5 (Si13, Si14). La composition chimique par maille de la charpente inorganique d'IM-17 (LOR-260) anhydre après affinement est $[\text{Si}_{131,9}\text{Ge}_{44,1}\text{O}_{348}(\text{OH})_8]$.

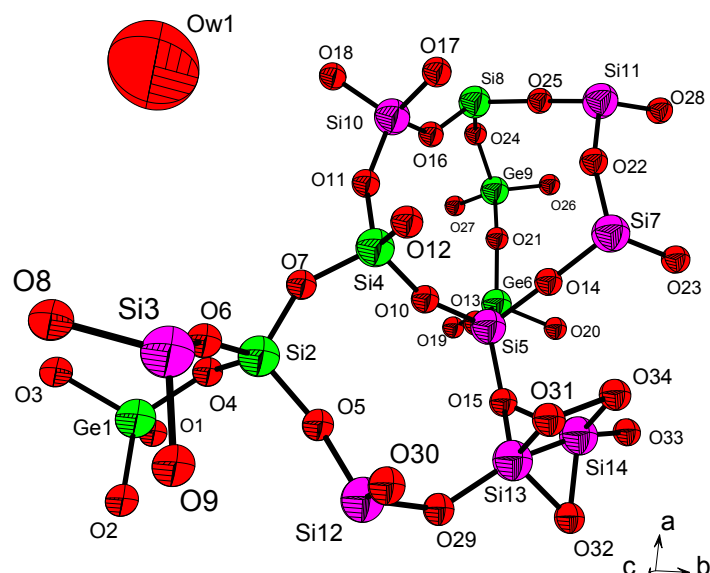


Figure 12 : *Unité asymétrique d'IM-17 (LOR-260). Les atomes T en vert sont des sites mixtes Si/Ge, les atomes Si14, Si13, O31, O33 et O34 ont un facteur d'occupation de 0,5.*

La charpente d'IM-17 est interrompue, l'atome d'oxygène O33 est connecté uniquement à Si14 et est porteur d'un atome d'hydrogène (non affiné) pour former le groupement hydroxyle OH. Du fait du désordre entre les sites Si13 et Si14, il y a deux façons de représenter la structure à proximité de ces deux sites. Celles-ci dépendent de l'orientation des groupements hydroxyles comme illustré sur la Figure 13, une représentation étant l'image de l'autre par rapport à un plan miroir parallèle au plan (b,c).

IM-17 possède un système poreux tridimensionnel complexe constitué par des canaux à 12 et 10 atomes T interconnectés. Suivant l'axe c ([001]) deux types de canaux droits à 12 atomes T sont présents (Figure 14). Ceux de forme ovale ont pour dimensions $7,3 \text{ \AA} \times 5,35 \text{ \AA}$ et ceux en forme de S peuvent être difficilement qualifiables en termes de dimensions. Ces canaux à 12T sont interconnectés avec des canaux à 10T de dimensions $6,7 \text{ \AA} \times 4,6 \text{ \AA}$ parallèles à l'axe a (Figure 15). Suivant l'axe b aucun canal droit n'est visible (Figure 16).

Cependant après rotation d'un angle de $30,2^\circ$ autour de l'axe c , des canaux droits apparemment définis par des cycles à 8 atomes T sont visibles (Figure 17). Exactement la même vue est observée pour une rotation de $-30,2^\circ$. Aux intersections des canaux droits à 10T, des pseudo-canaux à 8T et des canaux en S à 12T porteurs des groupements silanols se trouvent des grandes cages notées $[4^4 5^8 6^4 10^4 12^2]$ (Figure 18) dont les dimensions sont $16,46(3) \text{ \AA} \times 7,37(3) \text{ \AA} \times 6,70 \text{ \AA}$. La nouvelle topologie d'IM-17 contient les unités de construction composites (CBU) ats, bre, d4r, mel, lau et stf, elles sont représentées sur la Figure 19.

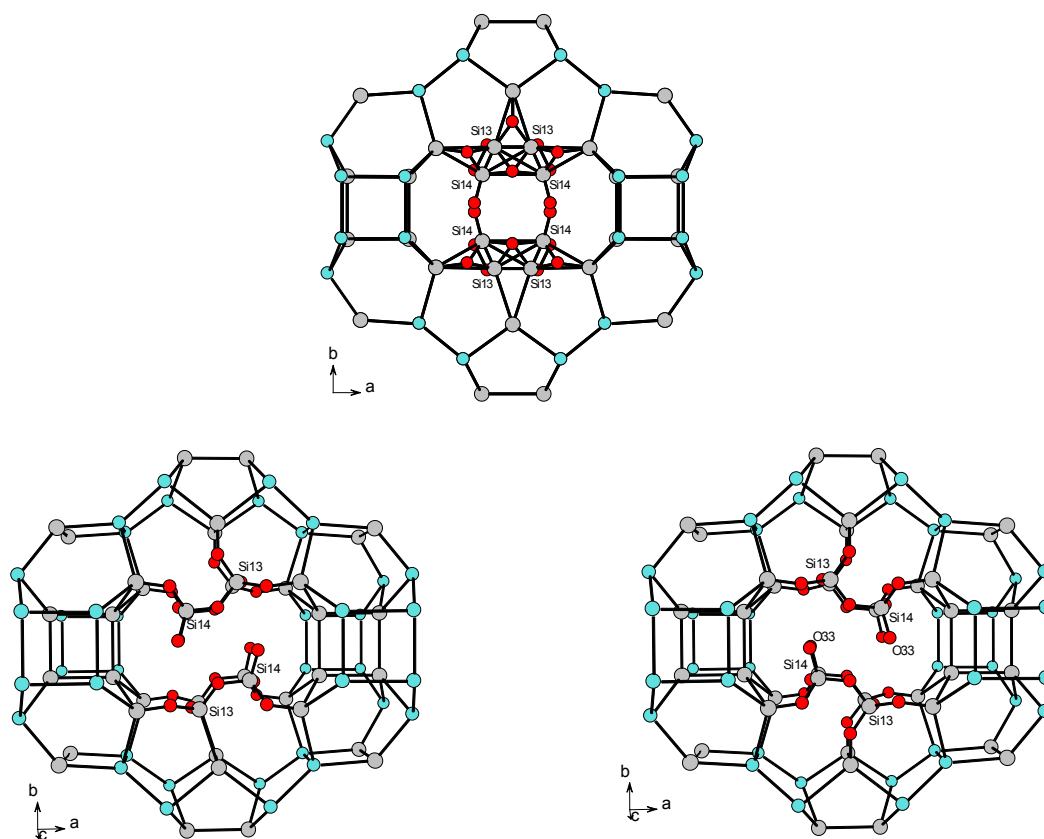


Figure 13 : *Projection de la structure d'IM-17* autour des sites Si13 et Si14 montrant les deux possibilités "up-down" des groupements hydroxyles (O33).

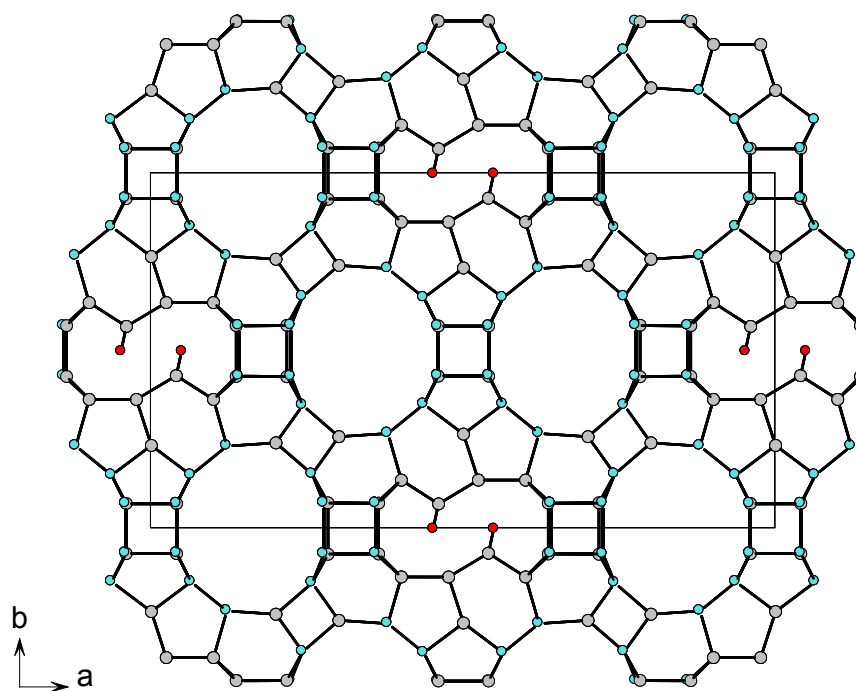


Figure 14 : Projection de la charpente IM-17 selon [001].

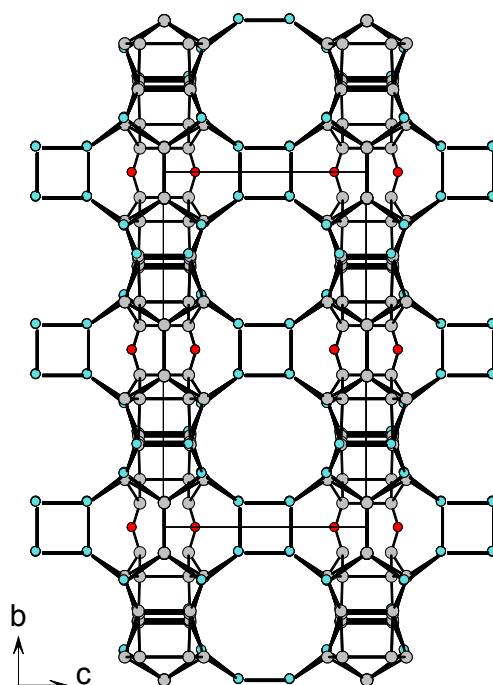


Figure 15 : Projection de la charpente IM-17 selon [100]

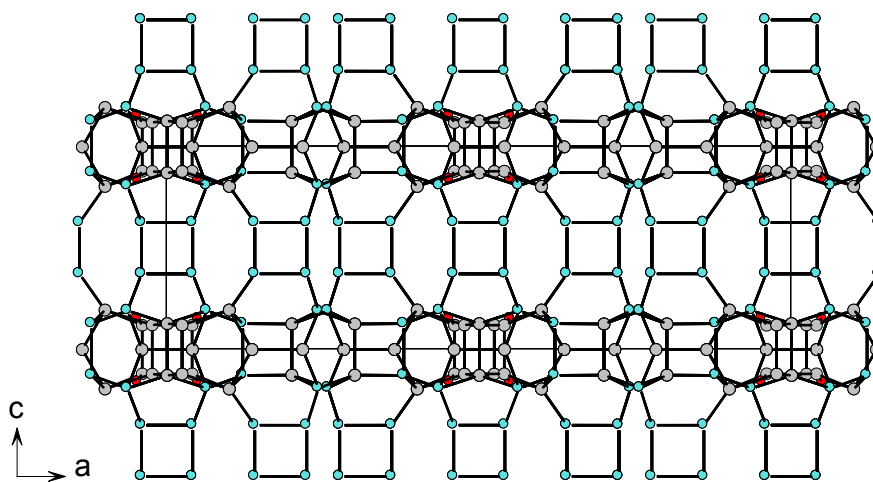


Figure 16 : Projection de la charpente IM-17 selon [010].

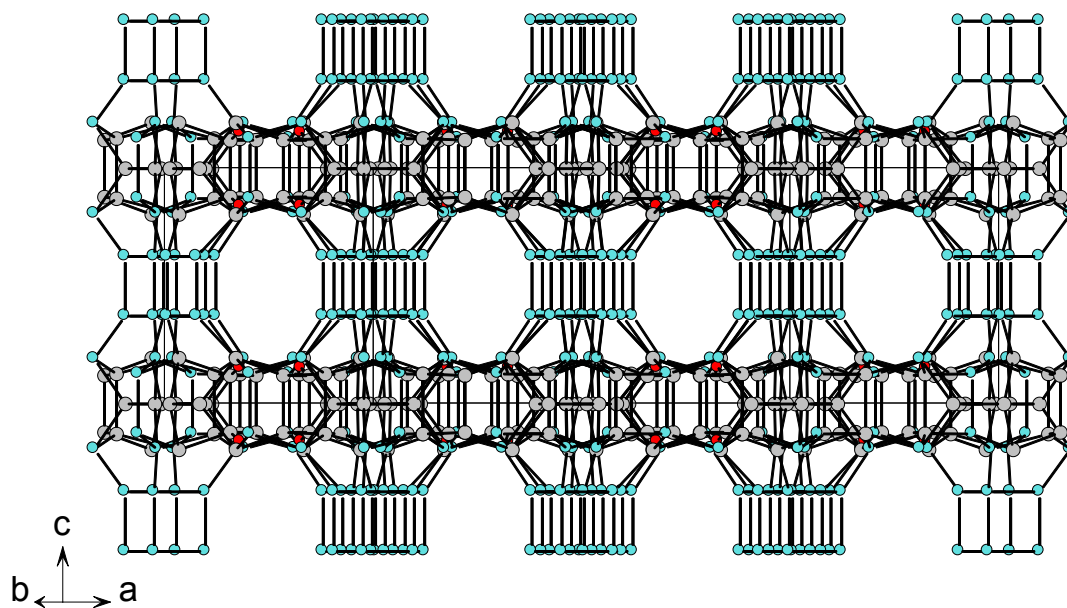


Figure 17 : Projection de la charpente IM-17 selon [010] (Figure 16) et après une rotation d'un angle de $30,4^\circ$ autour de l'axe c .

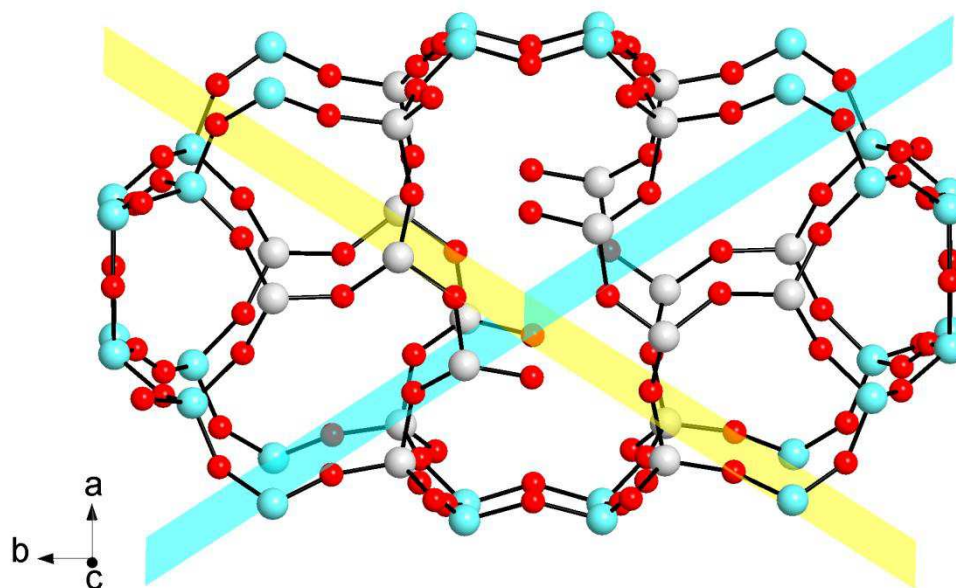


Figure 18 : Cage $[4^4 5^8 6^4 10^4 12^2]$ présente dans la *structure microporeuse d'IM-17*. L'angle entre les axes des pseudo-canaux à 8T (plans moyens représentés) est de $60,8^\circ$.

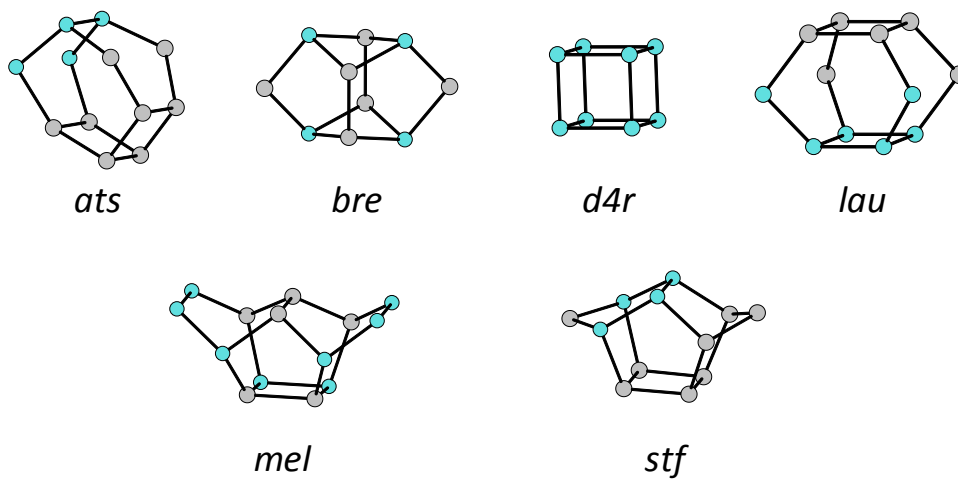


Figure 19 : Unités de construction composite (CBU) comprises dans la structure IM-17.

3 Conclusion

Une série de synthèses utilisant le cation décaméthonium a permis d'obtenir les matériaux de topologie **BEC** et **AST** (phases déjà connues) en milieu fluorure, et en milieu hydroxyde une nouvelle phase nommée IM-17 a été découverte. Ce nouveau matériau peut être synthétisé pur dans un milieu réactionnel relativement concentré ($\text{H}_2\text{O}/\text{T} = 5$ ou 10) et avec un rapport Si/Ge aux alentours de 1,5. IM-17 possède d'intéressantes propriétés de stabilité et d'adsorption. La résolution structurale a révélé une topologie nouvelle avec une charpente interrompue et présentant un système 3D de canaux à 12 et 10 atomes T. Des études en RMN du solide et en spectroscopie infrarouge sont en cours pour compléter les caractérisations de ce matériau aussi bien brut de synthèse que calciné. Une étude structurale du produit brut de synthèse à partir de données synchrotron en combinaison avec de la modélisation moléculaire est également programmée.

Références bibliographiques

-
- [1] Y. Lorgouilloux, J.-L. Paillaud, P. Caullet, J. Patarin, N. Bats, Brevet FR2923477 (2009)
 - [2] Y. Lorgouilloux, J.-L. Paillaud, P. Caullet, J. Patarin, N. Bats, Brevet FR2923476 (2009)
 - [3] Y. Lorgouilloux, Thèse UHA (2007)
 - [4] Y. Wang, J. Song, H. Gies, Solid State Sci. 5 (2003) 1421
 - [5] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 2277
 - [6] M.D. Shannon, J.L. Casci, P.A. Cox, S.J. Andrews, Nature 353 (1991) 417
 - [7] Y. Lorgouilloux, M. Dodin, J.-L. Paillaud, P. Caullet, L. Michelin, L. Josien, O. Ersen, N. Bats, J. Solid State Chem. 182 (2009) 622

CHAPITRE V : Elaboration de nouvelles molécules organiques structurantes et leur utilisation en synthèse hydrothermale

1 Introduction	159
2 Synthèse du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole	160
2.1 Etape 1 : synthèse du 1-triméthylsilyloxycyclopentène	160
2.2 Etape 2 : synthèse de la bicyclopentane-2,2'-dione	161
2.3 Etape 3 : synthèse du 4-benzyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-dicyclopent- [b,d]pyrrole	162
2.4 Etape 4 : synthèse du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole.....	163
3 Synthèse du cation 1H-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrol]-ium et son utilisation en synthèse hydrothermale	164
3.1 Synthèse du composé nouveau 1H-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro- dicyclopenta-[b,d]pyrrol]-ium	164
3.2 Synthèses hydrothermales avec le structurant M	165
3.2.1 Matériaux obtenus.....	165
3.2.2 Caractérisation du matériau IM-12	169
3.3 Synthèses supplémentaires réalisées en présence du structurant M	170
4 Synthèse du cation N,N-diméthylperhydro-dicyclopenta-[b,d]pyrrolium et son utilisation en synthèse hydrothermale.....	171
4.1 Synthèse du composé nouveau N,N-diméthylperhydro- dicyclopenta[b,d]pyrrolium	171
4.2 Synthèses hydrothermales avec le structurant N	172
4.2.1 Matériaux obtenus.....	172
4.2.2 Caractérisation du matériau IM-12	175
5 Conclusion.....	176
Références bibliographiques	178

Chapitre V : Elaboration de nouvelles molécules organiques structurantes et leur utilisation en synthèse hydrothermale

1 Introduction

La découverte de nouveaux matériaux zéolithiques repose sur la diversification des conditions de synthèse, incluant en particulier la nature du structurant organique employé, et le choix judicieux de ce dernier peut être la clé de l'obtention de solides poreux inédits. Un nombre important de molécules organiques structurantes répondant au "cahier des charges" défini dans le chapitre bibliographique (rigidité, présence de cycles de petite taille, caractère hydrophobe modéré, ...) ne sont pas commercialisées et nécessitent donc d'être synthétisées en laboratoire. C'est le cas du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole (Figure 1) et de ses dérivés auxquels sera consacré ce chapitre. Cette amine secondaire relativement simple a été élaborée avec l'aide du Laboratoire de Chimie Organique Bioorganique et Microbienne (COBM – FRE3253) et sa mise au point a nécessité plusieurs mois de travail afin d'optimiser les différentes étapes menant au produit final.

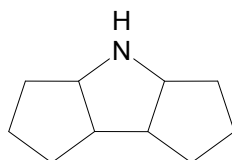


Figure 1 : L'amine secondaire décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole.

Une fois obtenue en quantité suffisante, cette molécule a servi de composé de base d'une nouvelle famille de structurants de type ammonium quaternaire par greffage de groupements alkyles sur l'azote. En variant la taille et la géométrie de ces chaînes alkyles, un grand nombre de composés différents peuvent être élaborés et testés en synthèse hydrothermale. Dans un premier temps, notre choix s'est porté sur deux dérivés : le dérivé "spiro" obtenu en greffant un quatrième cycle à 4 carbones sur l'azote (structurant M), et le dérivé diméthylé (structurant N). La synthèse de ces deux nouvelles molécules organiques structurantes ainsi que leur utilisation dans les conditions hydrothermale fait l'objet des paragraphes suivants.

2 Synthèse du décahydro-dicyclopenta[*b,d*]pyrrole

La synthèse de l'amine secondaire servant de molécule de base à la préparation des différents templates, le décahydro-dicyclopenta[*b,d*]pyrrole, se fait en 4 étapes à partir de la cyclopentanone comme réactif de départ. Ces réactions seront détaillées dans les paragraphes qui suivent ; les protocoles complets ainsi que les spectres RMN sont consultables en annexe.

2.1 Etape 1 : synthèse du 1-triméthylsilyloxycyclopentène^[1]

La préparation du 1-triméthylsilyloxycyclopentène (Produit 1) est réalisée par réaction de la cyclopentanone sur le chlorure de triméthylsilane en milieu pentane/acétonitrile, et en présence d'iodure de sodium et de triéthylamine, dans un ballon sous une atmosphère d'argon (Figure 2). L'iodure de sodium, fortement hygroscopique, doit être séché préalablement. Les autres réactifs doivent également être exempts d'eau (le pentane est séché sur tamis moléculaire, la triéthylamine sur NaOH et le dérivé silylé doit être distillé avant utilisation). Le mélange est chauffé à 50°C pendant 5 heures.

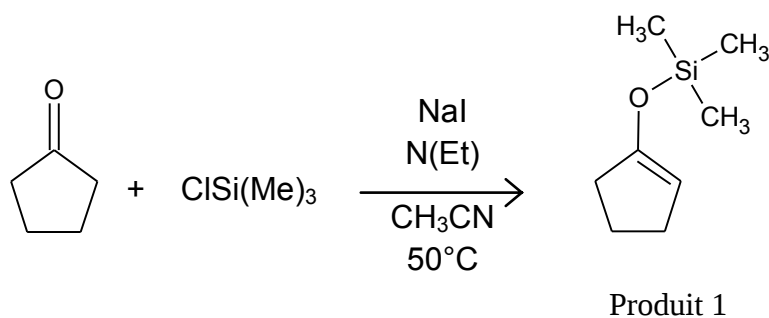


Figure 2 : Synthèse du 1-triméthylsilyloxycyclopentène à partir de la cyclopentanone.

A la fin de la réaction, les deux phases sont séparées, la phase acétonitrile est extraite au pentane et la phase pentane est lavée à l'eau. Toutes les phases pentane sont mises ensemble et évaporées ; la résine obtenue est de couleur rougeâtre, avec un rendement brut atteignant 85%.

Le produit brut est distillé sous pression réduite (bain à 80°C, vide de 10 Torr). La fraction principale contenant le produit recherché avec environ 1,5% de cyclopentanone passe en tête de colonne à 66°C, le rendement final est d'environ 70% en dérivé silylé.

2.2 Etape 2 : synthèse de la bicyclopentane-2,2'-dione^[2]

Ce composé est obtenu par dimérisation du dérivé silylé de la cyclopentanone dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence d'oxyde d'argent (Figure 3). Comme avec l'étape précédente, tous les réactifs engagés doivent être parfaitement secs (Ag_2O est séché à l'étuve, et le DMSO doit être préalablement distillé). La réaction a lieu dans un ballon surmonté d'un agitateur mécanique, chauffé à 100°C pendant 2 heures sous argon.

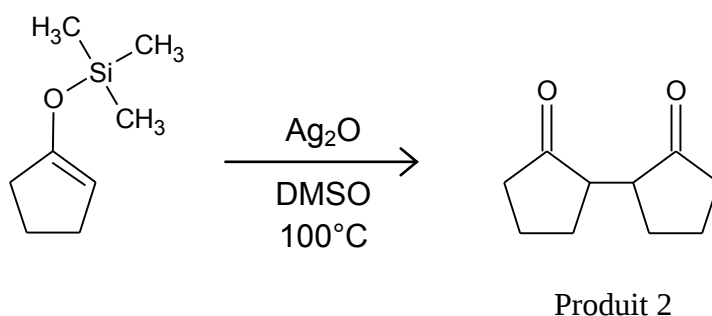


Figure 3 : Synthèse de la bicyclopentane-2,2'-dione à partir du 1-triméthylsilyloxycyclopentène.

Après deux heures de réaction, l'intégralité du ballon (Ag_2O compris) est transférée dans un erlenmeyer, de l'éther diéthylique est ajouté (100 mL) et l'ensemble agité à l'aide d'un barreau aimanté. La phase étherée est ensuite récupérée par décantation. L'opération est répétée plusieurs fois afin de limiter les pertes de produit sur l'oxyde d'argent. Après l'extraction, la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et filtrée. Le solvant du filtrat est évaporé ; le produit final se trouve alors sous forme d'une résine brunâtre (Produit 2). Le rendement de la réaction est de 70% environ (mélange équimolaire des isomères D,L et méso) (Figure 4).

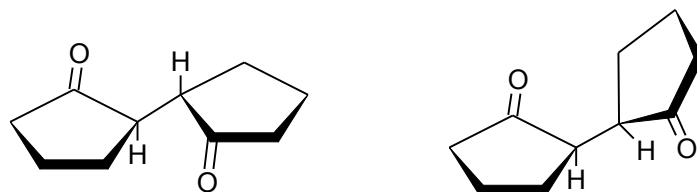


Figure 4 : Formes D,L (à gauche) et méso (à droite) de la bicyclopentanone.

2.3 Etape 3 : synthèse du 4-benzyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-dicyclopent-[b,d]pyrrole

Le produit issu de cette troisième étape, nommé "dérivé N-benzyle" par souci de simplification, est obtenu par réaction de la bicyclopentanone et de la benzylamine (BnNH_2) dans le toluène (PhMe), en présence d'acide paratoluènesulfonique (pTsOH) (Figure 5). Le solvant doit être distillé au préalable et conservé sur tamis moléculaire 4A. La réaction a lieu dans un ballon muni d'un Dean-Stark pour piéger l'eau formé, d'un réfrigérant et mis sous atmosphère inerte (argon), à 140°C pendant 5 heures (Figure 6).

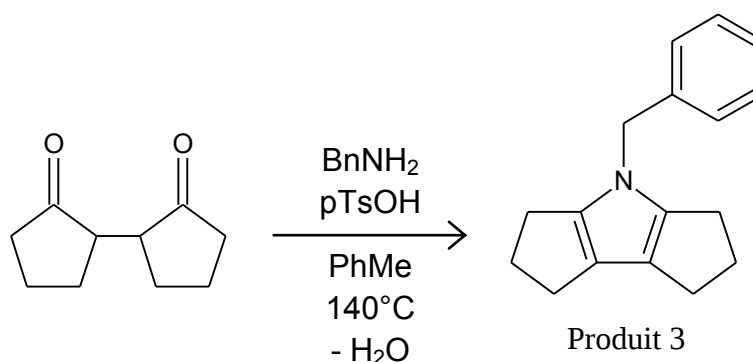


Figure 5 : Synthèse du 4-benzyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-dicyclopent[b,d]pyrrole à partir de la bicyclopentane-2,2'-dione.

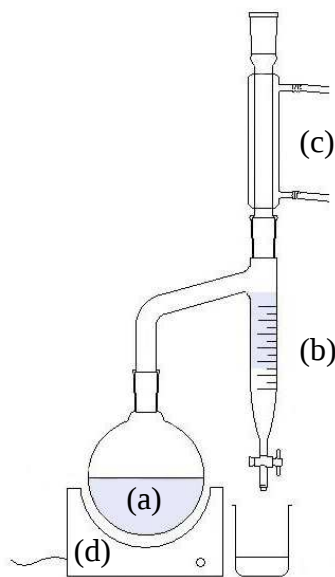


Figure 6 : Schéma du montage comprenant un appareil de Dean-Stark

(a : ballon, b : Dean-Stark, c : réfrigérant, d : chauffe-ballon).

Lorsque les cinq heures se sont écoulées, la solution est filtrée sur une couche de 1 cm de silice dans un fritté sous faible vide, la silice lavée avec un mélange 50/50 acétate d'éthyle / cyclohexane. Le produit obtenu est une résine noire qui cristallise au congélateur.

Le composé N-benzyle obtenu (Produit 3) n'est pas purifié à ce stade (la solution contient encore 20% minimum de toluène en masse). Du fait de son oxydation rapide, il ne peut être purifié par chromatographie, et sera donc engagé tel quel dans l'étape suivante, en tenant compte de la teneur en toluène.

2.4 Etape 4 : synthèse du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole

La préparation de cette amine secondaire par hydrogénolyse est délicate et nécessite un soin particulier apporté au montage. Le dérivé décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole (Produit 4) est obtenu en faisant réagir le composé N-benzyle sur nickel de Raney dans le tertibutanol en présence d'hydrogène gazeux (Figure 7). Le montage, muni d'une forte agitation magnétique, doit être parfaitement étanche. La réaction se fait à 60°C durant 24

heures, et le ballon de dihydrogène doit être changé au minimum une fois afin de garantir le maintien sous atmosphère réductrice.

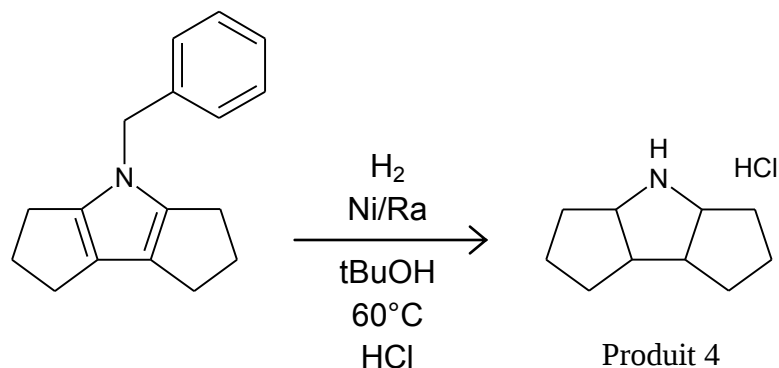


Figure 7 : Synthèse du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole à partir du 4-benzyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-dicyclopenta[b,d]pyrrole.

Le traitement est réalisé par lavages successifs du nickel par l'éthanol et récupération de la phase organique par décantation ou centrifugation. Afin de former le composé souhaité sous forme de chlorhydrate, de l'acide chlorhydrique concentré est ajouté au milieu, puis la solution est évaporée. Ainsi, le produit précipite et les cristaux blancs obtenus sont lavés à l'acétone puis filtrés, le rendement de la réaction atteignant alors 60% dans les meilleures conditions.

Le rendement global des quatre réactions successives s'élève à environ 20 %.

3 Synthèse du cation 1*H*-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro-dicyclopenta[*b,d*]pyrrol]-ium et son utilisation en synthèse hydrothermale

3.1 Synthèse du composé nouveau 1*H*-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro-dicyclopenta-[*b,d*]pyrrol]-ium

L'ammonium (dénommé "structurant M") s'obtient par réaction de 2,8 g de l'amine "de base" (Produit 4) avec 1,77 mL de dibromobutane en présence de soude, en milieu aqueux (Figure 8). Le mélange, placé dans un ballon mis sous argon, est chauffé à 100°C pendant 2 heures.

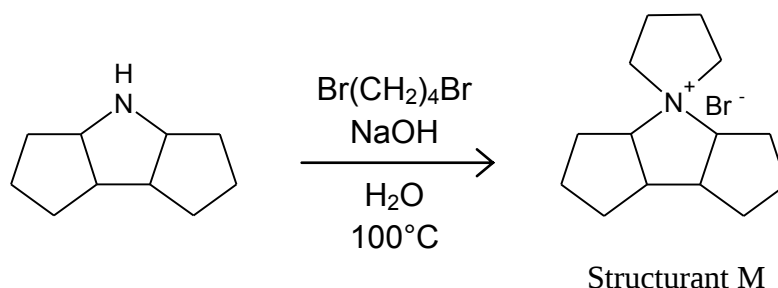


Figure 8 : Synthèse du structurant M à partir du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole.

La solution aqueuse refroidie est concentrée à l'évaporateur rotatif puis extraite au dichlorométhane (CH_2Cl_2). L'évaporation du solvant chloré entraîne la précipitation de cristaux de couleur blanche correspondant au structurant M. Le produit peut être recristallisé dans un mélange dichlorométhane/diéthyléther.

3.2 Synthèses hydrothermales avec le structurant M

3.2.1 Matériaux obtenus

Le structurant M sous forme hydroxyde a été engagé en synthèse dans les conditions hydrothermales habituelles (170°C, 14 jours), dans différents milieux : (Si), (Si,Al) et (Si,Ge). Les résultats de ces premières synthèses sont présentés dans le Tableau 1.

Les synthèses réalisées en milieu purement silicique ou (Si,Al) n'ont donné que des produits amorphes, quelle que soit la teneur en structurant, en ion fluorure ou la dilution. Il est possible que la durée de cristallisation soit trop courte et qu'un prolongement de la période de chauffage soit nécessaire à la formation de phases cristallisées. Ce phénomène a déjà été rencontré pour d'autres synthèses de matériau poreux^[3]. Des manipulations supplémentaires

de plus longue durée ont ensuite été réalisées afin de vérifier cette hypothèse, et les résultats sont présentés ci-après.

Tableau 1 : Résultats des synthèses hydrothermales réalisées en présence du structurant M

Réf.	Source de Si	Si	Al	Ge	R	HF	H ₂ O	Phase(s) obtenue(s)
151	Aerosil	1	0		0,25	0	20	amorphe
152	Aerosil	0,98	0,02		0,25	0	20	amorphe
153	Aerosil	1	0		1	1	20	amorphe
154	Aerosil	1	0		0,5	0,5	10	amorphe
155	TEOS	1	0		0,25	0,25	10	amorphe
156	TEOS	0,98	0,02		0,25	0,25	10	amorphe
157	TEOS	1	0		0,5	0,5	10	amorphe
158	TEOS	1	0		1	1	20	amorphe
159	Aerosil	0,8		0,2	0,25	0	20	IM-12
160	Aerosil	0,6		0,4	0,25	0	20	IM-12
161	Aerosil	0,6		0,4	0,5	0,5	10	ITQ-7 + cristobalite
162	Aerosil	0,6		0,4	1	1	20	ITQ-7 + cristobalite
163	TEOS	0,8		0,2	0,25	0,25	10	ITQ-7 + cristobalite
164	TEOS	0,6		0,4	0,25	0,25	10	ITQ-7 + argutite + cristobalite

En revanche, les synthèses en présence de germanium ont donné des résultats très intéressants, puisqu'il a été possible de former le matériau IM-12 (UTL) en milieu basique (échantillons MDN-159 et 160, diffractogramme de rayons X en Figure 9). Ce silicogermanate, découvert en 2004 à Mulhouse ^[4], avait à l'origine été obtenu avec le cation (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro-[4,5]décane, également en absence d'ions F⁻. Cet agent

structurant présente des analogies avec le composé M d'un point de vue géométrique et stérique (Figure 10). La zéolithe IM-12 possède un système bidimensionnel de canaux avec des ouvertures à 14 et 12 atomes T (voir chapitre bibliographique).

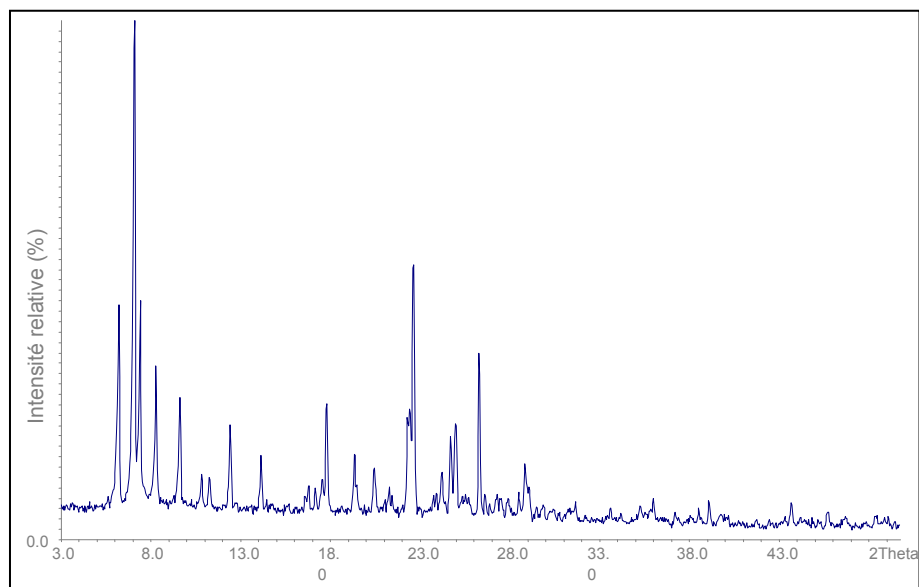


Figure 9 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-160 contenant la zéolithe IM-12 (UTL) pure et très bien cristallisée.

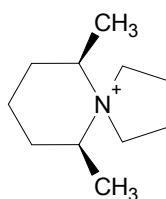


Figure 10 : Le cation (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane.

Un autre solide cristallisé a pu être obtenu en milieu (Si,Ge) : ITQ-7 (ISV), avec également de la cristobalite et de l'argutite dans les solides (échantillons MDN-162 à 164, diffractogramme de rayons X en Figure 11 et 12). La première zéolithe ITQ-7 ^[5] a été synthétisée en présence du cation 1,3,3-triméthyl-6-azonium-tricyclo[3.2.1.4^{6,6}]dodécane (Figure 13), et sa structure a été détaillée dans le chapitre II.

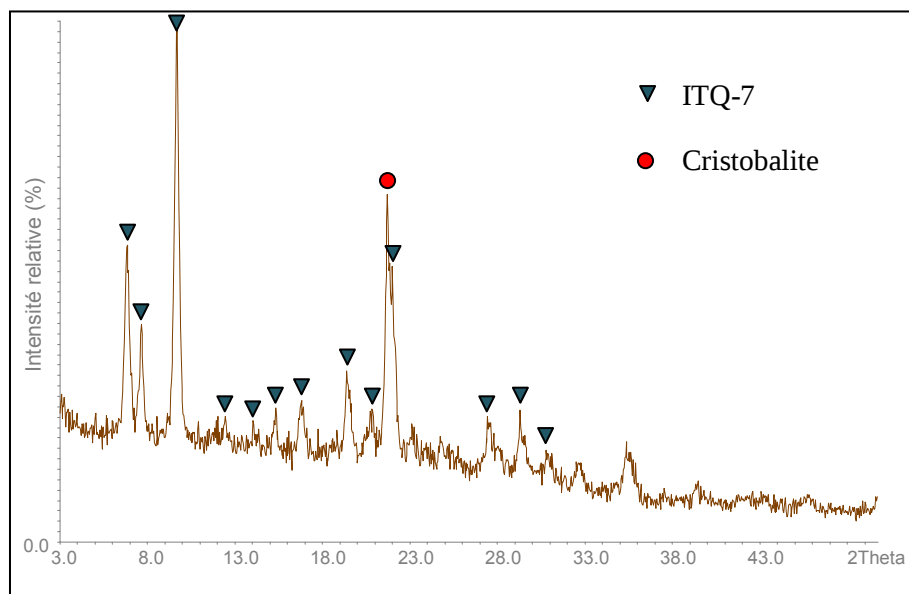


Figure 11 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-163 contenant un mélange de la zéolithe ITQ-7 (**ISV**) et de la phase dense cristobalite.

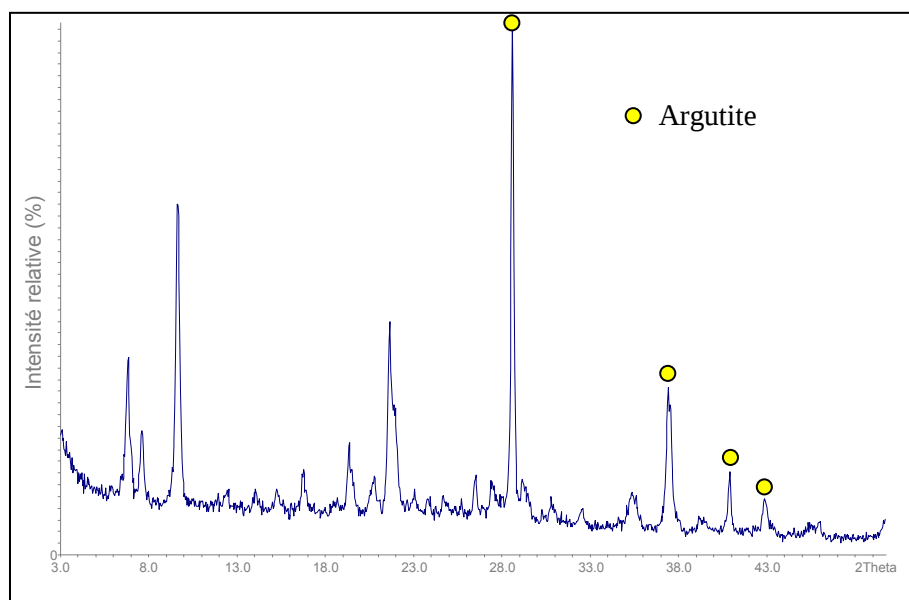


Figure 12 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-164 contenant un mélange de la zéolithe ITQ-7 (**ISV**) et des phases denses cristobalite et argutite.

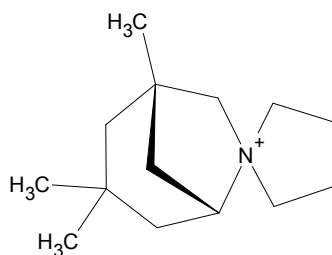


Figure 13 : Le cation 1,3,3-triméthyl-6-azonium-tricyclo[3.2.1.4^{6,6}]dodécane.

3.2.2 Caractérisation du matériau IM-12

La très faible quantité de solide obtenue (quelques milligrammes) ne nous a pas permis de réaliser les analyses habituellement effectuées sur les matériaux poreux obtenus. Néanmoins, les cristaux d'IM-12 ont pu être observés par microscope électronique à balayage (Figure 14), et le rapport molaire Si/Ge a pu être estimé dans l'échantillon MDN-160 par microsonde électronique. Celui-ci est compris entre 2,7 et 2,9 selon les zones analysées, ce qui représente à peu près le double de la valeur du rapport Si/Ge dans le gel réactionnel, en revanche cette valeur est plus faible que celle calculée sur le matériau d'origine obtenu par B. Harbuzaru (Si/Ge = 4,1)^[3].

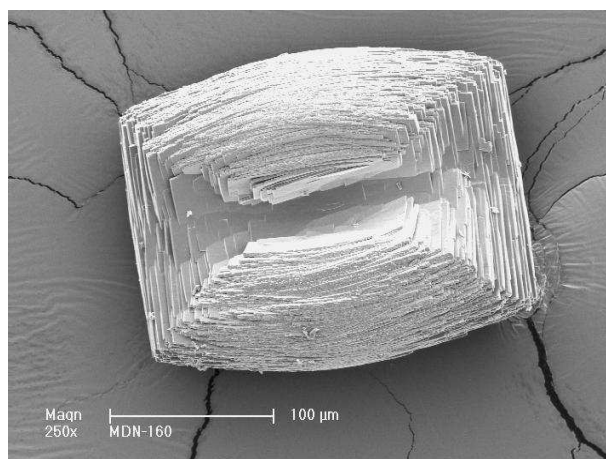


Figure 14 : Un cristal du matériau IM-12 observé au MEB (échantillon MDN-160, grossissement : x250). La morphologie en forme d'agglomérat de feuillets est similaire à celle du matériau d'origine^[3].

3.3 Synthèses supplémentaires réalisées en présence du structurant M

Les synthèses réalisées en milieu purement silicique ou (Si,Al) n'ont permis d'obtenir que des solides amorphes (voir ci-dessus). Une hypothèse pouvant expliquer cet échec est la trop faible durée de synthèse. En effet, certaines synthèses de zéolithes à haute teneur en silice nécessitent des temps de cristallisation beaucoup plus longs que les deux semaines généralement suffisantes pour obtenir des solides germanosilicates microporeux. Par exemple ITQ-9, Mu-26 ou SSZ-35 de topologie **STF** nécessitent plus un mois ou plus de traitement hydrothermal ^[6]. Il a donc été décidé de procéder à de nouveaux essais de synthèses en présence du structurant M et en laissant l'autoclave dans l'étuve pendant une période plus longue (4 et 5 semaines). Les résultats de cette série de synthèses sont présentés dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Résultats des synthèses réalisées en présence du structurant M avec des durées de chauffage plus longues

Réf.	Source de Si	Si	Al	R	HF	H ₂ O	Phase(s) obtenue(s)
171	TEOS	1	0	1	1	10	amorphe *
172	TEOS	1	0	1	1	5	amorphe *
173	Aerosil	1	0	1	1	10	amorphe *
174	Aerosil	1	0	1	1	5	amorphe *
175	TEOS	0,98	0,02	1	1	10	amorphe
176	TEOS	0,98	0,02	1	1	5	amorphe
177	TEOS	0,96	0,04	1	1	10	amorphe
178	TEOS	0,96	0,04	1	1	5	amorphe
179	Aerosil	0,98	0,02	1	1	10	amorphe
180	Aerosil	0,98	0,02	1	1	5	amorphe
181	Aerosil	0,96	0,04	1	1	10	amorphe
182	Aerosil	0,96	0,04	1	1	5	amorphe

* durée de synthèse de 5 semaines

Malheureusement, l'augmentation significative des durées de synthèse n'a rien apporté de nouveau, les solides obtenus présentant toujours un caractère amorphe.

4 Synthèse du cation N,N-diméthylperhydro-dicyclopenta-[b,d]pyrrolium et son utilisation en synthèse hydrothermale

4.1 Synthèse du composé nouveau N,N-diméthylperhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrolium

La synthèse du cation N,N-diméthylperhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrolium (Figure 15) est réalisée de manière analogue à celle du cation 1H-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro-dicyclopenta-[b,d]pyrrol]-ium, c'est-à-dire en faisant réagir le Produit 4 avec l'iodure de méthyle en présence d'une solution aqueuse de soude.

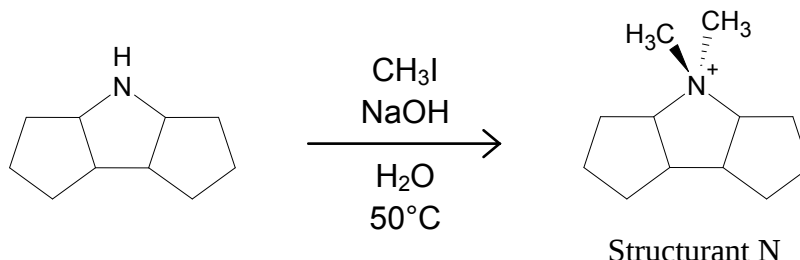


Figure 15 : Synthèse du structurant N à partir du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole.

Les réactifs sont introduits dans un ballon, celui-ci est mis sous argon (sans faire le vide préalablement au risque d'évaporer CH₃I) et chauffé à 50°C pendant 4 heures. Le produit est ensuite extrait au dichlorométhane et séché sur sulfate de magnésium anhydre. Une partie du dichlorométhane est évaporée puis de l'éther est ajouté afin de précipiter le produit qui sera récupéré par filtration sur Büchner et lavé à l'éther. Ce dernier, sous forme de poudre blanche, est mis à sécher dans une étuve à 45°C. Par souci de simplification, ce nouveau composé ainsi obtenu sera par la suite désigné sous le nom de "structurant N".

4.2 Synthèses hydrothermales avec le structurant N

4.2.1 Matériaux obtenus

Une solution du structurant N sous sa forme hydroxyde a été engagée en synthèse hydrothermale dans des conditions analogues à celles employées avec le structurant M, c'est-à-dire en faisant varier les milieux (purement Si ou en présence d'Al ou de Ge), la dilution, les proportions en éléments de charpente et les concentrations en template et en minéralisateur (HF). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Résultats des synthèses hydrothermales réalisées en présence du structurant N

Réf.	Source de Si	Si	Al	Ge	R	HF	H ₂ O	Phase(s) obtenue(s)
183	Aerosil	1	0		0,25	0	20	amorphe
184	Aerosil	0,98	0,02		0,25	0	20	amorphe
185	Aerosil	1	0		1	1	20	amorphe
187	TEOS	1	0		0,25	0,25	10	amorphe
188	TEOS	0,98	0,02		0,25	0,25	10	amorphe
189	TEOS	1	0		0,5	0,5	10	amorphe
190	TEOS	1	0		1	1	20	amorphe
191	Aerosil	0,8		0,2	0,25	0	20	IM-12
192	Aerosil	0,6		0,4	0,25	0	20	IM-12
193	Aerosil	0,6		0,4	0,5	0,5	10	ITQ-17 + phase indéterminée
194	Aerosil	0,6		0,4	1	1	20	ITQ-21 mal cristallisé
195	TEOS	0,8		0,2	0,25	0,25	10	pas de solide obtenu
196	TEOS	0,6		0,4	0,25	0,25	10	argutite + quartz GeO ₂
197	TEOS	0,6		0,4	0,5	0,5	10	quartz GeO ₂
198	TEOS	0,6		0,4	1	1	20	ITQ-21 mal cristallisé

Comme avec le structurant M, les synthèses réalisées en milieu purement silicique ou (Si,Al) aboutissent à la formation de matériau amorphe (échantillons MDN-183 à MDN-190). En revanche, des résultats bien plus intéressants sont obtenus lorsque du germanium est introduit dans les gels réactionnels. Les deux synthèses en milieu basique (MDN-191, Figure 16, et MDN-192) permettent la cristallisation de la zéolithe IM-12 (**UTL**), ce qui était déjà le cas des synthèses MDN-159 et MDN-160, effectuées dans les mêmes conditions avec le structurant M (voir précédemment). D'autres phases connues sont obtenues lors de l'ajout de HF aux milieux réactionnels : ITQ-17^[7] (**BEC**, échantillon MDN-193, Figure 17) et ITQ-21^[8] (MDN-194 et MDN-198, Figure 18). Ce dernier présente cependant un diffractogramme de rayons X ayant des pics larges, signifiant que l'on est en présence de cristaux de petite taille et/ou de matériau "mal cristallisé".

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-193 a attiré notre attention : en effet, les pics n'appartenant pas à la phase de topologie **BEC** n'ont pas pu être identifiés et ne correspondent a priori à aucun matériau connu. L'hypothèse d'une phase nouvelle n'étant pas à exclure, de nouvelles synthèses ont été planifiées afin de tenter de reproduire ce solide "inconnu" et de pouvoir le caractériser plus précisément.

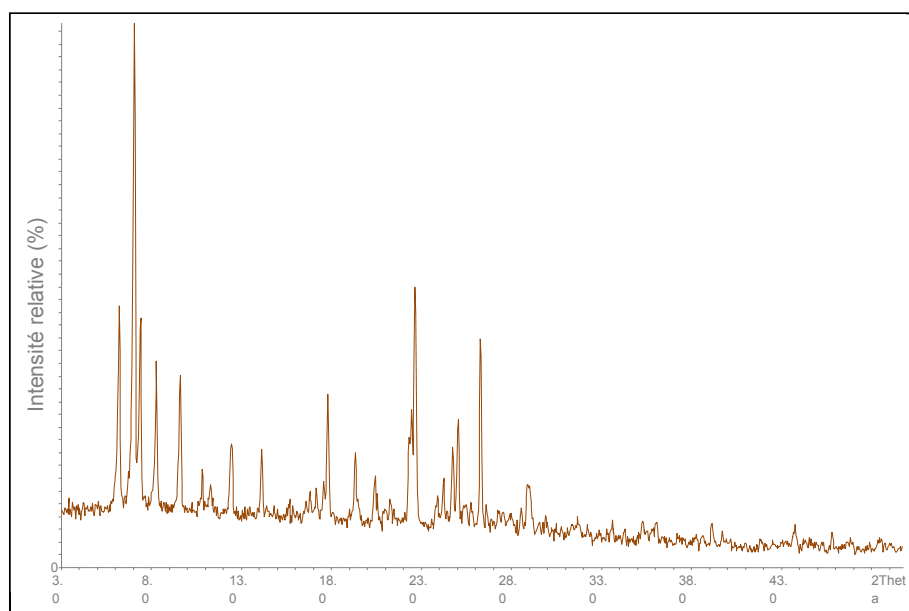


Figure 16 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-191 contenant la phase **UTL** pure.

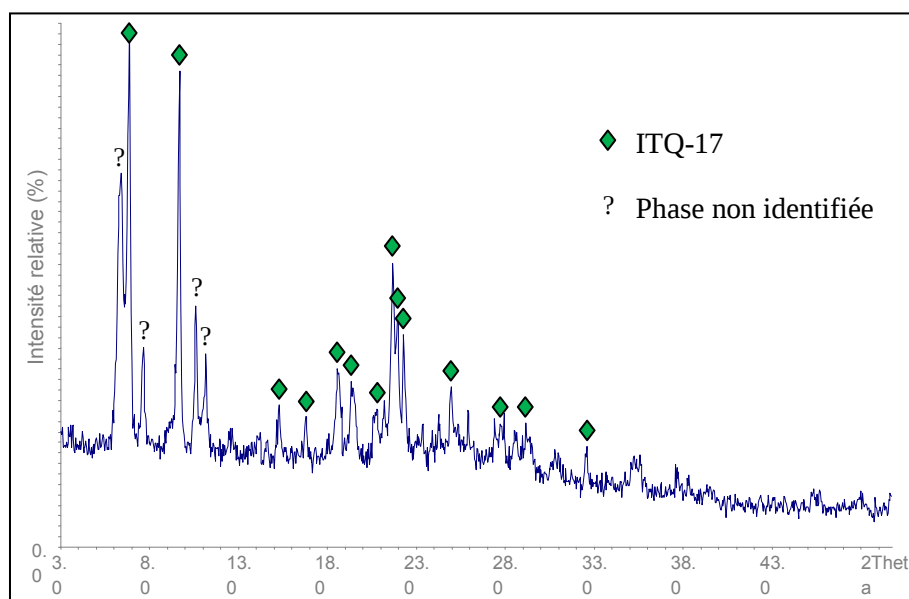


Figure 17 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-193 contenant un mélange de la zéolithe ITQ-17 (**BEC**) et d'une phase non identifiée.

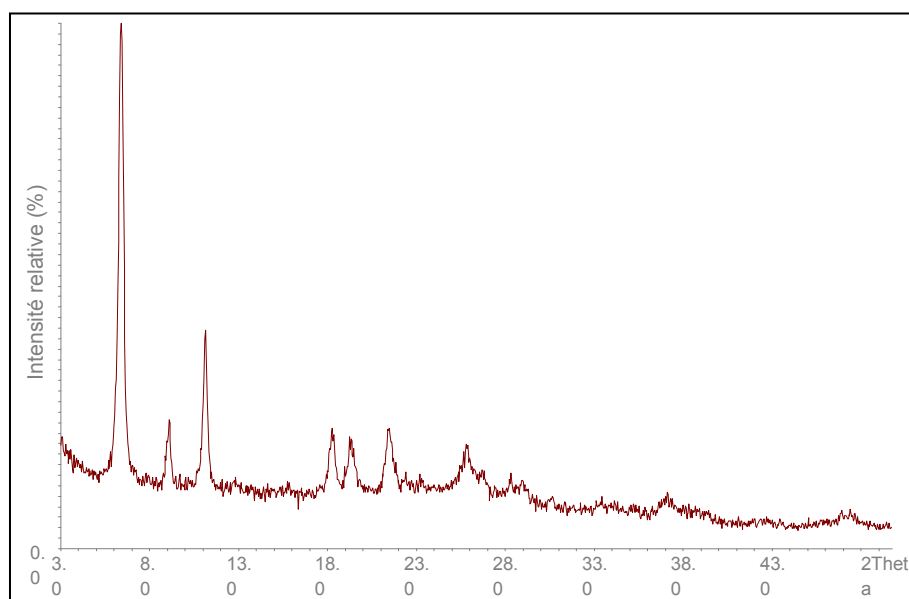


Figure 18 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon MDN-198 contenant la zéolithe ITQ-21 "mal cristallisée".

4.2.2 Caractérisation du matériau IM-12

Comme pour les synthèses précédentes, les faibles quantités obtenues ne permettent pas de réaliser l'intégralité des caractérisations habituelles, néanmoins le rapport molaire Si/Ge a pu être mesuré sur les cristaux d'IM-12 (analyse facilitée par la grande taille des cristaux : plus de 100 μm , voir cliché sur la Figure 19) par microsonde. En moyenne, ce rapport vaut 3,42 pour l'échantillon MDN-191 et 3,09 pour l'échantillon MDN-192, pour des valeurs dans les gels de départ de respectivement 4 et 1,5. On remarque donc la même tendance que pour d'autres matériaux analysés précédemment, à savoir un rapport Si/Ge plus élevé dans le solide obtenu que dans le gel réactionnel ; de plus, une augmentation du rapport Si/Ge dans le gel de synthèse conduit aussi à l'augmentation du même rapport dans la zéolithe mais de façon moins significative.

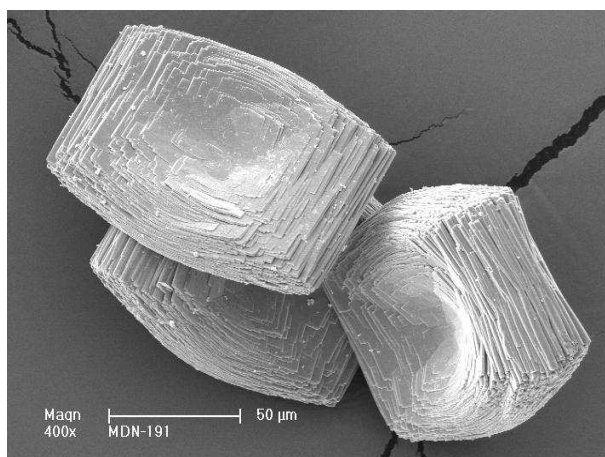


Figure 19 : Cliché MEB des cristaux du silicogermanate IM-12 (UTL) obtenu avec la synthèse MDN-191.

Le comportement thermique de l'échantillon MDN-191 a été caractérisé par TG/ATD (Figure 20). La courbe TG présente deux pertes de masse successives : la première (1,4%), qui a lieu entre la température ambiante et un peu plus de 100°C, correspond à l'évaporation des molécules d'eau contenues dans le matériau. Une fois sec, l'échantillon subit une seconde perte de masse (12%), essentiellement entre 250°C et 650°C, qui s'explique par la combustion des molécules organiques structurantes occluses dans les pores de la zéolithe.

La quantité de structurant dans l'échantillon MDN-191 a également été déterminée par dosage par RMN ^1H liquide en présence de dioxane. Le calcul donne une valeur de 14% massique environ, ce qui est supérieur au résultat donné par la TG. Cette différence est vraisemblablement due aux erreurs qui interviennent lors de l'intégration de plusieurs pics se chevauchant sur le spectre RMN. Une mesure de TG/ATD a aussi été réalisée sur l'échantillon MDN-192, avec une allure de la courbe similaire et une perte de masse identique à celle mesurée sur MDN-191 (12%).

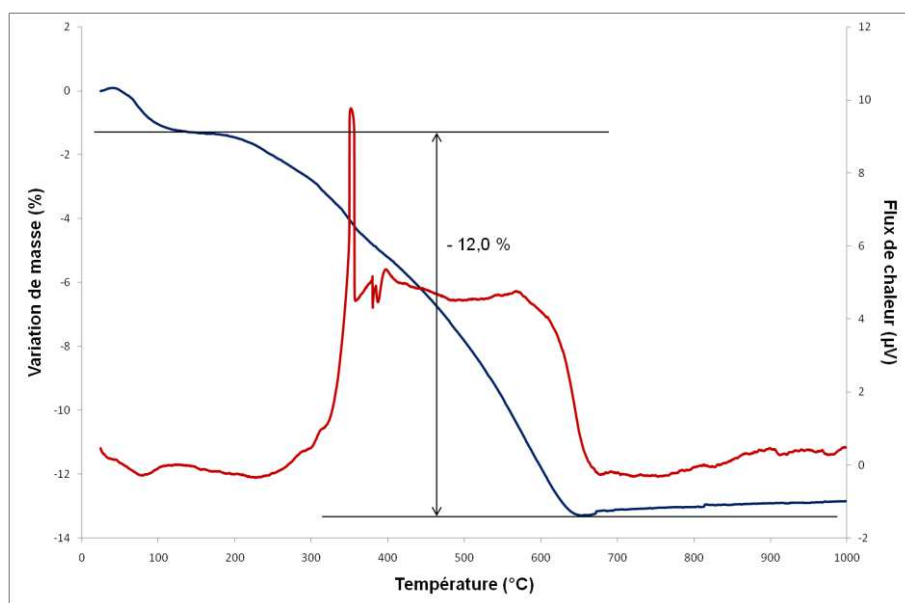


Figure 20 : Courbes TG/ATD de l'échantillon MDN-191 enregistrées sous air (vitesse de montée en température : 5°C/min).

5 Conclusion

Deux molécules inédites, appartenant à une nouvelle famille de structurants dérivés du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole et répondant aux conditions empiriques du "cahier des charges" des templates organiques, ont été élaborées et testées en synthèse hydrothermale. La première, possédant un quatrième cycle greffé sur l'azote (structurant M), a permis l'obtention des matériaux poreux de topologie **UTL** (IM-12) et **ISV** en milieu (Si,Ge). En présence de la

seconde molécule (composé diméthylé, structurant N,) les zéolithes IM-12, ITQ-17 (**BEC**) et ITQ-21 ont été synthétisées, également à partir de gels contenant du germanium. Les essais de synthèse en milieu purement silicique ou (Si,Al) n'ont abouti qu'à la formation de solides amorphes.

L'exploitation de cette nouvelle famille de structurants n'en est qu'à ses débuts, et de nombreuses autres espèces organiques dérivées du composé de base pourraient avoir un potentiel dans l'optique de découvrir des matériaux poreux inédits. D'une part, des chaînes alkyles de tailles variées pourraient être greffées sur l'azote : 2 éthyls, 2 propyls, ... mais également des groupements de longueur différente. D'autre part, on pourrait envisager une nouvelle famille de structurants inspirée de la précédente mais avec des molécules comportant des cycles latéraux à 6 carbones au lieu de 5 (Figure 21).

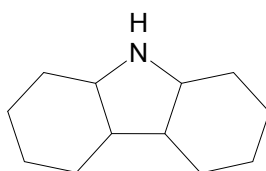


Figure 21 : Le composé dodécahydro-dicyclohexa[b,d]pyrrole.

Enfin, par manque de temps, chaque structurant n'a pu être testé que dans un faible nombre de conditions expérimentales, et il est clair que la diversification des paramètres de synthèse (composition chimique, dilution, nature des hétéroéléments : aluminium, ...) pourrait mener à la découverte de bien d'autres phases inédites.

Références bibliographiques

- [1] P. Cazeau, F. Duboudin, *Tetrahedron* 43 (1987) 2089
- [2] Y. Ito, T. Konoike, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 649
- [3] B. Harbuzaru, Thèse UHA (2003)
- [4] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* 304 (2004) 990
- [5] T. Blasco, A. Corma, M. Diaz-Cabanas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2635
- [6] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (2007) 89
- [7] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2277
- [8] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* 418 (2002) 414

Conclusions générales

Les zéolithes sont des tectoaluminosilicates microporeux cristallisés constitués d'un enchainement régulier de tétraèdres TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ge} \dots$) reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Les éléments de charpente sont disposés de manière à former des canaux selon 1, 2 ou 3 dimensions ; de plus, les pores doivent communiquer avec le milieu extérieur. Si la découverte des zéolithes remonte à 1756, il faudra attendre la seconde moitié du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle pour que leur emploi en industrie se généralise. La porosité des zéolithes leur confère des applications dans des domaines tels que la catalyse, l'adsorption ou la séparation. Bien qu'existant aussi à l'état naturel, la majeure partie des zéolithes utilisées actuellement à l'échelle industrielle est synthétiques. La synthèse de matériaux zéolithiques est régie par de nombreux paramètres (composition chimique, nature des atomes T, température et durée de synthèse ...), et la découverte de nouveaux matériaux destinés à des applications spécifiques suscite une recherche intense depuis quelques décennies dans les laboratoires du monde entier.

L'objectif de ce travail de thèse était d'obtenir de nouveaux solides poreux de type zéolithique, et pour y parvenir deux paramètres ont fait l'objet d'une attention particulière : la nature de l'hétéroélément associé au silicium et celle de l'agent organique structurant.

Le germanium est un élément dont les propriétés chimiques et physiques se rapprochent de celles du silicium, mais il existe aussi des différences notables (angle de liaison T-O-T plus faible pour le germanium notamment) expliquant pourquoi la substitution, partielle ou totale, des atomes de silicium par du germanium dans les gels de synthèse a été à l'origine de la découverte de nombreux solides poreux inédits (par exemple les matériaux de topologie **UOZ** et **UTL**). Cette démarche d'introduction de germanium dans les gels réactionnels a été poursuivie durant la thèse et a permis l'obtention de trois nouvelles phases dont la description constitue le principal objet de ce manuscrit, et dont les principales propriétés seront rappelées ci-après.

La molécule organique structurante possède un rôle fondamental dans la synthèse d'une zéolithe en étant responsable de l'édification de sa charpente minérale poreuse. Sa nature va déterminer, de façon plus ou moins directe, les caractéristiques du système poreux

formé (dimensionnalité, ouverture des canaux ...). Le choix de la molécule organique structurante s'avère donc crucial dans l'optique de découvrir de nouvelles phases zéolithiques.

Durant la thèse, trois stratégies de synthèse ont été menées vis-à-vis de l'agent structurant.

La première, qui s'apparente aux synthèses à "haut débit" utilisées en recherche pharmaceutique, consiste à choisir un structurant simple, généralement disponible dans le commerce, puis à réaliser des séries de synthèses en faisant varier les paramètres expérimentaux. Cette démarche a été entreprise avec le cation décaméthonium ; ce dernier a permis, suite à un large travail préliminaire de Lorgouilloux complété par la suite durant ma thèse, d'obtenir un nouveau silicogermanate microporeux nommé IM-17. Ce nouveau matériau peut être synthétisé pur dans un milieu réactionnel relativement concentré ($H_2O/T = 5$ ou 10) et avec un rapport Si/Ge aux alentours de 1,5. IM-17 possède d'intéressantes propriétés de stabilité et d'adsorption. La résolution structurale a révélé une topologie nouvelle, la charpente est interrompue et présente un système 3D de canaux à 12 et 10 atomes T. IM-17 possède un rapport atomique Si/Ge allant jusqu'à 5. La porosité d'IM-17 a été caractérisée par manométrie d'adsorption d'azote, son volume poreux a été estimé à $0,22\text{ cm}^3/\text{g}$ et sa surface B.E.T. à $470\text{ m}^2/\text{g}$. Le cation décaméthonium permet également de synthétiser des phases déjà connues et largement caractérisées, par exemple des matériaux de topologie **MFI**.

La deuxième stratégie de synthèse, largement employée par Zones notamment, est l'utilisation de familles de structurants. Durant la thèse, nous nous sommes intéressés aux dérivés d'imidazole, et 6 dérivés différents ont été engagés en synthèse hydrothermale, tout en variant les paramètres expérimentaux de manière analogue à celle décrite ci-dessus. Parmi ces agents structurants testés, deux ont été à l'origine de la découverte de deux germanosilicates inédits appelés respectivement IM-16 et IM-20. Le matériau IM-16, obtenu en présence du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium, est caractérisé par un système tridimensionnel de canaux avec des ouvertures à 10 et 8 éléments T. Sa topologie étant inédite, la Commission des Structures de l'Association Internationale des Zéolithes (IZA) lui a attribué le code structural **UOS**. Le rapport Si/Ge de la charpente du matériau IM-16 est légèrement supérieur à 1 et sa structure contient des ions fluorure occlus dans des unités d4r. Par ailleurs, la porosité de la zéolithe IM-16 peut être libérée par un traitement thermique sans que sa structure ne se dégrade, mais la phase calcinée est ensuite instable sous atmosphère humide à température

ambiante. Le matériau IM-20 est synthétisé à l'aide de l'ion 1-butyl-3-méthylimidazolium. Sa structure a été résolue à partir d'un diffractogramme de rayons X sur poudre avec un rayonnement synchrotron réalisé sur le matériau calciné. Elle est caractérisée par un système tridimensionnel de canaux à 12T et 10T interconnectés. Sa topologie étant nouvelle, un code structural est en cours d'attribution par la Commission des Structures de l'Association Internationale des Zéolithes. La charpente d'IM-20 contient des atomes Si et Ge selon un rapport de 2,23. Le germanosilicate IM-20 possède une surface spécifique et un volume microporeux importants et, comme cela a été observé sur IM-16, le matériau IM-20 est stable thermiquement sous atmosphère anhydre mais a tendance à s'amorphiser dès qu'il se retrouve en présence d'humidité. Enfin, les autres dérivés d'imidazole testés n'ont permis d'obtenir que des matériaux de topologies connues, parmi lesquels **UTL**, **MFI**, ZSM-12, ZSM-22 et ZSM-48.

Enfin, la troisième stratégie de synthèse menée dans le cadre de cette thèse consiste à élaborer un agent structurant original répondant à un "cahier des charges" spécifique puis à l'engager en synthèse hydrothermale. Ainsi, la molécule décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole a été préparée pour servir de base à la synthèse de plusieurs structurants. Un dérivé "spiro" a permis l'obtention en milieu (Si,Ge) de plusieurs matériaux connus, dont les zéolithes IM-12 (**UTL**) et ITQ-7 (**ISV**). En revanche, aucun essai en milieu purement silicique n'a permis d'obtenir une phase cristallisée. De même, en présence du dérivé diméthylé les solides IM-12, ITQ-17 (**BEC**) et ITQ-21 ont été synthétisés, et ce uniquement en milieu contenant du germanium. La difficulté de la préparation des agents structurants présentés ci-dessus et les faibles quantités obtenues n'ont permis de réaliser qu'un nombre très limité de tests en synthèse hydrothermale, or il est clair qu'une étude plus poussée pourrait permettre de découvrir des matériaux inédits. D'autres dérivés sont également envisageables, par exemple en variant la longueur des substituants alkyles greffés sur l'azote ou la taille des cycles latéraux.

Le rôle fondamental de l'agent structurant a donc bien été mis en évidence durant cette thèse, avec la description de trois structures inédites obtenues en milieu (Si,Ge) en présence de molécules organiques relativement simples. Si certains préconisent la modélisation moléculaire pour comprendre les interactions template-charpente et prédire les structures synthétisables à partir d'un structurant donné, les synthèses hydrothermales consistant à réaliser un balayage des différentes conditions expérimentales restent néanmoins indispensables pour découvrir de nouvelles structures zéolithiques. Vis-à-vis de l'agent

structurant, l'emploi plus ou moins concomitant des trois stratégies de synthèse paraît être la méthode optimale pour la recherche de phases inédites. Au rôle du template s'ajoutent d'autres paramètres non étudiés durant la thèse, comme l'introduction d'hétéroéléments tels que le gallium ou le bore, étoffant encore davantage l'éventail des combinaisons de réactifs dans les gels de synthèse, et permettant vraisemblablement de découvrir de nombreuses structures inédites supplémentaires.

Annexe 1 : Procédure d'échange ionique

Il est nécessaire avant d'engager certains structurants en synthèse de zéolithes d'effectuer un échange des ions bromure ou chlorure par les ions hydroxydes en utilisant une résine échangeuse d'ions (Dowex SBR LC NG, OH Form (Supelco)).

L'échange est effectué à température ambiante dans un flacon en polypropylène. Les structurants se présentent soit sous forme de solide, soit en solution aqueuse à 50 % massiques. Lorsque le structurant est solide, il faut préalablement le dissoudre dans un volume d'eau distillée correspondant à une masse équivalente à celle du structurant, afin d'obtenir une solution concentrée.

La solution de structurant est versée dans le flacon en polypropylène. La résine échangeuse d'ions est ensuite ajoutée à cette solution. Pour que l'échange soit total, il faut environ 1 g de résine pour $(1/n) \cdot 10^{-3}$ mol de structurant $R-Br_n$ ou $R-Cl_n$ (où R représente le cation organique). Le volume d'eau ajoutée ensuite est tel que la hauteur de la solution dans le flacon est environ le double de la hauteur de la couche de résine (Figure 1).

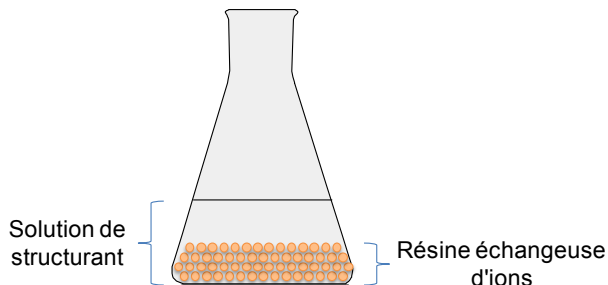


Figure 1 : Représentation schématique des volumes de résine et d'eau distillée nécessaires lors de l'échange anionique

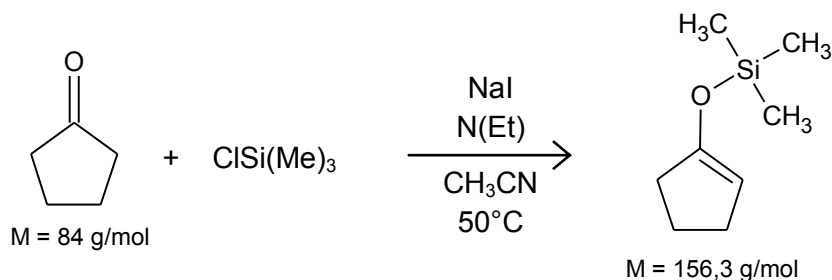
Le mélange est agité pendant 24 heures, puis la solution est séparée de la résine par filtration. La résine peut alors éventuellement être régénérée à l'aide de soude.

Un dosage acido-basique par HCl à 10^{-2} mol/L permet de déterminer la concentration en ions OH^- (et donc celle de $R(OH)_n$) et un dosage par RMN 1H , en présence de dioxane en tant qu'étalon interne, permet de déterminer la concentration totale en structurant ($R(OH)_n + RBr_n$), ce qui permet

d'établir si la réaction d'échange d'ions est totale. La spectroscopie ^1H RMN permet en outre de vérifier que le structurant organique ne s'est pas dégradé.

Le volume d'eau ajoutée lors de l'échange anionique étant relativement important, il est parfois nécessaire de concentrer la solution avant de pouvoir l'utiliser pour les synthèses de matériaux zéolithiques. La technique utilisée est alors la lyophilisation.

Annexe 2 : Synthèse du 1-triméthylsilyloxycyclopentène (Produit 1)



Mode opératoire

On prépare un bicol de 250 mL muni d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et mis sous argon. Dans l'ampoule de coulée, on met une solution de :

- 9,0 g de NaI sec (60 mmoles, 1 éq.)
- 60 mL de CH₃CN

que l'on fait tomber goutte à goutte durant 30 min dans une solution de :

- 5,0 g de cyclopentanone (5,3 mL, 60 mmoles)
- 6,5 g de ClSiMe₃ distillé (7,5 mL, 60 mmoles, 1 éq.)
- 9,1 mL de triéthylamine (65,3 mmoles, 1,1 éq.)

A la fin de l'addition, on met au reflux (bain à 50°C). On suit par RMN (prise d'essai de 10 µL dans CDCl₃ auquel on ajoute un peu de NH₃ aq. 1N afin de neutraliser, puis un peu de MgSO₄). Au bout de 7-8 h, la réaction est complète.

Traitement

La solution est versée dans NH₄Cl aq. 2N (50 mL) et extraite au pentane (4 x 15 mL), les phases organiques sont lavées à NH₄Cl aq. 2N (2 x 20 mL). On sèche la phase organique sur MgSO₄, évapore et obtient une résine rouge.

Purification

Le produit brut est distillé sous vide, bain à 80°C, vide de 10 Torr, le produit passe à 66°C.

- tête T_{éb} = 40-66°C (1 g, rendement ca. 11 %)
C'est un mélange de 25 % de cyclopentanone et de 75 % de dérivé silylé.
- cœur T_{éb} = 66°C (6,7 g, rendement 72 %)
Contient 1,5 % de cyclopentanone.

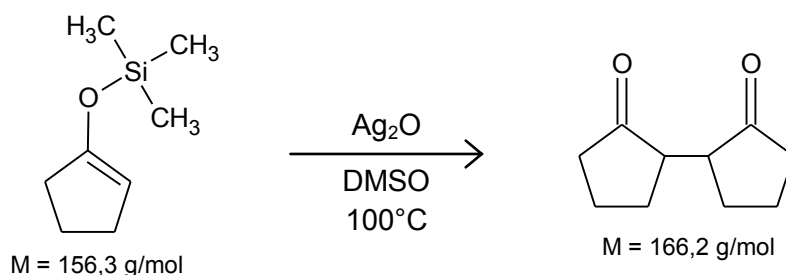
Remarques

Il se forme 3 phases en réalité :

- phase pentane (+ produit)
- phase CH₃CN
- phase aqueuse

La phase à laver et à garder est la phase pentane, la phase acétonitrile est extraite au pentane (de même que la phase aqueuse).

Annexe 3 : Synthèse de la bicyclopentane-2,2'-dione (Produit 2)



Mode opératoire

Dans un ballon de 100 mL de rodage 4 muni d'un réfrigérant et mis sous argon, on prépare une suspension de :

- 10,1 g de dérivé silylé (Produit 1, 65 mmoles)
- 15 g d'oxyde d'argent sec (65 mmoles, 1 éq.)
- 40 mL de DMSO (séché sur tamis 4A)

On chauffe cette suspension à 100°C durant 2 h avec bonne agitation magnétique (ou une agitation mécanique, sans réfrigérant).

Traitement

La solution est additionnée d'éther éthylique (100 mL) et filtrée sur un gros fritté sous faible vide par risque de colmatage (ou éventuellement sur un lit de terre d'infusoire). On peut aussi centrifuger directement, pour éviter qu'un fin précipité d'argent passe au travers du fritté.

La phase DMSO est extraite 3-4 fois à l'éther éthylique (100 mL), puis les phases organiques sont lavées 3 fois à NaCl 20 % et séchées sur MgSO_4 . On évapore les phases réunies et obtient une résine brunâtre (environ 3,45 g pour les 3 premières extractions, 0,2 g pour la dernière : 3,65 g en tout, rendement 68 %).

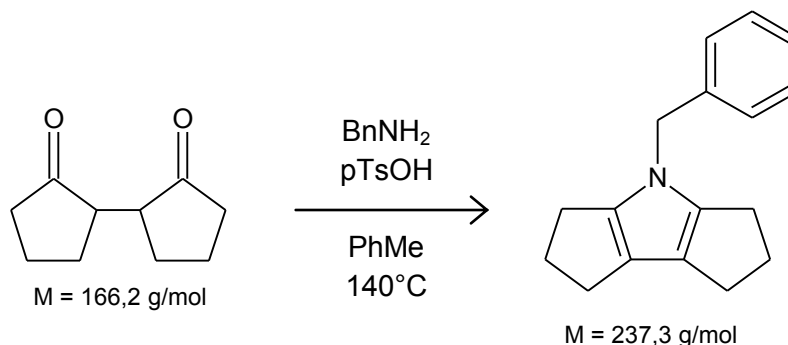
Purification

Le produit brut n'est pas purifié à ce stade, c'est un mélange équimolaire des isomères D,L et méso.

Remarques

Si l'on ajoute à la phase DMSO de la saumure, les extractions sont rendues difficiles par formation d'une émulsion. Il faut alors centrifuger pour séparer les phases et rassembler les solides qui s'agglomèrent dans la 1^{ère} phase inférieure qui contient le DMSO.

Annexe 4 : Synthèse du 4-benzyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-dicyclopent-[b,d]pyrrole (Produit 3)



Mode opératoire

Dans un ballon de 25 mL muni d'un Dean-Stark et d'un réfrigérant et mis sous argon, on prépare une solution de :

- 0,506 g de bicyclopentanone (Produit 2, 3 mmoles)
- 12 mg de pTsOH (acide paratoluènesulfonique)
- 0,32 mL de BnNH₂ (3 mmoles, 1 éq.)
- 10 mL de toluène sec

On chauffe cette solution à 140°C durant 5 h avec une bonne agitation magnétique pour avoir une bonne ébullition.

Traitement

La solution est filtrée sur une couche de 1 cm de silice dans un fritté sous faible vide, la silice lavée au mélange AcOEt/cyclohexane (50/50).

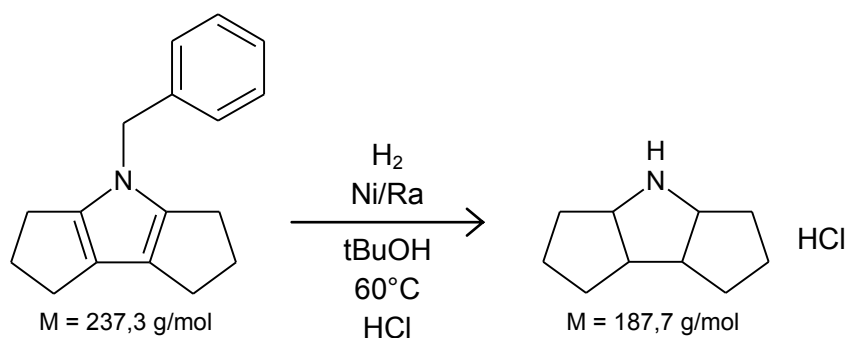
Après évaporation, on obtient une résine noire qui cristallise au congélateur (m = 0,655 g en tout, rendement 92 % brut. Il contient environ 20 % de toluène en poids, soit un rendement de 73 %).

Purification

Le produit brut n'est pas purifié à ce stade. Il se dégrade trop vite en chromatographie (probablement par oxydation).

Remarques

Il est conseillé d'utiliser le réactif rapidement après synthèse, afin de minimiser sa dégradation (il doit être obligatoirement conservé au congélateur).

Annexe 5 : Synthèse du décahydro-dicyclopenta[b,d]pyrrole (Produit 4)**Mode opératoire**

Dans un ballon de 500 mL, on prépare une solution de :

- 1,0 g de pyrrole brut (Produit 3, 4,2 mmol)
- 22 mL de tBuOH

On met environ 6 g de nickel de Raney humide et met sous hydrogène. On hydrogénolyse à 60°C avec une bonne agitation magnétique pendant 16 h.

On suit en RMN ¹³C pour s'assurer de la complétion de la réaction.

Traitement

La solution est centrifugée, le catalyseur lavé à EtOH 2 fois, on ajoute 0,5 mL de HCl 12N et évapore les solvants à sec. On obtient des cristaux gris qu'on lave à l'acétone 3 fois à 0°C.

Cristaux gris : m = 0,466 g, soit rendement 58 %

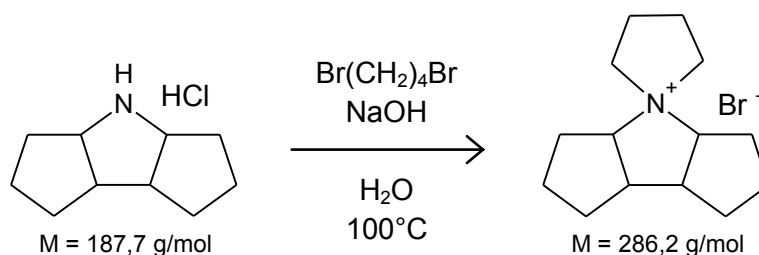
Purification

Le produit peut être purifié par recristallisation dans iPrOH, rendement 80 %.

Remarques

Le ballon d'hydrogène doit être remplacé au minimum 1 fois au cours de la réaction (idéalement 2 fois).

Annexe 6 : Synthèse du cation 1H-spiro[pyrrolidine-1',4-perhydro-dicyclopenta[b,d]pyrrol]-ium (Structurant M)



Mode opératoire

Dans un ballon de 100 mL, on porte à 100°C une solution de :

- 2,8 g de pyrrole cristallisé (Produit 4, 15 mmoles)
- 1,77 mL de dibromobutane (15 mmoles, 1 éq.)
- 31 mL de NaOH 1N

On chauffe pendant 2 h avec agitation sous argon. La réaction semble immédiate.

Traitement

La solution refroidie est extraite par CH₂Cl₂ (10 mL) pour éliminer la coloration brune. Puis l'eau est évaporée au rotavap sous vide de la pompe à palette (1 Torr, avec un piège à N₂ liquide), le résidu extrait 3 fois à CH₂Cl₂ (20 mL) jusqu'à épuisement.

On obtient des cristaux blancs, lavés une fois à l'acétone (m = 3,21 g, rendement 75 %).

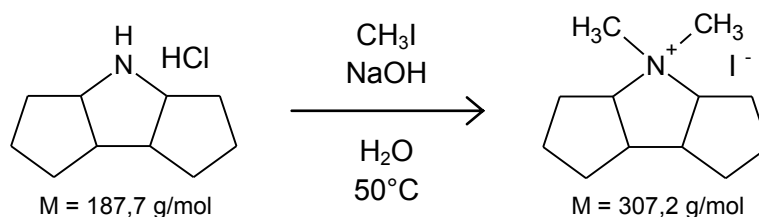
Purification

Le produit peut être purifié par recristallisation dans iPrOH.

Remarques

Néant.

Annexe 7 : Synthèse du cation N,N-diméthylperhydrodicyclopenta-[b,d]pyrrolium (Structurant N)



Mode opératoire

Dans un ballon de 100 mL, on porte à 50°C une solution de :

- 1,0 g de pyrrole cristallisé (Produit 4, 5,3 mmoles)
- 3,8 g d'iodure de méthyle (26,5 mmoles, 5 éq.)
- 15 mL de NaOH 1N

On chauffe pendant 3 h avec agitation.

Traitement

La solution est extraite 3 fois avec 50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées et on ajoute petit à petit du diéther jusqu'à précipitation totale du sel d'ammonium. Le précipité est filtré sur fritté et lavé à l'éther.

On obtient le produit sous forme de poudre blanche, que l'on sèche pour éliminer l'éther.

m = 1,50 g en tout, rendement 92%.

Purification

Le produit est pur à ce stade.

Remarques

Néant.