

Synthèse de métallophosphates microstructurés obtenus par génération in situ de l'agent structurant

Khouloud Tawbi

▶ **To cite this version:**

Khouloud Tawbi. Synthèse de métallophosphates microstructurés obtenus par génération in situ de l'agent structurant. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français. NNT : 2012MULH7272 . tel-00833362

HAL Id: tel-00833362

https://theses.hal.science/tel-00833362

Submitted on 12 Jun 2013

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

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline : Chimie
Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494)

Khouloud TAWBI

Sujet

Synthèse de métallophosphates microstructurés obtenus par génération *in situ* de l'agent structurant

Soutenue le 18 Décembre 2012

Commission d'examen :

Dr. Thierry Loiseau	Rapporteur	Université de Lille 1
Dr. Florence Porcher	Rapporteur	CEA-Saclay
Dr. Francois Garin	Examinateur	Université de Strasbourg
Pr. Angélique Simon-Masseron	Directeur de thèse	Université de Haute Alsace, Mulhouse
Dr. Joël Patarin	Directeur de thèse	Université de Haute Alsace, Mulhouse

A mes Parents

A Kassem

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe matériaux à porosité contrôlée (IS2M,Mulhouse) sous la direction d'Angélique Simon-Masseron, Professeurs à l'Université de haute Alsace et Joël Patarin, Directeur de Recherche au CNRS.

Tout d'abord je tiens à remercier le Professeurs Angélique Simon-Masseron pour tout ce qu'elle m'a apporté durant cette thèse, son encadrement, son soutien, son écoute et sa grande disponibilité et pour ses conseils qui ont été une source de motivation permanente.

Mes remerciements vont également au Docteur Joël Patarin qui m'a fait bénéficier de sa précieuse expérience, son soutien, son encadrement, et de ces conseils tout au long de ces trois années.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Thierry Loiseau, Directeur de recherche (CNRS) à l'institut Lavoisier (Versailles), à Mademoiselle Florence Porcher, Maitre de conférences au laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (Nancy) qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce manuscrit et de participer au jury de cette thèse.

Je remercie également tous ceux qui m'ont apporté leur aide et ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier à L. Josien et Laure Michelin pour les analyses par diffraction de rayons X, D. Le nouen pour les analyses résonnance magnétique nucléaire du liquide, S. Rigolet pour les analyses par résonnance magnétique nucléaire du solide, H. Nouali pour les analyses thermiques, ainsi que J. L. paillaud pour la résolution des structures. Merci également à Mme J. Pêche et R. Meyer ; secrétaires de l'équipe, pour leur disponibilité.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres de l'équipe pour leur contribution à une bonne ambiance de travail

J'aurai toujours des souvenirs particuliers que j'ai passé avec Mariam, Natacha, Atika, guylaine, Lydie, Taissire, Lama, Souhila et Nabila.

Ma gratitude va également aux professeurs J. Toufaily et T. Hamieh responsables du Laboratoire de Chimie analytique, de Matériaux, Surfaces et Interfaces de l'Université Libanaise à Beyrouth.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I. Etude bibliographique sur les matériaux microporeux

I.1 Les matériaux zéolithiques……... 3
I.1.1Historique…… 3
I.1.2 Définition et structure……. 4
I.2 Les métallophosphates…….. 6
I.2.1 Les gallophosphates…… 6
I.2.2 Les aluminophosphates……... 13
I.3 Rôle et nature de l'agent structurant ……... 14
I.4 Nature du solvant…….. 22
I.4.1 Synthèse hydrothermale…….. 22
I.4.2 Synthèse solvothermale…….. 22
I.4.3 Synthèse ionothermale…… 23
I.5 Génération *in situ* de l'agent structurant…….. 25
I.5.1 Synthèse d'aluminophosphates par génération *in situ* de l'agent structurant….. 26
I.5.2 Synthèse de gallophosphates par génération *in situ* de l'agent structurant…..… 27
I.5.3 Synthèse de zincophosphates par décomposition *in situ* d'organophosphoramide…….. 31
I.5.4 Synthèse d'aluminophosphates par décomposition *in situ* de l'un des composés du mélange eutectique…… 32
I.6 Propriétés générales et applications des métallophosphates…….…….. 33
Références..... 36

Chapitre II. Procédés expérimentaux et techniques de caractérisation

II.1 Partie expérimentale (Synthèse)…….. 42
II.1.1 Sources de réactifs…….. 42
II.1.2 Protocoles de synthèse……... 43
II.2 Techniques expérimentales de caractérisation…… 45
II.2.1 Etude morphologique……. 45
II.2.1.1 Microscopie optique…… 45
II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)……. 45
II.2.2 Diffraction de rayons X sur poudre…… 46
II.2.3 Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)…… 46
II.2.4 Résonance magnétique nucléaire……... 47
II.2.4.1 RMN du liquide……... 47
II.2.4.2 RMN du solide…… 48
II.2.5 Analyses élémentaires ……... 49
II.2.5.1 Analyses chimiques …… 49
II.2.5.2 Analyses par microsonde électronique (EDX)…… 50
Références……. 50

Chapitre III. Synthèse de gallophosphates et aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* de l'hexaméthylphosphoramide

III.1 Etude de la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide……. 51
III.1.1 Influence de la température et de la nature du solvant……. 54
III.1.2 Influence de l'acidité du milieu réactionnel……. 55
III.1.3 Mécanismes de décomposition de l'hexaméthylphosphoramide…….. 55
III.2 Synthèse de gallophosphates……. 61
III.2.1 Résultats des synthèses…… 61
III.2.2 Diffraction de rayons X…… 63
III.2.3 RMN liquide du proton……. 64
III.2.4 RMN liquide du phosphore 31…… 66
III.3 Synthèse d'aluminophosphates…….. 68
III.3.1 Résultats des synthèses……. 68
III.3.2 Diffraction de rayons X…… 69
III.3.3 RMN liquide du proton……. 70
III.4 Conclusion…… 72
Références……. 72

Chapitre IV. Synthèse de gallophosphates et aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* d'oxyde de tripyrrolidinophosphine

IV.1 Etude de la décomposition de l'oxyde de tripyrrolidinophosphine (TPAT)……. 74
IV.1.1 Influence de la température et de la nature du solvant……. 77
IV.1.2 Influence de l'acidité du milieu réactionnel……. 77
IV.1.3 Mécanismes de décomposition de la TPAT…… 78
IV.2 Synthèse de gallophosphates et aluminophosphates……. 83
IV.2.1 Diffraction de rayons X……. 84
IV.2.2 RMN liquide du proton ……. 85
IV.3 Conclusion……. 86
Références……. 87

Chapitre V. Synthèse de gallophosphates et aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* de l'hexaéthyltriaminophosphine

V.1 Etude de la décomposition de l'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT)……... 88
V.1.1 Influence de la température et de la nature du solvant……... 90
V.1.2 Influence de l'acidité du milieu réactionnel…….. 91
V.I.3 Mécanisme de décomposition de HEPT……. 92
V.2 Synthèse de gallophosphates…….. 97
V.2.1 Résultats des synthèses…….. 97
V.2.2 Diffraction de rayons X…… 99
V.2.3 RMN liquide du proton……. 99
V.3 Synthèse d'aluminophosphates…… 10
V.3.1 Résultats des synthèses……. 101
V.3.2 Diffraction de rayons X……. 103
V.3.3 RMN liquide du proton…….. 106

V.3.4 Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique…….. 107
V.3.5 RMN du solide du proton…….. 107
V.3.6 RMN du solide du phosphore 31……... 108
V.3.7 RMN du solide de l'aluminium 27…… 109
V.3.8 Composition chimique……... 110
V.4 Conclusion……. 111
Références…… 112
…….

Chapitre VI. Synthèse de gallophosphates et aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* de la trimorpholinophosphine

VI.1 Synthèse de gallophosphates……. 113
VI.1.1 Résultats des synthèses…… 113
VI.1.2 Diffraction de rayons X…… 114
VI.1.3 RMN liquide du proton…… 115
VI.2 Synthèse d'aluminophosphates……. 116
VI.2.1 Résultats des synthèses…… 116
VI.2.2 Diffraction de rayons X…….. 117
VI.2.3 RMN liquide du proton…… 117
VI.3 Conclusion…… 119
Références…… 119
…….
RESUME – CONCLUSION GENERALE 120
PERSPECTIVES 123

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Un des principaux enjeux de la recherche dans le domaine des matériaux microporeux cristallisés est la découverte de nouvelles phases présentant des propriétés intéressantes dans les domaines de la catalyse, l'adsorption sélective de gaz, la filtration, et les échangeurs d'ions. Parmi ces matériaux microporeux, les métallophosphates et plus précisément les gallophosphates et les aluminophosphates ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur grande diversité de taille de pores. La spécificité de ces matériaux réside également dans la particularité de l'atome de gallium et d'aluminium à adopter des coordinences variées (coordinences IV, V, VI). Ces matériaux sont généralement préparés par voie hydrothermale ou solvothermale en présence d'une molécule, généralement organique, qui joue le rôle d'agent structurant (agent directeur de structure).

En 1996, notre équipe a orienté un de ses axes de recherche sur la synthèse de nouveaux aluminophosphates microporeux en utilisant une nouvelle procédure de synthèse qui consiste en la génération *in situ* de l'agent structurant au cours de la synthèse. Dans cette optique il semble opportun de chercher des molécules organiques instables dans le milieu réactionnel, afin de générer par décomposition *in situ* les molécules qui vont jouer le rôle d'agent structurant. Ainsi, les alkylphosphoramides ont été utilisés dans les systèmes aluminophosphate et gallophosphate. Cette thèse propose d'appliquer cette procédure dans les deux systèmes aluminophosphates et gallophosphates, en utilisant des composés phosphorés « les organophosphoramides $C_nH_mN_xO_yP_z$» (n, m, x, y, z, nombres entiers compris entre 1 et 30) servant à la fois de source de phosphore et de précurseur d'agent structurant. Cette voie permet également de réduire le nombre de réactifs. L'objectif de cette voie de synthèse est d'obtenir de nouvelles phases métallophosphates en faisant varier la chimie du milieu réactionnel *via* un relargage progressif de l'agent structurant dans le milieu de synthèse.

L'objectif de cette étude est de préparer des gallo- et aluminophosphates cristallisés microstructurés présentant si possible une structure originale.

Le manuscrit s'articule autour de six chapitres dont le contenu est résumé ci-dessous :

- Le premier chapitre, bibliographique, fait le point sur les matériaux microporeux cristallisés, les zéolithes et les métallophosphates (aluminophosphates et

gallophosphates). Il porte également sur les matériaux obtenus par génération *in situ* de l'agent structurant.

- Le deuxième chapitre décrit les différents procédés de synthèse ainsi que les techniques de caractérisation utilisés dans le cadre de cette étude.
- Le troisième chapitre présente les travaux réalisés avec l'hexaméthylphosphoramide (étude effectuée par RMN ^{1}H et ^{31}P sur la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide, synthèse de gallo- et aluminophosphates).
- Le chapitre IV traite de la synthèse de gallo- et aluminophosphates à partir de l'oxyde de tripyrrolidinophosphine comme source de phosphore et de précurseur d'agent structurant.
- Finalement les chapitres V et VI concernent l'étude de l'hexaéthyltriaminophosphine et la trimorpholinophosphine, respectivement, pour la synthèse de gallo- et aluminophosphates.

Chapitre I

Etude bibliographique sur les matériaux microporeux

Parmi les solides poreux, ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Leurs propriétés et leurs domaines d'application sont étroitement liés à la taille de leurs pores. D'après la classification IUPAC (international Union of Pure and Applied Chemistry) [1], ils sont classés suivant le diamètre de leurs pores (Ø) (Figure I.1). On distingue les matériaux macroporeux (Ø>50 nm), mésoporeux (2<Ø<50 nm) et microporeux (Ø<2 nm). Tous ces solides dont le diamètre des pores peut atteindre quelques dizaines de nanomètre peuvent être considérés comme des solides nanoporeux.

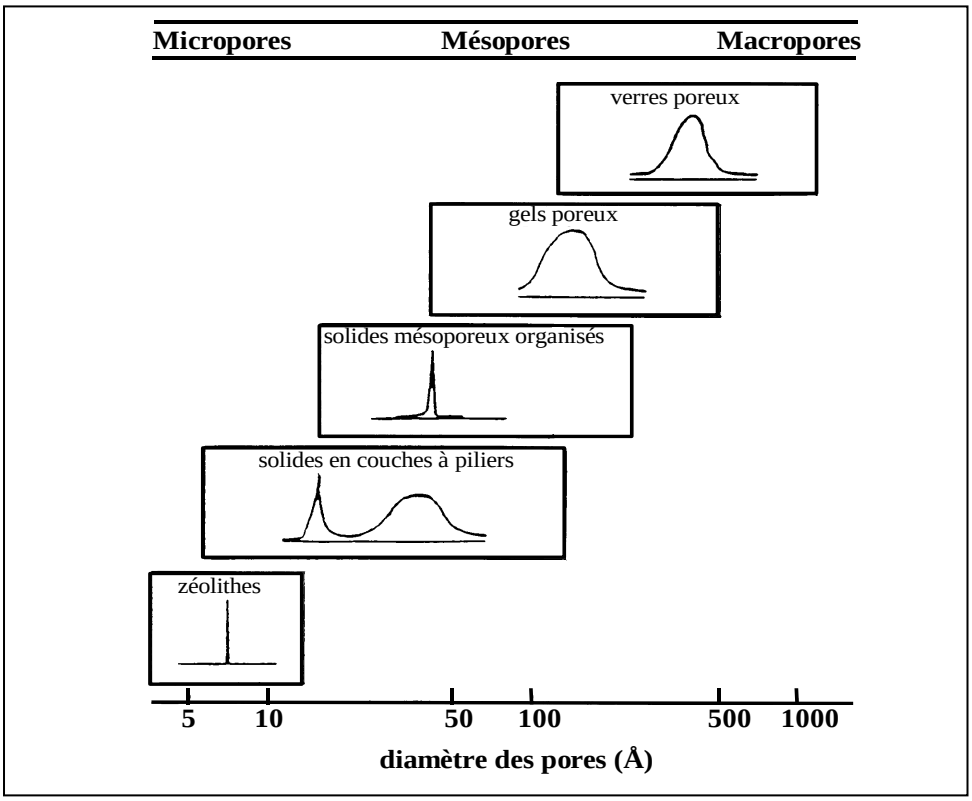


Figure I.1 : Classification des matériaux poreux selon leur distribution en taille de pores [2].

I.1 Les matériaux zéolithiques

I.1.1 Historique

Le terme zéolithe (ou zéolite), trouvé pour la première fois dans la littérature scientifique au XVIII^{ème} siècle, est dérivé des deux mots grecs *zéo* (je bous) et *lithos* (pierre). Les

observations réalisées par le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt sont à l'origine de cette désignation [3]. Il a constaté que pendant un chauffage rapide, certains minéraux (comme la stilbite) semblaient fondre et bouillir en même temps, en dégageant une énorme quantité de vapeur d'eau. Ce phénomène de gonflement peut en outre être répété après l'exposition du minéral à l'air humide.

Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques importantes et une géométrie de pores bien définie. Ces deux caractéristiques confèrent aux zéolithes de nombreuses applications. Elles sont par exemple utilisées pour la purification de gaz par adsorption sélective [4]. Pour les matériaux aluminosiliciques, la présence de cations qui compensent le déficit de charge de la charpente minérale permet de les utiliser comme échangeurs d'ions [5]. De plus, le remplacement partiel (ou total) des cations de compensation par des protons confère aux zéolithes des propriétés acides. Elles peuvent être utilisées dans le domaine de la catalyse acide.

En 1986, St Claire Deville s'intéressa à la synthèse des zéolithes et réalisa la première synthèse hydrothermale de la levyne (une zéolithe naturelle de type structural LEV) [6]. Les premières synthèses de zéolithes conduisant à de grandes avancées ne remontent qu'aux années 1940 avec entre autres, les travaux de Barrer [7, 8]. Il propose la synthèse d'une zéolithe analogue à la mordénite (type structural MOR). Les conditions mises en œuvre sont proches de celles rencontrées dans les terrains géologiques où cristallise habituellement cette zéolithe. Les pressions et les températures sont très élevées (T > 200 °C, P > 100 bar). Les matériaux obtenus dans ces conditions ne possèdent pas de grandes porosités.

I.1.2 Définition et structure

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates et sont caractérisées par une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. T représente généralement les éléments silicium et aluminium (figure I.2). Les zéolithes possèdent des canaux et/ou des cavités de taille moléculaire communiquant avec le milieu extérieur. Ces tamis moléculaires cristallisés présentent une porosité ordonnée à longue distance renfermant des cations de compensation échangeables, de l'eau, des sels et/ ou des molécules organiques. La taille des ouvertures des pores peut être définie par le nombre d'atomes (T) qui composent les ouvertures. Ainsi pour

la zéolithe faujasite (type structural FAU), les ouvertures sont délimitées par 12 atomes T (T = Si, Al) ce qui correspond à un diamètre de l'ordre de 0,74 nm.

Les différentes architectures zéolithiques sont répertoriées dans l'Atlas des zéolithes [9] (consultable via Internet à l'adresse suivante **http://www.iza-structure.org/databases/.**
A ce jour 201 types structuraux différents de zéolithes et matériaux apparentés sont répertoriés par l'International Zeolite Association (IZA). Un code de trois lettres capitales a été attribué à chaque topologie de charpente. Ces acronymes relèvent eux-mêmes de l'arbitraire de ceux qui ont préparé ou commercialisé les solides microporeux associés.

L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation +III) à la place d'un atome de silicium (+IV) dans la charpente induit un défaut de charge qui est compensé par les cations. Les zéolithes sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition :

$$M^{n+}{}_{x/n}\,[(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y]^{x-}\,,\,zH_2O$$

où M^{n+} est un cation métallique échangeable ex : Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, K^+.

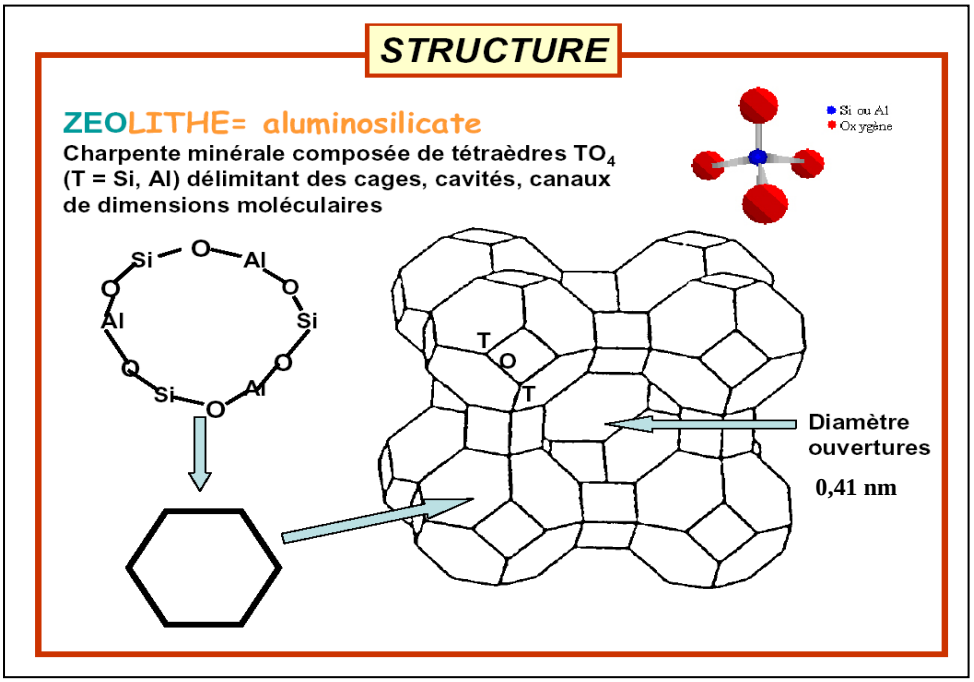


Figure I.2 : Représentation de la structure de la zéolithe de type structural LTA.

I.2 Les métallophosphates

La deuxième famille de solides microporeux cristallisés est celle des métallophosphates. Ils ont une structure apparentée à celle des zéolithes, les éléments étant simplement de nature différente (T = P, Al, Ga,..). Peu de métallophosphates existent à l'état naturel. Le premier fut découvert en 1825 par Steinmann. Il s'agit du ferroaluminophosphate cacoxenite dont la structure microporeuse fut déterminée en 1983 par Moore et Shen [10]. Ce composé est remarquable de part la taille de ses pores gigantesques qui présentent des ouvertures à 48 atomes T (T = Fe, P, Al). Ce minéral naturel reste à ce jour le seul à posséder d'aussi larges canaux. Les chercheurs de la société Union Carbide ont réalisé, au début des années 1980 les premières synthèses d'aluminophosphates microporeux cristallisés [11]

Parmi les métallophosphates se trouvent notamment les aluminophosphates (T = P, Al), les gallophosphates (T = P, Ga), les zincophosphates (T = P, Zn).

I.2.1 Les gallophosphates

Après les premières synthèses d'aluminophosphates réalisées par Wilson et coll. [11], la recherche dans le domaine des solides microporeux à base de phosphore s'est élargie au travers de l'utilisation d'autres éléments. Parmi ces nouveaux matériaux, les gallophosphates ont pris une place importante. En effet le gallium peut adopter les coordinences 4, 5, et 6, se trouvant ainsi localisé au centre d'un tétraèdre, d'une bipyramide trigonale ou d'un octaèdre, respectivement [12]. Dans les deux derniers cas, le gallium forme des liaisons supplémentaires avec des groupements hydroxyle, des molécules d'eau, des atomes de fluor ou même parfois avec l'atome d'azote de molécules d'amine jouant le rôle d'agents structurants [13, 14].

Certaines phases gallophosphates ont une similitude structurale avec les zéolithes (par exemple, $GaPO_4$-LTA [15] et zéolithe LTA [16]) et avec les aluminophosphates (par exemple, $GaPO_4$-12 [13] et $AlPO_4$-12 [17]) Le tableau I.1 regroupe quelques exemples de gallophosphates obtenus en milieu non fluoré. Parmi les matériaux, il est à noter que le gallophosphates Mu-6 [18] présente de larges pores avec des cycles à 20 tétraèdres.

L'introduction d'ions fluorure dans le milieu réactionnel a permis d'obtenir de nombreux gallophosphates comme par exemple la Clovérite (type structural -CLO), qui est le matériau microporeux cristallisé, obtenu par synthèse, présentant une des plus grande porosité connue à

ce jour pour un système tridimensionnel de canaux [19]. Les ouvertures des cages présentes sont délimitées par des cycles à 20 tétraèdres TO_4 (T= Ga, P) (1,32 nm). Un autre fluorogallophosphate présentant une structure tridimensionnelle et des ouvertures de pores à 20 tétraèdres est le matériau ICL-1[20].

L'introduction d'anions fluorure dans le milieu de synthèse de gallophosphates a permis d'augmenter de façon considérable la diversité des phases formées (quelques exemples regroupés dans le tableau I.2). Ce résultat est dû au fait que les anions fluorure jouent des rôles très variés et complexe lors de la synthèse. Le fluor se retrouve en effet incorporé dans la charpente de la plupart des gallophosphates. Il apparaît donc, qu'à côté de son rôle de minéralisateur, le fluor participe à l'élaboration même de la structure du matériau et à donc une influence sur la nature de la phase formée.

Il est possible de distinguer trois types d'environnements différents du fluor dans les matériaux: le fluor terminal, le fluor pontant, ou l'anion fluorure occlus dans les unités D4R. Dans les gallophosphates de type structural LTA et –CLO, par exemple, les anions fluorure jouent un rôle de structurant puisqu'ils se trouvent localisés à l'intérieur de cages de type double cycle à 4 tétraèdres (D4RF). Il s'agit d'une unité cubique (D4RF: double cycle à 4 tétraèdres) constituée de huit atomes T (T = Ga, Al, P…) et d'un atome de fluor occlus au centre du cube. Un grand nombre de matériaux contenant cette unité ont déjà été synthétisés à Mulhouse par exemple Mu-5 [21]. Il convient de noter que ces solides ne sont obtenus qu'en milieu fluorure. Il semble que le fluor joue ici un rôle de structurant en stabilisant cette unité de construction.

Les anions fluorure peuvent également faire partie intégrante de la charpente minérale comme dans le gallophosphate de type structural CHA, ainsi que dans la plupart des matériaux ULM où ils pontent deux atomes de gallium.
Dans certains composés le fluor peut être localisé en position terminale Ga-F, de la même manière que des groupements OH, et établit ainsi de fortes liaisons hydrogène avec l'amine occluse dans le matériau (par exemple $GaPO_4$-CJ2, ULM-9).

Il existe également des composés qui présentent plusieurs types d'environnements du fluor comme l'ULM-5 où le fluor est localisé dans des cages D4R mais ponte également deux atomes de gallium. Le fluor joue donc, des rôles variés et a une réelle influence sur la nature

et les caractéristiques des produits obtenus. Cette voie de synthèse en milieu fluoré a permis d'obtenir un grand nombre de structures nouvelles, tel que les séries de fluorogallophosphates microporeux MIL-n (Materials of Institut Lavoisier), Mu-n (Mulhouse) et ULM-n (université Le Mans) qui ont été obtenus en utilisant des amines cycliques ou linéaires. Par exemple, la molécule DABCO (diazabicyclo [2,2,2] octane) a conduit à l'obtention des phases ULM-1 et ULM-2 [22, 23], alors que l'utilisation de diaminoalcanes possédant des longueurs de chaînes carbonées variables permet l'obtention des gallophosphates ULM-3, 4, 5 et 6 [24, 25, 26].

Tableau I.1 : Quelques exemples de gallophosphates obtenus en milieu non fluoré					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
$GaPO_4$-12	Ethylènediamine	$Ga_3P_3O_{12}(C_2N_2H_8).\ H_2O$	Monoclinique, $P2_1/c$ a=14,656 Å, b=9,625 Å, c=9,672 Å, β=97,9°	[3D] (Système 1D de canaux à 8T)	[13]
$GaPO_4$-14	Isopropylamine	$Ga_8P_8O_{32}\ (C_3H_9N)_2.\ 4H_2O$	Triclinique, $P\bar{1}$ a=9,601 Å, b=9,757 Å, c=10,701 Å, α=74,2°, β =75,01°, γ=88,48°	[3D] (Système 2D de canaux à 8T)	[27]
$GaPO_4$-15	Guanidine (se décompose en ammoniac)	$Ga_2P_2O_8(OH)(H_2O)(NH_4).\ H_2O$	Monoclinique, $P2_1/n$ a=9,689 (1)Å, b=9,703(1) Å, c=9,788(1) Å, β=102,78(2)°	[3D] (Système 3D de canaux à 8T)	[28]
$GaPO_4$-21	Diméthylamine	$Ga_3P_3O_{12}(OH)(C_2H_8N)$	Monoclinique, $P2_1/n$ a=8,787(1) Å, b=17,783(3) Å, c=9,204(1) Å, β=109,56(1)°	[3D] (Système 1D de canaux à 8T)	[29]
JGP-L1	Tétraéthylènepentamine	$Ga_6P_5O_{20}(OH)_4(HPO_4)_2(C_8H_{28}N_5)$. $3H_2O$	Othorhomique, $Pna2_1$ a=16,422 Å, b=11,898 Å c=18,730 Å	[2D]	[30]
JGP-5	Trans-1,4-diaminocyclohexane	$Ga_2P_2O_8\ (OH)_2(C_6H_{10}\ (NH_3)_2$	Monoclinique, Cc a=25,740 Å, b=5,412 Å, c=9,888 Å, β=94,32°	[2D]	[31]

[(a)] Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Ga ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses). **Mu** : Université de Mulhouse

Tableau I.1 (suite) : Quelques exemples de gallophosphates obtenus en milieu non fluoré					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
JGP-8	1,3-diaminopentane	$Ga_4P_5O_{22}H_5$ ($C_5N_2H_{16}$)	Orthorhomique, Pbcn a=25,158(5) Å, b=9,054(2) Å, c=10,166(2) Å	[3D](Système 3D de canaux à 10T)	[32]
Mu-6	1, 4, 8,11-tétraazacyciotétradecane (cyclam)	$Ga_{12}P_{16}O_{52}(OH)_{12}(C_{10}H_{24}\ N_4)_4$	Monoclinique, C2/c a=8,842 Å, b=l7,781 Å, c=15,805 Å, β=92,05(3)°	[3D] (Système 2D de canaux à 20T)	[18]
Mu-8	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine	$Ga_{12}P_{12}O_{48}(OH)_4(C_6H_{18}\ N_2)_2.$ $4H_2O$	Monoclinique, $P2_1/c$ a=9,513 Å, b=9,0486 Å, c=17,490 Å, β=114,7°	[3D] (Système 1D de canaux à 8T)	[33]
Mu-18	N-méthylpipérazine	$Ga_{24}P_{24}O_{96}(OH)_8(C_5H_{14}N_2)_4.$ $4H_2O$	Orthorhombique, Aba2 a = 18,035 Å, b = 10,513 Å, c = 14,293 Å	[3D] (Système 2D de canaux à 8T)	[34]
2D-GAPON	NH_4^+	$GaPO_4(HO)(NH_4)$	Monoclinique, $P2_1/m$ a=8,564 Å, b=6,039 Å c=4,4883 Å, β=98,05°	[2D]	[35]
3D-GAPON	NH_4^+	$Ga_2P_3O_{12}(NH_4)_3$	Monoclinique, C2/c a=13,462 Å b=10,301 Å, c=8,992 Å, β=111,28°	[3D] (Système 1D de canaux à 12T)	[35]

[(a)] : Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Ga ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses). **Mu** : Université de Mulhouse

Tableau I.2 : Quelques exemples de gallophosphates obtenus en milieu fluoré					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques[(a)]**	**Réf.**
ULM-3	Diaminopropane	$Ga_3P_3O_{12}F_2(C_3H_{12}N_2).H_2O$	Orthorhombique, Pbca a=10,154(1) Å, b=18,393(2) Å c=15,773(2) Å	[3D] (Système 1D de canaux à 10T) (Système 2D de canaux à 8T)	[24]
ULM-4	Diaminopropane	$Ga_3P_3O_{12}F_2(C_3H_{12}N_2)_{0,75}.0,5H_2O$	Monoclinique, $P2_1/n$ a=8,674(1) Å, b=10,190(2) Å, c=16,826(3) Å, β=94,21(2)°	[3D] (Systèmes 1D de canaux à 8T et à 10T)	[25]
Mu-20	Ethylènediamine	$Ga_3P_3O_{12}F_3(N_2C_2H_{16})$	Quadratique, $P4_2/ncm$ a=10,043 Å, c=13,828 Å	[3D] (Système 2D de canaux à 7T et 8T)	[36]
JGP-4	Triéthylènetétramine	$Ga_7P_8O_{32}F_4(C_6H_{20}N_4)_2.(H_3O^+)_3.H_2O$	Quadratique, $P\bar{4}2_1c$ a=15,461 Å, c=9,3233 Å	[3D] (Système 1D de canaux à 8T et à 4T)	[37]
GaPO-CJ2	Hexaméthylènetétramine (cations ammonium)	$GaPO_4F_{0,5}(OH)_{0,5}(NH_4)_{0,93}.0,07H_3O$	Orthorhombique, $P2_12_12_1$ a=9,593(2) Å, b=9,742(2) Å, c=9,981(2) Å	[3D] (Système 1D de canaux à 8T)	[38]

[(a)] : Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Ga ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses). **ULM** : Université le Mans, **Mu** : Université de Mulhouse.

Tableau I.2 : Quelques exemples de gallophosphates obtenus en milieu fluoré					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
Mu-12	Ethylènediamine	$Ga_{20}P_{16}O_{72}F_4(C_2N_2H_{10})_4$	Monoclinique, $P2_1/n$ a=14,3753(9) Å, b=11,9410(7) Å, c=10,1760(6) Å, β=91,102(5) °	[3D] (Système 1D de canaux à 9T)	[39]
Mu-17	3-(2-aminoéthylamino) propylamine	$Ga_6P_7O_{30}F_2(C_{10}N_6H_{39})$	Triclinique, $P\bar{1}$ a=10,283(11) Å, b=12,096(12) Å, c=16,91(2) Å, α=76,07(11)°, β =72,38(7)°, γ=65,20(7)°	[3D] (Système 1D de canaux à 12T)	[40]
Mu-23	1,4-diméthylpiperazine	$Ga_5P_4O_{16}$ $(C_6H_{15}N_2)(C_6H_{16}N_2)$ $F_6(H_2O)_2$ $.4H_2O$	Triclinique, P1 a=8,735(11) Å, b=8,864(5) Å, c=12,636(10) Å, α=98,36(5) °, β =100,18(8)°, γ=115.84(7) °	[2D]	[41]
Mu-28	1,4-diméthylpipérazine	$Ga_{20}P_{20}O_{80}(OH)_6F_6(H_2O)_4(C_6H_{16}N_2)_6.8H_2O$	Monoclinique, $P2_1$ a=13,23(1) Å, b=15.40(1) Å, c=14,80(1) Å, β=95,10(9)°	[3D] (Système 3D de canaux à 12T)	[42]
MIL-30	Diméthylamine et Diaminopropane	$Ga_3P_3O_{12}F_3(N_2C_3H_{12})$ (NC_2H_7)	Orthorhombique, $P2_12_12_1$ a=8,8107(2) Å, b=10,2258(2) Å, c=20,9082(3) Å	[2D]	[43]

[(a)] : Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Ga ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses). **MIL** : Materials of Institut Lavoisier, **Mu** : Université de Mulhouse,

I.2.2 Les aluminophosphates

En 1982, les chercheurs de l'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux ne comportant pas de silicium [11]. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres AlO_4 et PO_4 connectés entre eux par les atomes d'oxygène et formant, comme dans le cas des zéolithes, un réseau de cavités et de tunnels de dimensions moléculaires communiquant avec le milieu extérieur.

Un certain nombre d'aluminophosphates présente des topologies de charpente identiques à celles des zéolithes (par exemple, l'$AlPO_4$-34 est un analogue de la chabazite (CHA) [44]), et de nombreux composés avec des topologies de charpentes originales ont été synthétisées. C'est le cas par exemple de l'aluminophosphate $AlPO_4$-11 (AEL) [45], $AlPO_4$-18(AEI) [46] ou de l'$AlPO_4$-36 (ATS) [47]

Comme pour les gallophosphates, les aluminophosphates présentent une très grande diversité de taille de pores par rapport aux zéolithes. Ainsi, en 1988, Davis et coll. ont synthétisé l'aluminophosphate VPI-5 de type structural VFI (figure I.3) qui est le premier composé microporeux synthétique présentant un réseau monodimensionnel de canaux délimités par des ouvertures contenant dix-huit polyèdres, correspondant à un diamètre libre d'environ 12 Å [48].

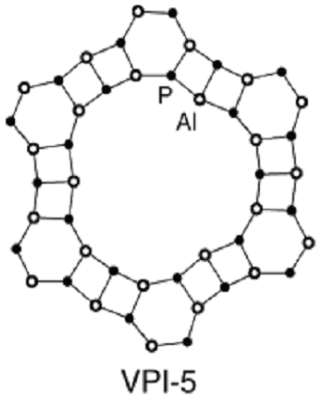


Figure I.3: Vue de la structure de l'aluminophosphate VPI-5 montrant les ouvertures des canaux délimitées par dix-huit polyèdres.

L'extension des milieux de synthèse avec, comme dans le cas des zéolithes, l'utilisation de solvants tels que les glycols a permis en 1992 la synthèse de l'aluminophosphate JDF-20 [49] qui possède un système de canaux délimités par des ouvertures à 20 tétraèdres.

La préparation des aluminophosphates en milieu fluorure a également été explorée. Le fluor se retrouve principalement sous trois formes également (fluor pontant, fluor terminal et fluor occlus dans des D4R). L'Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC, IS2M) de Mulhouse possède depuis longtemps un savoir faire dans la synthèse de matériaux zéolithiques à partir d'un milieu réactionnel contenant des ions fluorure.

Les tableaux I.3 et I.4 présentent quelques exemples d'aluminophosphates obtenus en milieu non fluoré et fluoré, respectivement.

Comme nous l'avons vu précédemment, les charpentes tridimensionnelles des alumino- et gallophosphates sont électriquement neutres. La substitution partielle du métal (Al ou Ga) ou du phosphore par des éléments de valence II, III, IV est possible au cours de la synthèse et permet de conférer à la charpente une charge négative. A partir de 1984, du silicium a été incorporé à la charpente aluminophosphate. Les nouveaux matériaux ainsi obtenus, appelés SAPO-n [50] (cf. Tableau I.12), présentaient une acidité et ont permis l'utilisation des métallophosphates en catalyse acide. L'incorporation d'éléments tels que Me (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (As, B, Be, Ga, Ge, Cr, Ti, Li) [51] a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées sur la figure I.4.

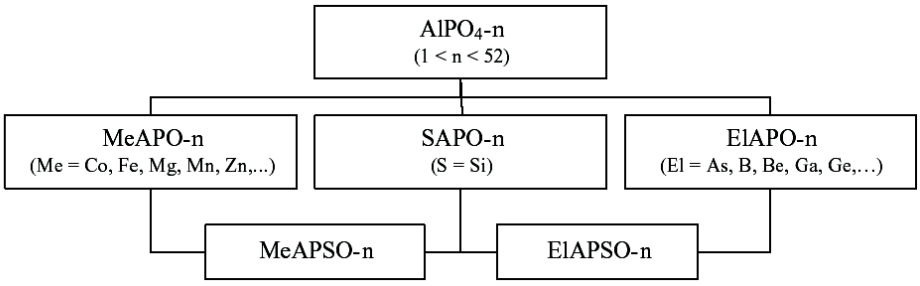


Figure I.4 : Familles des $AlPO_4$-n et dérivés proposés par la Société Union Carbide [50, 51].

I.3 Rôle et nature de l'agent structurant

Les synthèses des matériaux microporeux nécessitent la présence d'un agent structurant inorganique (cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, amines quaternaires, alcools, etc.).

Ces espèces interviennent comme de véritables empreintes moléculaires (templates, agents directeurs de structure) autour desquelles vient cristalliser la matière minérale. Après synthèse, celles-ci se retrouvent occluses dans la porosité et le matériau poreux est obtenu après leur extraction ou leur élimination par calcination. Les différents rôles que peuvent remplir les agents structurants sont :

- action de compensation de la charge négative de la charpente minérale (cas des silicoaluminophosphates par exemple) ;
- action de remplissage de la microporosité ;
- action structurante (effet "template"), par une préorganisation des espèces minérales autour de l'entité organique et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et à la symétrie de l'entité organique ;
- action chimique par la modification des propriétés du gel et/ou de la solution (caractère hydrophile ou hydrophobe des espèces organiques) ;
- action thermodynamique, notamment par la stabilisation d'unités de construction de l'édifice minéral.

Les structurants organiques doivent garder leur intégrité dans les milieux réactionnels. Ils doivent donc présenter une bonne stabilité chimique et thermique. Toutefois, la décomposition de précurseur dans le milieu de synthèse peut aussi être avantageusement utilisée pour générer *in situ* l'espèce structurante et favoriser l'obtention de matériaux nouveaux. Ceci a été illustré par la synthèse de nouveaux alumino-, gallo- et/ou zincophosphates microporeux en présence d'alkylformamides [52, 53] ou d'alkyphosphoramides [54].

La dégradation partielle des alkylformamides conduit aux alkylamines correspondantes qui se retrouvent occluses au sein de la porosité. Cette nouvelle procédure de synthèse a été développée au laboratoire, et a permis l'obtention par exemple de l'$AlPO_4$-GIS [55] (préparée à partir de diméthylformamide qui génère *in situ* l'agent structurant diméthylamine), des gallophosphates Mu-34 [56], Mu-35 [57], Mu-37 [58] obtenus à partir de diéthylformamide qui génère *in situ* l'agent structurant éthylamine. La dégradation partielle des alkylphosphoramides quant à elle a été utilisée dans le cas des zincophosphates et a conduit aux alkylamines correspondantes, qui se retrouvent occluses au sein de la porosité. Neeraj et Cheetham ont ainsi obtenu deux zincophosphates préparés à partir de l'hexaméthylphosphoramide qui génère *in situ* l'agent structurant N, N-diméthylamine [54].

Tableau I.3 : Exemples des phases aluminophosphate obtenues en milieux non fluorés					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
$AlPO_4$-5	Tripropylamine Triéthylamine Cations tétrapropylammonium	$Al_{12}P_{12}O_{48}(C_{12}H_{28}N)(OH)$	Hexagonale, P6cc a=13,74 Å, b=13,74 Å, c=8,474Å	[3D](Système 1D de canaux à 12T)	[59]
$AlPO_4$-9	Pipérazine	$Al_{5,5}P_6O_{25}(C_2H_7N)$	Monoclinique, C2/c a=24,230(5) Å, b=14,026(5) Å, c=16,197(3) Å, β=119,87 (4)º	[3D](Système 1D de canaux à 8T)	[60]
$AlPO_4$-11	Diisopropylamine n-butyléthylamine Diéthylamine	$Al_{20}P_{20}O_{80}$ (formule du matériau calciné)	Orthorhombique, Icmm a=13,34 Å, b=18,51 Å, c=8,37 Å	[3D] (Système 1D de canaux à 10T)	[45]
$AlPO_4$-14	Isopropylamine	$Al_8P_8O_{32}(OH)_2(C_3H_{10}N)_2(H_2O)_2$	Triclinique, $P\bar{1}$ a=9,704 Å, b=9,736 Å, c=10,202 Å, α=77,81º, β=77,50º, γ=87,69º	[3D](Système 3D de canaux à 8T)	[61]
$AlPO_4$-21	Diméthylamine Triméthylamine Ethanolamine	$Al_3P_3O_{12}(OH)(C_6HN_3O)_{0,5}$	Monoclinique, P2/n a=8,5728 (2) Å, b=17,6092(5) Å, c=9,0718 (3)Å, β=108,298(2) º	[3D](Système 1D de canaux à 8T)	[62]

[(a)] Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Al ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses).

Tableau I.3 : Exemples des phases aluminophosphate obtenus en milieux non fluorés					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
Mu-4	Diéthylamine	$Al_8P_{10}O_{40}H_2(C_{16}H_{48}N_4)$ $2,5H_2O$	Triclinique, $P\bar{1}$ a=8,701 Å, b=9,210 Å, c=12,385 Å, α=111,11º, β=101,42 º, γ=102,08 º	[2D]	[63]
AlPO-15	Cations ammonium	$Al_2P_2O_8(OH)(NH_4)$. H_2O	Monoclinique, $P2_1/n$ a = 9,556(1) Å, b= 9,563(1) Å, c= 9,615(1)Å, β=103,58(1) º	[3D]	[64]
$AlPO_4$-41	Dipropylamine	$Al_{10}P_{10}O_{40}$ $(C_6H_{15}N)(H_2O)_2$	Orthorhombique, $Cmc2_1$ a = 9,7169 (1) Å, b= 25,8193 (1) Å, c= 8,3484 (1) Å,	[3D](Système 1D de canaux à 10T)	[65]
STA-15	Cations tétrapropylammonium (TPA)	$Al_{32}P_{32}(OH)_{1.8}$ $(TPA)_{1.8}.3H_2O$	Orthorhombique, Iba2 a = 14,7953(1) Å, b= 27,3634(3) Å, c= 8,34464(6) Å,	[3D](Système 1D de canaux à 12T)	[66]
MDAP-1	N-méthyl-1,3-diaminopropane	$Al_3P_4O_{16}(C_4H_{14}N_2)_{1.5}$	Monoclinique, $P2_1/c$ a = 14,080(1) Å, b= 8,4763(1) Å, c= 18,9954(1) Å, β=100,95(5) º	[2D]	[67]

[(a)] Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Al ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses).
Mu : Université de Mulhouse, **STA** : Saint Andrews, **ERI** : Type structural Erionite, **MDAP** : N-méthyl-1,3-diaminopropane.

Tableau I.3 : Exemples des phases aluminophosphate obtenus en milieux non fluorés					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
MDAP-2	N-méthyl-1,3-diaminopropane	$Al_3P_3O_{12}(OH)(C_4H_{14}N_2)_{0,5}.0,5H_2O$	Monoclinique, $P2_1/n$ a=8,488(6) Å, b=17,72(2) Å, c=9,024(6) Å, β=106,96(5) º	[3D](Système 3D de canaux à 8T)	[67]
APMep150	2-méthylpipérazine	$Al_6P_8O_{32}$ $(H_2O)_2$ $(C_5N_2H_{14})_3(H_2O)_{10}$	Rhomboédrique, P3 a=13,240(14) Å, c=9,672(5) Å	[2D]	[68]
AlPO-DACH	1,2-diaminocyclohexane	$H_6Al_{12}P_{16}O_{64}$ $(C_6H_{16}N_2)$	Rhomboédrique , $P\bar{3}c1$ a=12,948 Å, c=18,466 Å	[3D](Système 1D de canaux à 14T)	[69]
$AlPO_4$-CJ25	1,4-diaminobutane	$Al_4P_4O_{16}$ $(C_2O_4)(H_2PO_4)_2$ $(C_4H_{14}N_2)_2$ $.4H_2O$	Triclinique, $P\bar{1}$ a=8,0484(7) Å, b=8,8608(8) Å, c=13,2224Å, α=80,380(6)º , β=74,965(5)º, γ=78,782(6)º	[2D]	[70]
$AlPO_4$-CJ3	Ethanolamine	$Al_2P_2O_8(OC_2H_7N)$	Orthorhombique, Pbca a = 9,993(2)Å, b= 8,583(3) Å c= 19,705(4) Å	[3D](Système 1D de canaux à 8T)	[71]

[(a)] Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Al ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses).

DACH : 1,2-diaminocyclohexane, **Mep** : 2-méthylpipérazine, **MDAP** : N-méthyl-1,3-diaminopropane

Tableau I.3 : Exemples des phases aluminophosphate obtenus en milieux non fluorés					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
$AlPO_4$- CJ4	2-aminopyridine	$AlP_2O_6(OH)_2(H_3O)$	Triclinique, $P\bar{1}$ a=7,1177(2) Å, b=8,6729(2) Å, c=9,2200(3) Å, α=65,108(2)º, β=70,521(1) º, γ=68,504(2) º	[3D](Système 3D de canaux à 8T)	[72]
$AlPO_4$- CJB1	Hexaméthylènetétramine	$Al_{12}P_{13}O_{52}(C_6H_{15}N_4)$	Quadratique, a=13,61Å $P\bar{4}2_1c$ b=15,547 Å	[3D](Système 1D de canaux à 8T)	[73]
$AlPO_4$-DETA	Diéthylènetriamine	$Al_2P_3O_{12}(C_4N_3H_{16})$	Monoclinique, C2/c a=17,669(4) Å, b=8,537(2) Å, c= 10,252(3) Å, β=103,42(3) º	[3D](Système 1D de canaux à 12T et à 8T)	[74]
IST-1	Méthylamine	$Al_{12}P_{12}O_{48}$ $(CH_5N)_4$ $(CH_6N^+)(OH^-)_4$	Orthorhomique, $Pca2_1$ a=9,61523(1) Å, b=8,67024(1) Å, c=16,21957(2) Å	[3D](Système 1D de canaux à 10T)	[75]

[(a)] Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Al ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses).
IST: Instituto Superior Técnico, **DETA**: Diéthylènetriamine, **CJB**: China, Jilin, Brönsted.

Tableau I.4 : Exemples des phases aluminophosphate obtenus en milieux fluorés					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
$AlPO_4$- CJ8	Isopropylamine	$Al_2P_2O_8F_2(C_8H_{22}N_2)$	Triclinique, $P\bar{1}$ a =5,0306(8) Å, b=9,3626(15) Å, c=10,6131(17) Å, α=65,949(4)°, β=88,218(4)°, γ=77,19°	[1D]	[76]
$AlPO_4$- CJ10	Hexaméthylèneimine	$AlP_2O_5(OH)_3F(C_6H_{14}N)$	Orthorhombique, Pnma a=25,547 (10) Å, b= 6,915(2) Å, c= 7,179(2) Å	[1D]	[77]
$AlPO_4$- CJ2	Hexaméthylènetétramine (NH_4^+)	$AlPO_4(OH)_{0.33}$ $F_{0.67}(NH_4)_{0.88}(H_3O)_{0.12}$	Orthorhombique, $P2_12_12_1$ a=9,416(8) Å, b=9,563(5) Å, c=9,933(4) Å	[3D](Système 1D de canaux à 8T, Système 2D de canaux à 8T)	[38]
$AlPO_4$- CJ20	2-amino-2-methyl-1-propanol	$Al_4(PO_4)_5F(C_4H_{11}N)_{3.5}(OH)_{3.5}$ $.0,5H_3O$	Monoclinique, C2/c a = 32,678Å b= 12,956 Å c= 21,045Å, β=115,17°	[2D]	[78]
MIL-64	1,3-diaminopropane	$Al_{10}P_4O_{16}(HPO_4)_6F_9(H_2O)_4(OH)$ $(C_3H_{12}N_2)_4$	Monoclinique, C2/m a = 19,2227 (1) Å, b= 12,2190(2) Å, c= 12,7008 (2) Å, β=129,239(1) °	[3D](Système 1D de canaux à 12T)	[79]

[(a)]Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Al ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses).

Tableau I.4 : Exemples des phases aluminophosphate obtenus en milieux fluorés					
Nom	**Structurant**	**Formule chimique**	**Structure cristalline, Groupe d'espace, Paramètres de maille**	**Caractéristiques [(a)]**	**Réf.**
MIL-14	Tris(2-aminoéthyl)amine	$Al_2P_3O_{12}H_3F_2(H_2PO_4)(C_6H_{21}N_4)$	Monoclinique, $P2_1/c$ a=13,154 Å, b=9,518 Å, c=17,889Å, β=129,239(1) º	[2D]	[80]
UiO-26	1,3-diaminopropane	$Al_4P_4O_{16}P_4O(H_2O)(N_2C_3H_{12})(H_2O)$	Monoclinique, $P2_1/c$ a=19,1912(5) Å, b=9,3470(2) Å, c=9,6375(2) Å, β=92,709(2) º	[3D](Système 1D de canaux à 10T)	[81]
UT-6	Pyridine	$Al_3P_3O_{12}F(C_5H_6N).0,15H_2O$	Triclinique, P1 a=9,118(1) Å, b=9,161(1) Å, c=9,335(1) Å, α=85,98 (1)º, γ=89,01(1)º, β=77,45(1) º	[3D](Système 3D de canaux à 8T)	[82]
SSZ-51	4-diméthylaminopyridine	$Al_4P_4O_{16}F(C_7N_2H_{11}).0,5H_2O$	Monoclinique, C2/c a = 21,759(3) Å, b= 13,8214(18) Å, c= 14,2237(18) Å, β=98,849(4) º	[3D](Système 2D de canaux à 8 et 12T)	[83]

[(a)] Code typographique : dimensionnalité de la structure entre crochets, dimensionnalité du système de canaux, nombre d'atomes T (Al ou P) des ouvertures de pores (entre parenthèses). **UT** : University of Toronto, **MIL**: Matériau institut Lavoisier, **UiO**: University of Oslo

I.4 Nature du solvant

I.4.1 Synthèse hydrothermale

Les synthèses en milieu aqueux sont les premières qui ont été réalisées. L'eau intervient alors comme solvant du mélange réactionnel et permet la dissolution du gel contenant les éléments de la charpente. Elle peut jouer également le rôle de structurant lors de la cristallisation. Un tel effet a été mis en évidence lors de la synthèse de l'aluminophosphate VPI-5 [49] où l'eau agit pour orienter la croissance du matériau et se retrouve occluse dans la structure.

I.4.2 Synthèse solvothermale

Pour obtenir de nouvelles phases à partir de structurants organiques déjà connus, il fallait modifier les interactions entre les molécules structurantes et les unités inorganiques de construction en jouant par exemple sur la polarité du solvant. Afin de pouvoir ajuster celle-ci, des mélanges mixtes d'eau et de solvants organiques, ainsi que des solvants organiques seuls tels que la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde ou l'ethylène glycol ont été utilisés. Par exemple, Jones et coll. ont publié en 1991 le premier gallophosphate bidimensionnel préparé en présence d'éthylène glycol comme solvant [84].
Des études portant sur l'utilisation de solvant(s) non aqueux (incluant des alcools et des glycols) ont mis en évidence que le solvant pouvait avoir un effet sur la croissance cristalline [85] ou sur la dimensionnalité des structures. Ces solvants sont généralement utilisés pour leurs propriétés de solvatation et de dissociation [86].

Cependant, certaines études ont mis en évidence le fait que l'eau même en faible quantité, était nécessaire pour la cristallisation [87, 88]. Par ailleurs, Nadimi et coll. [89] ont monté que la structure cristalline, la morphologie et la taille des cristaux dépendaient de la basicité, de la capacité à former des liaisons hydrogène et de la viscosité des solvants organiques aussi bien que de la composition du milieu réactionnel.

Dans certains cas, le solvant organique peut se dégrader *in situ* dans le milieu de synthèse et générer le structurant organique. C'est le cas pour la synthèse de l'aluminophosphate $AlPO_4$-GIS qui cristallise dans un milieu où le solvant est un mélange équimolaire de diméthylformamide (DMF) et d'éthylène glycol [55]. Lors de la synthèse, la DMF se décompose en monoxyde de carbone et en diméthylamine, cette dernière joue le rôle de structurant. Le solvant organique peut donc prendre une part plus active à la cristallisation du matériau. D'autres exemples d'aluminophosphates synthétisés par cette voie sont Mu-7 (méthylformamide génèrant la méthylamine) [90], l'APO-TE (éthylformamide génèrant l'éthylamine) [52], Mu-4 (diéthylformamide générant la diéthylamine) [63].

Plusieurs gallophosphates sont également obtenus par cette voie comme par exemple les gallophosphates Mu-30 (cyclohexylformamide générant la cyclohexylamine) [91], Mu-34 [56] Mu-35 [57], Mu-37 [58], TREN-GaPO [92] (éthylformamide générant l'éthylamine).

I.4.3 Synthèse ionothermale

Les liquides ioniques (LI) sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. La plus simple définition d'un liquide ionique est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes. Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique. Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cations asymétriques de N,N' dialkylimidazolium [93].

Les liquides ioniques présentent :

- un point de fusion variable en fonction des ions choisis,
- une viscosité modulable,
- une grande stabilité thermique (jusqu'à 200 ou 400°C pour certains),
- une grande stabilité chimique,
- une faible pression de vapeur saturante.
- facilement régénérés et recyclés
- peu couteux
- faciles à synthétiser
- une forte solvatation pour un grand nombre de solutés organiques et inorganiques.

L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte. Les principaux domaines d'applications des LI sont la synthèse organique, la catalyse et l'électrochimie [94].

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les cations tétraalkylammonium ou tétraalkylphosphonium. Mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les cations alkylpyridinium, triazolium ou encore alkylpyrrolidinium. Les liquides ioniques les plus étudiés sont les sels d'imidazolium diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (figure I.5).

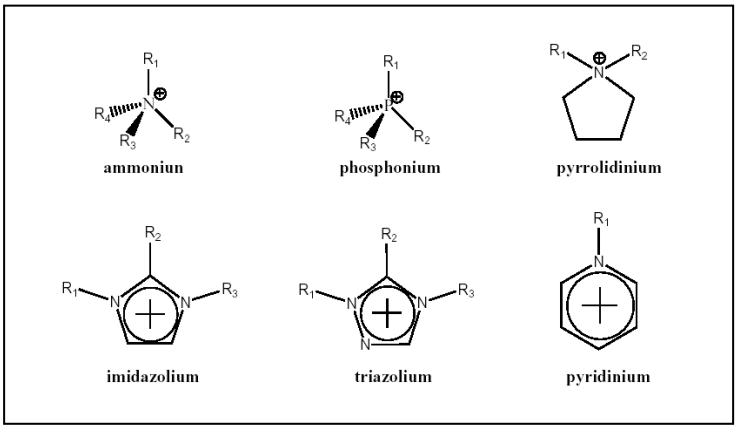


Figure I.5 : Exemple de cations de liquides ioniques (LI)

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $Cl^-/AlCl_3$), puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^-, Br^-), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf^-) (ou triflate), l'anion bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (NTf_2^-) et l'anion dicyanamide ($N(CN)_2^-$)

En 2004 Morris et coll. ont développé une nouvelle voie de synthèse solvothermale dans laquelle un liquide ionique est utilisé comme solvant et agent structurant pour la synthèse d'aluminophosphates. Le matériau SIZ-1 (St Andrews Ionothermal Zeolite) est le premier aluminophosphate d'une série de tels matériaux obtenus par cette voie de synthèse (série SIZ-n avec n = 1, 3, 4, 6, 7,10 [95, 96, 97, 98].

Le matériau DNL-1 (Dalian National Laboratory) est le premier aluminophosphate (isostructural à la cloverite) qui présente de larges pores avec des cycles à 20 tétraèdres obtenus par cette voie de synthèse [99].

Sur la figure I.6 quelques exemples d'aluminophosphates synthétisés en présence de liquide ionique.

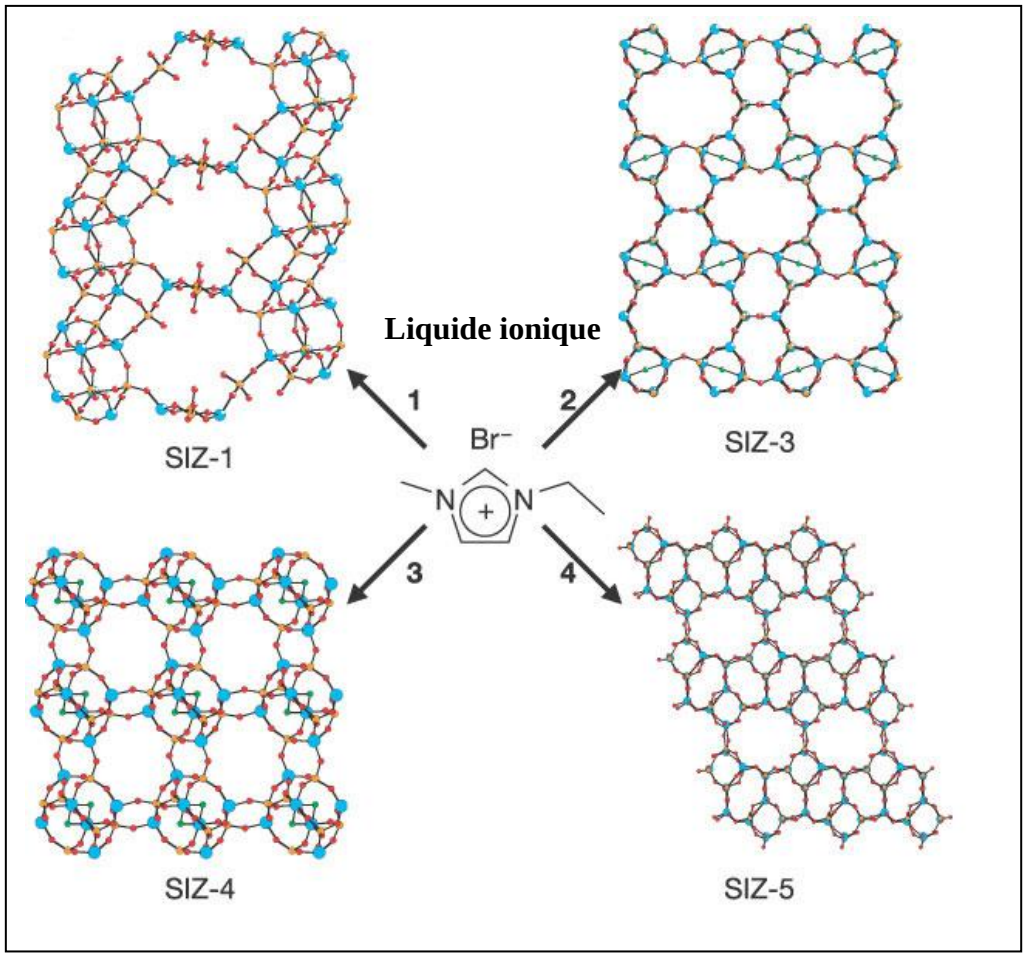


Figure I.6 : Exemples d'aluminophosphates synthétisés en présence d'un liquide ionique.

I.5 Génération *in situ* de l'agent structurant

Une voie de synthèse permettant d'obtenir de nouveaux matériaux consiste à générer *in situ* dans le milieu de synthèse l'agent structurant. Un précurseur de celui-ci est alors introduit dans le mélange réactionnel.

En effet, le phénomène de décomposition in situ de la molécule organique a été observé pour la première fois en 1990 lors de la préparation de la phase aluminophosphate $AlPO_4$-CJ2 en utilisant l'hexaméthylènetétramine comme agent structurant [100]. Celui-ci se décompose in situ pour générer le cation ammonium.

Par ailleurs, plusieurs nouvelles phases aluminophosphates ont été préparées notamment par Paillaud et coll. en utilisant des molécules de type alkylformamide comme solvant et précurseur. Citons à titre d'exemple l'$AlPO_4$-GIS obtenue à partir de diméthylformamide qui génère *in situ* l'agent structurant diméthylamine [55]. Le tableau I.5 regroupe les différents précurseurs d'agents structurants utilises pour la synthèse de gallo- et alumino- et zincophosphates.

I.5.1 Synthèse d'aluminophosphates par génération *in situ* de l'agent structurant

Vidal et coll. ont préparé de nouvelles phases aluminophosphates en milieu quasi non-aqueux avec la méthylformamide comme solvant et précurseur. Lors de la synthèse du composé lamellaire Mu-7, le solvant est en partie décomposé en monoxyde de carbone et en méthylamine (agent structurant) [90]. La libération lente et *in situ* de l'amine dans le milieu de synthèse est un facteur clé pour la cristallisation de l'aluminophosphate. En effet, lorsque le solvant organique est remplacé par la méthylamine, seule la berlinite cristallise.

D'autres phases ont été obtenues avec l'éthylformamide comme solvant et précurseur, comme par exemple l'APO-TE (éthylamine agent structurant) [52]. L'amine joue le rôle d'agent structurant et elle est incorporée sous sa forme protonée dans l'espace interfoliaire de l'aluminophosphate.

L'utilisation de la diméthylformamide (DMF) a permis la cristallisation de deux aluminophosphates : l'$AlPO_4$-SOD et l'$AlPO_4$-21 préalablement obtenus avec l'hydroxyde de tétraméthylammonium et la pyrrolidine, respectivement. La DMF est décomposée dans le milieu de synthèse en diméthylamine qui joue le rôle de l'agent structurant [101].

Le tableau I.6 regroupe d'autres exemples d'aluminophosphates obtenus avec des alkylformamides. Il est intéressant de noter que l'$AlPO_4$-41 peut être obtenu exempt d'$AlPO_4$-11 et d'$AlPO_4$-31 en utilisant la diisopropylformamide [102].

I.5.2 Synthèse de gallophosphates par génération *in situ* de l'agent structurant

Plusieurs nouvelles phases, reportées dans le tableau I.9 ont été préparées par cette voie de synthèse dans le système gallophosphate. Al Lakiss et coll. ont utilisé des molécules de cyclohexylformamide qui se décomposent *in situ* en cyclohexylamine (agent structurant) pour synthétiser Mu-30 [91].

Une décomposition *in situ* de molécules d'éthylformamide en éthylamine a permis d'obtenir les phases Mu-34 [56], Mu-35 [57], Mu-37 [58] avec une simple variation de température et de la durée de synthèse, ainsi que le matériau Ea-TREN-GaPO [92] (phase isostructurale au gallophosphate TREN-GaPO (structure 3D)). Ce dernier gallophosphate a ainsi pu être obtenu pur à partir d'un seul agent structurant (éthylamine) contrairement a ce qui était déjà publié par Weigel et coll. [103]. En effet ces derniers l'avaient synthétisée avec deux agents structurants, la tris-2-(aminoéthyl) amine (TREN) et la pyridine. Par ailleurs, Beitone et coll. ont obtenu le matériau TREN-GaPO (n'était pas pur) en remplaçant la pyridine par des cations alcalins (Rb ou Cs) [104].

Enfin les travaux de Neeraj et Cheetham [54] ont conduit à la formation de deux nouveaux zincophosphates microstructurés à partir de l'hexaméthylphosphoramide. Cette molécule se décompose *in situ*, libérant l'agent structurant et la source du phosphore.

Tableau I.5 : Précurseurs d'agents structurants utilisés pour la synthèse des métallophosphates.

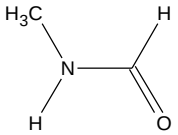
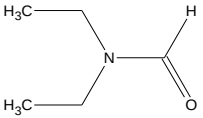
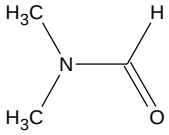
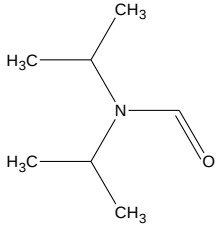
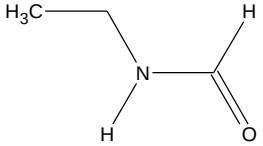
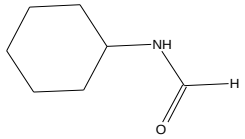
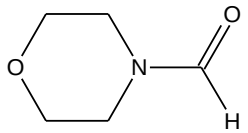
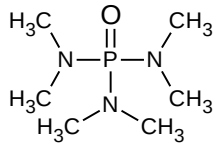
Molécules [Références]	**Formule**	**Molécules [Références]**	**Formule**
Méthylformamide [90]		Diéthylformamide [63]	
Diméthylformamide [55, 101]		Diisopropylformamide [102]	
Ethylformamide [52, 56, 57, 58]		Cyclohexylformamide [91]	
Formylmorpholine [105]		Hexaméthylaphosphoramide [54]	

Tableau I.6 : Aluminophosphates obtenus en utilisant les alkylformamides ou d'autres espèces organiques comme solvant et précurseurs d'agent structurant.

Nom **[Références]**	**Formule chimique**	**Précurseur** ↓ **Structurant**	**Dimensionnalité de la structure**[a]
Mu-4 [63]	$Al_8P_{10}O_{40}H_2(C_4H_{12}N)_4$ $[H_2O]_{2.5}$	Diéthylformamide ↓ Diéthylamine	2D
Mu-7 [90]	$Al_3P_4O_{16}$ $(CH_6N)_3$	Méthylformamide ↓ Méthylamine	2D
Mu-33 [106]	$Al_{10}P_{24}O_{88}$ $(C_4H_{12}N)_{16}$ $(H_2O)_4(OH)_8$	Tert-butylformamide ↓ Tert-butyléthylamine	2D
$AlPO_4$-41 [102]	$Al_{10}P_{10}O_{40}(C_6H_{15}N)$ $[H_2O]_2$	Diisopropylformamide ↓ Diisopropylamine	3D
APO-TE [52]	$Al_3P_4O_{16}$ $(C_2H_6N)_3$	Ethylformamide ↓ Ethylamine	2D
UT-4 [52]	$Al_3P_4O_{16}$ $(C_6H_{18}N_3)$	Cyclohexylformamide ↓ Cyclohexylamine	2D
$AlPO_4$-GIS [55]	$Al_2P_2O_8F$ (C_2H_8N)	Diméthylformamide ↓ Diméthylamine	3D
$AlPO_4$-CJ2 [78]	$AlPO_4$ $F_{0.67}(OH)_{0.33}(NH_4)_{0.88}$ $(H_3O)_{0.12}$	Hexaméthylènetétramine ↓ NH_4^+	3D

[a] : Dimensionnalité de la structure (1D, 2D ou 3D)

Tableau I.7 : Gallophosphates obtenus en utilisant les alkylformamides ou d'autres espèces organiques comme solvant et précurseurs d'agent structurant.

Nom **[Références]**	**Formule chimique**	**Précurseur** ↓ **Structurant**	**Dimensionnalité de la structure[a]**
Mu-30 [91]	$Ga_{13}P_{18}O_4)_{18}(C_6H_{14}N)_{13}(C_6H_{13}N)(H_3O)_2.3H_2O$	Cyclohexylformamide ↓ Cyclohexylamine	2D
Mu-34 [56]	$Ga_6P_8O_{32}F(C_{14}N_7H_{56})$	Ethylformamide ↓ Ethylamine	2D
Mu-35 [57]	$Ga_3P_2O_8\ F_3\ (HPO_4)\ (C_2H_8N)_2(C_2H_7N)_{0.5}$	Ethylformamide ↓ Ethylamine	2D
Mu-37 [58]	$GaP_2O_7F(C_2H_8N)_2$	Ethylformamide ↓ Ethylamine	1D
Mu-38 [105]	$Ga_3P_3O_{12}F_3(C_4H_{10}NO)_3$	N-formylmorpholine ↓ Morpholine	2D
TREN-GaPO [92]	$Ga_{24}P_{24}O_{96}F_{16}(C_2H_8N)_{16}.\ 0{,}5H_2O$	Ethylformamide ↓ Ethylamine	3D
MIL-30 [43]	$Ga_3P_2O_{12}F_3(N_2C_3H_{12})(NC_2H_7)$	Diméthylformamide ↓ Diméthylamine	2D
DIPYR-GaPO [107]	$Ga_7P_6O_{28}F_3C_{10}N_2H_{16}$	Dichlorure de benzylviologen ↓ 4,4'-dipyridyl	3D
3D-GAPON [35]	$Ga_2P_3O_{12}(NH_4)_3$	Cations guanidinium ↓ NH_4^+	3D

[a] : Dimensionnalité de la structure (1D, 2D ou 3D)
Dichlorure de benzylviologen : dichlorure de 1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridinium.

I.5.3 Synthèse de zincophosphates par décomposition *in situ* d'organophosphoramides

Une nouvelle voie de synthèse de zincophosphates a été développée par Neeraj et Cheetham [54]. Elle permet de réduire le nombre de réactifs et consiste à utiliser un composé phosphoré servant à la fois de source de phosphore et de précurseur d'agent structurant. Ce dernier est généré *in situ* dans le milieu de synthèse.

Cheetham et Neeraj ont préparé ainsi deux nouvelles phases zincoophosphates de structures tridimensionnelles (phases I et II) (Tableau I.8). Les synthèses ont été réalisées en milieu quasi non-aqueux (mélange butan-1-ol avec de l'eau) en utilisant l'hexaméthylphosphoramide qui génére *in situ* la N,N-diméthylamine (agent structurant).

Des essais de synthèse réalisés par Al Lakiss et coll. [53] avec l'hexaméthylphosphoramide ont conduit à la cristallisation du gallophosphate ULM-4 de structure connue (résultats non publiés). Cette phase a été préalablement préparée en utilisant la méthylamine, l'éthylène diamine ou le 1,3 diaminopropane [25, 26] comme agent structurant, et l'acide phosphorique comme source de phosphore. Ces résultats sont très encourageants car ils montrent que les alkylphosphoramides peuvent jouer les rôles attendus de précurseur d'agent structurant et de source de phosphore.

Tableau I.8 : Zincophosphates obtenus en utilisant l'hexaméthylphosphoramide comme solvant, source d'agent structurant et source de phosphore lors de la synthèse.

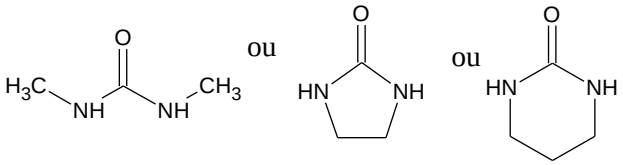
Nom [Références]	**Formule chimique**	**Précurseur ↓ structurant**	**Dimensionnalité de la structure[a]**
Zinc phosphate (I) [54]	$[C_2NH_8][Zn_3(PO_4)(HPO_4)_2].H_2O$	Hexaméthylphosphoramide ↓ N,N-Diméthylamine	3D
Zinc phosphate (II) [54]	$[C_2NH_8][Zn_4(PO_4)_3.H_2O$	Hexaméthylphosphoramide ↓ N,N-Diméthylamine	3D

[a] : Dimensionnalité de la structure (1D, 2D ou 3D)

I.5.4 Synthèse d'aluminophosphates par décomposition *in situ* de l'un des composés du mélange eutectique.

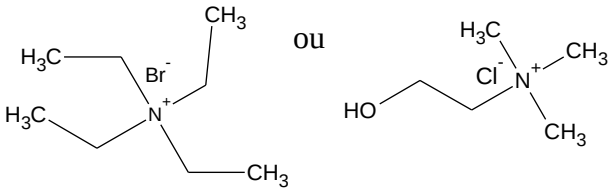
Un eutectique est un mélange de deux corps purs. La température de fusion d'un mélange eutectique est en effet inférieure à celle des deux composés le constituant [108].

Plusieurs aluminophosphates ont été obtenus en utilisant un mélange eutectique. Dans ce cas l'agent structurant n'a pas été ajouté directement, mais il est généré dans le milieu de synthèse après décomposition de l'un des composés du mélange eutectique. Par exemple le 1,3-diméthylurée génére *in situ* l'agent structurant méthylamine. Le 2-imidazolindone se décompose pour générer in situ l'éthylène diamine et la N,N-triméthylène urée génère le propylène diamine (figure I.7). Les $AlPO_4$-CJ2 et SIZ-2 [109] sont deux exemples d'aluminophosphates préparés dans un mélange eutectique (figure I.8). De nombreux autres matériaux poreux cristallisés ont été obtenus par cette voie de synthèse [110-114].



1,3-diméthylurée 2-imidazolindone N,N- triméthylène urée

Avec



Bromure de tétraéthylammonium Hydrochlorure de Choline

Figure I.7 : Exemples de mélanges eutectiques.

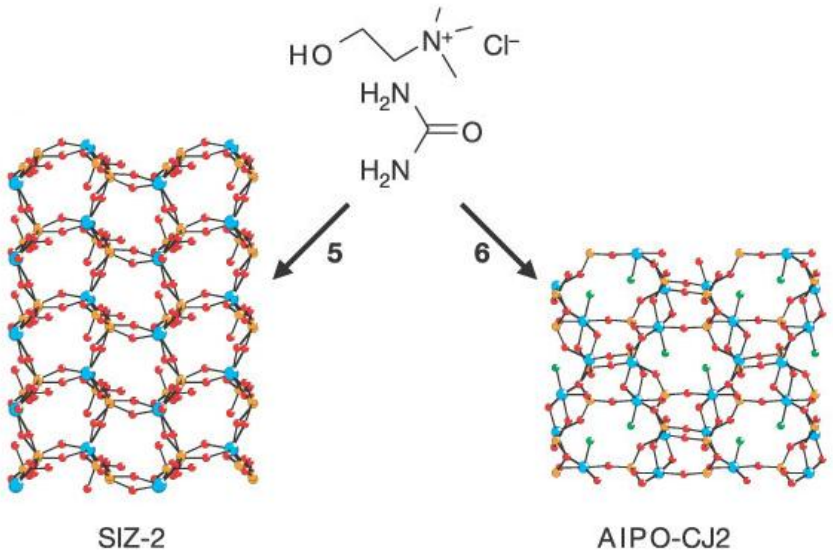


Figure I.8 : Exemple d'aluminophosphates synthétisés à partir d'un mélange eutectique qui se décompose en NH_4^+ dans le milieu de synthèse [109].

I.6 Propriétés générales et applications des métallophosphates

Le principal inconvénient des matériaux de type phosphate est généralement leur faible stabilité thermique par rapport aux aluminosilicates. Celle-ci peut être en partie expliquée par la présence dans ces matériaux de groupements terminaux (P-OH par exemple) qui conduisent à une charpente non complètement connectée. Ceci réduit considérablement le domaine d'application de ces matériaux. Toutefois quelques phases, notamment des aluminophosphates ($AlPO_4$-5 par exemple), sont stables au delà de 500°C.

Dans le domaine des métallophosphates, certaines applications en catalyse existent pour des matériaux de type SAPO (silicoaluminophosphates) notamment. En raison de leurs propriétés acides (acidité de force moyenne comparée aux zéolithes), les silicoaluminophosphates de type AEL (SAPO-11) et CHA (SAPO-34) ont été ou sont développés au niveau industriel. Ainsi des catalyseurs Pt-SAPO-11 ont donné des résultats très intéressants en pétrochimie et plus particulièrement en déparaffinage des gaz-oils [115]. Comparés à des catalyseurs de type Pt-silice/alumine, les catalyseurs Pt-SAPO-11 conduisent à une sélectivité importante lors de l'isomérisation du n-hexadécane avec formation préférentielle de produits monobranchés [116, 117]. Le tableau I.9 regroupe quelques autres applications de métallophosphates et plus particulièrement d'aluminophosphates.

Tableau I.9: Principales applications des métallophosphates (aluminophosphates).

Aluminophosphate	**Applications [Références]**
Pt-SAPO-11	Pétrochimie et plus particuliérement en déparaffinage des gaz-oil[115]. isomérisation du n-hexadécane avec formation préférentielle de produits monobranchés[116, 117].
CrAPO-5	Oxydation sélective d'alcools secondaires en cétones [118].
SAPO-5, SAPO-11, VAPO-5, VAPO-11, CoAPO-5, CoAPO-11, NAPO-11, ZAPO-5, ZAPO-11	Transformation catalytique de cyclohexanol en cyclohexène + cyclohexanone [119].
VAPO-18, CoAPO-18, VCoAPO-18	Déhydrodrégénation séléctive de l'éthane [120], Oxydation sélective de chaînes alcanes [121].
MgAPO-11	Hydro-isomérisation du n-dodecane[122].
MnAPO-5, MnAPO-18, FAPO-5	Oxydation du cyclohexane [123, 124]
Zn-SAPO-11	Transformation catalytique de 1-butène [125].
SAPO-41	Hydro-isomérisation du n-decane[126].
SAPO-46	Déhydratation du méthanol en diméthyléther. [127].
MgAPO-5, CaAPO-5, SrAPO-5, BaAPO-5	Isopropylation du benzène et du biphényl [128].
SAPO-34	Déhydrogénation selective de l'éthane [129] Transformation catalytique de méthanol en oléfine [130] Séparation de CO_2/CH_4 [131]

Cr (chrome), V (vanadium), Zn (Zinc), Co (cobalt), Mn (manganèse), F (fer), Mg (magnésium), Ca (calcium), Ba (baryum), Sr(stronstium)

Enfin Richter et coll. ont montré que le gallophosphate clovérite possède des propriétés catalytiques intéressantes pour la conversion de l'isobutène en méthyl-tert-butyl-ether d'une part [132] et en éthyl-tert-butyl-ether d'autre part [133].

Références

[1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. H. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603.

[2] P. Behrens, Adv. Mater., 5 (1993) 127.

[3] A. F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm 18 (1756) 120.

[4] F. Granjean, C. R. Acad. Sci., 149, 866(1909).

[5] H. Eichhorn, Ann. Phys. Chem. (Poggensdorf), 105 (1858) 130.

[6] H. de Sainte Claire Deville, C. R. Acad. Sci., 54 (1862) 324.

[7] R. M. Barrer, J. Chem. Soc., (1951)1267.

[8] R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 435 (1948) 2158.

[9] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types Sixth Revised Edition, Elsevier Science, (2007).

[10] P. B. Moore, J. Shen, Lett. Nature, 306 (1983) 356.

[11] S.T. Wilson, B.M. LoK, E.M. Flanigen, Brevet USA, N°4310440, 1982.

[12] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Darie, "Advanced Zeolites Science and applications" in Studies in Surface Science and Catalysis (Eds.: J. C. Jansen, M. Stocker, H. G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, Amsterdam, 85 (1994) 75.

[13] J. B. Parise, Inorg. Chem., 24 (1985) 4312.

[14] J. Parise, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 606.

[15] P. Reinert, C. Schott-Darie, J. Patarin, J. Microporous Mesoporous Mater., 9 (1997) 107.

[16] T. B. Reed, D. W. Breck, Cryst. Zeolites. II. Crystal, J. Am. Chem. Soc. 78 (1056) 5972.

[17] Q. Gao, S. Li, R. Xu, Mater. Letters, 31 (1997) 151.

[18] P. Reinert, J. Patarin, B. Marler, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 35 (1998) 389.

[19] A. Merrouche, J. Patarin, M. Soulard, H. Kessler, L. Delmotte, J. L. Guth et J. F. Joly, Zeolites, 12 (1992) 226 M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, Nature, 352 (1991) 1329.

[20] R. I. Walton, F. Millange, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, Angew. Chem, Int. Ed., 39 (2000) 4552.

[21] T. Weesels, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, P. Reinert, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater., 23 (1998) 67.

[22] T. Loiseau, G. Férey, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992) 1197.

[23] T. Loiseau, G. Férey, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30 (1993) 369.

[24] T. Loiseau, Thèse de l'Université du Maine, 1994.
[25] T. Loiseau, R. Retoux, P. Lacorre, G. Férey, J. Solid State Chem., 111 (1994) 427.
[26] T. Loiseau, F. Taulelle, G. Férey, Microporous Mater., 9(1997) 83.
[27] J. B. Parise, Inorg. Chem., 24 (1985) 4312.
[28] T. Loiseau, G. Férey, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31 (1994) 575.
[29] T. Loiseau, D. Riou, M. Licheron, G. Férey, J. Solid State Chem., 111 (1994) 397.
[30] YL. Yang, YL. Liu, ZC. Mu, L. Ye, T. Hu, C. Chen, WQ. Pang, J. Solid State Chem., 177 (2004) 696.
[31] YL. Yang, YL. Liu, C. Chen, W. Wang, Z. Yi, WQ. Pang, Polyhedron, 23 (2004) 1535.
[32] YL. Yang, Z. Mu, Y. Xu, YL, Liu, C. Chen, W.Wang, Z.Yi, L. Ye, WQ. Pang, Solid State Sciences, 7 (2005) 103.
[33] P. Reinert, B. Marler, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater., 39 (2000) 509.
[34] L. Josien, A. Simon, V. Gramlich, J. Patarin, Chem. Mater., 13 (2001) 1305.
[35] F. Bonhomme, G. T. Steven, T. M. Nenoff, Microporous Mesoporous Mater., 53 (2002) 87.
[36] A. Matijasic, V. Gramlich, J. Patarin, J. Mater. Chem., 11 (2001) 2553.
[37] Y. Yang, Z. Mu, Y. Xu, C. Chen, W. Wang, Z.Yi, L. Ye, Y. Liu, W. Pang, J. Solid State Chem., 177 (2004) 2183.
[38] G. Férey, T. Loiseau, P. Lacorre, F. Taulelle, Solid State Chem., 105 (1993) 179 .
[39] A. Matijasic, B. Marler, J. C. M. Acevedo, L. Josien, J. Patarin, Chem. Mater., 15 (2003) 2614.
[40] A. Matijasic, V. Gramlich, J. Patarin, Solid State Sciences, 3 (2001) 155.
[41] L. Josien, A. Simon-Masseron, V. Gramlich, J. Patarin, Chem. Eur. J., 8 (2002) 1614.
[42] L. Josien, A. Simon-Masseron, V. Gramlich, F. Porcher, J. Patarin, J. Solid State Chem., 177 (2004) 3721.
[43] C. Paulet, T. Loiseau, G. Férey, J. Mater. Chem., 10 (2000) 1225.
[44] A. Tuel, S. Caldarelli, A. Menden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, J. Phys. Chem., 104 (2000) 5697.
[45] J. W. Richardson, J. J. Pluth, J. V. Smith, Acta Cryst., 44 (1988) 367.
[46] H. van Heyden, S. Mintova, T. Bein, J. Mater. Chem., 16 (2006) 514.
[47] M. H. Zahedi-Niaki, P. N. Joshi, S. Kaliaguine, Chem. Commun., (1996) 1373.
[48] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, Zeolites, 8 (1988) 362.
[49] Q. Huo, R. Xu, S. Li, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992) 875.

[50] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6092.

[51] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986)103.

[52] L. Vidal, thèse Université de Haute Alsace 1999.

[53] L. Al Lakiss, thèse Université de Haute Alsace 2007.

[54] S. Neeraj, A. K. Cheetham, Chem. Commun. (2002) 1738.

[55] J. L. Paillaud, B. Marler, H. Kessler, Chem. Commun., 11 (1996) 1293.

[56] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, F. Porcher, J. Patarin, Eur. J. Inorg. Chem., (2006) 237.

[57] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, F. Porcher, S. Rigolet, J. Patarin, Eur. J. Inorg. Chem., (2007) 4043.

[58] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, V. Gramlich, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater., 104 (2007) 199.

[59] V. Choudhary, D. Akolekar, Catal. J., 103 (1987) 115.

[60] Y. Ding, N. Li, N. Guan, H. Wang, H. Song, S. Xiang, Microporous Mesoporous Mater., 147 (2012) 68.

[61] S. Girard, C. M. Draznieks, J.D. Gale, and G. Férey, Chem. Commun., (2000) 1161.

[62] Y. Song, J. Li, J. Yu, K. Wang, R. Xu, Topics in Catalysis, 35 (2005) 3.

[63] L.Vidal, V. Gramlich, J. Patarin, Z. Gabbelica, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 35 (1998) 545.

[64] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, J. P. Cohen, Acta Cryst., C40 (1984) 2008.

[65] S. Caldarelli, A. Meden, A. Tuel, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5477.

[66] Z. Han, A. L. Picone, A. M. Z. Salwin, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, W. Zhou, S. P. Thompson, J. E. Parker, P. A. Wright, Chem. Mater., 22 (2010) 338.

[67] A. Tuel, J. L. Jorda, V. Gramlich, C. Baerlocher, J. Solid. State. Chem., 178 (2005)782.

[68] A. Tuel, V. Gramlich, Ch. Baerlocher, Microporous Mesoporous Mater., 56 (2002) 119.

[69] M. Achache, K. Abdelmeziem, S. Lebaili, M.A. Didi, Mater. Lett., 65 (2011) 2178.

[70] L. Peng, J. Li, J. Yu, G. Li, Q. Fang, R. Xu, J. Solid State Chem., 178 (2005) 2686.

[71] K.Wang, J. Yu, G. Zhu, Y. Zou, R. Xu, Microporous Mesoporous Mater. 39 (2000) 281.

[72] W. Yan, J. Yu, Z. Shi, R. Xu, Chem. Commun., (2000) 1431.

[73] W. Yan, J. Yu, R. Xu, G. Zhu, F.Xiao, Y. Han, K. Sugiyama, O. Terasaki, Chem. Mater., 12 (2000) 2517.

[74] B. Wei, G. Zhu, J. Yu, S.Qiu, F. Xiao, O. Terasaki, Chem. Mater., 11 (1999) 3417.

[75] J. L. Jorda, L. B. McCusker, C. Baerlocher, C. M. Morais, J. Rocha, C. Fernandez, C. Borges, J. P. Lourenco, M. F. Ribeiro, Z. Gabelica, Microporous Mesoporous Mater., 65 (2003) 43.

[76] W. Yan, J. Yu, Z. Shi, R. Xu, Inorg. Chem., 40 (2001) 379.

[77] W. Yan, J. Yu, Z. Shi, Y. Wang, Y. Zou, R. Xu, J. Solid State Chem.,161 (2001) 259.

[78] M. Zhang, D. Zhou, J. Jiyang, J. Yu, J. Xu, F. Deng, G. Li, R. Xu, Inorg. Chem., 46 (2007) 136.

[79] N. Simon, J. Marrot, T. Loiseau, G. Férey, Solid State Sciences, 8 (2006) 1361.

[80] N. Simon, T. Loiseau, G. Férey, J. Mater. Chem., 9 (1999) 585.

[81] K. O. Kongshaug, H. Fjellvag, K. P. Lillerud, Microporous Mesoporous Mater., 40 (2000) 313.

[82] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, J. Mater. Chem., 7 (1997) 807.

[83] R. E. Morris, A. Burton, L. M. Bull, S. I. Zones, Chem. Mater., 16 (2004) 2844.

[84] R. H. Jones, J. M. Thomas, Q. Huo, R. Xu, M. B. Hursthouse, J. Chen, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1991) 1520.

[85] E. M. Russell, J. W. Scott, Chem. Soc. Rev., 26 (1997) 309.

[86] W.A. van. Erp, H. W. Kouwenhoven, J.M. Nanne, Zeolites, 7 (1987) 286.

[87] S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 37 (1998) 46.

[88] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garces, P. Rudolf, Zeolites and related microporous materials: state of the Art 1994, in: J. Weitkamp, et al. (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., 84 (A) (1994) 219.

[89] S. Nadimi, S. Olivier, A. Kuperman, A. Lough, A. G. Ozin, J.M. Garces, M. M. Olken, P. Rudlof, Stud. Surf. Sci. Catal., 84 (1994) 93.

[90] L.Vidal, C. Marichal, V. Gramlich, J. Patarin, and Z. Gabelica, Chem. Mater., 11 (1999) 2728.

[91] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, V. Gramlich, J. Patarin, Solid State Sciences, 7 (2005) 141.

[92] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater., 84 (2005) 50.

[93] Y. Francois, thèse université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2006.

[94] E. R. Parnham, R. E. Morris, Acc. Chem. Res., 40 (2007) 1005.

[95] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, Nature, 430 (2004) 1012.

[96] E. R. Parnham, P. S Wheatley, R. E. Morris, Chem. Commun. 380 (2006).

[97] E. R. Parnham, R.E. Morris, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 2204.
[98] E. R. Parnham, R. E. Morris, Chem. Mater., 18 (2006) 4882.
[99] Y. Wei, Z. Tian, H. Gies, R. Xu, H. Ma, R. Pei, W. Zhang, Y. Xu, L. Wang, K. Li, B. Wang, G. Wen, L. Lin, Angew. Chem. Int. Ed., 49 (2010) 5367.
[100] L. Yu, W. Pang, L. Li, J. Solid State Chem., 87 (1990) 241.
[101] L. Vidal, J. L. Paillaud, Z. Gabelica, Microporous Mesoporous Mater., 24 (1998) 189.
[102] L. Vidal, C. Pray, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater., 39 (2000) 113.
[103] S.W. Weigel, S. C. Weston, A. K. Cheetham, G. D. Stucky, Chem. Mater., 9 (1997) 1293.
[104] L. Beitone, J. Marrot, T. Loiseau, G. Férey, Microporous Mesoporous Mater., 56 (2002) 163.
[105] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, V. Gramlich , G. Chaplais, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater., 114 (2008) 82.
[106] C. Marichal, J. M. Chézeau, M. Roux, J. Patarin, J. L. Jordà, L. B. McCusker, C. Baerlocher, P. Pattison, Microporous Mesoporous Mater. 90 (2006) 5.
[107] S. J. Weigel, R. E. Morris, G. D. Stuckya, A. K. Cheetham, J. Mater. Chem., 8 (1998) 1607.
[108] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, Chem. Commun., 2003, 70.
[109] C. M. Arthur, F-F. Romilda, M. R Luís, Microporous Mesoporous Mater., 149 (2012) 55.
[110] E. R. Parnham, E. A. Drylie, P. S. Wheatley, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris., Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 4962.
[111] J. H. Liao, P. C. Wu, Y. H. Bai, Inorg. Chem. Commun. 8 (2005) 390.
[112] W. Wang, Y. Li, L. Liu, JX. Dong, Dalton transaction, 41 (2012) 10511.
[113] L. Liu, W. Wang, H. B. Wei, T. Zhang, J. X. Dong, Acta Chimica Sinica, 69 (2011) 3033.
[114] L. Liu, Y. Kong, H. Xu, J. P. Li, J. X. Dong, Z. Lin, Microporous Mesoporous Mater., 115 (2008) 624.
[115] S. J. Miller, Brevet USA 1989, n°4859312.
[116] S. J. Miller, "Proceedings of the 10 th international Zeolite Conference", (J.Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich, Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam 84 (1994) 2319.
[117] S.J. Miller, A.J. Dahlberg, K.R. Krishna, R. R. Krug, Brevet USA, n°6204426, 2001.

[118] J. D. Chen, J. Dakka, E. Neeleman, A. Sheldon, Chem. Comm. (1993) 1379.

[119] S. P. Elangovan, V. Murugesan, J. Mol. Catal. A. Chem., 118 (1997) 301.

[120] P. Concepcion, T. Blasco, J. M. L. Nieto, A. Vidal-Moya, A. Martinez-Arias, Microporous Mesoporous Mater., 67 (2004) 215.

[121] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, Nature, 398 (1999) 227.

[122] L. Wang, Y. Xu, B.C. Wang, J. Y. Yu, Z.J. Tian, L.W. Lin, Chem. Eur. J., 14 (2008) 10551.

[123] B. Moden, L. Oliviero, J. Dakka, J. G. Santiesteban, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 5552.

[124] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 11926.

[125] D. Escalante, B. Mendez, G. Hernandez, C. M. Lopez, F. J. Machado, J. Goldwasser, M. M. R.de Agudelo, Catal. Lett., 47 (1997) 229.

[126]Y. Ma, N. Li, X. Ren, S. Xiang, N. Guan, J. Molecular Catal. A, 250 (2006) 9.

[127]W. Kong, W. Dai, N. Li, N. Guan, S. Xiang, J. Molecular Catal. A, 308 (2009) 127.

[128] S. Saha, S. B. Waghmode, H. Maekawa, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Oumi, T. Sano, Microporous Mesoporous Mater., 81 (2005) 289.

[129] L. Lisi, L. Marchese, H.O. Pastore, A. Frache, G. Ruoppolo, G. Russo, Topics in catalysis, 22 (2003) 95.

[130] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T . Fuglerud, S. Kvisle, S. Catal. Today, 106 (2005) 103.

[131] J. C. Poshusta, V. A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 3924.

[132] M. Richter, H. L. Zubowa, R. Eckelt, R. Fricke, Microporous Mater., 7 (1996) 119.

[133] M. Richter, H. Fisher, M. Bartoszek, H. L. Zubowa, R. Eckelt, R. Fricke, Microporous Mater., 8 (1997) 10.

Chapitre II

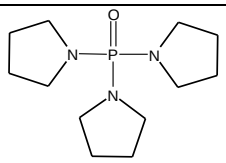
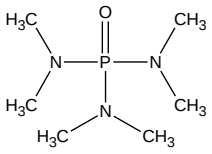
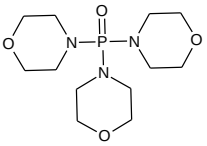
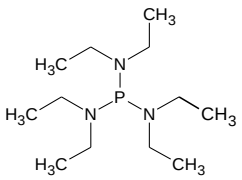
Procédés expérimentaux et techniques de caractérisation

II.1 Partie expérimentale (Synthèse)

II.1.1 Sources de réactifs

Les différentes sources de réactifs utilisées pour la synthèse des gallophosphates et aluminophosphates, ainsi que leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des sources utilisées pour la synthèse des gallophosphates et aluminophosphates.

Réactifs	**Formule chimique**	**Fournisseur et pureté**	
Nitrate de gallium	$Ga(NO_3)_3$	99,9 %, Strem Chemicals	
Nitrate d'aluminium	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	98 %, Fluka	
Ethylène glycol	$HOCH_2CH_2OH$	99 %, Fluka	
Tripropylamine	$(CH_3CH_2CH_2)_3N$	98%, Fluka	
Acide fluorhydrique	HF	40% en masse dans l'eau, Normapur	
Acide orthophosphorique	H_3PO_4	85% en masse dans l'eau, Riedel de Haen	
Oxyde de tripyrrolidinophosphine (TPAT)	 $C_{12}H_{24}N_3OP$	98 %, Aldrich	**T° d'ébullition** : 140-142°C (0,1 mmHg) **T° de fusion :** température ambiante
Hexaméthylphosphoramide (HMP)	 $C_6H_{18}N_3OP$	99 %, Aldrich	**T° d'ébullition** : 230-232°C (740 mmHg) **T° de fusion** : 7°C
Trimorpholinophosphine (TMP)	 $C_{12}H_{24}N_3O_4P$	99 %, Sigma	**T° d'ébullition** : 476,4°C (760 mmHg) **T° de fusion** : 188-192 °C
Hexaéthyltriaminophosphine (HEPT)	 $C_{12}H_{30}N_3P$	97 %, Aldrich	**T° d'ébullition :** 80-90°C (10 mmHg) **T° de fusion :** température ambiante

II.1.2 Protocoles de synthèse

Les gallophosphates et les aluminophosphates microstructurés obtenus au cours de cette étude ont été synthétisés en respectant l'un des deux protocoles présentés sur les figures II.1 et II.2.

Dans le cas de la synthèse hydrothermale (figure II.1), le nitrate de gallium ou le nitrate d'aluminium est dissout dans l'eau par chauffage à 40°C et agitation pendant quelques minutes. Puis la source d'alkylphosphoramide est ajoutée. Enfin l'acide fluorhydrique est introduit si nécessaire. Lorsque la synthèse est réalisée en milieu solvothermal (figure II.2), l'éthylène glycol (EG) est ajouté après dissolution de nitrate de gallium ou d'aluminium dans un peu d'eau.

Dans les deux cas, le mélange réactionnel a pour composition molaire 2 $Ga(NO_3)_3$ ou 2 $Al(NO_3)_3$: 2 alkylphosphoramide : x H_2O: y EG: z HF. Celui-ci est ensuite introduit dans les alvéoles (3 mL) d'un multi-autoclave à 8 alvéoles en acier inoxydable, chaque alvéole étant revêtue d'une chemise en PTFE. L'ensemble est ensuite placé dans une étuve et chauffé à une température donnée pendant une durée déterminée. Après synthèse le produit est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à température ambiante.

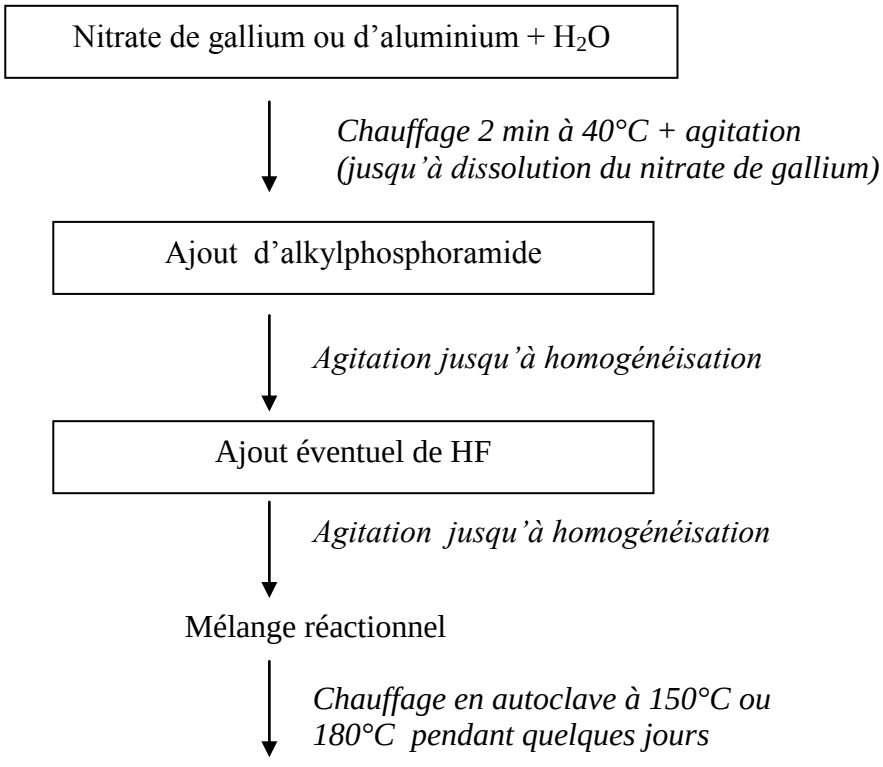


Figure II.1 : Protocole de synthèse hydrothermale de gallophosphates ou d'aluminophosphates microstructurés préparés en présence d'alkylphosphoramide

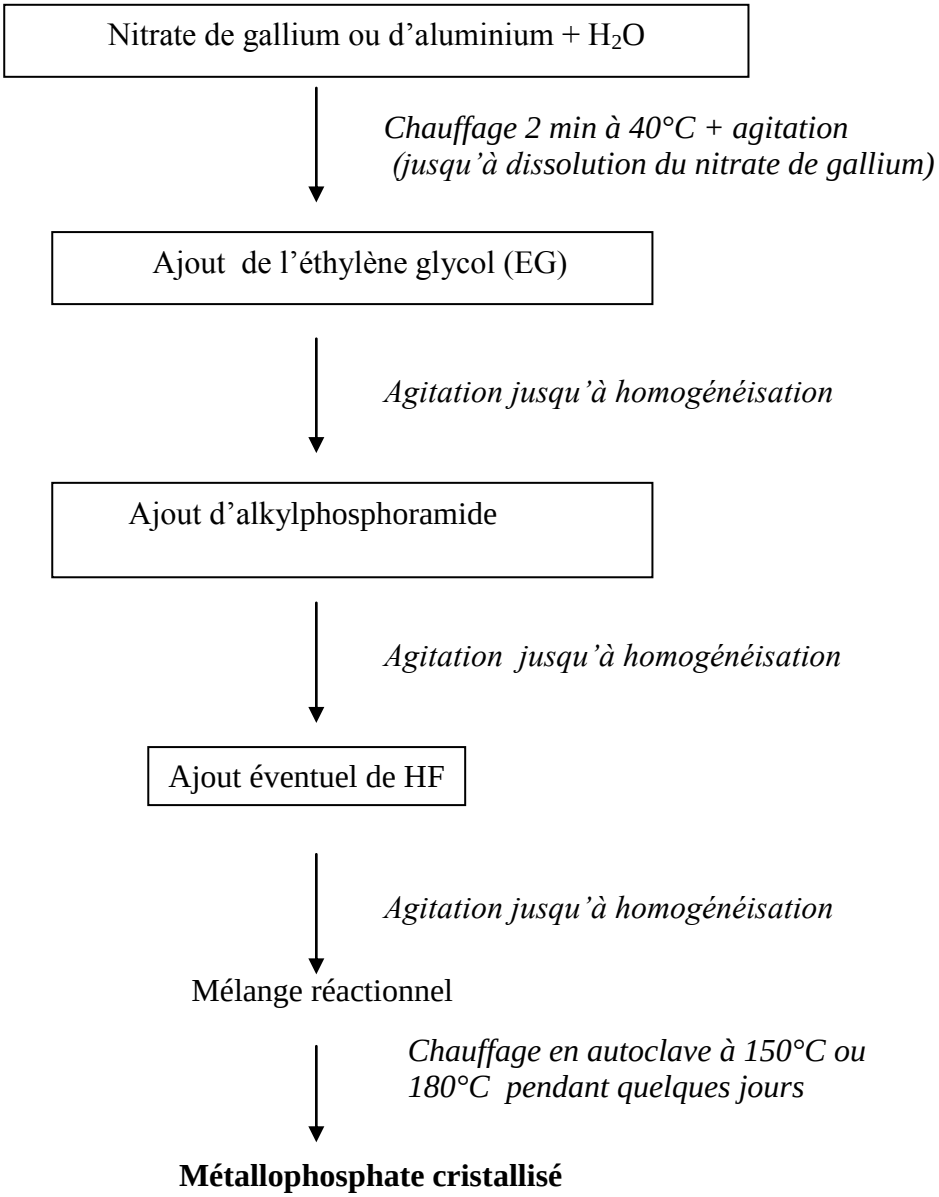


Figure II.2 : Protocole de synthèse solvothermale (ici solvant = éthylène glycol) de gallophosphates ou d'aluminophosphates microstructurés préparés en présence d'alkylphosphoramide

Dans le cas où le produit organophosphoré est un solide comme par exemple l'oxyde de trimorpholinophosphine, celui-ci est dissout dans l'eau sous agitation pendant 10 à 15 minutes à 40°C (solution 1). D'autre part la source de gallium ou d'aluminium est dissoute dans l'eau avec agitation pendant 3 à 5 minutes à 40°C (solution 2). Après la dissolution totale de la trimorpholinophosphine, la solution 1 est versée dans la solution 2 puis le mélange est agité pendant 2-3 minutes à 40°C. Enfin l'acide fluorhydrique est introduit si nécessaire. Lorsque la

synthèse est réalisée en milieu solvothermal, l'éthylène glycol (EG) est ajouté dans le mélange d'oxyde de trimorpholinophosphine et de la source de gallium ou d'aluminium.

II.2 Techniques expérimentales de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour une bonne caractérisation des échantillons obtenus lors des différentes synthèses. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous ainsi que les conditions d'utilisation.

II.2.1 Etude morphologique

II.2.1.1 Microscopie optique

Après chaque synthèse et avant filtration, les différents mélanges ont été observés au microscope optique. Cette analyse permet de déterminer la taille et la morphologie des cristaux. Elle permet aussi de déceler la présence éventuelle de différentes populations de cristaux ou de phase non cristallisée. Les appareils utilisés sont du type NIKON Alphaphot-2 YS2-H et NIKON Diascopic Illumination stand 2.

II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Une étude plus précise de la morphologie des cristaux et de leur état de surface est réalisée à l'aide d'observations effectuées par microscopie électronique à balayage sur un microscope PHILIPS XL 30 FEG.

Les échantillons sont déposés sur un support recouvert d'une pastille de graphite à double face adhésive puis métallisés sous vide par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or (10 à 20 nm) afin de rendre la surface des cristallites conductrice. Le vide de la chambre d'analyse est d'environ $2x10^{-6}$ bar, la tension est comprise entre 16 et 20 kv et l'intensité du faisceau proche de 20-35 µA.

II.2.2 Diffraction de rayons X sur poudre

Les enregistrements de diffraction de rayons X sur poudre à température ambiante sont effectués sur un diffractomètre STOE STADI-P utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å). Un monochromateur avant, composé d'un cristal courbe de germanium (plan (111)) permet d'obtenir un rayonnement monochromatique. L'analyse se fait à l'aide d'un détecteur linéaire court de type P.S.D. (Positive Sensitive Detector). Les échantillons sont introduits après broyage dans un tube de Lindemam de 0,3 mm de diamètre ou entre 2 feuilles de mylar afin de travailler en mode Debye-Scherrer et transmission.

L'identification des phases cristallisées peut être réalisée grâce au logiciel Philips X'Pert highScore par comparaison du diffractogramme de l'échantillon avec des diffractogrammes des bases de données PDF-4 de l'ICDD (International Center of Diffraction Data), et d'une base de données interne au laboratoire. L'indexation des diffractogrammes de poudre est réalisée à l'aide des algorithmes de Werner (programme TREOR [1]), Visser (programme ITO [2]) ou Louer (programme DICVOL 91[3, 4]) dans le logiciel WinXPow 2.2.

Les diffractogrammes de rayons à température variable sont réalisés sur un diffractomètre X'PERT PRO PAN analytical équipé d'une chambre haute température ANTONN-PARR (radiation Cu $K\alpha_1$). Les enregistrements sont réalisés sous atmosphère inerte. La montée en température se fait par paliers. La durée d'exposition, la température et le domaine angulaire (2θ) d'enregistrement sont programmables. Dans le cas de la nouvelle phase (phase A), les conditions d'enregistrement sont les suivants : la vitesse de chauffage était 5°/min. Avant de lancer l'enregistrement d'un diffractogramme, l'échantillon était maintenu à la température désirée pendant 30 minutes.

II.2.3 Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée afin de quantifier la perte de masse au cours du chauffage.

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre les différences de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi d'échauffement. Sous l'effet de la température, le changement de phase, la désorption ou la décomposition des

molécules présentes dans l'échantillon donnent lieu à des variations d'enthalpie (phénomènes endo ou exothermiques).

Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur SETARAM LABSYS entre 25 et 1000°C qui permet de réaliser en même temps les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle. La combinaison TG/ATD permet de corréler les variations thermiques aux différentes pertes de masse. La masse d'échantillon est de l'ordre de 20 mg. Ce dernier est introduit dans un creuset en alumine placé dans une enceinte chauffante. Un creuset de référence également en alumine, permet de suivre les variations thermiques. Les analyses ont été effectuées sous un flux continu d'air reconstitué (mélange O_2/N_2 : 20/80) avec une montée en température fixée à 5°C/min.

II.2.4 Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique basée sur l'étude du comportement des spins nucléaires des atomes possédant un moment magnétique non nul. Lorsque ces atomes sont placés dans un champ magnétique (B_0), les spins nucléaires se répartissent sur 2I+1 niveau d'énergie suivant la répartition de Boltzmann, avec un faible excès dans un niveau inférieur (dans le cas d'un spin 1/2). De ce déséquilibre de populations résulte une aimantation macroscopique $\mathbf{M_0}$ alignée selon l'axe du champ $\mathbf{B_0}$. L'application d'une onde de type radiofréquence fait basculer $\mathbf{M_0}$ sur un plan perpendiculaire à $\mathbf{B_0}$. L'évolution de la composante transversale de l'aimantation lors du retour à l'état d'équilibre est ensuite détectée et se caractérise par le signal de précession libre ou FID. La transformée de Fourier du FID fournit le spectre RMN.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique très utile en complément de la diffraction de rayons X (DRX). En effet, alors que la DRX permet de caractériser l'agencement des atomes à longue distance, la RMN, quant à elle, est sensible à l'ordre local.

II.2.4.1 RMN du liquide

Les spectres de résonance magnétique nucléaire en phase liquide ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance 400. Les noyaux étudiés sont le proton (^1H) et le phosphore (^{31}P).

Cette technique a été utilisée d'une part pour caractériser les espèces formées lors de la décomposition des alkylphosphoramides et d'autre part pour identifier et quantifier les espèces

organiques occluses dans les gallophosphates ou aluminophosphates préparés au cours de ce travail. Dans ce dernier cas,

- Une quantité connue (30 mg) de produit (alumino- ou gallophosphate) est dissoute dans un minimum (environ 1 cm^3) d'acide chlorhydrique (37% en masse dans l'eau).
- Une quantité connue de solution étalon (solution de dioxane dans D_2O) est alors ajoutée comme référence interne.
- Une partie de mélange (0,5 cm^3) est alors transférée dans un tube RMN avec un volume égal de D_2O.

Dans le cas d'un mélange d'espèces organiques, cette méthode par RMN ^1H permet, par rapport à un dosage élémentaire classique, l'identification du mélange et le dosage de chacun des constituants.

II.2.4.2 RMN du solide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) en phase solide permet de caractériser une structure cristalline de manière complémentaire à la diffraction de rayons X. Alors que cette dernière technique étudie l'ordre à longue distance, la RMN est sensible à l'ordre local. Ainsi, la mesure du déplacement chimique permet de caractériser l'environnement immédiat d'un noyau donné. De plus, dans le cas de spectres bien résolus, des informations d'ordre cristallographique peuvent être obtenues. En effet, dans un cristal parfaitement ordonné, chaque site cristallographique non équivalent donne lieu, en théorie, à une résonance distincte.

Dans le cas de l'étude des solides par RMN, l'anisotropie de déplacement chimique, l'existence d'interactions dipolaires ou quadripolaires (spin > 1/ 2) conduisent à l'élargissement des signaux par rapport à ceux observés pour un liquide. Différentes méthodes spécifiques ont été développées afin d'annuler ou minimiser les effets de ces interactions, celles utilisées dans ce travail sont brièvement présentées ci-dessous.

RMN avec rotation à l'angle magique (MAS)

Cette technique consiste à faire tourner l'échantillon sur lui-même suivant un axe faisant un angle de 54°44' (angle magique) avec la direction du champ magnétique $\mathbf{B_0}$ afin de minimiser l'anisotropie de déplacement chimique et les effets des couplages dipolaires. Les différentes expériences ont été réalisées sur un spectromètre Avance II-400 MHz (sonde 2,5 mm deux canaux) (BRUKER).

Pour un matériau cristallisé, la résolution obtenue grâce à la rotation à l'angle magique peut permettre, dans certains cas, de visualiser et de quantifier les différents sites cristallographiques d'un élément donné.

Les principales caractéristiques des noyaux étudiés ainsi que les conditions d'enregistrement utilisées au cours de ce travail sont présentées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques des noyaux étudiés et conditions générales d'enregistrement des spectres RMN avec rotation à l'angle magique (MAS).

Séquence à une impulsion			
Noyau	^{1}H	^{31}P	^{27}Al
Spectromètre	Avance II 400	Avance II 400	Avance II 400
Spin	1/2	1/2	5/2
Référence	TMS [(a)]	H_3PO_4 85%	Al $[(H_2O)_6]_3^+$
Champ magnétique (T)	9,4	9,4	9,4
Fréquence (MHZ)	400,18	161,99	104,3
Angle d'impulsion	Π/2	Π/4	Π/12
Durée de l'impulsion (µs)	2,5	1,35	0,5
Temps de recyclage (s)	15	70	0,5
Vitesse de rotation (kHz)	25	25	25
Nombre d'accumulations	128	128	22800

[(a)] : Tétraméthylsilane (Si $(CH_3)_4$).

II.2.5 Analyses élémentaires

II.2.5.1 Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été effectuées pour doser le phosphore, le carbone, l'azote, le gallium, l'aluminium et le fluor. A partir de leur proportion massique dans un matériau, il est possible de déterminer la composition chimique de ce dernier. Les dosages ont été réalisés par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. à Solaize.

Le gallium, l'aluminium et le phosphore ont été dosés après minéralisation par voie humide avec des mélanges d'acides (H_2SO_4-HNO_3, $HClO_4$-HNO_3 ou HF-$HClO_4$-HNO_3). Les éléments ont été quantifiés par la technique ICP AES (Induced coupled Plasma, Atomic Energy Spectroscopy).

Le fluor a été dosé à l'aide d'une électrode spécifique après minéralisation par fusion alcaline.

Le dosage du carbone a été réalisé par calcination de l'échantillon à 1050 °C en présence d'un excès d'oxygène. Le dioxyde de carbone formé lors de la combustion est entraîné par le flux d'oxygène dans le compartiment cathodique de la cellule d'électrolyse d'un carbomètre. Il y a variation du pH et le retour à la valeur initiale de ce dernier est réalisé par une électrolyse de la solution. La quantité d'électricité nécessaire pour mener à bien cette opération est proportionnelle à la quantité de CO_2 présente dans la solution et donc, au taux de carbone dans l'échantillon dosé.

Le dosage de l'azote est effectué par calcination de l'échantillon entre 1000 et 1050°C sous atmosphère He (3%) – O_2. Les oxydes d'azote sont alors réduits en azote par traitement au cuivre métallique à 500°C. L'azote passe dans la cellule d'un catharomètre où il est dosé.

II.2.5.2 Analyses par microsonde électronique (EDX)

Pour certains échantillons, les analyses des éléments Al et P ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 FEG équipé d'une sonde d'analyses EDX (« Energy Dispersive X-ray fluorescence Analysis » du type OXFORD ISIS-ENERGY). Les cristaux sont préalablement noyés dans une résine époxy polymérisable, polis puis métallisés par dépôt d'une fine couche de carbone. Le diamètre de résolution de la sonde étant de l'ordre de 1µm et la profondeur d'analyse d'environ 3 à 5 µm, les cristaux à analyser doivent présenter des dimensions de l'ordre de 5 µm au minimum. Afin de déterminer la répartition des éléments dans les solides, des cartographies X et des lignes de profils en concentration ont été réalisées.

Références

[1] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdhal, J. Appl. Crystallogr., 18(1985) 3.

[2] J. Visser, J. Appl. Crystallogr., 2 (1969) 89.

[3] D. Louer, M. Louer, J. Appl. Crystallogr., 5 (1972) 271.

[4] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Crystallogr., 24 (1991) 987.

Chapitre III

Synthèse de gallophosphates et d'aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* de l'hexaméthylphosphoramide

III.1 Etude de la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide

Afin d'illustrer le phénomène de décomposition *in situ* des molécules d'hexaméthylphosphoramide (HMP), une étude quantitative par RMN ^{1}H du liquide a été réalisée. Cette technique permet d'identifier les molécules présentes mais aussi, après ajout d'un étalon interne, de quantifier les différentes espèces organiques mises en évidence dans la solution.

La synthèse des matériaux aluminophosphates ou gallophosphates microstructurés est fonction de la température, de la durée de synthèse, de la composition du milieu réactionnel (milieu acide ou non) et de la nature du solvant (synthèse hydrothermale (H_2O) ou solvothermale (EG)). L'influence de ces différents paramètres sur la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide a été étudiée. La procédure utilisée pour étudier la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide est la suivante :

- Les proportions molaires des différents réactifs composant les solutions étudiées sont semblables à celles rencontrées dans les milieux réactionnels utilisés pour la synthèse des phases gallophosphates et aluminophosphates. Toutefois, les solutions ne comportent pas de source d'aluminium et de gallium.

- L'étude a été réalisée à partir de solutions de composition molaire :
  - 2 HMP: 10 H_2O (Milieu A, pH = 5,5)
  - 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (Milieu B, pH = 5,5)
  - 2 HMP: 12 H_2O: 1 HF (Milieu C1, pH = 0 - 0,5)
  - 2 HMP: 13,4 H_2O: 1 HCl (Milieu C2, pH = 0,5)
  - 2 HMP: 4 H_2O: 8 EG: 1HF (Milieu D1, pH = 0 - 0,5)
  - 2 HMP: 5,4 H_2O: 8 EG: 1HCl (Milieu D2, pH = 0,5)

- La solution visqueuse placée dans un multiautoclaves à 8 alvéoles est chauffée à la température désirée pendant une durée déterminée (5 jours à 150°C ou 180°C).
- Une quantité connue de cette solution est ensuite prélevée et une quantité connue de solution étalon (solution de dioxane dans D_2O: $2{,}01 \times 10^{-4}$ mol/g) y est ajoutée comme référence interne.
- Une partie du mélange est alors transférée dans un tube RMN avec un volume égal de D_2O.

Cette méthode de dosage a permis de définir l'influence de différents paramètres sur le taux de décomposition de l'hexaméthylphosphoramide.

Comme attendu, les molécules de type phosphoramide sont des molécules instables dans les milieux réactionnels étudiés. Elles se décomposent en milieux aqueux et quasi-non aqueux (milieu éthylène glycol) et sous l'effet de la température en libérant selon les cas, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, les cations ammonium et tétraméthylammonium, et l'acide orthophosphorique.

A titre d'illustration est reporté sur la figure III.1 le spectre RMN ^{1}H liquide d'un mélange de composition molaire 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (milieu B) porté à 180°C pendant 5 jours. Il apparaît que l'hexaméthylphosphoramide (δ = 2,55 ppm) se décompose complètement en 3 amines différentes qui sont la méthylamine ((a) : δ = 2,62 ppm), la diméthylamine ((b): δ = 2,7 ppm), la triméthylamine ((c) : δ = 2,82 ppm), et les cations tétraméthylammonium ((d): δ = 3,2 ppm).

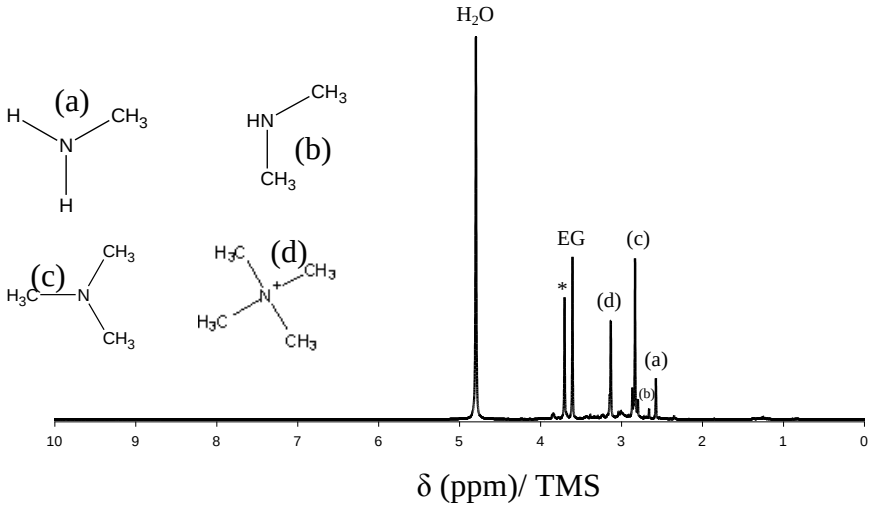


Figure III.1: Spectre RMN ^{1}H liquide de l'hexaméthylphosphoramide introduite dans un milieu de composition molaire 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (milieu B) porté à 180°C pendant 5 jours (* dioxane δ = 3,75 ppm)

Il est à noter que les analyses que nous avons effectuées par RMN ^{1}H liquide ne permettent pas de différencier, par la valeur du déplacement chimique, les amines protonées et non protonées.

Les mélanges ont également été analysés par RMN ^{31}P. A titre d'exemple sont reportés sur la figure III.2, les spectres obtenus pour les mélanges de composition molaire 2 HMP: 10 H_2O (milieu A) et 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (milieu B) préalablement chauffés à 180°C.

En milieu aqueux (milieu A), l'hexaméthylphosphoramide s'est partiellement décomposée avec formation d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (δ = 3,17 ppm). Le pic situé à 30,28 ppm correspond quant à lui à l'hexaméthylphosphoramide (figure III.2 (a)). La décomposition est plus prononcée

en milieu éthylène glycol (milieu B) (figure III.2 (b)). En effet, le signal correspondant à l'HMP n'est plus observé et outre la formation de H_3PO_4, on note la présence d'un pic intense à δ = 3,88 ppm associé à un produit secondaire (S) issu probablement de la réaction entre l'éthylène glycol et l'hexaméthylphosphoramide. Ce produit, ainsi que ceux correspondant à deux autres pics (S', S'') peu intenses (δ = 3,51 ppm et δ = 1,32 ppm) pourraient être associés aux espèces intermédiaires I, II, III qui apparaissent dans le mécanisme hypothétique de décomposition de l'HMP en milieu éthylène glycol proposé au paragraphe III.1.3.

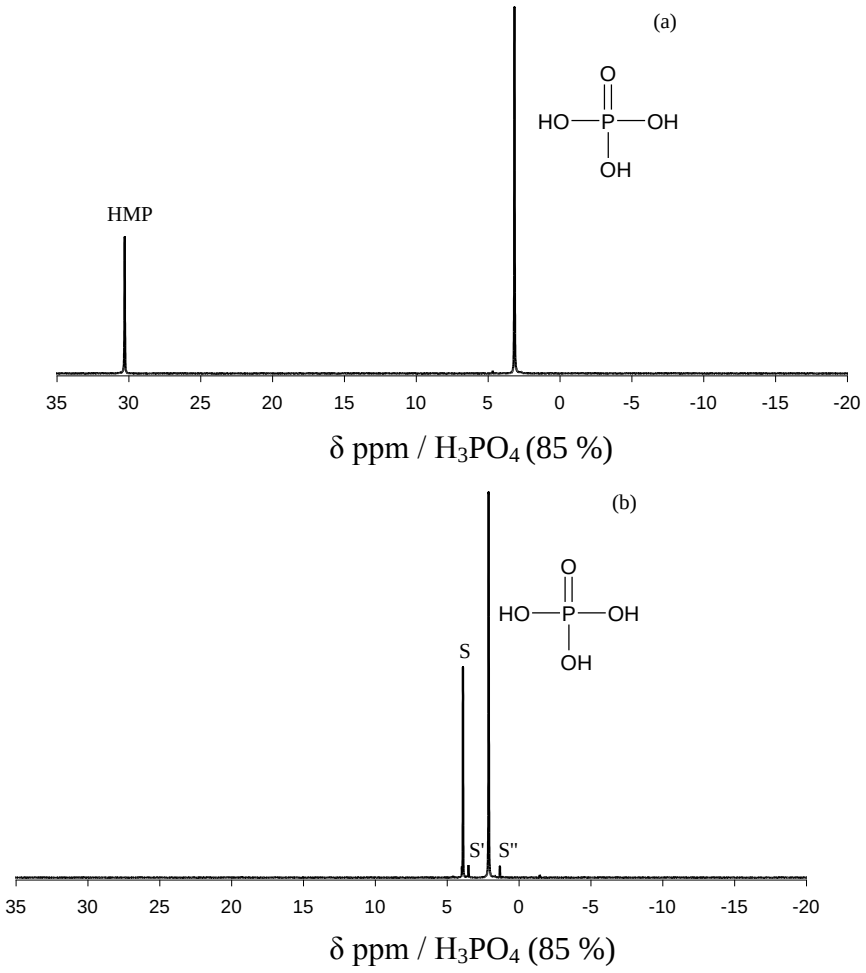


Figure III.2 : Spectres RMN ^{31}P liquide de l'hexaméthylphosphoramide introduite dans des milieux de composition molaire (a) 2 HMP: 10 H_2O (milieu A) et (b) 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (milieu B) portés à 180°C pendant 5 jours. S, S'et S'': espèces non identifiées provenant probablement de réaction(s) entre l'éthylène glycol et l'hexaméthylphosphoramide.

Par ailleurs, le déplacement chimique du phosphore de l'acide orthophosphorique est différent d'un mélange à l'autre (δ = 3,17 ppm pour milieu I et δ = 2,09 ppm pour milieu II). Cet écart est probablement dû à la différence de composition chimique entre les milieux réactionnels.

III.1.1 Influence de la température et de la nature du solvant

Des expériences RMN liquide ^{1}H ont été réalisées sur des mélanges de composition molaire 2 HMP: 10 H_2O (milieu A) et 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (milieu B) portés à 150°C et à 180°C pendant 5 jours. La figure III.3 présente les résultats obtenus. Il apparaît que la décomposition *in situ* de l'hexaméthylphosphoramide dépend fortement de la température. En effet, à 150°C, l'hexaméthylphosphoramide (HMP) se décompose peu, quel que soit le milieu (3 - 4 %). Par contre à 180°C, ce pourcentage atteint 27 % et 100 % pour les milieux A et B, respectivement. A cette température, la décomposition est totale en milieu éthylène glycol (milieu B).

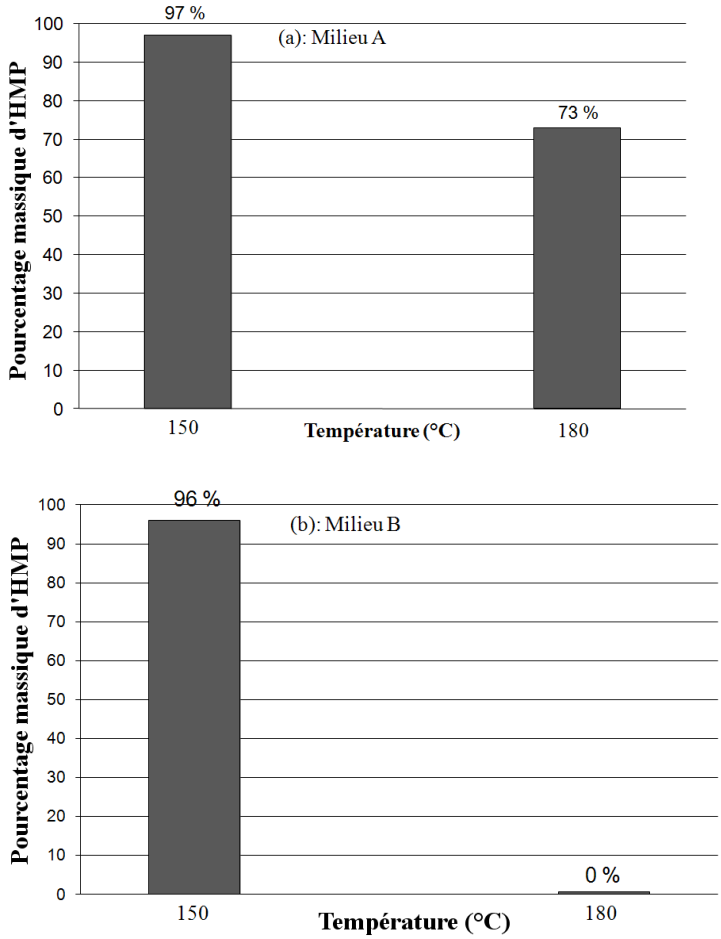


Figure III.3 : Pourcentage massique d'hexaméthylphosphoramide (HMP) non décomposée pour des mélanges de composition (a) 2 HMP: 10 H_2O (milieu A), (b) 2 HMP: 2 H_2O :8 EG (milieu B) portés à 150°C et 180°C pendant 5 jours.

III.1.2 Influence de l'acidité du milieu réactionnel

Afin de déterminer l'influence de l'acidité du milieu réactionnel (présence de HF), des expériences RMN liquide ^{1}H ont été réalisées sur des mélanges aqueux de composition molaire 2 HMP: 10 H_2O (milieu A), 2 HMP: 12 H_2O: 1 HF (milieu C1) et 2 HMP: 13,4 H_2O: 1 HCl (milieu C2) portés à température de 150°C pendant 5 jours.

La figure III.4 présente les résultats obtenus. Il apparaît que la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide (HMP) est favorisée en milieu acide (milieux C1 et C2, taux de décomposition de 32 % et 48 %, respectivement).

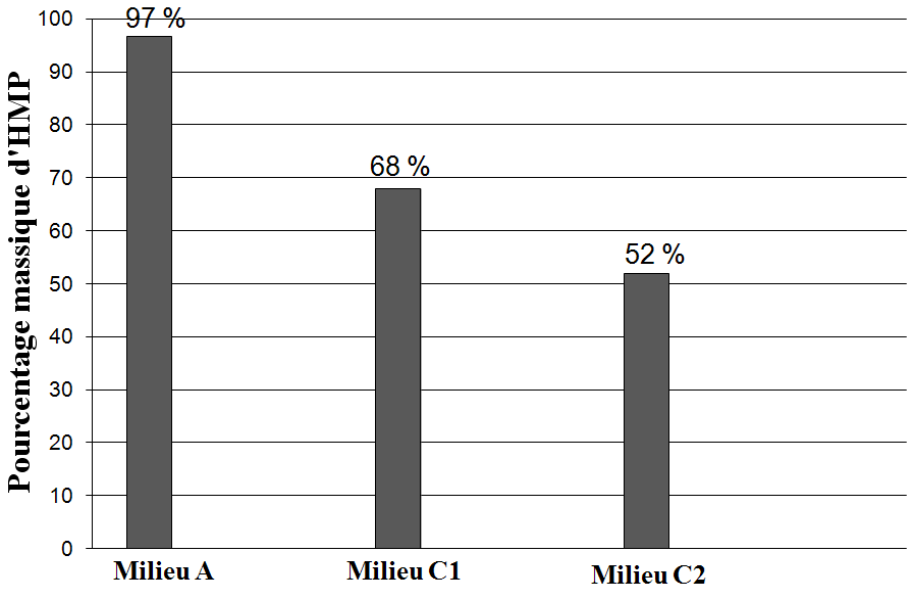


Figure III.4 : Pourcentage massique d'hexaméthylphosphoramide (HMP) non décomposée pour des mélanges de composition 2 HMP: 10 H_2O (milieu A) ; 2 HMP: 12 H_2O: 1 HF (milieu C1) ; 2 HMP: 13,4 H_2O: 1 HCl (milieu C2) portés à 150°C pendant 5 jours.

Cette décomposition est totale lorsque le milieu acide est porté à 180°C que ce soit en milieu aqueux (milieu C1) ou milieu éthylène glycol (milieu D1).

III.1.3 Mécanismes de décomposition de l'hexaméthylphosphoramide

A partir des analyses effectuées par RMN liquide ^{1}H et ^{31}P, nous avons pu proposer des mécanismes de décomposition de l'hexaméthylphosphoramide en milieux aqueux, quasi-non aqueux avec EG, et en milieu acide. Toutefois, ces mécanismes restent très hypothétiques. La figure III.5 présente le mécanisme proposé pour le milieu aqueux. Il consiste en des attaques

successives de la fonction P=O par l'eau et des hydrolyses successives de la liaison P-N qui provoquent la formation de diméthylamine et d'acide orthophosphorique. Globalement, nous avons :

$$\underset{\text{Hexaméthylphosphoramide}}{OP(N_3(CH_3)_6)} + 3\,H_2O \xrightarrow{\Delta} H_3PO_4 + \underset{\text{Diméthylamine}}{3\,NH(CH_3)_2}$$

Le mécanisme proposé en milieu quasi-non aqueux (EG) est reporté sur la figure III.6. Il met en évidence l'intérêt de l'eau. L'éthylène glycol joue quant à lui un rôle de catalyseur via la formation d'espèces intermédiaires notées I, II, III. Ces espèces pourraient être associées aux pics observés (S, S' et S'') sur les spectres RMN ^{31}P (Figure III.2). Globalement, la réaction de décomposition en milieu quasi-non aqueux peut s'écrire :

$$OP(N_3(CH_3)_6) + 3H_2O \xrightarrow[3\ HOCH_2CH_2OH]{\Delta} H_3PO_4 + 3\,NH(CH_3)_2$$

Enfin l'influence de l'acidité peut être mise en évidence par les mécanismes représentés sur la figure III.7. Ce mécanisme est basé sur celui proposé par Lepaumier et coll. et fait appel à des réactions d'alkylation et de désalkylation [1]. La diméthylamine est protonée en présence d'acide. La méthylamine est obtenue après déméthylation de la diméthylamine protonée. Sa méthylation conduit à la formation de cations ammonium. La triméthylamine quant à elle est obtenue après méthylation de la diméthylamine protonée. La méthylation de cette dernière conduit à la formation de cations tétraméthylammonium.

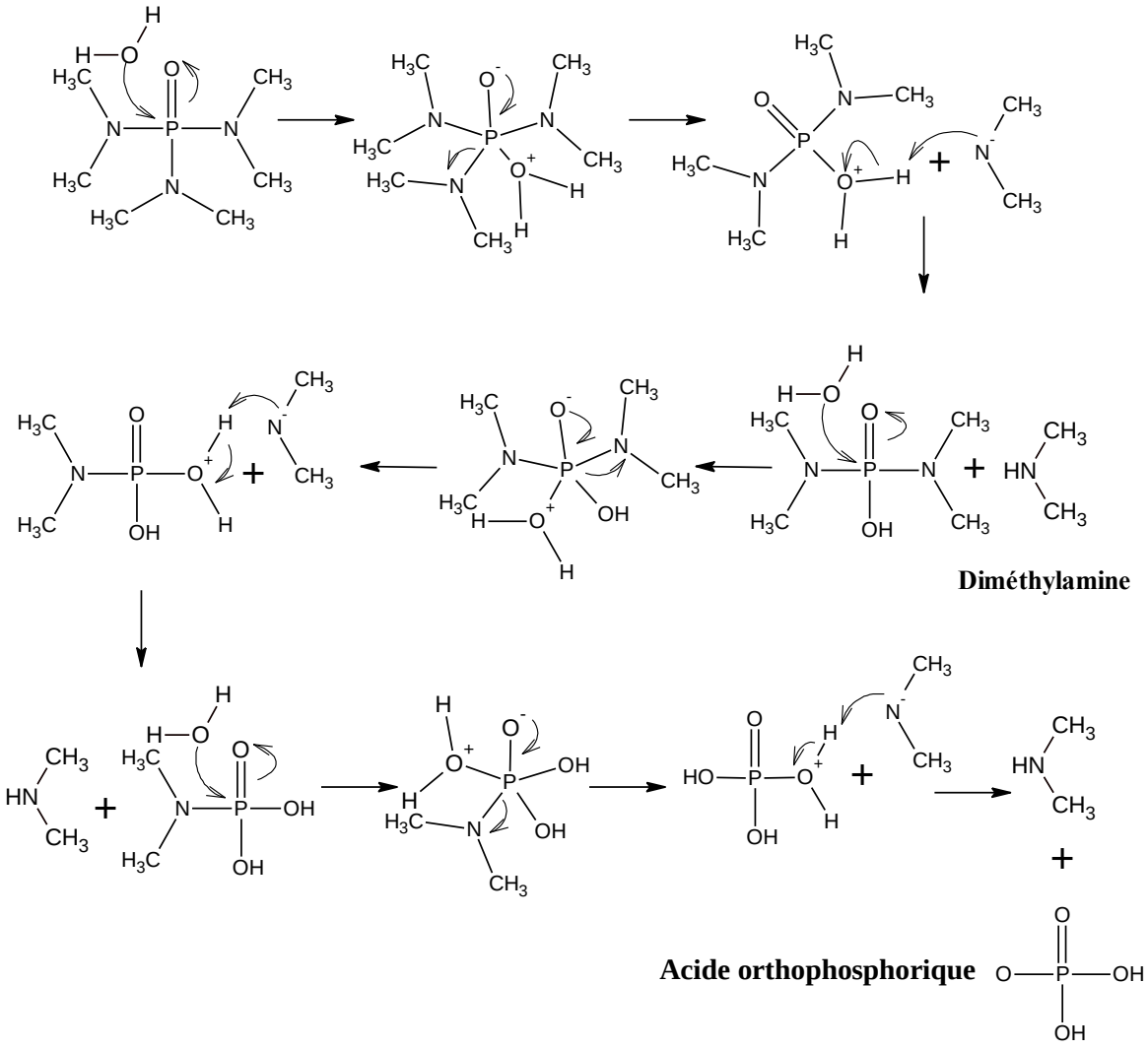


Figure III.5 : Mécanisme hypothétique proposé pour la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide en milieu aqueux avec formation de diméthylamine et d'acide orthophosphorique.

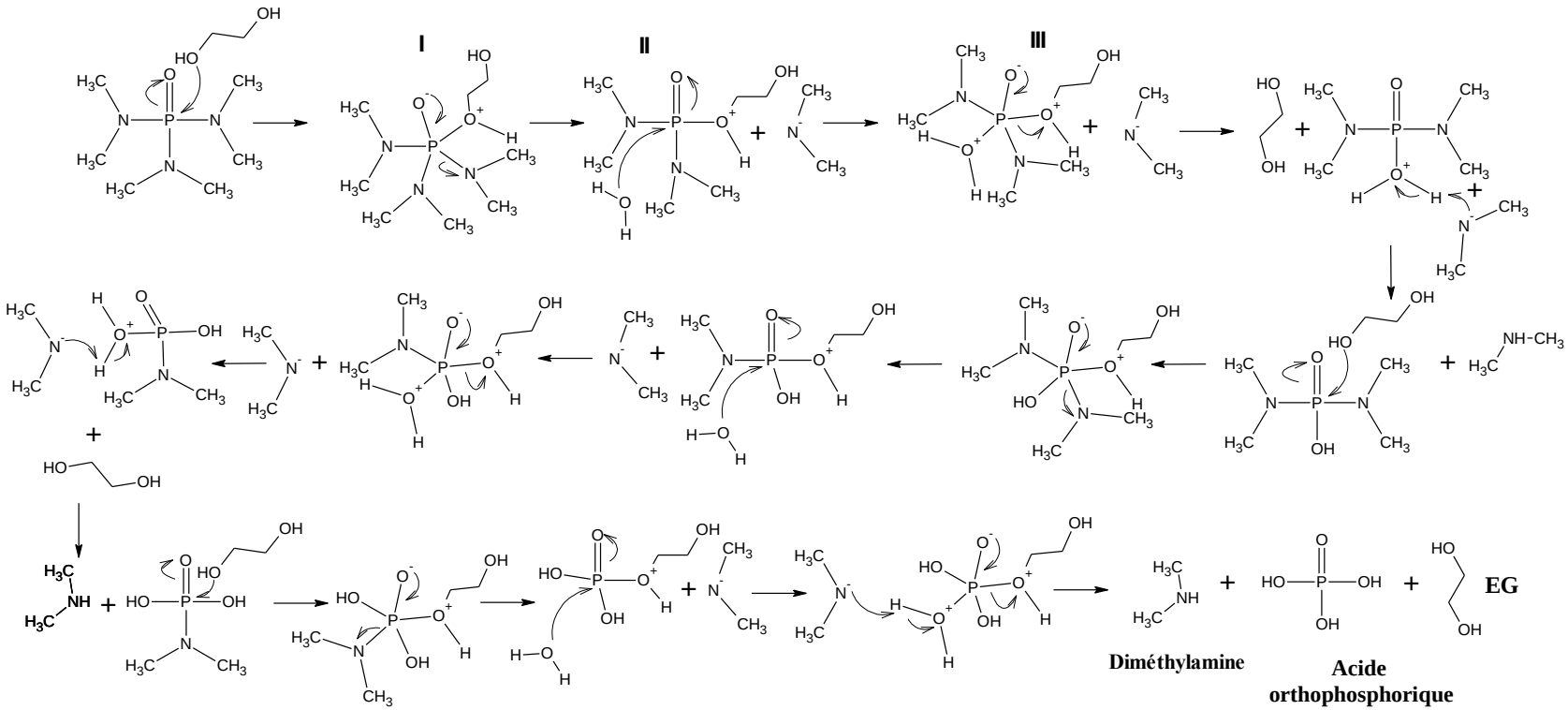


Figure III.6 : Mécanisme hypothétique proposé pour la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide en milieu quasi-non aqueux (éthylène glycol). Les espèces **I**, **II**, et **III** pourraient être les produits identifiés par RMN ^{31}P (S, S' et S'', figure III.2b) et leur présence résulterait de réactions de l'HMP avec l'éthylène glycol.

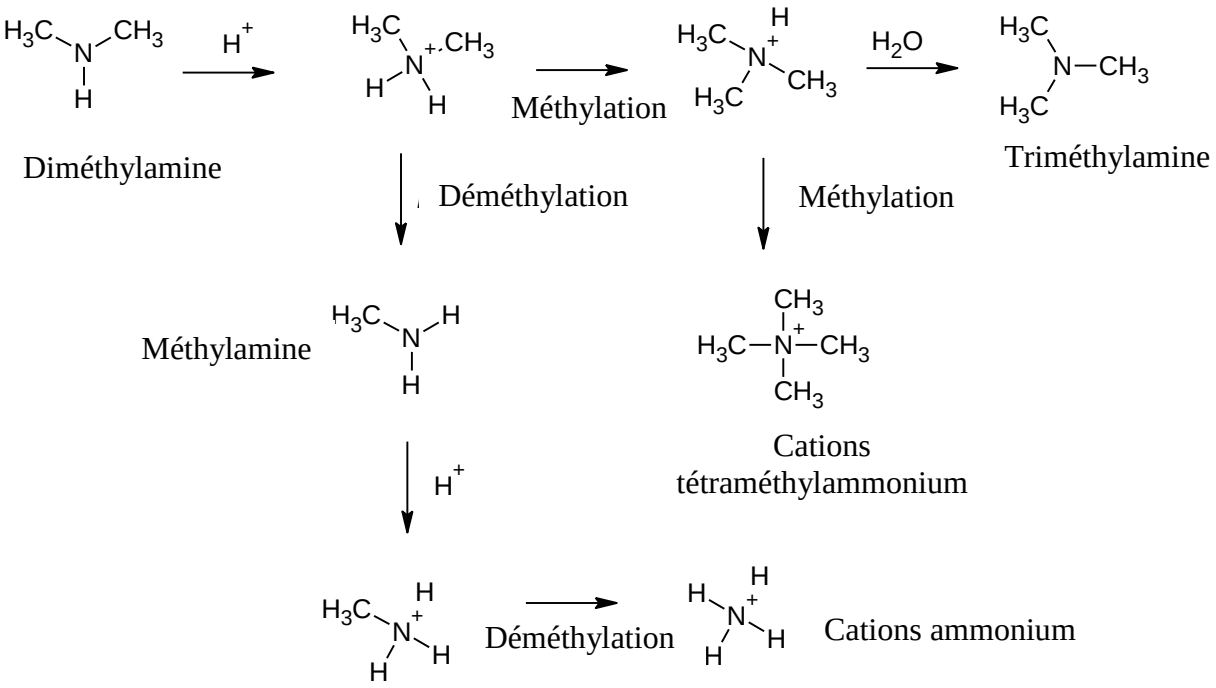


Figure III.7 : Mécanisme hypothétique proposé pour la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide en milieu acide.

Les analyses effectuées par RMN liquide du proton réalisées sur des mélanges préalablement chauffés à 150°C et à 180°C pendant 5 jours, ont permis de quantifier les principales molécules ou cations organiques issus de la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide. Les résultats sont présentés sur la figure III.8.

A 150°C, l'HMP se décompose partiellement en diméthylamine. Le taux de décomposition augmente en milieu acide. En milieu acide et quasi non-aqueux (EG), de la triméthylamine est mise en évidence (teneur inférieure à 10 %, Figure III.8 (a)).

A 180°C, la décomposition est beaucoup plus avancée, voire totale en milieux acide aqueux (milieu C1), quasi non-aqueux (EG) en présence de HF ou non (milieux D1 et B). Dans ces derniers cas, la méthyl-, diméthyl- et triméthylamine sont présentes dans les milieux. Les cations tétraméthylammonium sont observés en milieu EG avec et sans HF.

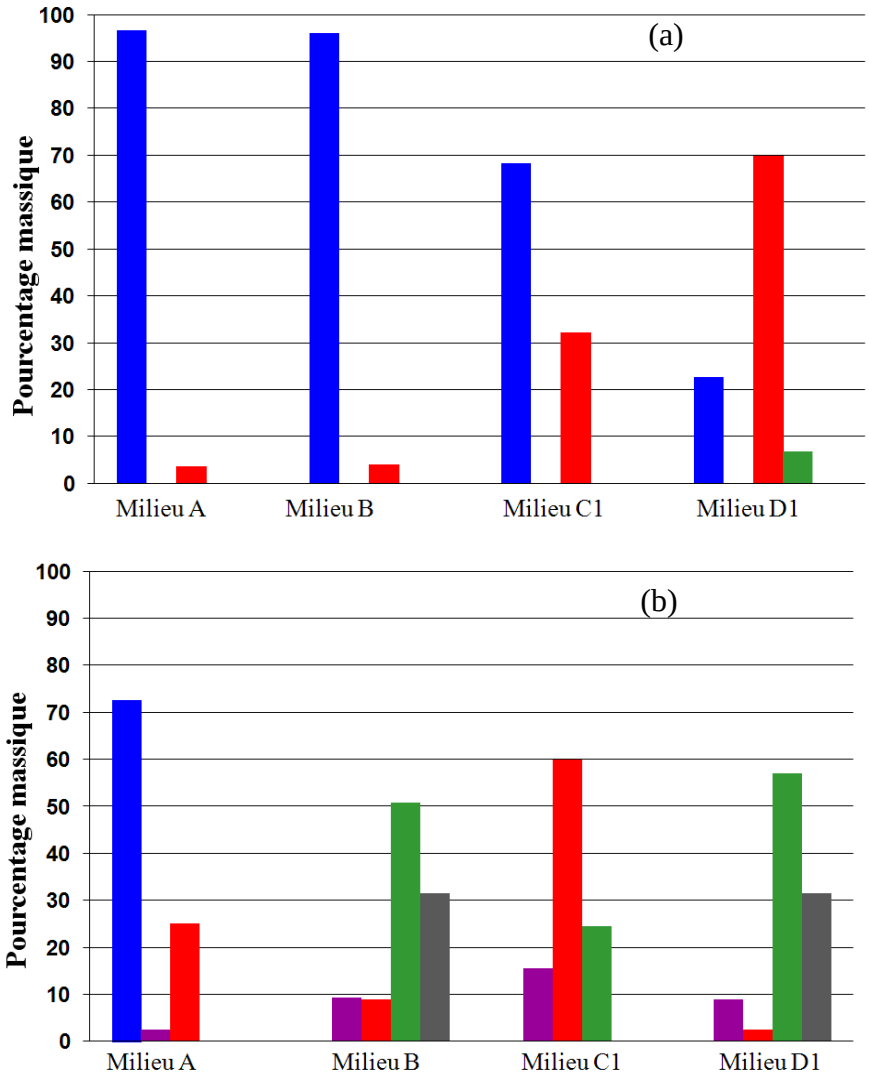
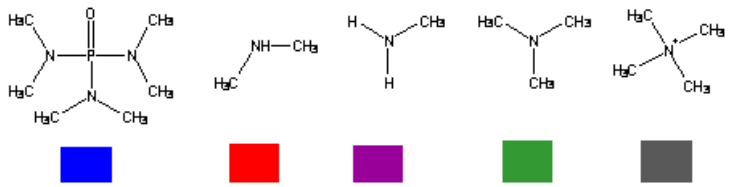


Figure III.8: Pourcentage massique des molécules organiques identifiées dans les mélanges préalablement chauffés à 150°C (a) et à 180°C (b) pendant 5 jours. La composition des mélanges étudiés est 2 HMP: 10 H_2O (milieu A), 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (milieu B), 2 HMP: 12 H_2O:1 HF (milieu C1), 2 HMP: 4 H_2O: 8 EG : 1 HF (milieu D1)



III.2 Synthèse de gallophosphates

Hormis les travaux de Neeraj et Cheetham [2] qui ont conduit à la formation d'un nouveau zincophosphate microstructuré à partir d'hexaméthylphosphoramide, les alkylphosphoramides n'ont été utilisés que dans le système gallophosphate avec des premiers essais réalisés dans notre laboratoire (par Louwanda Lakiss). Ces quelques essais ont conduit à la cristallisation du gallophosphate ULM-4 de structure connue [3, 4]. Ce résultat était très encourageant car il montrait que les alkylphosphoramides pouvaient jouer les rôles attendus de sources de phosphore et d'agent structurant.

III.2.1. Résultats des synthèses

Le tableau III.1 regroupe les principaux résultats obtenus avec l'hexaméthylphosphoramide. Les synthèses ont été réalisées dans le système 2 $Ga(NO_3)_3$: 2 HMP: x H_2O: y EG: z HF pendant une durée de 5 jours en faisant varier la température et la composition du milieu réactionnel. Plusieurs gallophosphates ont ainsi été obtenus.

Après chauffage pendant 5 jours à 150°C des milieux aqueux en présence ou non d'anions fluorure, le gallophosphate $GaPO_4$-21[5] cristallise (échantillons E et G). Cette phase est majoritairement obtenue (co-cristallisation avec le gallophosphate 3D-GAPON [6]) en milieu EG ne comportant pas de HF (échantillon F). En milieu éthylène glycol et fluoré les phases cristallisées, sont alors les fluorogallophosphates ULM-3[7] et ULM-4 (échantillon H).

Lorsque les milieux sont chauffés à 180°C, le gallophosphate ULM-3 cristallise (phase pure) en présence de HF (échantillons K et L). En milieu non fluoré, des co-cristallisations des gallophosphates 2D- et 3D-GAPON (milieu aqueux, échantillon I) ou des gallophosphates $GaPO_4$-21 et 3D-GAPON (milieu EG, échantillon J) sont observées. Il est à noter que lors des synthèses, le pH du milieu réactionnel était entre 0 et 0,5, ce qui n'est pas favorable pour obtenir des gallophosphates microstructurés cristallisés. Cependant la décomposition *in situ* de l'hexaméthylphosphoramide dans le milieu de synthèse permet d'augmenter le pH durant les synthèses (pH à la fin de synthèse de l'ordre de 7).

La figure III.9 montrent les clichés de microscopie à balayage pour les phases pures $GaPO_4$-21(a) et ULM-3(b) ainsi que pour les mélanges de $GaPO_4$-21 avec 3D-GAPON (c) et ULM-3 avec ULM-4 (d). Les clichés montrent que les cristaux de la phase pure $GaPO_4$-21 se présentent sous formes de plaquettes allongées rassemblées sous forme d'agglomérats. Les cristaux de la phase pure ULM-3 se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.

Tableau III.1 : Principaux résultats obtenus dans le système 2 Ga $(NO_3)_3$: 2 HMP: x H_2O: y EG: z HF pour une durée de 5 jours.

Echantillons	Composition molaire			T (°C)	Résultats DRX
	x H_2O[a]	y EG	z HF		
E	10	0	0	150	$GaPO_4$-21[5]
F	2	8	0	150	$GaPO_4$-21[b]+3D-GAPON[6]
G	12	0	1	150	$GaPO_4$-21
H	4	8	1	150	ULM-4[4] + ULM-3[7]
I	10	0	0	180	2D- and 3D-GAPON [6]
J	2	8	0	180	$GaPO_4$-21 and 3D-GAPON[b]
K	12	0	1	180	ULM-3
L	4	8	1	180	ULM-3

[a]: H_2O provient de l'eau ajoutée, des réactifs hydratés ainsi que de la source de HF (40 % dans l'eau).

[b]: phase majoritaire.

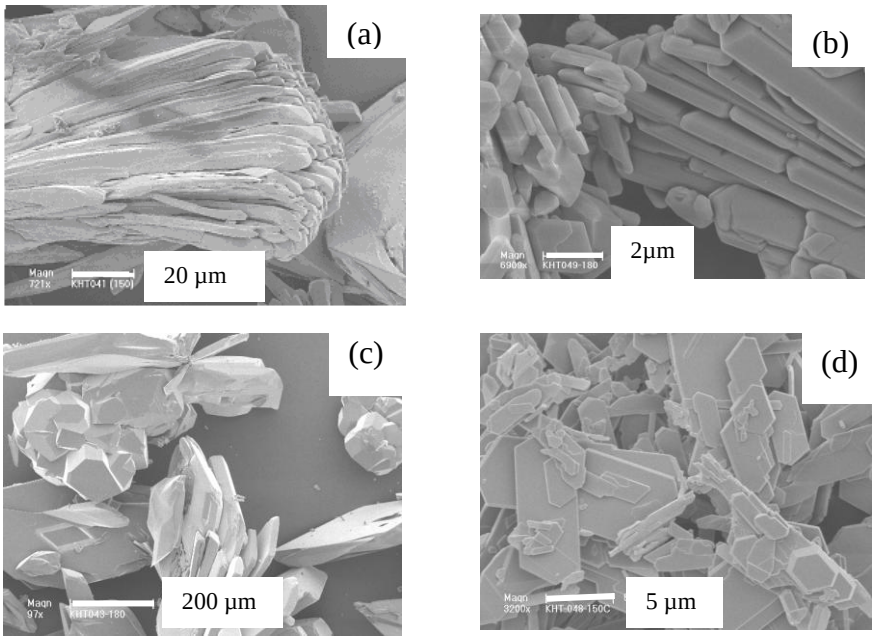


Figure III.9: Clichés de microscopie électronique à balayage des phases obtenues (Tableau III.1) : (a) $GaPO_4$-21(échantillon E,)), (b) ULM-3 (échantillon K), (c) du mélange $GaPO_4$-21 et 3D-GAPON (échantillon J), (d) du mélange ULM-3 et ULM-4 (échantillon H).

III.2.2 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des différentes phases obtenues sont représentés sur la Figure III.10.

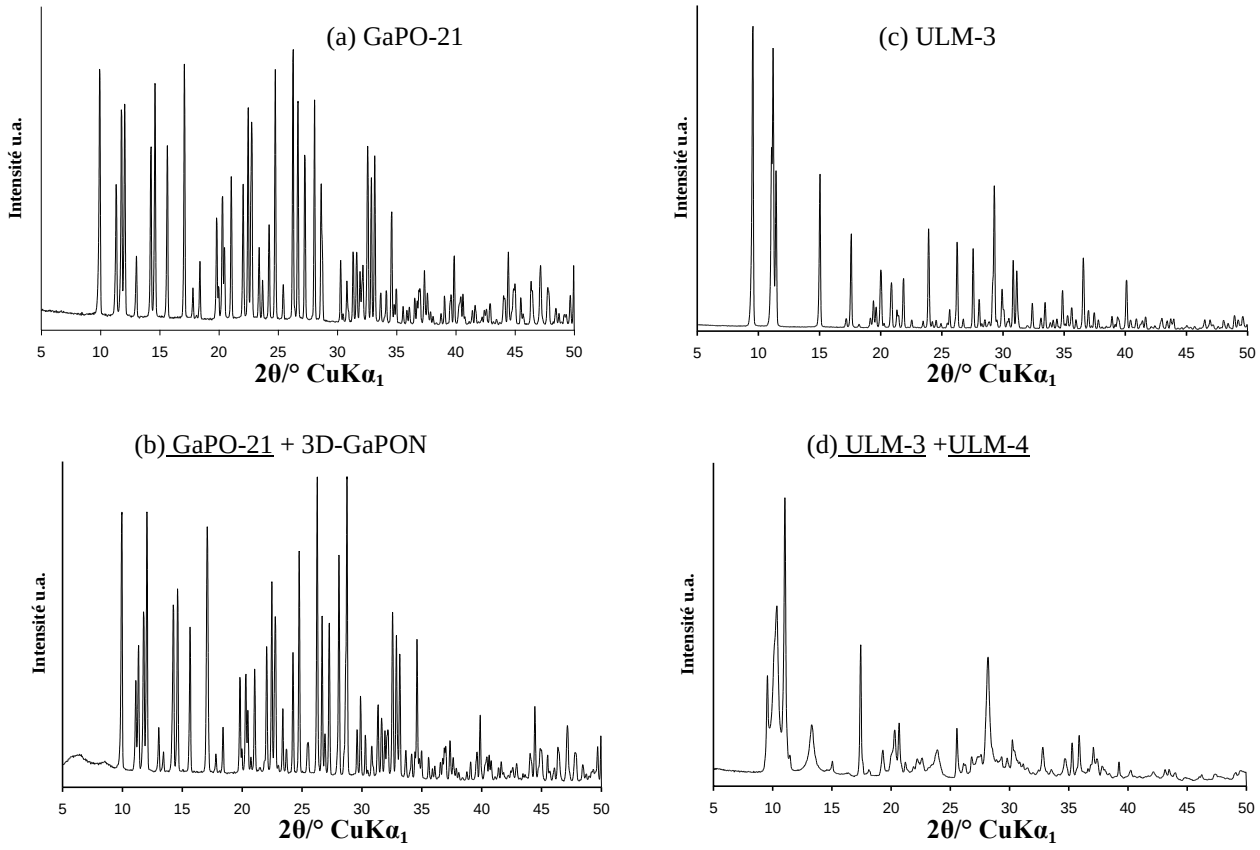


Figure III.10: Diffractogrammes de rayons X des phases obtenues dans le système gallophosphates (Tableau III.1): (a) $GaPO_4$-21 (échantillon E), (b) $GaPO_4$-21 + 3D-GaPON (échantillon F), (c) ULM-3 pure (échantillon K), (d) ULM-4 + ULM-3 (échantillon H).

L'indexation des diffractogrammes de rayons X a conduit aux paramètres de maille suivants :
Echantillon E ($GaPO_4$-21): Monoclinique; a = 8,7893 (16) Å

b = 17,7722 (4) Å, β = 109,561° (12).

c = 9,1926 (14) Å, figure de mérite = 50

Echantillon K (ULM-3): Orthorhombique; a = 10,0678 (13) Å

b = 18,4800 (23) Å

c = 15,7539(22) Å, figure de mérite = 120

Ces résultats sont en accord avec la littérature [$GaPO_4$-21 : Monoclinique ; a = 8,787(1) Å, b = 17,783(3) Å, c = 9,204(1) Å, β = 109,56(1)° [5], ULM-3 : Orthorhombique ; a = 10,154(1) Å, b = 18,393(2) Å, c = 15,773(2) Å [7]].

III.2.3 RMN liquide du proton

Afin d'identifier et quantifier les molécules organiques occluses à l'intérieur des matériaux, nous avons réalisé des analyses par RMN ^1H liquide. La figure III.11 regroupe les spectres obtenus à partir des phases pures $GaPO_4$-21(échantillon E) et ULM-3 (échantillon K). Il apparait que l'échantillon E contient de la diméthylamine (δ = 2,69 ppm, figure III.11(a)) et l'échantillon K un mélange de diméthylamine (δ = 2,7 ppm, figure III.11(b)) et de cations ammonium (δ = 6,78, 6,87 et 7,05 ppm, figure III.11(b)).

Ces résultats sont en accord avec la littérature en ce qui concerne le $GaPO_4$-21[4]. Par contre, à notre connaissance, le fluorogallophosphate ULM-3 n'a jamais été préparée en présence de diméthylamine et de NH_4^+. Dans ce cas, les analyses RMN ^1H liquide et les analyses chimiques (F = 5,97 % et N = 4,61 % (pourcentage massique)) nous permettent de proposer la formule chimique suivante : $[(CH_3)_2NH_2^+][NH_4^+][Ga_3P_3O_{12}F_2]\bullet H_2O$

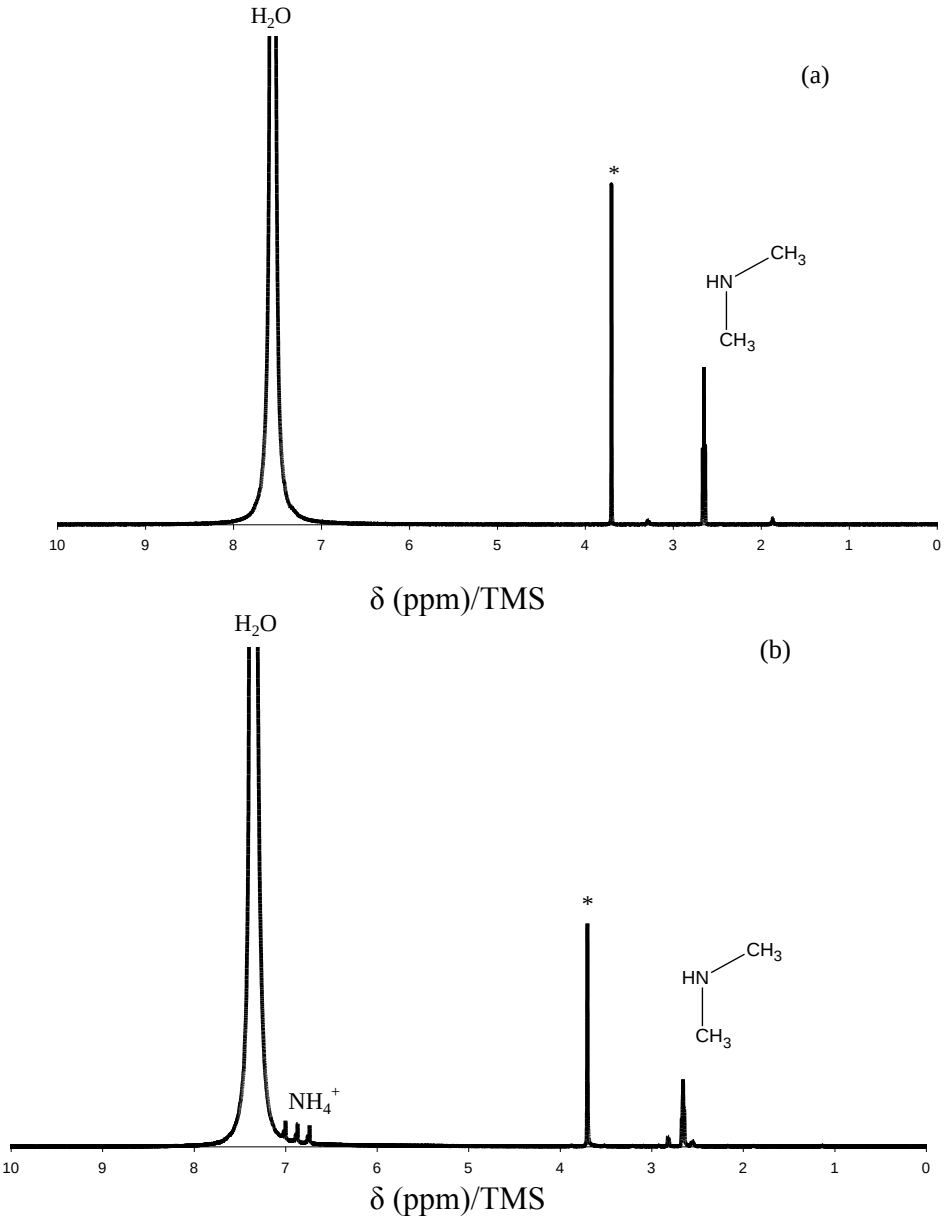


Figure III.11: Spectre RMN ^{1}H liquide après dissolution des phases (a) $GaPO_4$-21 (échantillon E) et (b) ULM-3 (échantillon K) du tableau III.1. (* dioxane δ = 3,75 ppm).

La figure III.12 regroupe les résultats obtenus pour tous les échantillons présentés dans le tableau III.1

D'après l'étude précédente sur la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide à 150°C et en milieu non fluorure (voir paragraphe III.1), l'hexaméthylphosphoramide n'était pratiquement pas décomposée. La présence de la source de gallium permet donc d'accélérer sa décomposition avec formation de la diméthylamine pour que le gallophosphate $GaPO_4$-21 soit systématiquement obtenu. Les cations NH_4^+ n'avaient pas été identifiés au cours de l'étude sur la décomposition de l'HMP qui était réalisée en absence de source de gallium et d'aluminium (paragraphe III.1).

L'aluminium (voir paragraphe III.3) et le gallium favorisent donc la décomposition du HMP en l'orientant vers la formation d'ions NH_4^+.

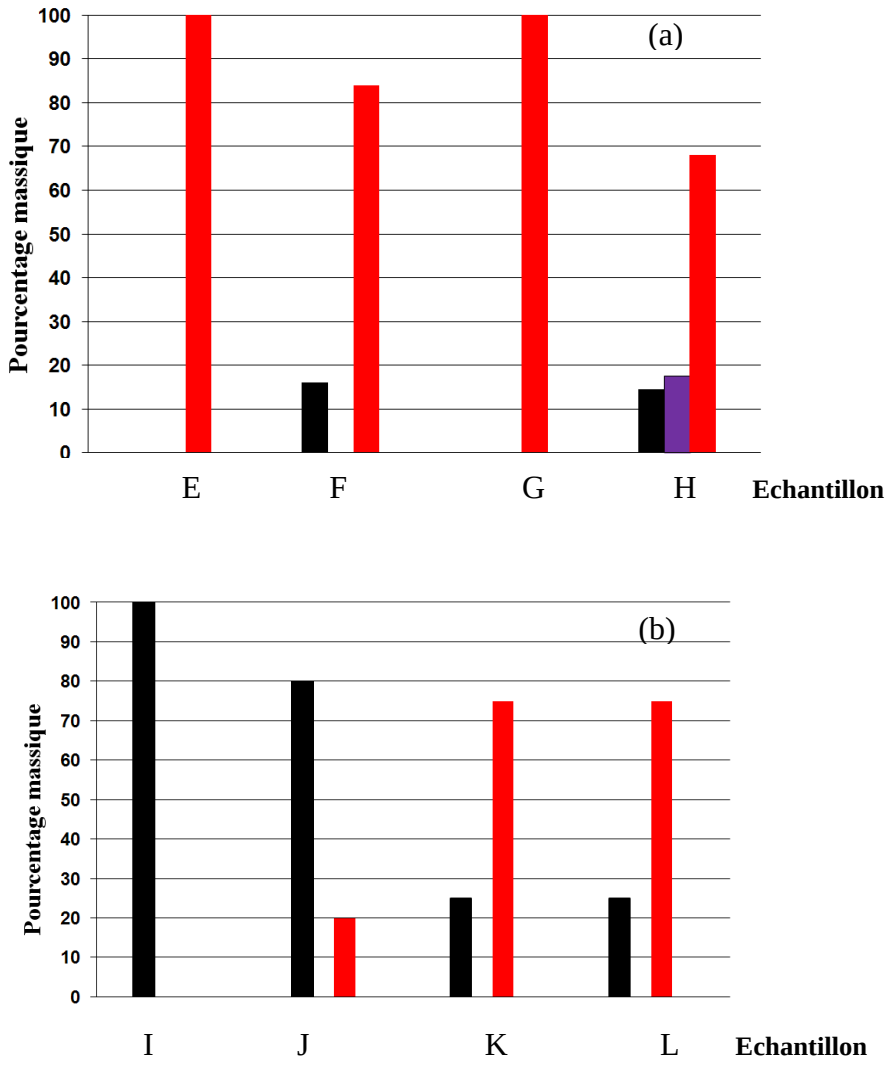


Figure III.12: Pourcentage massique des molécules organiques occluses dans les matériaux présentés dans le tableau III.1. NH_4^+ Diméthylamine Méthylamine

III.2.4 RMN liquide du phosphore 31

Les analyses effectuées par RMN ^{31}P liquide ont été réalisées sur les filtrats récupérées après filtration des milieux de synthèse chauffés à 150°C ou 180°C. Les spectres associés à la phase ULM-3 (échantillons K et L) sont représentés sur la figure III.13. L'absence de pic à 30,3 ppm révèle que toute l'HMP s'est décomposée. Les pics situés à 2,24 ppm (échantillon K) et 1,26 ppm (échantillon L) indiquent la présence de H_3PO_4. Enfin le signal observé à 2,88 ppm pourrait correspondre à un produit secondaire (S) issu de la réaction entre l'éthylène glycol et

l'hexaméthylphosphoramide. Les signaux observés dans le cas de fluorogallophosphate ULM-3 sont représentatifs de ceux observés dans le cas des synthèses effectuées en milieux aqueux et quasi non-aqueux/éthylène glycol.

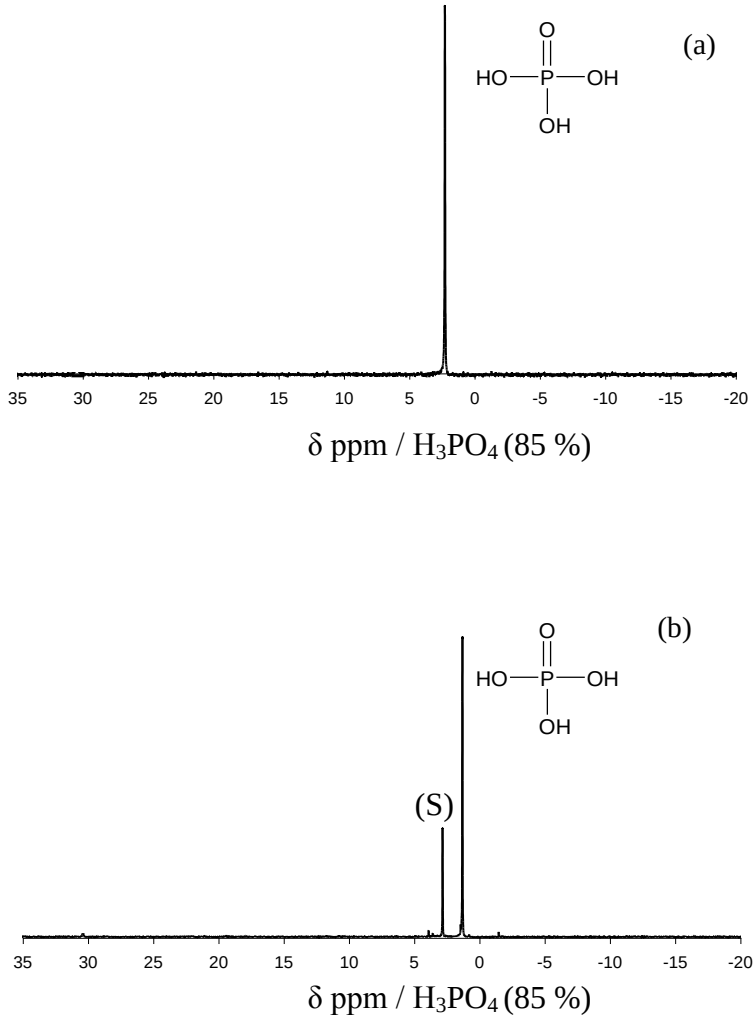


Figure III.13: Spectre RMN ^{31}P liquide des eaux mères récupérées dans le cas de la synthèse du fluorogallophosphate ULM-3 : (a) échantillon K et (b) échantillon L, (Tableau III.1).

Les pH des milieux réactionnels avant synthèse étaient fortement acides. Comme cela a été mentionné précédemment de tels pH ne sont pas favorables à l'obtention de métallophosphates microstructurés. Des synthèses ont donc été réalisées en ajoutant de la tripropylamine dans les milieux de synthèse et avoir ainsi un pH initial compris entre 4,5 et 5. Dans des précédents travaux réalisés au laboratoire, il a été montré que la tripropylamine ne jouait pas de rôle structurant et n'avait qu'un rôle de modificateur de pH. Dans ces conditions de pH, seuls les gallophosphates de structure connue de type $GaPO_4$-21, $GaPO_4$-15, ULM-4 et ULM-3 ont été obtenus.

III.3 Synthèse d'aluminophosphates

III.3.1 Résultats des synthèses

Le tableau III.2 regroupe les principaux résultats obtenus avec l'hexaméthylphosphoramide dans le système aluminophosphate. La phase $AlPO_4$-21 [8] cristallise seule après chauffage à 150°C d'un milieu quasi non-aqueux/éthylène glycol (échantillon N). Elle co-cristallise avec l'$AlPO_4$-15[9] et une impureté non identifiée dans un milieu quasi non-aqueux/éthylène glycol après chauffage à 180°C (échantillon R) où en présence de cette impureté dans un milieu aqueux après chauffage à 150°C et à 180°C (échantillons M et Q), respectivement.
En milieu fluorure, le solide $AlPO_4$-CJ2 [10] est obtenu seul après chauffage à 180°C à partir d'un milieu quasi non-aqueux/EG (échantillon T) ou en présence d'$AlPO_4$-15 ou d'$AlPO_4$-21 après chauffage à 150°C d'un milieu aqueux (échantillon O) ou d'un milieu quasi non-aqueux acide (échantillon P), respectivement.

Tableau III.2: Principaux résultats obtenus dans le système 2 $Al(NO_3)_3$: 2 HMP: x H_2O : y EG: z HF pour une durée de 5 jours.

Echantillons	**Composition molaire**			**T (°C)**	**Résultats DRX**
	x H_2O[a]	**y EG**	**z HF**		
M	28	0	0	150	$AlPO_4$-21[8] + *
N	20	8	0	150	$AlPO_4$-21
O	30	0	1	150	$AlPO_4$-CJ2 [10] + $AlPO_4$-15[9]
P	22	8	1	150	<u>$AlPO_4$-CJ2</u>[b] + $AlPO_4$-21
Q	28	0	0	180	$AlPO_4$-21+ *
R	20	8	0	180	$AlPO_4$-21+ $AlPO_4$-15 + *
S	30	0	1	180	$AlPO_4$-CJ2 + *
T	22	8	1	180	$AlPO_4$-CJ2

[a] H_2O provient de l'eau ajoutée, des réactifs hydratés ainsi que de la source de HF (40 % dans l'eau).

[b] <u>Phase majoritaire</u> * impureté non identifiée

La figure III.14 montre les clichés de microscopie à balayage pour les phases pures $AlPO_4$-21 et $AlPO_4$-CJ2. Les cristaux de la phase $AlPO_4$-21 se présentent sous forme de plaquettes hexagonales rassemblées sous forme d'agglomérats (échantillon N). Les cristaux de la phase $AlPO_4$-CJ2 se présentent sous forme des blocs irréguliers (échantillon T).

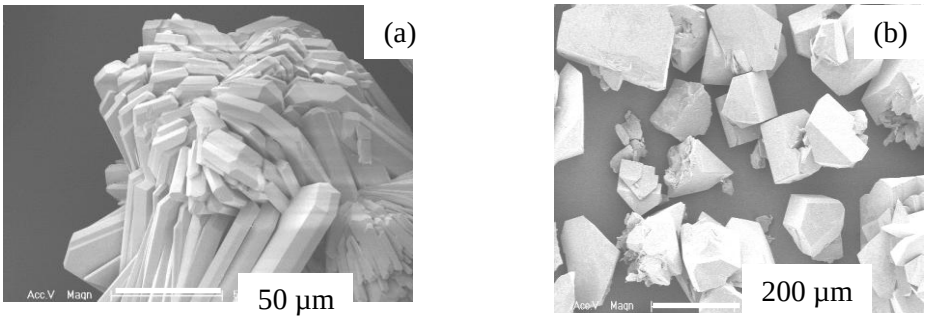


Figure III.14: Clichés de microscopie électronique à balayage des phases obtenues (Tableau III.2) : a) $AlPO_4$-21 (échantillon N) et b) $AlPO_4$-CJ2 (échantillon T).

III.3.2 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des différentes phases obtenues sont représentés sur la Figure III.15.

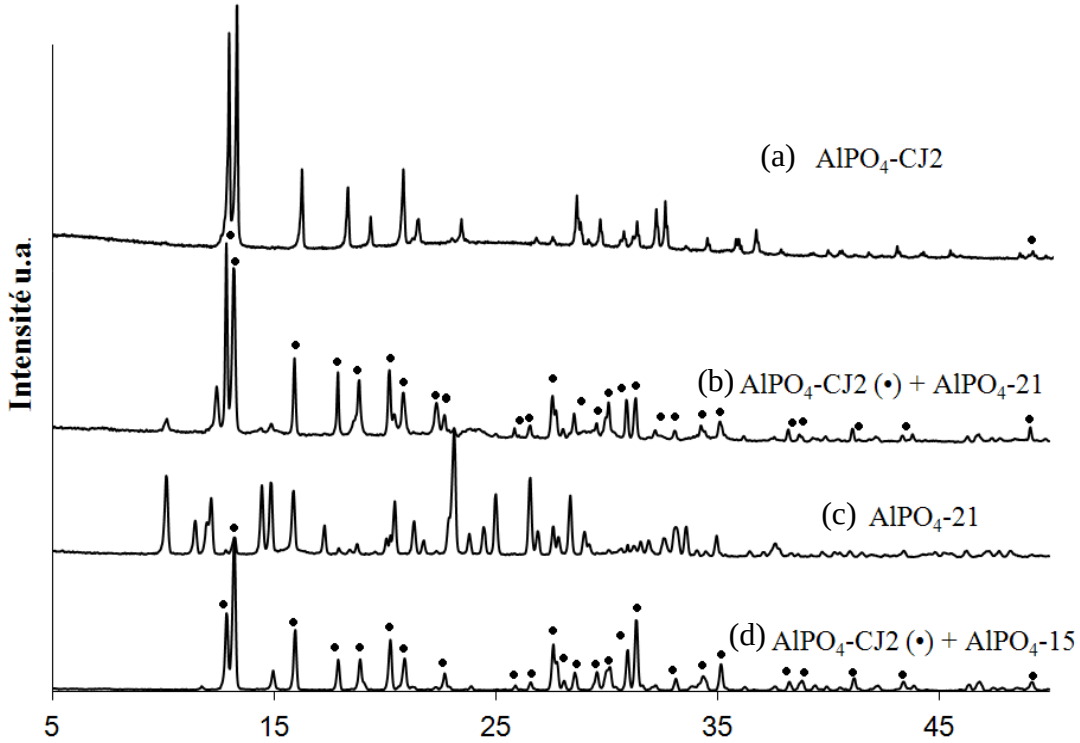


Figure III.15 : Diffractogrammes de rayons X des phases obtenues dans le système aluminophosphate (Tableau III.2) : (a) $AlPO_4$-CJ2 (échantillon T), (b) $AlPO_4$-CJ2 + $AlPO_4$-21(échantillon P), (c) $AlPO_4$-21 (échantillon N), (d) $AlPO_4$-CJ2+ $AlPO_4$-15 (échantillon O).

L'indexation des diffractogrammes de rayons X des phases $AlPO_4$-21 (échantillon N) et $AlPO_4$-CJ2 (échantillon T) a conduit aux paramètres de maille suivants qui sont en accord avec la littérature :

Echantillon N : Monoclinique; a = 9, 1423(22) Å

b = 17,393 (3) Å, β=109,602(9) °

c = 8, 6682(15) Å, figure de mérite = 68

Echantillon T : Orthorhombique; a = 9,9216 (11) Å

b = 9,5704 (10) Å

c = 9, 4149 (13) Å, figure de mérite = 114,6

Les synthèses réalisées en présence de tripropylamine (modificateur de pH, qui a permis d'augmenter le pH initial à 4,5-5) ont conduit à la cristallisation d'aluminophosphates de structure connue de type $AlPO_4$-21, $AlPO_4$-15 et $AlPO_4$-CJ2. Donc l'utilisation de la tripropylamine n'a pas permis de préparer de nouvelles structures.

III.3.3 RMN liquide du proton

Les analyses effectuées par RMN ^1H liquide permettent de mettre en évidence la présence de diméthylamine (δ = 2,73 ppm) dans le cas de l'échantillon N où l'aluminophosphate $AlPO_4$-21 était obtenu pur. La présence de cations ammonium sous forme des traces est également détectée. D'autre part, nous observons la présence de cations ammonium pour le mélange $AlPO_4$-CJ2 et $AlPO_4$-15 (δ = 7,1, 7,13, et 7,15 ppm). Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, les espèces identifiées sont connues pour être des agents structurants des phases obtenues.

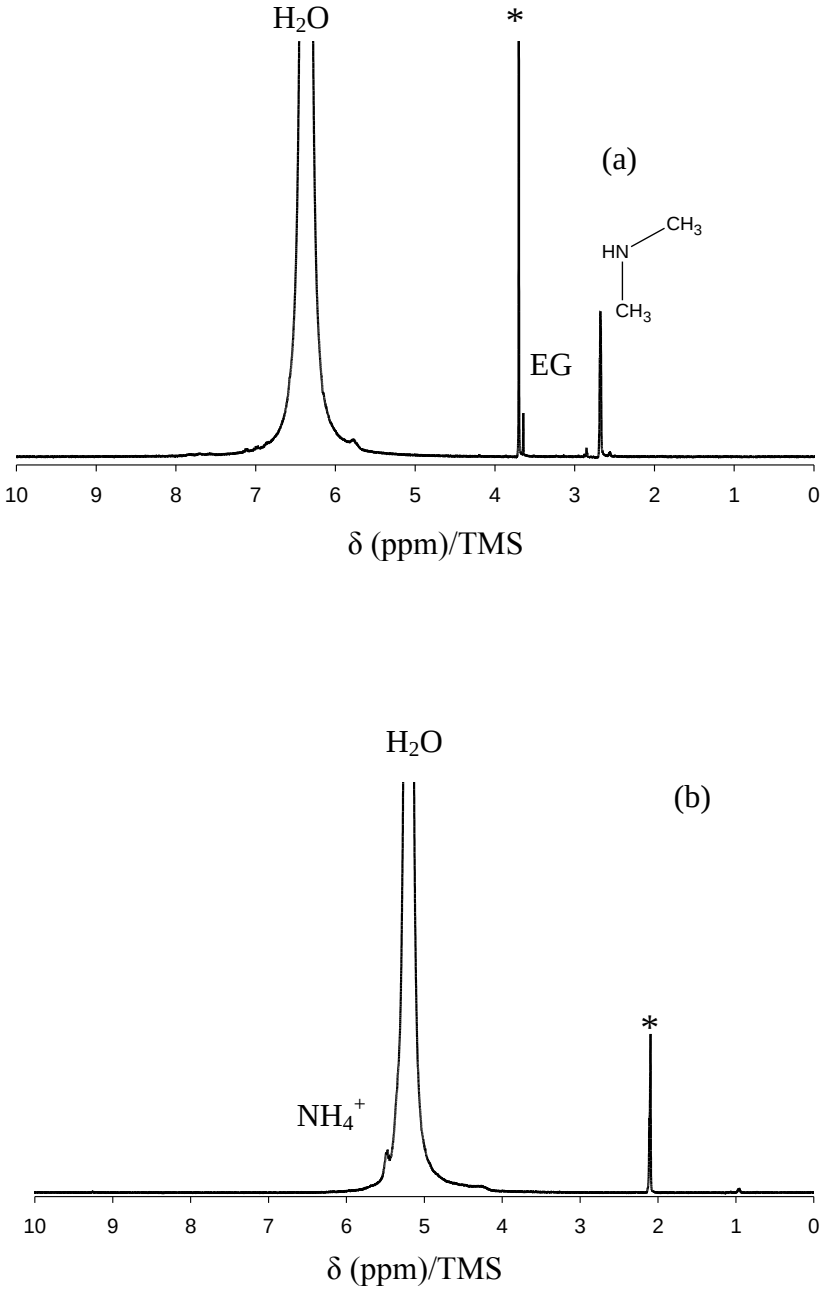


Figure III.16 : Spectre RMN ^{1}H liquide après dissolution des phases (a) $AlPO_4$-21 (échantillon N) et (b) mélange $AlPO_4$-CJ2 et $AlPO_4$-15 (échantillon O) du tableau III.2 (* dioxane δ = 3,75 ppm)

Par ailleurs, le déplacement chimique des protons de cations ammonium est différent d'un mélange à l'autre (δ entre 6,8 ppm et 7,1ppm (Figure III.11), et entre 7 ppm et 7,2 ppm (Figure III.16)). Cet écart est probablement dû à la différence de composition chimique entre les milieux réactionnels.

III.4 Conclusion

La décomposition des molécules d'hexaméthylphosphoramide (HMP) a fait l'objet d'une étude par RMN ^{1}H et ^{31}P liquide sur des milieux de composition molaire 2 HMP:10 H_2O (milieu A), 2 HMP: 2 H_2O: 8 EG (milieu B), 2 HMP: 12 H_2O: 1 HF (milieu C1), 2 HMP: 4 H_2O: 8 EG : 1 HF (milieu D1). Il apparait qu'une élévation de température (150°C à 180°C), que la présence d'ions H_3O^+ ainsi que celle d'éthylène glycol facilitent la décomposition de l'HMP. D'après les mécanismes de décomposition proposés, l'EG jouerait le rôle de catalyseur. Les produits formés sont l'acide orthophosphorique d'une part, et la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine et /ou les cations tétraméthylammonium d'autre part.

Les synthèses réalisées en présence de gallium ou d'aluminium ont conduit à la formation de phases cristallisées de structure connue ($GaPO_4$-21, 2D-GAPON, 3D-GAPON, ULM-4, ULM-3 $AlPO_4$-21, $AlPO_4$-15 et $AlPO_4$-CJ2). Il semblerait par contre que le gallophosphate ULM-3 ait été obtenu à partir d'une nouvelle combinaison d'agents structurants (la diméthylamine + les cations ammonium).

Les analyses effectuées par RMN ^{1}H liquide après dissolution des solides obtenus, montrent que le métal accélère la décomposition de l'HMP et induit la formation de cations ammonium. Le pH des milieux réactionnels augmente au cours de la synthèse. Les milieux initialement très acides se « basifient » grâce à la décomposition de l'hexaméthylphosphoramide qui génèrent des amines. Le pH final est alors d'environ 7, ce qui est plus favorable à la cristallisation de métallophosphate. Les rajouts de tripropylamine dans le milieu réactionnel pour augmenter le pH initial à 4-4,5 ne modifient pas la structure des phases.

Références

[1] H. Lepaumier, D. Picq, P. L.Carrette, Energy Procedia., 1 (2009) 893.

[2] S. Neeraj, A. K. Cheetham, Chem. Commun., (2002) 1738.

[3] T. Loiseau, Thèse de l'Université de Le Mans, 1994.

[4] T. Loiseau, F. Taulelle, G. Férey, Microporous Mater., 9 (1997) 83.

[5] T. Loiseau, D. Riou, M. Licheron, G. Férey, J. Solid State Chem., 111 (1994) 397.

[6] F. Bonhomme, S.G. Thoma, T. M. Nenoff, Microporous Mesoporous Mater., 53 (2002) 87.

[7] T. Loiseau, R. Retoux, P. Lacorre, G. Férey, J. Solid State Chem., 111 (1994) 427.

[8] Y. Song, J. Li, J. Yu, K. Wang, R. Xu, Topics in Catalysis, 35 (2005) 3.

[9] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, J. P. Cohen, Acta Cryst., C40 (1984) 2008.

[10] T. Loiseau, G. Férey, P. Lacorre, F. Taulelle, G. Ferey, J. Solid State Chem., 105 (1993) 179.

Chapitre IV

Synthèse de gallophosphates et d'aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* de l'oxyde de tripyrrolidinophosphine

IV.1 Etude de la décomposition de l'oxyde de tripyrrolidinophosphine (TPAT)

Comme précédemment pour le chapitre III, afin d'illustrer le phénomène de décomposition *in situ* des molécules d'oxyde de tripyrrolidinophosphine (TPAT)**,** une étude quantitative par RMN ^{1}H du liquide a été réalisée sur des milieux de composition différente en étudiant l'influence de plusieurs paramètres de synthèse des métallophosphates (température, durée de synthèse, composition du milieu réactionnel (milieu acide ou non) et nature du solvant (synthèse hydrothermale (H_2O) ou solvothermale (EG)). Les conditions pour réaliser l'étude sont les suivantes :

- Les proportions molaires des différents réactifs composant les solutions à étudier sont semblables à celles rencontrées dans les milieux réactionnels utilisés pour la synthèse des phases gallophosphates et aluminophosphates.

- Les milieux étudiés ont les compositions suivantes (proportions molaires) :

  • 2 TPAT: 10 H_2O (Milieu I, pH = 5,5)

  • 2 TPAT: 2 H_2O: 8 EG (Milieu II, pH = 5,5)

  • 2 TPAT: 12 H_2O: 1 HF (Milieu III, pH = 2-2,5)

  • 2TPAT : 4 H_2O: 8 EG: 1HF (Milieu IV, pH = 2-2,5)

Le protocole espérimental pour l'étude RMN liquide est tout à fait similaire à celui décrit en chapitre III. La solution étalon est du dioxane dans $CDCl_3$ ($1{,}96 \times 10^{-4}$mol/g). Cette méthode de dosage a permis de définir l'influence de différents paramètres sur le taux de décomposition de la TPAT.

A titre d'illustration est reporté sur la figure IV.1 (a) le spectre RMN ^{1}H liquide d'un mélange de composition molaire 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I) porté à 150°C pendant 5 jours. Il apparaît que le TPAT (δ = 1,82 et 3,15 ppm) n'est pas décomposé, tandis que dans un milieu aqueux acide (Figure IV.1 (b)) le TPAT s'est partiellement décomposé en azoniaspiro [4,4]nonane et 1,4-di(1-pyrrolidylbutane).

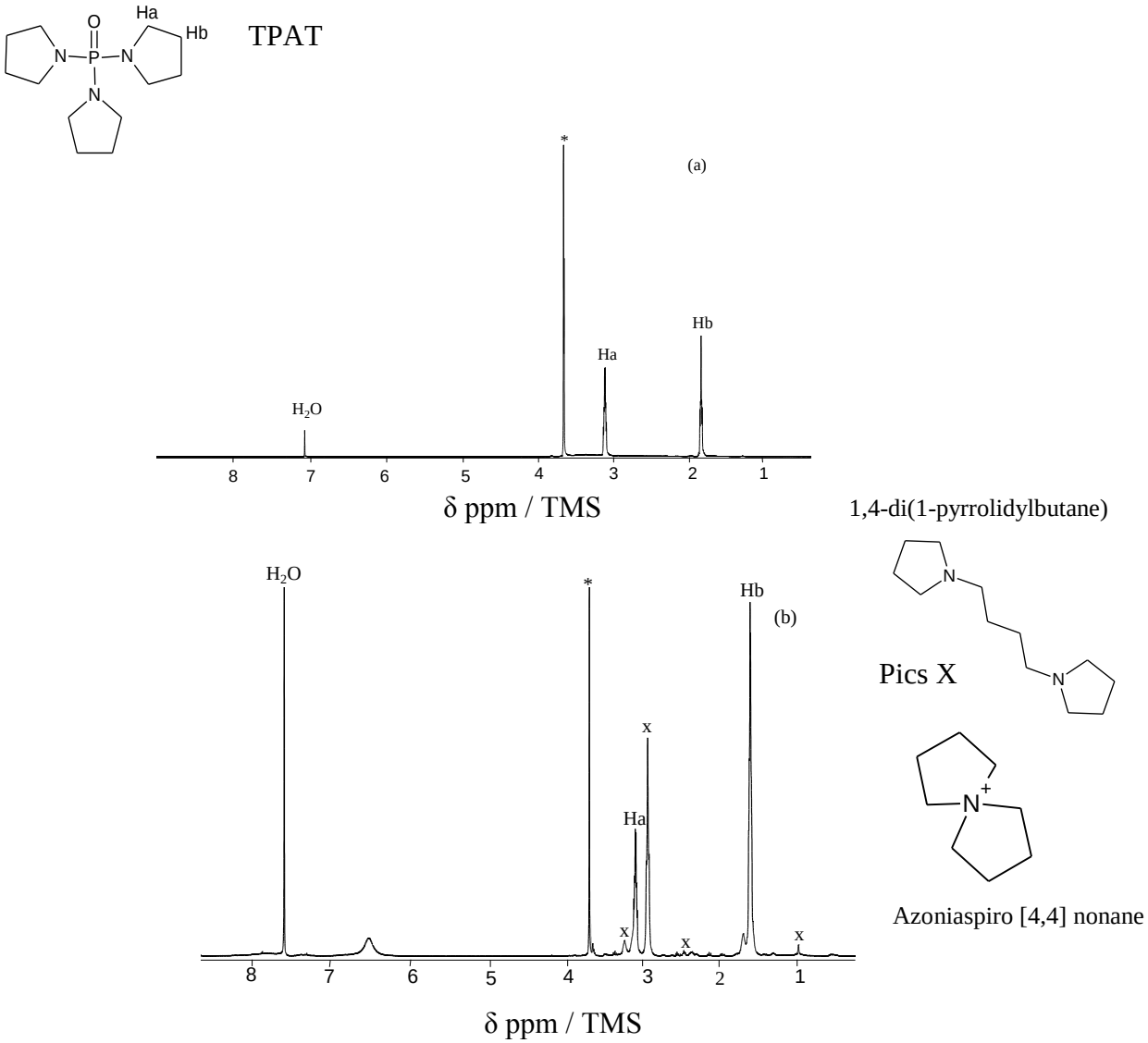


Figure IV.1: Spectre RMN ^{1}H liquide du TPAT introduit dans un milieu de composition molaire (a) 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I) et (b) 2 TPAT: 12 H_2O : 1HF (milieu III) portés à 150°C pendant 5 jours (* dioxane δ = 3,71 ppm).

Les différents milieux ont également été analysés par RMN ^{31}P. A titre d'exemple sont reportés sur la figure IV.2, les spectres obtenus pour les mélanges de composition molaire 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I) et 2 TPAT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II) préalablement chauffés à 180°C.

En milieu aqueux (milieu I), le TPAT s'est partiellement décomposé avec formation de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 (δ = 2,96 ppm). Le pic situé à 15,7 ppm correspond au TPAT non décomposé (Figure IV.2 (a)). La décomposition est plus avancée en milieu éthylène glycol (figure IV.2 (b)). En effet, outre la formation de H_3PO_4, la présence de 2 pics intenses à δ = 2,15 et 5,9 ppm associés à des produits secondaires (y1 et y2) issus de la réaction probable entre l'éthylène glycol et le TPAT est observée. Ces produits, ainsi que celui correspondant à un autre pic (y3) peu intense situé à δ = 1,35 ppm n'ont pu être identifiés.

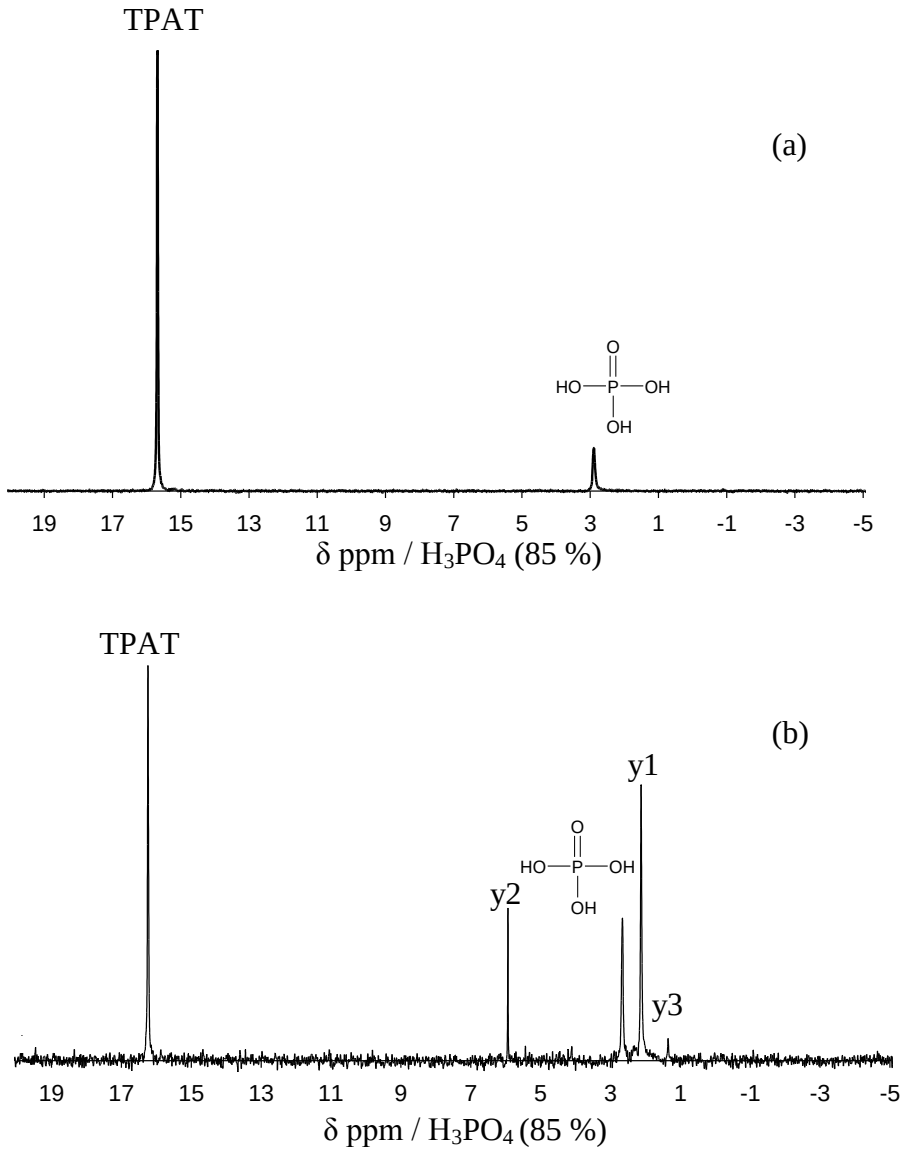


Figure IV.2 : Spectre RMN ^{31}P liquide du TPAT introduit dans des milieux portés à 180°C pendant 5 jours. Milieux de composition molaire (a) 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I) et (b) 2 TPAT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II).

IV.1.1 Influence de la température et de la nature du solvant

La figure IV.3 permet de comparer les pourcentages massiques de TPAT non décomposé pour les milieux I (2 TPAT: 10 H_2O) et II (2 TPAT: 2 H_2O: 8 EG) portés à 150°C et à 180°C. Il apparait qu'à 150°C le TPAT ne se décompose pas contrairement à ce qui est observé à 180°C. Dans ce cas, la décomposition est plus avancée en milieu EG (Figure IV.3b, ~ 50% de décomposition) qu'en milieu aqueux (Figure IV. 3a, ~ 17% de décomposition).

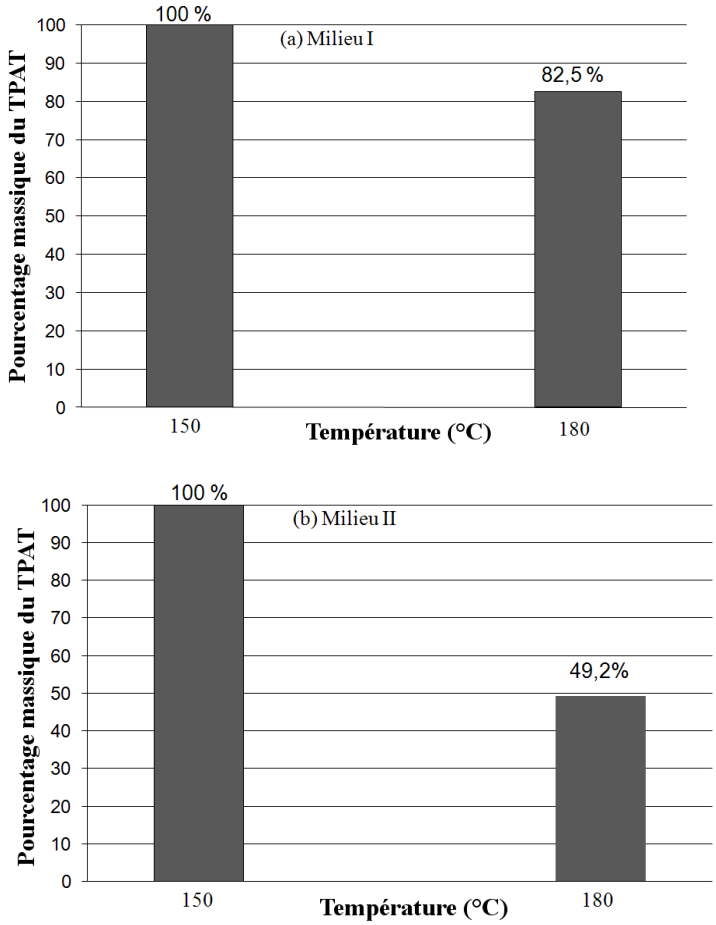


Figure IV.3 : Pourcentage massique du TPAT non décomposé pour des mélanges de composition (a) 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I), (b) 2 TPAT: 2 H_2O :8 EG (milieu II) portés à 150°C et 180°C pendant 5 jours.

IV.1.2 Influence de l'acidité du milieu réactionnel

Pour cette étude, les trois milieux de synthèse ci-dessous ont été analysés après chauffage à 180°C pendant 5 jours :

- 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I),
- 2 TPAT: 12 H_2O: 1 HF (milieu III),

- 2 TPAT: 4 H_2O: 8 EG : 1 HF (milieu IV).

Il apparait que la présence de HF favorise la décomposition de TPAT (Figure IV.4) qui est plus marquée en milieu EG (100% décomposition) qu'en milieu aqueux (~ 51% de décomposition).

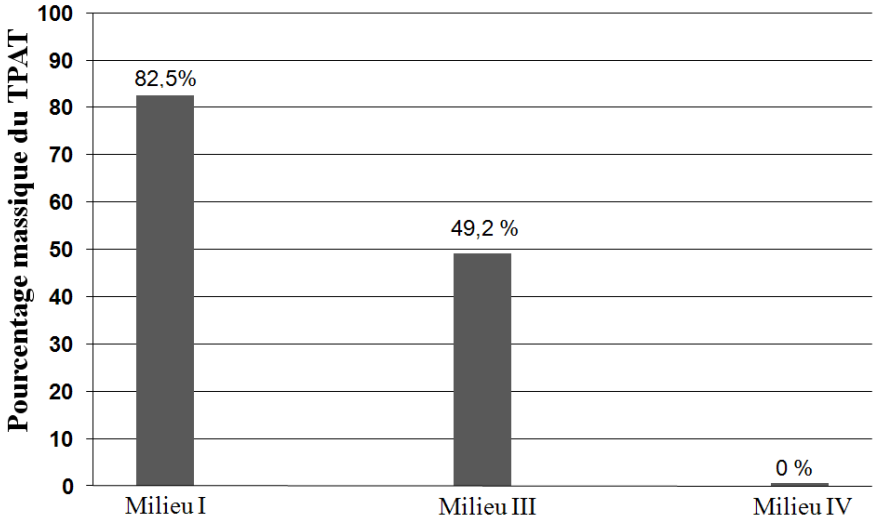


Figure IV.4 : Pourcentage massique de TPAT non décomposé pour des mélanges de composition 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I) ; 2 TPAT: 12 H_2O: 1 HF (milieu III) ; 2 TPAT: 4 H_2O: 8 EG : 1 HF (milieu IV) portés à 180°C pendant 5 jours.

Par ailleurs des analyses RMN liquide ^{1}H effectuées à partir de mélanges de composition 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I), 2 TPAT: 12 H_2O:1 HF (milieu III) et 2 TPAT: 4 H_2O: 8 EG: 1 HF (milieu IV) portés à une température moins élevée (150°C) pendant 5 jours, montrent que la présence de l'acide (HF) reste un paramètre qui favorise la décomposition du TPAT. En effet à cette température le taux de décomposition de TPAT est de 24% et 27% pour les milieux III et IV, respectivement (Figure IV.8a).

IV.1.3 Mécanismes de décomposition de la TPAT

A partir des analyses effectuées par RMN liquide ^{1}H et ^{31}P, nous avons pu proposer des mécanismes hypothétiques de décomposition du TPAT en milieux aqueux, quasi-non aqueux (EG), et en milieu acide.

La figure IV.5 présente le mécanisme en milieu aqueux. Il consiste en des attaques successives de la fonction **P=O** par H_2O et des hydrolyses successives de la liaison P-N qui provoquent la formation de pyrrolidine et d'acide orthophosphorique. Globalement nous avons :

$$OP(N_3(C_4H_8)_3) + 3\,H_2O \xrightarrow{\Delta} H_3PO_4 + 3\,NH(C_4H_8)$$

TPAT — Acide orthophosphorique — Pyrrolidine

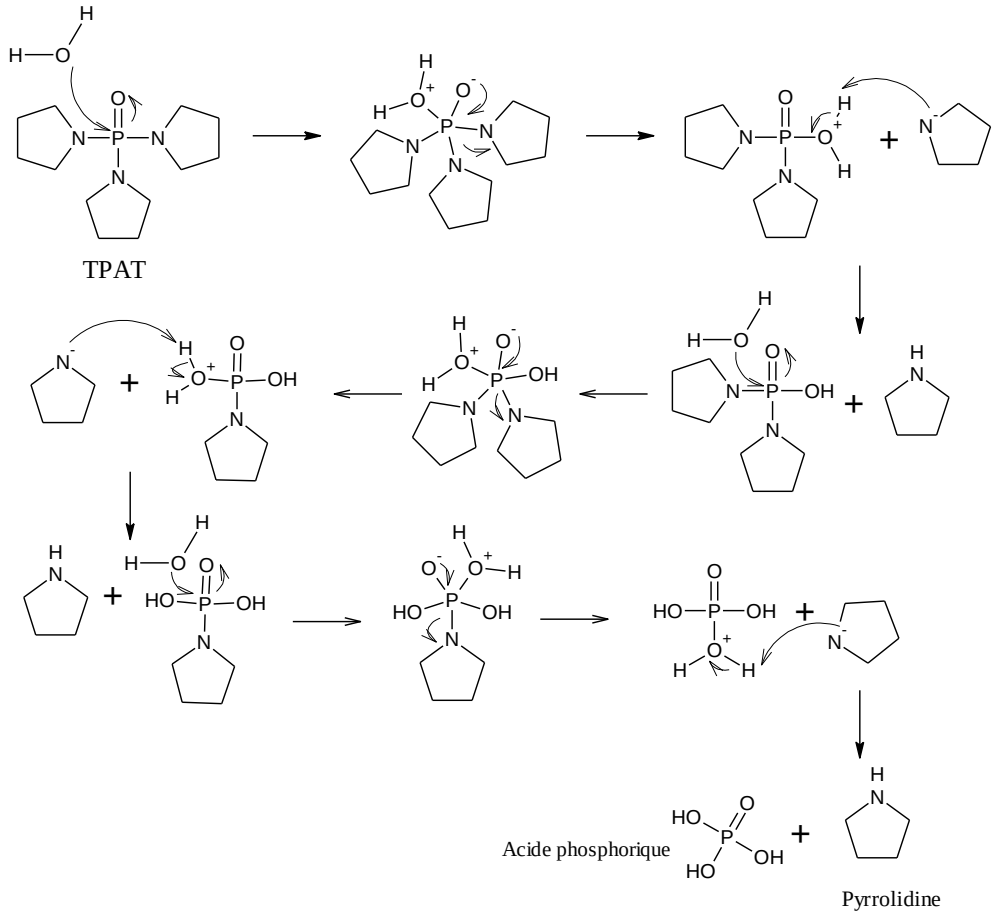


Figure IV.5 : Mécanisme hypothétique de décomposition du TPAT proposé en milieu aqueux avec formation de pyrrolidine et d'acide orthophosphorique.

Le mécanisme proposé en milieu quasi-non aqueux (EG) est reporté sur la figure IV.6. Il met en évidence le rôle de l'eau. Dans ce mécanisme l'éthylène glycol joue le rôle de catalyseur et réagirait préférentiellement avec la fonction **P=O**. Globalement la réaction de décomposition est la suivante:

$$OP\,(N_3(C_4H_8)_3) + 3\,H_2O \xrightarrow[\textbf{3}\ HOCH_2CH_2OH]{\Delta} H_3PO_4 + 3\,NH(C_4H_8)$$

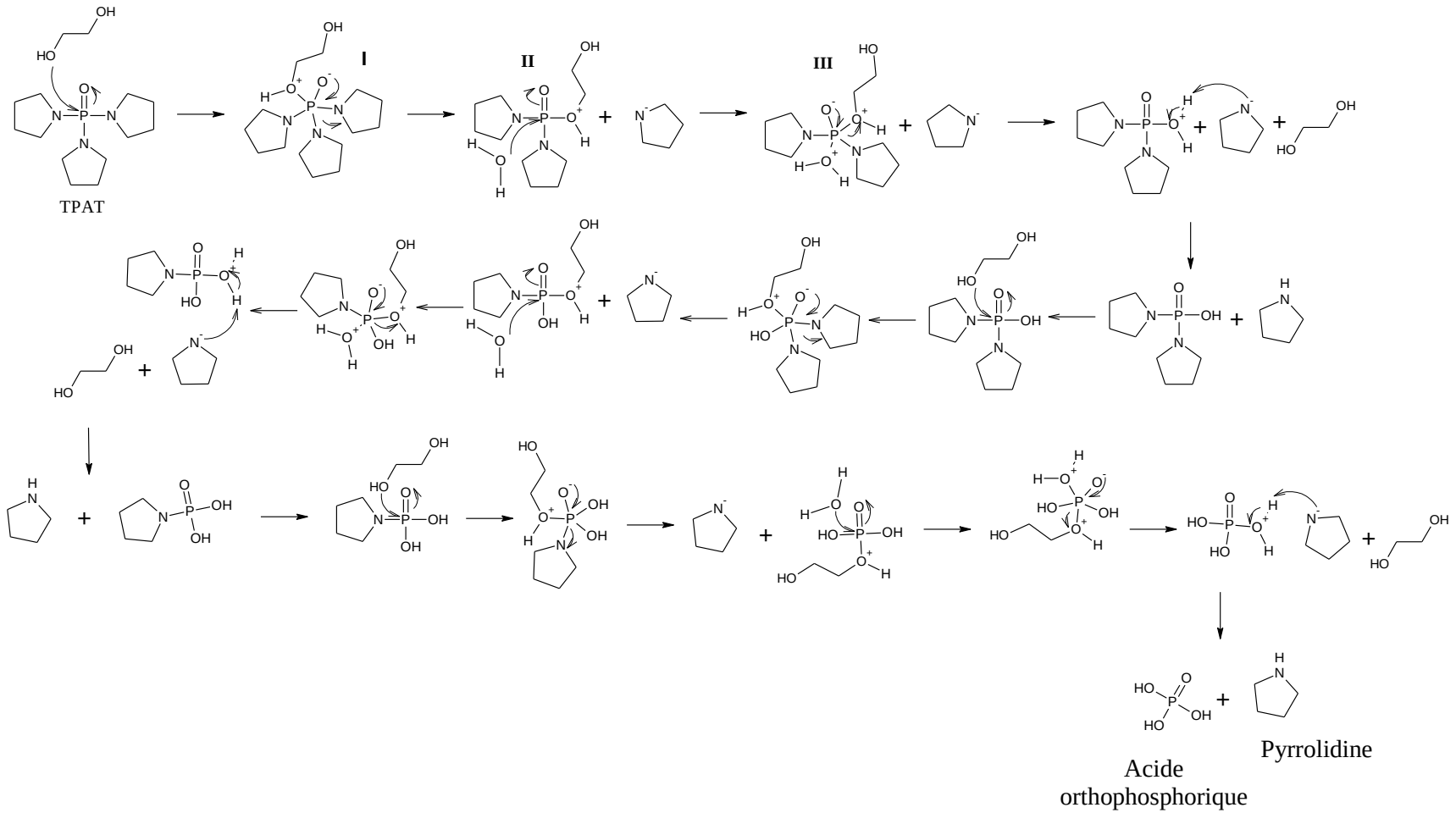
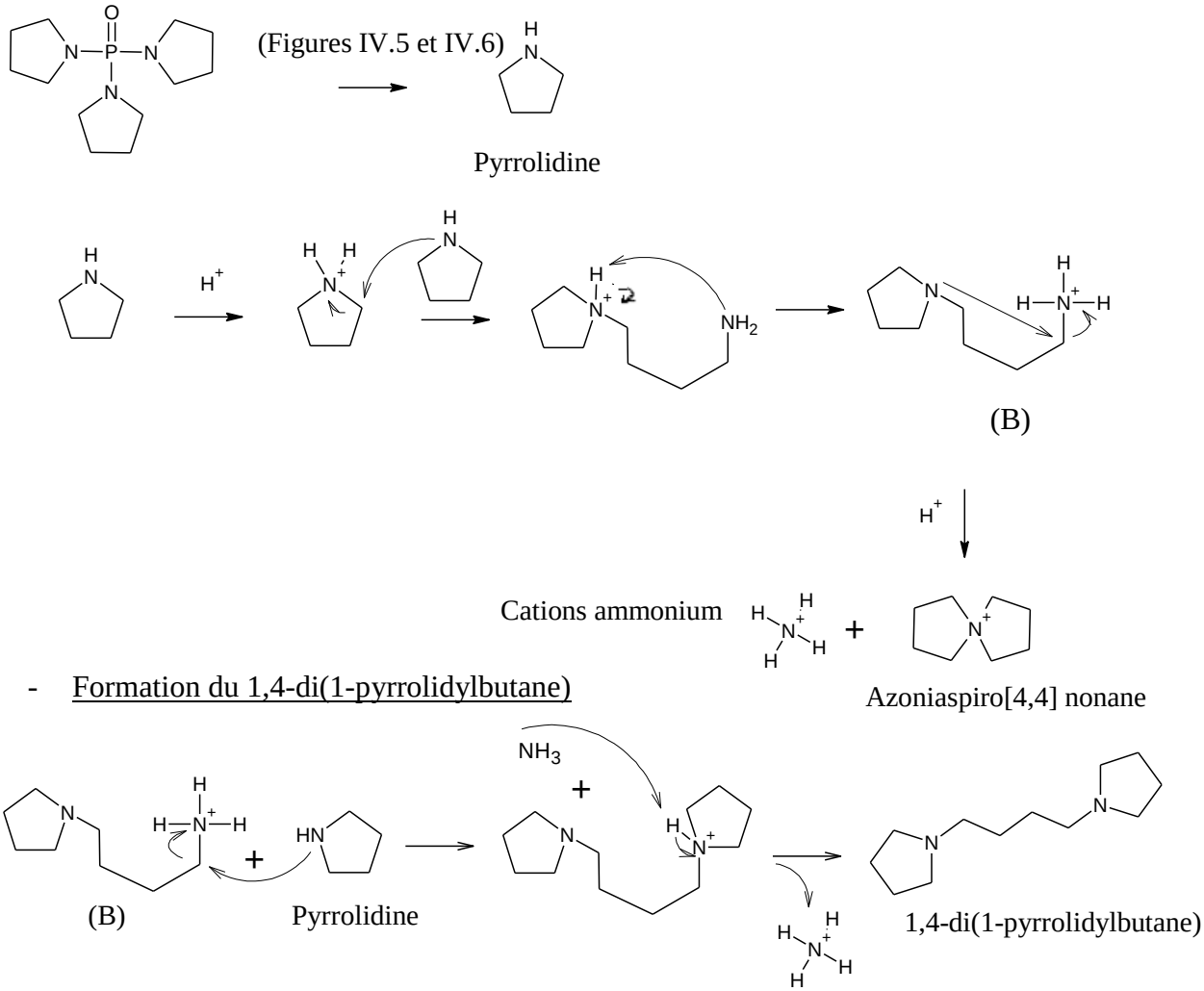


Figure IV.6 : Mécanisme hypothétique de décomposition du TPAT proposé en milieu quasi-non aqueux avec formation de pyrrolidine et d'acide orthophosphorique. Les composés **I**, **II** et **III** pourraient être les produits identifiés par RMN ^{31}P (y1, y2 et y3, Figure IV.2) et leur présence résulterait de réactions avec du TPAT et l'éthylène glycol.

Comme pour le chapitre précédent, nous proposons un mécanisme hypothétique pour la décomposition du TPAT en milieu acide (Figure IV.7).

- Formation de l'azoniaspiro[4,4] nonane



- Formation du 1,4-di(1-pyrrolidylbutane)

Figure IV.7 : Mécanisme hypothétique de décomposition du TPAT proposé en milieu acide avec formation de l'azoniaspiro[4,4] nonane et du 1,4-di(1-pyrrolidylbutane).

Les analyses par RMN liquide du proton réalisées sur des mélanges préalablement chauffés à 150°C et à 180°C pendant 5 jours ont permis de quantifier les molécules organiques issues de la décomposition de TPAT. Les résultats sont présentés sur la figure IV.8.

Il apparait clairement que, pour une même température, la décomposition du TPAT est plus avancée en milieu acide (HF) (milieux III et IV) que non acide (milieux I et II), ainsi qu'en milieux EG (milieux II et IV) qu'en milieu aqueux (milieux I et III). Le milieu EG contenant HF chauffé à 180°C est le seul cas où nous observons une décomposition totale du TPAT.

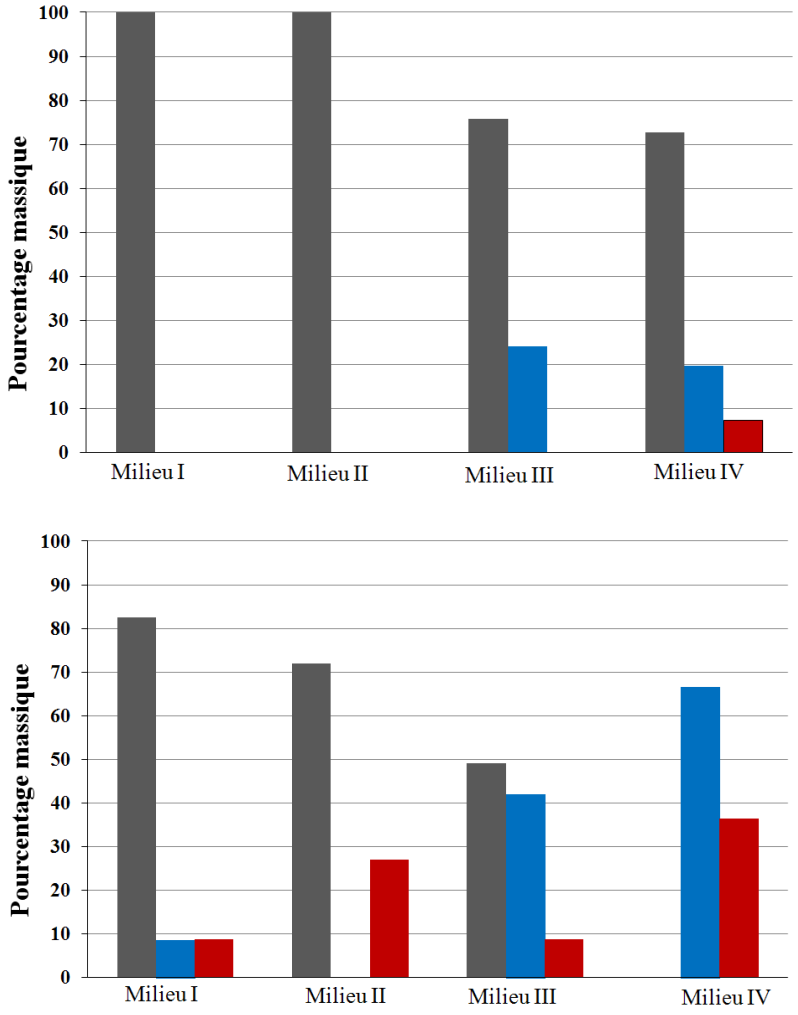


Figure IV.8: Pourcentage massique des molécules organiques identifiées dans les mélanges préalablement chauffés à 150°C (a) et à 180°C (b) pendant 5 jours. La composition de ces mélanges est 2 TPAT: 10 H_2O (milieu I), 2 TPAT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II), 2 TPAT: 12 H_2O:1 HF (milieu III), 2 TPAT: 4 H_2O: 8 EG : 1 HF (milieu IV).

TPAT Pyrrolidine Autres produits de décomposition (azoniaspiro [4,4]nonane et 1,4-di(1-pyrrolidylbutane))

IV.2 Synthèse de gallophosphates et aluminophosphates

Le tableau IV.1 regroupe les principaux résultats obtenus avec le TPAT. Les synthèses ont été réalisées dans le système 2 Me_2O_3 (Me = Ga ou Al): 2 TPAT: x H_2O: y EG: z HF pendant une durée de 5 jours à 150°C. Les quelques essais effectués dans le système gallophosphate montrent que le gallophosphate $GaPO_4$-15[1] co-cristallise toujours soit avec le gallophosphate $GaPO_4$-CJ2 [2] (milieu HF, échantillon b, tableau IV.1) ou avec le 2D-GAPON [3] (milieu aqueux sans HF, échantillon a). La phase $GaPO_4$-CJ2 co-cristallise avec une impureté non identifiée lorsque le milieu est quasi non-aqueux fluoré (échantillon c). Dans le système aluminophosphate, l'$AlPO_4$-15 [4] co-cristallise avec une impureté non identifiée lorsque le milieu ne contient pas d'HF (échantillons d et e) ou avec l'aluminophosphate $AlPO_4$-CJ2 [2] en milieux aqueux contenant HF (échantillon f). Cette dernière phase cristallise avec une impureté non identifiée en milieu fluoré et quasi non-aqueux (échantillon g). Le pH du milieu réactionnel était compris entre 0 et 1. Après synthèse il avait augmenté jusqu'à environ 7. Comme pour l'HMP, la décomposition *in situ* du TPAT permet de synthétiser des phases cristallisées à partir d'un pH initial acide.

Les 2 clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur les échantillons a et b sont reportés figure IV.9. Ils révélent dans chaque cas la présence de deux morphologies différentes ce qui est en accord avec la présence de 2 phases.

Tableau IV.1 : Principaux résultats obtenus dans le système : 2 Me_2O_3 (Me = Ga ou Al): 2 TPAT: x H_2O: y EG: z HF après chauffage à 150°C pour une durée de synthèse de 5 jours.

Echantillons	**Composition molaire**			**Résultats DRX**
	x H_2O[a]	**y EG**	**z HF**	
Gallophosphates				
a	10	0	0	$GaPO_4$-15 [1] + 2D-GAPON [3]
b	12	0	1	<u>$GaPO_4$-15</u> [b] + $GaPO_4$-CJ2 [2] + *
c	4	8	1	$GaPO_4$-CJ2 + *
Aluminophosphates				
d	28	0	0	$AlPO_4$-15 [4]+ *
e	20	8	0	$AlPO_4$-15 + *
f	30	0	1	$AlPO_4$-15 + $AlPO_4$-CJ2 + *
g	22	8	1	$AlPO_4$-CJ2 [2] + *

[a] H_2O provient de l'eau ajoutée, des réactifs hydratés ainsi que de la source de HF (40 % dans l'eau).
* impureté non identifiée [b] <u>phase majoritaire</u>

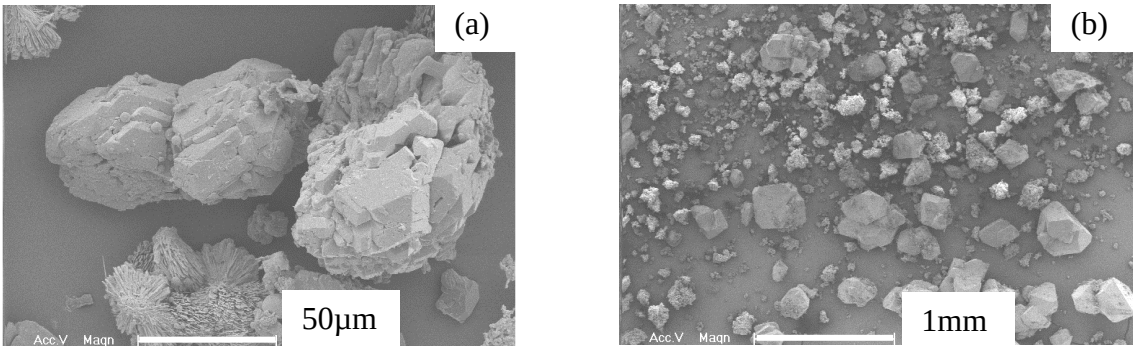


Figure IV.9 : Clichés de microscopie électronique à balayage des phases obtenues (Tableau IV.1) : a) $GaPO_4$-15 + 2D-GAPON (échantillon a) et b) $GaPO_4$-15 + $GaPO_4$-CJ2 (avec impureté, échantillon b).

IV.2.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des différentes phases obtenues sont représentées sur les figures IV.10 et IV.11.

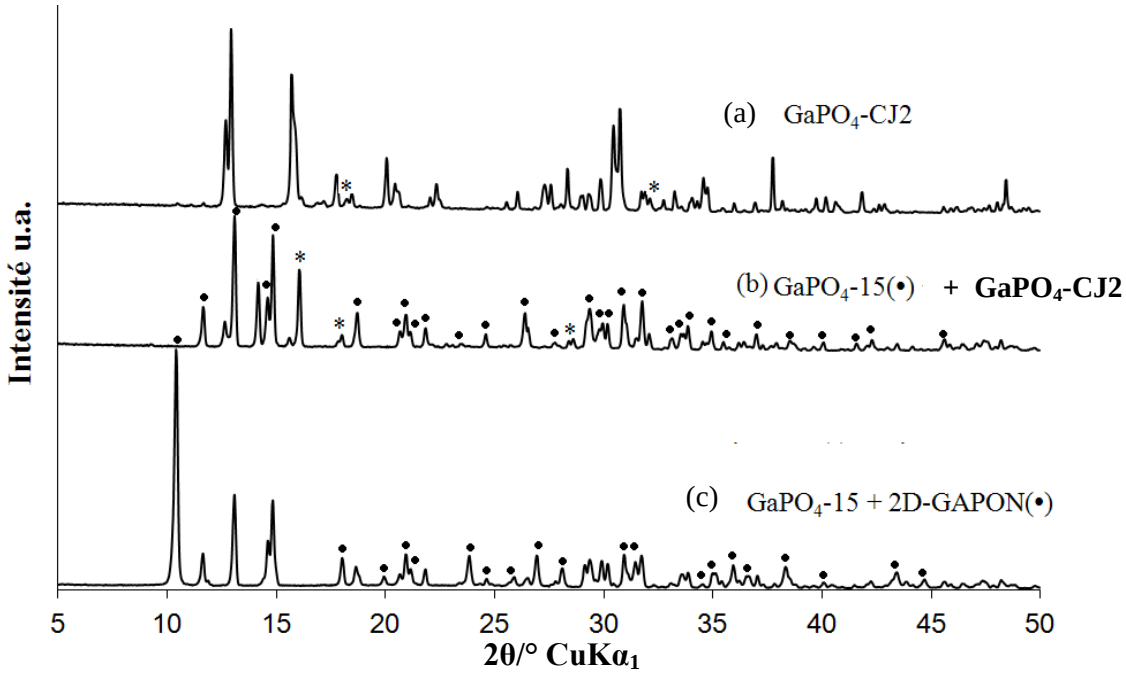


Figure IV.10 : Diffractogrammes de rayons X des phases obtenues dans le système gallophosphates (Tableau IV.1) (a) : $GaPO_4$-CJ2 (échantillon c), (b) : $GaPO_4$-15 + $GaPO_4$-CJ2 (échantillon b), (c) : $GaPO_4$-15 + 2D-GAPON (échantillon a). * : impuretés non identifiées

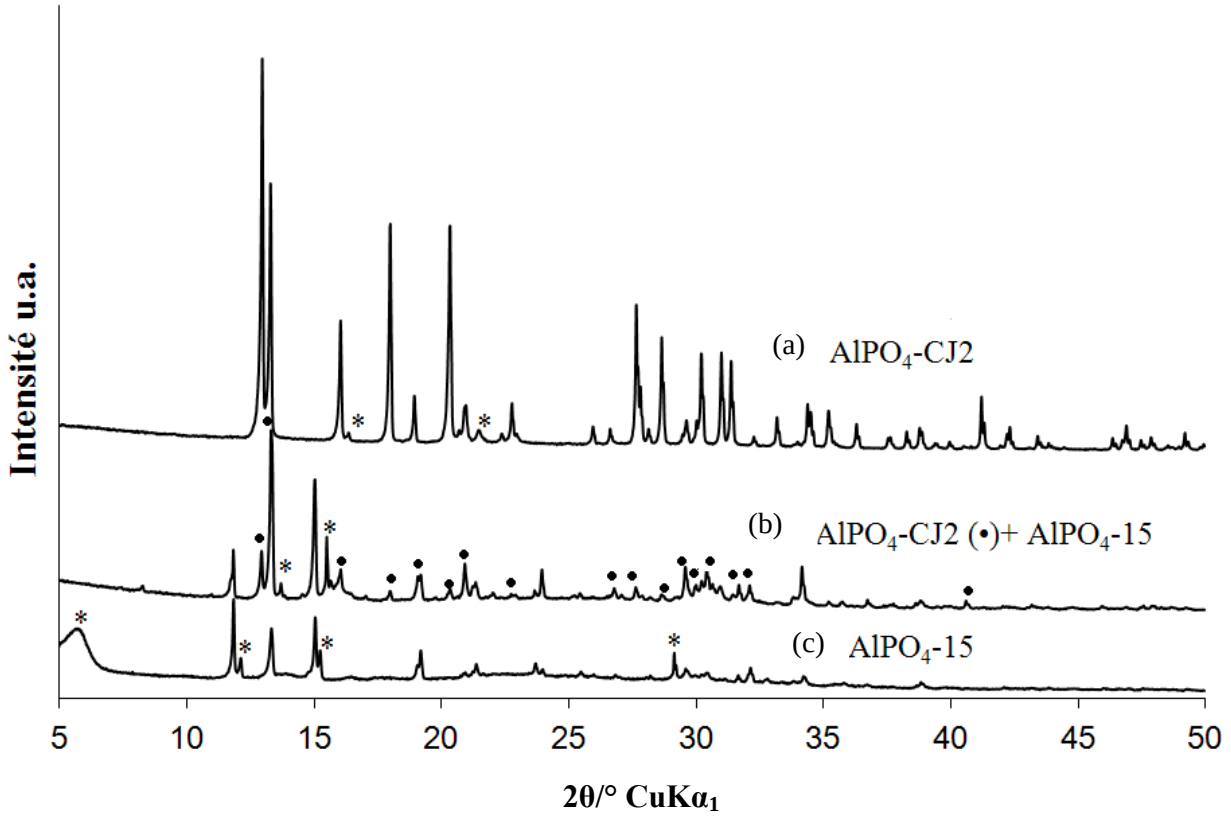


Figure IV.11 : Diffractogrammes de rayons X des phases obtenues dans le système aluminophosphate (Tableau IV.1): (a) $AlPO_4$-CJ2 (échantillon g), (b) $AlPO_4$-15 +$AlPO_4$-CJ2 (échantillon f) et (c) $AlPO_4$-15 (échantillon d). * impuretés non identifiées

IV.2.2 RMN liquide du proton

La nature des espèces occluses dans la porosité des matériaux synthétisés a été déterminée par RMN liquide du proton après dissolution des échantillons. A titre d'exemple le spectre RMN ^1H liquide après dissolution de l'échantillon a ($GaPO_4$-15 + 2D-GAPON) est représenté en figure IV.12. Il met nettement en évidence la présence de cations ammonium. Des spectres similaires sont obtenus pour les autres échantillons. Un tel résultat était attendu parce que toutes les phases cristallines observées sont obtenues d'après la littérature, en présence de cations ammonium. Par contre ces derniers n'avaient pas été identifiés au cours de l'étude de la décomposition du TPAT qui était réalisée en absence de source de gallium et d'aluminium (paragraphe IV.1). Al et Ga favorisent donc la décomposition du TPAT en l'orientant vers la formation d'ions NH_4^+.

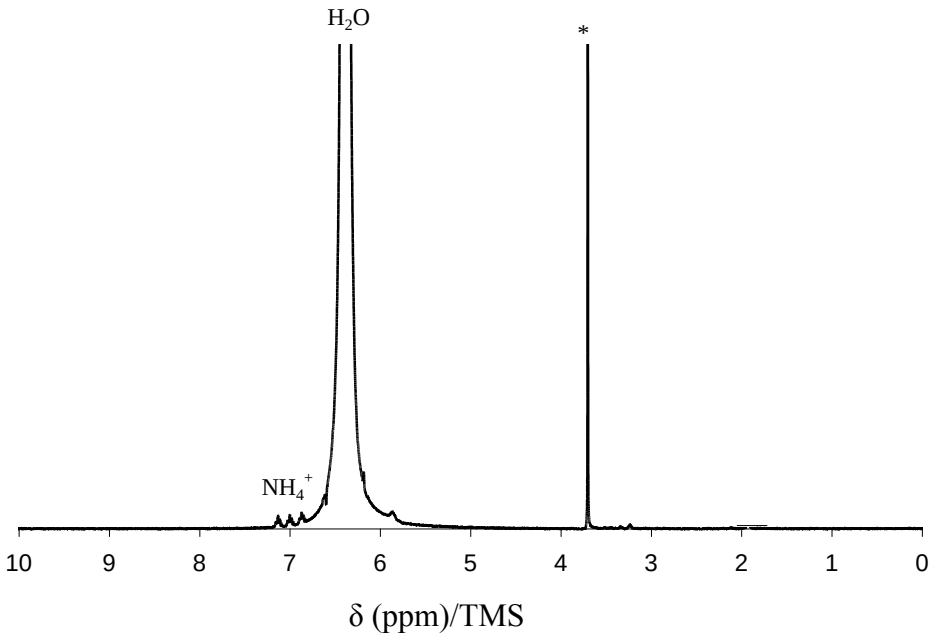


Figure IV.12 : Spectre RMN ^{1}H liquide après dissolution des phases $GaPO_4$-15 + 2D-GAPON (échantillon a) du tableau IV.1 (* dioxane δ = 3,71 ppm).

Quelques essais de synthèse ont été réalisés à plus basse température (100°C pendant 5 jours) afin de voir l'influence sur la formation des cations NH_4^+. Les phases obtenues correspondent aux gallophosphates $GaPO_4$-15 et à l'aluminophosphate $AlPO_4$-15. L'abaissement de la température ne modifie donc pas la décomposition du TPAT.

IV. 3 Conclusion

La décomposition des molécules d'oxyde de tripyrrolidinophosphine (TPAT) a été étudiée dans des milieux aqueux et quasi non-aqueux contenant ou pas HF. Il apparait qu'une élévation de température (150°C à 180°C) et la présence d'HF favorise la décomposition du TPAT. Celle-ci est même totale en milieu quasi non-aqueux avec EG et HF à 180°C. Les mécanismes proposés mettent en évidence le rôle catalytique de l'EG.

Les analyses RMN ^{1}H liquide montrent par ailleurs que TPAT est décomposé en pyrrolidine, azoniaspiro [4,4] nonane et 1,4-di(1-Pyrrolidylbutane).

Les synthèses effectuées en présence de gallium ou d'aluminium ont conduit à la cristallisation de phases connues ($GaPO_4$-15, $GaPO_4$-CJ2, 2D-GAPON, $AlPO_4$-15 et $AlPO_4$-CJ2) pour lesquelles l'agent structurant est le cation ammonium formé uniquement en présence d'Al ou Ga dans le milieu de synthèse.

Références

[1] T. Loiseau, G. Férey, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31(1994) 575.

[2] T. Loiseau, G. Férey, P. Lacorre, F. Taulelle, G. Férey, J. Solid State Chem., 105 (1993) 179.

[3] F. Bonhomme, S.G. Thoma, T. M. Nenoff, Microporous Mesoporous Mater., 53 (2002) 87.

[4] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, J. P. Cohen, Acta Cryst., C40 (1984) 2008.

Chapitre V

Synthèse de gallophosphates et d'aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* de l'hexaéthyltriaminophosphine

V.1 Etude de la décomposition de l'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT)

Comme pour les deux précédents chapitres, afin d'illustrer le phénomène de décomposition *in situ* des molécules d'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT), une étude quantitative par RMN ^{1}H du liquide a été réalisée sur des milieux exempts de source de gallium et d'aluminium.

- Les proportions molaires des différents réactifs composant les solutions à étudier sont semblables à celles rencontrées dans les milieux réactionnels utilisés pour la synthèse des phases gallophosphates et aluminophosphates. Des essais ont été réalisés en présence d'anions fluorure (HF).

- Les milieux étudiés sont de compositions molaires suivantes :

  • 2 HEPT: 10 H_2O (Milieu I, pH = 5)

  • 2 HEPT: 2 H_2O: 8 EG (Milieu II, pH = 5)

  • 2 HEPT: 12 H_2O: 1 HF (Milieu III, pH = 2,5)

  • 2 HEPT: 4 H_2O: 8 EG: 1HF (Milieu IV, pH = 2,5)

- Les solutions visqueuses, introduites dans les chemises téflonnées d'un multiautoclave à 8 alvéoles sont chauffées à la température désirée pendant une durée déterminée (5 jours à 150°C ou 180°C).
- Les solutions sont ensuite analysées en RMN du liquide selon le protocole décrit dans les deux précédents chapitres (la solution étalon était du dioxane dans D_2O 2,05.10^{-4}mol/g).

Les molécules de HEPT sont des molécules instables dans les milieux réactionnels étudiés. Elles se décomposent en milieux aqueux et quasi-non aqueux (milieu éthylène glycol) et sous l'effet de la température en libérant selon les cas, l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, les cations tétraéthylammonium et l'acide orthophosphorique.

A titre d'illustration est reporté sur la figure V.1 le spectre RMN ^{1}H liquide d'un mélange de composition molaire 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I) portée à 180°C pendant 5 jours. Il apparaît que l'hexaéthyltriaminophosphine (δ = 1,83(Hb) ppm et 3,11(Ha) ppm) se décompose en partie en diéthylamine (δ = 1,97 (H_2) ppm et 3,25 (H_1) ppm).

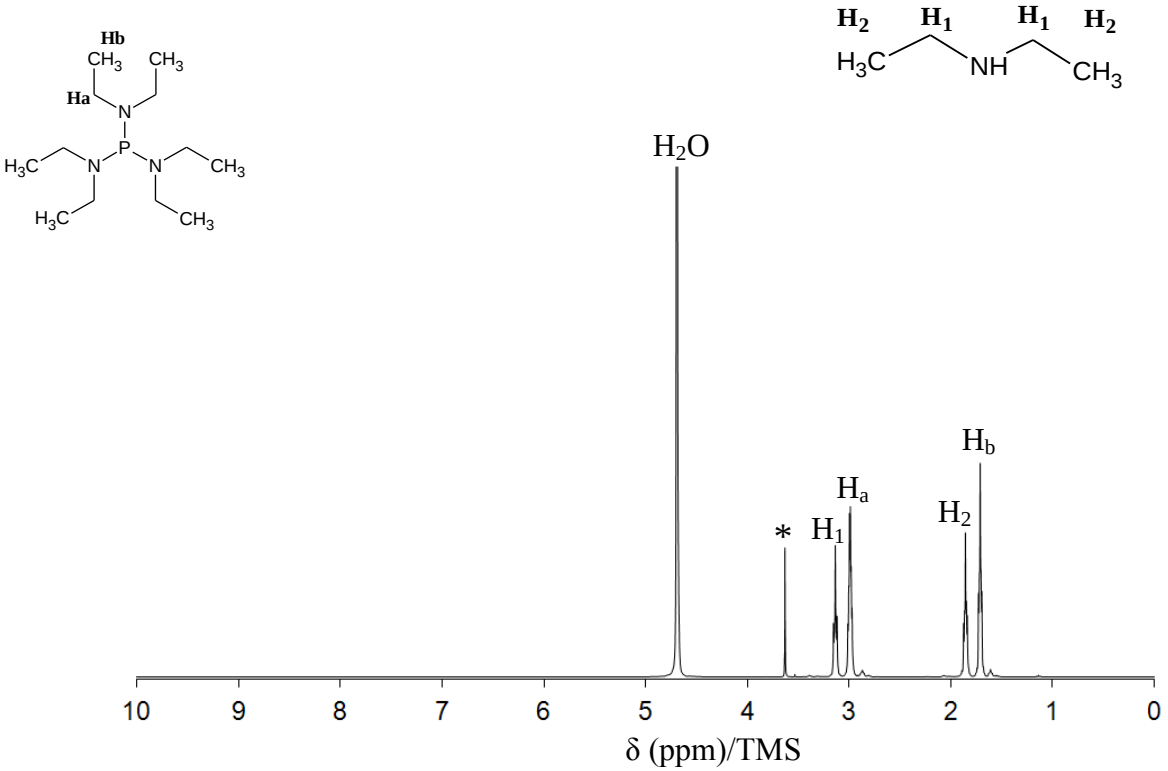


Figure V.1: Spectre RMN ^{1}H liquide de l'hexaéthyltriaminophosphine introduite dans un milieu de composition molaire 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I) porté à 180°C pendant 5 jours. (* dioxane δ = 3,75 ppm).

Les mélanges ont également été analysés par RMN ^{31}P pour identifier la présence d'espèces phosphorés. A titre d'exemple sont reportés sur la figure V.2 les spectres obtenus pour les mélanges de composition molaire 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I) et 2 HEPT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II) préalablement chauffés à 150°C. En milieu aqueux (milieu I), l'hexaéthyltriaminophosphine s'est décomposée en partie avec formation d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (δ = 3,17 ppm), le pic situé à 19,55 ppm correspondant à l'hexaéthyltriaminophosphine non décomposée (figure V.2 (a)). Comme nous le verrons ci-après la décomposition est plus avancée en milieu éthylène glycol. Elle fait par ailleurs apparaitre la présence d'un autre pic situé à δ = 4,74 ppm (figure V.2 (b)) associé à un produit secondaire (Z) issu de la réaction entre l'éthylène glycol et l'hexaéthyltriaminophosphine. Ce produit n'a pu être identifié pour le moment et apparait également après chauffage à 180°C. Enfin, le déplacement chimique du phosphore de l'acide orthophosphorique est différent d'un mélange à l'autre (δ = 3,19 ppm pour milieu I et δ = 1,56 ppm pour milieu II). Cet écart est dû à la différence de composition chimique entre les milieux réactionnels.

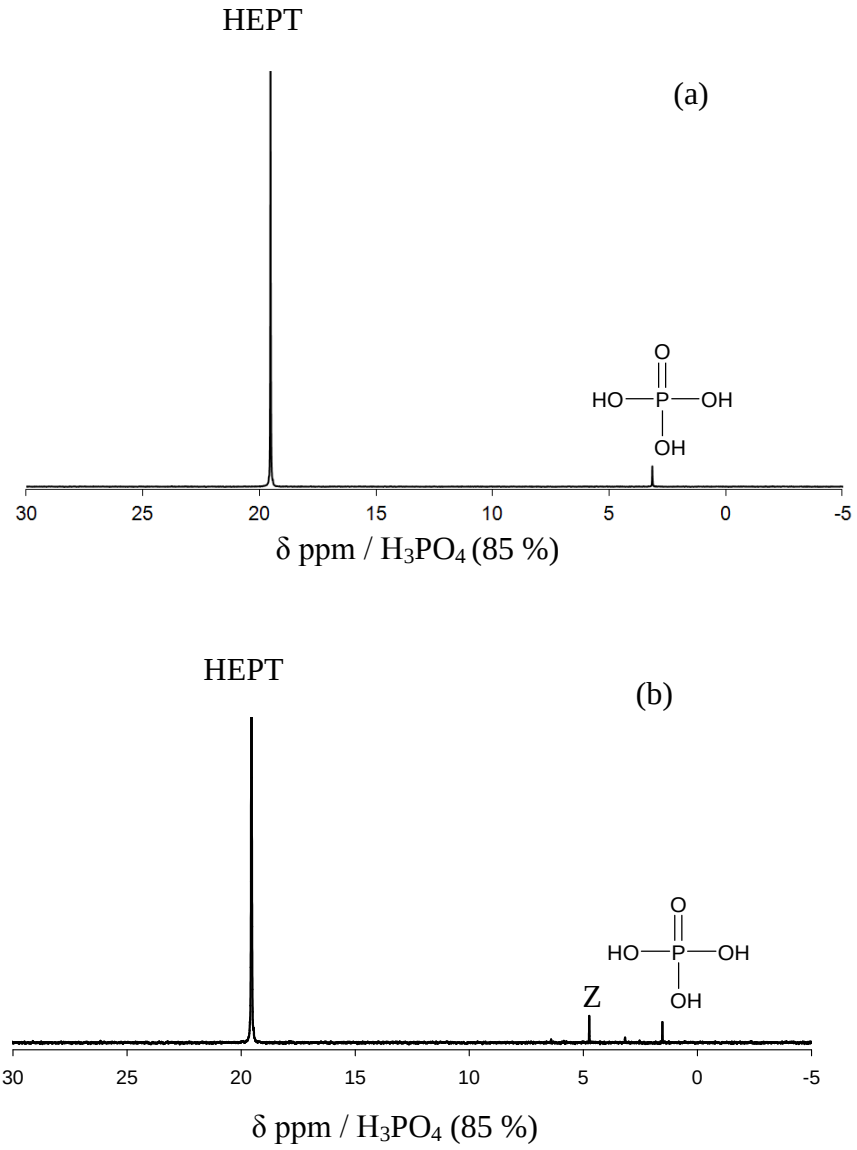


Figure V.2 : Spectre RMN ^{31}P liquide de l'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT) introduite dans des milieux portés à 150°C pendant 5 jours. Mélanges de composition molaire (a) 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I) et (b) 2 HEPT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II).

V.1.1 Influence de la température et de la nature du solvant

Des expériences RMN liquide ^{1}H ont été réalisées sur des mélanges de composition molaire 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I) et 2 HEPT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II) portés à 150°C et à 180°C pendant 5 jours. La figure V.3 présente les résultats obtenus. Il apparaît que la décomposition *in situ* de l'hexaéthyltriaminophosphine dépend fortement de la température. En effet, à 150°C, peu de HEPT se décompose (milieu I : 3 %, milieu II : 4%). A 180°C, ce pourcentage atteint 39 % et 82 % pour les mêmes milieux I et II, respectivement. Une

augmentation de la température favorise donc la décomposition de l'HEPT. Toutefois celle-ci est beaucoup plus importante en milieu éthylène glycol en particulier à 180°C.

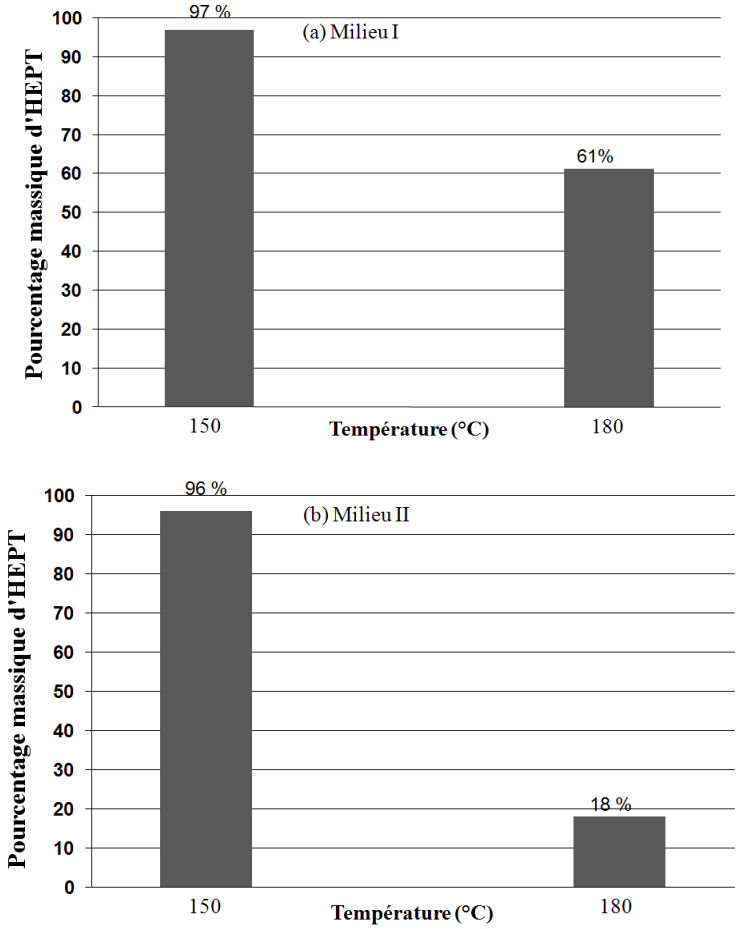


Figure V.3 : Pourcentage massique de l'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT) non décomposée pour des mélanges de composition (a) 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I), (b) 2 HEPT: 2 H_2O :8 EG (milieu II) portés à 150°C et 180°C pendant 5 jours.

V.1.2 Influence de l'acidité du milieu réactionnel

Afin de déterminer l'influence de l'acidité du milieu réactionnel, des expériences RMN liquide ^1H ont été réalisées sur des mélanges aqueux de composition molaire 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I), 2 HEPT: 12 H_2O: 1 HF (milieu III) portés à 150°C et 180°C pendant 5 jours.
La figure V.4 présente les résultats obtenus. Il apparaît que l'acidité (présence d'HF) favorise la décomposition de HEPT.

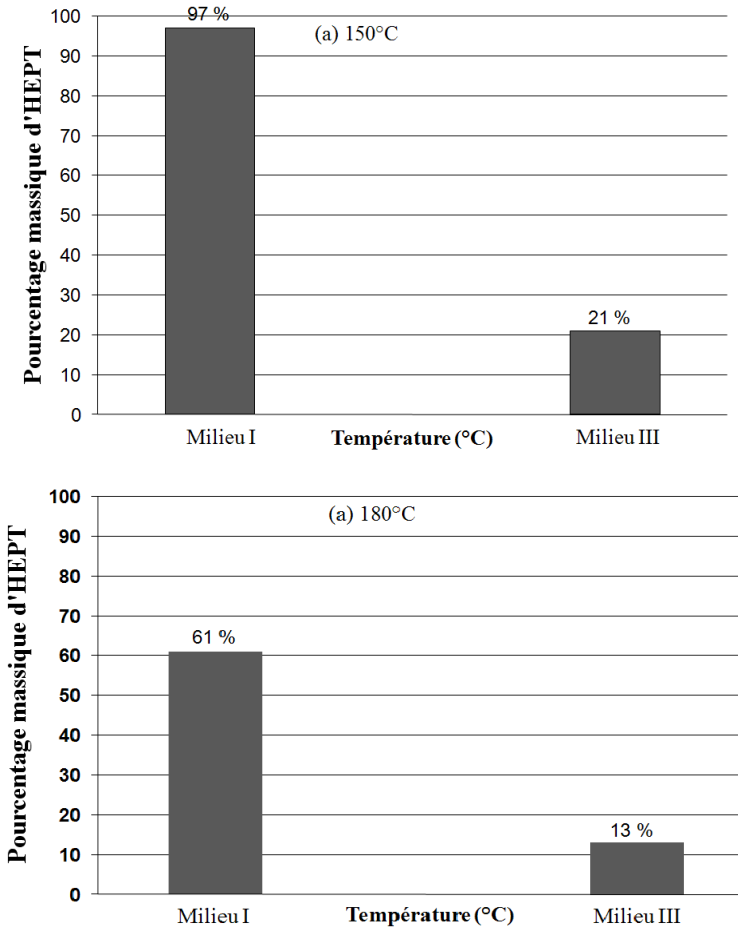


Figure V.4 : Pourcentage massique de HEPT non décomposée pour des mélanges de composition 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I) ; 2 HEPT: 12 H_2O: 1 HF (milieu III) portés à 150°C (a) et 180°C (b) pendant 5 jours.

En effet seulement 21 % et 13 % de HEPT non décomposée se retrouvent à 150 °C et 180 °C, respectivement, dans le milieu III.

V.I.3 Mécanismes de décomposition de l'HEPT

Les analyses par RMN ^1H liquide réalisées sur des mélanges préalablement chauffés à 150°C et à 180°C pendant 5 jours, ont permis de quantifier les molécules ou cations organiques issus de la décomposition de l'hexaéthyltriaminophosphine HEPT. Les résultats sont présentés sur la figure V.5.

Pour les milieux I et II (aqueux et quasi non-aqueux) l'effet de la décomposition est notable. A 150°C des résultats similaires sont obtenus alors qu'à 180°C, plus de 80 % de l'HEPT sont décomposés en milieu EG, le taux de décomposition n'étant que de 40% en milieu aqueux.

Les produits de décomposition sont la diéthylamine en milieux aqueux alors qu'en milieu éthylène glycol à 180°C, l'éthylamine, la triéthylamine et les cations tétraéthylammonium sont ainsi détectés.

L'effet le plus prononcé est celui de l'acidité (HF). Ainsi pour les milieux III et IV (milieu HF) que ce soit à 150°C ou 180°C le taux de décomposition attend 80% à 90% en milieux aqueux et 100% en milieu en milieu quasi non-aqueux. Les produits de décomposition sont la diéthylamine, la triéthylamine et les cations tétraéthylammonium

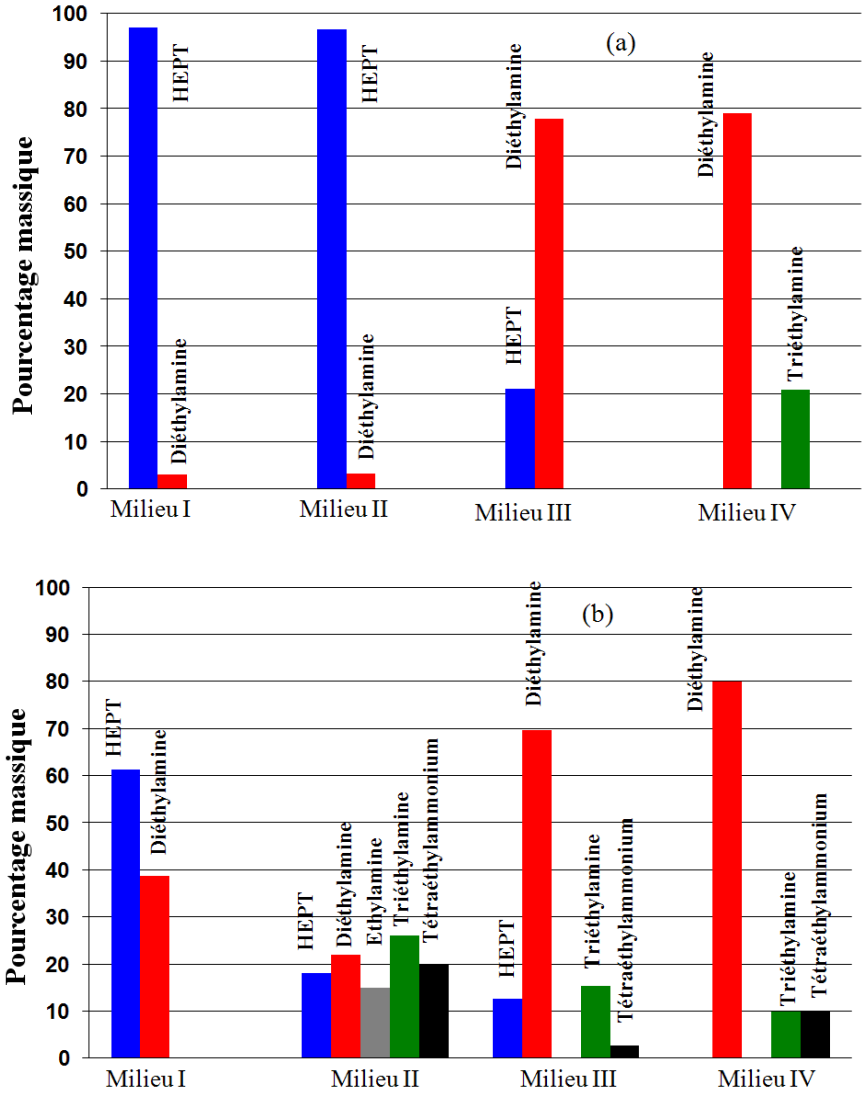


Figure V.5 : Pourcentage massique de molécules ou cations organiques identifiés dans les mélanges préalablement chauffés à 150°C (a) et à 180°C (b) pendant 5 jours. La composition des mélanges étudiés est 2 HEPT: 10 H_2O (milieu I), 2 HEPT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II), 2 HEPT: 12 H_2O:1 HF (milieu III) et 2 HEPT: 4 H_2O: 8 EG: 1 HF (milieu IV).

Comme indiqué préalablement, il apparait clairement qu'une élévation de température favorise la décomposition de l'HEPT. En fonction de la nature du milieu, celle-ci se décompose en diéthylamine, triéthylamine, éthylamine et/ou cations tétraéthylammonium.

Comme pour les chapitres III et IV, nous avons pu à partir des résultats RMN liquide proposer des mécanismes de décomposition de l'HEPT dans ces différents milieux. La figure V.6 présente le mécanisme en milieux aqueux. Globalement, la réaction de décomposition peut s'écrire :

$$\underset{\text{Hexaéthyltriaminophosphine}}{P\,(N_3(CH_2CH_3)_6)} + 3\,H_2O \xrightarrow{\Delta} H_3PO_4 + 3\,\underset{\text{Diéthylamine}}{NH(CH_2CH_3)_2}$$

Le mécanisme proposé en milieu quasi-non aqueux (EG) est reporté sur la figure V.7. Il met en évidence le rôle de l'eau. L'éthylène glycol joue alors le rôle de catalyseur, il réagit préférentiellement à l'eau avec la fonction **P=O**, globalement :

$$\underset{\text{Hexaéthyltriaminophosphine}}{P\,(N_3(CH_2CH_3)_6)} + 3\,H_2O \xrightarrow[3\,HOCH_2CH_2OH]{\Delta} H_3PO_4 + 3\,\underset{\text{Diéthylamine}}{NH(CH_2CH_3)_2}$$

En milieu éthylène glycol, la diéthylamine se décompose partiellement pour conduire aux autres amines (triéthylamine, éthylamine) et aux cations tétraéthylammonium. Dans ces conditions, des réactions d'alkylation et désalkylation sont mis en évidence.

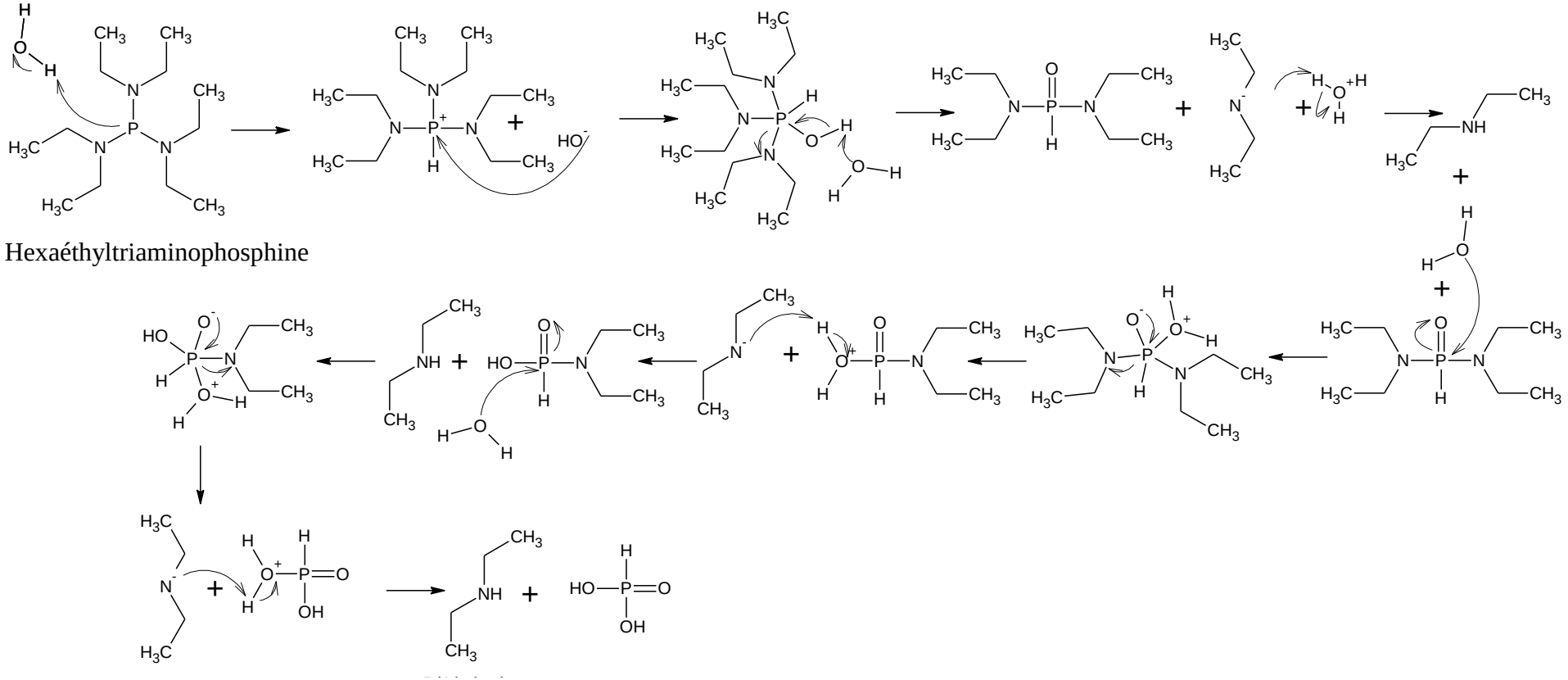


Figure V.6 : Mécanisme hypothétique de décomposition de l'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT) en milieu aqueux avec formation de diéthylamine et d'acide orthophosphorique.

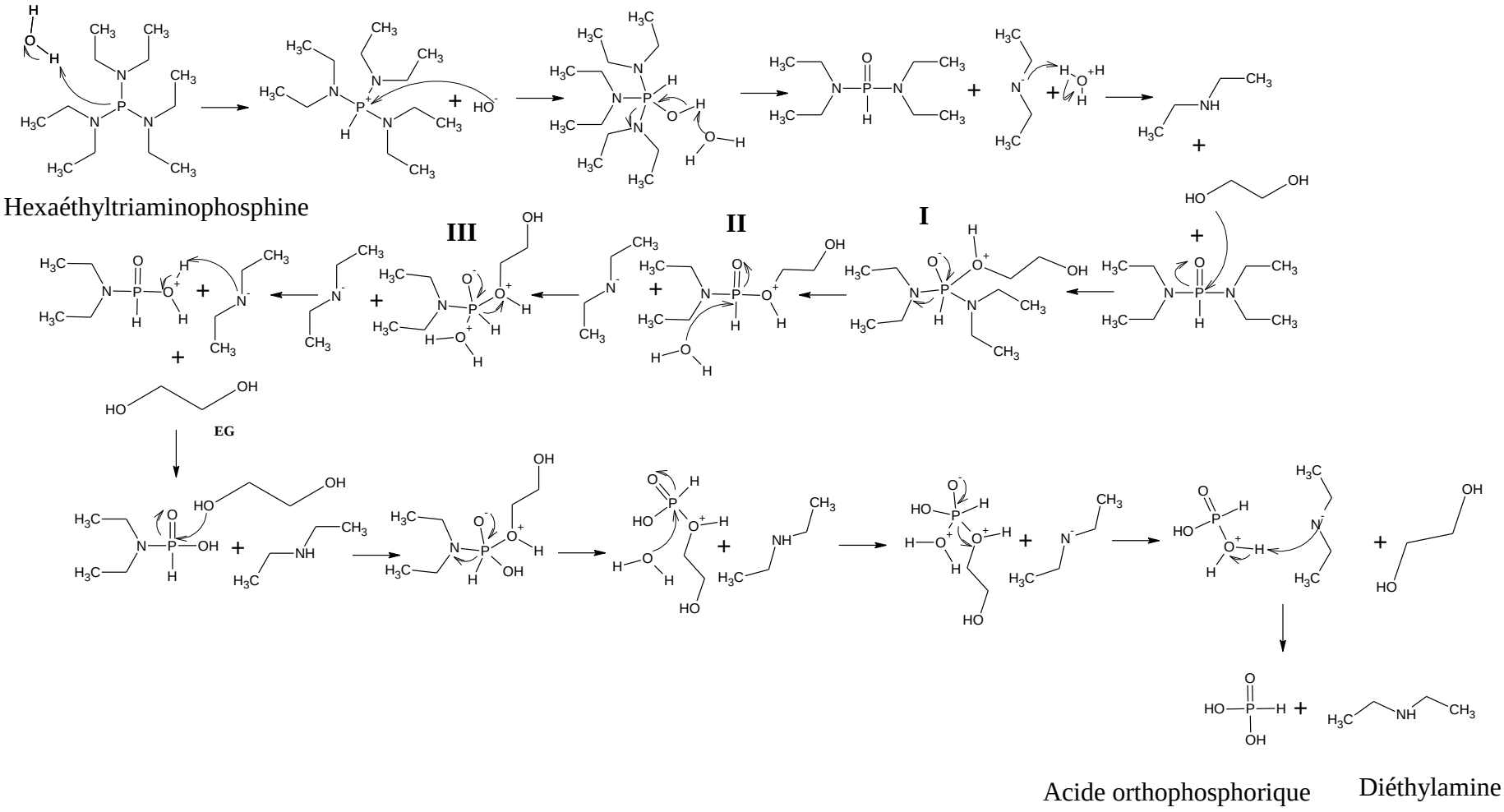


Figure V.7 : Mécanisme hypothétique de décomposition de l'hexaéthyltriaminophosphine en milieu quasi-non aqueux (éthylène glycol). **I**, **II**, et **III** pourraient être le produit identifié par RMN ^{31}P (Z, figure V.2) et sa présence résulterait de réaction de l'HEPT avec l'éthylène glycol.

V.2 Synthèse de gallophosphates

V.2.1 Résultats des synthèses

Au contraire de la diéthylamine, l'utilisation de l'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT) comme source d'agent structurant ou de phosphore n'a pas été étudiée.

Ce chapitre regroupe les principaux résultats obtenus en milieu HEPT en présence ou non de fluor pour la synthèse de gallophosphates (pour la synthèse d'aluminophosphates, voir paragraphe V.3). Les paramètres de synthèse ont été fixés en fonction des résultats obtenus avec l'hexaméthylphosphoramide et l'oxyde de tripyrrolidinophosphine (TPAT).

Le tableau V.1 regroupe les principaux résultats. Les synthèses ont été réalisées dans le système 2 $Ga(NO_3)_3$: 2 HEPT: x H_2O: y EG: z HF pendant une durée de 5 jours en faisant varier la température et la composition du milieu réactionnel. Plusieurs gallophosphates ont aussi été obtenus.

Après chauffage à 150°C, aucun produit cristallisé n'a été détecté. Par contre à 180°C, en milieu quasi non-aqueux non fluoré, le gallophosphate $GaPO_4$-21[1] co-cristallise avec la phase $GaPO_4$-15 (échantillon i), et co-cristallise avec les phases $GaPO_4$-15 [2], Mu-35[3] et Mu-37[4] en milieu aqueux (échantillon h). Les phases Mu-35 et Mu-37 ont été obtenues avec l'éthylamine comme agent structurant. L'éthylamine n'avait pas été identifiée lors de l'étude de la décomposition de l'HEPT (figure V.5(b), milieu I). Le gallium semble donc jouer un rôle important lors de la synthèse.

En milieu fluorure, le gallophosphate $GaPO_4$-15 cristallise (avec impureté) en milieu aqueux (échantillon j), et le fluorogallophosphate ULM-3 se forme en milieu quasi-non aqueux (échantillon k).

Dans la littérature le gallophosphate $GaPO_4$-21 est obtenu en utilisant la diméthylamine comme agent structurant [1], la phase $GaPO_4$-15 en présence de cations ammonium, et le fluorogallophosphate ULM-3[5] avec les diaminoalcanes, ou l'éthylamine. Nous avons montré précédemment que l'HEPT se décomposerait partiellement en fonction du milieu réactionnel notamment en diéthylamine et éthylamine. Seule l'obtention de la phase ULM-3 semble en accord avec ce schéma de décomposition (diéthylamine). Le fait d'obtenir la phase $GaPO_4$-21 et $GaPO_4$-15 révèle que dans ces conditions de synthèse la décomposition de l'HEPT peut aller jusqu'à la formation de diméthylamine et de cations ammonium.

Tableau V.1 : Principaux résultats obtenus dans le système 2 $Ga(NO_3)_3$: 2 HEPT: x H_2O: y EG: z HF pour une durée de 5 jours.

Echantillons	**Composition molaire**			**T (°C)**	**Résultats DRX**
	x H_2O[a]	**y EG**	**z HF**		
H	10	0	0	150	Aucun produit cristallisé
I	2	8	0	150	Aucun produit cristallisé
J	12	0	1	150	Aucun produit cristallisé
K	4	8	1	150	Aucun produit cristallisé
h	10	0	0	180	$GaPO_4$-21[1][b] + $GaPO_4$15[2][b] + Mu-35[3] + Mu-37[4]
i	2	8	0	180	$GaPO_4$-21[b] + $GaPO_4$-15
j	12	0	1	180	$GaPO_4$-15 +*
k	4	8	1	180	ULM-3[5]

[a] H_2O provient de l'eau ajoutée, des réactifs hydratés ainsi que de la source de HF (40 % dans l'eau).

[b] phase(s) majoritaire(s). ***** impureté non identifiée

Les clichés de microscopie électronique à balayage (Figure V.8) montrent que les cristaux du fluorogallophosphate ULM-3 (seule phase obtenue pure) se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.

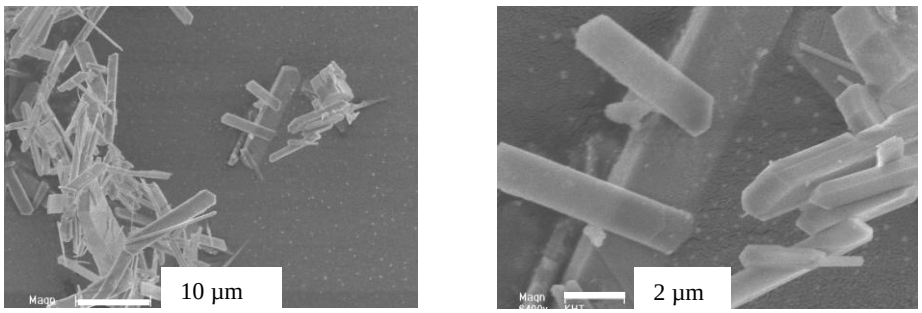


Figure V.8 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase pure ULM-3 (échantillon j, Tableau V.1).

V.2.2 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des différentes phases obtenues sont représentés sur la Figure V.9.

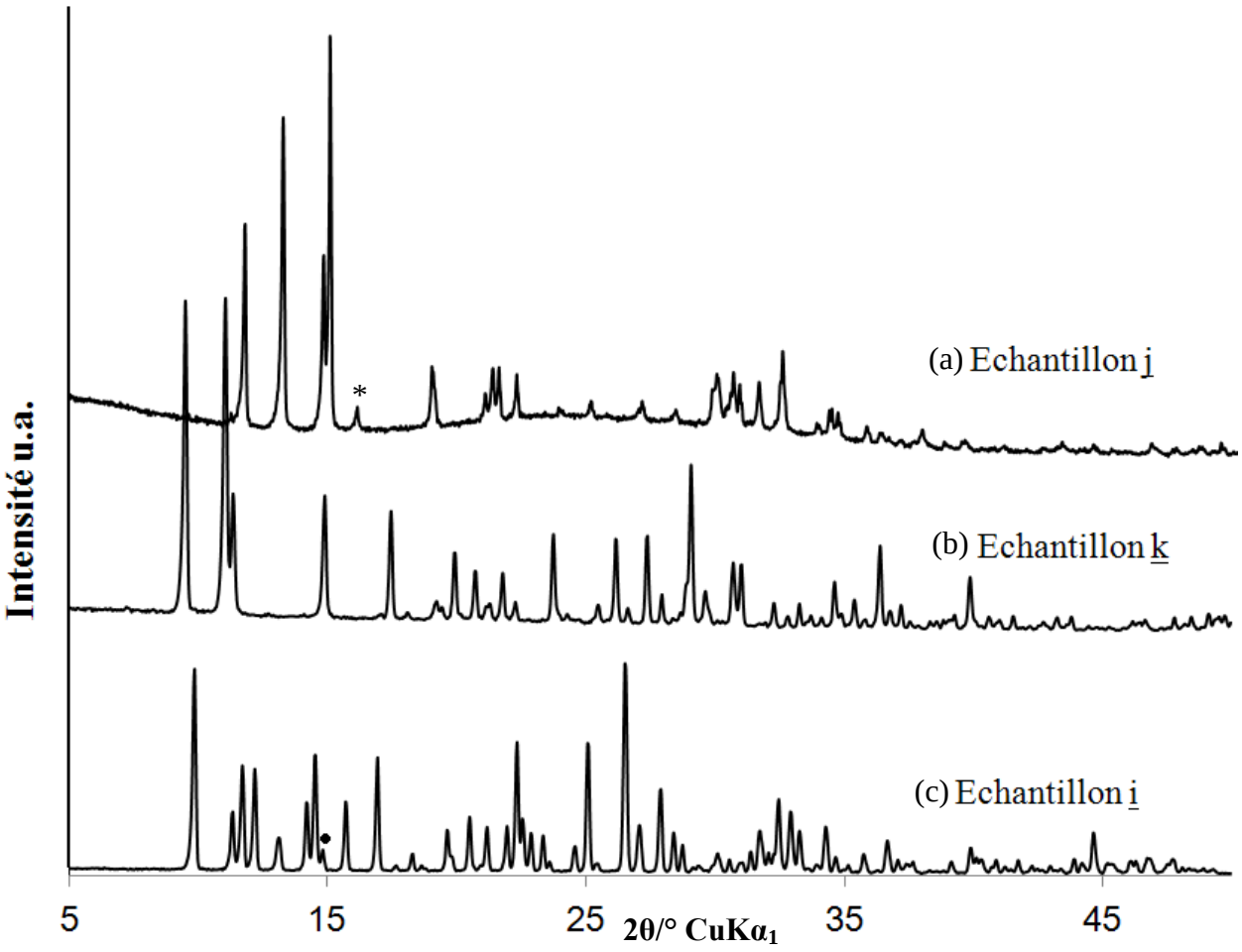


Figure V.9 : Diffractogrammes de rayons X des phases obtenues dans le système gallophosphate (Tableau V.1) : (a) $GaPO_4$-15 (échantillon j), (b) ULM-3 (échantillon k), (c) $GaPO_4$-21+ $GaPO_4$-15(•) (échantillon i) * : impureté non identifiée

V.2.3 RMN liquide du proton

A titre d'exemple, les spectres RMN ^1H liquide après dissolution des échantillons i et k sont représentés sur la figure V.10.

Dans le cas de l'échantillon i ($GaPO_4$-21 + $GaPO_4$-15, figure V.10 (a)), le pic à 2,73 ppm est attribué aux protons des groupements méthyl de la diméthylamine et ceux observés aux environ de 7 ppm (6,88 ppm, 7,01 ppm, 7,16 ppm) aux cations ammonium.

Ces résultats sont en accord avec la littérature. Par ailleurs, l'analyse effectuée sur l'échantillon k (ULM-3) après dissolution fait apparaitre des pics situés à 1,3 ppm et 3,1 ppm. Ils correspondent aux protons de la diéthylamine (figure V.10 b). Les traces de cations ammonium sont également visibles.

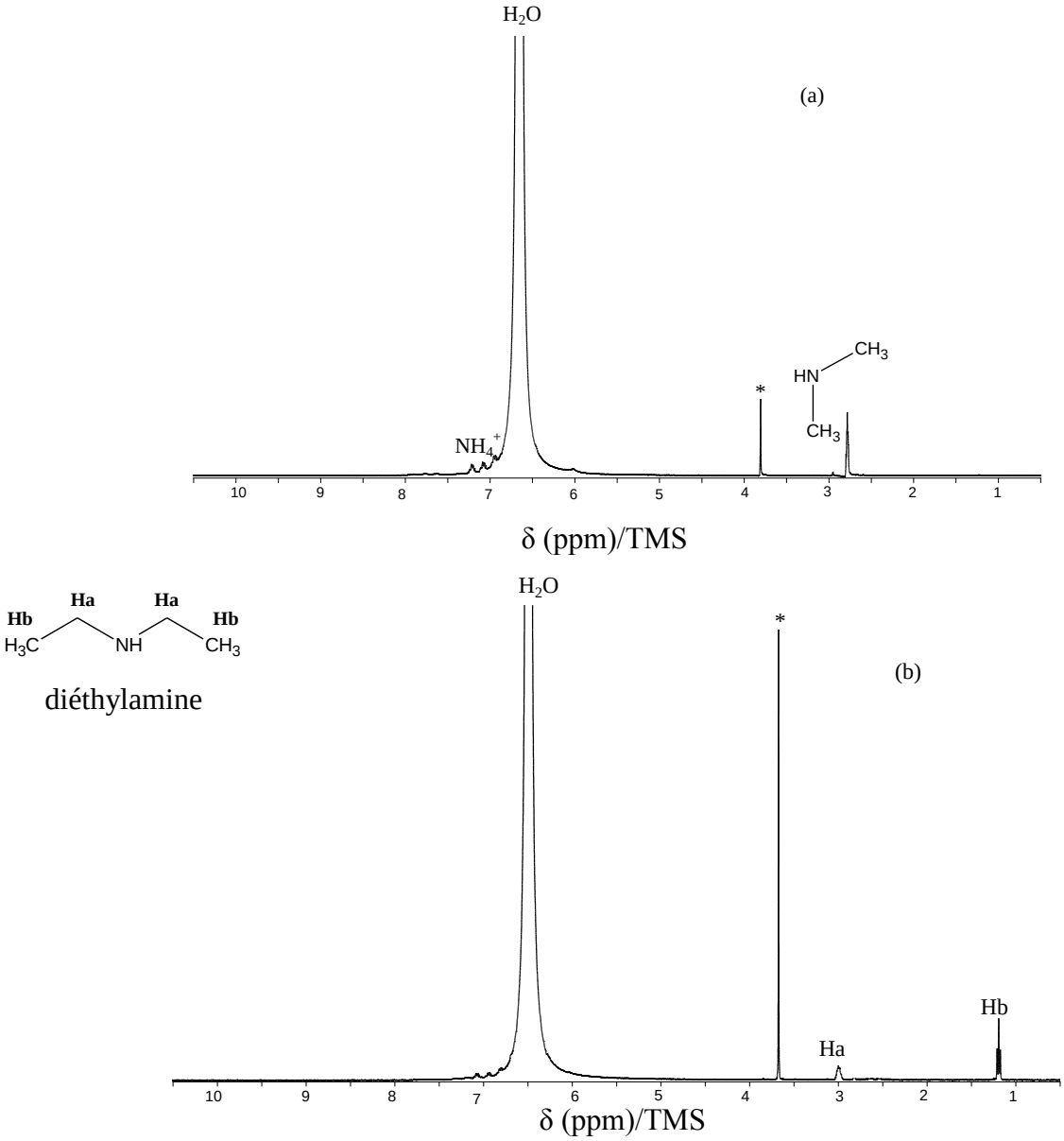


Figure V.10 : Spectre RMN ^{1}H liquide après dissolution des phases a) $\underline{GaPO_4\text{-}21}$+ $GaPO_4$-15 (échantillon i) et b) ULM-3 (échantillon k) du tableau V.1 (* dioxane δ = 3,75 ppm).

V.3 Synthèse d'aluminophosphates

V.3.1 Résultats des synthèses

Le tableau V.2 regroupe les conditions de synthèse et les principaux résultats obtenus avec l'hexaéthyltriaminophosphine. Les synthèses ont été réalisées dans le système 2 $Al(NO_3)_3$: 2 HEPT: x H_2O: y EG: z HF pendant une durée de 5 jours en faisant varier la température et la composition du milieu réactionnel. Plusieurs aluminophosphates ont aussi été obtenus.

Une nouvelle phase (Phase A) a cristallisé en milieu aqueux à 150°C (échantillon l) ou aqueux et fluoré à 150°C et 180°C (échantillons n et r, respectivement). La présence du fluor n'a aucun effet sur la cristallisation de cette nouvelle phase qui peut également être obtenue pure après chauffage pendant 10 jours dans un milieu aqueux à 150°C. D'autre part, la génération *in situ* de la diéthylamine dans le milieu réactionnel lors de la synthèse semble être un facteur clé dans la formation de cette nouvelle phase. En effet, des essais par introduction directe de la diéthylamine et d'acide orthophosphorique ont abouti à un aluminophosphate hydraté AlPO-H4 et à la tridymite (phase dense) [6, 7].

La phase $AlPO_4$-11[8] co-cristallise avec la phase $AlPO_4$-5[9] en milieu quasi-non aqueux et fluoré à 150°C (échantillon o, Figure V.11) et en milieu aqueux et quasi-non aqueux non fluoré à 180°C (échantillons p et q). A 180°C, en présence d'anions fluorure et en milieu quasi-non aqueux (échantillon s), l'aluminophosphate $AlPO_4$-21[10] co-cristallise avec une autre phase inconnue appellée phase B. Il est par ailleurs important de noter qu'en présence d'EG (échantillon m) et à 150°C, aucun produit cristallise.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (Figure V.12) montrent que les cristaux de la nouvelle phase A se présentent sous différentes formes selon la composition du milieu réactionnel. Ainsi des blocs irréguliers (échantillon l, milieu aqueux, 150°C), des agrégats de petites sphères (échantillons n, milieu aqueux, fluoré, 150°C) ou des bâtonnets (échantillon r, milieux aqueux, fluoré, 180°C) sont observés.

Tableau V.2 : Principaux résultats obtenus dans le système 2 $Al(NO_3)_3$: 2 HEPT: x H_2O : y EG: z HF pour une durée de 5 jours.

Echantillons	Composition molaire			T (°C)	Résultats DRX
	x H_2O[a]	y EG	z HF		
l	28	0	0	150	Nouvelle phase A
m	20	8	0	150	Phase amorphe
n	30	0	1	150	Nouvelle phase A
o	22	8	1	150	$AlPO_4$-11[8] + $AlPO_4$-5[9] + *
p	28	0	0	180	$AlPO_4$-11+ $AlPO_4$-5 + *
q	20	8	0	180	$AlPO_4$-11+ $AlPO_4$-5 + *
r	30	0	1	180	Nouvelle phase A
s	22	8	1	180	$AlPO_4$-21[10] + phase inconnue B

[a] H_2O provient de l'eau ajoutée, des réactifs hydratés ainsi que de la source de HF (40 % dans l'eau).

* : pic non identifié (faible intensité pour les échantillons o et q, et forte intensité dans le cas de l'échantillon p)

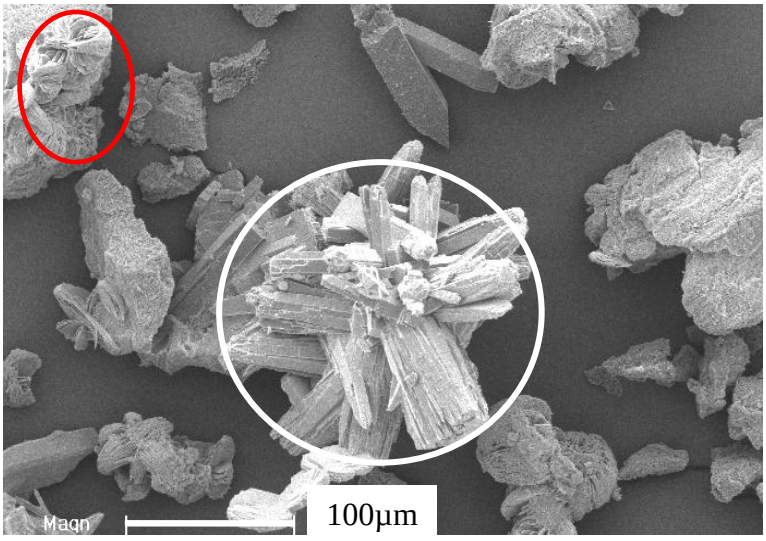


Figure V.11 : Clichés de microscopie électronique à balayage de l'échantillon o (tableau V.2) contenant les phases $AlPO_4$-11 (cercles rouges) avec $AlPO_4$-5 (cercles blancs).

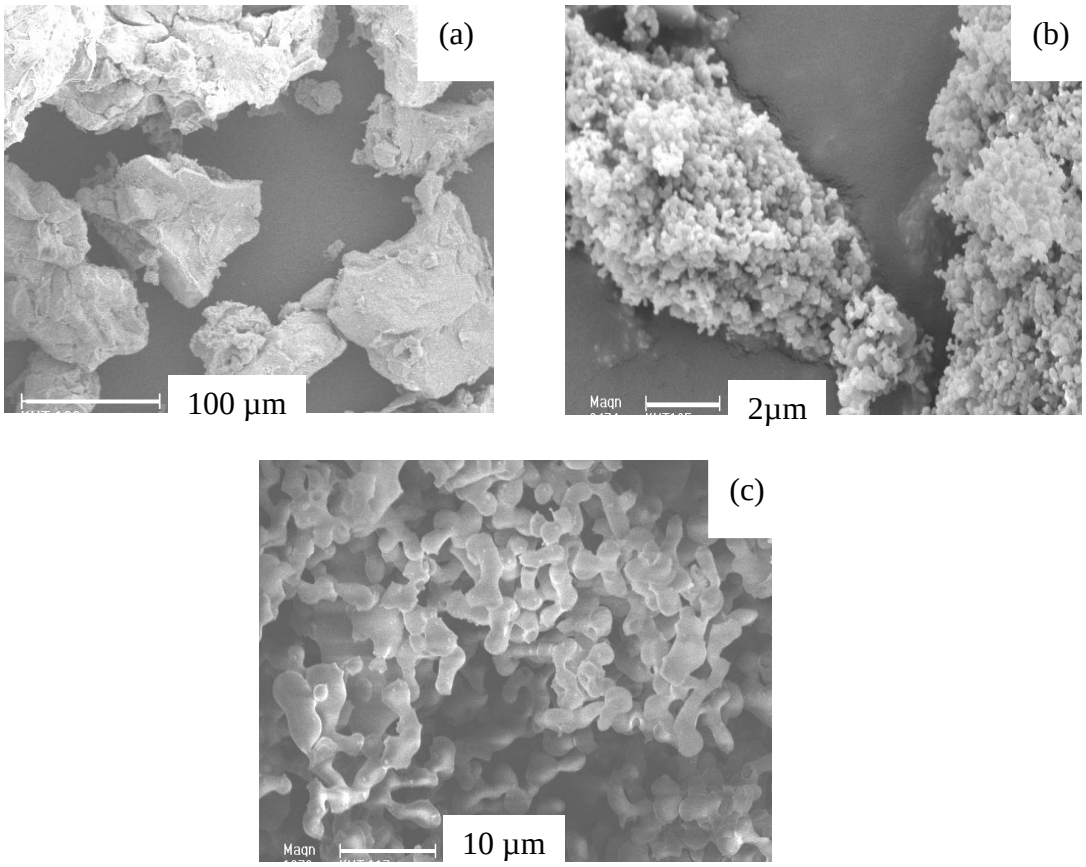


Figure V.12 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la nouvelle phase A (Tableau V. 2) : a) phase obtenue en milieu aqueux à 150°C (échantillon l), b) phase obtenue en milieu aqueux fluoré à 150°C (échantillon n), c) phase obtenue en milieu aqueux fluoré à 180°C (échantillon r).

V.3.2 Diffraction de rayons X

Le diffractogramme de rayons X de la nouvelle phase A est représenté sur la Figure V.13. Cette phase n'a pas pu être identifiée. Le diffractogramme a pu être indexé avec l'algorithme de LOUER [11] dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille suivant : a = 11,528 (3) Å, b = 6,1593 (17) Å, c = 5,4790 (17) Å, V = 389,04 (14) $Å^3$. Pour cet affinement le pic d'intensité faible situé à 15,6° (2θ) n'a pas été pris en compte (Figure V.13a)

Les pics très larges observés vers 25°(en 2θ) indiquent la présence d'amorphe dans les échantillons.

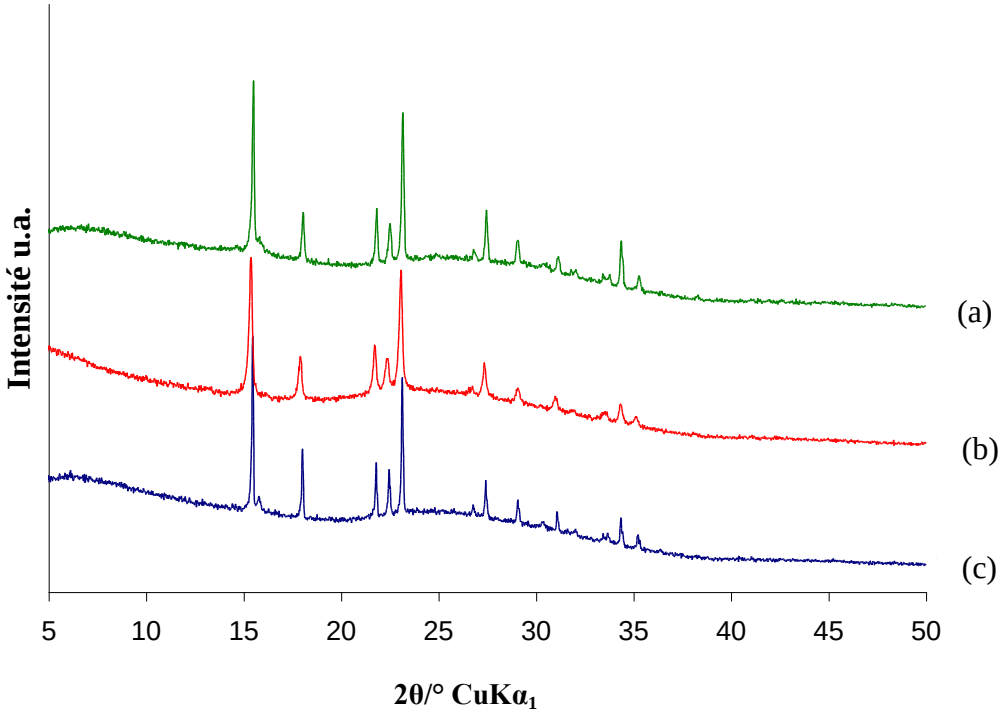


Figure V.13: Diffractogrammes de rayons X de la nouvelle phase A obtenue dans le système aluminophosphate (Tableau V.2) (a) milieu aqueux fluoré à 180°C (échantillon r), (b) milieu aqueux fluoré à 150°C (échantillon n), (c) milieu aqueux à 150°C (échantillon l).

La stabilité thermique de la structure a été déterminée par diffraction de rayons X à température variable. Les analyses, reportées sur la figure V.14, mettent en évidence 2 transitions de phases respectivement entre 43°C et 51°C, et entre 51°C et 77°C. Les différentes phases n'ont pas été identifiées jusqu'à ce jour. A 100°C la phase est complètement amorphisée, seuls les pics correspondant au support d'alumine sont observés à 2θ = 25,5° et 43°.

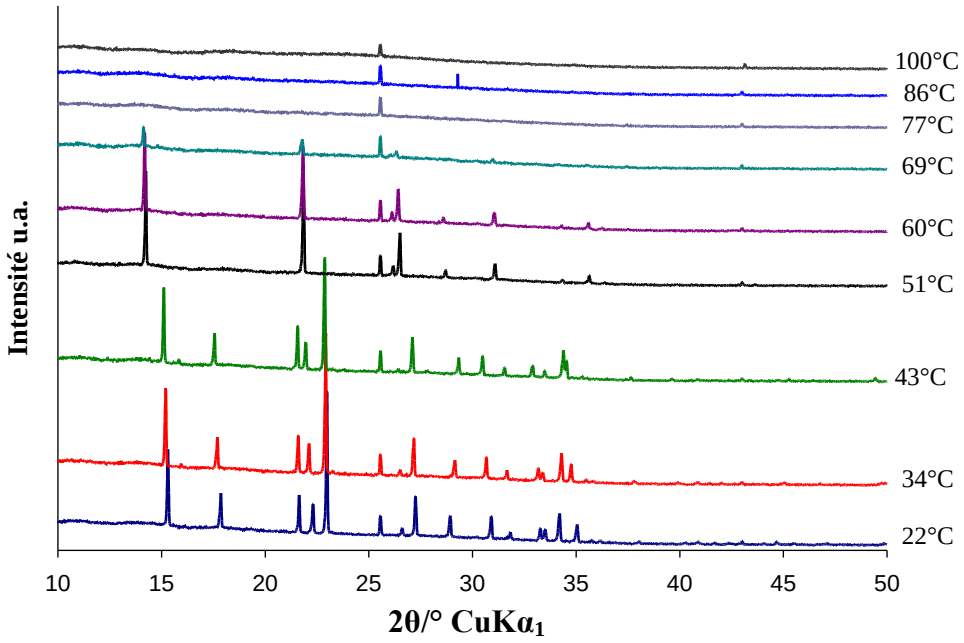


Figure V.14 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés à température variable sur l'échantillon r, (Tableau V.2) de la nouvelle phase A. Les pics à 2θ = 25,5°et 43°correspondent à ceux du support en alumine.

Par ailleurs, la figure V.15 représente le diffractogramme de rayons X de l'échantillon q, (Tableau V.2) correspondant à un mélange $AlPO_4$-11 + $AlPO_4$-5.

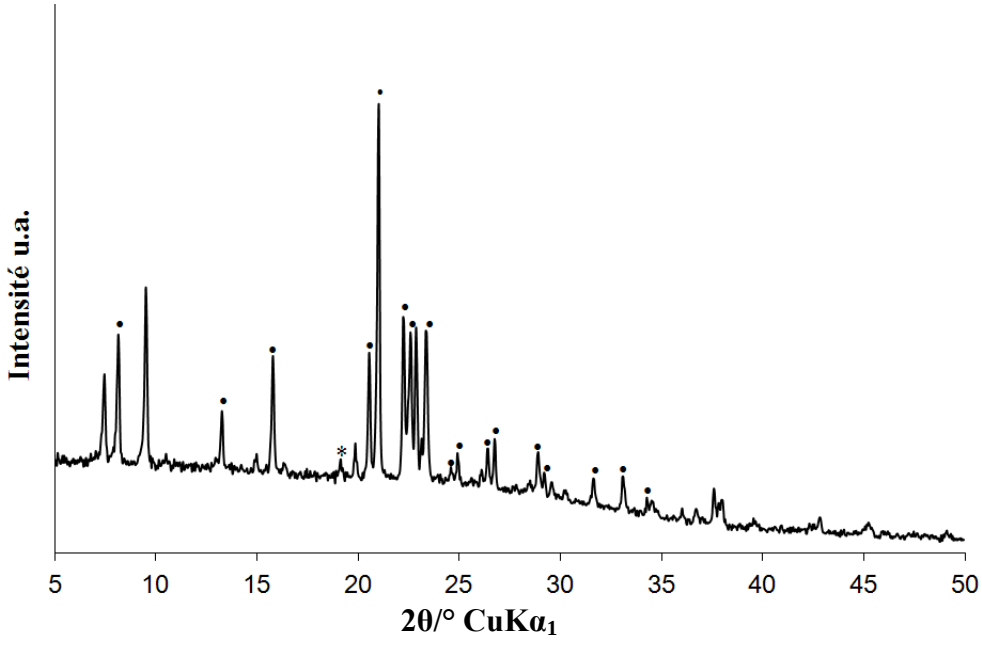


Figure V.15 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon q, (Tableau V.2) correspondant à un mélange $AlPO_4$-11(•) + $AlPO_4$-5. * : pic non identifié

V.3.3 RMN liquide du proton

Afin d'identifier la nature des molécules organiques occluses dans les solides, des analyses par RMN liquide du proton ont été effectuées après dissolution des échantillons. La figure V.16 regroupe les spectres obtenus pour les échantillons l (Tableau V.2, nouvelle phase A) et q (Tableau V.2, mélange $AlPO_4$-11 + $AlPO_4$-5). Les pics observés à 1,3 et 3,1 ppm dans les 2 cas correspondent aux protons de la diéthylamine. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, l'$AlPO_4$-11 et l'$AlPO_4$-5 ont déjà été synthétisées en présence de diéthylamine [10, 12].

Enfin, ces analyses révèlent que l'agent structurant de la nouvelle phase A est la diéthylamine et qu'elle est présente à hauteur de 47% (pourcentage massique)

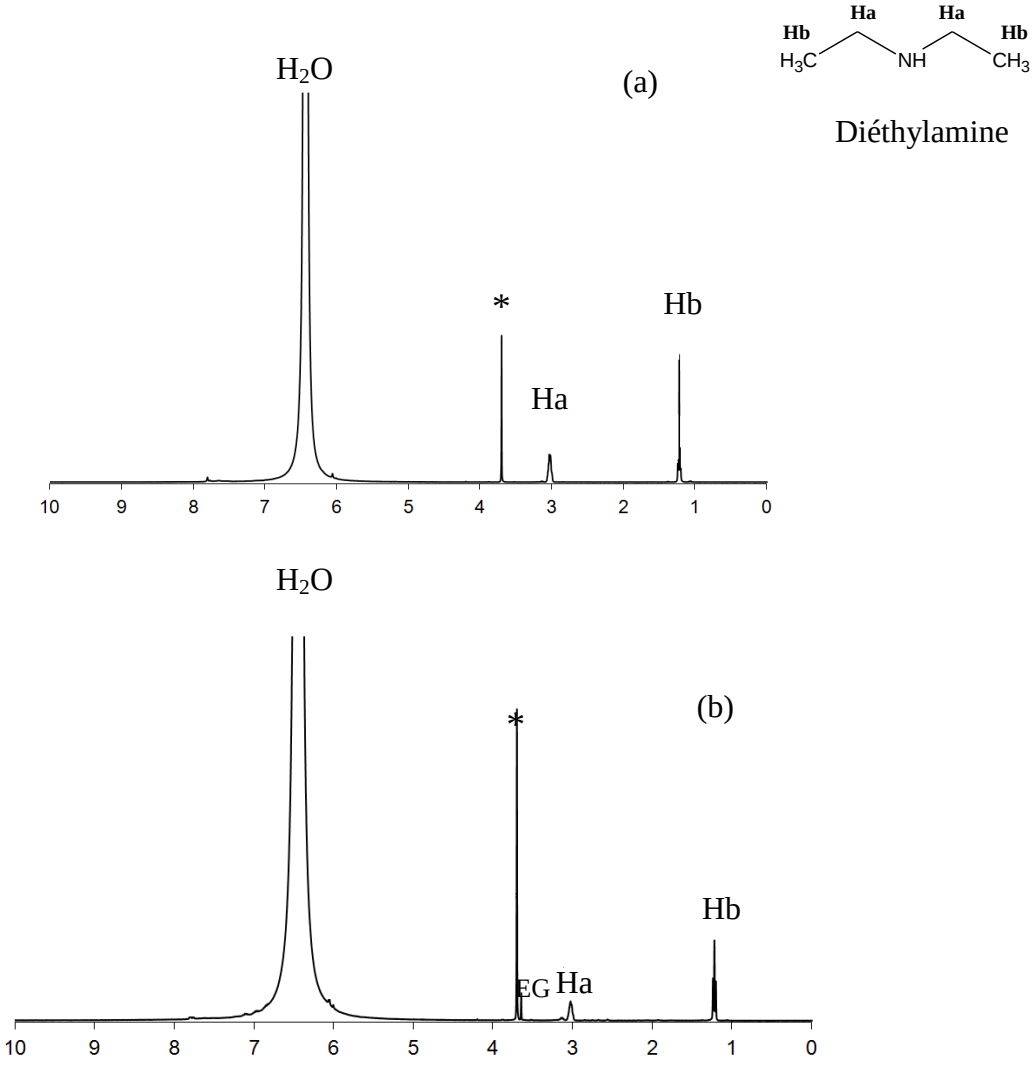


Figure V.16: Spectre RMN ^1H liquide après dissolution des phases a) nouvelle phase A (échantillon l) et b) mélange $AlPO_4$-11 et $AlPO_4$-5 (échantillon q) du tableau V.2. EG = éthylène glycol. (* dioxane δ = 3,75 ppm).

V.3.4 Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique

Les courbes d'analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique enregistrées sous air correspondant à la nouvelle phase A (échantillon l) sont présentées sur la figure V.17.
Une première perte de masse de 11,8 % est observée en dessous de 100°C. Elle est associée à un pic endothermique et traduit le départ de molécules d'eau physisorbée. La deuxième perte de masse de 49 % se produit principalement à 200°C et s'étend jusqu'à 550°C. Elle correspond à l'oxydation de la matière organique qui s'accompagne d'un pic exothermique. Ces résultats sont en accord avec les analyses effectuées par RMN ^{1}H liquide (47% en matière organique).

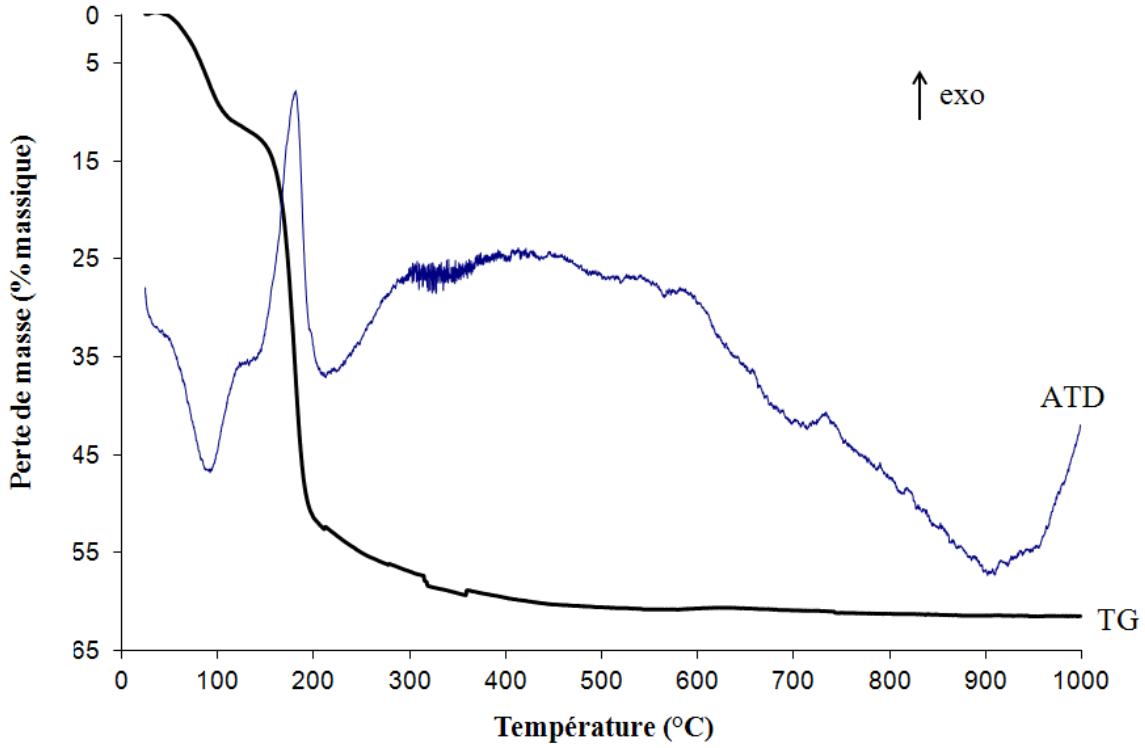


Figure V.17 : Courbes d'analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique correspondant à la nouvelle phase A (échantillon l, Tableau V.2).

V.3.5 RMN du solide du proton

Le spectre RMN MAS ^{1}H réalisé à partir du solide et représenté sur la figure V.18, montre quatre signaux localisés à 1,3, 3,2, 4,7 et à 8,2 ppm. Les pics fins à 1,3 et 3,2 ppm ont été attribués respectivement aux groupements CH_3 et CH_2 de la molécule de diéthylamine. Le signal plus large situé vers 4,7 ppm est associé à des molécules d'eau physisorbée. Le signal

très large et peu intense localisé vers 8 ppm pourrait être attribué aux groupements NH_3^+ et NH_2.

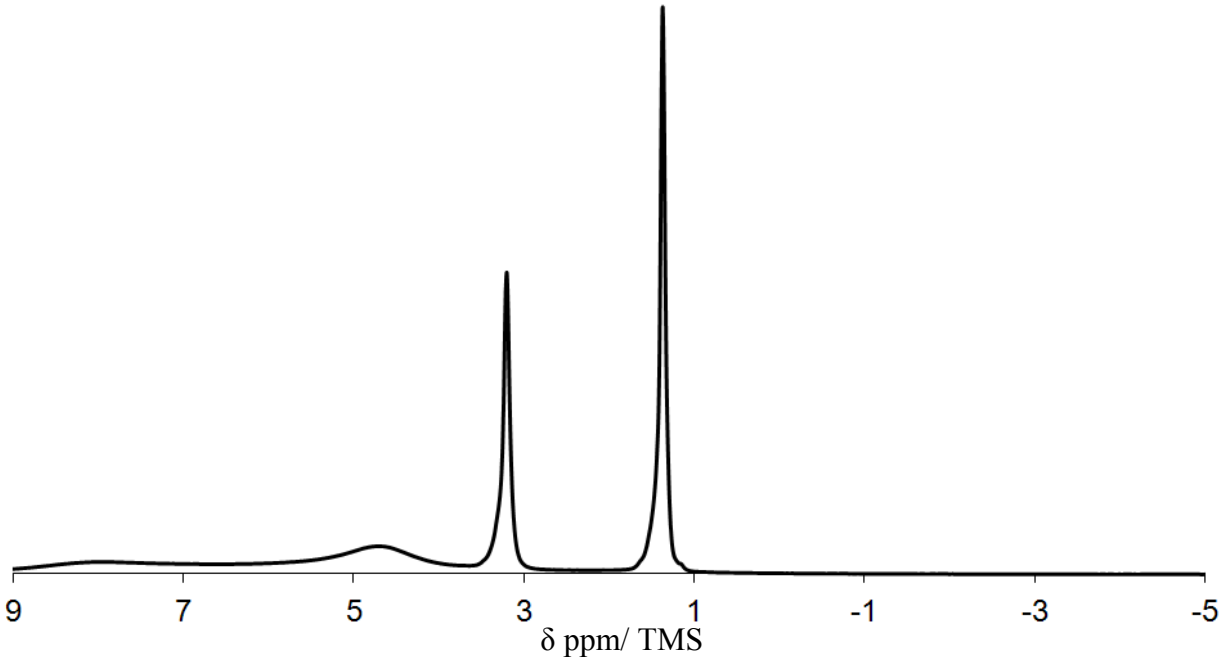


Figure V.18 : Spectre RMN MAS ^1H de la nouvelle phase A (échantillon l, tableau V.2)

V.3.6 RMN du solide du phosphore 31

Le spectre RMN MAS ^{31}P de la nouvelle phase A (Figure V.19) présente un signal relativement large situé entre -35 et 17 ppm. Un tel signal est inhabituel (très large). Il traduit dans notre cas un environnement très hétérogène du phosphore. Cela est probablement relié à la faible stabilité thermique du matériau. En effet, l'échantillon placé dans le rotor qui tourne à 25 kHz peut voir sa température portée à 70°C durant l'analyse RMN d'après les données du constructeur. D'après les analyses DRX effectuées à température variable, cette température correspond à une amorphisation quasi complète du matériau, donc à l'apparition d'un environnement désordonné hétérogène autour des atomes de phosphore.

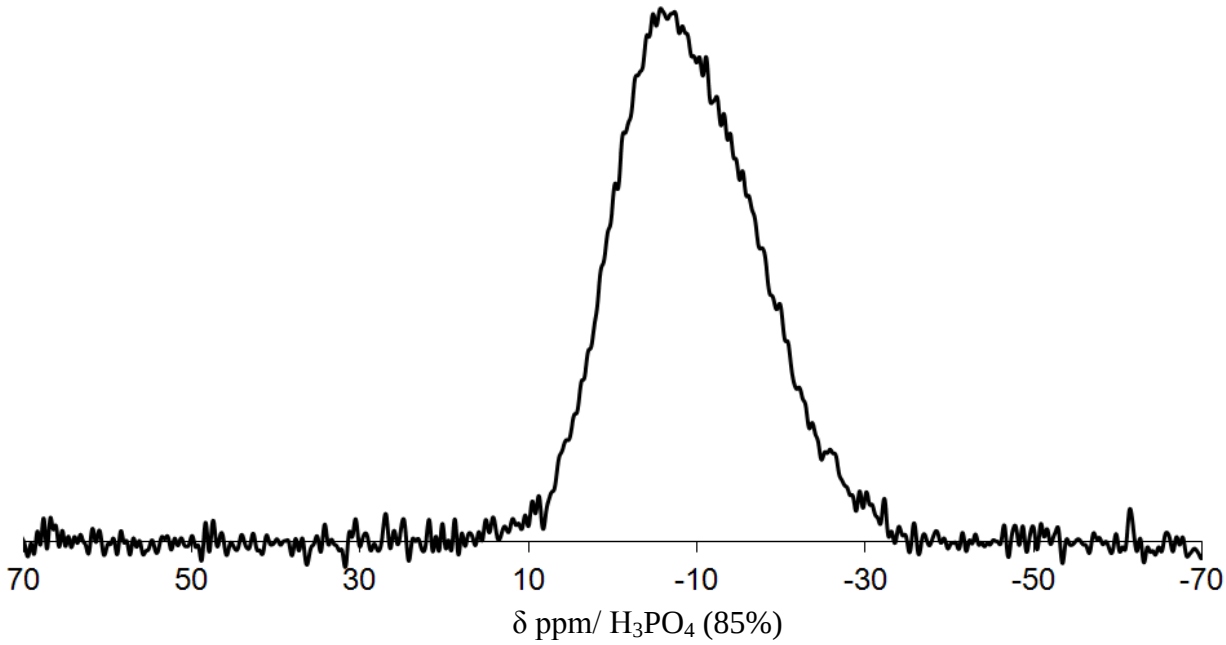


Figure V.19 : Spectre RMN RAM ^{31}P de la nouvelle phase A (échantillon l, tableau V.2).

V.3.7 RMN du solide de l'aluminium 27

La figure V.20 présente le spectre de RMN MAS ^{27}Al de la nouvelle phase A. Il semble composé de 3 larges pics de résonance située entre -10 ppm et 42 ppm. Les signaux à - 10 et à 15 ppm pourraient être attribués à des atomes d'aluminium en environnement penta- ou hexacoordinés d'oxygène [13]. Le pic de résonance à 42 ppm pourrait être attribué quant à lui à des atomes d'aluminium en environnement tétracoordiné d'oxygène [13].

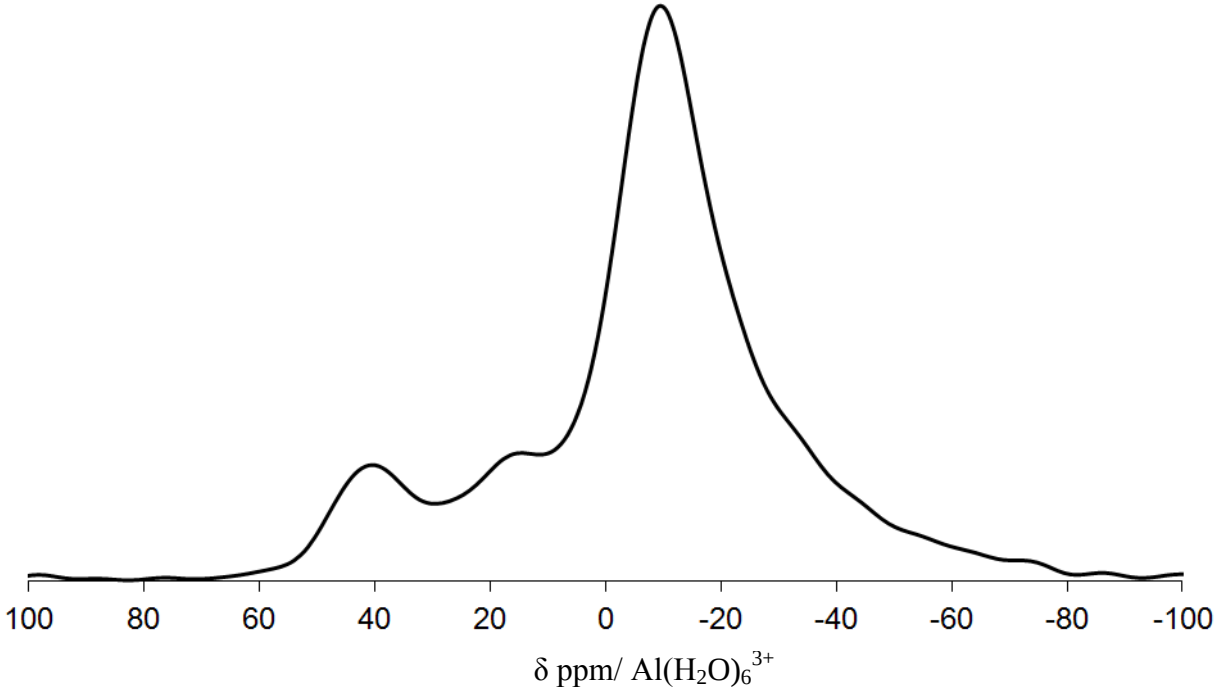


Figure V.20 : Spectre RMN MAS ^{27}Al de la nouvelle phase A (échantillon l, tableau V.2)

V.3.8 Composition chimique

Les analyses élémentaires réalisées sur l'échantillon n (tableau V.2) montrent que la poudre présente des rapports molaires Al/P et C/N de 1 et 4 respectivement. Celle du rapport C/N confirme que l'agent structurant est bien la diéthylamine. La valeur du rapport Al/P a été confirmée par analyses par microsonde éléctronique (EDX) réalisées sur les échantillons n et l. Dans ce dernier cas, l'analyse a pu être effectuée sur les gros cristaux (phase A). Le rapport Al/P=1 caractérise donc la nouvelle phase. Sur la base des analyses thermogravimétrique et de RMN liquide ^{1}H, des rapports Al/P =1 et C/N =4, nous pouvons proposer la formule chimique suivante pour la phase A :

$$AlPO_4\,[(C_2H_5)_2NH]_2\bullet 2H_2O$$

V.4 Conclusion

La décomposition *in situ* des molécules d'hexaéthyltriaminophosphine (HEPT) utilisées comme précurseur d'agent structurant et source de phosphore a fait l'objet d'une étude par RMN ^{1}H, ^{31}P du liquide. Suite aux analyses effectuées à partir de mélanges de composition molaire 2 HEPT:10 H_2O (milieu I), 2 HEPT: 2 H_2O: 8 EG (milieu II), 2 HEPT: 12 H_2O: 1 HF (milieu III), 2 HEPT: 4 H_2O: 8 EG : 1HF (milieu IV), il semblerait comme pour les autres molécules d'organophosphoramide, qu'une élévation de température, la présence d'ions H_3O^+, un milieu quasi-non aqueux avec de l'éthylène glycol, soient des critères qui favorisent la décomposition des molécules. Celle-ci est totale à 150°C et 180°C pendant 5 jours en milieu quasi-non aqueux (éthylène glycol) contenant H_3O^+. L'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, les cations tétraéthylammonium et l'acide orthophosphorique sont les produits issus de la décomposition.

Les synthèses réalisées en présence de gallium ou d'aluminium avec l'HEPT ont conduit à la cristallisation des gallophosphates $GaPO_4$-15, $GaPO_4$-21, Mu-35, Mu-37 et ULM-3, et des aluminophosphates $AlPO_4$-5, $AlPO_4$-11 de structures connues. Une nouvelle phase aluminophosphate, appellée phase A, a été identifiée. Les molécules d'HEPT se décomposent *in situ* au cours de la synthèse en générant les cations ammonium et la diméthylamine qui se trouvent occlus dans les phases $GaPO_4$-15 et $GaPO_4$-21, respectivement, ainsi que la diéthylamine qui sert d'agent structurant pour l'ULM-3, l'$AlPO_4$-5, l'$AlPO_4$-11 et la nouvelle phase A.

Enfin, les caractérisations effectuées sur la nouvelle phase A montrent que celle-ci à une très faible stabilité thermique (transitions de phase entre 43°C et 51°C, et entre 69°C et 77°C). Elle comporte une quantité importante de diéthylamine (~ 50%). Sa formule chimique semble être $AlPO_4[(C_2H_5)_2NH]_2 \bullet 2H_2O$ et sa structure est en cours de résolution.

Références

[1] T. Loiseau, D. Riou, M. Licheron, G. Férey, J. Solid State Chem., 111 (1994) 397

[2] T. Loiseau, G. Férey, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31 (1994) 575

[3] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, F. Porcher, S. Rigolet, J. Patarin, Eur. J. Inorg. Chem., (2007) 4043.

[4] L. Lakiss, A. Simon-Masseron, V. Gramlich, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater., 104 (2007) 199.

[5] T. Loiseau, R. Retoux, P. Lacorre, G. Férey, J. Solid State Chem. 111 (1994) 427.

[6] D. M. Poojary, K. J. Balkus, S. J. Riley, B.E. Gnade, A. Clearfield, Microporous Mesoporous Mater., 2 (1994) 245.

[7] H. Graetsch, Am. Mineral., 83 (1998) 872.

[8] N.J. Tapp, N.B. Milestone, D. M. Bibby, Zeolites, 8 (1988) 183.

[9] S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J. L. Guth, Zeolites, 9 (1989) 440.

[10] Z. Lei, X. W. Cheng, Y. C. Long, Chin. J. Chem., 21 (2003) 1608.

[11] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Crystallogr., 24 (1991) 987.

[12] Y. Yan, J. Jihang, M. Ql, X. Zhang, J. Yu, R. Xu, Sci. China Ser. B-Chem., 52 (2009) 1734.

[13] G. Engelhard, D. Michel, "High resolution solid state NMR of Silicates and Zeolites", (Wiley, Ed.), New Dehli, (1987).

Chapitre VI

Synthèse de gallophosphates et d'aluminophosphates microstructurés par décomposition *in situ* de la trimorpholinophosphine

VI.1 Synthèse de gallophosphates

VI.1.1 Résultats des synthèses

Nous n'avons pas eu le temps pour étudier la décomposition de la trimorpholinophosphine comme pour les trois précédents chapitres. Dans ce chapitre, sont présentés les résultats de synthèse dans les deux systèmes alumino- et gallophosphate. Le tableau VI.1 regroupe les principaux résultats obtenus avec la trimorpholinophosphine (TMP). Les synthèses ont été réalisées dans le système 2 $Ga(NO_3)_3$: 2 TMP: x H_2O: y EG: z HF pendant une durée de 5 jours en faisant varier la température et la composition du milieu réactionnel.

Deux phases cristallisent dans ce système. Le gallophosphate $GaPO_4$-15[1] s'obtient pur à 150°C en absence de HF (milieu aqueux : échantillon M, milieu quasi-non aqueux : échantillon N) ou en présence de HF mais en milieu aqueux uniquement (échantillon O). Un chauffage à 180°C induit également sa cristallisation en absence de HF (échantillons Q et R). Le fluorogallophosphate $GaPO_4$-CJ2 [2], quant à lui, se forme suite à un chauffage à 150°C ou 180°C d'un milieu quasi-non aqueux fluoré (échantillons P et T, respectivement), ou à partir d'un milieu aqueux fluoré porté à 180°C (échantillon S). Le pH initial du mélange réactionnel était compris entre 0 et 1. Le pH final n'a pu être mesuré car nous avons obtenu des solides.

Tableau VI.1 : Principaux résultats obtenus dans le système 2 $Ga(NO_3)_3$: 2 TMP: x H_2O: y EG: z HF pour une durée de 5 jours.

Echantillons	Composition molaire			T (°C)	Résultats DRX
	x H_2O[a]	y EG	z HF		
M	10	0	0	150	$GaPO_4$-15[1]
N	2	8	0	150	$GaPO_4$-15
O	12	0	1	150	$GaPO_4$-15
P	4	8	1	150	$GaPO_4$-CJ2 [2]
Q	10	0	0	180	$GaPO_4$-15
R	2	8	0	180	$GaPO_4$-15
S	12	0	1	180	$GaPO_4$-CJ2
T	4	8	1	180	$GaPO_4$-CJ2

[a] H_2O provient de l'eau ajoutée, des réactifs hydratés ainsi que de la source de HF (40 % dans l'eau).

VI.1.2 Diffraction de rayons X

A titre d'exemple sont reportés sur la figure VI.1 les diffractogrammes de rayons X d'un échantillon de la phase $GaPO_4$-15 et de la phase $GaPO_4$-CJ2.

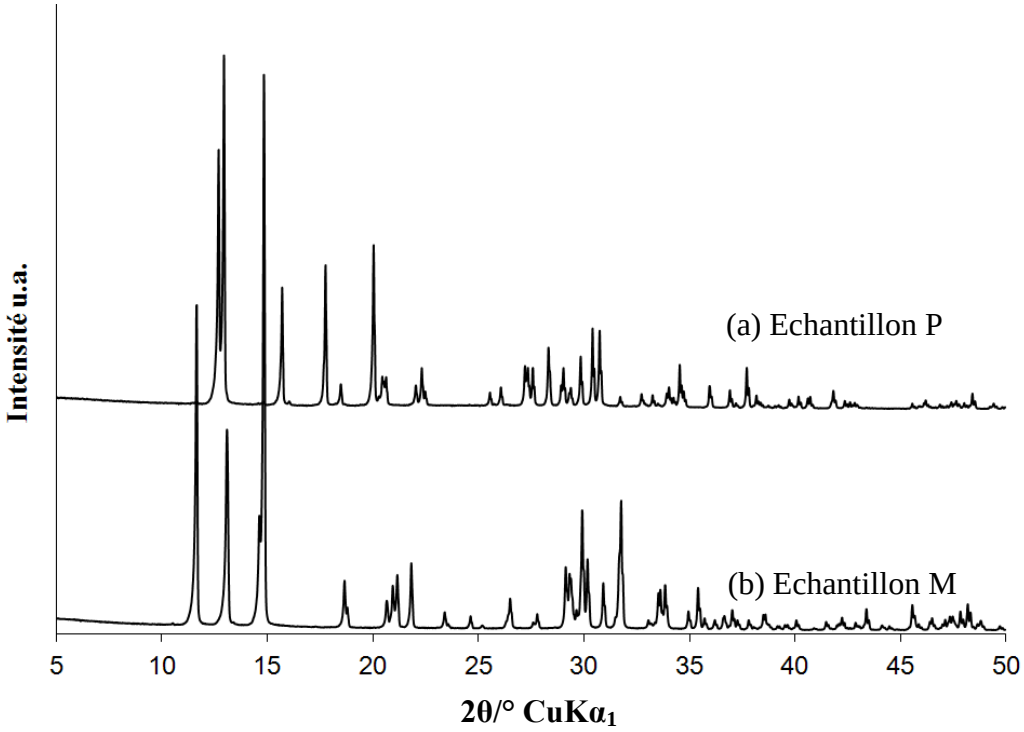


Figure VI.1 : Diffractogrammes de rayons X des phases obtenues dans le système gallophosphate (Tableau VI.1) : (a) $GaPO_4$-CJ2 (échantillon P) et (b) $GaPO_4$-15 (échantillon M).

L'indexation de ces diffractogrammes a conduit aux paramètres de maille suivants :

Echantillon M : Monoclinique; a = 9, 7480(24) Å

($GaPO_4$-15) b = 9,636 (3) Å, β=102,891(15) °

c = 9, 6770(18) Å, figure de mérite = 34, 8

Echantillon P : Orthorhombique; a = 9,7245(10) Å

($GaPO_4$-CJ2) b = 9,9766 (8) Å

c = 9, 5864(9) Å, figure de mérite = 136

Ces résultats sont en accord avec la littérature [$GaPO_4$-15 : monoclinique $P2_1/n$; a = 9,689(1) Å, b = 9,703(1) Å, c = 9,788 (1) Å, β = 102,78(2)° [1], $GaPO_4$-CJ2 : orthorhombique $P2_12_12_1$; a = 9,593(2) Å, b = 9,742(2) Å, c = 9,981(2) Å [2]].

VI.1.3 RMN liquide du proton

Les analyses effectuées par RMN liquide du proton ont pour but d'identifier et de quantifier les espèces organiques occluses dans les gallophosphates.

Ainsi il apparait que les gallophosphates $GaPO_4$-CJ2 et $GaPO_4$-15 contiennent des cations ammonium (Figure VI.2 (a) et (b)) identifiés grâce à la présence des pics situés à δ = 6,9, 7 et 7,1 ppm. Ces résultats sont en accord avec la littérature. La présence de cations ammonium est probablement due aux faibles pH des milieux réactionnels.

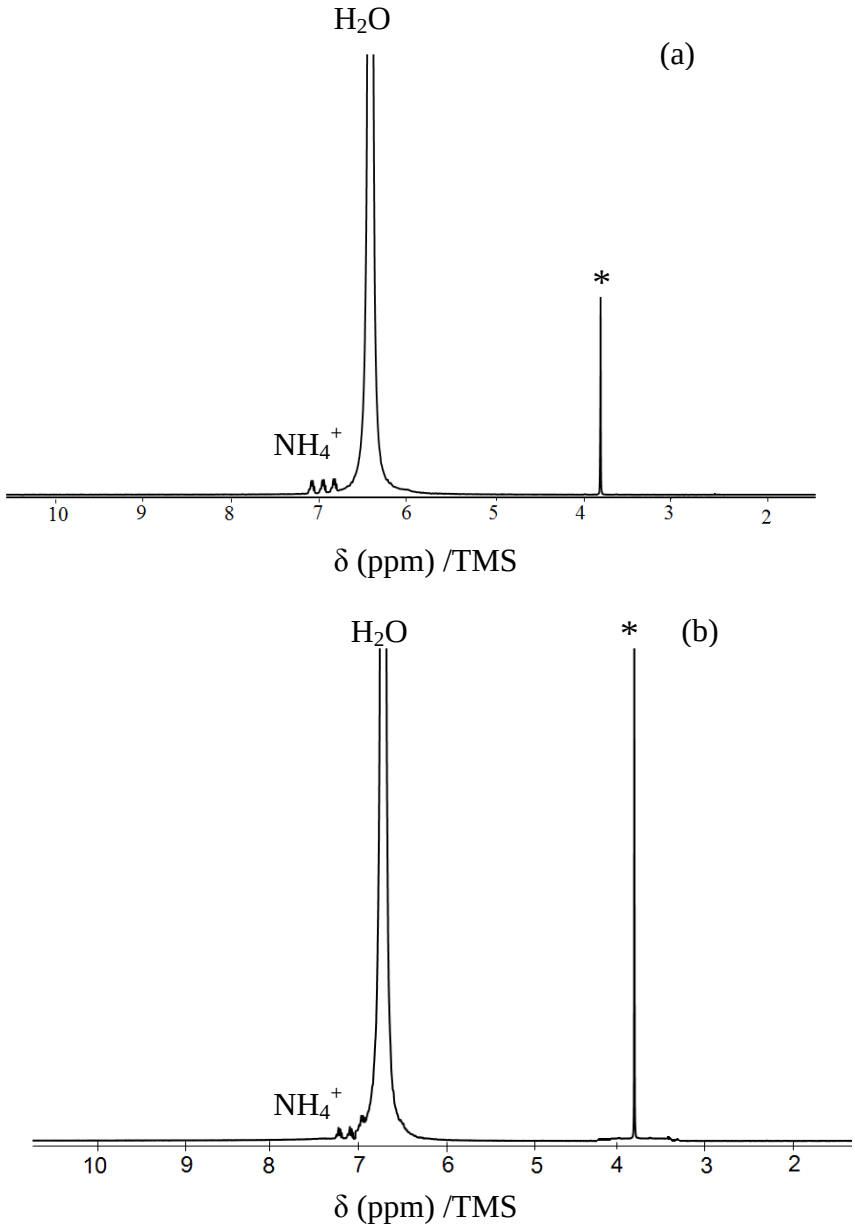


Figure VI.2: Spectre RMN ^1H liquide après dissolution des phases a) $GaPO_4$-CJ2 (échantillon T) et b) $GaPO_4$-15 (échantillon R) du tableau VI.1. (* dioxane δ=3,75 ppm).

VI.2 Synthèse d'aluminophosphates

VI.2.1 Résultats des synthèses

Le tableau VI.2 regroupe les principaux résultats obtenus avec la trimorpholinophosphine utilisée dans le système 2 $Al(NO_3)_3$: 2 TMP: x H_2O: y EG: z HF chauffé à différentes températures pendant 5 jours. Plusieurs aluminophosphates cristallisés ont ainsi été obtenus.

L'aluminophosphate $AlPO_4$-15 cristallise en milieu aqueux à 150°C et à 180°C (échantillons M, Q, S) avec ou sans fluor, et à 180°C en milieu quasi-non aqueux (échantillon R). Cette phase co-cristallise avec la phase $AlPO_4$-CJ3 à 150°C en milieu aqueux fluoré (échantillon O). L'aluminophosphate $AlPO_4$-CJ2 quant à lui cristallise dans un milieu quasi-non aqueux fluoré à 180° C (échantillon T).

Tableau VI.2 : Principaux résultats obtenus dans le système 2 $Al(NO_3)_3$: 2 TMP: x H_2O: y EG: z HF

Echantillons	**Composition molaire**			**T (°C)**	**Résultats DRX**
	x H_2O[a]	**y EG**	**z HF**		
M	28	0	0	150	$AlPO_4$-15[3] + *
N	20	8	0	150	Tridymite + *
O	30	0	1	150	$AlPO_4$-15 + $AlPO_4$-CJ3 [4] + *
P	22	8	1	150	Produit non cristallisé
Q	28	0	0	180	$AlPO_4$-15 + *
R	20	8	0	180	$AlPO_4$-15 + *
S	30	0	1	180	$AlPO_4$-15 + *
T	22	8	1	180	$AlPO_4$-CJ2 [2] + *

[a] H_2O provient de l'eau ajoutée, des réactifs hydratés ainsi que de la source de HF (40 % dans l'eau). * impureté non identifiée

VI.2.2 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X représentatifs des différentes phases obtenues sont représentés sur la Figure VI.3.

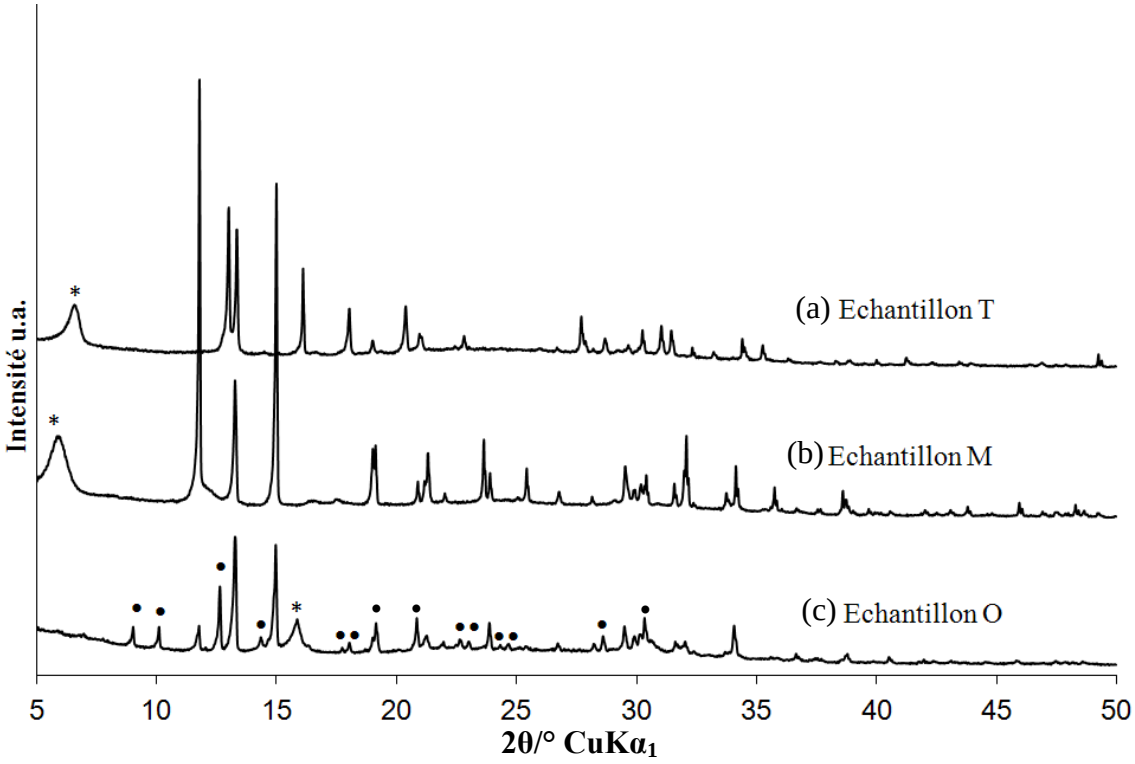


Figure VI.3 : Diffractogrammes de rayons X des phases obtenues dans le système aluminophosphate (Tableau VI.2) : (a) $AlPO_4$-CJ2 (échantillon T), (b) $AlPO_4$-15 (échantillons M), (c) $AlPO_4$-15 + $AlPO_4$-CJ3(•) (échantillon O). * : impureté non identifiée

VI.2.3 RMN liquide du proton

La figure IV.4 regroupe les spectres RMN ^1H obtenus après dissolution des échantillons T et O (Tableau IV.2).

Ainsi il apparait que l'$AlPO_4$-CJ2 contient des cations ammonium (Figure VI.2 (a)) identifiés grâce à la présence des pics situés à δ = 6,91, 7,03, et 7,18 ppm. Les phases $AlPO_4$-15 et $AlPO_4$-CJ3 renferment quant à elles des cations ammonium (7, 7,04 et 7,15 ppm) et de l'éthanolamine (δ = 3,19 et 3,87 ppm), respectivement (Figure VI.2 (b)).

Les pics situés à 3,33 et 3,98 ppm (pics c et d, Figure VI.4(b)) n'ont pu être identifiés et pourraient être attribués aux impuretés trouvées avec le mélange d'$AlPO_4$-15 et $AlPO_4$-CJ3 (Tableau VI.2). Ces résultats sont en accord avec la littérature : les cations ammonium se trouvent occlus dans les phases $AlPO_4$-CJ2 et $AlPO_4$-15 [3] et l'éthanolamine dans l'$AlPO_4$-CJ3[4].

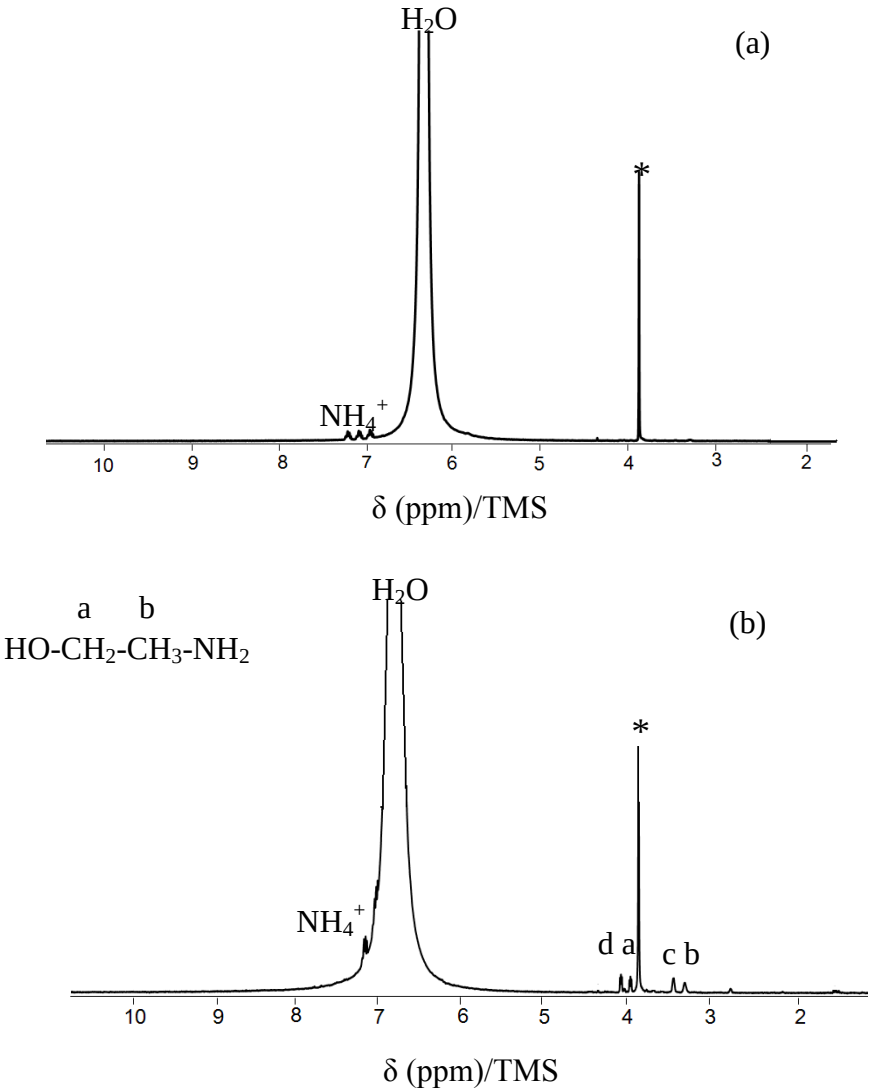


Figure VI.4: Spectre RMN ^1H liquide après dissolution des phases $AlPO_4$-CJ2 (échantillon T) et $AlPO_4$-CJ3 + $AlPO_4$-15 (échantillon O) du Tableau VI.2. (* dioxane δ = 3,75 ppm). Les pics c et d n'ont pu être identifiés et pourraient être attribués aux impuretés trouvées avec le mélange d'$AlPO_4$-15 et $AlPO_4$-CJ3 (Tableau VI.2).

VI.3 Conclusion

Les synthèses réalisées avec l'oxyde de la trimorpholinophosphine ont conduit à la cristallisation de gallophosphates $GaPO_4$-15, $GaPO_4$-CJ2 et d'aluminophosphates $AlPO_4$-15, $AlPO_4$-CJ2 et $AlPO_4$-CJ3 de structures connues. Les molécules d'oxyde de trimorpholinophosphine se décomposent *in situ* au cours de la synthèse, en générant les cations ammonium qui se trouvent occlus dans les phases $GaPO_4$-15, $GaPO_4$-CJ2, $AlPO_4$-15, $AlPO_4$-CJ2 et l'éthanolamine qui se trouve occluse dans la phase l'$AlPO_4$-CJ3. Tous ces résultats sont en accord avec la littérature.

Références

[1] T. Loiseau, G. Férey, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31(1994) 575.

[2] T. Loiseau, G. Férey, P. Lacorre, F. Taulelle, J. Solid State Chem., 105 (1993) 179.

[3] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, J. P. Cohen, Acta Cryst., C40 (1984) 2008.

[4] K. Wang, J. Yu, G. Zhu, y. Za, R. Xu, Microporous Mesoporous Mater., 39 (2000) 281.

RESUME - CONCLUSION GENERALE

RESUME – CONCLUSION GENERALE

Un des principaux enjeux de la recherche dans le domaine des matériaux microporeux cristallisés est la découverte de nouvelles phases présentant des propriétés intéressantes dans les domaines de la catalyse, l'adsorption sélective de gaz, la filtration, et les échangeurs d'ions. Parmi ces matériaux microporeux, les métallophosphates et plus précisément les gallophosphates et aluminophosphates ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur grande diversité de taille de pores. La spécificité de ces matériaux réside également dans la particularité des atomes de gallium et d'aluminium à adopter des coordinences variées (coordinences IV, V, VI). Ces matériaux sont généralement préparés par voie hydrothermale ou solvothermale en présence d'une molécule, généralement organique, qui joue le rôle d'agent structurant (agent directeur de structure).

En 1996, notre équipe a orienté un de ses axes de recherche sur la synthèse de nouveaux métallophosphates microporeux en utilisant une nouvelle procédure de synthèse qui consiste à utiliser des molécules organiques instables dans le milieu réactionnel afin de générer par décomposition *in situ* les molécules qui vont jouer le rôle d'agent structurant. Ainsi les alkylformamides ont été utilisés dans les systèmes aluminophosphate et gallophosphate. Cette thèse permet d'appliquer cette procédure dans les deux systèmes aluminophosphate et gallophosphate en utilisant des composés organophosphorés « les organophosphoramides » servant à la fois de source de phosphore et de précurseur d'agent structurant. Cette voie permet également de réduire le nombre de réactifs. Un seul article fait état de l'utilisation de ce type de molécule pour la synthèse de deux zincophosphates microstructurés à partir de l'hexaméthylphosphoramide [1].

Nous avons étudié divers organophosphoramides (hexaméthylphosphoramide, oxyde de tripyrrolidinophosphine, trimorpholinophosphine, hexaéthyltriaminophosphine) dont la décomposition a fait au préalable l'objet d'un suivi par RMN liquide ^{1}H et ^{31}P. Ces analyses ont été réalisées sur des milieux de composition molaire 2 (alkylphosphoramide) : 2 à 12 H_2O : 0 ou 8 EG (éthylène glycol) : 0 ou 1 HF. Il apparait qu'une élévation de température (passage de 150°C à 180°C), la présence d'ions H_3O^+ ainsi qu'un milieu quasi non aqueux avec de l'éthylène glycol soient des critères qui favorisent la décomposition des molécules d'alkylphosphoramides. Celle-ci est totale après chauffage durant 5 jours à 180°C en milieu quasi non aqueux acide en présence d'éthylène glycol. Les mécanismes de décomposition

proposés pour les différents milieux étudiés mettent en avant le rôle catalytique de l'éthylène glycol et l'importance de l'eau en particulier dans les milieux quasi non aqueux. A titre d'exemple, les mécanismes proposés mettent en évidence la formation d'acide orthophosphorique, et selon les conditions de synthèse, de méthylamine, diméthylamine, triméthylamine et des cations ammonium et tétraméthylammonium dans le cas de l'hexaméthylphosphoramide, et de pyrrolidine, azoniaspiro[4,4]nonane, 1,4-di(1-pyrrolidylbutane) et cations ammonium dans le cas de l'oxyde de tripyrrolidinophosphine.

Les synthèses réalisées en présence de gallium ont conduit à la cristallisation de gallophosphates de structure connue de type $GaPO_4$-21, 2D-GAPON, 3D-GAPON, ULM-4, ULM-3, $GaPO_4$-15 et $GaPO_4$-CJ2. Par contre, les synthèses effectuées en présence d'aluminium ont abouti à la cristallisation d'une nouvelle phase, appelée phase A, dont la structure est en cours de résolution. Les autres produits cristallisés dans ce système sont des aluminophosphates de type $AlPO_4$-15, $AlPO_4$-CJ2, $AlPO_4$-5, $AlPO_4$-11, $AlPO_4$-21, $AlPO_4$-CJ3. Les amines ou cations ammonium formés par décomposition sont responsables de la cristallisation des phases cristallines mises en évidence [$GaPO_4$-21 (diméthylamine), ULM-4 (méthylamine), 2D, 3D-GAPON, $GaPO_4$-15, $GaPO_4$-CJ2, $AlPO_4$-15, $AlPO_4$-CJ2 (cations ammonium), $AlPO_4$-5, $AlPO_4$-11, $AlPO_4$-21 (diéthylamine)]. Par contre deux agents structurants sont identifiés pour le fluorogallophosphate ULM-3 : la diméthylamine et NH_4^+. Les analyses RMN liquide du proton et les analyses chimiques ont permis de proposer la formule chimique $Ga_3P_3O_{12}F_2[NH_2(CH_3)_2^+][NH_4^+]\bullet H_2O$ pour ce composé.

Le pH des milieux réactionnels augmente au cours de la synthèse. Les milieux initialement très acides se « basifient » grâce à la décomposition des alkylphosphoramides qui génèrent des amines. Le pH est alors d'environ 7, ce qui est plus favorable à la cristallisation de métallophosphate. Un ajout de tripropylamine dans les milieux de synthèse a permis d'augmenter le pH initial à 4,5-5. Mais cela n'a pas permis d'obtenir de phases intéressantes.

La nouvelle phase A qui présente un rapport molaire Al/P de 1 a été obtenue en présence d'hexaéthyltriaminophosphine avec la diéthylamine comme agent structurant à partir d'un milieu aqueux ou quasi non aqueux (éthylène glycol) contenant de l'acide fluorhydrique ou non chauffé à 150°C ou 180°C pendant 5 jours. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille suivants: a =11,528(3) Å, b = 6,1593(17) Å et c = 5,4790(17) Å. La structure de ce matériau est en cours d'élucidation mais les analyses nous

ont permis de proposer la formule chimique suivante $AlPO_4[(C_2H_5)_2NH]_2 \bullet 2H_2O$. Cette structure n'est malheureusement pas stable thermiquement.

L'ensemble des résultats obtenus met en évidence la faisabilité de la procédure de synthèse faisant intervenir des alkylphosphoramides. Beaucoup de phases cristallisées de structure connue ont été identifiées, mais une présente une structure originale.

[1]S. Neeraj, A. K. Cheetham, Chem. Commun. (2002) 1738.

PERSPECTIVES

PERSPECTIVES

Les résultats présentés dans les chapitres précédents montrent que la procédure de synthèse qui consiste à générer *in situ* l'agent structurant (alkylamine) et l'acide orthophosphorique à partir d'alkylphosphoramides permet d'obtenir une nouvelle phase aluminophosphate et de nombreuses phases cristallisées de structure connue. Le travail reporté dans ce manuscrit fait apparaitre de nombreuses perspectives :

• « Affiner » la structure de la nouvelle phase aluminophosphate

• Modifier les conditions de synthèse pour orienter la décomposition en faveur de molécules susceptibles de jouer le rôle d'agent structurant, les alkylphosphoramides n'ont jamais joué le rôle d'agent structurant. Une de perspectives de ce travail de thèse est de chercher à stabiliser ces molécules dans les milieux réactionnels.

• Il serait intéressant de trouver d'autres types de molécules susceptibles de se décomposer *in situ*, libérant ainsi les réactifs nécessaires à la cristallisation. Les protéines phosphorées (réactifs biosourcés) semblent être des molécules favorables. Elles pourraient à la fois jouer le rôle de précurseurs d'agent structurant et celui de source de phosphore.