



HAL
open science

PREPARATION DE STRUCTURANTS ORGANIQUES ET LEURENGAGEMENT EN SYNTHESE HYDROTHERMALE DEZEOLITHES

Bogdan Harbuzaru

► **To cite this version:**

Bogdan Harbuzaru. PREPARATION DE STRUCTURANTS ORGANIQUES ET LEURENGAGEMENT EN SYNTHESE HYDROTHERMALE DEZEOLITHES. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2003. Français. NNT : . tel-00139055

HAL Id: tel-00139055

<https://theses.hal.science/tel-00139055>

Submitted on 29 Mar 2007

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.

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

THESE

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue publiquement

par

Bogdan HARBUZARU

le 25 novembre 2003

Titre :

**PREPARATION DE STRUCTURANTS ORGANIQUES ET LEUR
ENGAGEMENT EN SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DE
ZEOLITHES**

Directeurs de thèse :

Joël PATARIN et Jean-Louis PAILLAUD

Jury :

M.M. : Francesco DI RENZO Rapporteur

Hermann GIES Rapporteur

Jean-Louis GUTH Membre invité

Jean-Louis PAILLAUD

Joël PATARIN

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Matériaux Minéraux (CNRS UMR 7016) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Joël Patarin Directeur de Recherche au CNRS pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

J'ai une pensée particulière pour Jean-Louis Paillaud et Joël Patarin qui ont encadré ce travail. L'intérêt et l'enthousiasme qu'ils ont témoigné tout au long de cette thèse, ainsi que leur disponibilité (malgré un emploi du temps chargé...) et le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer, contribuent pour une grande part au résultat final.

Mes remerciements les plus vifs vont à M. Francesco Drenzo, Directeur de recherche au CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et à M. Hermann Gies, Professeur à l'Institut de Minéralogie de l'Université de Bochum (Allemagne), pour avoir accepté d'examiner cette thèse et d'en être les rapporteurs. Je remercie aussi à M. Jean-Louis Guth pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je tiens à remercier M.M. J. M. Planeix et W. Hosseini (CCO à Strasbourg) pour la synthèse des cations bis-amidinium que nous avons testé en synthèse hydrothermale de zéolithes, et M.M. D. Nouen et S. Bourg pour leur aide en RMN du liquide.

Je ne saurais oublier les différents étudiants que j'ai eu le plaisir d'encadrer, tout particulièrement Mlle. Eliane Groelly de l'IUT de Strasbourg et M.M. Brice Lepinay et Maxime Voute étudiants en première année de BTS du lycée Lavoisier à Mulhouse.

J'ai une pensée particulière pour tous mes collègues et amis du laboratoire et particulièrement, Jean-Marc Le Meins (DRX), Jacques Baron et Anne-Catherine Faust (MEB), Michel Soulard et Hélène Kirsch (Analyses thermiques et adsorption), Luc Delmotte, Claire Marichal-Westrich, Melanie Da Silva-Roux et Séverinne Rigolet (RMN Solide), Ludovic Josien (analyses EDX), Laure Michelin (analyses par fluorescence X), Lorette et Mikaël Sicard (correction du français et surtout les très bon repas maison), Younes Bouzi (consultance en informatique), Olivier Larlus (tests olfactifs), Maguy Jaber (pour ses spécialités culinaires), Marc Reindhold (tarte à la mirabelle), Cédric Lesaint et Geoffrey Hartmeyer (baby sitting).

J'en oublie certainement. J'ose espérer qu'ils me pardonneront.

Je ne peux terminer ces remerciements sans y associer mon amie Cathy pour sa patience et sa compréhension pendant ces trois années.

Table des matières

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1 Les zéolithes : historique et avancées majeures.....	4
I.2 Principales applications des zéolithes.....	8
I.2.1 L'échange ionique.....	8
I.2.2 L'adsorption.....	11
I.2.3 La séparation.....	12
I.2.4 La catalyse.....	12
I.2.5 Les nouvelles applications.....	14
I.3 Synthèse de zéolithes.....	15
I.3.1 Principes et mécanismes de synthèse.....	15
I.3.2 Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes.....	19
I.3.2.1 La nature des réactifs et la composition du mélange.....	19
I.3.2.2 L'influence du pH (le rôle du minéralisateur).....	20
I.3.2.3 La nature et le rôle des agents structurants.....	21
I.3.2.4 Le mûrissement.....	26
I.3.2.5 Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes.....	27
I.3.2.6 Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	27
I.3.2.7 Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes.....	28
I.3.2.8 La durée de synthèse.....	28
I.4 Stratégies de synthèse des zéolithes.....	29
I.4.1 Utilisation des bibliothèques de structurants organiques.....	30
I.4.2 Modification de structurants organiques connus.....	38
I.4.3 Modélisation moléculaire dans la synthèse de zéolithes.....	39
I.4.3.1 Recherche de nouveaux structurants organiques pour une topologie de charpente connue.....	40
I.4.3.2 Prédiction de nouvelles topologies de charpentes zéolithiques.....	41
I.4.4 La chimie combinatoire et la synthèse de zéolithes.....	45
I.5 Conclusions.....	47
Références bibliographiques.....	49

CHAPITRE II. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	58
II.1 Réactifs	58
II.1.1 Réactifs inorganiques	58
II.1.2 Structurants organiques	59
II.2 Modes opératoires des synthèses de structurants organiques	62
II.3 Synthèses hydrothermales de zéolithes	62
II.3.1 Synthèses en milieu basique	63
II.3.2 Synthèses en milieu fluoré	63
II.4 Traitement thermique des échantillons	64
II.5 Techniques de caractérisation	64
II.5.1 Microscopie optique et électronique à balayage	64
II.5.2 Diffraction de rayons X	65
II.5.3 Résonance Magnétique Nucléaire	67
II.5.3.1 Résonance Magnétique Nucléaire du liquide	67
II.5.3.2 RMN du solide avec rotation à l'angle magique (RAM)	67
II.5.3.3 RMN du solide avec polarisation croisée (PC - RAM)	68
II.5.4 Analyses thermiques	70
II.5.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
II.5.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD)	70
II.5.5 Analyse élémentaire	71
II.5.5.1 Analyse chimique	71
II.5.5.2 Analyse par microsonde électronique (EDX)	71
II.5.5.3 Analyse par RMN du liquide	71
II.5.6 Manométrie d'adsorption d'azote	72
II.5.6.1 Détermination de la surface spécifique et du volume microporeux	73
II.5.6.2 Détermination de la distribution en taille des pores	73
II.6 Modélisation moléculaire	74
Références bibliographiques	74

CHAPITRE III. SYNTHÈSE DE SILICATES ET D'ALUMINOSILICATES MICROPOREUX EN MILIEU BASIQUE ET EN PRÉSENCE DE DIVERS CATIONS AMMONIUM CYCLIQUES	77
III.1 Introduction	77
III.2 La zéolithe ZSM-12 (MTW)	78
III.2.1 Rappel bibliographique	78
III.2.2 Synthèse de la zéolithe ZSM-12	81
III.2.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe ZSM-12.....	84
III.2.3.1 Diffraction de rayons X	84
III.2.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	85
III.2.3.3 Analyse chimique	86
III.2.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	86
III.2.3.4.1 ATG – ATD de la zéolithe ZSM-12 purement silicique.....	86
III.2.3.4.2 ATG – ATD de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique	88
III.2.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si.....	89
III.2.3.5.1 RMN RAM de ²⁹ Si d'une zéolithe ZSM-12 purement silicique.....	90
III.2.3.5.2 RMN RAM de ²⁹ Si de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique	91
III.2.4 Conclusions.....	92
III.3 La zéolithe SSZ-31	93
III.3.1 Rappel bibliographique	93
III.3.2 Synthèse de la zéolithe SSZ-31.....	97
III.3.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe SSZ-31	98
III.3.3.1 Diffraction de rayons X	98
III.3.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	100
III.3.3.3 Analyse chimique	100
III.3.3.4 Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)	101
III.3.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si	102
III.3.4 Conclusions.....	103
III.4 La zéolithe SSZ-35 (STF)	104
III.4.1 Rappel bibliographique.....	104

CHAPITRE III. Synthèse de silicates et d'aluminosilicates microporeux en milieu basique et en présence de divers cations ammonium cycliques

III.4.2 Synthèse de la zéolithe SSZ-35.....	106
III.4.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe SSZ-35	108
III.4.3.1 Diffraction de rayons X	108
III.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	109
III.4.3.3 Analyse chimique	109
III.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	110
III.4.3.4.1 ATG – ATD de la zéolithe SSZ-35 purement silicique	110
III.4.3.4.2 ATG – ATD de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique	111
III.4.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si	113
III.4.3.5.1 RMN RAM de ²⁹ Si de la zéolithe SSZ-35 purement silicique.....	113
III.4.3.5.2 RMN RAM de ²⁹ Si de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique	114
III.4.3.6 RMN RAM de ²⁷ Al.....	115
III.4.4 Conclusions.....	116
III.5 Conclusions du chapitre	117
Références bibliographiques	126

CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DE SILICATES MICROPOREUX EN PRÉSENCE D'IONS FLUORURE ET DE DIVERS CATIONS AMMONIUM CYCLIQUES..... 131

IV.1 Introduction.....	131
IV.2 Synthèses en milieu fluorure : influence du rapport H ₂ O/SiO ₂ et de la durée de cristallisation	136
IV.2.1 Rappel bibliographique.....	136
IV.2.2 Résultats expérimentaux.....	137
IV.2.3 Conclusions.....	140
IV.3 La zéolithe ZSM-12	141
IV.3.1 Synthèse de la zéolithe ZSM-12	141
IV.3.2 Caractérisation des échantillons de zéolithe ZSM-12	142
IV.3.2.1 Diffractions de rayons X	142
IV.3.2.2 RMN RAM de ²⁹ Si	143
IV.3.3 Conclusions.....	144
IV.4 La zéolithe Bêta	145
IV.4.1 Rappel bibliographique.....	145
IV.4.2 Synthèse de la zéolithe Bêta	149
IV.4.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe Bêta.....	150
IV.4.3.1 Diffraction de rayons X.....	150
IV.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	151
IV.4.3.3 Analyse chimique	152
IV.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	153
IV.4.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si	154
IV.4.4 Conclusions.....	155
IV.5 La zéolithe Mu-26 (type structural STF)	156
IV.5.1 Rappel bibliographique.....	156
IV.5.2 Synthèse de la zéolithe Mu-26.....	158
IV.5.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe Mu-26	160
IV.5.3.1 Diffraction de rayons X.....	160
IV.5.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	161

IV.5.3.3 Analyse chimique	161
IV.5.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	162
IV.5.3.5 RMN RAM de ^{29}Si	163
IV.5.3.6 RMN RAM de ^{19}F	165
IV.5.3.7 Affinement Rietveld.....	165
IV.5.3.8 RMN PC – RAM ^{19}F - ^{29}Si	170
IV.5.4 Conclusions.....	172
IV.6 Conclusions du chapitre	173
Références bibliographiques	178

CHAPITRE V. SYNTHÈSE DE SILICOGERMANATES MICROPOREUX EN PRESENCE D'AMINES ET DE CATIONS AMMONIUM CYCLIQUES	183
V.1 Introduction	183
V.2 Le silicogermanate IM-9	190
V.2.1 Synthèse du silicogermanate IM-9.....	190
V.2.2 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-9	193
V.2.2.1 Diffraction de rayons X	193
V.2.2.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	193
V.2.2.3 Analyse chimique	194
V.2.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	195
V.2.2.5 Etude RMN RAM.....	196
V.2.2.5.1 Etude RMN RAM de ²⁹ Si.....	196
V.2.2.5.2 Etude RMN RAM de ¹⁹ F.....	197
V.2.3 Conclusions.....	197
V.3 Le silicogermanate IM-12	199
V.3.1 Synthèse du silicogermanate IM-12.....	199
V.3.2 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-12	200
V.3.2.1 Diffraction de rayons X	200
V.3.2.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	201
V.3.2.3 Analyse chimique	202
V.3.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	202
V.3.2.5 Détermination structurale	204
V.3.2.6 Mesures d'adsorption d'azote.....	212
V.3.3 Conclusions.....	215
V.4 Le silicogermanate IM-11 (LTA).....	216
V.4.1 Rappel bibliographique	216
V.4.2 Synthèse du silicogermanate IM-11	217
V.4.3 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-11	219
V.4.3.1 Diffraction de rayons X	219
V.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	220

V.4.3.3 Analyse chimique	221
V.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)	221
V.4.3.5 Etude RMN RAM de ¹⁹ F	223
V.4.4 Conclusions	223
V.5 Conclusions du chapitre	225
Références bibliographiques	230

ANNEXE I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES STRUCTURANTS ORGANIQUES	238
III.1 dérivés de type azoniaspiro.....	238
III.1.1 bromure de 5-azoniaspiro[4,5]décane I	238
III.1.2 bromure de 8-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane II	239
III.1.3 bromure de 7-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane III	239
III.1.4 bromure de 6-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane IV	240
III.1.5 bromure de 1-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane V	240
III.1.6 bromure de 1,6-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane VI	241
III.1.7 bromure de (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane VIII et 6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane (mélange cis-trans) IX	242
III.1.8 dibromo-6,8-diazoniadispiro[5,1,5,3]hexadécane XII	243
III.1.9 bromure de 7,9-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane XIV	244
III.1.10 2,4,10,12-tétraméthyl-6,9-diazoniadispiro[5,2,5,2]hexadécane XV	245
III.1.11 6,9-diazoniadispiro[5,2,5,2]hexadécane XVI	245
III.2 N, N, N', N'-tétraéthyl-exo, exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3 :5,6-dipyrrolidinium diiodide XVII	246
III.3 1-azoniatricyclo[4,4,4,0 ^{1,6}]tétradécane hydroxyde XIX	248
III.4 iodure de méthylspartéine XXIV	253
Références bibliographiques	255

Introduction

Introduction

Les zéolithes sont des solides cristallisés microporeux appartenant au groupe des tectosilicates. Leur structure est basée sur un enchaînement tridimensionnel et régulier de tétraèdres TO_4 , l'élément T est généralement Si^{4+} ou Al^{3+} mais d'autres éléments comme B, Ge, Ga, Ti ou Fe peuvent être également incorporés chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres.

Elles possèdent une structure ouverte, leur charpente minérale présente des canaux et des cavités de dimensions régulières, comparables à la taille de nombreuses molécules organiques et communiquant avec le milieu extérieur. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charges dues à la présence de l'aluminium dans la charpente confère à ces matériaux des propriétés particulières qui donnent lieu à des applications très diverses (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse). En raison de la forte demande de zéolithes stables et à grandes ouvertures de pores, leur synthèse est un défi à relever par les spécialistes de la synthèse hydrothermale.

La synthèse de zéolithes nécessite la présence d'un agent structurant inorganique (cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, amines quaternaires, alcools, éther-couronne, polymères à faible degré de polymérisation etc.). Le choix du structurant organique représente une voie très importante pour synthétiser de nouvelles zéolithes et reste encore, en grande partie, basée sur l'intuition des chercheurs. C'est pour cette raison que l'utilisation de nouveaux structurants dérivés de structurants organiques ayant déjà conduit à des zéolithes semble être, en l'état actuel des connaissances, une voix réaliste pour élaborer de nouvelles topologies de charpente.

Dans cette étude nous avons synthétisé des dérivés azoniaspiro et étudié leur rôle comme structurants organiques ainsi que l'influence de leurs caractéristiques (forme, dimensions, fonctionnalité, charge etc...) sur les solides microporeux obtenus (taille des cages et/ou des canaux, dimensionnalité du système poreux).

D'autres facteurs ont été étudiés comme la nature de l'agent minéralisateur (les anions hydroxyle ou fluorure) et la présence d'atomes T autre que le silicium et l'aluminium dans les gels réactionnels. C'est le cas du germanium qui par des angles de liaison Ge-O-Ge plus faibles que ceux présents dans les silicates, semble favoriser la formation d'unité de type double cycle à 4 tétraèdres (D4R) ; ces unités de construction étant présentes dans un grand nombre de charpentes zéolithiques découvertes récemment.

Le chapitre I présente un bref historique de la synthèse des zéolithes ainsi que leurs applications majeures. Sont présentés aussi les principaux facteurs influençant la synthèse des zéolithes et les mécanismes de synthèse proposés dans la littérature. Enfin, dans ce chapitre nous décrivons les stratégies utilisées en synthèse hydrothermale.

Les modes opératoires de synthèse ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux obtenus font l'objet du 2^{ème} chapitre.

Le chapitre III concerne les synthèses effectuées en milieu OH⁻ pour des phases purement siliciques ou aluminosiliciques avec des dérivés d'azoniaspiro[4,5]décane. Dans ces conditions, plusieurs zéolithes déjà décrites dans la littérature telles que les zéolithes ZSM-12 (**MTW**), SSZ-31, et SSZ-35 (**STF**) ont été obtenues. Dans ce milieu de synthèse, le rôle des cations alcalins a été étudié, et plus particulièrement leur influence sur la vitesse de cristallisation et sur la morphologie des cristaux.

Le chapitre IV présente les résultats des synthèses effectuées en milieu fluoré avec ces mêmes structurants organiques. Dans ces conditions, à côté de matériaux déjà connus, comme les zéolithes ZSM-12 et Bêta, un nouveau matériau, la zéolithe Mu-26 (**STF**), a été obtenu. Dans ce chapitre, sont présentées l'influence du rapport SiO₂/H₂O ainsi qu'une étude complète sur la zéolithe Mu-26.

Finalement, le chapitre V regroupe les résultats d'une série de synthèses de silicogermanates. Des phases déjà existantes (la zéolithe ITQ-17 (**BEC**)) ainsi que des nouvelles phases ont été élaborées en milieu fluorure comme : le matériau IM-9 contenant des unités D4R et la zéolithe IM-11, première structure microporeuse silicogermanate de topologie **LTA**. En milieu basique un nouveau silicogermanate, nommé IM-12 stable thermiquement a été synthétisé. Sa structure inédite se caractérise par la présence d'un système bidimensionnel de canaux délimités par des ouvertures à 14 et 12 atomes T.

Les modes opératoires de synthèse des structurants organiques ainsi que leur caractérisation par RMN du liquide sont donnés dans l'annexe I. L'annexe II, quant à elle, regroupe les indexations des diffractogrammes de rayons X, ainsi que les données cristallographiques (conditions d'enregistrement, facteurs de température ...) de la zéolithe Mu-26 et du silicogermanate IM-12.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

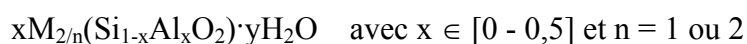
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1 Les zéolithes : historique et avancées majeures.....	4
I.2 Principales applications des zéolithes.....	8
I.2.1 L'échange ionique.....	8
I.2.2 L'adsorption.....	11
I.2.3 La séparation.....	12
I.2.4 La catalyse.....	12
I.2.5 Les nouvelles applications.....	14
I.3 Synthèse de zéolithes.....	15
I.3.1 Principes et mécanismes de synthèse.....	15
I.3.2 Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes.....	19
I.3.2.1 La nature des réactifs et la composition du mélange.....	19
I.3.2.2 L'influence du pH (le rôle du minéralisateur).....	20
I.3.2.3 La nature et le rôle des agents structurants.....	21
I.3.2.4 Le mûrissement.....	26
I.3.2.5 Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes.....	27
I.3.2.6 Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	27
I.3.2.7 Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes.....	28
I.3.2.8 La durée de synthèse.....	28
I.4 Stratégies de synthèse des zéolithes.....	29
I.4.1 Utilisation des bibliothèques de structurants organiques.....	30
I.4.2 Modification de structurants organiques connus.....	38
I.4.3 Modélisation moléculaire dans la synthèse de zéolithes.....	39
I.4.3.1 Recherche de nouveaux structurants organiques pour une topologie de charpente connue.....	40
I.4.3.2 Prédiction de nouvelles topologies de charpentes zéolithiques.....	41
I.4.4 La chimie combinatoire et la synthèse de zéolithes.....	45
I.5 Conclusions.....	47
Références bibliographiques.....	49

CHAPITRE I. Etude bibliographique

I.1 Les zéolithes : historique et avancées majeures

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés dont le diamètre de pores d'après la nomenclature de l'IUPAC, est inférieur à 20 Å. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres TO₄ (T = Si et Al), chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. Leurs dimensions, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Cette microporosité doit être "ouverte" et la charpente doit être suffisamment stable pour permettre le transfert de matière entre le milieu interne des cristaux (canaux et cavités) et le milieu externe.

Des molécules d'eau et des cations (alcalins, alcalino-terreux) compensant la charge négative de la charpente minérale sont généralement présents au sein de la microporosité. D'une manière générale la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire :



Aujourd'hui, le terme zéolithe n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substitué par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (Al, Fe, B ...) ou tétravalents (Ge, Ti ...).

Leur structure peut être obtenue par l'assemblage d'unités secondaires de construction ou SBU ("Secondary Building Units"), les unités primaires de construction étant bien sûr les tétraèdres TO₄. La même SBU peut être à la base de la construction de plusieurs types de zéolithes (**figure 1**). Le nombre de SBU répertoriées est passé de 16 en 1996 à 20 actuellement. Parmi ces SBU, plusieurs ont été identifiées en solution par spectroscopie RMN de ²⁹Si [1].

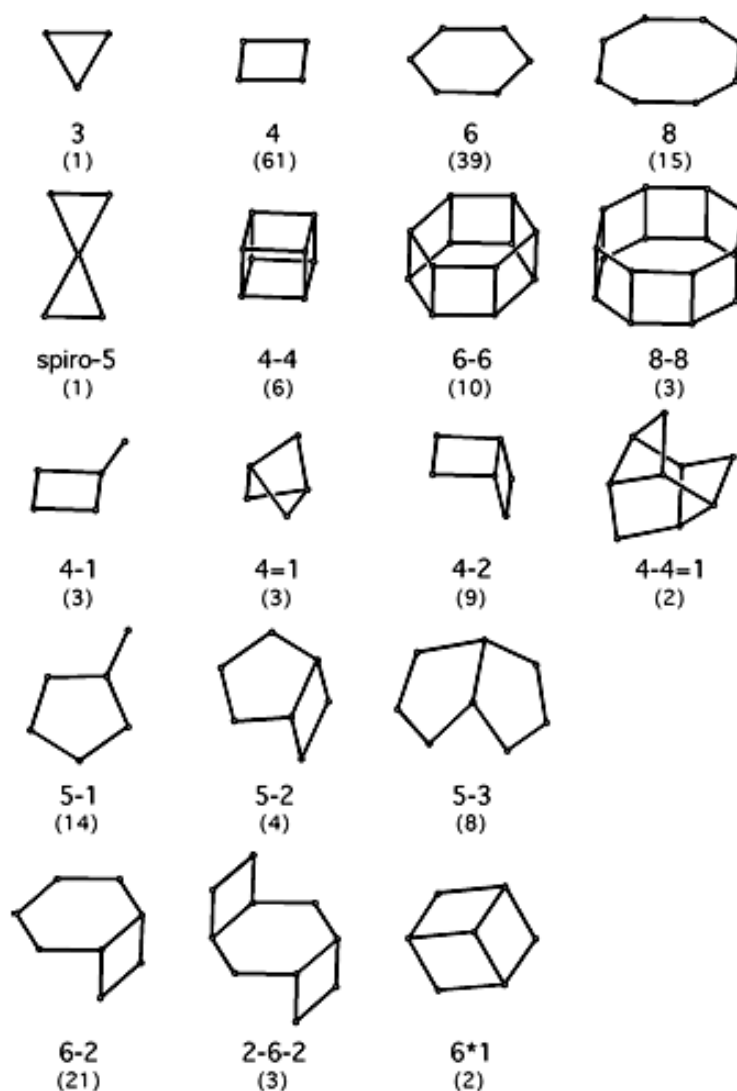


Figure 1. Unités secondaires de construction (SBU) et leur symbole ; entre parenthèses est donnée la fréquence d'apparition [2]. Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T), 6 ou S6R ("single six ring" pour cycle à six atomes T), 6-6 ou D6R ("double six ring" pour double cycle à six atomes T).

L'histoire des zéolithes commence en 1756 lorsque le minéralogiste suédois Cronstedt leur donna leur nom du grec "zeo": je bous et "lithos": pierre, pour traduire le comportement de certains minéraux chauffés à des températures supérieures à 100°C (la Stilbite) [3].

Les propriétés d'échange ionique ont été démontrées par les études faites par H. Eichhorn en 1858 sur la Chabasite et la Natrolite [4]. Plus tard, G. Friedel a étudié l'adsorption de différents liquides organiques et a émis, en 1896, l'hypothèse que les zéolithes

ont une structure d'éponge ouverte vers l'extérieur [5]. Après des études d'adsorption de gaz, McBain propose la dénomination de tamis moléculaires pour ces matériaux en raison de leurs propriétés d'adsorption et de séparation [6].

Les premières synthèses de zéolithes ont été effectuées à la fin du XIX^{ème} siècle en reproduisant les conditions naturelles de synthèse (présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux, milieu aqueux, températures ($T > 200\text{ °C}$) et pressions ($P > 100\text{ bar}$) élevées). Cependant le vrai développement de la synthèse des zéolithes s'est produit dans les années 1940. Ces travaux ont conduit à l'obtention d'équivalents synthétiques de zéolithes naturelles. L'utilisation des conditions de synthèse plus douces ($T \sim 100\text{ °C}$, pression autogène) a permis aussi la synthèse de nouvelles phases zéolithiques sans équivalent naturel comme la zéolithe A [7, 8].

Un grand pas dans la synthèse de zéolithes a été franchi au début des années 60 lorsque Barrer et al. [9] ont introduit des molécules organiques dans le mélange réactionnel. Ils ont en particulier utilisé le cation tétraméthylammonium (TMA) pour synthétiser les zéolithes suivantes : N-X, N-Y et N-A.

Après cette découverte, des centaines de molécules organiques ont été essayées dans la synthèse de zéolithes mais toutes n'ont pas conduit à des structures zéolithiques. Les structurants organiques utilisés sont du type : tétraalkylamines, trialkylamines, dialkylamines, monoalkylamines, amines cycliques, alkyléthanolamines, diamines cycliques, polyamines, alcools, cétones, morpholine, glycérol etc....

L'utilisation de molécules organiques dans la synthèse de zéolithes a permis l'augmentation du rapport Si/Al ; ce dernier pouvant aller jusqu'à l'infini. La première zéolithe purement silicique a été obtenue par Grosse et Flanigen en 1977 [10]. Ce matériau isostructural de la zéolithe ZSM-5 a été nommé Silicalite-1. Les zéolithes purement siliciques possèdent une charpente neutre et ne contiennent pas de cations de compensation. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilicité de leur surface interne qui permet leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques.

Une nouvelle voie de recherche a été ouverte dans les années 80 avec la découverte de tamis moléculaires du type aluminophosphate de formule générale AlPO_4 [11]. Dans ces matériaux microporeux, l'association de tétraèdres AlO_2^- et PO_2^+ génère une charpente

globalement neutre, avec un caractère hydrophile, contrairement à celui des zéolithes purement siliciques. Depuis, un grand nombre de structures microporeuses AlPO_4 et dérivés (silicoaluminophosphate, gallophosphate, ...) ont été obtenues et parmi celles-ci certaines n'ont pas d'équivalent silicates ou aluminosilicates [12].

Des essais de synthèse de zéolithes en milieu non aqueux ont été également effectués. Ainsi, en utilisant l'éthylène glycol comme solvant, Bibby et Dale ont obtenu en 1985 une Sodalite purement silicique [13].

Flanigen et al. ont utilisé pour la première fois l'anion fluorure comme agent mobilisateur à la place des ions OH^- pour produire la Silicalite-1 [14]. Cette voie de synthèse a été ensuite développée par Guth et al. au Laboratoire de Matériaux Minéraux de Mulhouse [15]. Cette méthode permet de travailler dans des solutions moins sursaturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 5 et 9.

La synthèse de nouvelles structures est fortement influencée par les paramètres de synthèse tels que : les sources de réactifs, la nature du structurant utilisé, la composition du gel précurseur, le pH, le mûrissement, la température de cristallisation et l'agitation ou non de l'autoclave durant la synthèse hydrothermale.

A présent, plus d'une centaine de types structuraux zéolithiques sont répertoriés. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zeolite Association). Ces codes sont mnémoniques et font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique (**tableau 1**). Par exemple, la zéolithe naturelle Faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolithes X et Y appartiennent au type structural **FAU**. Ces trois zéolithes se différencient par leur rapport Si/Al qui est de 2 pour la Faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolithe X et entre 1,5 et 3 pour la zéolithe Y. Actuellement, 145 types structuraux différents sont recensés dans la base de données de l'IZA [16].

Tableau 1. Origine de quelques codes structuraux.

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
EMT	EMC-2 (two)	Elf Mulhouse Chimie - Two	synthétique
EUO	EU-1 (one)	Edinburgh University - One	synthétique
FAU	FAU	FAUjasite	naturel
IFR	ITQ-4 (four)	Instituto de Tecnologia Quimica Valencia - FouR	synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	Zeolite Socony Mobil - ELEven	synthétique
MFI	ZSM-5 (five)	Zeolite Socony Mobil - FIve	synthétique
STF	SSZ-35 (thirty-five)	Standard Oil Synthetic Zeolite - Thirty-Five	synthétique

I.2 Principales applications des zéolithes

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Chernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs (^{137}Cs) [17].

I.2.1 L'échange ionique

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse [18]. Le **tableau 2** présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

Tableau 2. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles	Réf.
détergence	zéolithe A (LTA) et zéolithe P (GIS)	adoucissement de l'eau	[19]
traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	rétection : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[20]
traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	rétection : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	[20]
agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	régulateurs de pH	[20]

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence dans la charpente minérale d'espèces divalentes ou trivalentes qui substituent partiellement les atomes de silicium. L'aluminium est l'hétéro-élément le plus utilisé. Sa présence induit une charge négative au sein de la charpente minérale ; cette dernière est neutralisée par des cations de compensation (cations alcalins, alcalino-terreux, cations ammonium (NH_4^+), cations ammonium quaternaires (R_4N^+)) occlus dans les canaux et les cavités de la structure zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na^+ sont généralement les cations de compensation.

L'échange ionique dépend fortement des conditions utilisées et principalement de la température. Ainsi pour la zéolithe X (**FAU**), les cations Na^+ peuvent être totalement échangés par les ions Ca^{2+} à température ambiante. Pour échanger totalement les ions Na^+ par des ions Ba^{2+} , la température doit être supérieure à 50°C . On peut expliquer ce phénomène par la différence des rayons ioniques des cations Ba^{2+} et Ca^{2+} . L'accessibilité des ions Ba^{2+} aux cages β (cages sodalite) par les ouvertures à 6 tétraèdres (S6R) de la structure Faujasite est en effet limitée (**figure 2**).

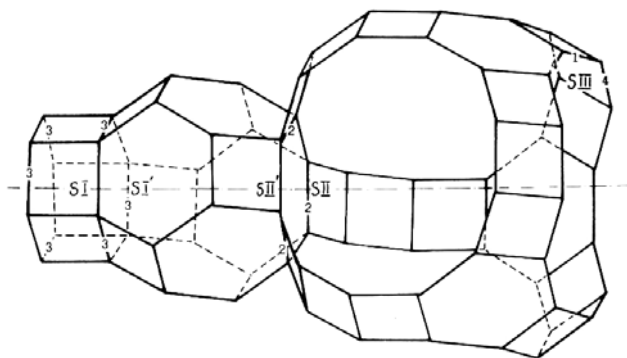


Figure 2. Représentation de la supercage α et de la cage β de la zéolithe X (FAU) ainsi que les sites cristallographiques des cations extra réseau (S I, S I', S II, S II' et S III) [21].

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes en a fait des matériaux de choix pour résoudre les problèmes de pollution liés à l'utilisation des phosphates dans les formulations de détergents. L'évolution dans le temps des adoucissants utilisés dans les détergents est présentée dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Evolution des adoucissants dans les détergents [19] :

Année	Adoucissant de l'eau
1933	sodium diphosphate
1946	sodium tripolyphosphate
1976	Zéolithe A (LTA) + sodium tripolyphosphate
1983	Zéolithe A (LTA) + soude + co-adoucissants (polycarboxylates, citrate)
1994	Zéolithe A (LTA) + silicates + co-adoucissants (polycarboxylates, citrate)
1994	Zéolithe P (GIS) ^a

^a la zéolithe A (LTA) est toujours utilisée comme adoucissant dans les détergents.

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

Grâce à cette propriété, les zéolithes sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la

zéolithe Na-A (**LTA**) (diamètre des pores $\sim 4\text{\AA}$) avec des ions K^+ on obtient une zéolithe K-A (**LTA**) avec un diamètre de pores d'environ 3\AA . Si à la place du sodium on introduit le calcium, le diamètre des pores devient alors proche de 5\AA [22].

L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure de la zéolithe avec des ions ammonium, suivi d'une calcination.

I.2.2 L'adsorption

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme, la possibilité de modifier l'hydrophobicité en fonction du rapport Si/Al. De plus elles possèdent un grand volume poreux.

La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H_2S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées sont : Na-X (**FAU**), Na-A (**LTA**), Ca-A (**LTA**) [22].

En faisant varier le rapport Si/Al des zéolithes, l'hydrophobicité varie, ce qui permet d'augmenter ou de diminuer la capacité d'adsorption des molécules organiques. Plus le rapport Si/Al est grand, plus la zéolithe peut adsorber des molécules hydrophobes et inversement, plus le rapport Si/Al est petit, plus la zéolithe présente une affinité envers les molécules hydrophiles. Une des applications possibles de ce principe est l'utilisation de la zéolithe Ti-Silicalite-1 (**MFI**) dans l'adsorption et la décomposition de molécules odorantes (trichloréthylène, toluène, etc...) contenues dans l'air (exemple : bâtiments d'élevage d'animaux, chambres frigorifiées, industrie) et de la zéolithe Na-X (**FAU**) pour la purification de l'air (élimination de CO , CO_2 , etc...) avant distillation cryogénique [23].

I.2.3 La séparation

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des *n*-paraffines dans un mélange contenant des *n* et *iso*-paraffines sur la zéolithe 5A (**LTA**) [22]. La zéolithe Ca-A (**LTA**) est capable de séparer un mélange de *n*-hexane et 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 (**MFI**) [20]. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, code structural **FAU**) est aussi un procédé important [24].

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant [25]. Une membrane est un film mince qui permet le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide. Les membranes microporeuses permettent la séparation des constituants d'un mélange en accord avec la taille des molécules impliquées, elles présentent de nombreux avantages à savoir :

- la présence de pores aux géométries et ouvertures bien définies,
- une bonne stabilité thermique,
- la possibilité d'introduire des sites catalytiques.

Les inconvénients des membranes zéolithiques sont :

- une certaine difficulté de mise en œuvre (difficile d'obtenir une membrane sans fissures),
- l'extrapolation à l'échelle industrielle difficile,
- un coût assez élevé.

I.2.4 La catalyse

La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, et de nombreux catalyseurs zéolithiques sont utilisés (**tableau 4**) [26].

Tableau 4. Structures zéolithiques utilisées ou à fort potentiel industriel en catalyse.

Raffinage et pétrochimie	Ref.
craquage (USY – “Ultra Stable Y zeolite” (FAU))	[22]
hydrocraquage (zéolithe Y (FAU), Offretite (OFF)-Erionite (ERI))	[27]
alkylation (ZSM-5 (MFI), Mordenite (MOR))	[28]
réformage	[29]
déparaffinage (ZSM-5(MFI), Pt/SAPO-11 (AEL), Mordenite (MOR), Erionite (ERI))	[30, 27]
isomérisation (ZSM-5 (MFI), Ferrierite (FER))	[29]
conversion méthanol - essence, MTG (ZSM-5 (MFI))	[29]
Chimie fine et dépollution	Ref.
oxydation (TS-1 (MFI))	[31]
de-NOx (ZSM-5 (MFI))	[26]

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées). La taille des pores est aussi un facteur important puisque la formation d'un produit dont le diamètre cinétique est en adéquation avec celui des pores de la zéolithe réduit le pourcentage de produits non désirés.

Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux nobles à l'intérieur des pores pour conduire à des catalyseurs bifonctionnels. Dans ce cas, la partie métallique joue un rôle dans les réactions d'hydrogénation - déhydrogénation et la partie zéolithique dans les réactions catalytiques acides.

Parmi toutes les zéolithes existantes, qu'elles soient naturelles ou synthétiques, seul un petit nombre est utilisé en catalyse au niveau industriel. On peut citer par exemple les zéolithes de type structural **FAU**, **BEA**, **MOR**, **MFI**, **FER**, **LTL**, **MTW** et **TON**.

I.2.5 Les nouvelles applications

Récemment, de nouvelles applications sont apparues dans le domaine des photo-commutateurs, des capteurs (détection de gaz), des semi-conducteurs, de la biochimie mais aussi pour le doublage de fréquence SHG (Second Harmonic Generation) [22, 32].

Des colorants organiques peuvent être incorporés dans la charpente zéolithique par synthèse in-situ ou par adsorption. Ainsi le 6-nitro-1',3',3'-triméthylindolino-spiro[2H-1]benzopyrane (NBIPS) a été synthétisé in-situ dans la Faujasite Y (**FAU**) pour l'utilisation comme photo-commutateur [33]. L'étude de ce système a montré une grande stabilité de l'état excité de la molécule en raison des contraintes spatiales subies par celle-ci à l'intérieur de la cage zéolithique (voir **figure 3**).

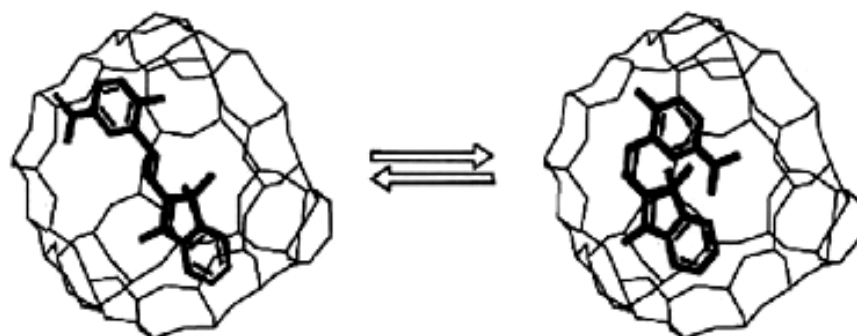


Figure 3. Représentation des deux états (relaxé et excité) de l'NBIPS dans la cage de la zéolithe Y (**FAU**) [33].

Une autre application du confinement de molécules organiques dans les matériaux microporeux est le doublage de fréquence (SHG). Pour les systèmes *para*-nitroaniline (*p*NA)-AlPO₄-5 (**AFI**) et diméthylaminobenzonitrile (DMABN)-AlPO₄-5, l'apparition d'un signal SHG est due à l'alignement des molécules de *p*NA et de DMABN dans les pores de l'AlPO₄-5 (**AFI**) selon une direction privilégiée (l'axe des pores) [34].

L'adsorption de gaz modifie la constante diélectrique des zéolithes. Ces matériaux peuvent donc avantageusement être utilisés comme capteurs pour déterminer, avec une grande précision, la concentration d'un gaz donné [35].

D'autres auteurs [36, 37] ont reporté que les zéolithes pouvaient également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés (CdS, PbS) et ce pour des applications comme la photolyse de l'eau.

Les applications des zéolithes en biochimie et dans le cadre de l'industrie alimentaire sont diverses, parmi ces applications on peut mentionner :

- des supports pour enzymes (les zéolithes 4A (**LTA**) et X (**FAU**) pour la glucose oxydase) [38],
- des compléments nutritionnels dans l'alimentation animale (Clinoptilolite (**HEU**)),
- une aide à la fermentation par adsorption de l'éthanol dans le milieu de fermentation,
- des agents antibactériens (nanoparticules d'Ag, Cu ou Zn dans les zéolithes) [22].

I.3 Synthèse de zéolithes

I.3.1 Principes et mécanismes de synthèse

Les zéolithes synthétiques sont principalement obtenues par le traitement hydrothermal d'un mélange réactionnel, à des pH basiques (11-14) ou proches de la neutralité (5-9) respectivement en présence de l'ion OH^- ou F^- comme minéralisateur à des températures comprises entre 60 et 200°C. Ce mélange réactionnel appelé "gel" contient : une source de silice, une source d'alumine (dans le cas des zéolithes aluminosiliciques), l'agent minéralisateur (OH^- ou F^-) et des cations de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Dans la majorité des cas, la synthèse des zéolithes nécessite aussi la présence de structurants organiques (sels d'amines quaternaires, amines, alcools, etc...). Des synthèses en milieux non-aqueux [39], ou l'utilisation d'un chauffage micro-ondes [40] ont également été reportées dans la littérature. Le mécanisme de formation de ces matériaux n'est cependant pas encore bien clarifié. Plusieurs hypothèses ont été formulées depuis ces 30 dernières années.

Les deux principaux mécanismes de synthèse qui ont retenu l'attention sont : la synthèse à partir d'espèces solubles et la transformation directe du gel en zéolithe proposés respectivement par Barrer [41] et Flanigen [42] et décrits par Guth et al. [43, 44] (**figure 4**).

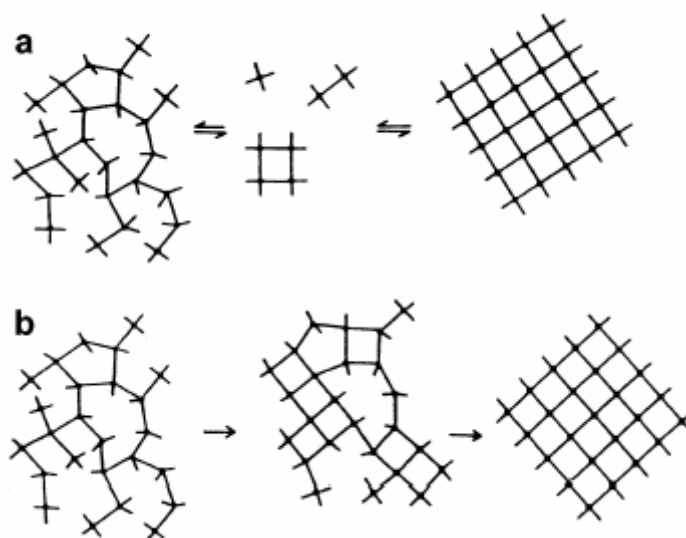


Figure 4. Mécanismes de formation des zéolithes. a) Formation à partir des espèces dissoutes obtenues par la dissolution du gel. b) Réarrangement du gel sans la participation des espèces dissoutes [43, 44].

Dans le premier cas, le mécanisme de nucléation a lieu directement en solution ; la croissance des nucléi s’effectuant par incorporation d’espèces solubles présentes en solution. Selon ce mécanisme, la phase solide du gel n’aurait qu’un rôle de réservoir de réactifs, le minéralisateur (OH^- ou F^-) permettant le transfert des espèces siliciques ou aluminiques du gel en solution.

Le deuxième mécanisme présente la formation des zéolithes comme une réorganisation de la phase solide du gel. Dans ce mécanisme, la nucléation aurait lieu à l’intérieur du gel et les cristaux se formeraient par une transformation solide - solide.

Même si la phase solide du gel semble jouer un rôle important dans la synthèse, la nucléation se faisant préférentiellement à l’interface gel-solution (sursaturation plus élevée [45]), la communauté s’accorde pour retenir le mécanisme proposé par Barrer [41].

Une autre approche pour le mécanisme de formation des zéolithes a été proposée par Burkett et Davis [46] dans le cas de la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) en présence de cations tétrapropylammonium (TPA^+) comme structurant organique (**figure 5**). Elle est basée sur la “clathratisation” des molécules organiques par des molécules d’eau (réaction de rejet des molécules organiques par les molécules d’eau). Les molécules d’eau organisées

autour des cations de TPA^+ seraient remplacées durant la synthèse par des espèces siliciques. Cette “réplication” eau-silicate serait favorisée d’un point de vue thermodynamique, les interactions de type van der Waals ainsi que la déstructuration des molécules d’eau contribuant respectivement aux termes enthalpique et entropique du système. L’assemblage des entités organominérales, ainsi formées et leur croissance conduiraient à la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**).

Le schéma proposé pour décrire ces différentes étapes est représenté sur la **figure 5**. Par ailleurs, ces auteurs ont montré qu’en présence de cations tétraéthanolammonium (similaires du point de vue géométrique aux cations TPA^+), aucune cristallisation n’était observée. Dans ce dernier cas, les fortes interactions eau-groupe ment éthanol interdiraient toute “réplication” eau-silicate.

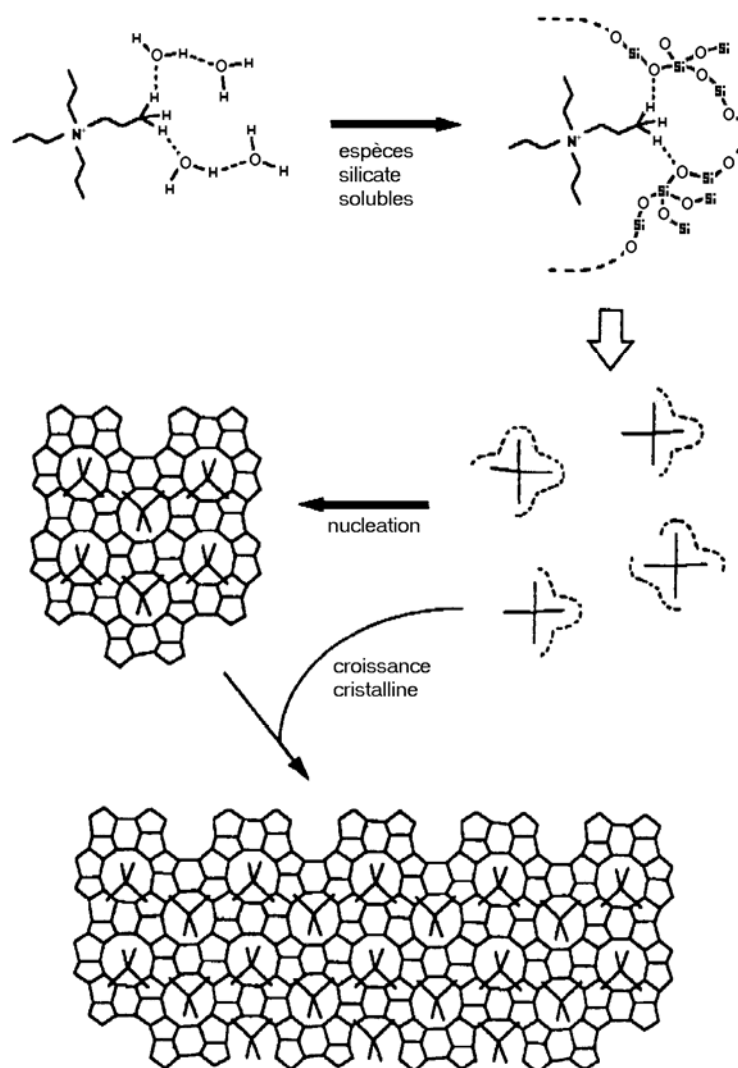


Figure 5. Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) [46].

Plus récemment les travaux de Kirschhock et al. [47, 48] ont mis en évidence, par des techniques de type GPC (“Gel Permeation Chromatography”) et XRS (“X-Ray Scattering”), l’existence d’unités “trimère” (entités organominérales à 33 atomes de silicium). Ces unités organominérales (cations TPA^+ occlus au sein du trimère) s’organisent ensuite en “nanoslabs” dans le gel précurseur de la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) et de la zéolithe Silicalite-2 (**MEL**) (**figure 6**). A leur tour, les “nanoslabs”, vont s’organiser pour former les cristaux de zéolithe.

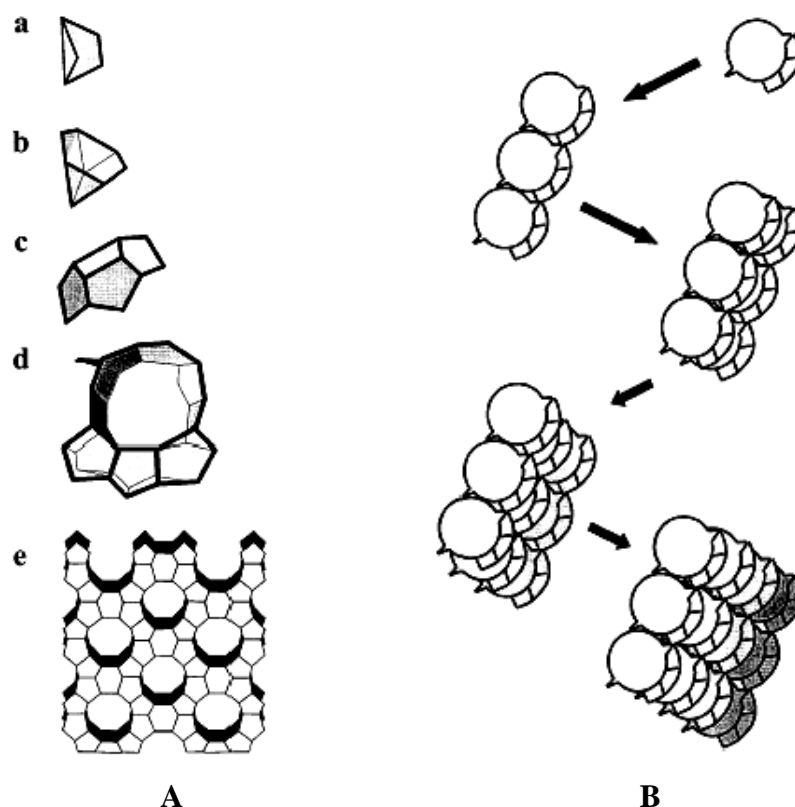


Figure 6. **A.** Entités siliciques présentes dans le système TPAOH-TEOS, a) pentamère bicyclique, b) octamère pentacyclique, c) undécamère tétracyclique, d) “trimère”, e) “nanoslab”. **B.** Présentation schématique de la formation et de la croissance des “nanoslabs” à partir des unités “trimer” [47, 48].

On peut noter que les deux derniers mécanismes proposés pour la synthèse de la Silicalite-1 (**MFI**) ne sont pas incompatibles. En effet les espèces obtenues après l’échange eau-silice autour des cations TPA^+ (proposé par Burkett et Davis) peuvent être assimilées aux espèces “trimère” proposés par Kirschhock et al..

I.3.2 Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes

La synthèse des zéolithes est influencée par de nombreux facteurs dont les plus importants sont :

- 1) la nature des réactifs et la composition du mélange,
- 2) le pH (le rôle du minéralisateur),
- 3) le type de structurant utilisé,
- 4) le mûrissement,
- 5) l'ajout de germes,
- 6) la température,
- 7) l'agitation,
- 8) la durée de synthèse.

Une explication succincte du rôle joué par chacun de ces facteurs dans la synthèse des zéolithes sera donnée ci-dessous.

I.3.2.1 La nature des réactifs et la composition du mélange

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se "solubiliser", mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive ; cette dernière conduisant à la formation des nombreux nucléi et donc à des cristaux plus petits [49, 50].

Le rapport Si/Al du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse des zéolithes va, quant à lui, conditionner le rapport Si/Al et le type de zéolithe obtenue. Pour l'instant, seule la Sodalite peut être obtenue pour des rapports Si/Al allant de 1 jusqu'à l'infini [18]. On peut noter également que de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports Si/Al étroit (voir **tableau 5**).

Tableau 5. Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes.

Zéolithes (type structural)	Si/Al	Références
zéolithe A (LTA)	1 - 3	[51], [8]
zéolithes X, Y et EMO (FAU)	1 – 5	[52]
zéolithes ZSM-5 et Silicalite-1 (MFI)	5 - ∞	[53], [54]
zéolithe Bêta (BEA)	10 - ∞	[18], [55]
zéolithe Mordenite (MOR)	3-15	[56]
zéolithes SSZ-35, ITQ-9 et Mu-26 (STF)	15 - ∞	[57]

I.3.2.2 L'influence du pH (le rôle du minéralisateur)

Le minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée (gel) par un processus de dissolution - précipitation (cristallisation). Un des rôles du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (exemple : espèces silicates) et donc la sursaturation de la solution.

Dans la synthèse des zéolithes, les minéralisateurs sont les anions OH^- ou F^- . Jusqu'en 1978, le seul minéralisateur utilisé était l'anion OH^- . Les pH de synthèse étaient alors relativement élevés (entre 11 et 14).

À partir de 1978, les anions fluorure ont été utilisés par Flanigen et Patton pour synthétiser la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) [14]. D'une manière générale, la solubilisation de la phase solide du gel passe par la formation des complexes fluorés et hydrofluorés des éléments T (T = Si, Al, B ou Ge), la condensation entre les groupements hydroxyle de ces espèces conduisant ensuite à l'édification de la charpente minérale. Le pH du milieu réactionnel est dans ce cas compris entre 5 et 9. Dans ces conditions, la concentration des éléments T en solution est plus faible et les durées de cristallisation sont plus longues. Les cristaux obtenus sont généralement de plus grandes tailles et présentent moins de défauts.

L'utilisation de milieux réactionnels fluorés favorise aussi la formation des charpentes zéolithiques riches en silice (voir purement siliciques). Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser, en raison du bas pH de synthèse, l'introduction dans le milieu de synthèse de structurants organiques peu, voire pas stables en milieu basique.

I.3.2.3 La nature et le rôle des agents structurants

Les premiers agents structurants utilisés étaient des cations minéraux (alcalins ou alcalino-terreux), des zéolithes de faible rapport molaire Si/Al étaient alors synthétisées ($1 \leq \text{Si/Al} \leq 5$). Ces cations minéraux favorisent la formation d'unités structurales rencontrées dans les charpentes zéolithiques. Par exemple les cations sodium hydratés ont un rôle de structurant pour les cages de type sodalite et gmelinite mais aussi pour les unités de construction formées par des doubles cycle à six atomes T ou unité D6R, alors que les cations potassium et baryum stabilisent plutôt les cages de type cancrinite [58, 59]. Cependant, il est difficile d'établir des corrélations claires entre les cations minéraux et une structure microporeuse donnée. Un autre rôle des cations minéraux est de compenser la charge négative de la charpente zéolithique en raison de la présence d'hétéroéléments de valence différente de celle du silicium.

En 1967, Barrer et al. ont utilisé pour la première fois des molécules organiques comme agents structurants ce qui les a conduits à la découverte de nouvelles structures zéolithiques [9]. Depuis, plusieurs classes de molécules organiques ont été employées pour la synthèse de zéolithes (**tableau 6**).

Tableau 6. Différentes espèces organiques utilisées comme agents structurants dans la synthèse de zéolithes.

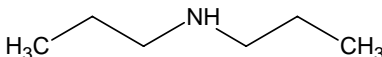
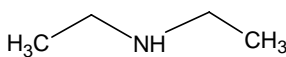
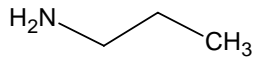
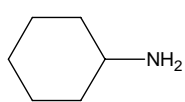
Fonctionnalités	Espèces organiques	Zéolithes (type structural)	Références
amine		ZSM-23 (MTT)	[60]
		ZSM-48 Silicalite-1 (MFI)	
		Nu-10 (TON)	
		EU-4	

Tableau 6 suite. Différentes espèces organiques utilisées comme agents structurants dans la synthèse de zéolithes.

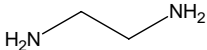
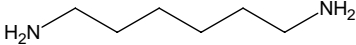
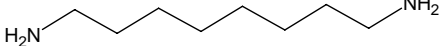
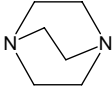
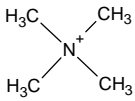
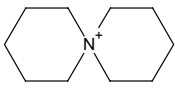
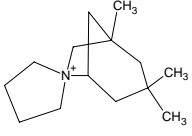
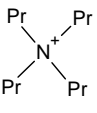
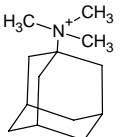
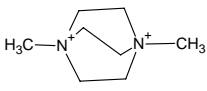
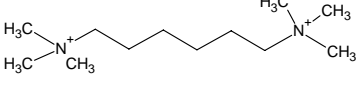
Fonctionnalités	Espèces organiques	Zéolithes (type structural)	Références
diamine		ZSM-48	[60, 61]
		ZSM-48	[60]
		Silicalite-2 (MEL) ZSM-48	
		ZSM-39 (MTN) ZSM-4 (MAZ)	[60] [62]
ammonium		ZSM-39 (MTN)	[63]
		Bêta (BEA) Mordenite (MOR) ZSM-12 (MTW)	[64]
		ITQ-7 (ISV)	[65]
		ZSM-5 (MFI) Silicalite-1 (MFI)	[10]
		ITQ-1 (MWW)	[66]
diammonium		ZK-5 (KFI)	[67]
		NCL-1 SSZ-31	[68]

Tableau 6 suite. Différentes espèces organiques utilisées comme agents structurants dans la synthèse de zéolithes.

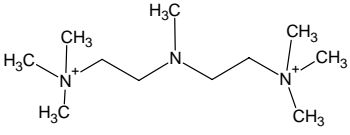
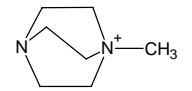
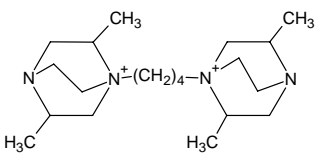
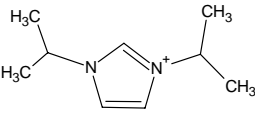
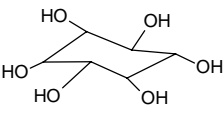
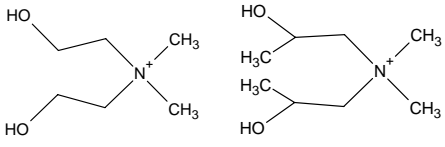
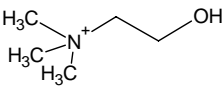
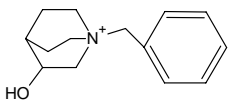
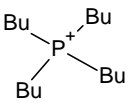
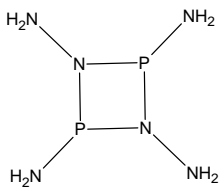
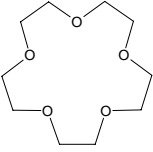
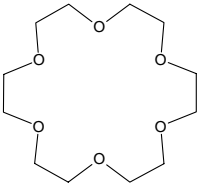
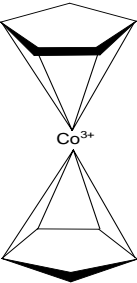
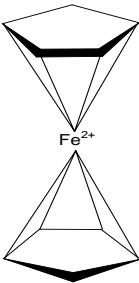
Fonctionnalités	Espèces organiques	Zéolithes (type structural)	Références
amine et ammonium		ZSM-51 (NON)	[69]
		ZK-20 (LEV)	[70]
		GUS-1 (GON)	[71]
		SSZ-32 (MTT)	[72]
alcool		Faujasite (FAU) zéolithe A (LTA)	[73]
diol		ECR-1 (MOR-MAZ)	[74]
ammonium + alcool		ZSM-38 (FER)	[75, 76]
		ITQ-4 (IFR)	[77]
phosphonium		ZSM-11 (MEL)	[78]
diphosphonium		ZSM-22 (TON)	[79]

Tableau 6 suite. Différentes espèces organiques utilisées comme agents structurants dans la synthèse de zéolithes.

Fonctionnalités	Espèces organiques	Zéolithes (type structural)	Références
éther cyclique		EMO (FAU)	[80]
		EMC-2 (EMT)	
complexe organométallique	 	Dodecasil 1H (DOH) Nonasil (NON) ZSM-48	[81]

Les différentes actions que remplissent ces espèces organiques peuvent être résumées comme suit :

- action de compensation de la charge négative de la charpente minérale (cas des aluminosilicates 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 l'agent organique 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 aluminophosphates microporeux en présence d'alkylformamides. La dégradation partielle des alkylformamides conduit aux alkylamines correspondantes, qui se retrouvent occluses au sein de la porosité [82, 83].

Le rôle du structurant organique a été étudié dans de nombreux systèmes zéolithiques [75, 84, 85, 86 et 46]. Généralement une espèce organique ionique ou neutre est reconnue jouer le rôle de structurant si son addition dans le mélange réactionnel donne lieu à la synthèse d'une zéolithe qui ne peut pas être obtenue en son absence.

Les mécanismes par lesquels les structurants organiques peuvent aider à la synthèse d'une zéolithe ne sont pas encore bien compris. Il est présumé que les structurants organiques favorisent la formation de certaines espèces siliciques dans le gel. Par exemple l'ion tétraméthylammonium (TMA^+) permet la formation d'unités D4R, SBU de base de la zéolithe A (**LTA**) [22]). Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude en spectroscopie RMN du solide avec rotation à l'angle magique (RAM) de ^{29}Si avec polarisation croisée (PC) $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ réalisée par Burkett et Davis [46] a montré le rôle structurant des cations tétrapropylammonium (TPA^+) pour la formation de la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**).

D'autres études établissent une relation inversement proportionnelle entre la taille des structurants organiques et le nombre de structures zéolithiques obtenues ; ainsi de petites molécules organiques comme le cation tétraméthylammonium (TMA^+) peuvent structurer une dizaine de structures différentes ; alors que des cations plus volumineux, comme le cation tétrabutylammonium, conduisent principalement à la zéolithe ZSM-11 (**MEL**) [86].

L'hydrophobicité et la rigidité des structurants organiques, deux propriétés importantes, ont été étudiées par Kubota et al. [85]. L'hydrophobicité est déterminée en regardant la répartition du structurant organique entre l'eau et le chloroforme. Il a été trouvé une liaison directe entre le rapport : nombre d'atomes de carbone sur charge du structurant (rapport C/N^+) et la répartition du structurant entre les deux phases. Ainsi un transfert de 80% des molécules organiques de l'eau vers le chloroforme pour des rapports $\text{C}/\text{N}^+ > 16$ est observé, alors que le transfert est quasiment nul pour des rapports $\text{C}/\text{N}^+ < 10$. Selon ces auteurs, expérimentalement seules les molécules ayant une hydrophobicité intermédiaire avec un rapport C/N^+ compris entre 10 et 16 permettraient la structuration d'une zéolithe.

La rigidité du structurant organique va déterminer sa capacité à présenter plusieurs configurations spatiales, et par la même, limiter le nombre de structures zéolithiques pouvant être obtenues. C'est notamment le cas du 2,2,5,6-tétraméthyl-2-azoniabicyclo[3.2.2]nonane qui ne structure que la zéolithe SSZ-35 (**STF**) [57]). Inversement, les structurants moins rigides et moins encombrants peuvent aider à la formation de plusieurs structures zéolithiques. Ils peuvent changer de configuration spatiale plus facilement, comme par exemple le cation tétraéthylammonium (TEA^+) qui peut structurer les zéolithes : **FAU** [87], **LTA** [88], **BEA** [89, 55], **MTW** [90], **MOR** [91], ZSM-8 [92] et ZSM-20 (**EMT-FAU**) [93]. Des molécules organiques trop encombrantes ne conduisent pas à des zéolithes à grandes ouvertures de pores mais plutôt à des structures fermées ou clathrasils [85]. Plus la porosité d'une structure est ouverte, plus il semble difficile de trouver un structurant organique adéquat et la spécificité devient de plus en plus élevée.

1.3.2.4 Le mûrissement

Le mûrissement joue un rôle très important dans la synthèse de zéolithes en diminuant principalement la période d'induction et en favorisant la formation des premiers nucléi. Ceci est illustré sur la **figure 7 A** pour la zéolithe NaY [94] ou un mûrissement de 24 heures permet de diminuer par un facteur 5 la période d'induction. Une augmentation de la période de mûrissement se traduit par une augmentation du nombre de nucléi [94, 95], et par conséquence la formation de petits cristaux de zéolithe (**figure 7 B**) [96].

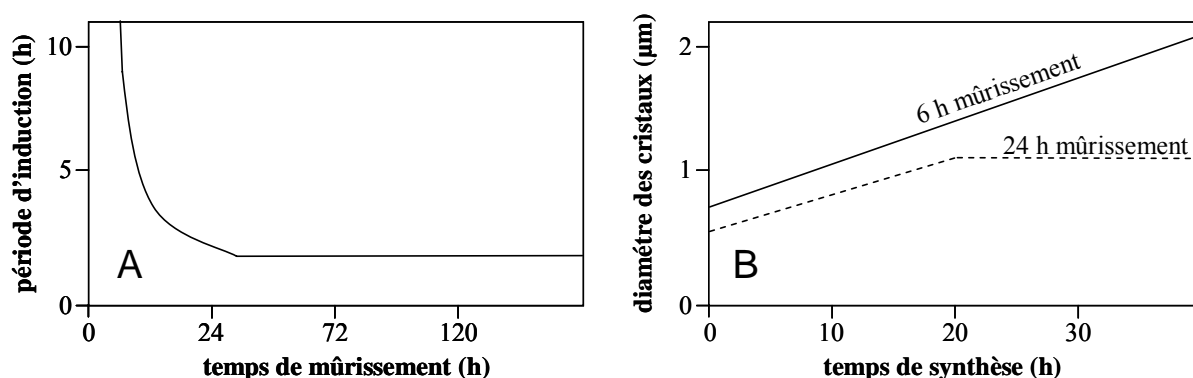


Figure 7. **A.** Influence de la durée de mûrissement du gel sur la période d'induction de la cristallisation pour la zéolithe NaY (**FAU**) [94]. **B.** Corrélation entre la durée de mûrissement et la taille des cristaux de la zéolithe NaY (**FAU**) [96].

Katovic et al. [97] ont étudié l'influence de la durée de mûrissement sur le type de zéolithe obtenue. Ainsi, pour des synthèses sans mûrissement ils ont obtenu la zéolithe P (**GIS**) pure. Pour un gel de même composition, mais avec une durée de mûrissement de 5 jours, un mélange 50/50 de zéolithe P et de zéolithe X (**FAU**) a été obtenu. Les auteurs expliquent ce phénomène par une vitesse de croissance 10 fois plus grande des cristaux de zéolithe X en présence de mûrissement.

1.3.2.5 Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes

L'augmentation de la vitesse de cristallisation avec l'ajout de germes a été étudiée par Kerr [98]. Il a observé que la période d'induction peut être éliminée dans le cas de la synthèse de la zéolithe A (**LTA**) par l'ajout de germes de cette même zéolithe. L'effet est encore amplifié en ajoutant une quantité importante de germes dans le mélange réactionnel avant la formation du gel (pour une meilleure homogénéité du système). Les germes se comportent alors comme des centres de nucléation privilégiés [99, 100, 101].

L'ajout de germes peut également contrôler le type de zéolithe obtenue. Mirskii et Pirozhkov [102] ont observé que l'ajout de germes d'Hydroxysodalite (**SOD**) dans un gel qui en absence de germes conduit à la zéolithe A (**LTA**) permet la cristallisation d'Hydroxysodalite.

1.3.2.6 Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes

La température influence de différentes façons la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type de zéolithe formée. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses.

La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est actuellement le chauffage par micro-ondes. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final [103].

1.3.2.7 Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes

L'agitation permet une homogénéisation du mélange réactionnel et conduit à des cristaux présentant une distribution de taille très étroite. Elle peut avoir également une forte influence sur le type de zéolithe synthétisée. Ce dernier effet a été observé avec la synthèse de la zéolithe Bêta (**BEA**) en milieu fluoré [104]. Ainsi, pour des rapports Si/Al élevés, en milieu non agité la zéolithe Bêta est obtenue alors que la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) cristallise en milieu agité (**figure 8**).

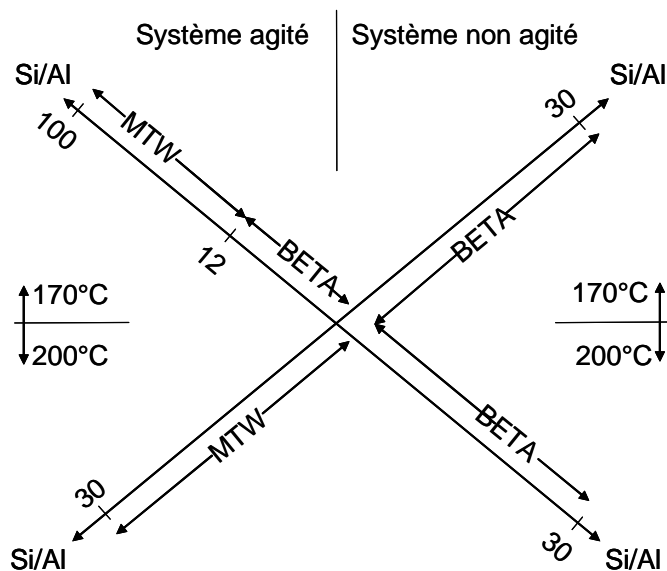


Figure 8. Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolithes. Pour une même composition on obtient soit la zéolithe Bêta (**BEA**) en système non agitée soit la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) en système agité [104].

1.3.2.8 La durée de synthèse

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer :

- la morphologie et la taille des cristaux.
- la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolithes ou quartz).

La cinétique de réaction joue aussi un rôle très important dans le contrôle des phases zéolithiques obtenues. La cristallisation des zéolithes suit la loi des réactions successives

d'Ostwald. La phase initiale métastable sera suivie dans le temps par l'apparition de phases de plus en plus stables. Ceci est illustré sur la **figure 9** avec la transformation de la zéolithe A (**LTA**) successivement en Sodalite (**SOD**) et en quartz lorsque la durée de synthèse augmente [105].

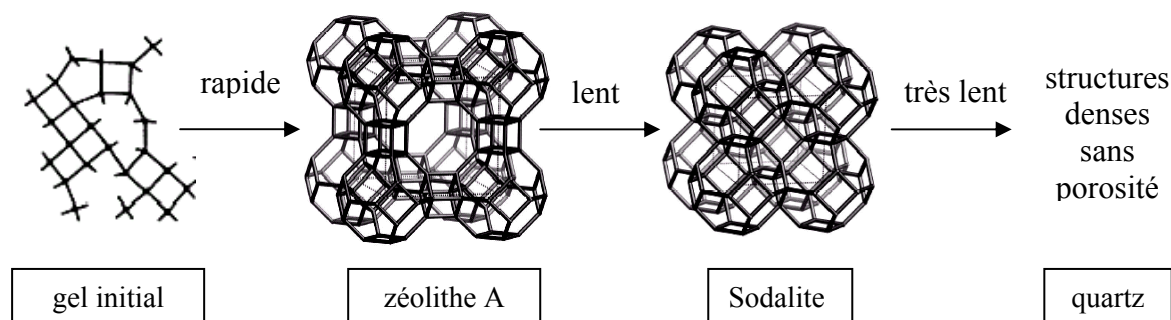


Figure 9. Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (**LTA**). Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en Sodalite (**SOD**) puis en phase dense [105].

Nous pouvons conclure que les facteurs contrôlant la synthèse des zéolithes sont très nombreux et que chacun d'entre eux a un rôle très important dans la formation du produit désiré. Pour bien comprendre les phénomènes qui contrôlent les mécanismes de formation des zéolithes, il est alors préférable de faire varier un seul facteur à la fois.

I.4 Stratégies de synthèse des zéolithes

La synthèse de nouvelles zéolithes est un défi soulevé par de nombreux laboratoires dans le monde. Dans ce chapitre nous présenterons les principales stratégies utilisées pour synthétiser de nouvelles zéolithes à savoir :

- l'utilisation d'une bibliothèque de structurants organiques.
- la modification de structurants organiques déjà utilisés en synthèse hydrothermale de zéolithes.
- la modélisation moléculaire avec la simulation de nouvelles structures zéolithiques et de nouveaux structurants organiques.
- la chimie combinatoire.

Nous allons décrire ci-dessous ces différentes stratégies.

I.4.1 Utilisation des bibliothèques de structurants organiques

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le structurant organique doit avoir une hydrophobicité intermédiaire [106] et aussi une bonne rigidité et un bon encombrement spatial (voir § I.3.2.3).

La prédiction en synthèse de zéolithes n'est pas encore d'actualité, la synthèse de nouvelles zéolithes reste encore en grande partie basée sur l'intuition des chercheurs. C'est pour cette raison que l'utilisation de nouveaux structurants appartenant à des familles de structurants organiques qui ont déjà conduit à des zéolithes semble être, en l'état actuel des connaissances, une voix réaliste.

Cette stratégie a été développée par Zones et al. [57, 107, 108, 109] avec la synthèse d'un grand nombre de structurants organiques dérivés de la pipéridine, dipipéridine, verbénone ou imidazole. L'introduction de ces différents structurants organiques dans des milieux réactionnels de type silicate ou aluminosilicate leurs a permis de synthétiser de nouvelles structures zéolithiques comme les phases SSZ-35^a, SSZ-36 et SSZ-39. Les principaux résultats sont présentés dans les **tableaux 7-11**.

D'un point de vue empirique, et en prenant en compte les critères taille du structurant organique et rapport molaire Si/Al du milieu réactionnel, ces auteurs [57] établissent cinq grands domaines pour l'élaboration de structures zéolithiques :

1) - avec de petits structurants et de grands rapports Si/Al les clathrasils sont généralement favorisés.

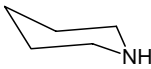
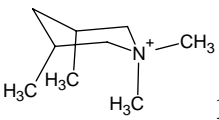
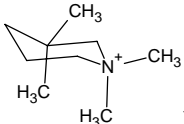
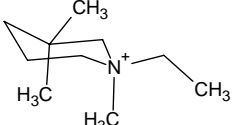
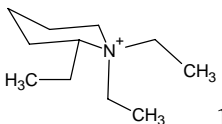
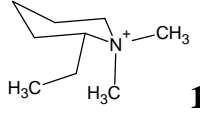
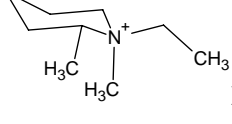
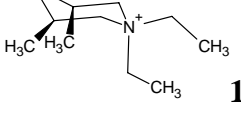
Quand la taille du structurant augmente trois tendances sont observées :

- 2) - une augmentation du rapport Si/Al favorise la formation des zéolithes à porosité monodimensionnelle,
- 3) - une diminution du rapport Si/Al conduit à des structures zéolithiques à porosité tridimensionnelle,
- 4) - pour de très faibles rapports Si/Al, des structures zéolithiques à cages avec des petites ouvertures sont obtenues.

^a SSZ = Standard Oil Synthetic Zeolite

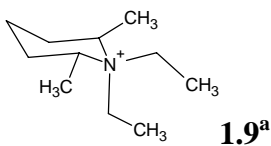
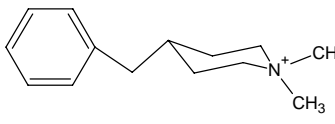
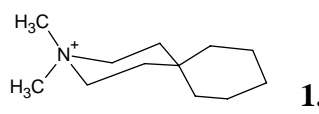
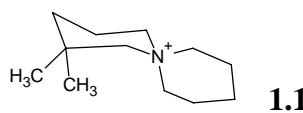
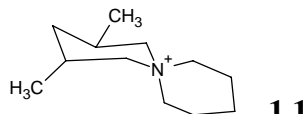
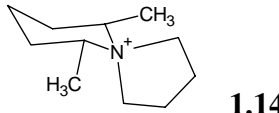
5) - Le dernier domaine est celui de structurants organiques spécifiques présentant de fortes interactions avec la charpente zéolithique et qui autorisent la synthèse d'une zéolithe donnée dans un large domaine de rapports Si/Al.

Tableau 7. Résultats obtenus dans la littérature pour la synthèse de zéolithes en utilisant des dérivés de la pipéridine comme structurants organiques.

Structurants	Zéolithes (type structural)	Si/Al	Références
 1.1^a	Ferrierite (FER)	30	[107]
 1.2	SSZ-39 (AEI) ZSM-5 (MFI) ZSM-12 (MTW)	30 40 300	[57], [107]
 1.3	Chabasite (CHA) Nonasil (NON)	30-40 100-300	[57]
 1.4	Chabasite (CHA) ZSM-5 (MFI) Nonasil (NON)	30 100 300	[57]
 1.5	ZSM-5 (MFI) SSZ-31	40-70 300	[57]
 1.6	ZSM-5 (MFI) SSZ-31	40 70-300	[57]
 1.7	Chabasite (CHA) ZSM-5 (MFI) ZSM-12 (MTW)	30 40 70	[57]
 1.8	ZSM-11 (MEL)	10-∞	[107]

^a identification du structurant organique

Tableau 7 suite. Résultats obtenus dans la littérature pour la synthèse de zéolithes en utilisant des dérivés de la pipéridine comme structurants organiques.

Structurants	Zéolithes (type structural)	Si/Al	Références
 1.9^a	SSZ-39 (AEI) SSZ-44 (SFF)	30 37-∞	[107]
 1.10	Bêta (BEA) EU-1 (EUO) ZSM-12 (MTW)	30 37 70-∞	[107]
 1.11	SSZ-13 (CHA) SSZ-25 (MWW) SSZ-31 SSZ-24 (AFI)	30 37 70 100	[107]
 1.12	Mordenite (MOR) EU-1 (EUO) ZSM-12 (MTW)	30 37 300-∞	[107]
 1.13	Bêta (BEA)	50	[107]
 1.14	SSZ-35 (STF) SSZ-31	40-100 300-∞	[57, 107]

^a identification du structurant organique

Ainsi, dans le **tableau 7**, on peut observer que pour des structurants de petite taille et de grands rapports Si/Al des structures fermées de type clathrasil comme le Nonasil (**NON**) sont obtenues (cas des structurants **1.3** et **1.4** par exemple) ; l'interaction entre le structurant organique et la charpente minérale étant maximale dans les cages de la structure Nonasil.

Le troisième domaine peut être illustré avec le structurant **1.4**. En effet, en diminuant le rapport Si/Al, la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) qui présente un système tridimensionnel de canaux cristallise. L'introduction d'un substituant éthyle sur le cycle de la pipéridine conduit à la formation de la zéolithe SSZ-31 (système monodimensionnel de canaux) pour de grands

rapports Si/Al et à la zéolithe ZSM-5 (système tridimensionnel de pores) pour des petits rapports Si/Al conformément aux domaines 2 et 3 établis par Zones et al. [57]. Le même effet peut être observé pour le structurant **1.10** (Si/Al > 70 : zéolithe ZSM-12 (**MTW**) système monodimensionnel de canaux ; Si/Al < 30 : zéolithe Bêta (**BEA**) système tridimensionnel de canaux).

Le quatrième domaine concerne des synthèses avec le structurant **1.2**. Pour de petits rapports Si/Al, la zéolithe SSZ-39 obtenue présente une topologie de charpente de type **AEI** avec des cages reliées par des ouvertures à 8 atomes T.

L'introduction de groupements plus encombrants (méthyle ou éthyle) dans les positions 2 et 6 du cycle de la pipéridine fait basculer le système monodimensionnel de canaux (structurant **1.7**, formation de la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) ; système monodimensionnel de canaux à 12 atomes T) vers un système tridimensionnel de canaux mais dont la taille de pore est plus petite (structurant **1.5**, formation de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) ; système tridimensionnel de canaux à 10 atomes T).

Une très bonne adéquation géométrique existe entre le structurant **1.8** et le système poreux de la zéolithe ZSM-11 (**MEL**). Cette zéolithe est obtenue pour une très large gamme de rapports Si/Al, avec ce structurant organique [107].

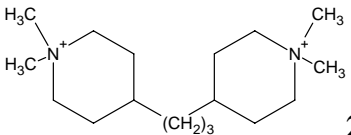
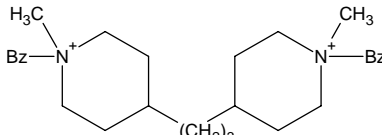
Le déplacement des deux groupes méthyles initialement en positions 3 et 5 du structurant **1.8** vers les positions 2 et 6 (structurant **1.9**) permet la cristallisation des zéolithes (SSZ-39 (**AEI**) et SSZ-44 (**SFF**). La zéolithe SSZ-44 présente, tout comme la zéolithe SSZ-35 (**STF**), un système monodimensionnel de canaux constitués par la superposition de cages dont la circonférence maximale et les ouvertures sont définies par 18 et 10 atomes T respectivement.

D'après les résultats résumés ci-dessus, il ressort que l'effet structurant n'est pas fonction uniquement de la forme du structurant mais plutôt de la combinaison des forces électrostatiques et de van der Waals. Pour un même structurant organique, en changeant le rapport Si/Al on peut obtenir jusqu'à quatre structures zéolithiques différentes (exemples des structurants **1.10** à **1.14**).

Le structurant de type dipipéridine (**tableau 8**) de forme cylindrique (**2.1**) tend à structurer la zéolithe ZSM-12 (**MTW**). La substitution d'un des méthyles par le groupement benzyle sur les atomes d'azote ne permet plus à la molécule (structurant **2.2**) de loger dans les

canaux de la zéolithe ZSM-12 d'où la formation de zéolithes Bêta (**BEA**) et ZSM-5 (**MFI**) qui possèdent un système de pores tridimensionnel avec des intersections [107].

Tableau 8. Résultats obtenus dans la littérature pour la synthèse de zéolithes en utilisant des dérivés de dipipéridine comme structurants organiques.

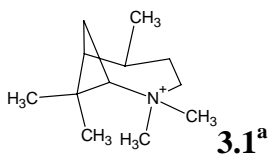
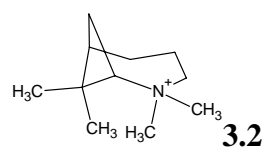
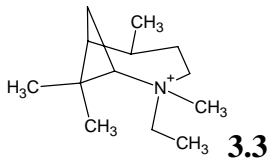
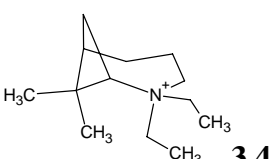
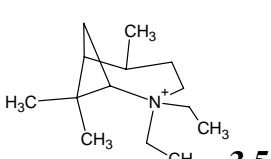
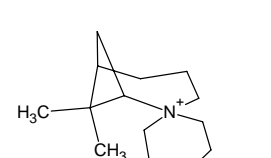
Structurant	Zéolithe (type structural)	Si/Al	Référence
 <p>2.1^a</p>	ZSM-12 (MTW)	300	[107]
 <p>2.2</p>	Bêta (BEA) ZSM-5 (MFI)	300	[107]

^a identification du structurant

L'utilisation des dérivés méthylés de la verbénone (5,7,7-triméthylbicyclo[4.1.1]oct-4-en-2-one) a permis la synthèse des zéolithes SSZ-35 (**STF**), SSZ-36 (**ITE/RTH**), SSZ-39 (**AEI**) et SSZ-50 (**tableau 9**). Pour des rapports Si/Al < 40, il ressort de cette étude que la présence ou non d'un groupement méthyle en position 5 conduit aux zéolithes SSZ-36 et SSZ-39 respectivement [57, 108]. Les calculs d'énergie d'interaction entre les structurants **3.1** ou **3.2** et la charpente de la zéolithe SSZ-35 montrent que le structurant **3.2** présente de très bonnes interactions avec les cages de type $[4^45^86^610^2]$ de la zéolithe SSZ-35. Par ailleurs, les calculs de modélisation moléculaire suggèrent que les structurants mono ou bicycliques, ayant des groupements méthyles trop éloignés de la charge portée par l'atome d'azote (structurant **3.1**) favorisent moins la formation des cages $[4^45^86^610^2]$ de la topologie **STF** [57].

La zéolithe SSZ-50 (**RTH**) a été synthétisée seulement avec le structurant **3.3** dans un grand domaine de rapports Si/Al ce qui montre que ce structurant présente une très bonne spécificité pour ce type de zéolithe. La topologie **RTH** est constituée d'un empilement de cages $[4^65^86^48^4]$ dans lesquelles est occlus le structurant.

Tableau 9. Résultats obtenus dans la littérature pour la synthèse de zéolithes en utilisant des dérivés de verbenone comme structurants organiques.

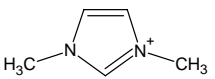
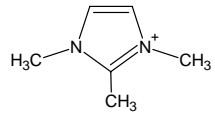
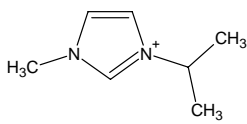
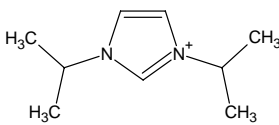
Structurant	Zéolithe (type structural)	Si/Al	Référence
 3.1^a	SSZ-36 (ITE/RTH) SSZ-35 (STF)	30-100 300-∞	[57] [110] [108]
 3.2	SSZ-39 (AEI) SSZ-35 (STF)	30 40-∞	[57] [108]
 3.3	SSZ-50 (RTH)	30-∞	[108]
 3.4	SSZ-13 (CHA) SSZ-25 (MWW) SSZ-36 (ITE-RTH) SSZ-31	10 30 40 70-100	[108]
 3.5	SSZ-36/ANA amorphe	10 70-100	[108]
 3.6	Mordenite (MOR) Ferrierite (FER) Bêta (BEA) SSZ-31	10 30 40 70	[108]

^a identification du structurant organique

Ces résultats conduisent à penser qu'une bonne stratégie à suivre en synthèse de nouvelles zéolithes est d'utiliser des structurants organiques présentant des géométries non compatibles avec les systèmes de pores de topologies déjà connues [57, 108].

Une autre catégorie de structurants organiques répertoriés en synthèse des zéolithes sont les dérivés d'imidazole (**tableau 10**) [109]. Ces molécules à l'exception du structurant **4.2** ont tendance à favoriser la cristallisation de zéolithes possédant un système monodimensionnel de canaux délimités par des ouvertures à dix atomes T. Le dérivé N,N'-diméthylé (**4.1**) est le plus petit en taille et conduit à la zéolithe ZSM-22 (**TON**) avec des pores de section elliptique (5,5 x 4,5 Å). Si les groupements méthyles sont substitués par le groupement isopropyle (structurants **4.3** et **4.4**) les zéolithes ZSM-23 (**MTT**) et ZSM-48 sont obtenues.

Tableau 10. Résultats obtenus dans la littérature pour la synthèse de zéolithes en utilisant des dérivés d'imidazole comme structurants organiques.

Structurant	Zéolithe (type structural)	Si/Al	Référence
 4.1^a	ZSM-22 (TON)	30	[109]
 4.2	ZSM-12 (MTW)	30	[109]
 4.3	ZSM-23 (MTT) ZSM-48	30	[109]
 4.4	ZSM-23 (MTT)	30	[109]

^a identification du structurant organique

Nakagawa a synthétisé des molécules organiques par des réactions du type Diels-Alder et les a utilisé afin d'obtenir de nouvelles zéolithes [111]. Les résultats les plus intéressants sont présentés dans le **tableau 11**.

Pour des rapports Si/Al du gel réactionnel élevés, le dérivé **5.1** conduit à la formation de clathrasils (**NON**) tandis que le structurant **5.4** a tendance à former des zéolithes présentant un système multidimensionnel de canaux (CHA, ouvertures à 8 atomes T) ou un système monodimensionnel mais avec de larges ouvertures de pores (SSZ-31 et SSZ-37 (**NES**)).

Tableau 11. Résultats obtenus dans la littérature pour la synthèse de zéolites en utilisant des dérivés de 4-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décène ou 4-azatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undécène comme structurants organiques.

Structurant	Zéolithe (type structural)	Si/Al	Référence
 5.1^a	Chabasite (CHA)	33	[111]
	Nonasil (NON)	70-∞	[112]
 5.2	Chabasite (CHA) + ZSM-12 (MTW)	33	[111]
	ZSM-12 (MTW)	70-∞	[112]
 5.3	amorphe	33-70	[111]
	SSZ-31	∞	
 5.4	CHA	33	[111]
	SSZ-37 (NES)	60-200	
	SSZ-31	∞	

^a identification du structurant organique

L'utilisation des diastéréoisomères (R,R) et (R,S)1,1-diéthyl-décahydro-quinolinium permet de synthétiser les zéolites SSZ-48 et SSZ-36 (**ITE/RTH**) respectivement du fait de leurs configurations différentes (**figure 10**) [113].

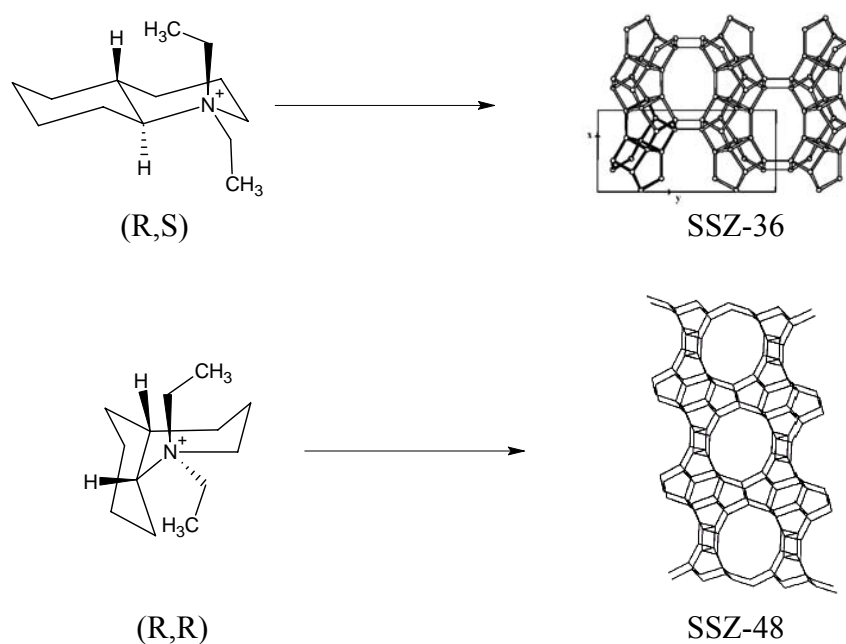


Figure 10. Effet de la géométrie du structurant organique dans la synthèse des zéolithes SSZ-36 (**ITE/RTH**) et SSZ-48 avec les deux isomères cis-trans du même structurant organique (N,N-diéthyl-décahydroquinolinium).

En conclusion, il semble donc que des petites modifications apportées à un structurant organique peuvent conduire à la synthèse de nouvelles structures zéolithiques. Cependant, il est parfois nécessaire de modifier également d'autres paramètres de synthèse comme le rapport Si/Al du milieu réactionnel.

I.4.2 Modification de structurants organiques connus

Cette méthode a permis à Zones et al. de synthétiser la zéolithe SSZ-26 (**CON**), en modifiant un des structurants organiques de la zéolithe ZSM-12 (**MTW**); le cation N,N,N,N',N',N'-hexaméthyl-octahydro-pentalène-2,5-diammonium [114, 115]. Comme on peut le voir sur la **figure 11**, la géométrie de ce cation est parfaitement adaptée à celle du système de pores de la zéolithe ZSM-12.

L'introduction d'un cycle supplémentaire (cation N,N,N,N',N',N'-hexaméthyl-3a,7a-indène-2,9-diammonium) détruit cette adéquation mais conduit à la nouvelle zéolithe SSZ-26

(CON) dont le système multidimensionnel de canaux présente des poches latérales (**figure 11**).

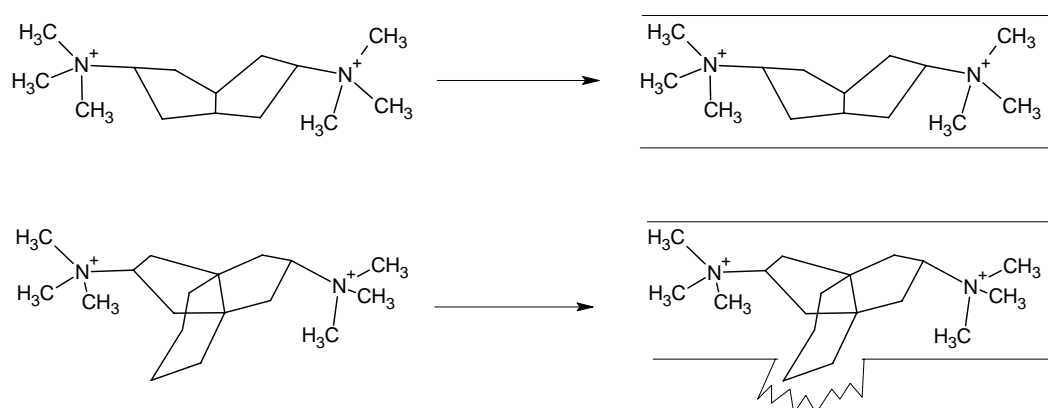


Figure 11. Représentation schématique de l'effet stérique d'un structurant organique adapté aux pores de la zéolithe ZSM-12 (en haut) et de l'impossibilité de former le même système de canaux après modification par adjonction d'un nouveau cycle (en bas).

Ce résultat renforce l'hypothèse émise précédemment à savoir qu'une bonne stratégie pour élaborer de nouvelles structures zéolithiques pourrait être d'introduire dans les milieux réactionnels des structurants organiques dont la géométrie est incompatible avec celle des pores de structures zéolithiques connues.

I.4.3 Modélisation moléculaire dans la synthèse de zéolithes

La modélisation moléculaire est une technique de plus en plus utilisée dans la synthèse et l'étude de zéolithes. Elle fait intervenir des techniques de mécanique et de dynamique moléculaires, de minimisation d'énergie et également des méthodes de type Monte Carlo [116, 117, 118]. Actuellement deux directions principales peuvent être mentionnées :

- la recherche de nouveaux structurants (plus stables dans les conditions de synthèse, moins onéreux et plus facilement éliminables après synthèse) pour la préparation de zéolithes déjà connues et à fort potentiel pour une application donnée.
- la prédiction de nouvelles charpentes zéolithiques et des structurants correspondants.

I.4.3.1 Recherche de nouveaux structurants organiques pour une topologie de charpente connue

Un très bon exemple pour illustrer cette stratégie est la synthèse de la zéolithe ZSM-18 (**MEI**) où deux nouveaux structurants organiques ont été obtenus par modélisation moléculaire. La zéolithe ZSM-18 a été synthétisée par Ciric en 1976 [119] en utilisant le structurant **1** (N,N,N',N',N'',N'''-hexaméthyl-2,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-1H-5,8-2,5,8-triazonia-trinidine) (**figure 12**). Cependant, son élimination de la charpente inorganique nécessite un traitement thermique à haute température, qui fragilise la structure zéolithique. En 1994, Schmitt et Kennedy par modélisation ont proposé les structurants **2** (tris-(2-triméthylammonio-éthyl)-amine) et **3** (tris-(2-triméthylammonio-éthyl)-méthane) (**figure 12**) pour élaborer la zéolithe ZSM-18 [120]. Ces deux structurants ont été choisis parmi une série de 20 structurants possibles avec comme critères de sélection : la même charge totale, la présence d'un axe de symétrie d'ordre trois et la facilité de préparation.

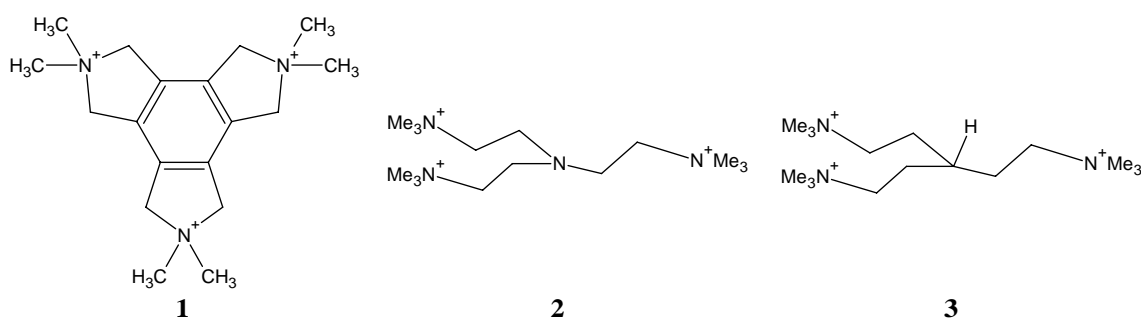


Figure 12. Structurants organiques utilisés pour la synthèse de la zéolithe ZSM-18 (**MEI**).

Le structurant **2** conduit à la formation de la zéolithe ZSM-18 (**MEI**) avec une moins bonne cristallinité que le structurant **1**. L'utilisation du structurant **3** nécessite la présence de germes pour obtenir cette même zéolithe. Les structurants **2** et **3** présentent l'avantage de pouvoir être éliminés de la structure zéolithique à une température plus faible qui n'altère pas la charpente zéolithique.

Plusieurs études de ce type ont été effectuées pour établir une corrélation entre expérience et modélisation moléculaire. Lewis et al. [116] ont recherché cette corrélation dans le cas des cations tétraalkylammonium et bis-tétraalkylammonium. Ils ont remarqué qu'il y a concordance, si en plus des interactions entre la molécule organique et la charpente minérale

de la zéolithe, il est tenu compte également des interactions entre molécules organiques occlusent dans les pores. Toutes ces interactions contrôlent l'efficacité du structurant organique dans la synthèse de zéolithes.

Dans une autre étude, Willock et al. ont utilisé le code ZEBEDDE (ZEolites By Evolutionary De novo DEsign) pour trouver de nouveaux structurants organiques pour une topologie de charpente donnée [117, 121]. Ce logiciel construit des structurants organiques en partant d'une molécule d'origine et en lui ajoutant des petits fragments. Après chaque modification, l'interaction entre la molécule organique et la charpente zéolithique que l'on veut obtenir est analysée. Les meilleurs structurants organiques pour une zéolithe vont être ceux qui présentent une bonne corrélation géométrique avec la charpente minérale. Ce logiciel a été efficace pour la synthèse de deux cobaltoaluminophosphates (CoAlPO_4D) microporeux DAF-4 et DAF-5 de topologies **LEV** et **CHA** respectivement [122, 123]. Cette même procédure peut être utilisée pour concevoir des structurants organiques pour de topologies de charpentes zéolithiques hypothétiques.

I.4.3.2 Prédiction de nouvelles topologies de charpentes zéolithiques

Smith J. V. a présenté dans une revue [124] la description mathématique de l'algorithme utilisé pour construire des réseaux tridimensionnels ordonnés et définis par l'assemblage de tétraèdres reliés entre eux par les sommets. Dans sa terminologie, Smith utilise le terme "(4;2) 3D net" pour désigner les charpentes zéolithiques non interrompues. Ce terme se traduit par un atome de silicium ou d'aluminium au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène relié par les sommets à quatre autres tétraèdres, chaque atome d'oxygène étant commun à deux atomes centraux Si ou Al. Une infinité de structures sont mathématiquement possibles, mais il n'existe pas de procédure systématique pour les obtenir. Une voie possible consiste en la recherche de sous unités communes à plusieurs structures existantes et en leur introduction dans un programme informatique pour obtenir d'éventuelles nouvelles topologies de charpente. Les sous unités qui peuvent être utilisées sont : des cycles (S3R, S4R ...), des polyèdres (D4R, D5R...), des réseaux bidimensionnels (2D) et des systèmes de canaux.

Des structures ont été également prédites, sans calcul, en incorporant des sous unités de construction dans des topologies connues. Cette idée a été proposée par Shoemaker et al.

avec la “ σ expansion” qui consiste à remplacer l’arête commune à deux cycles dans une structure connue par un S4R [125]. Ceci est illustré sur la **figure 13** avec l’expansion de la zéolithe ZSM-48 en SSZ-31 et UTD-1 (**DON**). L’insertion d’une unité S4R entre deux unités S5R de la zéolithe ZSM-48 (pores à 10MR) sur une seule direction conduit à la formation de la zéolithe SSZ-31 (pores à 12MR). La même insertion effectuée sur deux directions conduit à l’UTD-1 (pores à 14MR).

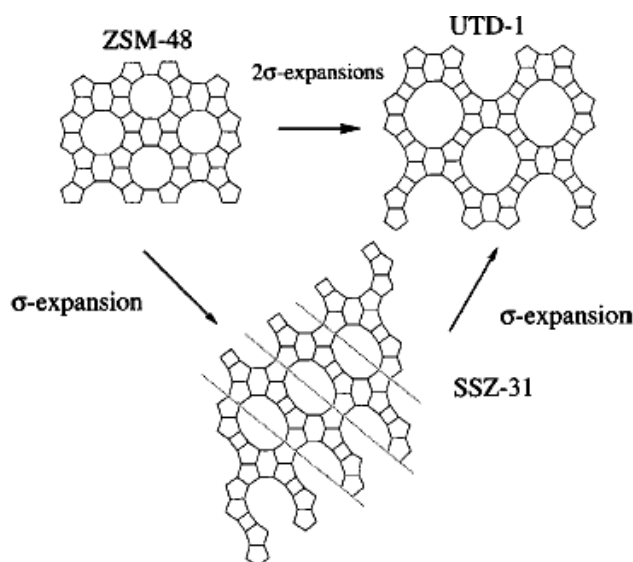


Figure 13. Transformation de la zéolithe ZSM-48 en zéolithe SSZ-31 et UTD-1 (**DON**) par “ σ expansion” d’après Lobo et al. [126].

Un deuxième exemple est la prédiction en 1984 de la structure VPI-5 (**VFI**) [127] et sa synthèse en 1988 [128]. L’aluminophosphate VPI-5 (**VFI**) présente des ouvertures de pores à 18MR, lesquelles peuvent être obtenues par “ σ expansion” appliquée à l’aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (**AFI**) (**figure 14**). D’autres topologies ont été proposées mais pas encore obtenues expérimentalement [129].

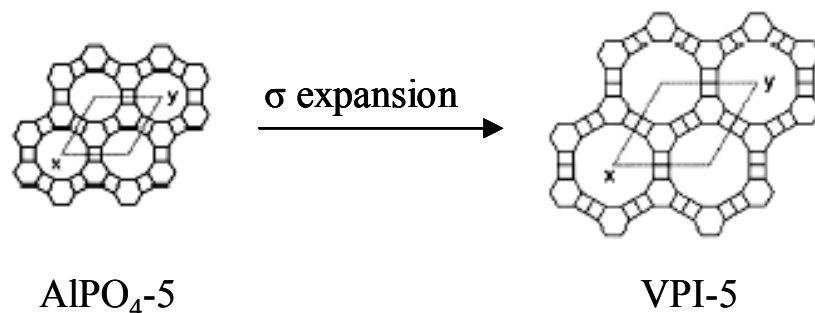


Figure 14. Passage de l’ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (**AFI**) à la VPI-5 (**VFI**) en utilisant la “ σ expansion”.

Une autre méthode, proposée par Akporiaye et al. [130], consiste à trouver des relations entre différentes topologies par décomposition en structures bidimensionnelles. Ainsi, par assemblage d'une même unité bidimensionnelle et par application d'opérations de symétrie spécifiques, différentes zéolithes peuvent être obtenues (**figure 15**).

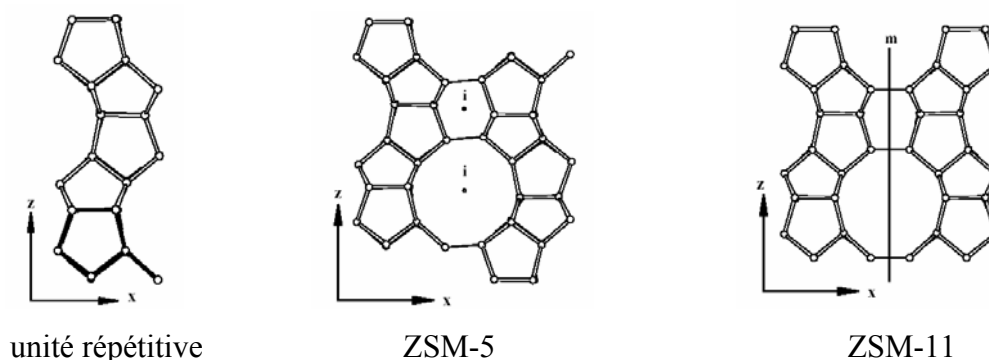


Figure 15. Construction des zéolithes ZSM-5 (**MFI**) et ZSM-11 (**MEL**) en partant de la même unité répétitive et en appliquant deux opérations de symétrie différentes (un centre d'inversion i pour la ZSM-5 (**MFI**) et un plan miroir m pour la ZSM-11 (**MEL**)).

D'autres méthodes telles que celles proposées par Li et al. [131, 132] et Boisen et al. [133] ont également permis de construire de nouvelles topologies. Dans le premier cas, l'application des opérations de symétrie d'un groupe d'espace donné sur une unité secondaire de construction donnée suivie de la création de liaisons entre les unités générées a conduit à des topologies très ouvertes. Dans le deuxième cas, de nouvelles structures viables ont été obtenues par simulation ("simulated annealing strategies") en partant d'un arrangement aléatoire d'atomes dans une "boîte" comprenant un nombre fixe d'atomes et en imposant un groupe d'espace.

Une des dernières méthodes utilisées pour la prédiction de nouvelles structures zéolithiques est la méthode AASBU ("Automated Assembly of Secondary Building Units" [134, 135, 136]. L'unité de construction de départ ou SBU ("Secondary Building Units") pour cette étude est le D4R ("Double four Ring" double cycle à quatre tétraèdres) non fluoré (**figure 16**). Lors des calculs, (plus de 20 groupes d'espace) le nombre de D4R par maille et le nombre maximal de connectivités pour obtenir uniquement des structures tridimensionnelles sont imposés. En plus des structures déjà connues, une dizaine de nouvelles charpentes zéolithiques (T1-T10) de composition SiO_2 , AlPO_4 et GaPO_4 énergétiquement stables ont été proposées.

Parmi les structures obtenues, plusieurs existent déjà (**ACO**, **AFY** et **LTA**) (**figure 16**), certaines font partie de la famille des composés Mu-n (Mulhouse - n), préparés en milieu fluorure et caractérisés par la présence d'unités D4R occluant l'anion F⁻. A noter que la structure **-CLO** (Cloverite) dont l'unité de base est également le D4R n'a pas été trouvée par cette technique. Ceci peut être expliqué en raison du volume de maille élémentaire trop important qui nécessiterait une durée de calcul considérable. Parmi les structures hypothétiques intéressantes, les structures T4 et T11 présentent un système de canaux monodimensionnels dont les ouvertures de pores sont délimitées par 12 et 18 tétraèdres respectivement.

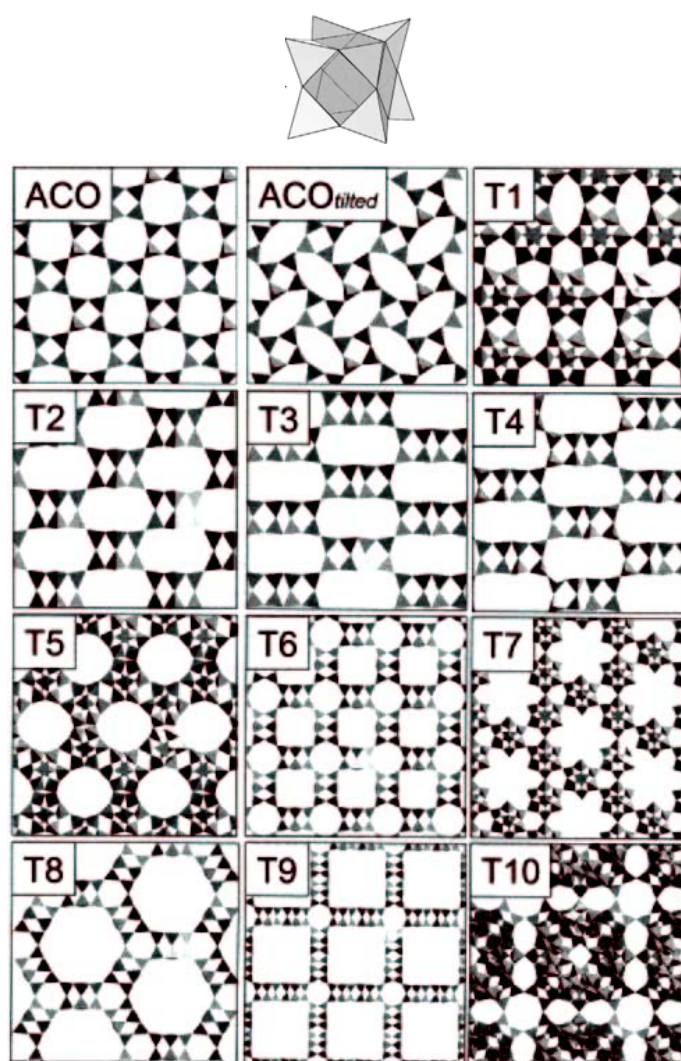


Figure 16. Unité D4R et structures hypothétiques obtenues par la méthode AASBU [135, 136].

Toutes ces méthodes de modélisation moléculaire souffrent du fait que le mécanisme de synthèse des zéolites reste très compliqué et leur mise en œuvre nécessiterait la prise en

compte d'un grand nombre de paramètres. Par exemple, le fait que dans les programmes de simulations un seul type d'atome T soit pris en compte dans les calculs limite considérablement leurs potentialités.

I.4.4 La chimie combinatoire et la synthèse de zéolithes

La chimie combinatoire est fortement utilisée dans l'industrie pharmaceutique, en catalyse, en synthèse de supraconducteurs et s'applique en général aux systèmes dont les synthèses font intervenir de nombreux paramètres et nécessitent un grand nombre d'expériences. Cette stratégie est donc parfaitement adaptée à la synthèse des zéolithes (figure 17).

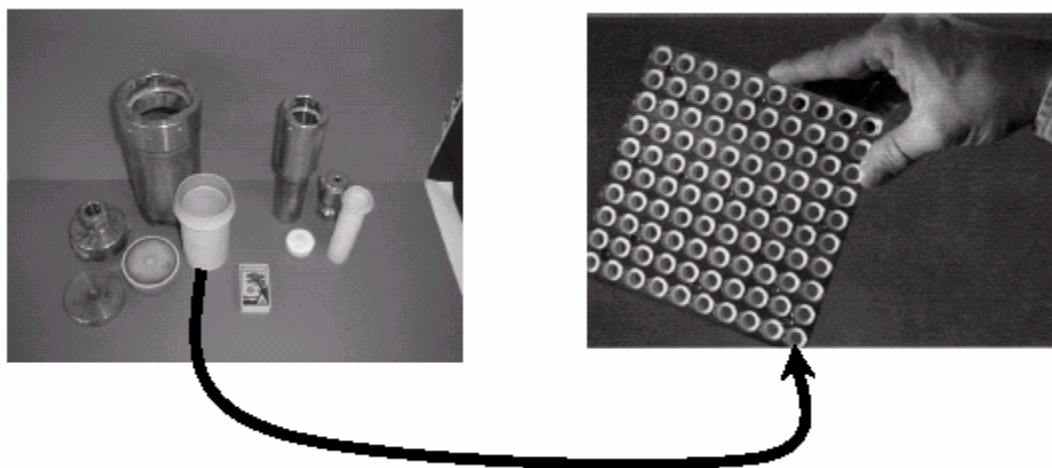


Figure 17. Synthèse de zéolithes : passage de la technique classique à la chimie combinatoire en synthèse des zéolithes. Le nombre de synthèses simultanées passe de 1 à 100 ou 1000 et le volume du mélange réactionnel peut être diminué d'un facteur de 10 à 1000 [137].

L'application de la chimie combinatoire en synthèse de zéolithes apporte de nombreux avantages [138, 139, 140, 141, 142]. On peut citer :

- l'automatisation de toutes les étapes de synthèse (préparation des mélanges réactionnels, filtration, analyse).
- un nombre très important de synthèses simultanées (de 30 à 1000 ou plus).
- l'utilisation de très faibles quantités de réactifs.
- une bonne reproductibilité (toutes les synthèses se font à la même température et pour une même durée).

Différents types de multiautoclaves sont utilisés en synthèse hydrothermale de zéolithes (**figures 17 et 18**). Tous doivent faire face aux conditions sévères d'utilisation (pression et température, pH très basique) et permettre une récupération aisée des produits élaborés.

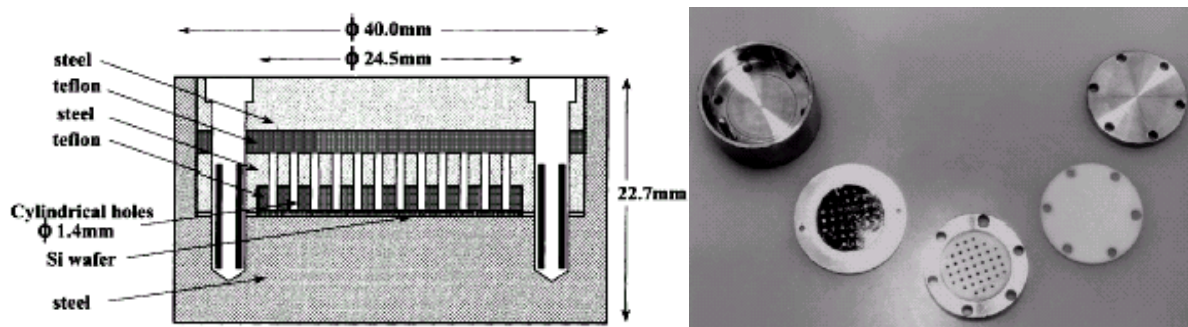


Figure 18. Exemple de multiautoclaves utilisés dans la synthèse de zéolithes par chimie combinatoire (référence [140]).

Généralement les multiautoclaves sont chargés par un système de micropipetage automatisé. Après synthèse, les eaux mères sont séparées des phases solides par capillarité, filtration ou bien par centrifugation. Les phases solides sont ensuite séchées et analysées par diffraction de rayons X avec un diffractomètre muni d'un passeur de microéchantillons automatique. Les phases intéressantes obtenues peuvent être synthétisées à une échelle plus grande (par des méthodes classiques) pour de futures analyses.

La chimie combinatoire peut-être utilisée aussi pour délimiter les domaines de synthèse (rapport Si/Al, alcalinité, température, durée de synthèse...) de zéolithes déjà connues [139, 140, 141, 137]. Pescarmona P et al. ont ainsi étudié la synthèse de la zéolithe Bêta (**BEA**) pour des rapports Si/Al allant de 2,5 jusqu'à 5 [139]. Ils ont observé que pour de petits rapports Si/Al, la zéolithe P1 (**GIS**) est le produit prédominant, la zéolithe Bêta étant obtenue à l'état pur seulement pour des rapports Si/Al et TEA^{+a}/Al de 5 et 1,25 respectivement (**figure 19**).

^a cations tétraéthylammonium

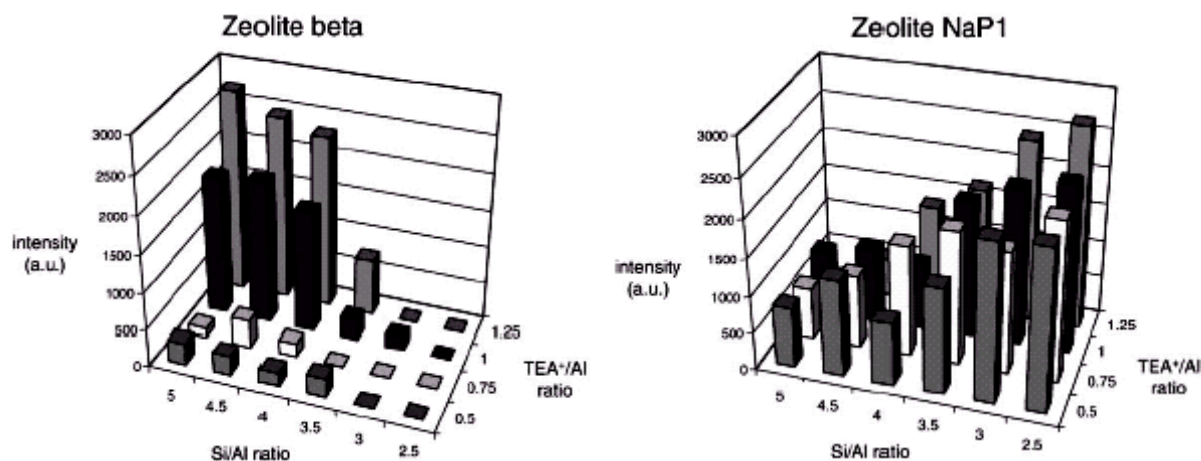


Figure 19. Influence des rapports Si/Al et TEA^+/Al dans la synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) [139].

La chimie combinatoire en synthèse de zéolithes reste limitée à l'étude de systèmes fortement dilués, ce qui restreint considérablement son domaine d'application. Pour résoudre ce problème, de nombreuses équipes ont préféré développer des synthèses en parallèles qui utilisent des volumes de réactifs plus importants (100 μL à 2 mL).

I.5 Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre que les zéolithes présentent un grand intérêt industriel en raison de leurs caractéristiques comme : porosité contrôlée, présence d'une activité catalytique et résistance en conditions dures d'exploitation. Une partie des applications actuelles ou futures des zéolithes comme : l'échange ionique, l'adsorption, la séparation, la catalyse, les photo-commutateurs, les capteurs (détection de gaz), la biochimie mais aussi pour le doublage de fréquence SHG (Second Harmonic Generation) sont mentionnées.

Une revue des nombreux facteurs contrôlent la synthèse de zéolithes (la nature des réactifs et la composition du mélange, le pH, le type de structurant utilisé, le mûrissement, l'ajout de germes, la température, l'agitation et la durée de synthèse) est aussi présentée.

La synthèse de nouvelles zéolithes reste encore en grande partie basée sur l'intuition des chercheurs. C'est pour cette raison que l'utilisation de nouveaux structurants dérivés de molécules organiques ayant déjà conduit à des zéolithes semble être, en l'état actuel des

connaissances, une voix réaliste pour élaborer de nouvelles topologies de charpente. En partant de cette idée nous avons synthétisé des dérivés d'azoniaspiro-amines et étudié leur rôle comme structurants organiques dans la synthèse de zéolithes ainsi que l'influence de leurs caractéristiques (forme, dimensions, fonctionnalité, charge etc...) sur les particularités (taille des cages et/ou des canaux, dimensionnalité du système poreux) des solides microporeux obtenus.

La chimie combinatoire peut être utilisée pour des réactions tests en raison de la faible quantité de réactifs utilisée, mais elle reste limitée à l'étude de systèmes dilués. D'autres techniques comme la modélisation moléculaire commence aussi à se développer, mais le temps ou nous pourrons prédire que telle molécule organique va conduire à telle structure zéolithique semble encore très éloigné.

Références bibliographiques

- [1] KNIGHT C., KINRADE S. D., *J. Phys. Chem. B*, 2000, **106**, 3329.
- [2] BAERLOCHER CH., MEIER W. M., OLSON D. H., “*Atlas of Zeolite Framework Types*” 5th revised edition, Elsevier, 2001.
- [3] CRONSTEDT A., *Akad. Handl. Stockholm*, 1756, **18**, 120.
- [4] EICHHORN H., POGGENDORF, *Ann. Phys. Chem.*, 1858, **105**, 126.
- [5] FRIEDEL G., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 1896, **19** (14), 96.
- [6] McBAIN J. W., “*The sorption of gases and vapors by solids*”, George Routledge & Sons, Londres, 1932, chap 5.
- [7] BRECK D., EVERSOLE W., MILTON R., REED T., THOMAS T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5963.
- [8] REED T., BRECK D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5972.
- [9] BARRER R. M., DENNY P. J., FLANIGEN E. M., *U. S. Patent 3,306,922*, (1967).
- [10] GROSSE R. W. FLANIGEN E. M., *U. S. Patent 4,061,724*, (1977).
- [11] WILSON S. T., LOK B. M., MESSINA C. A., CANNAN T. R., FLANIGEN E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1146.
- [12] PATARIN J., PAILLAUD J. L., KESSLER H., “*Handbook of porous solids*”, Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol. IV, 815.
- [13] BIBBY D. M., DALE M. P., *Nature*, 1985, **317**, 157.
- [14] FLANINGEN E. M., PATTON R. L., *U. S. Patent 4,073,865*, (1978).
- [15] GUTH J. L., KESSLER H., WEY R., “*New developments in zeolite science and technology*”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. Murakami Y., Iijima A., Ward J. W., Elsevier, Amsterdam, 1986, **28**, 121.
- [16] Site Web <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [17] CHELISHCHEV N. F., “*Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use.*”, International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming D. W., Mumpton A., Brockport, New York, 1995, 525.
- [18] SCHMIDT W., “*Handbook of porous solids*”, Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087.
- [19] UPADEK H., KOTTWITZ B., SCHRECK B., *Tenside Surfact. Det.*, 1996, **33**, 385.
- [20] DYER A., “*An introduction to zeolite molecular sieves*”, John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, 1988.

- [21] SHEPELEV YU. F., BUTIKOVA I. K., SMOLIN YU. I., *Zeolites*, 1991, **11**, 287.
- [22] NAGY J. B., BODART P., HANNUS I. KIRICSI I., “*Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*”, DecaGen Ltd., Szeged, 1998.
- [23] MAIRA A. J., LAU W. N., LEE C. Y., YUE P. L., CHAN C. K., YEUNG K. L., *Chem. Eng. Sci.*, 2003, **58**, 959.
- [24] TALU O., *Gas purification and separation*, 1996, **10** (3), 149.
- [25] HSIEH H. P., “Inorganic membranes for separation and reactions”, Membrane science and technologies series, 3, Elsevier, 1996, 311.
- [26] TOMLINSON A. A. G., “*Modern Zeolites, structure and function in detergents and petrochemicals*”, Materials Science Foundations, Ed. Magini M., Wöhlbier F. H., Trans Tech Publications Ltd., 1998, vol. III.
- [27] BHATIA C., “*Zeolite Catalysis: Principles and Applications*”, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
- [28] DWYER F. G., “*Catalysis of Organic Reactions*”, Ed. Moser W. R., Dekker M., New York, 1981, 39.
- [29] CHEN N. Y., GARWOOD W. E., DWYER F. G., “*Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*”, Dekker M. Inc., New York, 1989.
- [30] CHANG C. D., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1983, **25**, 1.
- [31] NOTARI B., “*Innovation in zeolite materials science*”, Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. Grober P.J., Mortier W. J., Vansant E. F., Schultz-Ekloff G., Elsevier, Amsterdam, 1987, **37**, 413.
- [32] GHOBARKAR H., SCHAF O., GUTH U., *Prog Solid St. Chem.*, 1996, **27**, 29
- [33] SCHOMBURG C., ROHLFING Y., SCHULZ-EKLOFF G., WARK M., WOHRLE D., *J. Mater.Chem.*, 2001, **11**, 2014.
- [34] CARO J., MARLOW F., WUBBENHORST M., *Adv. Mater.*, 1994, **6** (5), 413.
- [35] ALBERTI K., HAAS J., PLOG C., FETTING F., *Catal. Today*, 1991, **8**, 509.
- [36] TKACHENKO O. P., SHPIRO E. S., WARK M., SCHULZ-EKLOFF G., JAEGER N. I., *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89** (21), 3987.
- [37] WARK M., SCHULZ-EKLOFF G., JAEGER N. I., *Catal. Today*, 1991, **8**, 467.
- [38] FIFFERI P. G., PASQUALI C., TOCCO M. G., DOMINI-PELLERANO I. M., *Technol. Aliment.* **3** (4), 9.
- [39] van ERP W., KOUWENHOVER H. W., NANNE J. M., *Zeolites*, 1987, **7**, 286.
- [40] XU X., YANG W., LIU J., LIN L., *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 3, 195.

- [41] BARRER R. M., BUYNHAM J. W., BULTITUDE F. W., MEIER W. M., *J. Chem. Soc.*, 1959, 195.
- [42] FLANIGEN E. M., BRECK D. W., *137th Nat. Meeting of the ACS*, Cleveland, Ohio, 1960, 33 M.
- [43] GUTH J.-L., CAULLET P., *J. Chim. Phys.*, 1986, **83**, 155.
- [44] GUTH J.-L., KESSLER H., “*Catalysis and zeolites*”, Ed. Weitkamp J., Puppe L., Springer-Verlag, Berlin, 1999, 1.
- [45] SERRANO D. P., van GRIEKEN R., *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2391.
- [46] BURKETT S. L., DAVIS M. E., *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 4647.
- [47] HOUSSIN C. J. Y., MOJET B. L., KIRSCHHOCK C. E. A., BUSCHMANN V., JACOBS P. A., MARTENS J. A., van SANTEN R. A., *Proceedings of the 13th International Zeolite Conference*, Montpellier, 2001., Ed. Galarneau A., Di Renzo F, Fajula F, Védrine J., 02 O 01.
- [48] KIRSCHHOCK C; E. A., RAVISHANKAR R., van LOOVEREN L., JACOBS P. A., MARTENS J. A., *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4972.
- [49] HAMILTON K., COKER E. N., SACCO A., DIXON A. G. JR., THOMPSON R. W., *Zeolites*, 1993, **13**, 643.
- [50] ANTONIC T., SUBOTIC B., KAUCIC V., THOMPSON R. W., “*Porous materials in environmentally friendly process*”, Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. Kiricsi I., Pal-Borbely G., Nagy J. B., Karge H. G., Elsevier, Amsterdam, 1999, **125**, 13.
- [51] WADLINGER R. L., ONEONTA N. Y., ROSINSKI E. J., ALMONESSON, PLANK C. J., WOODBURY N. J., *U. S. Patent 3,375,205*, (1968).
- [52] SZOSTAK R., “*Handbook of molecular sieves*”, van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [53] ARGAUER R. J.; LANDOLT G. R. *U. S. Patent 3,702,886*, (1972).
- [54] FLANIGEN E. M., BENNET J. M., GROSE R. W., COHEN J. P., PATTON R. L., KIRCHNER R. M., SMITH J. V., *Nature*, 1978, **271**, 512.
- [55] SERRANO D. P., van GRIEKEN R., SANCHEZ P., SANZ R., RODRIGUEZ L., *Microporous and mesoporous materials*, 2001, **46**, 35.
- [56] KIM G. J., AHN W. S., *Zeolites*, 1991, **11**, 745.
- [57] WAGNER P., NAKAGAWA Y., LEE G. S., DAVIS M. E., ELOMARI S., MEDRUD R. C., ZONES S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 263.
- [58] FLANIGEN E. M., *Adv. Chem. Ser.*, 1973, **121**, 119.

- [59] BARER R. M., *Zeolites*, 1981, **1**, 130.
- [60] FRANKLIN K. R., LOWE B. M. “*Zeolites : Facts, Figures, Future*”, Ed. Jacobs P. A., van Santes R.A., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1989, 179.
- [61] ROLLMANN L. D., SCHLENKER J., LAWTON S., KENNEDY C., KENNEDY G., DOREN D., *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7175.
- [62] RUBIN M. K., ROSINSKI E. J. *U. S. Patent 4,331,643*, (1982).
- [63] DWYER F. G., JENKINS E. E., *U. S. Patent 4,287,166*, (1981).
- [64] MILLINI R., CARLUCCIO L., FRIGERIO F., PARKER W., BELLUSSI G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **24**, 199.
- [65] CAMBLOR M. A., BARRETT P. A., DIAZ-CABANAS M.-J., VILLAESCUSA L. A., PUCHE M., BOIX T., PÉREZ E., KOLLER H., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **48**, 11.
- [66] CAMBLOR M. A., CORMA A., DIAZ-CABANAS M.-J., BAERLOCHER C., *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 44.
- [67] DYER A., ENAMY H., *Zeolites*, 1981, **1**, 66.
- [68] REDDY K. R., RAMASWAMY V., KUMAR R., RAMASWAMY A. V., *Zeolites*, 1994, **14**, 326.
- [69] MOINI A., SCHMITT K. D., POLOMSKI R. F., *Zeolites*, 1997, **18**, (2-6), 1.
- [70] TAKEWAKI T., BECK L. W., DAVIS M. E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **33**, 197.
- [71] KUBOTA Y., HONDA T., PLÉVERT J., YAMASHITA T., OKUBO T., SUGI Y., *Catalysis Today*, 2002, **74** (3-4), 271.
- [72] ZONES S. I., *U. S. Patent 5,252,527*, (1993).
- [73] DE WITTE B., PATARIN J., LENOUE D., DELMOTTE L., GUTH J.-L., CHOLLEY T. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **23**, 11.
- [74] VAUGHAN D. E. W., STROHMAIER K. G., *U. S. Patent 4,657,748*, (1987).
- [75] LOK B.M., CANNAN T.R., MESINA C.A., *Zeolites*, 1983, **3**, 282.
- [76] ROSINSKI E. J., RUBIN M. K., PLANK C. J., *U.S. Patent 4,046,859*, (1977).
- [77] VILLAESCUSA L., WHEATLEY P., BULL I., LIGHTFOOT P., MORRIS R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8797.
- [78] POCHEN C., WOODBURY N. J., *U. S. Patent 3,709,979*, (1973).
- [79] VALYOCSIK E. W., *U. S. Patent 4,481,177*, (1984).
- [80] DELPRATO F., DELMOTTE L., GUTH J.-L. HUVE L., *Zeolites*, 1990, **10**, 546.

- [81] BEHRENS P., PANZ C., HUFNAGEL V., LINDLAR B., FREYHARDT C. C., van de GOOR G., *Solid State Ionics*, 1997, **101-103**, 229.
- [82] VIDAL L., MARICHAL C., GRAMLICH V., PATARIN J., GABELICA Z., *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2728.
- [83] VIDAL L., GRAMLICH V., PATARIN J., GABELICA Z., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1998, **35**, 545.
- [84] TSUJI K., DAVIS M. E., *Microporous Materials*, 1997, **11**, 53.
- [85] KUBOTA Y., HELKAMP M. M., ZONES S. I., DAVIS M. E., *Microporous Materials*, 1996, **6**, 213.
- [86] ZONES S. I., NAKAGAWA Y., LEE G. S., CHEN C. Y., YUEN L. T., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **21**, 199.
- [87] COKER E., JANSEN J., MARTENS J., JACOBS P., DIRENZO F., FAJULA F., SACCO A. JR., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **23**, 119.
- [88] SUGIYAMA S., YAMAMOTO S., MATSUOKA O., NOZOYE H., YU J., ZHU G., QIU S., TERASAKI O., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **28**, 1.
- [89] JONES C. W., TSUJI K., DAVIS M. E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **33**, 223.
- [90] JACOBS P. A., MARTENS J. A., "Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites", Elsevier, Amsterdam, 1987, 297.
- [91] SELVAM T., SCHWIEGER W., *Proceedings of the 13th International Zeolite Conference*, Ed. Galarneau A., Di Renzo F, Fajula F, Védrine J., Montpellier, 2001, 02 P 36.
- [92] JOSHI M., PRABHU K., *Cryst. Res. Technol.*, 1988, **23** (4), 561.
- [93] ERNST S., KOKOTAILO G. T., WEITKAMP J., *Zeolites*, 1987, **7**, 180.
- [94] LECHERT H., "Structure and reactivity of modified zeolites", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. Jacobs P. A., Jaeger N. I., Jiru P., Kazansky V. B., Schulz-Ekloff G., Elsevier, Amsterdam, 1984, **18**, 107.
- [95] BRONIC J., SUBOTIC B. SMIT I., DESPOTOVIC Lj. A., "Innovation in zeolite materials science", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. Grober P.J., Mortier W. J., Vansant E. F., Schultz-Ekloff G., Elsevier, Amsterdam, 1988, **37**, 107.
- [96] GINTER D. M., BELL A. T., RADKE C. J., *Zeolites*, 1992, **12**, 742.

- [97] KATOVIĆ A., SUBOTIĆ B., SMIT I., DESPOTOVIĆ Lj. A., CURIĆ M., “*Zeolite synthesis*”, ACS Symposium Series, Ed. Ocelli M. L., Robson H. E., Washington DC, 1989, **398**, 124.
- [98] KERR G. T., *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 1047.
- [99] HOU L.-Y., THOMPSON R. W., *Zeolites*, 1989, **9**, 526.
- [100] EDELMAN R. D., KUDALKAR D. V., *Zeolites*, 1989, **9**, 492.
- [101] GORA L., THOMPSON R. W., *Zeolites*, 1995, **15**, 526.
- [102] MIRSKII Y. V., PIROZHKOV V. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1970, **44**, 1508.
- [103] SZOSTAK R., “*Molecular sieves*”, second edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998.
- [104] CAULETT P., HAZM J., GUTH J. L., JOLY J. F., LYNCH J., RAATZ F., *Zeolites*, 1992, **12**, 240.
- [105] FRANCIS R. J., O’HARE D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, **19**, 3133.
- [106] GORETSKY A. V., BECK L. W., ZONES S. I., DAVIS M. E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **28**, 387.
- [107] NAKAGAWA Y., LEE G. S., HARRIS T. V., YUEN L. T., ZONES S. I., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **22**, 69.
- [108] LEE G. S., ZONES S. I., *J. Solid State Chem.*, 2002, **167**, 289.
- [109] ZONES S. I., *Zeolites*, 1989, **9**, 458.
- [110] NAKAGAWA Y., EVANS S. T., LEE G. S., ZONES S. I., *U.S. Patent 5,939,044*, (1999).
- [111] NAKAGAWA Y., “*Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994*”, Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. Weitkamp J., Karge H. J., Pfeifer H., Hölderich W., Elsevier, Amsterdam, 1994, **84**, 323.
- [112] ZONES S. I., NAKAGAWA Y., YUEN L. T., HARRIS T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7558.
- [113] LEE G., NAKAGAWA Y., HWANG S.-J., DAVIS M., WAGNER P., BECK L., ZONES S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7024.
- [114] ZONES S. I., SANTILLI D. S., “*Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*”, Montreal, 1992, Ed. von Ballmoos R., Higgins J. B., Treacy M. M. J., 171.
- [115] ZONES S. I., OLMSTEAD M. M., SANTILLI D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4195.

- [116] LEWIS D. W., FREEMAN C. M., CATLOW C. R., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 11194.
- [117] WILLOCK D. J., LEWIS D. W., CATLOW C. R. A., HUTCHINGS G. J., THOMAS J. M., *J. Mol. Cat. A : Chemical*, 1997, **119**, 415.
- [118] HARRIS T. V., ZONES S. I., “*Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994*”, Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. Weitkamp J., Karge H. J., Pfeifer H., Hölderich W., Elsevier, Amsterdam, 1994, **84**, 29.
- [119] CIRIC J., *U.S. Patent 3,950,496*, (1976).
- [120] SCHMITT K. D., KENNEDY G. J., *Zeolites*, 1994, **14**, 635.
- [121] LEWIS D. W., WILLOCK D. J., CATLOW C. R. A., THOMAS J. M., HUTCHINGS G. J., *Nature*, 1996, **382**, 604.
- [122] THOMAS J. M., LEWIS D. W., *Z. Phys. Chem.*, 1996, **197**, 37.
- [123] LEWIS D. W., SANKAR G., WYLES J. K., THOMAS J. M., CATLOW C. R. A., WILLOCK D. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36** (23), 2675.
- [124] SMITH J. V., *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 149.
- [125] SHOEMAKER D. P., ROBSON H. E., BROUSSARD I., *ACS Adv. Chem. Ser.*, 1973, **121**, 106.
- [126] LOBO R. F., TSAPATSIS M., FREYHARDT C., CHAN I., CHEN C-Y., ZONES S. I., DAVIS M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3732.
- [127] SMITH J. V., DYTRYCH W. J., *Nature*, 1984, **309**, 607.
- [128] DAVIS M. E., SALDARRIAGA C., MONTES C., GARCES J., *Nature*, 1988, **331**, 698.
- [129] JIN Q., ZHU S., SUN P., LI B., GUO Z., DING D., *J. Mol. Struct.*, 1998, **470**, 277.
- [130] AKPORIAYE D. E., PRICE G. D., *Zeolites*, 1989, **9**, 23.
- [131] LI B., SUN P., JIN Q., DING D., *Zeolites*, 1996, **17**, 424.
- [132] LI B., JIN Q., GUO Z., DING D., SUN P., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **31**, 123.
- [133] BOISEN M. B. Jr., GIBBS G. V., O'KEEFFE M., BARTELMERHS K. L., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 29, 219.
- [134] DRAZNIIEKS C. M., NEWSAM J. M., GORMAN A. M., FREEMAN C; M., FERÉY G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39** (13), 2270.
- [135] MELLOTT-DRAZNIIEKS C., GIRARD S., FERÉY G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 15326.
- [136] FERÉY G., MELLOTT-DRAZNIIEKS C., LOISEAU T., *Solid State Science*, 2002, **5**, 79.

- [137] AKPORIAYE D., DAHL I., KARLSSON A., PLASSEN M., WENDELBO R., BEM D. S., BROACH R. W., LEWIS G. J., MILLER M., MOSCOSO J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **48**, 367.
- [138] NEWSAM J. M., BEIN T., KLEIN J., MAIER W. F., STICHERT W., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **45**, 355.
- [139] PESCARMONA P. P., ROPS J. J. T., van der WAAL J. C., JANSEN J. C., MASCHMEYER T., *J. Mol. Cat. A : Chemical*, 2002, **3474**, 1.
- [140] KLEIN J., LEHMANN C. W., SCHMIDT H.-W., MAIER W. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37** (24), 3369.
- [141] AKPORIAYE D. E., DAHL I. M., KARLSSON A., WENDELBO R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37** (5), 609.
- [142] SCHEIDTMANN J., WEIß P. A., MAIER W. F., *Appl. Catal. A General*, 2001, **222**, 79.

CHAPITRE II

Protocoles de synthèse et techniques
expérimentales

CHAPITRE II. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	58
II.1 Réactifs	58
II.1.1 Réactifs inorganiques	58
II.1.2 Structurants organiques	59
II.2 Modes opératoires des synthèses de structurants organiques	62
II.3 Synthèses hydrothermales de zéolithes	62
II.3.1 Synthèses en milieu basique	63
II.3.2 Synthèses en milieu fluoré	63
II.4 Traitement thermique des échantillons	64
II.5 Techniques de caractérisation	64
II.5.1 Microscopie optique et électronique à balayage	64
II.5.2 Diffraction de rayons X	65
II.5.3 Résonance Magnétique Nucléaire	67
II.5.3.1 Résonance Magnétique Nucléaire du liquide	67
II.5.3.2 RMN du solide avec rotation à l'angle magique (RAM)	67
II.5.3.3 RMN du solide avec polarisation croisée (PC - RAM)	68
II.5.4 Analyses thermiques	70
II.5.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
II.5.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD)	70
II.5.5 Analyse élémentaire	71
II.5.5.1 Analyse chimique	71
II.5.5.2 Analyse par microsonde électronique (EDX)	71
II.5.5.3 Analyse par RMN du liquide	71
II.5.6 Manométrie d'adsorption d'azote	72
II.5.6.1 Détermination de la surface spécifique et du volume microporeux	73
II.5.6.2 Détermination de la distribution en taille des pores	73
II.6 Modélisation moléculaire	74
Références bibliographiques	74

CHAPITRE II. Protocoles de synthèse et techniques expérimentales

II.1 Réactifs

II.1.1 Réactifs inorganiques

Les sources minérales utilisées au cours de ce travail sont regroupées dans le **tableau 1**.

Tableau 1. Liste des réactifs inorganiques utilisés.

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
silicium	TEOS (tétraéthoxysilane) $\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_3$	> 98 %	Fluka
	Aérosil A 200	> 98 %	Degussa
	LUDOX HS-40 (silice colloïdale)	40 % SiO_2 , 60 % H_2O	Aldrich
aluminium	isopropoxyde d'aluminium $\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$	> 98 %	Aldrich
	hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$	79,7 % Al_2O_3	Fluka
	sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	51,35 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 48,65 % H_2O	Fluka
	aluminium métal	99,9 %	Fluka
germanium	oxyde de germanium amorphe GeO_2	99,9 % GeO_2	Aldrich
cations alcalins	hydroxyde de sodium NaOH	> 98 %	Fluka
	hydroxyde de potassium KOH	> 86 %	Prolabo

Tableau 1 suite. Liste des réactifs inorganiques utilisés.

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
fluor	acide fluorhydrique HF	40 %	CARLO ERBA
	fluorure d'ammonium NH ₄ F	99,9 %	Aldrich
argent	nitrate d'argent AgNO ₃	> 98 %	Fluka
	oxyde d'argent (Ag ₂ O)	> 98 %	Aldrich

II.1.2 Structurants organiques

Les molécules organiques utilisées comme structurants organiques lors des synthèses hydrothermales sont données dans le **tableau 2**. Pour cette étude, la plupart des structurants organiques ont été synthétisés au laboratoire (synthèse LMM). Les protocoles de synthèse ainsi que les caractéristiques des structurants sont donnés en **annexe I**.

Tableau 2. Caractéristiques des molécules organiques testées comme agents structurants lors des synthèses hydrothermales.

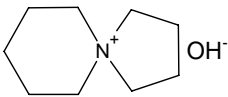
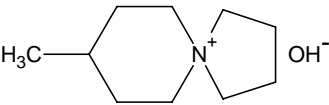
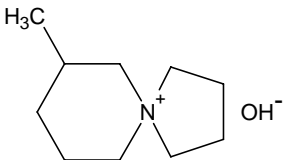
Molécule organique (numéro donné à l'agent structurant)	Formule développée
5-azoniaspiro[4,5]décane hydroxyde (synthèse LMM I)	
8-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane hydroxyde (synthèse LMM II)	
7-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane hydroxyde (synthèse LMM III)	

Tableau 2 suite. Caractéristiques des molécules organiques testées comme agents structurants lors des synthèses hydrothermales.

Molécule organique (numéro donné à l'agent structurant)	Formule développée
6-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane hydroxyde (synthèse LMM IV)	
1-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane hydroxyde (synthèse LMM V)	
1,6-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane hydroxyde (synthèse LMM VI)	
(6 <i>R</i> ,10 <i>S</i>)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro [4,5]décane hydroxyde (synthèse LMM VIII)	
6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane hydroxyde, mélange cis,trans (synthèse LMM IX)	
6,8-diazoniadispiro[5.1.5.3]hexadécane dihydroxyde (synthèse LMM XII)	
7,9-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane hydroxyde (synthèse LMM XIV)	
2,4,10,12-tétraméthyl-6,9-diazoniadispiro [5.2.5.2]hexadécane dihydroxyde (synthèse LMM XV)	

Tableau 2 suite. Caractéristiques des molécules organiques testées comme agents structurants lors des synthèses hydrothermales.

Molécule organique (numéro donné à l'agent structurant)	Formule développée
6,9-diazoniadispiro[5.2.5.2]hexadécane dihydroxyde (synthèse LMM XVI)	
N, N, N', N' -tétraéthyl-exo,exo-bicyclo [2,2,2]oct-7-ene-2,3 ;5,6-dipyrrolidine dihydroxyde (synthèse LMM XVII)	
1-azoniatricyclo[4 .4.4.0 ^{1.6}]tétradécane hydroxyde (synthèse LMM XIX)	
méthyl-spartéine hydroxyde (synthèse LMM XXIV)	
dichloro-1,2-bis(2'-tétrahydropyrimidyl)- éthan (LCCO, ULP, Strasbourg, XX) ^a	
dichloro-1,2-bis-(1H-benzimidazol-2-yl)- éthan (LCCO, ULP, Strasbourg, XXV)	
4, 7, 13, 16, 21, 24-hexaoxa-1, 10-diaza- bicyclo[8.8.8]hexacosane (Kriptofix 222) (XXVII , Acros, 99,9 %)	

^a synthèse réalisée au LCCO à Strasbourg. Je tiens à remercier Professeurs J. M. Planeix et W. Hosseini pour la synthèse des cations bis-amidinium.

II.2 Modes opératoires des synthèses de structurants organiques

Dans la majorité des cas les agents structurants, initialement sous forme de sels d'halogénures, ont été traités avec Ag_2O pour les transformer dans leur forme hydroxyde. La quantité d'ions OH^- présents dans les solutions ainsi obtenues est déterminée par titrage acidimétrique (HCl 1M). Les résultats sont comparés à ceux obtenus par dosage du structurant organique par RMN du liquide de ^1H (dioxane comme étalon interne). Généralement le taux de transformation $\text{R}^{x+}\text{Br}^-_x \rightarrow \text{R}^{x+}\text{OH}^-_x$ (avec $x = 1$ ou 2) est très proche de 100 %.

II.3 Synthèses hydrothermales de zéolithes

Les synthèses hydrothermales ont été effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable revêtus d'une chemise en Téflon[®]. Le volume total d'un autoclave utilisé est de 20 cm^3 , mais le volume utile est d'environ 15 cm^3 . Pour des synthèses tests, et dans le cas des synthèses nécessitant des structurants coûteux ou obtenus en faible quantité, nous avons utilisé un multiautoclave contenant 16 réacteurs d'un volume de 2 cm^3 chacun, mais dont le volume utile est d'environ 1,5 cm^3 (**figure 1**).

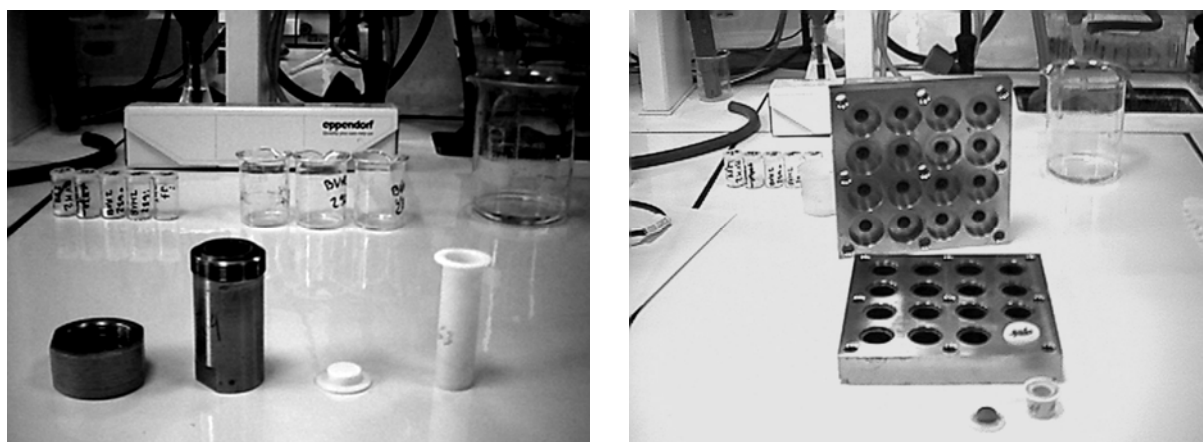


Figure 1. Photo d'un autoclave de 20 ml et de sa chemise en Téflon[®] (à gauche) et du multiautoclave (à droite).

II.3.1 Synthèses en milieu basique

Dans tous les cas, les synthèses sont effectuées selon un même protocole. Dans un bêcher contenant une solution d'agent structurant dans sa forme OH^- et sous agitation, on ajoute la quantité nécessaire d'hydroxyde de sodium ou de potassium (si nécessaire), puis la source d'aluminium (si nécessaire), la source de germanium (si nécessaire) et la source de silice. Le gel ainsi obtenu est agité pendant une demi-heure puis introduit dans la chemise en Téflon[®] d'un autoclave. Ce dernier est placé dans une étuve chauffée à une température fixe pendant une durée allant de 2 jours à 2 mois suivant le mode opératoire. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à 80°C dans une étuve.

Après chaque utilisation, les chemises en Téflon[®] sont placées dans l'acide fluorhydrique à 40 % pendant 24 h, puis rincées à l'eau distillée; ceci assure une destruction complète des cristaux résiduels éventuels provenant d'une précédente synthèse.

II.3.2 Synthèses en milieu fluoré

Le procédé de préparation du mélange réactionnel est le suivant. Dans un bêcher en polypropylène qui contient la solution d'agent structurant dans sa forme OH^- est ajoutée la source de silice (TEOS tétraéthoxysilane) (lorsqu'une source de germanium est utilisée, celle-ci est introduite en premier), le mélange est maintenu sous agitation pour éliminer l'éthanol issu de l'hydrolyse du TEOS et l'éventuel excès d'eau provenant de la solution du structurant organique. La source des ions F^- est alors ajoutée. Lors de cette dernière opération, le gel qui en résulte est très épais et une agitation manuelle avec une spatule en Téflon[®] est nécessaire. Après homogénéisation, le gel est introduit dans la chemise en Téflon[®] de l'autoclave. Ce dernier est placé dans une étuve chauffée à une température fixe pendant une durée allant de 2 jours à 2 mois suivant le mode opératoire.

Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à l'eau courante et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à 80°C dans une étuve.

II.4 Traitement thermique des échantillons

De manière générale, la procédure de calcination utilisée pour les matériaux synthétisés dans cette étude est la suivante. Le produit à calciner, étalé en couche fine dans un creuset, est placé dans un four à moufle (NAGAT) équipé d'un régulateur de température (Gulton, West 2050). Les calcinations sont réalisées en général sous air. Pour les calcinations sous oxygène, un four tubulaire est utilisé (débit $1\text{ cm}^3/\text{s}$). La montée en température comprend un palier à 200°C (1-2 heures) destiné à déshydrater le produit dans des conditions douces et limiter ainsi les phénomènes de désalumination par la vapeur d'eau. Une seconde montée en température ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) permet d'amener l'échantillon à la température de calcination (entre 500 et 900°C selon les cas). Cette température sera précisée au cas par cas. Le refroidissement est contrôlé par l'inertie du four.

II.5 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus par synthèse hydrothermale. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous.

II.5.1 Microscopie optique et électronique à balayage

Les produits synthétisés ont été systématiquement étudiés à l'aide d'un microscope optique (NIKON Alphaphot-2 YS2 doté d'une caméra digitale SONY) qui permet de déterminer la taille et la forme des cristaux, ainsi que la présence éventuelle de phases annexes cristallisées ou amorphes. L'analyse en lumière polarisée fournit des renseignements quant aux propriétés optiques des cristaux (anisotropie, symétrie, macle).

Dans certains cas, surtout lorsque la taille des cristaux est trop petite, une observation par microscopie électronique à balayage est effectuée. Le microscope utilisé est du type Philips XL 30. Les cristaux sont déposés sur un adhésif puis métallisés (10-20 nm d'or) par pulvérisation cathodique.

II.5.2 Diffraction de rayons X

Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre STOE STADI-P en mode Debye-Scherrer utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le monochromateur avant utilisé est un cristal courbe de germanium (plan (111)) qui permet d'obtenir un rayonnement parfaitement monochromatique. L'appareil est aussi équipé d'un détecteur linéaire PSD (Position Sensitive Detector). Les échantillons étudiés ont été placés, après broyage, dans des tubes de Lindemann de 0,3 mm de diamètre.

L'identification des phases cristallisées peut être réalisée grâce au logiciel PCPDFwin2.1 et la suite de logiciels Philips X'Pert par comparaison du diffractogramme de l'échantillon avec ceux contenus dans les bases de données PDF-1 et PDF-2 de l'ICDD (International Centre 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 DICVOL91 [3, 4]). Pour l'affinement des paramètres de maille, le silicium est utilisé comme référence.

Analyse structurale à partir du diffractogramme de poudre

Deux cas peuvent se présenter. Soit la structure est inédite, soit la morphologie de la charpente est déjà répertoriée. Ce dernier cas est fréquent dans l'étude structurale des charpentes zéolithiques connues. En effet, la présence d'un nouveau structurant au sein de la charpente zéolithique de topologie connue, induit des changements dans l'intensité relative des raies de diffraction. La méthode Rietveld est alors tout à fait appropriée et peut être utilisée directement pour positionner les espèces hôtes par étude des cartes Fourier différences. Elle nécessite la connaissance des paramètres de maille, du groupe d'espace et également d'un modèle structural.

Pour un nouveau composé cristallisé, la détermination de la structure peut être effectuée à partir du diffractogramme de poudre. Cependant le diffractogramme doit présenter une bonne résolution. Si le diffractomètre du laboratoire ne donne pas la résolution requise, un enregistrement avec un rayonnement synchrotron est alors envisagé. La détermination de

la structure nécessite la connaissance des paramètres de maille, du groupe d'espace et de la composition chimique par maille. Une fois ces données acquises, l'analyse structurale est menée à l'aide du logiciel EXPO [5, 6]. Ce dernier intègre le programme EXTRA qui permet l'extraction des amplitudes des facteurs de structure selon la méthode Le Bail [7], et SIRPOW.92 [8], programme de résolution de structure par méthodes directes spécialement conçue pour les données de poudre. La solution proposée (jeu de coordonnées atomiques) est alors affinée par la méthode Rietveld avec le programme GSAS (General Structure Analysis System) [9].

Différents facteurs de mérite, déterminés à partir des données expérimentales et calculées, permettent de juger de la validité de l'affinement. Les facteurs utilisés par GSAS sont R_F , R_F^2 , R_P , wR_P , R_{exp} et χ^2 . Plus les valeurs de ces derniers sont faibles et plus l'affinement est de bonne qualité. Ces facteurs sont déterminés par les relations suivantes :

$$R_F = \frac{\sum |F_o - sF_c|}{\sum F_o} \quad \text{où : } \begin{array}{l} F_o : \text{facteur de structure observé} \\ F_c : \text{facteur de structure calculé} \\ s : \text{facteur d'échelle} \end{array}$$

$$R_F^2 = \frac{\sum |F_o^2 - sF_c^2|}{\sum F_o^2}$$

$$R_P = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad \text{où : } \begin{array}{l} I_o : \text{intensité observée} \\ I_c : \text{intensité calculée} \end{array}$$

$$wR_P = \sqrt{\frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{\sum w(I_o)^2}} \quad \text{où : } w = 1/I_o$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w(I_o)^2}} \quad \text{où : } \begin{array}{l} N : \text{nombre de réflexions observées} \\ P : \text{nombre de paramètres affinés} \end{array}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{N - P}$$

II.5.3 Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de connaître l'environnement proche d'un noyau considéré (ordre à courte distance). Cette technique est basée sur l'interaction de noyaux atomiques possédant un moment magnétique μ non nul, avec un champ magnétique externe B_0 . Cette interaction génère par effet Zeeman des niveaux énergétiques entre lesquels peuvent se produire des transitions suite à l'application d'une onde de type radiofréquence. Dans le cas de l'étude des solides par RMN, l'anisotropie de déplacement chimique, l'existence d'interactions de type dipolaire ou quadripolaire conduit à un fort élargissement des signaux comparativement à celui habituellement observé en solution. Différentes méthodes spécifiques à la RMN du solide permettent de diminuer ces interactions.

II.5.3.1 Résonance Magnétique Nucléaire du liquide

Les spectres RMN du liquide de ^1H , ^{13}C et ^{19}F ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER 400. Pour l'identification et la vérification de la pureté des structurants organiques la RMN du liquide de ^1H a été utilisée. L'échantillon à analyser (environ 20 mg) est introduit dans un tube en verre de diamètre extérieur de 5 mm. Pour le dosage du structurant présent dans le matériau "brut de synthèse" nous avons utilisé des tubes en Téflon[®] de 4 mm diamètre extérieur résistants à l'acide fluorhydrique, le produit étant dissous dans cet acide (voir § II.5.5.3).

II.5.3.2 RMN du solide avec rotation à l'angle magique (RAM)

Les différents spectres RMN du solide ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre haute résolution BRUKER DSX 400 (champ statique de 9,4 Tesla) équipés d'une sonde permettant la rotation à l'angle magique (RAM).

Contrairement à la RMN du liquide où les spectres obtenus sont bien résolus, grâce aux mouvements browniens (rotation, translation des molécules), on observe en phase solide un élargissement des raies de résonance. Ce phénomène est dû aux couplages dipolaires

existants entre les moments magnétiques des noyaux, mais aussi à l'anisotropie des cristaux qui provoque une anisotropie de déplacement chimique. Cet élargissement peut être diminué par rotation rapide de l'échantillon selon un axe incliné d'un angle $\theta = 54^\circ 44'$ par rapport à la direction de champ magnétique externe (Rotation à l'Angle Magique, RAM). Les deux termes, couplages dipolaires et anisotropie des cristaux contiennent une dépendance angulaire de type $(3\cos^2\theta - 1)$. Ces dépendances s'annulent si θ prend la valeur magique $54^\circ 44'$.

En général pour les échantillons "brut de synthèse" la technique RAM + DEC (découplage) a été utilisée pour éliminer l'élargissement des pics dû à la présence de protons au voisinage des atomes de silicium appartenant aux molécules de structurant, à l'eau ou aux groupes OH.

II.5.3.3 RMN du solide avec polarisation croisée (PC - RAM)

L'abondance isotopique naturelle faible de certains noyaux engendre de grandes difficultés lors de leur étude par RMN du solide. La technique de polarisation croisée consiste à irradier les noyaux abondants (généralement ^1H) puis à transférer leur aimantation sur les spins du noyau moins abondant ou moins sensible à étudier. Cette technique facilite l'étude des noyaux comme ^{13}C et ^{29}Si . Cette méthode permet également de différencier, pour un même élément, les composantes liées ou non à des protons.

Nous avons aussi utilisé une technique de polarisation croisée (RMN PC - RAM ^{19}F - ^{29}Si) pour attribuer les signaux des spectres RMN RAM de ^{29}Si aux différents sites cristallographiques Si de la zéolithe Mu-26 et mettre en évidence les sites Si liés directement au fluor. Les transferts de polarisation se font en effet d'autant mieux que les noyaux F et Si sont proches ou liés chimiquement. Ainsi la modification du temps de contact (temps pendant lequel le transfert d'énergie est autorisé), permet de différencier les différents sites cristallographiques. Pour les temps de contact les plus courts, on observe les sites silicium les plus proches des atomes de fluor. Contrairement à la technique RMN RAM, la technique de polarisation croisée ne permet pas d'analyses quantitatives.

Les conditions d'enregistrement des spectres RMN RAM et RMN PC - RAM sont regroupées dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Caractéristiques des noyaux étudiés et conditions générales d'enregistrement des spectres par RMN RAM et RMN PC - RAM.

Noyau	^1H	^{29}Si	^{27}Al	^{19}F
Spectromètre	DSX400			
Spin	1/2	1/2	5/2	1/2
Référence	TMS ^(a)	TMS ^(a)	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	CFCl_3
Champ magnétique (T)	9,4			
Angle d'impulsion	$\pi/2$	$\pi/6$	$\pi/12$	$\pi/2$
RMN RAM				
Noyau	^1H	^{36}Si	^{27}Al	^{19}F
Durée de l'impulsion (μs)	7,6	1,6	0,7	3,8
Temps de recyclage (s)	5	80	1	60
Fréquence de rotation (kHz)	4	4	10	10-20
RMN PC - RAM				
	$^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$			$^{19}\text{F} - ^{29}\text{Si}$
Durée de l'impulsion (μs)	8			7
Temps de recyclage (s)	3			72
Vitesse de rotation (kHz)	4			4-20
Temps de contact (μs)	200			200-2000

^atétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

Dans le cas où des conditions particulières d'enregistrement ont été utilisées, celles-ci seront indiquées dans la légende du spectre avec les notations suivantes :

N_s nombre de scans

D_1 durée de l'impulsion (μs)

T_c temps de contact (μs)

T_r temps de recyclage

v_R fréquence de rotation du spinner

II.5.4 Analyses thermiques

II.5.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage d'un échantillon et permet de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux "bruts de synthèse". Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur LABSYS SETARAM sous air (1 dm³/h), avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sur une gamme de températures allant de 20 à 1100°C.

II.5.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette méthode permet d'étudier l'élimination thermique des molécules organiques occluses dans les micropores des matériaux "bruts de synthèse" par l'enregistrement au cours du chauffage des variations enthalpiques (endothermiques ou exothermiques) liées aux réactions de désorption ou de décomposition. Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline où tout départ de molécules entraîne une différence de température ΔT entre la référence et le produit analysé, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic. La transformation est exothermique si $\Delta T > 0$ et endothermique si $\Delta T < 0$.

Les enregistrements peuvent être réalisés sous différentes atmosphères, le plus souvent l'air, l'oxygène ou l'argon. L'évacuation d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous atmosphère oxydante (O₂ ou air) en raison de la combustion des molécules organiques.

Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur LABSYS SETARAM sous air (1 dm³/h), avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sur une gamme de températures allant de 20 à 1100°C.

II.5.5 Analyse élémentaire

II.5.5.1 Analyse chimique

Ces analyses portent sur les éléments Si, Al, Ge, F, C, N et ont été réalisées par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. à Solaize. Les éléments Si, Al, Ge sont dosés après minéralisation par voie humide (mélange d'acides) par la technique ICP AES (Induced Coupled Plasma, Atomic Energy Spectroscopy). Le fluor est dosé à l'aide d'une électrode spécifique après minéralisation par fusion alcaline. Le carbone et l'azote sont analysés après transformation en CO₂ et N₂ respectivement, par combustion à 1000°C de 1 à 2 mg d'échantillon dans un excès d'oxygène pour le carbone et dans un mélange He (3 %) - O₂ pour l'azote. Les oxydes d'azote sont alors réduits en azote par traitement au cuivre métallique à 500°C. CO₂ et N₂ sont titrés respectivement par méthodes coulométrique et catharométrique.

II.5.5.2 Analyse par microsonde électronique (EDX)

Pour certains échantillons les analyses des éléments Si, Al, Ge et F ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 équipé d'une sonde d'analyse EDX ("Energy Dispersive X-ray fluorescence") 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 1 µm et la profondeur d'analyse d'environ 3 à 5 µm, les cristaux, pour une analyse, doivent présenter des dimensions au minimum de l'ordre de 5 à 10 µm.

Afin de déterminer l'homogénéité ou l'inhomogénéité de la répartition des éléments comme par exemple celle de l'aluminium dans les aluminosilicates ou du germanium dans les germanosilicates, nous avons réalisé des cartographies X de nos échantillons.

II.5.5.3 Analyse par RMN du liquide

Le dosage de l'agent structurant organique dans les zéolithes a été effectué après dissolution des matériaux "bruts de synthèse" dans HF 40% et ajout d'une solution de concentration connue (2×10^{-2} M) de dioxane (étalon interne), suivie de l'enregistrement du

spectre RMN du liquide de ^1H . Cette méthode permet de déterminer la quantité de structurant organique présent dans les pores de la zéolithe mais aussi de vérifier si le structurant n'est pas détruit pendant le traitement hydrothermal. A titre d'exemple, les spectres RMN du liquide de ^1H obtenus pour la zéolithe Mu-26 sont donnés sur la **figure 2**. Nous pouvons observer que le structurant organique reste intact après synthèse hydrothermale et celui-ci peut être facilement dosé en comparant l'aire des pics avec celui du dioxane. Le fluor dans les zéolithes synthétisées en milieu fluorure a été dosé par RMN du liquide de ^{19}F après dissolution de la zéolithe dans une solution de NaOH 40 % en ajoutant une solution d'acide trifluoroacétique (CF_3COOH) de concentration connue comme étalon interne.

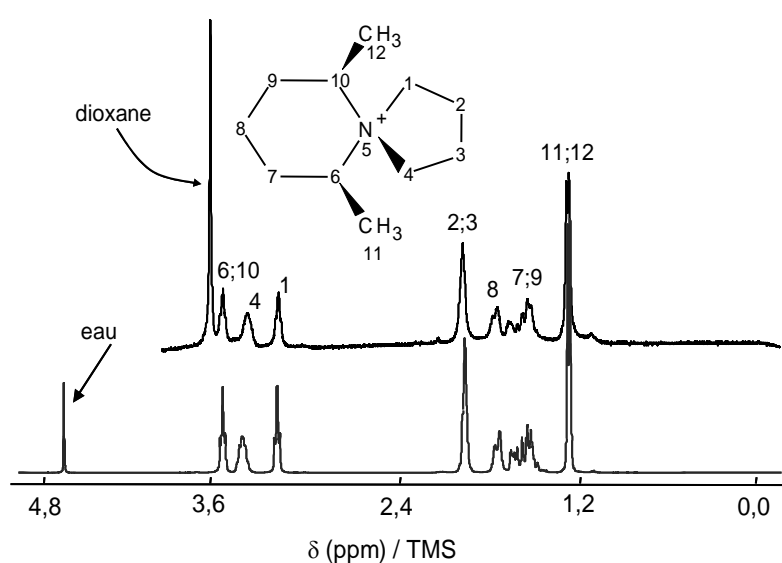


Figure 2. Dosage par RMN du liquide de ^1H du structurant organique utilisé pour la synthèse de la zéolithe Mu-26. En bas : le spectre du structurant avant synthèse hydrothermale, en haut : spectre de la solution après dissolution de la zéolithe Mu-26 (81,55 mg) dans HF 40 % et ajouts de 1 ml de solution de dioxane (2×10^{-2} M, étalon interne) puis de D_2O .

II.5.6 Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote sert à déterminer les caractéristiques texturales des solides (surface spécifiques, distribution en taille des pores). L'étude est conduite à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010 D. L'échantillon étudié (environ 50 mg) est pesé avec précision dans un tube en verre. Le tube est garni d'un insert (tube en verre scellé aux deux extrémités) destiné à diminuer le volume mort. L'activation (pour libérer la surface du solide) est réalisée dans les conditions typiques suivantes : par chauffage à 90°C sous vide

poussé (10^{-2} Torr) pendant 1 heure, puis la température est montée à 350°C pendant 10 heures. La pression résiduelle dans le tube est de 2.10^{-3} Torr avant l'analyse. Le tube est de nouveau pesé pour déterminer précisément la quantité de produit dégazé. Le tube est immergé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide ($T = 77\text{ K}$). L'isotherme est déterminée selon une table de pressions relatives de 70 points. Les données ($p/p_0 = f(V_{\text{adsorbé}})$) de l'isotherme sont ensuite traitées pour extraire les informations désirées (surface spécifique, volume poreux et taille des pores).

II.5.6.1 Détermination de la surface spécifique et du volume microporeux

La surface spécifique des matériaux est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode BET [10]. La surface spécifique est obtenue en appliquant l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_{\text{mono}} * N * \sigma}{V_m} = V_{\text{mono}} * 4,35$$

V_{mono} = volume de la monocouche ($\text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$)

N = Nombre d'Avogadro = $6,023.10^{23}$

σ = surface de projection de la molécule d'azote = $16,2 \text{ \AA}^2$

V_m = volume molaire du gaz = $22,414 \text{ L/mol}$ dans les conditions normales de température et pression

L'unité de S_{BET} est $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Le volume microporeux est déterminé à l'aide de la méthode de l' α_s -plot [11].

II.5.6.2 Détermination de la distribution en taille des pores

Il existe de nombreuses méthodes de calcul de la distribution en taille des pores, adaptées à des cas précis dans la plupart du temps. Dans notre cas nous avons utilisée la méthode Horvath-Kawazoe [12] adaptée aux micropores cylindriques par Saito et Foley [13]. Le modèle nécessite l'introduction de coefficients d'interaction entre la molécule d'azote et l'adsorbant. Ces coefficients dépendent entre autres de la polarisabilité et de la susceptibilité magnétique des atomes d'oxygène dont les valeurs exactes ne sont pas parfaitement connues, ils sont fonction de la structure et des éléments présents.

II.6 Modélisation moléculaire

Par des calculs de minimisation d'énergie, la modélisation moléculaire permet de visualiser les espèces organiques utilisées au cours de ce travail afin de déterminer leurs différentes caractéristiques (forme, taille, encombrement maximum etc.). La modélisation moléculaire permet également de visualiser la position des espèces structurantes à l'intérieur d'une charpente microporeuse. Les différents essais de modélisation moléculaire ont été réalisés à l'aide d'une station de calcul Silicon Graphics avec le logiciel Cerius2 [14].

Références bibliographiques

- [1] WERNER P.E., ERIKSSON L., WESTDHAL M., *J. Appl. Crystallogr.*, 1985, **18**, 367.
- [2] VISSER J., *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 89.
- [3] LOUER D., LOUER M., *J. Appl. Crystallogr.*, 1972, **5**, 271.
- [4] BOULTIF A., LOUER D., *J. Appl. Crystallogr.*, 1991, **24**, 987.
- [5] ALTOMARE A., BURLA M.C., CASCARANO G., GIACOVAZZO C., GUAGLIARDI A., MOLITERNI A. G., POLIDORI G., *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 842.
- [6] ALTOMARE A., CASCARANO G., GIACOVAZZO C., GUAGLIARDI A., BURLA M.C., POLIDORI G., CAMALLI M., *J. Appl. Crystallogr.*, 1994, **27**, 435.
- [7] LE BAIL A., DUROY H., FOURQUET J., *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447.
- [8] CASCARANO G., FAVIA L., GIACOVAZZO C., *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, **25**, 267.
- [9] LARSON A.C., VON DREELE R.B., LANSCE, MS-H 805, Los Alamos National Laboratory, 1995.
- [10] BRUNAUER S., EMETT P.H., TELLER E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- [11] ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K. S. W., "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and application", Academic Press: London (1999).
- [12] HORVATH G., KAWAZOE K., *J. Chem. Eng. Japan*, 1983, **16**, 470.
- [13] SAITO A., FOLEY H. C., *AIChE J.*, 1991, **37**, 429.
- [14] Accelrys Inc., Cerius² Modeling Environment, Release 4.2MS, San Diego: Accelrys Inc., 2000.

CHAPITRE III

Synthèse de silicates et d'aluminosilicates
microporeux en milieu basique et en
présence de diverses amines cycliques

CHAPITRE III. SYNTHÈSE DE SILICATES ET D'ALUMINOSILICATES MICROPOREUX EN MILIEU BASIQUE ET EN PRÉSENCE DE DIVERS CATIONS AMMONIUM CYCLIQUES 77

III.1 Introduction.....	77
III.2 La zéolithe ZSM-12 (MTW).....	78
III.2.1 Rappel bibliographique.....	78
III.2.2 Synthèse de la zéolithe ZSM-12.....	81
III.2.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe ZSM-12.....	84
III.2.3.1 Diffraction de rayons X.....	84
III.2.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	85
III.2.3.3 Analyse chimique.....	86
III.2.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	86
III.2.3.4.1 ATG – ATD de la zéolithe ZSM-12 purement silicique.....	86
III.2.3.4.2 ATG – ATD de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique.....	88
III.2.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si.....	89
III.2.3.5.1 RMN RAM de ²⁹ Si d'une zéolithe ZSM-12 purement silicique.....	90
III.2.3.5.2 RMN RAM de ²⁹ Si de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique.....	91
III.2.4 Conclusions.....	92
III.3 La zéolithe SSZ-31.....	93
III.3.1 Rappel bibliographique.....	93
III.3.2 Synthèse de la zéolithe SSZ-31.....	97
III.3.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe SSZ-31.....	98
III.3.3.1 Diffraction de rayons X.....	98
III.3.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	100
III.3.3.3 Analyse chimique.....	100
III.3.3.4 Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	101
III.3.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si.....	102
III.3.4 Conclusions.....	103
III.4 La zéolithe SSZ-35 (STF).....	104
III.4.1 Rappel bibliographique.....	104

CHAPITRE III. Synthèse de silicates et d'aluminosilicates microporeux en milieu basique et en présence de divers cations ammonium cycliques

III.4.2 Synthèse de la zéolithe SSZ-35.....	106
III.4.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe SSZ-35	108
III.4.3.1 Diffraction de rayons X	108
III.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	109
III.4.3.3 Analyse chimique	109
III.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	110
III.4.3.4.1 ATG – ATD de la zéolithe SSZ-35 purement silicique	110
III.4.3.4.2 ATG – ATD de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique	111
III.4.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si	113
III.4.3.5.1 RMN RAM de ²⁹ Si de la zéolithe SSZ-35 purement silicique.....	113
III.4.3.5.2 RMN RAM de ²⁹ Si de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique	114
III.4.3.6 RMN RAM de ²⁷ Al.....	115
III.4.4 Conclusions.....	116
III.5 Conclusions du chapitre	117
Références bibliographiques	126

CHAPITRE III. Synthèse de silicates et d'aluminosilicates microporeux en milieu basique et en présence de divers cations ammonium cycliques

III.1 Introduction

Afin d'étudier les effets de la géométrie et de la rigidité du structurant organique sur le type de zéolithe obtenue, des groupements méthyles ont été greffés sur différentes positions des deux cycles du 5-azoniaspiro[4,5]décane (**I**) (**figure 1**).

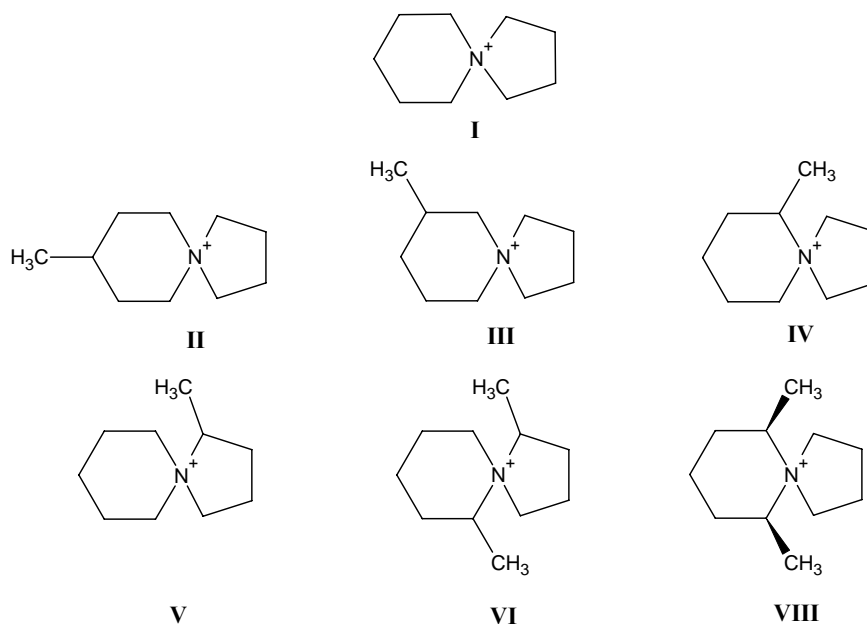


Figure 1. Molécules organiques dérivées du 5-azoniaspiro[4,5]décane testées comme agents structurants lors des synthèses hydrothermales en milieu basique. La synthèse et la caractérisation des différents dérivés ainsi préparés sont décrites en **annexe I**.

Les principales zéolithes obtenues dans ces conditions sont les zéolithes ZSM-12 (**MTW**), SSZ-31 et SSZ-35 (**STF**). Un tableau récapitulatif de toutes les synthèses effectuées en milieu basique se trouve à la fin du chapitre.

III.2 La zéolithe ZSM-12 (MTW)

III.2.1 Rappel bibliographique

La zéolithe ZSM-12 de topologie **MTW** est une zéolithe hautement silicique dont le rapport Si/Al est toujours supérieur à 20. Elle a été synthétisée pour la première fois par Rosinski et Rubin [1], dans un milieu réactionnel contenant du diéthylsulfate et de la triéthylamine. En 1985, LaPierre et al. en déterminèrent la structure par diffraction de rayons X sur poudre [2]. La maille est monoclinique, le groupe d'espace est $C2/m$ et les paramètres de maille sont : $a = 24,88 \text{ \AA}$, $b = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 12,15 \text{ \AA}$ et $\beta = 107,7^\circ$. La structure contient des cycles à 4, 5 et 6 atomes T et présente un système monodimensionnel de canaux à 12 atomes T avec des ouvertures de pores de $\sim 5,6 \times 6,1 \text{ nm}$. Plus récemment, Fyfe et al. ont démontré grâce à l'emploi de la diffraction de rayons X (rayonnement synchrotron) combiné avec la RMN du solide qu'en réalité le paramètre c de la maille du produit purement silicique a une valeur double (groupe d'espace $C2/c$, $a = 24,8633(3) \text{ \AA}$, $b = 5,01238(7) \text{ \AA}$, $c = 24,3275(7) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,7216(5)^\circ$) (**figure 2**) [3].

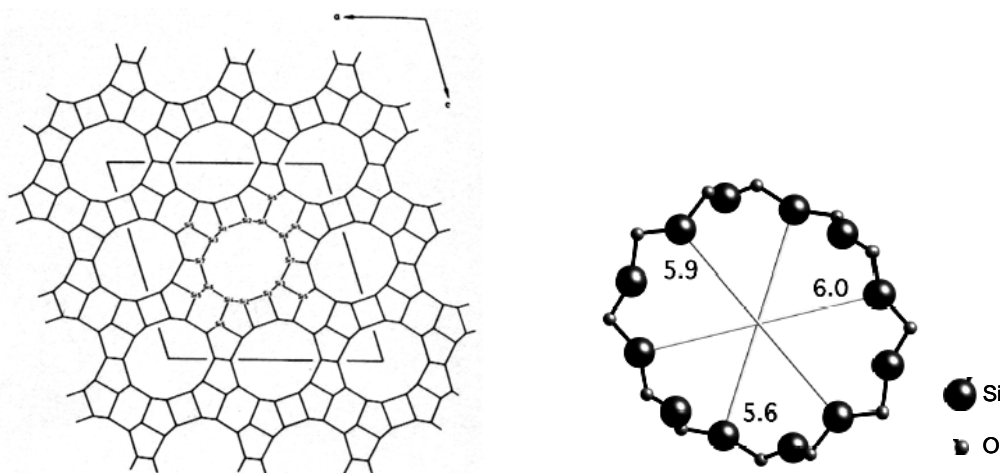


Figure 2. Structure de la zéolithe ZSM-12 vue selon la direction [010] (à gauche) et géométrie des canaux (à droite) [3].

En regardant la structure selon une direction perpendiculaire à l'axe des canaux nous pouvons observer que les parois sont formées uniquement par des cycles à six atomes T ($T = \text{Si}$ ou Al) (**figure 3**) d'ouverture d'environ $2,5 \text{ \AA}$. Cette faible ouverture interdit le passage des molécules adsorbées entre les canaux [3].

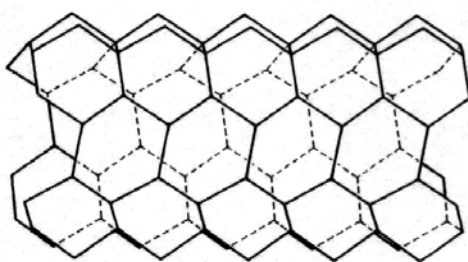


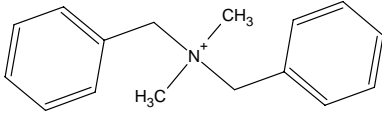
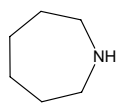
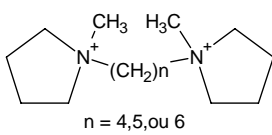
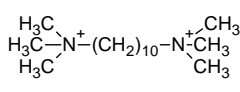
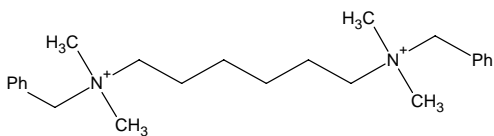
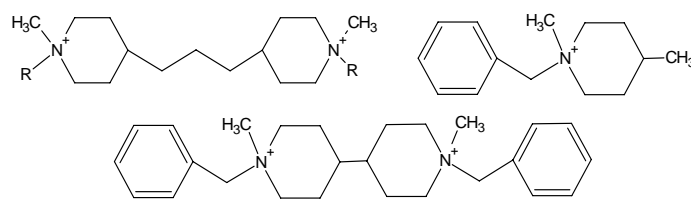
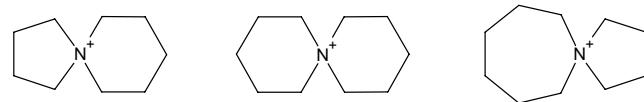
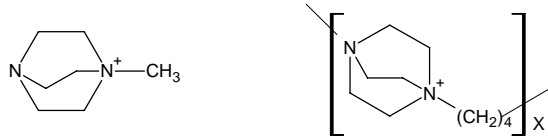
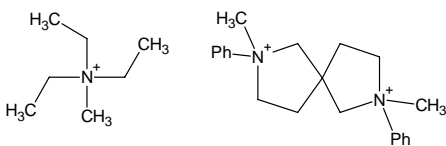
Figure 3. Vue perpendiculaire à l'axe des canaux dont les parois sont formées uniquement par des cycles à six atomes T (S6R) [3].

D'après la littérature la zéolithe ZSM-12 peut être synthétisée avec une gamme très large de sels d'ammonium quaternaires comme agents structurants, (**tableau 1**) et pour des rapports Si/Al allant de 20 jusqu'à l'infini.

Tableau 1. Différents agents structurants organiques utilisés pour la synthèse de la zéolithe ZSM-12 en milieu basique (OH⁻).

Agent structurant	Rapport molaire Si/Al de la zéolithe	Référence (année)
	10 - 50	[1] (1974)
	40 - ∞	[4] (1983)
	90 - 300	[5] (1984)
	90 - ∞	[6] (1985)
	80 - ∞	[7] (1985)

Tableau 1 suite. Différents agents structurants organiques utilisés pour la synthèse de la zéolithe ZSM-12 en milieu basique (OH).

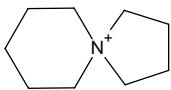
Agent structurant	Rapport molaire Si/Al de la zéolithe	Référence (année)
	∞	[8] (1987)
	60 - 2000	[9] (1991)
 <p style="text-align: center;">n = 4, 5, ou 6</p>	45 - 200	[10] (1992)
	30 - 100	[11] (1993)
	50	[12] (1995)
	∞	[13] (1997)
	100 - ∞	[14] (1998)
	40 - 100	[15] (1999)
	∞	[16] (1999)

Les structurants de la zéolithe ZSM-12 ont en commun une géométrie plutôt de type cylindrique, sans encombrement latéral qui pourrait donner naissance à un système bi- ou tridimensionnel de pores.

III.2.2 Synthèse de la zéolithe ZSM-12

Le **tableau 2** présente un récapitulatif des synthèses effectuées en présence des structurants **I**, **II**, **IV** et **V** utilisés dans cette étude. Ces dérivés du 5-azoniaspiro[4,5]décane présentent également une structure rigide et une géométrie cylindrique. En milieu basique et quelle que soient la composition du gel initial, ce type de structurants a toujours conduit à la formation de la zéolithe ZSM-12 (**tableau 2**).

Tableau 2. Résultats des synthèses de la zéolithe ZSM-12 en milieu basique (température de synthèse 170°C, sans agitation).

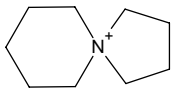
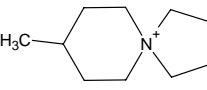
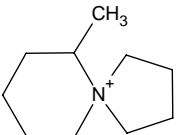
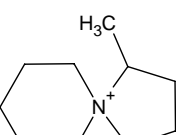
Référence échantillon	Structurant organique (R ⁺)	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)				Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O		
BVHZ-8	 I	0	0,25	0,05	45	8	ZSM-12
BVHZ-2		0,05	0,25	0,1	20	14	ZSM-12 Bêta 35 % ^b
BVHZ-23		0	0,25	0,05	45	14	ZSM-12
BVHZ-128		0,2	0,25	0	20	38	ZSM-12 Nonasil ^c
BVHZ-11		0,05	0,25	0,1	45	6	ZSM-12
BVHZ-20		0	0,25	0	45	25	ZSM-12 Nonasil 40% ^b

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^c traces

Tableau 2 suite. Résultats des synthèses de la zéolithe ZSM-12 en milieu basique (température de synthèse 170°C, sans agitation).

Référence échantillon	Structurant organique (R ⁺)	Composition molaire du gel (pour 1 SiO ₂)				Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O		
BVHZ-21	 I	0,05	0,25	0	45	25	ZSM-12 Nonasil 20 % ^b
BVHZ-3	 II	0	0,25	0,05	20	14	Quartz ZSM-12 ^c
BVHZ-12		0	0,25	0,05	45	6	ZSM-12
BVHZ-13		0,05	0,25	0,1	45	6	ZSM-12
BVHZ-129		0,05	0,2	0	20	21	ZSM-12 Al(OH) ₃ ^c
BVHZ-130		0,1	0,2	0	20	14	ZSM-12 Al(OH) ₃ ^c
BVHZ-131		0,2	0,2	0	20	14	ZSM-12 Al(OH) ₃ ^c
BVHZ-24	 IV	0	0,25	0,05	20	14	ZSM-12
BVHZ-15		0,05	0,25	0,1	45	7	ZSM-12
BVHZ-14		0	0,25	0,05	45	6	ZSM-12
BVHZ-39	 V	0	0,25	0,05	45	7	Quartz ZSM-12 ^c
BVHZ-40		0,05	0,25	0,1	45	7	ZSM-12 Quartz 40 % ^b

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^c traces

Le composé organique **I** semble être un structurant moins spécifique pour la zéolithe ZSM-12, dans la majorité des synthèses, d'autres phases zéolithiques (Bêta (**BEA**) ou Nonasil (**NON**)) apparaissent (échantillons BVHZ-2, 20 et 21). On peut observer que, dans les conditions de synthèse choisies, les structurants **II** et **IV** produisent dans la majorité des cas la zéolithe ZSM-12 pure. Les synthèses avec le structurant **V** conduisent toujours à la co-cristallisation de la zéolithe ZSM-12 et de quartz (échantillons BVHZ-39 et 40). Le structurant **V**, semble être, quoique très apparenté au structurant **IV**, un moins bon structurant pour la topologie **MTW**.

Un effet très intéressant est apporté par la présence de la soude dans le gel précurseur qui augmente la cinétique de cristallisation de la zéolithe ZSM-12. En effet, l'échantillon BVHZ-23 contenant un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,05 dans le gel de départ conduit à la formation de la zéolithe ZSM-12 en 14 jours au lieu de 25 jours pour l'échantillon BVHZ-20. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de l'alcalinité de la solution et donc de la solubilité de la silice dans ce milieu.

La dilution du milieu réactionnel joue aussi un rôle important sur la vitesse de réaction et la taille des cristaux. Ceci peut être visualisé en comparant les échantillons BVHZ-24 et BVHZ-14 (structurant **IV**). Le système BVHZ-14 est deux fois plus dilué que le système BVHZ-24. En milieu peu dilué, la sursaturation est importante et favorable à la nucléation. De nombreux nucléi sont alors formés. Par contre, en présence d'un gel dense le transfert des espèces réactives du gel vers la solution est plus lente et donc la croissance des nucléi défavorisée, ce qui pourrait expliquer une durée de synthèse de 14 jours pour avoir une complète cristallisation et l'obtention de petits cristallites. A l'opposé, pour l'échantillon BVHZ-14, le système étant plus dilué, la nucléation est limitée et peu de nucléi sont formés. Par contre le transfert des espèces réactives du gel vers la solution n'est pas défavorisé et le petit nombre de nucléi peut croître rapidement, d'où des durées de synthèse relativement courtes et des cristaux de grades dimensions.

III.2.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe ZSM-12

III.2.3.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons BVHZ-8, 11, 12, 13, 14, 15 et 23 sont caractéristiques d'une zéolithe ZSM-12 (**figure 4**). Les échantillons de zéolithe ZSM-12 purement siliciques présentent tous des diffractogrammes semblables.

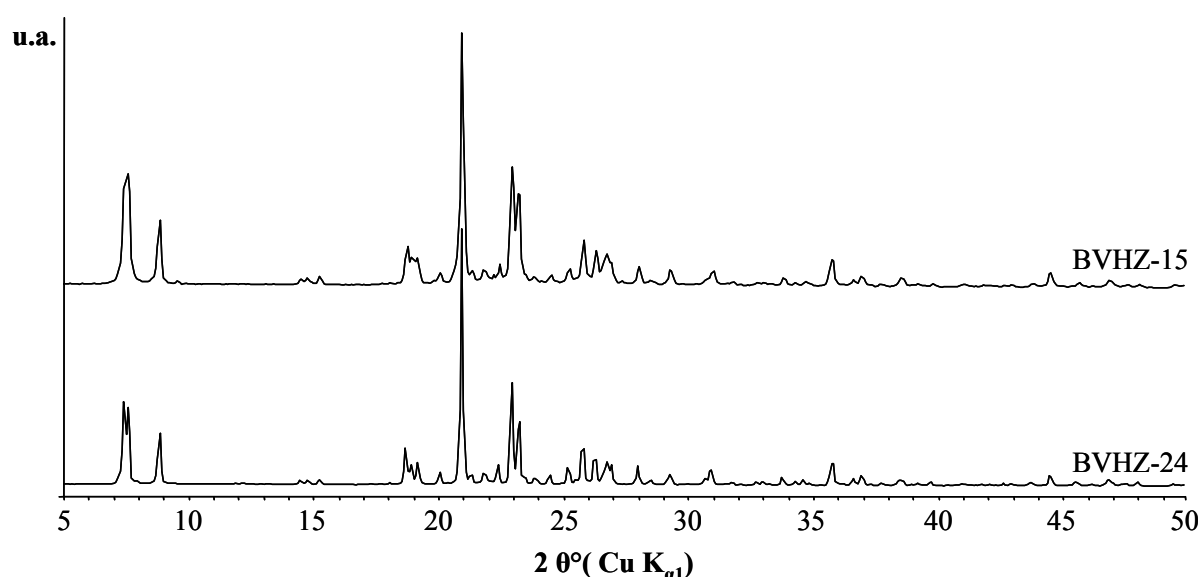


Figure 4. Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'un échantillon de zéolithe ZSM-12 aluminosilicique (échantillon BVHZ-15) et purement silicique (échantillon BVHZ-24) "bruts de synthèse".

A titre d'exemple le diffractogramme de l'échantillon BVHZ-24 (zéolithe ZSM-12 purement silicique) a été indexé en symétrie monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 25,031(5) \text{ \AA}$, $b = 5,0200(10) \text{ \AA}$, $c = 24,428(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,810(18)^\circ$ et celui de l'échantillon BVHZ-15 (aluminosilicate, Si/Al = 55) a été indexé aussi en symétrie monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 24,971(5) \text{ \AA}$, $b = 5,0163(8) \text{ \AA}$, $c = 24,429(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,953(15)^\circ$.

Ces valeurs sont très proches de celles trouvées dans la littérature [3] les petites différences existantes sont dues probablement à la présence d'espèces organiques différentes à l'intérieur des pores plutôt qu'au rapport Si/Al de charpente. La présence d'aluminium devrait

logiquement se traduire par un volume de maille plus important (distance Al-O = 1,74 Å, distance Si-O = 1,62 Å). Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à ces enregistrements sont données dans l'**annexe II**.

III.2.3.2 Etude de la morphologie des cristaux

L'examen par microscopie électronique à balayage des échantillons purement siliciques de zéolithe ZSM-12 montre que la zéolithe cristallise sous forme de cristaux aciculaires de grande taille (50-100 μm).

Dans le cas des synthèses de zéolithe ZSM-12 aluminosilicate tous les matériaux synthétisés présentent une forte intercroissance cristalline (flocons de neige) avec des tailles d'environ 50 μm de diamètre (**figure 5**).

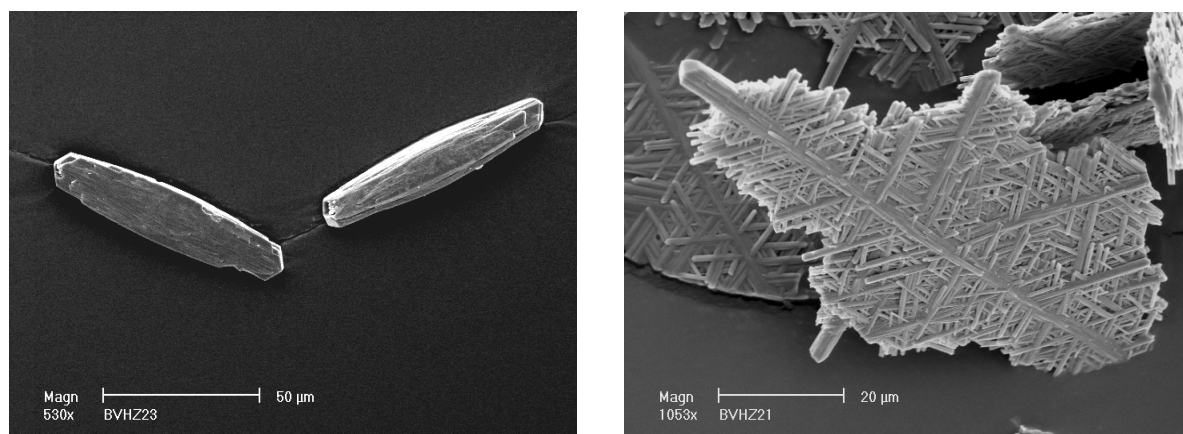


Figure 5. Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux de la zéolithe ZSM-12 obtenus en milieu basique (à gauche purement silicique (échantillon BVHZ-23) et à droite aluminosilicique (échantillon BVHZ-21)).

Apparemment dans notre cas, seul le rapport Si/Al a une influence sur la morphologie des cristaux, l'introduction de la soude n'affecte pas la morphologie des cristaux mais plutôt la durée de synthèse.

III.2.3.3 Analyse chimique

Les résultats des analyses chimiques sont résumés dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Composition chimique de quelques échantillons de zéolithe ZSM-12 “bruts de synthèse”.

Echantillon	Rapport molaire Si/Al (gel)	% ROH ^a (en masse)	% Na (en masse)	% Si (en masse)	% Al (en masse)	Rapport molaire Si/Al (zéolithe)
BVHZ-11	10	7,8	0,5	40,7	0,6	65
BVHZ-24	∞	8,4	0,1	41,8	0	∞
BVHZ-13	10	8,6	0,2	37,6	0,6	60
BVHZ-15	10	8,4	0,3	40,1	0,7	55

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

Nous pouvons observer un très grand écart entre le rapport Si/Al du gel et celui de la zéolithe. La neutralisation des charges de la charpente aluminosilicatée par des molécules organiques structurantes plus ou moins encombrantes ne permet pas l'introduction d'un grand nombre d'aluminiums trivalents contrairement aux synthèses effectuées en présence de cations alcalins et libre de toutes matières organiques.

III.2.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

III.2.3.4.1 ATG – ATD de la zéolithe ZSM-12 purement silicique

Les courbes d'analyses thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la zéolithe ZSM-12 purement silicique (échantillon BVHZ-24) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 6**. Tous les échantillons de zéolithe ZSM-12

purement silicique obtenus avec d'autres structurants organiques présentent des caractéristiques similaires.

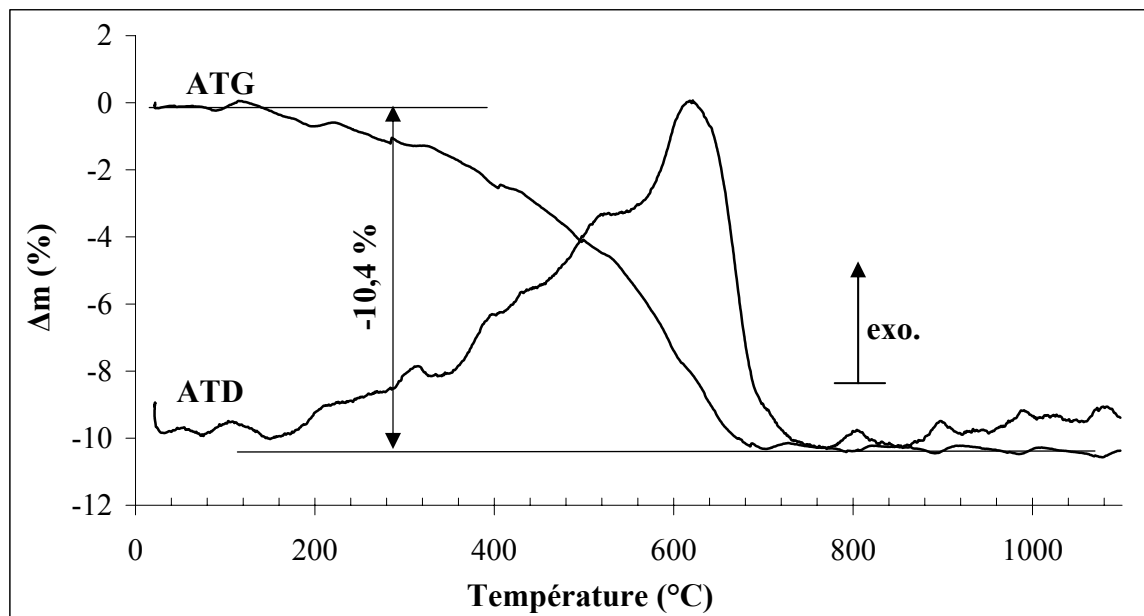


Figure 6. Courbes ATG et ATD enregistrées sous air de la zéolithe ZSM-12 purement silicique (échantillon BVHZ-24), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

On observe une perte de masse totale de 10,4 % entre 20 et 700°C. Elle peut être séparée en deux étapes, une partie endothermique entre 20 et 200°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 1 % attribuée à l'élimination de molécules d'eau occluses dans la structure puis une partie exothermique entre 200 et 700°C correspondant à une perte de masse d'environ 9,4 %. Cette perte de masse de 9,4 % après 200°C est en bonne adéquation avec le dosage par RMN du liquide de ^1H du structurant occlus dans la zéolithe après dissolution dans HF (8,4 % ROH donc 7,56 % R^+), la différence correspondant à l'eau de déshydroxylation (environ de 1,84 %). A partir de ces résultats la formule par maille du matériau purement silicique "brut de synthèse" est la suivante :



ce qui nous conduit à la formule idéalisée :



¹ Dans ces formules, les composantes OH^- sont comprises dans les molécules d'eau.

III.2.3.4.2 ATG – ATD de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique (échantillon BVHZ-15) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 7**. Tous les échantillons de zéolithe ZSM-12 aluminosilicique obtenus avec d'autres structurants organiques présentent les mêmes caractéristiques.

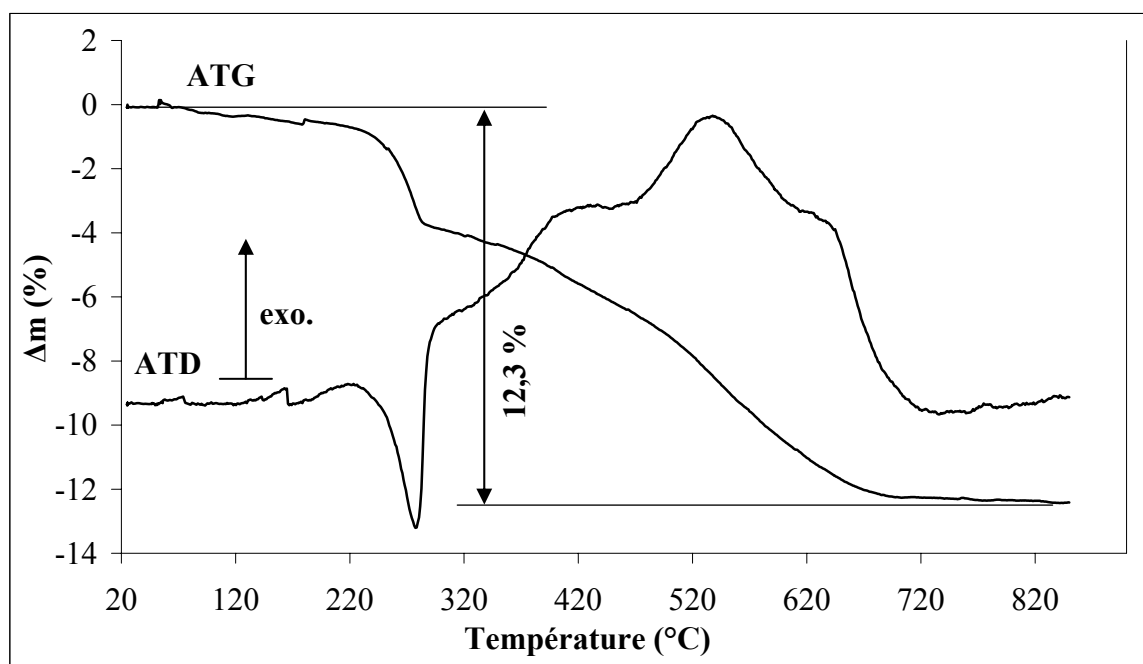


Figure 7. Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique (échantillon BVHZ-15, Si/Al = 55), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

Dans le cas des échantillons aluminosiliciques, la perte totale de masse est d'environ 12,5 % entre 20 et 750°C. On peut observer un pic endothermique très bien défini vers 280°C avec une perte de masse d'environ 4 % (entre 20 et 300°C) attribuée à l'élimination de l'eau présente dans la structure. La partie exothermique entre 300 et 750°C, accompagnée d'une perte de masse d'environ 8,5 %, est attribuée à la décomposition du structurant organique présent dans la porosité de la zéolithe.

La quantité d'eau retrouvée (4 %) plus grande que celle de l'échantillon purement silicique (1 %) révèle le caractère plus hydrophile de la charpente aluminosilicate.

Il convient de noter, qu'avant analyse, tous les échantillons sont placés dans un humidificateur (solution saturée de NH_4Cl ; $\text{P}/\text{P}_0 = 80 \%$).

On peut ajouter que pour une élimination totale du structurant organique, les échantillons de zéolithe ZSM-12 silicique ou aluminosilicique, doivent être calcinés sous air à 850°C pendant 6 heures. Toutefois, même dans ces conditions, la structure zéolithique est préservée. Seule une légère altération est observée par diffraction de rayons X (élargissement des pics de diffraction) (**figure 8**). Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à ces enregistrements sont données dans l'**annexe II**.

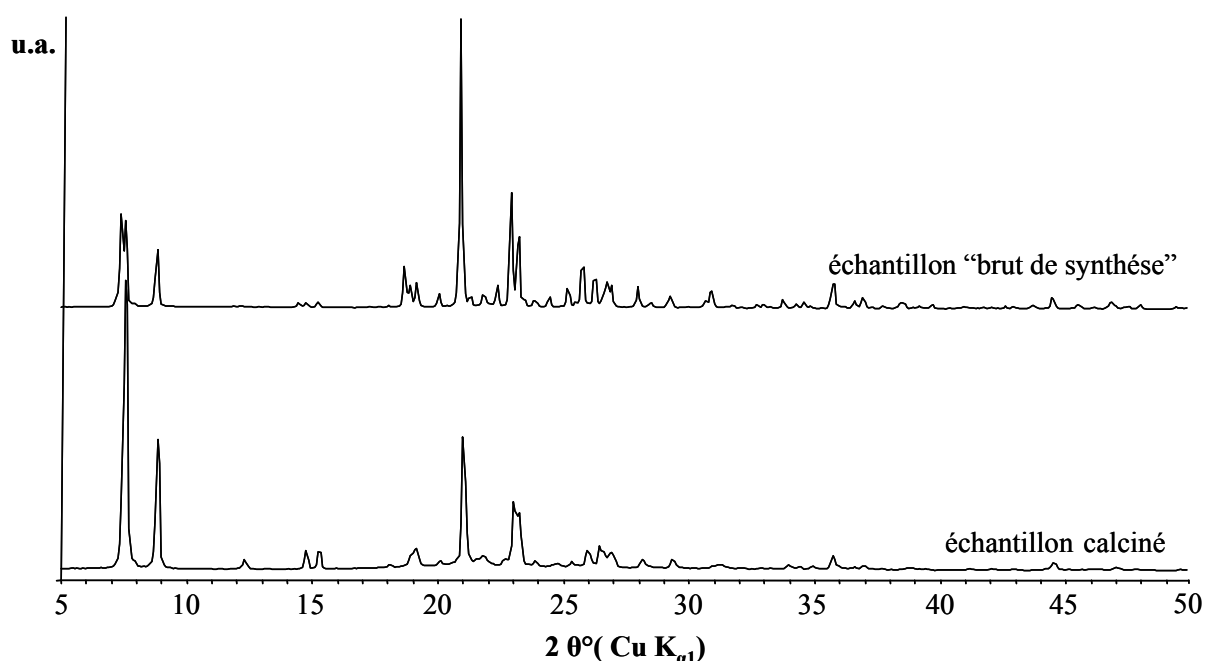


Figure 8. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de la zéolithe ZSM-12 purement silicique (échantillon BVHZ-24) “brut de synthèse” et après calcination sous air à 850°C pendant 6 heures.

III.2.3.5 RMN RAM de ^{29}Si

Cette technique nous permet de déterminer le rapport Si/Al de la charpente zéolithique, de vérifier la présence de défauts du type Q_3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ou $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OR}^+$) dans la structure ainsi que le nombre (ou un multiple) de sites cristallographiques non équivalents de silicium.

III.2.3.5.1 RMN RAM de ^{29}Si d'une zéolithe ZSM-12 purement silicique

Le spectre RMN RAM de ^{29}Si de l'échantillon BVHZ-24 "brut de synthèse" est représenté sur la **figure 9**. L'attribution des signaux est assez difficile en raison d'une faible résolution du spectre. La présence de défauts de type Q_3 est cependant confirmée par le signal très large situé entre -98 et -102 ppm [17]. Les autres signaux correspondent aux différents sites cristallographiques Si présents dans la structure (Q_4 donc $\text{Si}(\text{OSi})_4$).

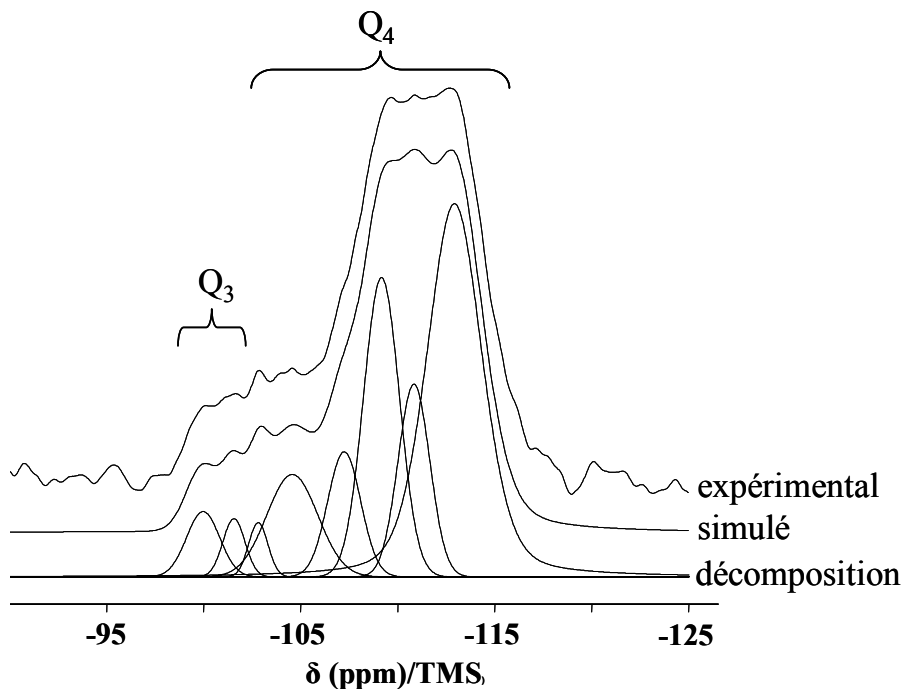


Figure 9. Spectre RMN RAM de ^{29}Si de la zéolithe ZSM-12 purement silicique "brut de synthèse" (échantillon BVHZ-24) avec des signaux caractéristiques d'espèces Q_3 et Q_4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), $N_s = 1000$.

Généralement, la concentration des espèces Q_3 dans les zéolites purement siliciques est quatre fois plus grande que la concentration de cations présents dans les pores [18]. Par décomposition du spectre RMN RAM de ^{29}Si de l'échantillon BVHZ-24, on obtient un rapport $(\text{Q}_4 + \text{Q}_3)/\text{Q}_3 = 7,1$. L'analyse chimique de ce même échantillon donne un rapport molaire $\text{SiO}_2/(\text{R}^+ + \text{Na}^+)$ de 28,3 soit un nombre de 4 défauts du type Q_3 par charge positive ($\text{Q}_3/(\text{R}^+ + \text{M}^+)$) ; ce qui est en bon accord avec les données de la littérature [18].

III.2.3.5.2 RMN RAM de ^{29}Si de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique

Le spectre RMN RAM de ^{29}Si de l'échantillon BVHZ-15 "brut de synthèse" de rapport Si/Al = 55 est représenté sur la **figure 10**. Comme dans le cas de la zéolithe ZSM-12 purement silicique, l'attribution de ces signaux est assez difficile en raison d'une faible résolution et aussi de la présence de trois types de composantes : Q_3 , Q_4 et $\text{Q}_4(3\text{Si}, 1\text{Al})$.

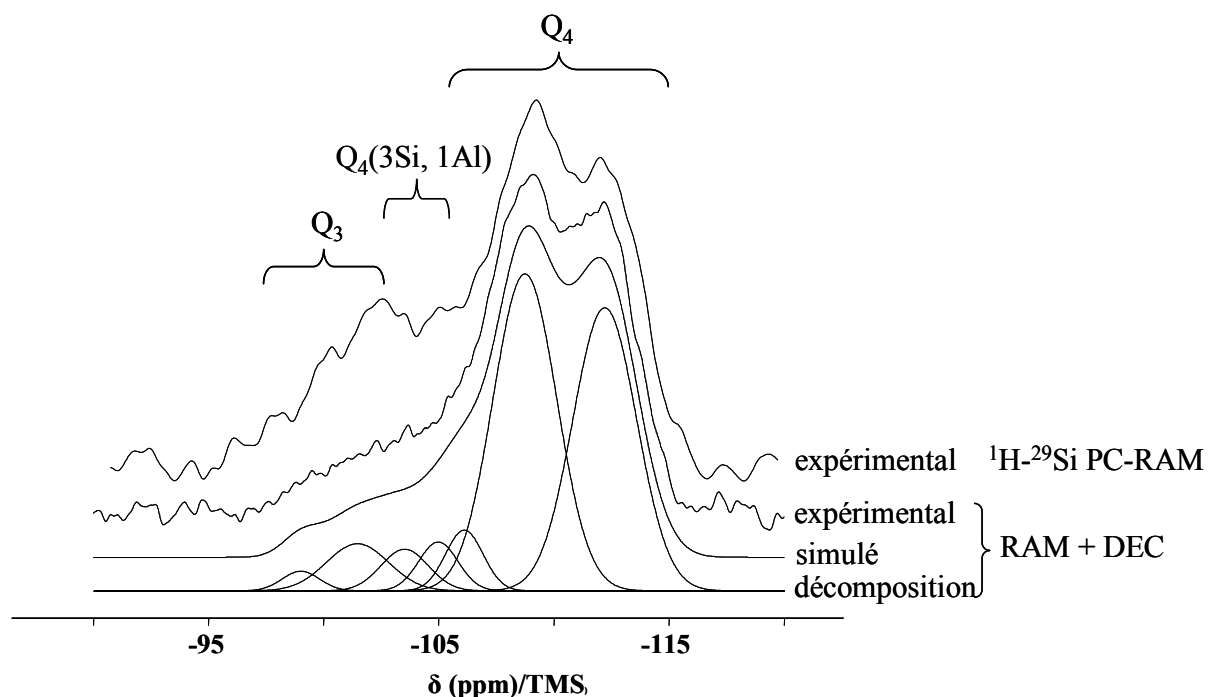


Figure 10. Spectres RMN RAM et RMN PC-RAM ^1H - ^{29}Si de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique (Si/Al = 55) "brut de synthèse" (échantillon BVHZ-15), RMN RAM de ^{29}Si : $N_s = 500$, RMN PC-RAM ^1H - ^{29}Si : $N_s = 5500$.

Les deux signaux à -112,2 et -108,7 ppm ont été attribués aux atomes de silicium de type Q_4 qui n'ont pas d'atomes d'aluminium dans leur environnement proche. L'attribution a été plus difficile dans le cas des autres signaux en raison d'une possible superposition des composantes Q_3 et $\text{Q}_4(3\text{Si}, 1\text{Al})$ entre -97 et -106 ppm. A l'aide de la technique PC RAM ^1H - ^{29}Si qui permet d'exalter les signaux Q_3 dus aux groupements de type silanol ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$) ou des groupements de type $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}^-$ en forte interaction avec le structurant organique (R^+), nous avons pu attribuer les signaux dus à ces espèces.

L'absence de signaux correspondants à des atomes de silicium de type $\text{Q}_4(2\text{Si}, 2\text{Al})$ est attendue en raison du grand rapport Si/Al de la zéolithe.

Nous avons essayé de déterminer le rapport Si/Al de la zéolithe (échantillon BVHZ-15) en partant de la formule suivante proposé par Engelhardt et Michel [17] :

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 \text{Si}(n\text{Al})}{\sum_{n=0}^4 0,25n\text{Si}(n\text{Al})}$$

Après décomposition du spectre, un rapport Si/Al de 50 a été trouvé, valeur acceptable vue la difficulté d'attribution des signaux et assez proche de la valeur du rapport trouvé par analyse chimique (Si/Al = 55).

III.2.4 Conclusions

La zéolithe ZSM-12 (MTW) a été synthétisée en milieu basique avec un grand nombre de structurants (I, II, IV et V) dérivés de la même molécule organique. L'ajout d'un groupement méthyle au structurant I n'altère pas sa capacité de structuration de la zéolithe ZSM-12. Si un deuxième groupe méthyle est ajouté, des zéolithes présentant des structures à cages sont obtenues comme la zéolithe SSZ-35 par exemple (voir § III.4 et le tableau récapitulatif à la fin du chapitre).

La morphologie des cristaux dépend du rapport Si/Al. La zéolithe ZSM-12 purement silicique se présente sous forme de cristaux aciculaires non maclés alors que la zéolithe ZSM-12 aluminosilicatée présente des cristaux maclés (flocons de neige).

L'ajout de soude dans les milieux de synthèse diminue la durée de cristallisation par augmentation de l'alcalinité du milieu réactionnel. Toutefois, en milieu trop concentré (faible dilution), la croissance des nucléi est retardée et une complète cristallisation nécessite une durée de synthèse plus longue.

En accord avec les données de la littérature, les échantillons de zéolithe ZSM-12 purement silicique présentent quatre fois plus de défauts de type Q₃ que de charges positives (structurant organique et cations alcalins).

III.3 La zéolithe SSZ-31

III.3.1 Rappel bibliographique

La zéolithe SSZ-31¹ de rapport Si/Al supérieur à 30 a été obtenue pour la première fois par S. I. Zones en 1992 [19]. L'étude structurale de cette zéolithe a été effectuée par Lobo et al. en 1997 [20] en utilisant différentes techniques comme la calorimétrie d'adsorption, la microscopie électronique à transmission (MET) et la diffraction de rayons X haute résolution.

A partir des capacités d'adsorption de différentes molécules sonde (azote, *n*-hexane, cyclohexane et 2,2-diméthylbutane) et de leur comparaison avec celles de zéolithes de structure connues, il a été déduit que ce matériau microporeux possède un système monodimensionnel de pores à 12 atomes T. La présence de ce type de canaux a été aussi confirmée par microscopie électronique à transmission. Le diffractogramme de rayons X de la zéolithe SSZ-31 présente des raies fines et larges, ce qui généralement, traduit une intercroissance entre plusieurs polymorphes. A l'aide des clichés obtenus par microscopie électronique, quatre polymorphes ont été utilisés pour simuler le diffractogramme de poudre expérimental (**figure 11**).

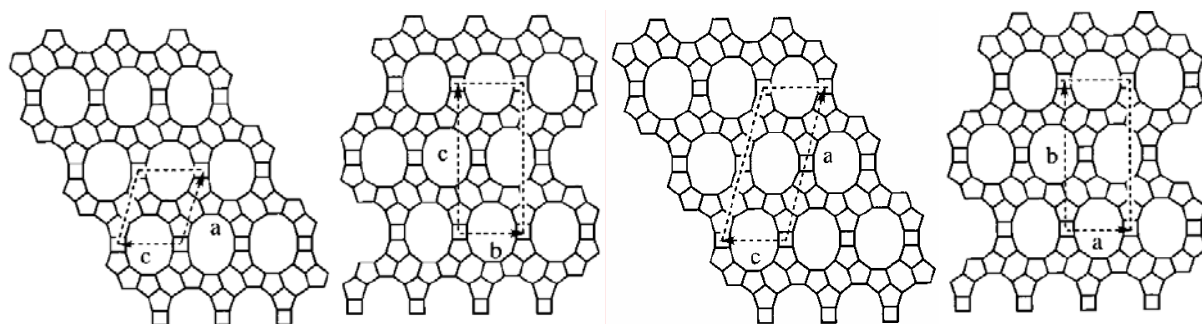


Figure 11. Les quatre polymorphes retenus par Lobo et al. pour décrire la structure de la zéolithe SSZ-31 (de gauche à droite : polymorphe A, B, C et D) [20].

Les diffractogrammes de rayons X simulés de ces quatre polymorphes sont présentés sur la **figure 12**. On peut observer, qu'au niveau des premiers pics, les diffractogrammes des

¹ SSZ = Standard Oil Synthetic Zeolite

polymorphes A et C sont proches de celui de la zéolithe SSZ-31. Les caractéristiques cristallographiques de ces quatre polymorphes sont rassemblées dans le **tableau 4**.

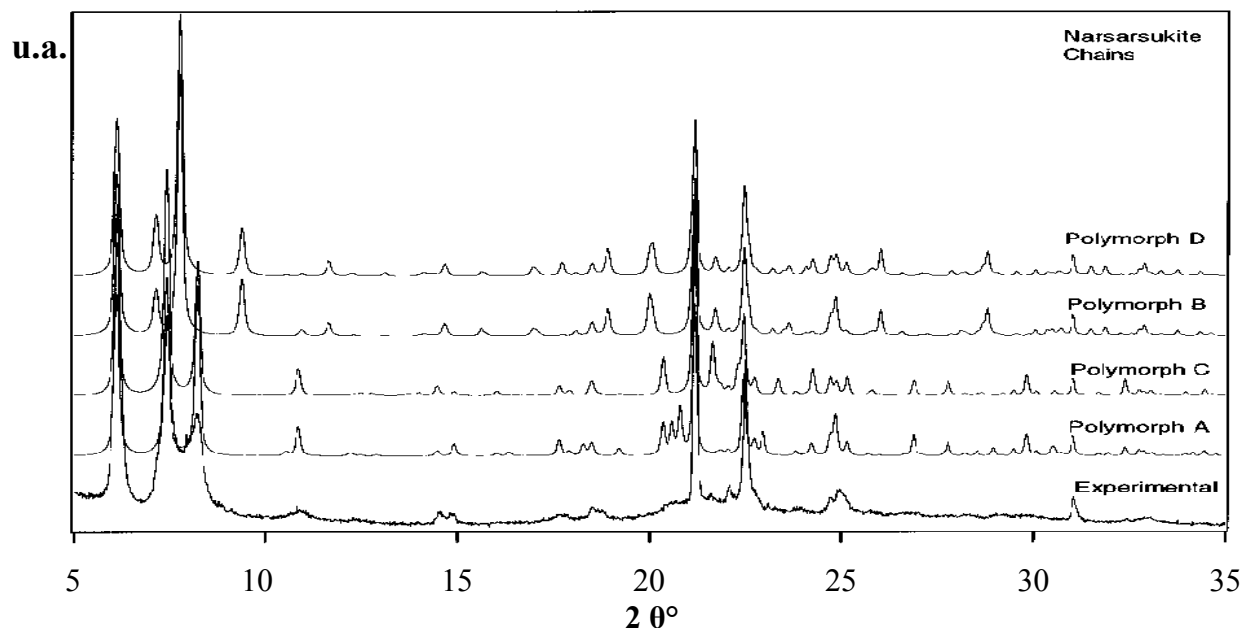


Figure 12. Diffractogrammes de rayons X simulés des quatre polymorphes A, B, C et D et celui de la zéolithe SSZ-31 préparée par Lobo et al. [20].

Tableau 4. Données cristallographiques des quatre polymorphes de la zéolithe SSZ-31 retenues par Lobo et al. [20].

Polymorphe	Groupe d'espace (n°.)	Paramètres de la maille cristalline		Formule par maille	Volume de la maille élémentaire (Å ³)
A	P2/m (10)	$a = 14,92 \text{ \AA}$ $c = 12,35 \text{ \AA}$	$b = 8,38 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ$	Si ₂₈ O ₅₆	1493
B	Pmna (53)	$a = 8,38 \text{ \AA}$ $c = 28,78 \text{ \AA}$	$b = 12,35 \text{ \AA}$	Si ₅₆ O ₁₂₂	2986
C	C2/m (12)	$a = 29,93 \text{ \AA}$ $c = 12,35 \text{ \AA}$	$b = 8,38 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ$	Si ₅₆ O ₁₂₂	2986
D	Pbcm (57)	$a = 12,35 \text{ \AA}$ $c = 8,38 \text{ \AA}$	$b = 28,78 \text{ \AA}$	Si ₅₆ O ₁₂₂	2986

La structure de la zéolithe SSZ-31 a été obtenue à l'aide du programme DIFFaX, programme écrit pour simuler les diffractogrammes de poudre de matériaux correspondant à des intercroissances cristallines [21]. En comparant les diffractogrammes obtenus pour différents taux d'intercroissances avec le diffractogramme expérimental de la zéolithe SSZ-31 [20], une bonne corrélation est observée pour des intercroissances riches en polymorphe A (**figure 13**).

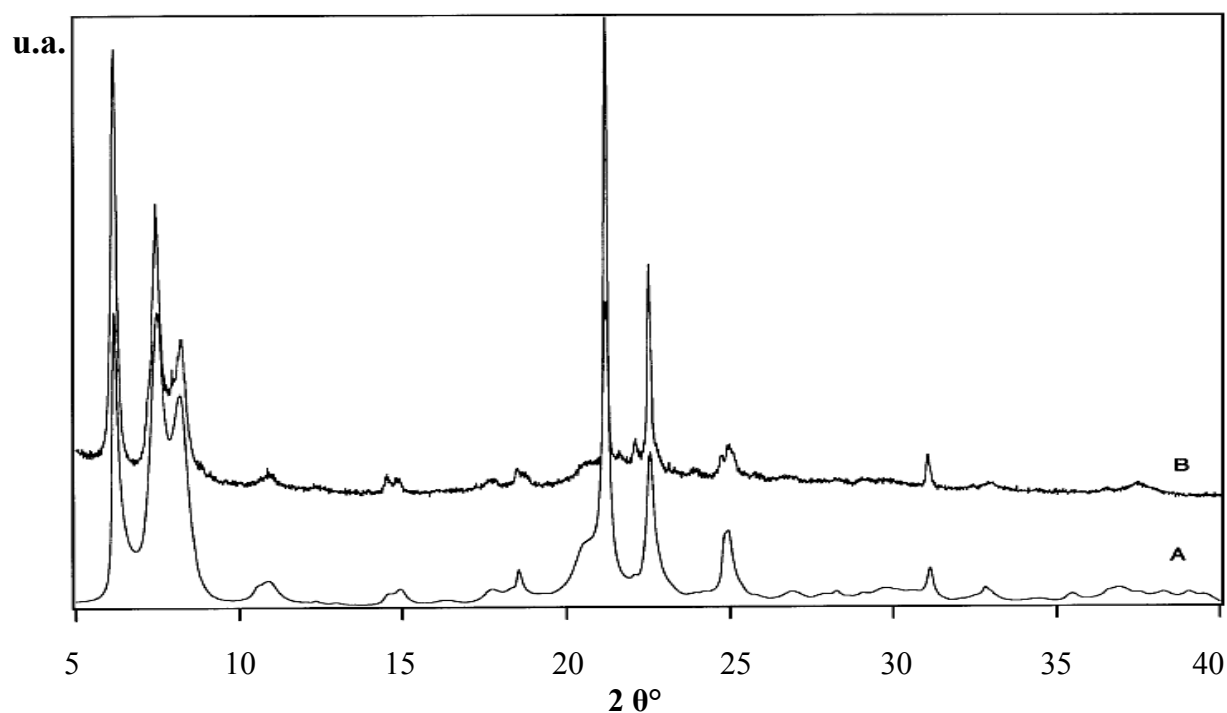


Figure 13. Diffractogramme de rayons X de la zéolithe SSZ-31 (**B**) et diffractogramme simulé obtenu à partir d'intercroissances entre les quatre polymorphes A - D (**A**) [20].

A noter qu'il existé une grande ressemblance entre le diffractogramme de rayons X de la zéolithe SSZ-31 et celui de la zéolithe NCL-1 synthétisée par Redy et al. [22, 23]. Ce dernier matériau doit probablement résulter d'intercroissances entre les polymorphes présentés ci-dessus mais avec des taux différents.

D'autres études sur la zéolithe SSZ-31 ont été réalisées dans le but d'isoler les différents polymorphes mais sans succès à ce jour. Le **tableau 5** présente une liste de structurants organiques utilisés dans la littérature pour synthétiser la zéolithe SSZ-31.

Tableau 5. Différents structurants organiques utilisés pour la synthèse de la zéolithe SSZ-31.

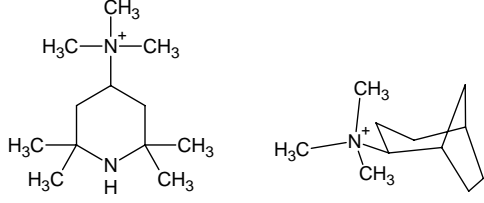
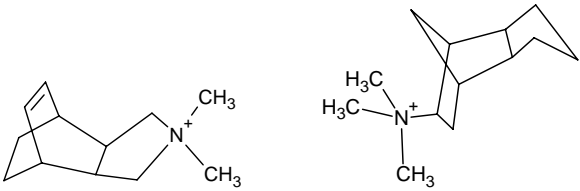
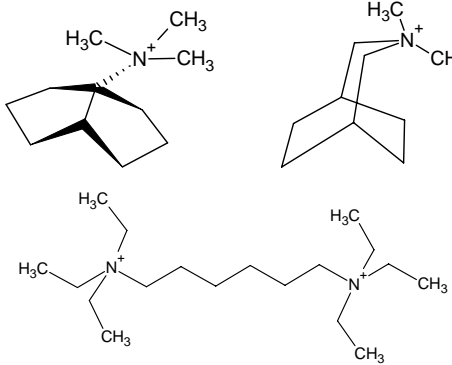
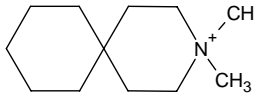
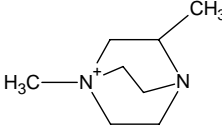
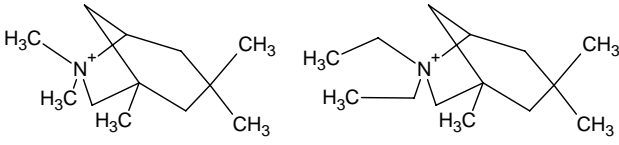
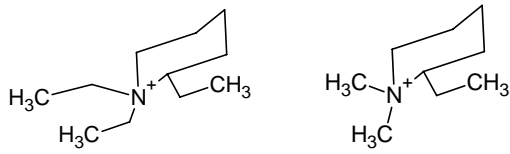
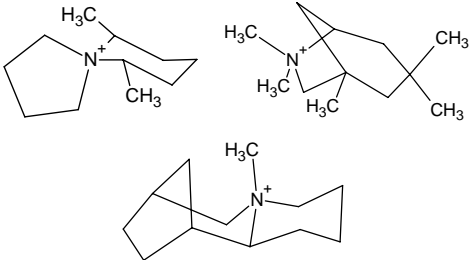
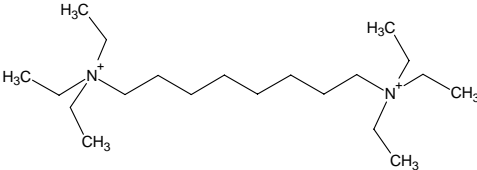
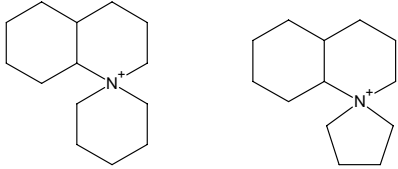
Agent structurant	Rapport molaire Si/Al de la zéolithe	Milieu	Référence (année)
	30-∞	OH ⁻	[19] (1992)
	∞	OH ⁻	[24] (1996)
	∞	OH ⁻	[20] (1997)
	∞	OH ⁻	[25] (1998)
	∞	OH ⁻	[15] (1999)
	∞	F ⁻	[26, 27] (1999)
	∞	OH ⁻	[28] (2000)

Tableau 5 suite. Différents structurants organiques utilisés pour la synthèse de la zéolithe SSZ-31.

Agent structurant	Rapport molaire Si/Al de la zéolithe	Milieu	Référence (année)
	40-∞	OH ⁻	[28] (2000)
	∞	OH ⁻	[29] (2000)
	∞	OH ⁻	[30] (2002)

III.3.2 Synthèse de la zéolithe SSZ-31

Dans le cadre de nos travaux, la zéolithe SSZ-31 purement silicique a été obtenue avec le structurant (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane **VIII** (**figure 14**).

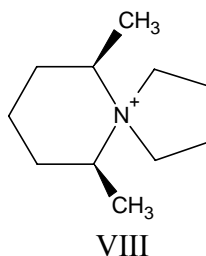


Figure 14. Le structurant organique (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane utilisé pour la synthèse de la zéolithe SSZ-31.

La composition des mélanges réactionnels est présentée dans le **tableau 6**.

Tableau 6. Résultats des synthèses de la zéolithe SSZ-31 en milieu basique.

Référence échantillon	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)			Durée de synthèse (température °C)	Nature des phases obtenues (DRX)
	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O		
BVHZ-106	0,1	0	30	45 jours (160°C)	SSZ-31
BVHZ-132	0,1	0	30	20 jours ^{b,c} (160°C)	SSZ-31
BVHZ-304	0,3	0	30	10 jours ^b (160°C)	SSZ-31
BVHZ-256	0,3	0,05	20	7 jours (160°C)	Quartz

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b avec agitation

^c germes

Pour réduire la durée de synthèse, des germes de zéolithe SSZ-31 ont été ajoutés (BVHZ-132). La durée de synthèse est alors passé de 45 à 20 jours. Le même effet est obtenu par l'augmentation du rapport ROH/SiO₂ (échantillon BVHZ-304) avec une diminution plus importante de la durée de synthèse. L'ajout de soude ou de potasse dans le gel de synthèse conduit à la formation de quartz (BVHZ-256) ou à la zéolithe SSZ-35 (voir § III.4). Les essais contenant de l'aluminium dans le gel précurseur n'ont pas conduit à la synthèse de la zéolithe SSZ-31.

III.3.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe SSZ-31

III.3.3.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons BVHZ-106, 132 et 304, sont caractéristiques d'une zéolithe de type SSZ-31. A titre d'exemple nous présentons les

diffractogrammes de rayons X de l'échantillon BVHZ-106 "brut de synthèse" et calciné à 550°C pendant 8 heures puis à 750°C pendant 3 heures (**figure 15**). La calcination à 750°C a été nécessaire pour l'élimination complète de la matière organique.

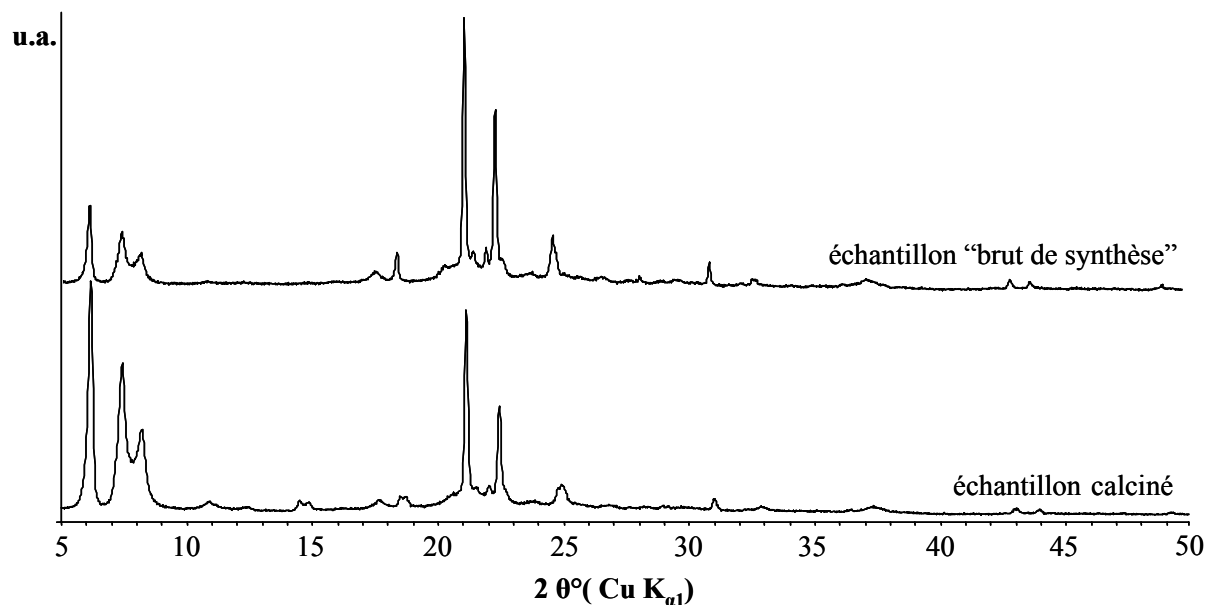


Figure 15. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de la zéolithe SSZ-31 purement silicique (échantillon BVHZ-106) "brut de synthèse" et après calcination à 550°C pendant 8 heures et 750°C pendant 3 heures.

Le diffractogramme est identique à celui de la zéolithe SSZ-31. La zéolithe SSZ-31 purement silicique présente une très bonne stabilité thermique, même dans ces conditions (après calcination à 550°C pendant 8 heures et à 750°C pendant 3 heures), la structure zéolithique est préservée. Seule une légère altération est observée par diffraction de rayons X (élargissement des pics de diffraction) (**figure 15**).

Les deux diffractogrammes peuvent être indexés en symétrie monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 15,004(3) \text{ \AA}$, $b = 8,691(3) \text{ \AA}$, $c = 12,398(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 106,16(3)^\circ$ pour la zéolithe SSZ-31 "brute de synthèse" et $a = 14,978(3) \text{ \AA}$, $b = 8,3900(22) \text{ \AA}$, $c = 12,385(3) \text{ \AA}$ et $\beta = 106,21(3)^\circ$ pour la zéolithe SSZ-31 calcinée. Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature pour la zéolithe SSZ-31 [20] et surtout de celles du polymorphe A (**tableau 4**). Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à ces enregistrements sont données dans l'**annexe II**.

III.3.3.2 Etude de la morphologie des cristaux

L'examen par microscopie électronique à balayage des échantillons purement siliciques de zéolithe SSZ-31 montre une cristallisation de la zéolithe sous forme d'agrégats de cristaux aciculaires dont la taille varie entre 40 et 60 μm (**figure 16**).

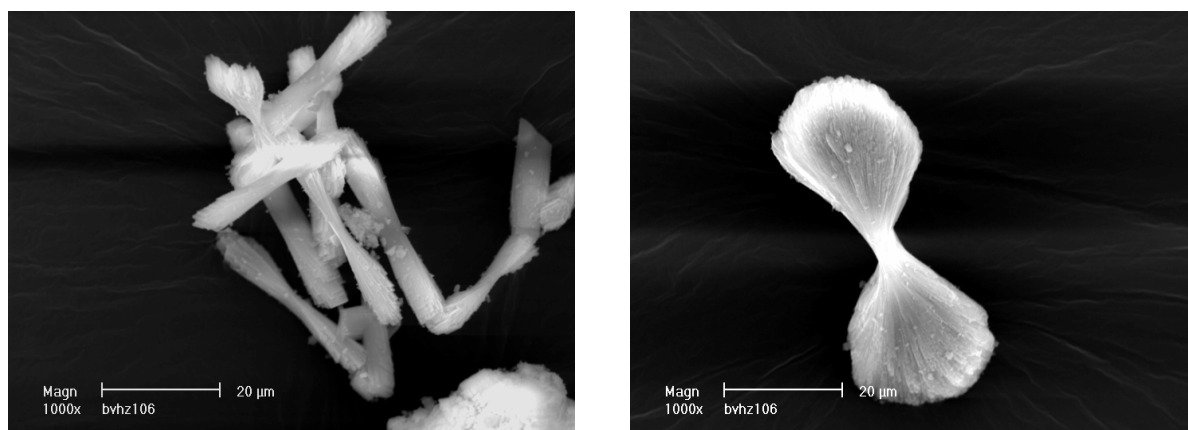


Figure 16. Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux de la zéolithe SSZ-31 purement silicique obtenue en milieu basique (échantillon BVHZ-106).

III.3.3.3 Analyse chimique

La quantité de structurant organique occlus dans la zéolithe SSZ-31 a été déterminée par RMN du liquide de ^1H . Celui-ci n'est pas dégradé au cours du traitement hydrothermal et une valeur de 9,2 % en masse a été obtenue (**tableau 7**), ce qui est en bon accord avec les analyses thermogravimétriques (voir ci-après).

Tableau 7. Composition des échantillons de zéolithe SSZ-31

Echantillon	% SiO_2 (en masse)	% Structurant organique ROH (en masse)
BVHZ-106	89,7	9,2
BVHZ-132	90	9,1

La faible quantité d'eau détectée dans ces échantillons est attendue ; les structures des zéolithes siliciques préparées en milieu basique présentant généralement des défauts de type $\equiv \text{Si-OH}$ ou $\equiv \text{Si-O}^-$.

III.3.3.4 Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de la zéolithe SSZ-31 purement silicique (échantillon BVHZ-106) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 17**.

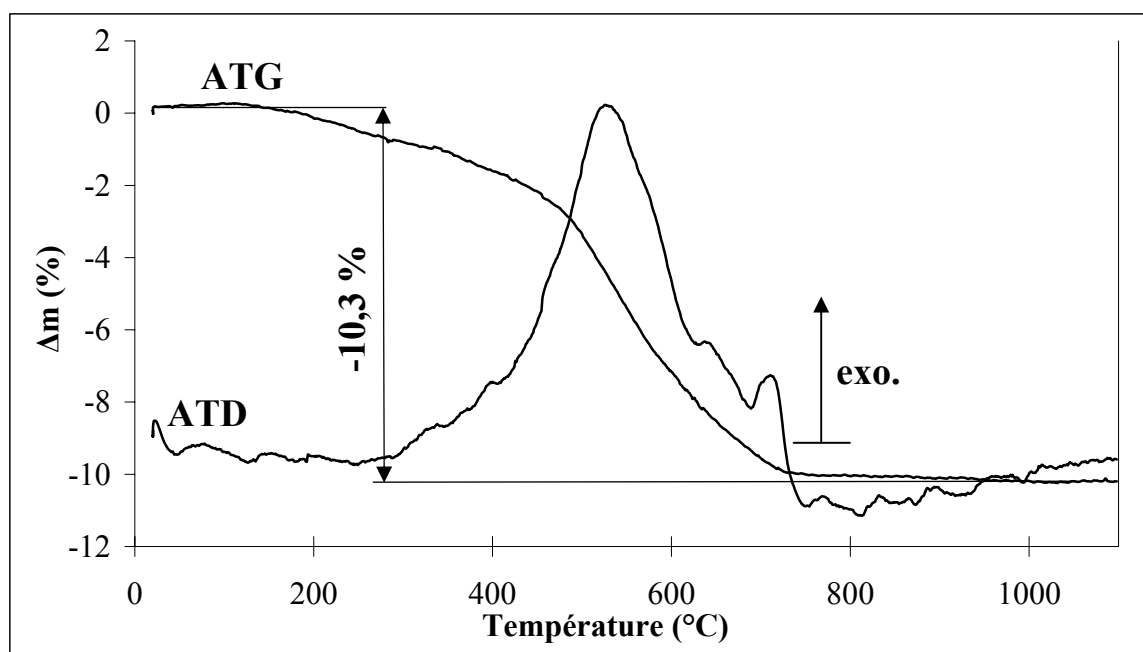
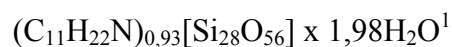


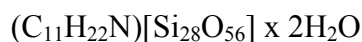
Figure 17. Courbes ATG-ATD sous air de la zéolithe SSZ-31 purement silicique (échantillon BVHZ-106), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

Sur la courbe ATG, la perte de masse de 10,3 % entre 20 et 750°C peut être attribuée à la somme de trois phénomènes : le départ d'eau physisorbée (environ 0,6 %, jusqu'à 250°C), la décomposition du structurant organique présent dans la porosité de la zéolithe (environ 9,2 % par RMN liquide de ^1H , donc 8,4 % R^+) et aux réactions de déshydroxylation (environ 1,3 % entre 250 et 750°C). En accord avec les travaux de Zones et al. [31] la quantité de structurant organique occlus dans la zéolithe (9,2 %) semble confirmer le fait que cette structure zéolithique présente un système monodimensionnel de pores.

A partir de l'ensemble de ces résultats la formule par maille du matériau "brut de synthèse" est la suivante :



ce qui nous conduit à la formule idéalisée :



III.3.3.5 RMN RAM de ^{29}Si

Le spectre RMN RAM de ^{29}Si de l'échantillon BVHZ-132 "brut de synthèse" est reporté sur la **figure 18**. Il présente le même type de signaux Q_4 vers -121 ppm que la zéolithe NCL-1 (nous n'avons pas trouvé, dans la littérature d'études de RMN RAM de ^{29}Si sur la zéolithe SSZ-31) [32].

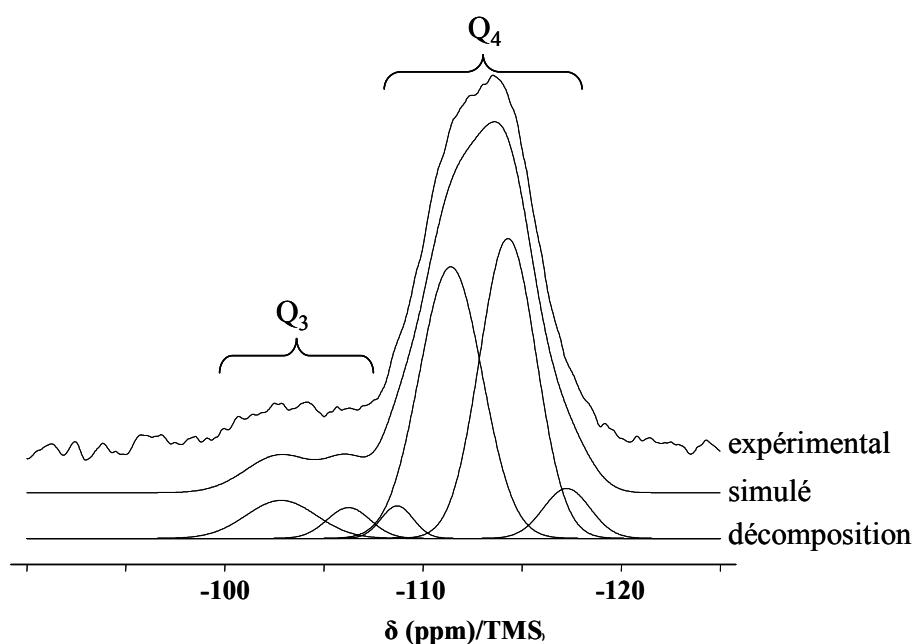


Figure 19. Spectre RMN RAM de ^{29}Si de la zéolithe SSZ-31 purement silicique "brute de synthèse" (échantillon BVHZ-132), $N_s = 1000$.

Après décomposition du spectre RMN RAM de ^{29}Si de l'échantillon BVHZ-132, nous avons obtenu un rapport défauts Q_3 /cations occlus dans la porosité de 3. Ce rapport est plus faible que celui généralement trouvé pour les zéolithes siliciques préparées en milieu OH^- (rapport proche de 4) [18].

¹ Dans ces formules, les composantes OH^- sont comprises dans les molécules d'eau.

III.3.4 Conclusions

La zéolithe SSZ-31 purement silicique a été obtenue avec le structurant (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane **VIII** en absence de cations alcalins. L'introduction des germes augmente la vitesse de synthèse (diminution de moitié de la durée nécessaire pour une cristallisation complète). Le même effet est observé en augmentant le rapport ROH/SiO₂.

La perte de masse d'environ 9,2 % en matière organique (le structurant) confirme l'existence d'un système monodimensionnel de canaux. La structure de la zéolithe SSZ-31 résulte de l'intercroissance de quatre polymorphes (deux de symétrie monoclinique et deux de symétrie orthorhombique) avec prédominance d'un des polymorphes monocliniques : le polymorphe A.

Le matériau purement silicique présente une bonne stabilité thermique, même si une légère amorphisation apparaît après calcination à 800 °C. A partir des données de la RMN RAM de ²⁹Si et des analyses chimiques nous pouvons affirmer que la zéolithe SSZ-31 purement silicique obtenue dans cette étude présente une teneur en défauts de type Q₃ plus faible que celle des zéolithes siliciques obtenues en milieu OH⁻.

Les différents essais de synthèse pour isoler un des polymorphes de la zéolithe SSZ-31 en présence du structurant organique (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane **VIII** se sont révélés infructueux.

III.4 La zéolithe SSZ-35 (STF)

III.4.1 Rappel bibliographique

La zéolithe SSZ-35 (type structural **STF**) a été synthétisée pour la première fois par Y. Nakagawa en milieu OH^- à partir d'un gel aluminosilicique et en présence d'un des trois agents structurants organiques suivants: 1,3,3,8,8-pentaméthyl-3-azoniabicyclo[3.2.1]octane, 3,3-diméthyl-3-azonia-7-méthyl-7-aza-bicyclo[3.3.1]nonane ou N-éthyl-N-méthyl-9-azoniabicyclo[3.3.1]nonane. Le domaine de rapports Si/Al dans lequel cristallise la zéolithe SSZ-35 est large et varie entre 15 et l'infini [33].

La zéolithe SSZ-35 présente un réseau monodimensionnel de canaux droits avec une alternance de cycles à dix et à dix-huit atomes T (T = Si ou Al) [34]. L'unité de construction de la zéolithe SSZ-35 est formée à partir de deux unités D5R unies par un cycle S4R comme on peut voir sur la **figure 19**.

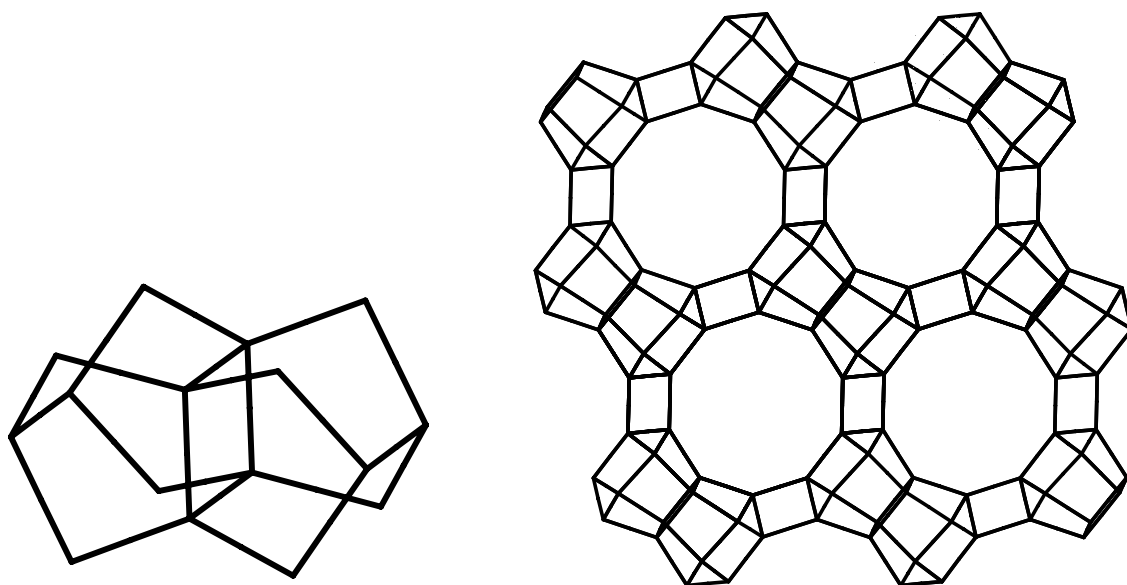


Figure 19. Unité de construction de la zéolithe SSZ-35 (à gauche) formée par deux cages $[4^1 5^2 6^2]$ (D5R) reliées par un cycle S4R ; topologie de charpente vue selon la direction $[001]$ (à droite).

La structure peut être vue aussi comme un enchaînement de cages à dix-huit atomes T liées entre elles par des fenêtres à dix atomes T (**figure 20**). Le cycle à dix atomes T a un diamètre libre de 5,4 x 5,7 Å et celui à dix-huit atomes T de 12,5 x 9 Å.

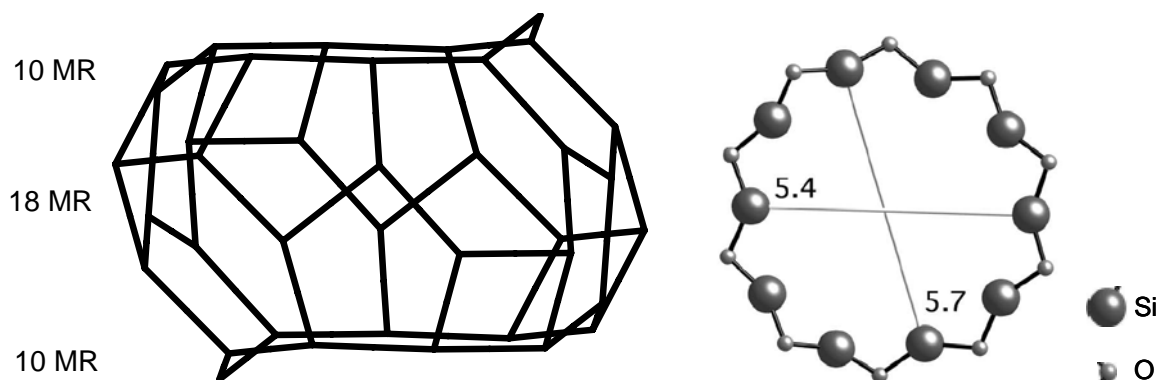


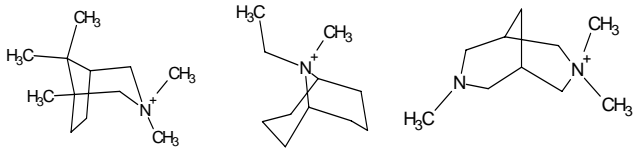
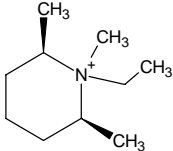
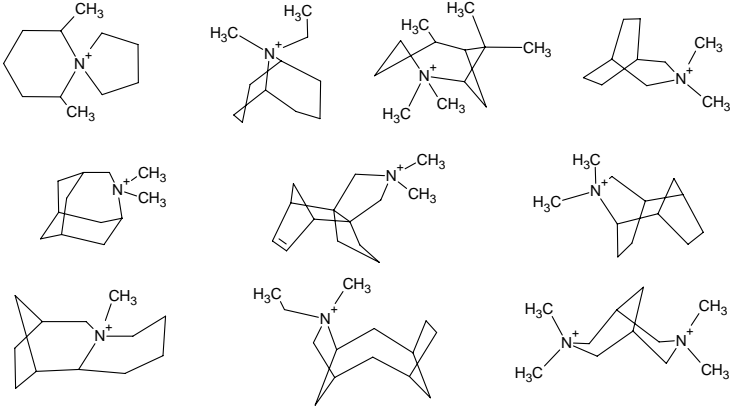
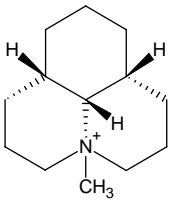
Figure 20. Représentation de la cage $[4^2 5^4 6^3 10^2]$ obtenue par l'alternance des cycles à dix (10 MR “10 member ring”) et à dix-huit (18 MR “18 member ring”) atomes T de la structure de la zéolithe SSZ-35 (à gauche) ; visualisation des ouvertures des cycles à 10 atomes T (T = Si ou Al) (à droite).

La maille de la zéolithe SSZ-35 “brute de synthèse” est monoclinique (groupe d'espace C2/m) avec les paramètres: $a = 13,9 \text{ \AA}$, $b = 18,2 \text{ \AA}$, $c = 7,4 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,4^\circ$. Après élimination du structurant organique par calcination, la maille monoclinique se relaxe et adopte la symétrie triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 11,411404(137) \text{ \AA}$, $b = 11,526825(136) \text{ \AA}$, $c = 7,376957(74) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,6607(7)^\circ$, $\beta = 96,2055(8)^\circ$ et $\gamma = 104,8919(6)^\circ$ [34].

Plusieurs structurants organiques ont été utilisés pour la synthèse de la zéolithe SSZ-35. Ces derniers sont regroupés dans le **tableau 8**.

Nous pouvons observer que les structurants utilisés pour la synthèse de la zéolithe SSZ-35 présentent généralement une forme sphérique avec un encombrement spatial assez important conduisant généralement à des structures zéolithiques à cages.

Tableau 8. Différents structurants organiques utilisés dans la littérature pour la synthèse de la zéolithe SSZ-35 en milieu OH⁻.

Agent structurant	Rapport molaire Si/Al de la zéolithe	Référence (année)
	15 - ∞	[33] (1994)
	∞	[34] (1999)
	30 - ∞	[28] (2000)
	∞	[35] (2001)

III.4.2 Synthèse de la zéolithe SSZ-35

Dans le cadre de cette étude, la zéolithe SSZ-35 a été obtenue avec le structurant (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane **VIII** (figure 15). Les résultats des synthèses en milieu basique pour différentes compositions du gel sont présentés dans le **tableau 9**.

Tableau 9. Résultats des synthèses de la zéolithe SSZ-35 en milieu basique.

Référence échantillon	Composition molaire du gel (pour 1 SiO ₂)					Temp. (°C)	Durée de synthèse	Nature des phases obtenues (DRX)
	Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O			
BVHZ-138	0,035	0,25	0,1	-	30	170 ^b	4 mois	SSZ-35
BVHZ-139	0,018	0,25	0,1	-	30	170 ^b	4 mois	SSZ-35
BVHZ-154	0,035	0,4	-	0,05	30	170	2 mois	SSZ-35 Quartz ^c
BVHZ-162	0,017	0,4	-	0,05	30	170 ^b	5 jours ^d	SSZ-35
BVHZ-240	0,008	0,4	-	0,05	30	170 ^b	5 jours ^d	SSZ-35
BVHZ-241	0,017	0,4	-	0,05	30	170 ^b	5 jours ^d	SSZ-35
BVHZ-247	0,035	0,4	-	0,05	30	170 ^b	5 jours ^d	SSZ-35
BVHZ-248	0,025	0,4	-	0,05	30	170 ^b	5 jours ^d	SSZ-35
BVHZ-245	0	0,4	-	0,05	30	170 ^b	5 jours ^d	SSZ-35

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b avec agitation

^c traces

^d avec germes de zéolithe SSZ-35

On peut observer que les durées de synthèse sont très longues en absence de germes (4 mois à 170°C en présence de soude et 1 mois à 200°C en présence de potasse). L'ajout des germes permet de diminuer par six la durée de cristallisation à 170°C (5 jours). Les résultats obtenus dans le **tableau 9** confirment que la zéolithe SSZ-35 cristallise préférentiellement à partir d'un milieu riche en silice. Les essais des synthèses avec un rapport Si/Al du gel réactionnel inférieur à 15 n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Dans ces conditions de synthèse, la limite inférieure du rapport Si/Al du 15 peut être expliquée en prenant en compte la formule par maille de la zéolithe SSZ-35 (RSi₁₆O₃₂ pour le matériau silicique, avec R le

structurant organique). Un seul cation organique est présent par maille et sa charge peut être compensée au mieux que par un atome d'aluminium ($\text{RSi}_{15}\text{AlO}_{32}$).

III.4.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe SSZ-35

III.4.3.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons BVHZ-138, 139, 162, 240, 241, 245, 247 et 248, sont caractéristiques d'une zéolithe de type STF (SSZ-35). A titre d'exemple, nous présentons les diffractogrammes de rayons X des échantillons purement silicique (BVHZ-245) et aluminosilicique (BVHZ-247, Si/Al = 17,5) (**figure 21**).

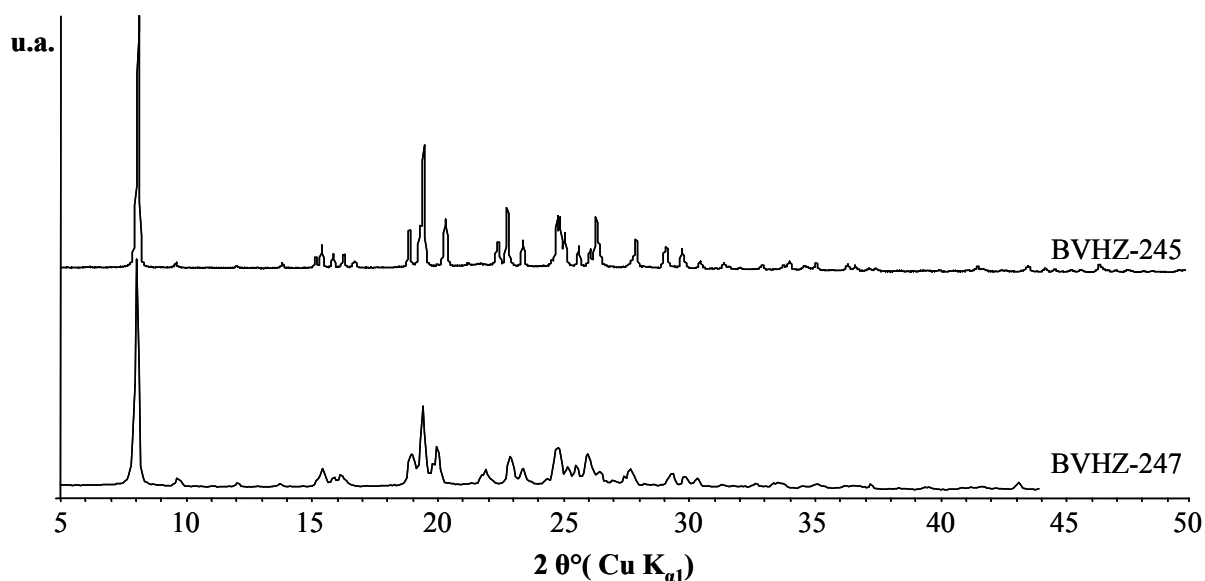


Figure 21. Diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons de zéolithe SSZ-35 “brute de synthèse” purement silicique (échantillon BVHZ-245) et aluminosilicique (échantillon BVHZ-247, Si/Al = 17,5).

Le diffractogramme de l'échantillon BVHZ-245 (SSZ-35 purement silicique) a été indexé en symétrie monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 13,6170(14)$ Å, $b = 18,4452(14)$ Å, $c = 7,4337(6)$ Å et $\beta = 96,952(9)^\circ$. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées dans la littérature [34]. Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à ces enregistrements sont données dans l'**annexe II**.

III.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux

Les cristaux de SSZ-35 purement silicique ou aluminosilicique se présentent sous la forme de polyèdres de petite taille (1 x 2 μm , **figure 22**). Leur observation en microscopie optique et lumière polarisante indique clairement que ce ne sont pas des monocristaux.

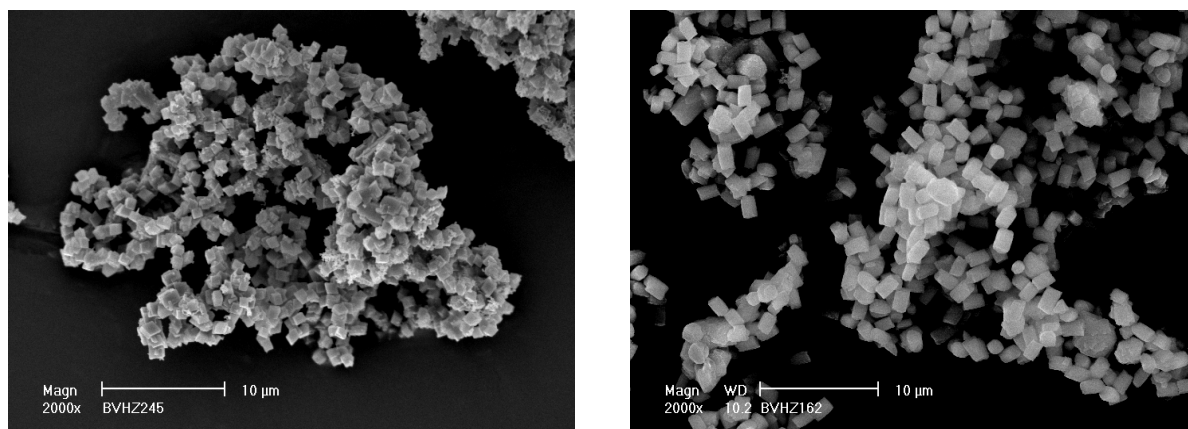


Figure 22. Clichés MEB de la zéolithe SSZ-35 purement silicique (échantillon BVHZ-245, à gauche) et aluminosilicique (échantillon BVHZ-162 Si/Al = 32, à droite).

III.4.3.3 Analyse chimique

Les résultats des analyses chimiques sont résumés dans le **tableau 10**. On peut observer que le rapport molaire Si/Al de la zéolithe est très proche de celui du mélange réactionnel. Par ailleurs, la nature du cation alcalin ne modifie pas le taux d'aluminium incorporé dans la zéolithe.

La faible quantité de cations Na^+ et K^+ présents dans la zéolithe ne suffit pas à neutraliser les charges de la charpente aluminosilicate. La neutralité de l'édifice cristallin est essentiellement assurée par le structurant organique. Cependant les ions alcalins jouent un rôle important dans la synthèse de la zéolithe SSZ-35. En effet en leur absence, toutes les conditions de synthèse étant égales par ailleurs, c'est la zéolithe SSZ-31 qui est obtenue (voir § III.3.2).

Tableau 10. Composition chimique des échantillons de zéolithe SSZ-35 “bruts de synthèse”.

Echantillon	Rapport molaire Si/Al (gel)	% ROH ^a (en masse)	% M ^{+b} (en masse)	% Si (en masse)	% Al (en masse)	Rapport molaire Si/Al (zéolithe)
BVHZ-138	15	14,48	0,20 (Na ⁺)	36,90	1,72	20,7
BVHZ-154	15	14,43	0,34 (K ⁺)	36,61	2,09	16,9
BVHZ-247	15	14,50	0,33 (K ⁺)	36,74	2,03	17,5
BVHZ-248	20	14,41	0,35 (K ⁺)	37,04	1,61	22,2
BVHZ-162	30	14,43	0,34 (K ⁺)	36,67	1,11	31,9
BVHZ-241	30	14,45	0,34 (K ⁺)	37,46	1,15	31,4
BVHZ-240	60	14,40	0,35 (K ⁺)	37,96	0,67	54,6
BVHZ-245	∞	14,41	0,34 (K ⁺)	39,18	0	∞

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b M⁺ : cation alcalin

III.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

III.4.3.4.1 ATG – ATD de la zéolithe SSZ-35 purement silicique

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la zéolithe SSZ-35 purement silicique (échantillon BVHZ-245) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 23**.

On observe une perte de masse de 15,9 % entre 20 et 800°C (courbe ATG) accompagnée d'un signal exothermique avec un maximum à 400°C (courbe ATD). Cette perte de masse est attribuée à la décomposition du structurant organique présent dans la porosité de la zéolithe (environ 14,4 % ROH d'après la RMN du liquide de ¹H, donc 13,1 % R⁺) et à l'élimination de l'eau provenant de réactions de déshydroxylation (environ 2,8 %) du aux défauts de type silanol (Q₃) observés par RMN RAM de ²⁹Si (voir § III.4.3.5).

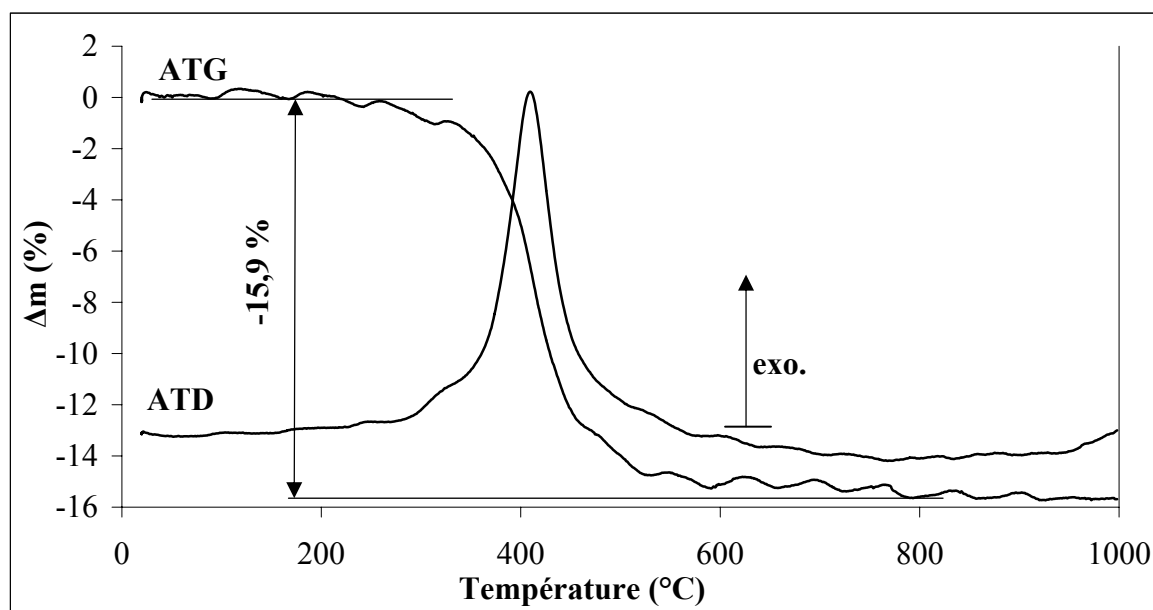
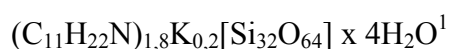


Figure 23. Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe SSZ-35 purement silicique (échantillon BVHZ-245), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

L'absence de perte de masse à faibles températures (entre 20 et 200°C) correspondant généralement à de l'eau physisorbée est caractéristique d'un matériau plutôt hydrophobe. Pour libérer totalement la porosité, une simple calcination à 550°C sous air pendant 4-5 heures est suffisante. A partir de l'ensemble de ces résultats la formule par maille du matériau "brut de synthèse" est la suivante :



III.4.3.4.2 ATG – ATD de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la zéolithe SSZ-35 (STF) aluminosilicique de rapport Si/Al = 17,5 (échantillon BVHZ-247) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 24**. Dans le cas des échantillons aluminosiliciques, la perte totale de masse est d'environ 16,3 % entre 50 et 750°C. On peut observer une première perte de masse (~ 2 %) attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée dans la zéolithe.

¹ Dans ces formules, les composantes OH⁻ sont comprises dans les molécules d'eau.

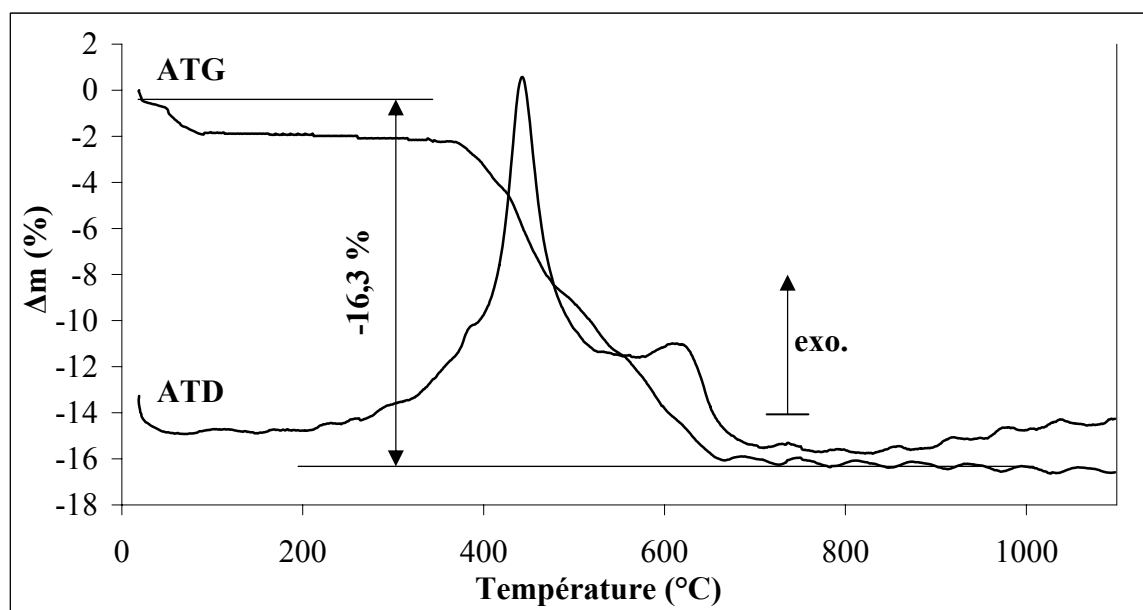


Figure 24. Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique de rapport Si/Al = 17,5 (échantillon BVHZ-247), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

Une deuxième perte de masse, d'environ 14,5 %, a lieu entre 350 et 700°C. Elle se fait en deux étapes et est accompagnée de 2 exothermes dont les maximums sont situés à 450 et 620°C. Ces deux étapes correspondent à la combustion du structurant organique présent dans la porosité de la zéolithe. La quantité ainsi déterminée est en bon accord avec celle obtenue par RMN du liquide de ^1H (14,5 %), analyse qui a révélée que le structurant organique est intact dans la microporosité de la structure.

La quantité d'eau physisorbée (~ 2 %) présente dans tous les échantillons aluminosiliciques peut être expliquée par la présence d'aluminium qui confère au matériau un caractère partiellement hydrophile.

Si l'on compare les courbes ATG des échantillons silicique et aluminosilicique, on peut observer que le schéma de décomposition du structurant organique est différent. Deux étapes de décomposition sont clairement identifiées pour l'échantillon aluminosilicique. Elles traduisent probablement une interaction cation organique - charpente minérale plus forte et donc une décomposition à plus haute température. Une autre explication peut être avancée si l'on prend en compte la grande quantité de défauts de type Q_3 (voir § III.4.3.5) des échantillons de zéolithe SSZ-35 purement silicique. La présence de ces défauts pourrait conférer une plus grande flexibilité à la charpente minérale et permettre une élimination plus facile du structurant organique.

III.4.3.5 RMN RAM de ^{29}Si

III.4.3.5.1 RMN RAM de ^{29}Si de la zéolithe SSZ-35 purement silicique

Le spectre RMN RAM de ^{29}Si de l'échantillon BVHZ-245 "brut de synthèse" est représenté sur la **figure 25**. De façon à exalter les signaux RMN correspondant aux groupement Q_3 de type silanol ($\equiv \text{Si-OH}$) ou ($\equiv \text{Si-O}^-\text{R}^+$), un étude RMN PC-RAM $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ a été réalisée sur ce même échantillon (voir **figure 25**). En accord avec les analyses thermogravimétriques, l'échantillon de SSZ-35 purement silicique présente une quantité assez importante de défauts de type Q_3 .

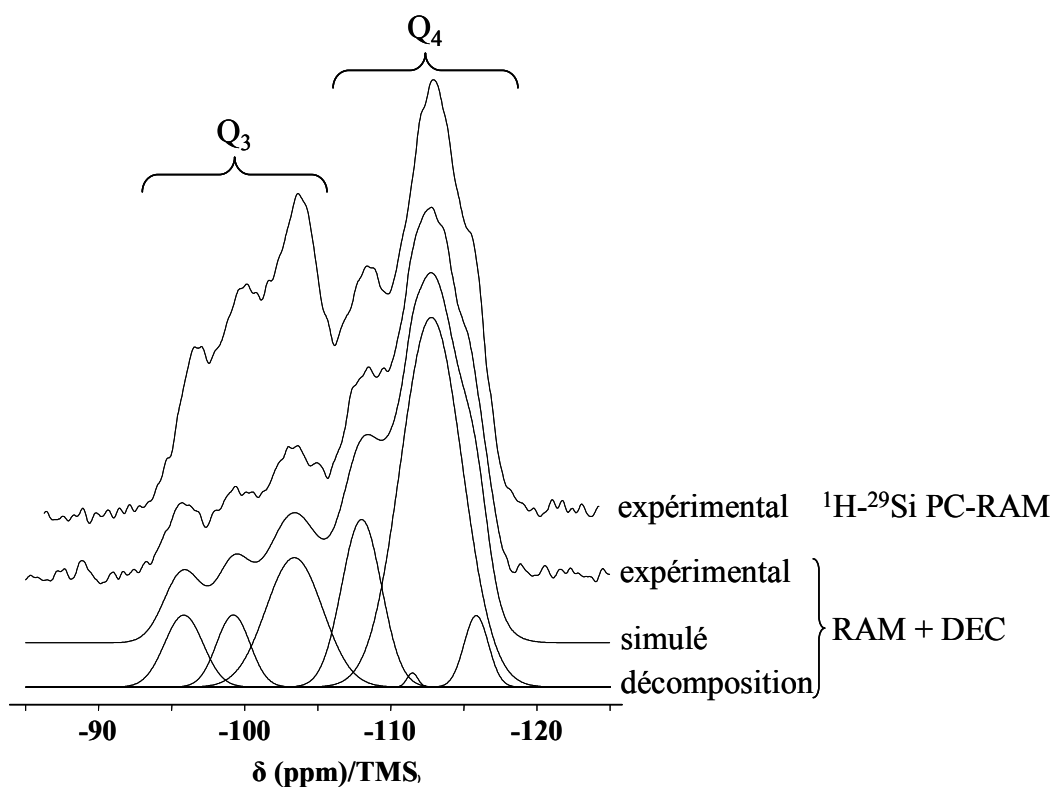


Figure 25. Spectres RMN RAM de ^{29}Si et RMN PC - RAM $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ de la zéolithe SSZ-35 purement silicique "brute de synthèse" (échantillon BVHZ-245), RMN RAM de ^{29}Si : $N_s = 500$; RMN PC - RAM $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$: $N_s = 5900$.

Après décomposition du spectre RMN RAM de ^{29}Si de l'échantillon BVHZ-245 un rapport $\text{Q}_3/(\text{R}^+ + \text{K}^+)$ proche de 4 est obtenu ; valeur généralement observée pour les zéolithes purement siliciques synthétisées en milieu OH^- [18].

III.4.3.5.2 RMN RAM de ^{29}Si de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique

Les spectres RMN RAM de ^{29}Si des échantillons BVHZ-240 (Si/Al = 55) et BVHZ-241 (Si/Al = 31) "bruts de synthèse" sont représentés sur la **figure 26**.

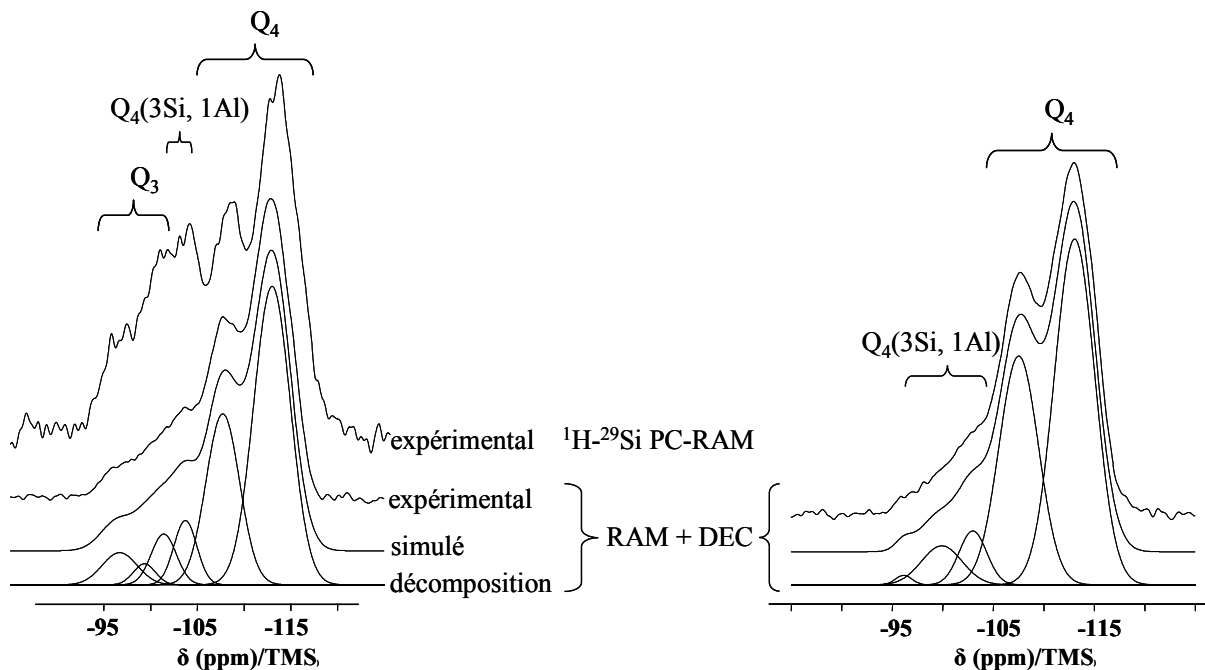


Figure 26. Spectres RMN RAM de ^{29}Si et RMN PC-RAM $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ de la zéolithe SSZ-35 "brute de synthèse" (échantillons BVHZ-240, Si/Al = 55 (gauche) et BVHZ-241, Si/Al = 31 (droite)); RMN RAM de ^{29}Si échantillon BVHZ-240 : $N_s = 500$; RMN PC-RAM $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ échantillon BVHZ-240 : $N_s = 2200$; RMN RAM de ^{29}Si échantillon BVHZ-241 : $N_s = 500$.

Comme dans le cas de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique, pour la zéolithe SSZ-35 de rapport Si/Al = 55 on peut, malgré une superposition des signaux, différencier les groupements Q_3 des groupements $Q_4(3\text{Si}, 1\text{Al})$. Pour l'échantillon plus riche en aluminium (BVHZ-241, Si/Al = 31) la quantité de défauts de type Q_3 est beaucoup plus faible, ce qui est en bon accord avec les données de la littérature [18].

Après décomposition des spectres RMN RAM de ^{29}Si , la détermination des rapports Si/Al conduit à des valeurs proches de celles obtenues par analyse chimique (**tableau 11**).

Tableau 11. Analyse comparative des rapports Si/Al obtenus par analyse chimique et RMN RAM de ^{29}Si dans les échantillons de zéolithe SSZ-35 aluminosiliciques.

Echantillon	Rapport Si/Al		
	Gel initial	Analyse chimique	RMN RAM de ^{29}Si
BVHZ-247	15	17,5	16,2
BVHZ-241	30	31,4	34,2
BVHZ-240	60	54,6	57,2

Le fait que les valeurs des rapports Si/Al des zéolithes SSZ-35 obtenus par analyse chimique sont proches de celles obtenues par RMN RAM de ^{29}Si , nous permet de conclure que tout l'aluminium se trouve incorporé dans la charpente minérale en positions tétraédriques. L'absence d'espèces aluminiques extra-réseau est d'ailleurs confirmée par RMN RAM de ^{27}Al .

III.4.3.6 RMN RAM de ^{27}Al

Le spectre RMN RAM de ^{27}Al de l'échantillon BVHZ-241 "brut de synthèse" (Si/Al = 31) est reporté sur la **figure 27**.

Un seul signal à 52,2 ppm/ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ correspondant à de l'aluminium en environnement tétracoordiné d'oxygène ($\text{Al}_{\text{tétra}}$) est observé. Aucun signal caractéristique de la présence d'espèces aluminiques extra-réseau (Al_{octa}) et attendu vers 0 ppm/ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ n'est détecté sur ce produit. Dans les échantillons de zéolithes SSZ-35 aluminosiliciques, l'aluminium est incorporé dans la charpente zéolithique.

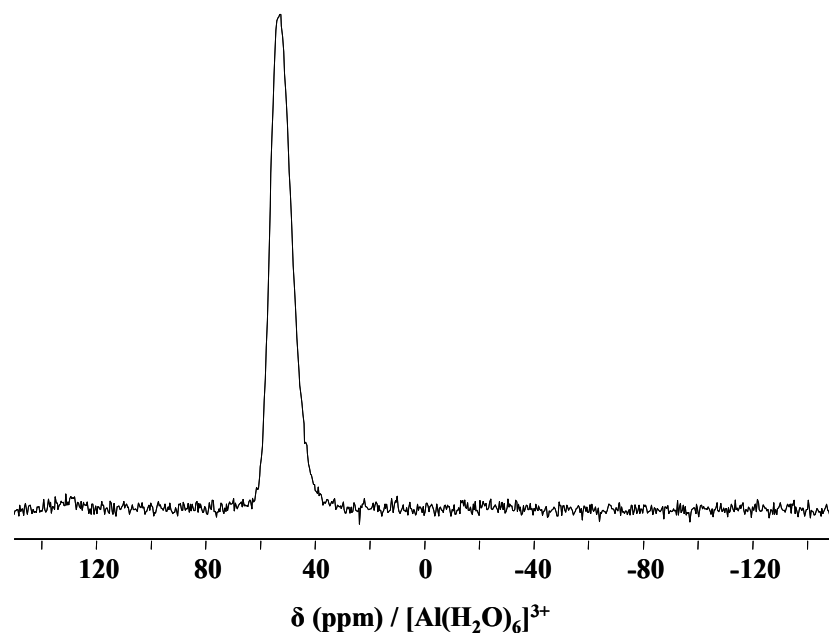


Figure 27. Spectre RMN RAM de ^{27}Al de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique Si/Al = 31 “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-241), $N_s = 600$.

III.4.4 Conclusions

La zéolithe SSZ-35 (STF) a été obtenue avec le structurant (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane **VIII** pour des rapports molaires Si/Al allant du 17,5 à l’infini. Des rapports Si/Al inférieurs à 15 dans le gel réactionnel ne permettant pas d’élaborer un matériau plus riche en aluminium. Même si les cations alcalins ne se retrouvent pas occlus en grande quantité dans le matériau “brut de synthèse”, ils semblent jouer un rôle important dans la synthèse de la zéolithe SSZ-35. En effet en leur absence c’est la zéolithe SSZ-31 qui cristallise.

Les durées de cristallisation sont relativement longues. Celles-ci peuvent être considérablement diminuées soit par l’ajout des germes, soit par l’agitation du milieu réactionnel. La zéolithe SSZ-35 purement silicique contient une quantité importante des défauts de type Q_3 . Par contre, lorsque le rapport Si/Al de charpente diminue, les défauts de type Q_3 sont pratiquement inexistants, dans ce cas, la majorité des charges positives ajoutées par les cations R^+ et les cations alcalins sont en effet neutralisées par la présence d’aluminium dans la charpente zéolithique.

III.5 Conclusions du chapitre

Plusieurs zéolithes avec des caractéristiques structurales différentes ont été obtenues par synthèse hydrothermale en milieu basique (OH⁻) en utilisant comme structurants organiques le 5-azoniaspiro[4,5]décane **I** et ses dérivés mono- ou di-méthylé.

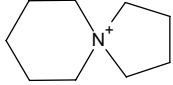
Dans les conditions opératoires utilisées dans cette étude, l'ajout d'un groupement méthyle sur différentes positions des deux cycles du 5-azoniaspiro[4,5]décane **I** ne semble pas influencer le type de zéolithe obtenue, la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) étant la principale phase zéolithique. La géométrie cylindrique des structurants est en effet en bon accord avec la géométrie des pores de la zéolithe ZSM-12.

La présence de deux groupements méthyles sur le 5-azoniaspiro[4,5]décane **I** permet la synthèse des zéolithes SSZ-31 et SSZ-35 (**STF**). La zéolithe SSZ-31 résulte de l'intercroissance entre quatre polymorphes (deux de symétrie monoclinique et deux de symétrie orthorhombique). Malheureusement, à ce jour les essais de synthèse réalisés pour isoler un des polymorphes n'ont pas abouti.

La zéolithe SSZ-35 a été obtenue avec le structurant (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane **VIII** pour des rapports Si/Al allant du 17,5 à l'infini. Elle présente une porosité monodimensionnelle obtenue par l'empilement de cages à 18 MR unies par des fenêtres à 10MR. Bien que les cations alcalins présents dans le milieu réactionnel ne soient pas occlus dans la porosité de la structure zéolithique, leur présence semble indispensable car en leur absence, la zéolithe SSZ-31 cristallise.

Les essais effectués avec les structurants **XII**, **XIV** et **XV**, n'ont pas donné des résultats satisfaisants en synthèse de zéolithes.

Tableau 12. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH⁻) et en présence de structurants organiques **I** à **XVII**.

Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)				Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O			
BVHZ-8	 I	TEOS	-	0	0,25	0,05	45	170	8	ZSM-12
BVHZ-2		TEOS	Al _i Pr ^b	0,05	0,25	0,1	20	170	14	ZSM-12 Bêta 35 % ^c
BVHZ-9		TEOS	Al _i Pr ^b	0,05	0,25	0,1	45	170	8	Bêta ZSM-12 20 % ^c
BVHZ-23		Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	14	ZSM-12
BVHZ-128		Aérosil 200	Al(OH) ₃	0,2	0,25	0	20	170	38	ZSM-12 Nonasil ^d
BVHZ-11		Aérosil 200	Al(OH) ₃	0,05	0,25	0,1	45	170	6	ZSM-12

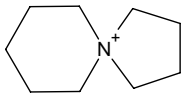
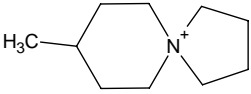
^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b aluminium isopropoxyde

^c pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^d traces

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH^-) et en présence de structurants organiques I à XVII.

Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO_2)				Température de synthèse ($^\circ\text{C}$)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al_2O_3	ROH ^a	Na_2O	H_2O			
BVHZ-20	 I	Aérosil 200	-	0	0,25	0	45	170	25	ZSM-12 Nonasil 40 % ^c
BVHZ-21		Aérosil 200	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,05	0,25	0	45	170	25	ZSM-12 Nonasil 20 % ^c
BVHZ-3	 II	TEOS	-	0	0,25	0,05	20	170	14	Quartz ZSM-12 ^d
BVHZ-4		TEOS	AliPr^b	0,05	0,25	0,1	20	170	6	Mordénite Bêta 45 % ^c
BVHZ-12		Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	6	ZSM-12
BVHZ-13		Aérosil 200	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,05	0,25	0,1	45	170	6	ZSM-12

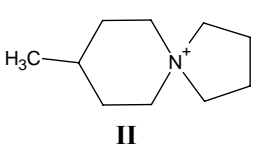
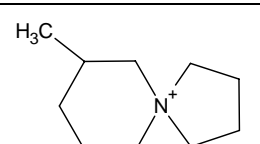
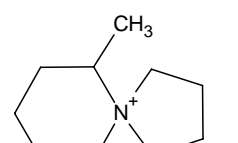
^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b aluminium isopropoxyde

^c pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^d traces

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH⁻) et en présence de structurants organiques I à XVII.

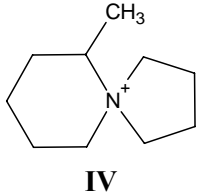
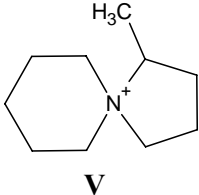
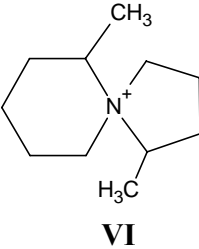
Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)				Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O			
BVHZ-129	 II	Aérosil 200	Al(OH) ₃	0,05	0,2	0	20	170	21	ZSM-12 Al(OH) ₃ ^d
BVHZ-130		Aérosil 200	Al(OH) ₃	0,1	0,2	0	20	170	14	ZSM-12 Al(OH) ₃ ^d
BVHZ-131		Aérosil 200	Al(OH) ₃	0,2	0,2	0	20	170	14	ZSM-12 Al(OH) ₃ ^d
BVHZ-17	 III	TEOS	-	0	0,25	0,05	45	170	14	amorphe
BVHZ-5		TEOS	Al _i Pr ^b	0,05	0,25	0,1	45	170	14	Analcime
BVHZ-15	 IV	TEOS	Al(OH) ₃	0,05	0,25	0,1	45	170	7	ZSM-12
BVHZ-14		Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	6	ZSM-12

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b aluminium isopoxyde

^d traces

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH^-) et en présence de structurants organiques I à XVII.

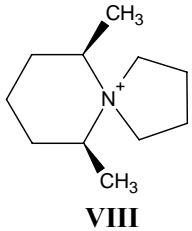
Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO_2)				Température de synthèse ($^\circ\text{C}$)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al_2O_3	ROH^a	Na_2O	H_2O			
BVHZ-24	 IV	Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	20	170	14	ZSM-12
BVHZ-39	 V	Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	7	Quartz ZSM-12 ^d
BVHZ-40		Aérosil 200	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,05	0,25	0,1	45	170	7	ZSM-12 Quartz 40 % ^c
BVHZ-45	 VI	Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	10	Silica X [³⁶]
BVHZ-46		Aérosil 200	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,05	0,25	0,1	45	170	10	Silica X

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^c pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^d traces

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH⁻) et en présence de structurants organiques I à XVII.

Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)				Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O			
BVHZ-49	 <p>VIII</p>	Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	10	Quartz
BVHZ-50		Aérosil 200	Al(OH) ₃	0,05	0,25	0,1	45	170	10	Quartz
BVHZ-96		Ludox 40	Al(OH) ₃	0,05	0,1	0,2	30	150	41	Mordenite Quartz 40% ^c
BVHZ-106		Ludox 40	-	0	0,1	0	30	160	45	SSZ-31
BVHZ-132		Ludox 40	-	0	0,1	0	30	160	20 ^e	SSZ-31
BVHZ-256		Ludox 40	-	0	0,3	0,05	20	160	7	Quartz
BVHZ-138		Ludox 40	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,035	0,25	0,1	30	170 ^f	120	SSZ-35

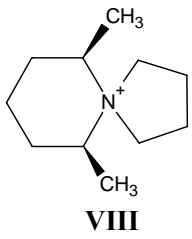
^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^c pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^e synthèse avec germes

^f synthèse sous agitation

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH⁻) et en présence de structurants organiques I à XVII.

Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)				Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O			
BVHZ-139	 <p style="text-align: center;">VIII</p>	Ludox 40	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,018	0,25	0,1	30	170 ^f	120	SSZ-35
BVHZ-154		Aérosil 200	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,035	0,4	K ₂ O 0,05	30	170	60	SSZ-35 Quartz ^d
BVHZ-162		Aérosil 200	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,017	0,4	K ₂ O 0,05	30	170 ^f	5 ^e	SSZ-35
BVHZ-240		Aérosil 200	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,008	0,4	K ₂ O 0,05	30	170 ^f	5 ^e	SSZ-35
BVHZ-241		Aérosil 200	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,017	0,4	K ₂ O 0,05	30	170 ^f	5 ^e	SSZ-35
BVHZ-245		Aérosil 200	-	0	0,4	0	30	170 ^f	5 ^e	SSZ-35

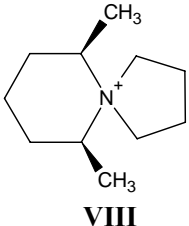
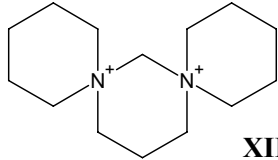
^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^d traces

^e synthèse avec germes

^f synthèse sous agitation

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH⁻) et en présence de structurants organiques I à XVII.

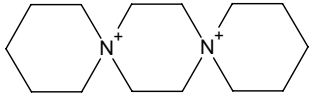
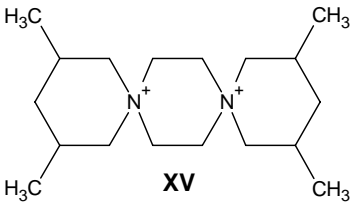
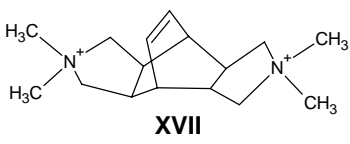
Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)				Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al ₂ O ₃	ROH ^a	Na ₂ O	H ₂ O			
BVHZ-247	 <p style="text-align: center;">VIII</p>	Ludox 40	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,035	0,4	K ₂ O 0,05	30	170 ^f	5 ^e	SSZ-35
BVHZ-248		Ludox 40	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,025	0,4	K ₂ O 0,05	30	170 ^f	5 ^e	SSZ-35
BVHZ-256		Ludox 40	-	0	0,3	0,05	20	200	7	Quartz
BVHZ-304		Ludox 40	-	0	0,3	0	30	160 ^f	10	SSZ-31
BVHZ-75	 <p style="text-align: center;">XII</p>	Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	88	Quartz

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^e synthèse avec germes

^f synthèse sous agitation

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu basique (OH^-) en présence de structurants organiques **I** à **XVII**.

Référence	Structurant organique	Source de silice	Source d'aluminium	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO_2)				Température de synthèse ($^\circ\text{C}$)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
				Al_2O_3	ROH^a	Na_2O	H_2O			
BVHZ-85	 XVI	Aérosil 200	-	0	0,25	0,05	45	170	33	Quartz
BVHZ-98		Ludox 40	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,05	0,1	0,04	20	150	44	amorphe
BVHZ-87	 XV	Aérosil 200	-	0	0,25	0	45	170	66	Thêta-1
BVHZ-90		Ludox 40	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,05	0,1	0,2	30	150	50	ZSM-5
BVHZ-102	 XVII	Ludox 40	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,056	0,1	K_2O 0,19	30	170	12	MCM-68

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

Références bibliographiques

- [1] ROSINSKI E. J., ET RUBIN M. K., *U. S. Patent 3,832,449* (1974).
- [2] LAPIERRE R. B., ROHRMAN A. C. JR., SCHLENKER J. L., WOOD J. D., RUBIN M. K., ROHRBAUGH W. J., *Zeolites*, 1985, **5**, 346.
- [3] FYFE C. A., GIES H., KOKOTAILO G. T., MARLER B., COX D. E., *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 3718.
- [4] ROSINSKI E. J., RUBIN M. E., *U. S. Patent 4,391,785*, (1983).
- [5] KUEHL G. H., *U. S. Patent 4,482,531*, (1984).
- [6] VALYOCSIK E. W., *U. S. Patent, 4,539,193*, (1985).
- [7] KUHL G. H., *U. S. Patent, 4,552,739*, (1985).
- [8] RUBIN M. K., *U. S. Patent 4,636,373*, (1987).
- [9] RUBIN M. K., *U. S. Patent 5,021,141*, (1991).
- [10] VALYOCSIK E. W., *U. S. Patent 5,137,705*, (1992).
- [11] MOINI A., VALYOCSIK E. W., *U. S. Patent 5,192,521*, (1993).
- [12] BHAUMIK A., DONGARE M. K., KUMAR R., *Microporous Materials*, 1995, **5**, 173.
- [13] TSUJI K., DAVIS M. E., *Microporous Materials*, 1997, **11**, 53.
- [14] MILLINI R., CARLUCCIO L., FRIGERIO F., PARKER W., BELLUSSI G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **24**, 199.
- [15] TAKEWAKI T., BECK L. W., DAVIS M. E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **33**, 197.
- [16] KUBOTA Y., SERIU A., MORIYAMA Y., SUGI Y., RITSCH S., HIRAGA K., TERASAKI O., *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Ed. Treacy M. M. J., Malus B. K., Bisher M. E., Higgins J. B., Baltimore, USA, 1999, 1693.
- [17] ENGELHARDT G., MICHEL D., "*High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*", John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [18] KOLLER H., LOBO R. F., BURKETT S. ET DAVIS M. E., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 12588.
- [19] ZONES S. I., *U. S. Patent 5,106,801*, 1992.
- [20] LOBO R. F., TSAPATSI M., FREYHARDT C., CHAN I., CHEN C-Y., ZONES S. I., DAVIS M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3732.
- [21] TREACY, M. M. J., NEWSAM, J. M., DEEM, M. W., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1991, **433**, 499.

- [22] REDDY K. R., RAMASWAMY V., KUMAR R., RAMASWAMY A. V., *Zeolites*, 1994, **14**, 326.
- [23] KUMAR R., REDDY K. R., *Microporous Materials*, 1994, **3**, 195.
- [24] ZONES S. I., NAKAGAWA Y., YUEN L. T., HARRIS T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7558.
- [25] NAKAGAWA Y., LEE G. S., HARRIS T. V., YUEN L. T., ZONES S. I., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **22**, 69.
- [26] CAMBLOR M. A., VILLAESCUSA L. A., DIAZ-CABANAS M. J., *Topics in Catalysis*, 1996, **9**, 59.
- [27] P. BARRETT, E. BOIX, M. A. CAMBLOR, A. CORMA, M. J. DIAZ-CABANAS, S. VALENCIA, A. VILLAESCUSA, *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Ed. Treacy M. M. J., Malus B. K., Bisher M. E., Higgins J. B., Baltimore, USA, 1999, 1495.
- [28] WAGNER P., NAKAGAWA Y., LEE G. S., DAVIS M. E., ELOMARI S., MEDRUD R. C., ZONES S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 263.
- [29] BANDYOPADHYAY R., KUBOTA Y., OKAGAWA M., SUGIMOTO N., FUKUSHIMA Y., SUGI Y., *Chem. Lett.*, 2000, 300.
- [30] NERY J. G., HWANG S.-J., DAVIS M. E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, **52**, 19.
- [31] ZONES S. I., OLMSTEAD M. M., SANTILLI D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4195.
- [32] KUMAR R., REDDY K. R., RAJ A., RATNASAMY P., *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*, R. von Ballmoos, Montreal, 1992, 189.
- [33] NAKAGAWA Y., *U. S. Patent 5,316,753*, (1994).
- [34] WAGNER P., ZONES S. I., DAVIS M. E., MEDRUD R. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38** (9), 1269.
- [35] KURATA Y., HANAOKA T., HAMADA H., *Proceedings of the 13th International Zeolite Conference*, Ed. Galarneau A., Di Renzo F, Fajula F, Védrine J., Montpellier, 2001, 02 P 30.
- [36] FRONDEL C., *Am. Mineral.*, 1979, **64**, 799.

CHAPITRE IV

Synthèse de silicates microporeux en
présence d'ions fluorure et de diverses
amines cycliques

CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DE SILICATES MICROPOREUX EN PRÉSENCE D'IONS FLUORURE ET DE DIVERS CATIONS AMMONIUM CYCLIQUES..... 131

IV.1 Introduction.....	131
IV.2 Synthèses en milieu fluorure : influence du rapport H ₂ O/SiO ₂ et de la durée de cristallisation	136
IV.2.1 Rappel bibliographique.....	136
IV.2.2 Résultats expérimentaux.....	137
IV.2.3 Conclusions.....	140
IV.3 La zéolithe ZSM-12	141
IV.3.1 Synthèse de la zéolithe ZSM-12	141
IV.3.2 Caractérisation des échantillons de zéolithe ZSM-12	142
IV.3.2.1 Diffractions de rayons X	142
IV.3.2.2 RMN RAM de ²⁹ Si	143
IV.3.3 Conclusions.....	144
IV.4 La zéolithe Bêta	145
IV.4.1 Rappel bibliographique.....	145
IV.4.2 Synthèse de la zéolithe Bêta	149
IV.4.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe Bêta.....	150
IV.4.3.1 Diffraction de rayons X.....	150
IV.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	151
IV.4.3.3 Analyse chimique	152
IV.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	153
IV.4.3.5 RMN RAM de ²⁹ Si	154
IV.4.4 Conclusions.....	155
IV.5 La zéolithe Mu-26 (type structural STF)	156
IV.5.1 Rappel bibliographique.....	156
IV.5.2 Synthèse de la zéolithe Mu-26.....	158
IV.5.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe Mu-26	160
IV.5.3.1 Diffraction de rayons X.....	160
IV.5.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	161

IV.5.3.3 Analyse chimique	161
IV.5.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	162
IV.5.3.5 RMN RAM de ^{29}Si	163
IV.5.3.6 RMN RAM de ^{19}F	165
IV.5.3.7 Affinement Rietveld.....	165
IV.5.3.8 RMN PC – RAM ^{19}F - ^{29}Si	170
IV.5.4 Conclusions.....	172
IV.6 Conclusions du chapitre	173
Références bibliographiques	178

CHAPITRE IV. Synthèse de silicates microporeux en présence d'ions fluorure et de divers cations ammonium cycliques

IV.1 Introduction

L'utilisation du fluor comme agent mobilisateur à la place des ions OH⁻ a permis une nouvelle avancée en synthèse de zéolithes [1, 2, 3]. Les pH des milieux réactionnels, neutres voire légèrement acides (domaine 5-7), autorisent alors l'introduction de structurants organiques peu stables en milieux basiques.

Par ailleurs, en raison d'une sursaturation moins élevée, les produits élaborés sont mieux cristallisés (absence ou très faible présence de défauts de type silanol par exemple) et les cristaux présentent de grandes dimensions [3, 4, 5]. Dans les zéolithes purement siliciques "brutes de synthèse" les anions fluorure compensent la charge positive apportée par le structurant organique [4]. Ces anions peuvent, dans certains cas, jouer le rôle de structurant en stabilisant des petites unités de construction comme les cages de type D4R (Double four Ring) [6, 7, 8]. Il a également été montré que l'anion F⁻ pouvait se retrouver incorporé dans d'autres types de cages présentant au moins une fenêtre de type S4R (single four ring), le fluor étant préférentiellement localisé au voisinage de cette ouverture [4].

Si dans les milieux de synthèse siliciques ou aluminosiliciques un grand nombre de matériaux zéolithiques obtenus en milieu fluorure ont au préalable été synthétisés en milieu basique, cette nouvelle voie de synthèse a permis l'élaboration d'un certain nombre de matériaux inédits. Ces derniers sont reportés dans le **tableau 1**.

Tableau 1. Principaux matériaux zéolithiques (purement siliciques ou aluminosiliciques) obtenus seulement en milieu fluorure.

Nom	Type structural	Structurant organique	Formule chimique (R = le structurant organique)	Groupe d'espace et paramètres cristallographiques	Caractéristiques des canaux	Réf.
ITQ-3	ITE	1,3,3,6,6-pentaméthyl-6-azoniabicyclo[3.2.1]octane 1,1-diéthyl-2,6-diméthylpipéridinium	(RF) ₄ [Si ₆₄ O ₁₂₈]	Cmcm ^a $a = 20,622(1) \text{ \AA}$ $b = 9,7242(4) \text{ \AA}$ $c = 19,623(2) \text{ \AA}$	3D, 8MR	[4] [9] [10]
ITQ-4	IFR	1-benzyl-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane 1-benzyl-3-hydroxy-1-azoniabicyclo [2.2.2] octane N-benzyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane	(RF) ₂ [Si ₃₂ O ₆₄]	I2/m ^b $a = 18,65243(13) \text{ \AA}$ $b = 13,49597(8) \text{ \AA}$ $c = 7,63109(6) \text{ \AA}$ $\beta = 101.9781(5)^\circ$	1D, 12MR	[11] [12] [13] [14] [15]
ITQ-5	/	tétraéthylammonium hydroxyde	/	/	/	[16]
ITQ-7	ISV	1,3,3-triméthyl-6-azoniumtricyclo [3.2.1.4 ^{6,6}]dodécane	(C ₁₄ H ₂₄ NF) ₄ [Si ₆₄ O ₁₂₈]	P4 ₂ /mmc ^a $a = 12,8528(4) \text{ \AA}$ $c = 25,2136(8) \text{ \AA}$	3D, 12MR	[17] [6] [18]

/ pas d'information publiée

^a matériau calciné

^b matériau brut de synthèse

Tableau 1 suite. Principaux matériaux zéolithiques (purement siliciques ou aluminosiliciques) obtenus seulement en milieu fluorure.

Nom	Type structural	Structurant organique	Formule chimique (R = le structurant organique)	Groupe d'espace et paramètres cristallographiques	Caractéristiques des canaux	Réf.
ITQ-9	STF	1,3,3,6,6-pentaméthyl-6-azonia bicyclo[3.2.1]octane 1,1,2,2,5,5-hexaméthylpipéridine (2 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)-1,1-diéthyl-2,6-diméthyl pipéridinium	(RF)[Si ₁₆ O ₃₂]	P2 ₁ /c ^b $a = 7,4573(2) \text{ \AA}$ $b = 18,0966(5) \text{ \AA}$ $c = 14,0233(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99,254(1)^\circ$	1D, 10MR	[19] [14] [20]
ITQ-10	/	tétraméthylène-bis-1-azabicyclo [2,2,2]octane	/	/	3D, 12MR	[21] [6]
ITQ-12	ITW	1,3,5-triméthylimiodazole	(RF) ₂ [Si ₂₄ O ₄₈]	C1m1 ^a $a = 10,1725 \text{ \AA}$ $b = 15,0432 \text{ \AA}$ $c = 8,8345 \text{ \AA}$ $\beta = 105,17^\circ$	2D, 8MR	[22] [23]

/ pas d'information publiée

^a matériau calciné

^b matériau brut de synthèse

Tableau 1 suite. Principaux matériaux zéolithiques (purement siliciques ou aluminosiliciques) obtenus seulement en milieu fluorure.

Nom	Type structural	Structurant organique	Formule chimique (R = le structurant organique)	Groupe d'espace et paramètres cristallographiques	Caractéristiques des canaux	Réf.
ITQ-13	ITH	hexaméthonium-dihydroxyde	$(C_{12}H_{30}N_2F_2)_2[Si_{56}O_{112}]$	Amm2 ^b $a = 12,525 \text{ \AA}$ $b = 11,391 \text{ \AA}$ $c = 22,053 \text{ \AA}$	3D 2x10MR+1x9MR	[24]
ITQ-14	BEC	tétraméthylène-bis-1-azabicyclo [2,2,2]octane	/	P4 ₂ /mmc ^a $a = 13,1 \text{ \AA}$ $c = 13,8 \text{ \AA}$	3D, 12MR (linéaires)	[25] [21] [6]
Mu-26	STF	cis-6,10-diméthyl-5-azonia-spiro [4.5]décane 1,6-diméthyl-5-azonia-spiro[4.5] décane	$(C_{11}H_{22}NF)[Si_{16}O_{32}]$	P1 ^b $a = 11,3176(6) \text{ \AA}$ $b = 11,4321(6) \text{ \AA}$ $c = 7,4145(4) \text{ \AA}$ $\beta = 94,308(4)^\circ$ $\gamma = 104,631(5)^\circ$	1D, 10MR	[26]

/ pas d'information publiée

^a matériau calciné

^b matériau brut de synthèse

Tableau 1 suite. Principaux matériaux zéolithiques (purement siliciques ou aluminosiliciques) obtenus seulement en milieu fluorure.

Nom	Type structural	Structurant organique	Formule chimique (R = le structurant organique)	Groupe d'espace et paramètres cristallographiques	Caractéristiques des canaux	Réf.
octadécasil	AST	quinuclidine tétraméthylammonium [Co(C ₅ H ₅) ₂]PF ₆	(RF) ₂ [Si ₁₂₀ O ₄₀]	I4/m ^b <i>a</i> = 9,194(2) Å <i>c</i> = 13,396(4) Å	clatrasil	[27] [28] [29]

/ pas d'information publiée

^b matériau brut de synthèse

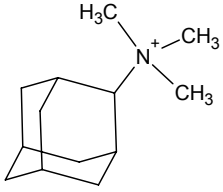
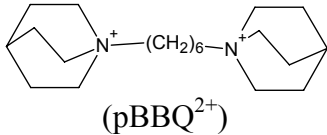
IV.2 Synthèses en milieu fluorure : influence du rapport H₂O/SiO₂ et de la durée de cristallisation

Les différentes molécules organiques élaborées dans le cadre de ce travail ont été introduites dans des milieux de synthèse fluorés. Cette partie du travail présente l'influence du rapport H₂O/SiO₂ et de la durée de cristallisation sur le type de zéolithe obtenue.

IV.2.1 Rappel bibliographique

La dilution joue un rôle très important pour la synthèse de zéolithes en milieu fluorure. Une relation empirique a été proposée par Cambor et al. [4, 5] reliant la densité du réseau cristallin de la zéolithe (FD ≡ "framework density" = nombre d'atomes T/1000Å³) au rapport H₂O/SiO₂ du gel précurseur. Par exemple, ces auteurs ont observé pour des synthèses effectuées avec le cation TMAda⁺ (triméthylammonium-adamantane) comme agent structurant et en ne variant que le rapport H₂O/SiO₂, une diminution de la densité du réseau de la zéolithe obtenue lorsque ce rapport diminuait (**tableau 2**).

Tableau 2. Relation obtenue par Cambor et al. entre la densité du réseau cristallin des zéolithes obtenues et le rapport H₂O/SiO₂ du mélange réactionnel en milieu fluorure [4].

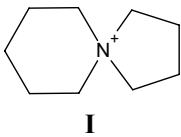
Structurant organique	Rapport H ₂ O/SiO ₂	Zéolithe (type structural)	Densité de réseau FD = nSi/ 1000 Å ³ [30]
	3	Chabazite (CHA)	14,5
	5,8	Chabazite (CHA) 80% SSZ-23 (STT) 20%	-
	7,5	SSZ-23 (STT)	17,0
	15	SSZ-31	18,7 [4]
 (pBBQ ²⁺)	7,5	Bêta (BEA)	15,1
	15	ZSM-12 (MTW)	19,4

Ce phénomène est expliqué par les auteurs par un contrôle cinétique de la formation des zéolithes (les phases les plus stables apparaissent aux grands rapports H₂O/SiO₂ et les moins stables (métastables) aux petits rapports). Cette observation suggère que les phases métastables auraient des petites densités de réseau. Cependant, il faut aussi prendre en compte l'influence du structurant organique. Même si la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) a une densité de réseau plus grande que la zéolithe Bêta (**BEA**), le fait que l'interaction entre le structurant organique (pBBQ²⁺ para-benzyl-bisquinuclidine) et la phase supposée métastable (la zéolithe Bêta) soit plus forte conduit à la transformation : ZSM-12 (pBBQ²⁺) → Bêta [4]. Avec un autre structurant organique (M₈BQ²⁺ octaméthonium-bisquinuclidine) la réaction inverse a lieu : Bêta (M₈BQ²⁺) → ZSM-12. Ces deux exemples illustrent bien l'influence des interactions structurant organique-charpente minérale dans la synthèse de zéolithes.

IV.2.2 Résultats expérimentaux

Dans le cadre des synthèses effectuées en milieu fluorure, nous avons observé le même effet que Cambior et al. [4, 5] en variant le rapport H₂O/SiO₂ pour les structurants **I-IV** (tableau 3).

Tableau 3. Influence du rapport H₂O/SiO₂ et de la durée de synthèse sur le type de zéolithe obtenue par synthèse hydrothermale en milieu fluorure pour les structurants **I-IV** et **VIII**. La composition des mélanges réactionnels est : 1 SiO₂ : 0,5 ROH : 0,5 HF : x H₂O (x = 1 ; 5 ; 10 ; 12 et 15), avec ROH le structurant dans sa forme OH⁻.

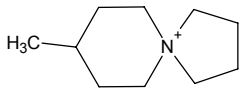
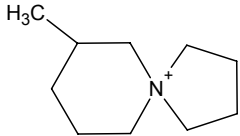
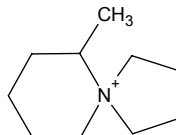
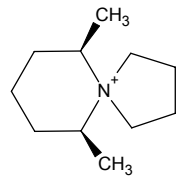
Echantillon	Structurant	Rapport H ₂ O/SiO ₂	Durée de synthèse (jours)	Zéolithe (type structural)
BVHZ-25	 <p style="text-align: center;">I</p>	1	10	Bêta (BEA) ^a
BVHZ-26		5	10	ZSM-12 (MTW) ^b + Bêta (BEA) 25 % ^c
BVHZ-27		10	10	ZSM-12 (MTW)

^a FD Bêta = 15,1 (atomes Si/ 1000 Å³)

^b FD ZSM-12 = 19,4 (atomes Si/ 1000 Å³) [30]

^c pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

Tableau 3 suite. Influence du rapport H_2O/SiO_2 et de la durée de synthèse sur le type de zéolithe obtenue par synthèse hydrothermale en milieu fluorure pour les structurants **I-IV** et **VIII**. La composition des mélanges réactionnels est : 1 SiO_2 : 0,5 ROH : 0,5 HF : x H_2O (x = 1 ; 5 ; 10 ; 12 et 15), avec ROH le structurant dans sa forme OH^- .

Echantillon	Structurant	Rapport H_2O/SiO_2	Durée de synthèse (jours)	Zéolithe (type structural)
BVHZ-29	 II	5	10	Bêta (BEA)
BVHZ-38		10	10	ZSM-12 (MTW)
BVHZ-30		12	10	Nonasil (NON) ^d
BVHZ-42	 III	1	10	Bêta (BEA)
BVHZ-63		1	12	ZSM-12 (MTW)
BVHZ-35		5	10	Bêta (BEA) + ZSM-12 (MTW) 20 % ^b
BVHZ-36		10	10	ZSM-12 (MTW)
BVHZ-37		15	15	ZSM-12 (MTW)
BVHZ-43	 IV	1	10	Bêta (BEA)
BVHZ-64		1	15	ZSM-12 (MTW)
BVHZ-32		5	10	Bêta (BEA) + ZSM-12 (MTW) 40 % ^b
BVHZ-33		10	10	ZSM-12 (MTW)
BVHZ-34		15	15	ZSM-12 (MTW)
BVHZ-54	 VIII	1	14	Mu-26 (STF)
BVHZ-70		5	14	Mu-26 (STF)
BVHZ-55		10	50	Mu-26 (STF)

^c pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^d FD Nonasil = 19,3 (atomes Si/ 1000 Å³) [30]

En effet avec le structurant **I** par exemple, la zéolithe Bêta (FD = 15,1) est obtenue pour un rapport $H_2O/SiO_2 = 1$, alors que pour des rapports plus élevés, le produit de synthèse correspond à un mélange de zéolithes ZSM-12 (FD = 19,4) et Bêta (rapport $H_2O/SiO_2 = 5$) ou à la zéolithe ZSM-12 (rapport $H_2O/SiO_2 = 10$). Les diffractogrammes de rayons X ainsi que les clichés MEB des différents échantillons sont reportés sur la **figure 1**.

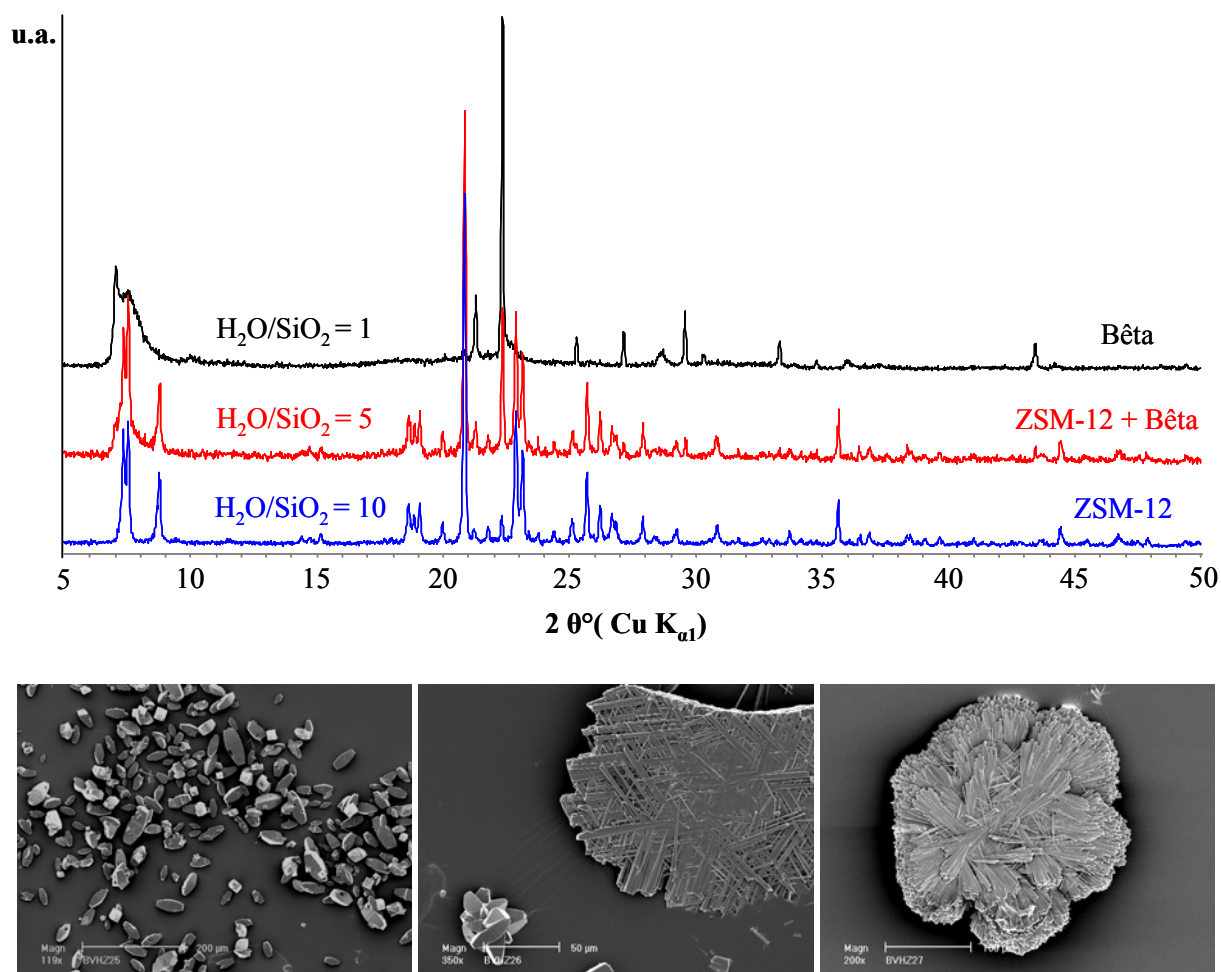


Figure 1. Evolution du type de zéolithe obtenue avec le structurant **I** en milieu fluorure pour différents rapports H_2O/SiO_2 . En haut, diffractogrammes de rayons X, en bas clichés MEB des échantillons (de gauche à droite : zéolithe Bêta (échantillon BVHZ-25), zéolithe ZSM-12 + zéolithe Bêta (échantillon BVHZ-26) et zéolithe ZSM-12 (échantillon BVHZ-27)).

Nous pouvons observer une analogie entre les phases zéolithiques obtenues en augmentant le rapport H_2O/SiO_2 et celles obtenues en augmentant la durée de synthèse pour un même rapport H_2O/SiO_2 . Ce phénomène est particulièrement vérifié pour les synthèses réalisées avec le structurant **IV** (**tableau 3**). Ainsi pour une même durée de synthèse (10 jours), les zéolithes Bêta (échantillon BVHZ-43) et ZSM-12 (échantillon BVHZ-33) cristallisent pour des rapports H_2O/SiO_2 respectivement de 1 et 10. Les deux structures

zéolithiques sont également obtenues pour un même rapport H_2O/SiO_2 (1) mais pour des durées de synthèses de 10 jours (zéolithe Bêta, échantillon BVHZ-43) et de 15 jours (zéolithe ZSM-12, échantillon BVHZ-64). Cette analogie semble confirmer qu'en milieu fluorure, les phases les plus stables se forment pour de grands rapports H_2O/SiO_2 . Pour des petits rapports H_2O/SiO_2 , des phases cinétiquement favorables mais thermodynamiquement défavorisées se forment ; une augmentation de la durée de synthèse conduit à des structures zéolithiques plus stables. Avec le structurant **VIII**, quel que soit le rapport H_2O/SiO_2 ou la durée de synthèse, la zéolithe Mu-26 (STF) cristallise [26]. Il semble donc que ce structurant soit un structurant très spécifique pour cette structure zéolithique.

IV.2.3 Conclusions

Nous avons observé un effet très important du rapport H_2O/SiO_2 et de la durée de synthèse sur la nature de la zéolithe obtenue avec le même structurant organique. Une diminution du rapport H_2O/SiO_2 favorise la cristallisation de phases à faible densité de réseau.

L'interaction entre le structurant organique et la charpente zéolithique doit cependant être prise en compte. Si cette interaction est plus forte pour une zéolithe à forte densité de réseau c'est elle qui se formera au détriment d'une zéolithe à faible densité de réseau.

L'augmentation de la durée de synthèse favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables et ce quel que soit le rapport H_2O/SiO_2 . Une variation systématique du rapport H_2O/SiO_2 et de la durée de synthèse peut alors être une stratégie pour synthétiser de nouvelles zéolithes [4].

La molécule organique **VIII** semble être un structurant spécifique pour la zéolithe Mu-26, celle-ci étant obtenue dans une large gamme de rapports H_2O/SiO_2 (1 - 10).

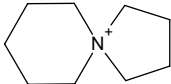
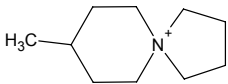
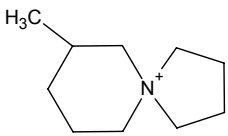
IV.3 La zéolithe ZSM-12

Une description de la structure de la zéolithe ZSM-12 a été donnée dans le § III. Dans ce sous-chapitre nous présentons les caractéristiques de la zéolithe ZSM-12 purement silicique synthétisée en milieu fluorure. Des différences sont attendues entre les matériaux élaborés en milieu F^- et OH^- , notamment en ce qui concerne le nombre de défauts de type Q_3 ($\equiv Si-OH$ ou $\equiv Si-O^-R^+$).

IV.3.1 Synthèse de la zéolithe ZSM-12

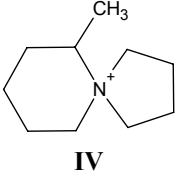
Les résultats relatifs à la synthèse de la zéolithe ZSM-12 en milieu fluorure sont présentés dans le **tableau 4**. En milieu fluorure les structurants organiques monométhylés dérivés du structurant **I** ont tous conduit à la synthèse de la zéolithe ZSM-12.

Tableau 4. Résultats des synthèses de la zéolithe ZSM-12 en milieu fluorure (température de synthèse : $170^\circ C$, sans agitation). La composition des mélanges réactionnels est : $1 SiO_2$; $0,5 ROH$; $0,5 HF$; $x H_2O$ ($x = 1 ; 5 ; 10 ; 15$), avec ROH le structurant dans sa forme OH^- .

Echantillon	Structurant	Rapport H_2O/SiO_2	Durée de synthèse (jours)	Zéolithe
BVHZ-26	 I	5	10	ZSM-12 + Bêta 25 % ^a
BVHZ-27		10	10	ZSM-12
BVHZ-38	 II	10	10	ZSM-12
BVHZ-63	 III	1	12	ZSM-12
BVHZ-36		10	10	ZSM-12
BVHZ-37		15	15	ZSM-12

^a pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

Tableau 4 suite. Résultats des synthèses de la zéolithe ZSM-12 en milieu fluorure (température de synthèse : 170°C, sans agitation). La composition des mélanges réactionnels est : 1 SiO₂ ; 0,5 ROH ; 0,5 HF ; x H₂O (x = 1 ; 5 ; 10 ; 15), avec ROH le structurant dans sa forme OH⁻.

Echantillon	Structurant	Rapport H ₂ O/SiO ₂	Durée de synthèse (jours)	Zéolithe
BVHZ-64	 IV	1	15	ZSM-12
BVHZ-33		10	10	ZSM-12
BVHZ-34		15	15	ZSM-12

La durée de synthèse augmente généralement avec la dilution du milieu réactionnel en raison de la diminution de la concentration des espèces siliciques en solution. Ainsi, avec le structurant **IV** un taux de cristallinité de 100 % est obtenu après 10 jours de synthèse pour un rapport H₂O/SiO₂ = 10 (échantillon BVHZ-33), alors que la durée de synthèse doit être de 15 jours pour un rapport H₂O/SiO₂ de 15 (échantillon BVHZ-34).

IV.3.2 Caractérisation des échantillons de zéolithe ZSM-12

IV.3.2.1 Diffractions de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes ZSM-12 synthétisées en milieu hydroxyle (échantillon BVHZ-24) et fluorure (échantillon BVHZ-33) sont donnés sur la **figure 2**.

Dans les deux cas, les échantillons sont bien cristallisés. Les valeurs des paramètres de maille obtenus après indexation des deux diffractogrammes (maille monoclinique) sont très proches : $a = 25,031(5) \text{ \AA}$, $b = 5,0200(10) \text{ \AA}$, $c = 24,428(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107,810(18)^\circ$ pour l'échantillon BVHZ-24 (ZSM-12 (OH⁻)) et $a = 25,079(4) \text{ \AA}$, $b = 5,0299(12) \text{ \AA}$, $c = 24,461(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107,845(17)^\circ$ pour l'échantillon BVHZ-33 (ZSM-12 (F⁻)).

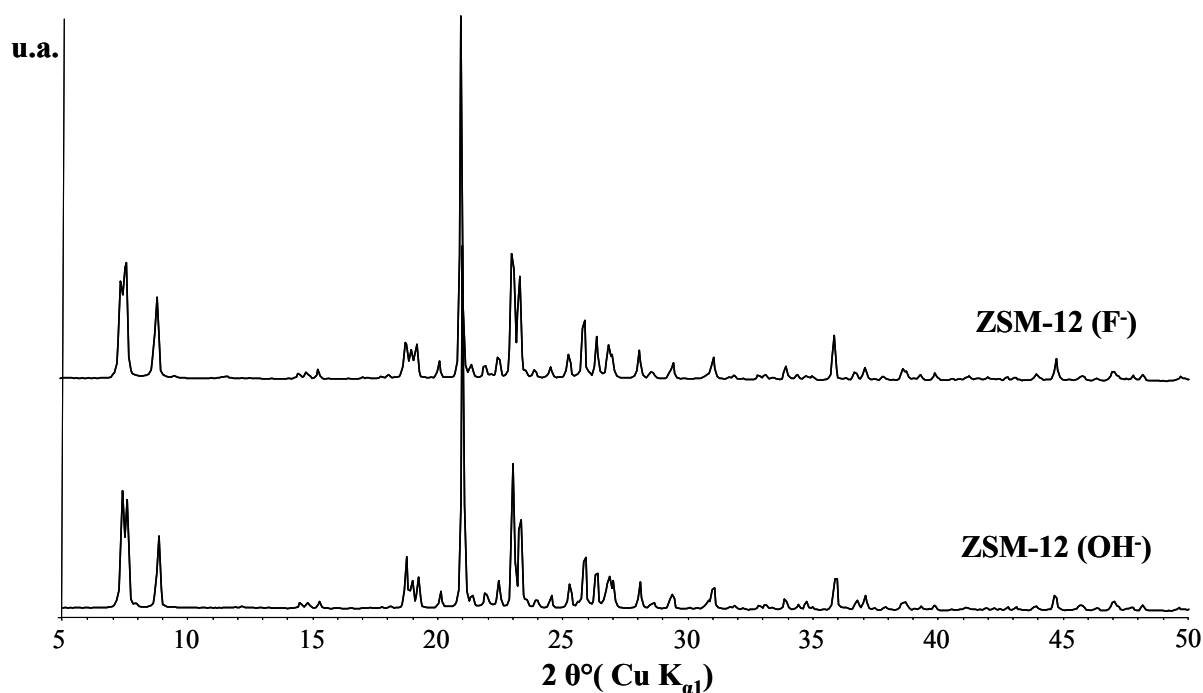


Figure 2. Diffractogrammes de rayons X des zéolithes ZSM-12 purement siliciques “brutes de synthèse” préparées en milieu hydroxyle (échantillon BVHZ-24) et fluorure (échantillon BVHZ-33).

Par diffraction de rayons X, aucune différence significative n’est observée. Ce résultat n’est cependant pas surprenant. En effet, les différences attendues ne concernent que l’environnement local des atomes, l’ordre à longue distance (observé par diffraction de rayons X) n’étant pas affecté. Des techniques comme la Résonance Magnétique Nucléaire du solide de ^{29}Si (RMN RAM de ^{29}Si) en révélant l’environnement proche des atomes de silicium dans les deux types de matériaux devrait faire apparaître ces différences. Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à ces enregistrements sont indiquées dans **l’annexe II**.

IV.3.2.2 RMN RAM de ^{29}Si

Les spectres RMN RAM de ^{29}Si sont reportés sur la **figure 3**.

Sur le spectre de la zéolithe ZSM-12 préparée en milieu basique (voie OH^-), il apparaît clairement une composante large entre -96 et -102 ppm, caractéristique de la présence de groupes de type Q_3 [31] (**figure 3**, haut). L’échantillon préparé en milieu fluorure ne présente pas cette composante. Par ailleurs, les signaux correspondant aux groupements Q_4 sont mieux résolus, deux composantes majeures étant parfaitement discernables (**figure 3**, bas).

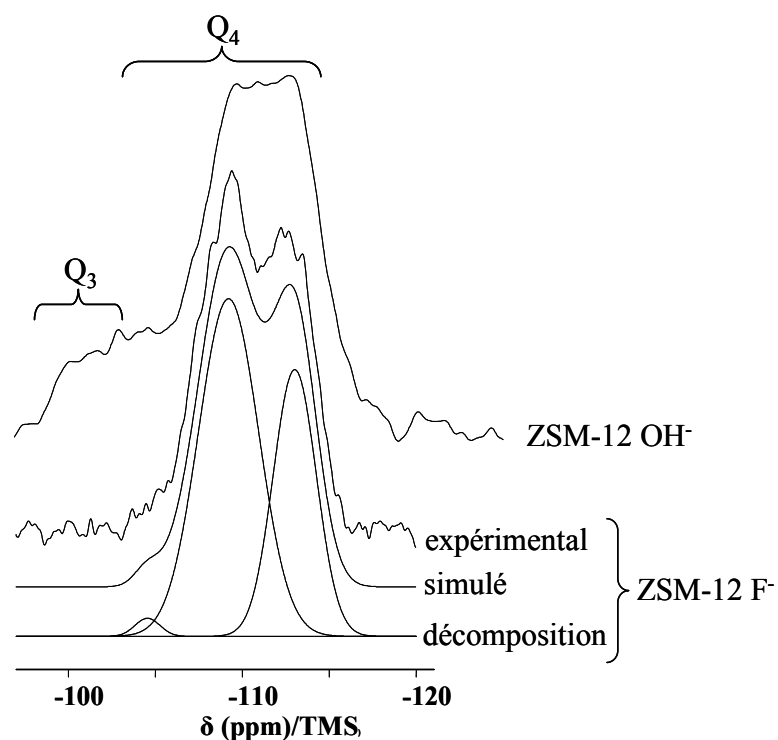


Figure 3. Spectres RMN RAM de ^{29}Si des échantillons de zéolithe ZSM-12 purement siliciques “bruts de synthèse” préparés en milieu hydroxyle (échantillon BVHZ-24, $N_s = 1000$) et en milieu fluorure (échantillon BVHZ-33, $N_s = 1000$).

Cette étude confirme ce que était attendu, à savoir que la zéolithe ZSM-12 préparé en milieu fluorure présente un ordre structural plus régulier que celui du matériau élaboré par la voie hydroxyle.

IV.3.3 Conclusions

La zéolithe ZSM-12 purement silicique a été obtenue en milieu fluorure avec les structurants organiques **I-IV** pour des rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ allant de 1 à 15. Dans ces conditions de synthèse, la durée de synthèse augmente généralement avec la dilution du milieu réactionnel et ce, en raison de la diminution de la concentration en espèces siliciques en solution.

Les diffractogrammes de rayons X de la zéolithe ZSM-12 préparée un milieu OH^- et F^- sont similaires mais des différences dans l’environnement local des atomes de silicium peuvent être observées par RMN RAM de ^{29}Si (présence de défauts de type Q_3 pour la ZSM-12 (OH^-)).

IV.4 La zéolithe Bêta

IV.4.1 Rappel bibliographique

La zéolithe Bêta a été synthétisée pour la première fois par Wadlinger et al. en 1967 à partir d'un gel aluminosilicaté en milieu basique (NaOH) et en présence de cations tétraéthylammonium. Pour le moment, cette zéolithe n'a pas pu être synthétisée en absence de structurant organique mais son équivalent naturel (la Tschernichite) a été retrouvé en Antarctique [32]. La présence de pics fins et larges dans le diffractogramme de rayons X révèle la présence d'intercroissances entre plusieurs polymorphes structuraux. La structure de la zéolithe Bêta a été déterminée par Newsam et al. [33] et par Higgins et al. [34]. Ces auteurs ont proposé plusieurs polymorphes hypothétiques tous contenant un système 3D de canaux à 12MR. Les différents polymorphes proposés sont données dans le **tableau 5**.

Tableau 5. Polymorphes proposés pour la famille de la zéolithe Bêta (Cambor et al. [7]).

Polymorphe	Groupe d'espace	Paramètres de la maille cristalline	Type de canaux à 12 MR
A (BEA [30])	P4 ₁ 22 ou P4 ₃ 22	a = b = 12,6 Å c = 26,4 Å	2 linéaires 1 sinusoïdal
B	C2/c	a ≈ b = 17,9 Å c = 14,3 Å β = 114,8°	2 linéaires 1 sinusoïdal
C _N (BEC [30])	P4 ₂ /mmc	a = b = 12,8 Å c = 13,0 Å	3 linéaires
C _H	P2/c	a ≈ b = 12,5 Å c = 27,6 Å β = 107,5°	2 linéaires 1 sinusoïdal
D _N	P2/m	a ≈ b = 12,8 Å c = 13,8 Å β = 108,4°	3 linéaires

Tous les polymorphes proposés peuvent être construits par l'empilement d'unités quadratiques de construction appelées PerBU (Periodic Building Units, **figure 4**) le long de l'axe c , après rotation de 90° avec ou sans translation.

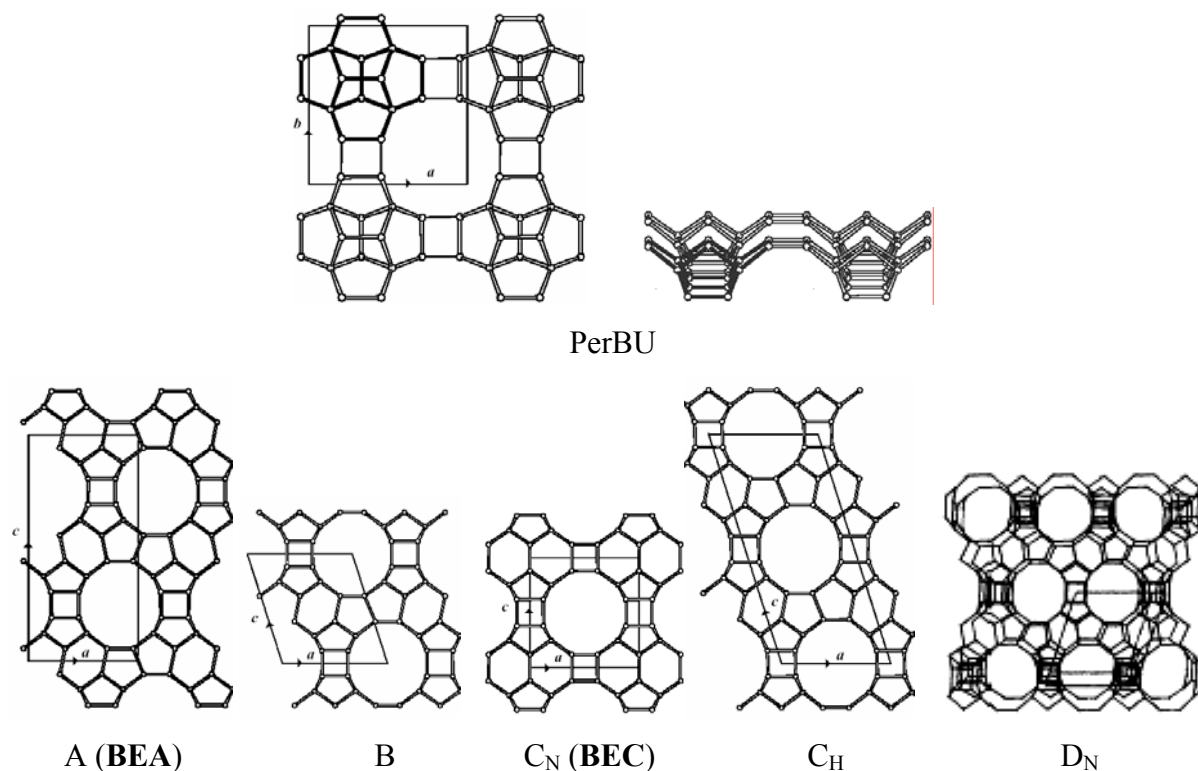


Figure 4. Unité quadratique de construction (PerBU) des polymorphes de la zéolithe Bêta (en haut) et projections des cinq polymorphes hypothétiques de la zéolithe Bêta (en bas).

La comparaison du diffractogramme de rayons X de la zéolithe Bêta avec ceux simulés à partir d'intercroissances entre différents polymorphes (**figure 5**) a permis de mettre en évidence deux polymorphes principaux (polymorphes A et B). Toutefois, à ce jour ces deux polymorphes n'ont pas pu être synthétisés séparément.

Pour chacun des deux polymorphes, on peut distinguer deux types de canaux. Un premier type est constitué par deux systèmes de canaux linéaires et perpendiculaires à la direction $[001]$; ces deux systèmes de canaux sont topologiquement équivalents et mutuellement perpendiculaires. Un deuxième type correspond à un système de canaux non linéaires et parallèles à l'axe cristallographique c . Pour les deux polymorphes, ces deux types de canaux présentent des ouvertures de dimensions très proches (**tableau 6**) [33].

Tableau 6. Dimensions des ouvertures des pores et volume de la maille pour les polymorphes A et B.

Polymorphe	Pores dans le plan (<i>a, c</i>) ou (<i>b, c</i>) (Å)	Pores dans le plan (<i>a, b</i>) (Å)	Volume de la maille (Å ³)
A (BEA)	7,3 x 6,0	5,6 x 5,6	4142
B	7,3 x 6,8	5,6 x 5,5	4118

La maille élémentaire de chacun des deux polymorphes contient 64 tétraèdres TO₄ répartis sur 9 sites cristallographiquement non équivalents en bonne concordance avec la RMN RAM de ²⁹Si de la zéolithe Bêta totalement désaluminée [35].

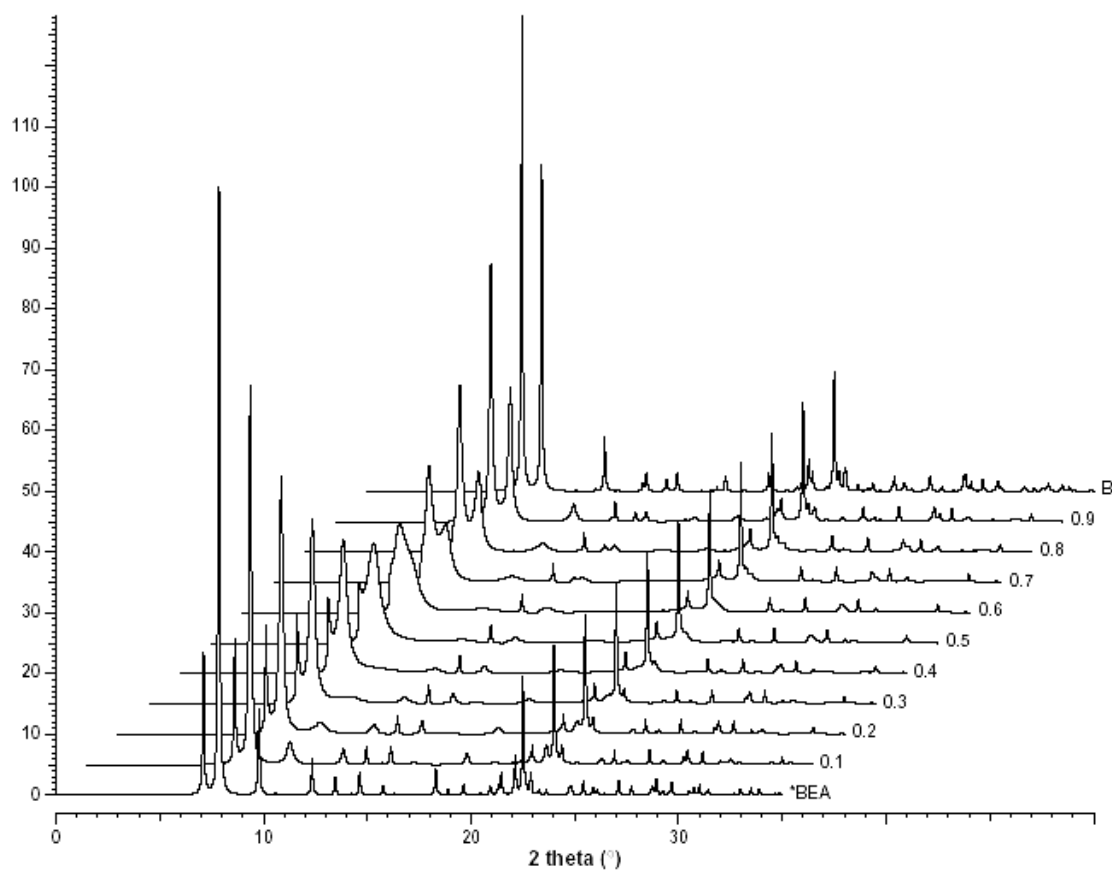


Figure 5. Simulation des diffractogrammes de rayons X de la zéolithe Bêta avec différents taux d'intercroissances (α) entre les polymorphes A et B ($\alpha = 0$ représente le polymorphe A pur et $\alpha = 1$ représente le polymorphe B pur) [30].

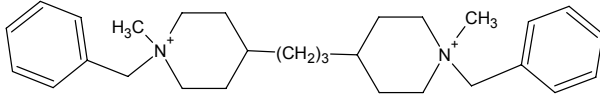
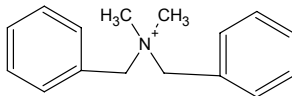
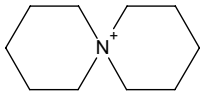
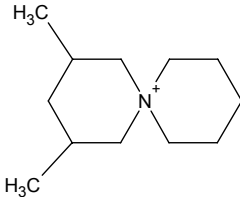
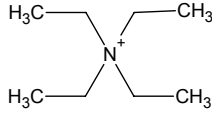
Dans la littérature, on peut trouver des valeurs de $\alpha = 0,575$ (pour des échantillons préparés en milieu OH⁻), valeur obtenue par simulation des diffractogrammes de rayons X, ou

de = 0,625, valeur déterminée par analyses MET (Microscopie Electronique à Transmission) [33].

Récemment Cambior et al. [7] ont utilisé la RMN RAM du ^{19}F pour démontrer l'existence dans la zéolithe Bêta d'un troisième polymorphe (C_N ou D_N) contenant des unités D4R, en comparant les positions des pics RMN RAM de ^{19}F de la zéolithe Bêta préparée en milieu fluorure avec celles reportées dans la littérature pour des zéolithes contenant ces unités de construction.

La zéolithe Bêta peut être synthétisée avec une gamme très large de sels d'ammonium quaternaires comme agents structurants (**tableau 7**) et pour des rapports Si/Al allant de 6 jusqu'à l'infini.

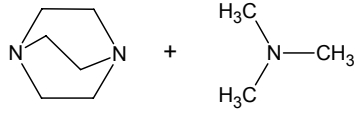
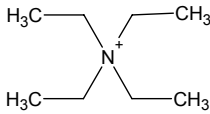
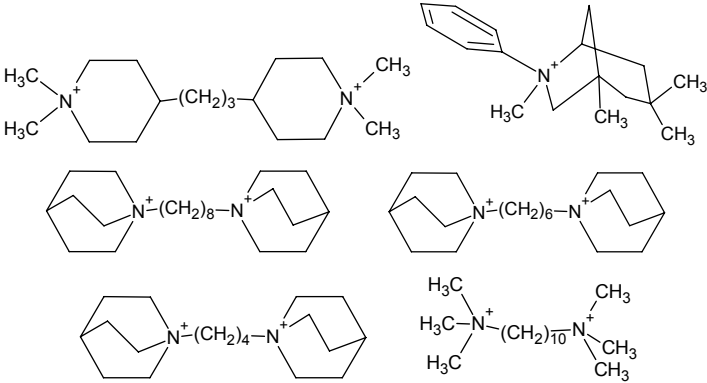
Tableau 7. Différents structurants organiques utilisés dans la littérature pour la synthèse de la zéolithe Bêta (type structural BEA) en milieu basique (OH^-) et fluorure (F^-).

Agent structurant	Si/Al	Référence (année)
	∞^a	[36] (1997)
	∞^a	[37] (1998)
	15 - 25 ^a	[38] (1998)
	20 ^a	[39] (1998)
	15-300 ^a	[40] (1998)
	7- ∞^a	[41] (2001)

^a milieu OH^-

^b milieu F^-

Tableau 7 suite. Différents structurants organiques utilisés dans la littérature pour la synthèse de la zéolithe Bêta (type structural BEA) en milieu basique (OH⁻) et fluorure (F⁻).

Agent structurant	Si/Al	Référence (année)
	9-22 ^b	[42] (1992)
	6-∞ ^b	[43] (1998)
	∞ ^b	[44] (2001)
	∞ ^b	[4] (1996) [45] (2001)

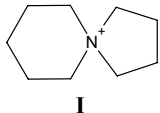
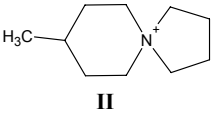
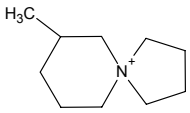
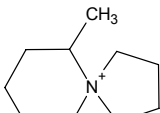
^a milieu OH⁻

^b milieu F⁻

IV.4.2 Synthèse de la zéolithe Bêta

Les résultats obtenus pour la synthèse de la zéolithe Bêta en milieu fluorure sont présentés dans le **tableau 8**. Seuls les structurants non méthylés (structurant **I**) ou monométhylés (structurants **II** à **IV**) ont conduit à la zéolithe Bêta. Toutefois, celle-ci n'est obtenue pure que pour des rapports H₂O/SiO₂ allant de 1 à 5. Pour des rapports supérieurs à 5 (ou des durées de synthèse plus longues), la zéolithe ZSM-12 commence à cristalliser.

Tableau 8. Résultats des synthèses de la zéolithe Bêta en milieu fluorure (température de synthèse : 170°C, sans agitation).

Echantillon	Structurant	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)			Durée de synthèse (jours)	Zéolithe
		F ⁻	ROH ^a	H ₂ O		
BVHZ-25	 I	0,5	0,5	1	10	Bêta
BVHZ-62	 II	1	0,5	3	13	Bêta
BVHZ-29		0,5	0,5	5	10	Bêta
BVHZ-42	 III	0,5	0,5	1	10	Bêta
BVHZ-35		0,5	0,5	5	10	Bêta + ZSM-20 % ^a
BVHZ-43	 IV	0,5	0,5	1	10	Bêta
BVHZ-32		0,5	0,5	5	10	Bêta + ZSM-12 40 % ^a

^a pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

IV.4.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe Bêta

IV.4.3.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des échantillons BVHZ-25, 29, 42, 43 et 62 sont caractéristiques d'une zéolithe Bêta fluorée bien cristallisée (**figure 6**). Il n'y a pas beaucoup de différences entre les deux diffractogrammes ("brut de synthèse" et calciné), seule une augmentation de l'intensité des deux premiers pics ainsi que l'apparition d'un pic fin à 13,44° (2 thêta) et d'un pic large à 14,50° (2 thêta) peut être observée.

Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à ces enregistrements sont indiquées dans l'**annexe II**.

La comparaison du diffractogramme de l'échantillon BVHZ-29 calciné (**figure 6**) avec ceux simulés pour différents taux d'intercroissances entre les polymorphes A et B (**figure 5**) conduit à une valeur de α proche de 0,7. Il semblerait donc que la zéolithe Bêta synthétisée en milieu fluorure avec les structurants organiques **I-IV** contienne plus de polymorphe B que la même zéolithe synthétisée en milieu basique ; une valeur de α de 0,57 à 0,62 ayant été trouvée pour cet échantillon [33].

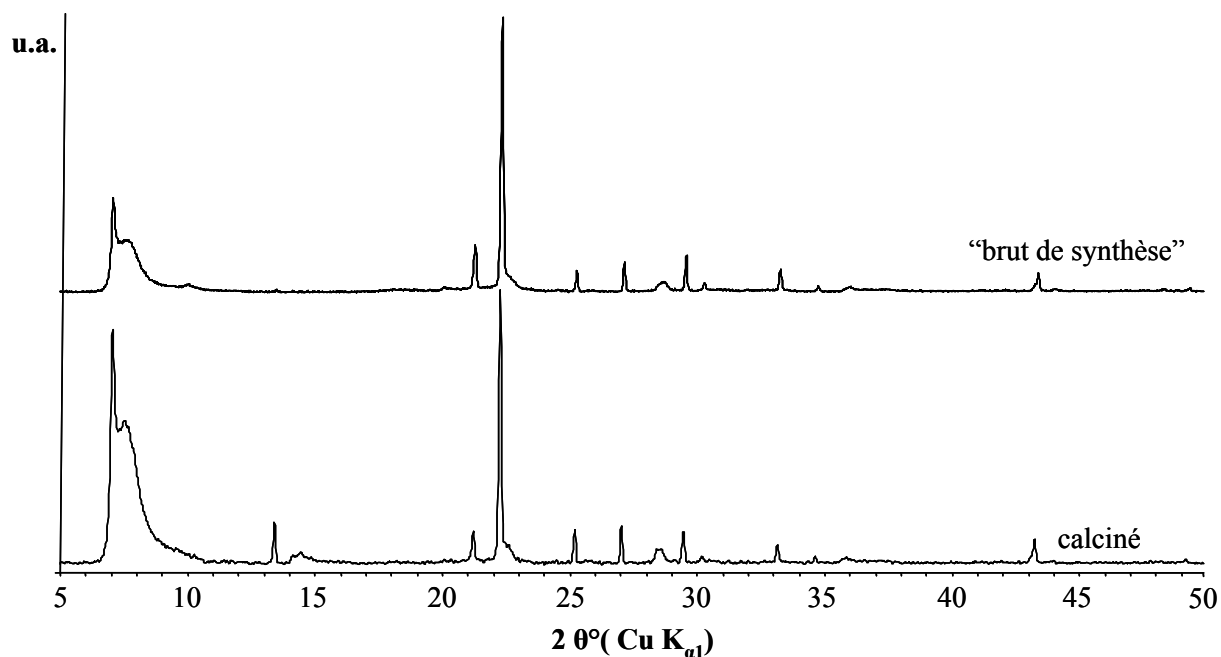


Figure 6. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de la zéolithe Bêta purement silicique (échantillon BVHZ-29) “brute de synthèse” et calcinée à 550 °C pendant 5 heures.

IV.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux

Les cristaux de zéolithe Bêta obtenus en milieu fluorure sont généralement plus grands que ceux obtenus en milieu basique (0,1-1 μ m [46]), et ce probablement en raison d'une vitesse de nucléation plus faible.

Ces cristaux présentent une morphologie classique de bipyramide à base carrée avec des sommets tronqués de surface irrégulière [42] et des dimensions allant du 10 à 70 μ m (**figure 7**).

On peut noter que la Tschernichite, équivalent naturel de la zéolithe Bêta se présente également sous forme de cristaux de très grande taille (800 μ m) avec la même morphologie [32].

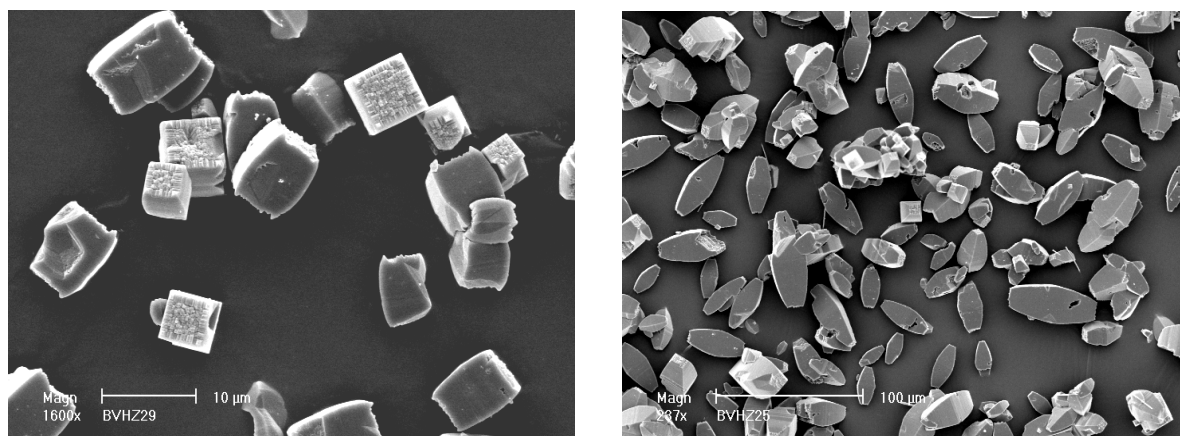


Figure 7. Clichés MEB des cristaux de zéolithe Bêta purement silicique obtenue en milieu fluorure (échantillons BVHZ-29 à gauche et BVHZ-25 à droite).

IV.4.3.3 Analyse chimique

Les résultats sont présentés dans le **tableau 9**. La quantité de structurant organique (R^+) du matériau “brut de synthèse” déterminée par RMN du liquide de 1H proche de 19 % est en bon accord avec celle obtenue par analyse thermogravimétrique. L’analyse du fluor par RMN du liquide de ^{19}F et par électrode spécifique conduit à une valeur de 2,1 à 2,2 % et à un rapport molaire R^+/F^- proche de 1. Le très faible pourcentage massique résiduel (dans tous les cas de l’ordre de 0,4 %) a été attribué à des traces d’eau et est confirmé par l’analyse thermogravimétrique.

Tableau 9. Composition chimique des échantillons de zéolithe Bêta.

Echantillon	SiO ₂ (% en massé)	Structurant organique R ⁺ (% en massé)	F ⁻ (% en massé)	Rapport molaire R ⁺ /F ⁻	H ₂ O (% en masse)
BVHZ-29	78,27	19,12	2,16	1	0,45
BVHZ-62	78,21	19,24	2,17	1	0,38
BVHZ-25	79,67	17,68	2,18	1	0,47

IV.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la zéolithe Bêta purement silicique (échantillon BVHZ-29) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 8**. Tous les autres échantillons de zéolithe Bêta purement silicique présentent les mêmes caractéristiques.

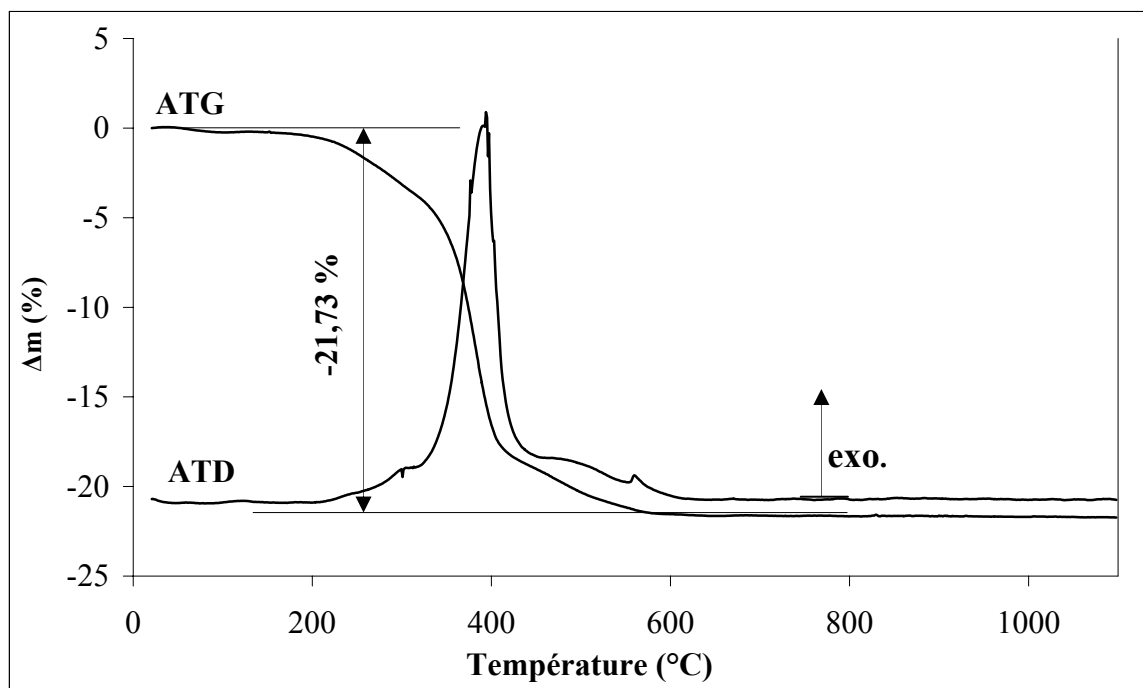
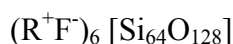


Figure 8. Courbes ATG–ATD sous air de la zéolithe Bêta purement silicique (échantillon BVHZ-29), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

La très faible perte de masse observée jusqu'à 200°C peut être attribuée à la présence d'une faible quantité d'eau (~ 0,45 %). Cette très faible quantité d'eau est caractéristique d'un matériau hydrophobe qui présente donc peu de défauts structuraux de type silanol.

La décomposition du structurant organique se traduit par un exotherme intense sur la courbe ATD. Elle se produit après 300°C, température correspondant aussi au départ du fluor sous forme de HF [47]. La perte de masse totale, de l'ordre de 22 %, caractéristique d'une zéolithe présentant un réseau 3D de canaux [48].

Finalement, la formule par maille élémentaire (64 tétraèdres SiO₂) obtenue à partir des données du **tableau 9** et de l'analyse ATG-ATD est la suivante :



IV.4.3.5 RMN RAM de ^{29}Si ¹

Le spectre RMN RAM + DEC de ^{29}Si de la zéolithe Bêta purement silicique “brute de synthèse” préparée en milieu fluorure (échantillon BVHZ-62) est présenté sur la **figure 9**. Ce spectre est tout à fait similaire de celui rapporté dans la littérature par Koller et al. [49].

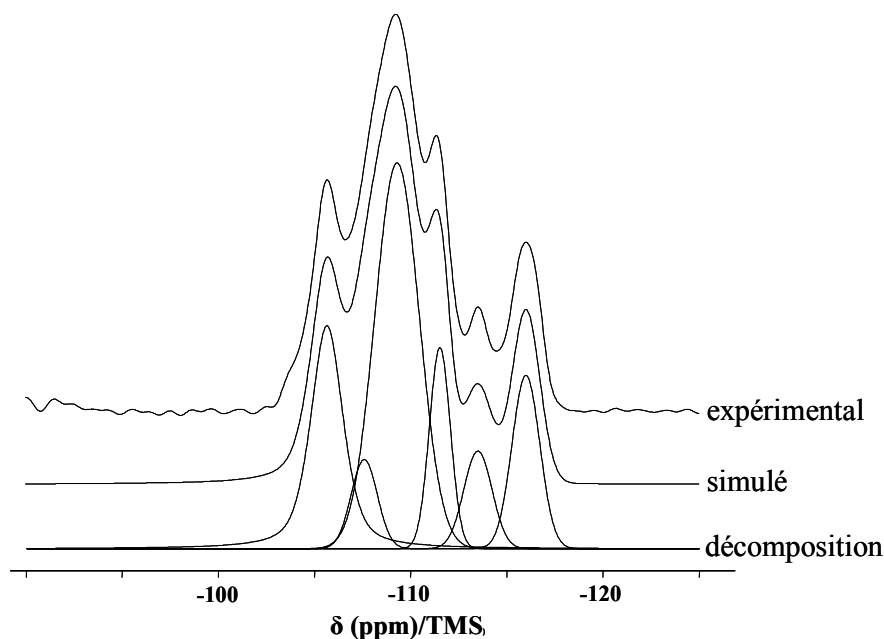


Figure 9. Spectre RMN RAM + DEC de ^{29}Si de la zéolithe Bêta purement silicique “brute de synthèse” préparée en milieu fluorure (échantillon BVHZ-62, $N_s = 1000$).

Toutefois dans notre cas, les conditions expérimentales utilisées (faible nombre d’accumulations) ne nous ont pas permis d’observer de signaux dans la région -125 -160 ppm, caractéristiques de silicium pentacoordiné avec 4 oxygènes et un fluor [49].

Il apparaît clairement que la zéolithe Bêta synthétisée en milieu fluorure est un matériau qui présente peu, voire pas de défaut de type Q_3 (silanol ou $\equiv \text{Si-O}^-$; absence de signaux dans la région -90 -102 ppm).

¹ Pour des raisons techniques, la zéolithe Bêta n’a pas été caractérisé par RMN RAM de ^{19}F

IV.4.4 Conclusions

La zéolithe Bêta purement silicique a été synthétisée en milieu fluoré avec les structurants **I-IV** pour des rapports H_2O/SiO_2 allant de 1 à 5 et des durées de synthèse inférieures à 10 jours. Lorsque la durée de synthèse augmente, une zéolithe thermodynamiquement plus stable (la ZSM-12) commence à se former.

La comparaison du diffractogramme de rayons X du produit calciné avec les diffractogrammes simulés pour différents taux d'intercroissances entre les deux polymorphes A et B nous a permis de trouver une valeur de 0,7 et donc un excès de polymorphe B, par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature.

Malheureusement nous n'avons pas pu effectuer une analyse de la zéolithe Bêta par RMN RAM de ^{19}F à cause d'un problème d'appareillage. Cette analyse nous aurait pu permettre de vérifier l'hypothèse de Cambor et al. [7] sur la présence d'un polymorphe contenant des unités D4R dans la zéolithe Bêta.

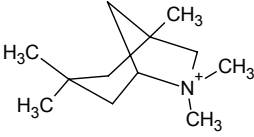
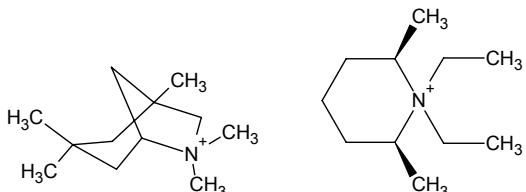
IV.5 La zéolithe Mu-26 (type structural STF)

Une présentation du type structural STF a été donnée dans le § III. Nous présenterons dans ce paragraphe les caractéristiques des zéolithes de type structural STF obtenues en milieu fluorure : la zéolithe ITQ-9 (Villaescusa et al. [19]) et la nouvelle zéolithe Mu-26 découverte dans le cadre de cette étude.

IV.5.1 Rappel bibliographique

La zéolithe ITQ-9 a été obtenue pour la première fois par Villaescusa et al. [19] en milieu fluorure avec comme structurant organique le N,N-diméthyl-6-azonium-1,3,3-triméthylbicyclo[3.2.1]octane (**tableau 10**). D'après ces auteurs, la zéolithe ITQ-9 "brute de synthèse" présente une symétrie monoclinique (groupe d'espace $I2/m$) avec pour paramètres de maille : $a = 14,7906 \text{ \AA}$, $b = 18,1528 \text{ \AA}$, $c = 7,4547 \text{ \AA}$ et $\beta = 110,76^\circ$. La formule chimique par maille de cette zéolithe est : $(C_{12}H_{24}NF)_2[Si_{32}O_{64}]$. Après calcination, la structure se relaxe et adopte la symétrie triclinique (groupe d'espace $I-1$) avec pour paramètres de maille : $a = 14,7685(13) \text{ \AA}$, $b = 18,1793(17) \text{ \AA}$, $c = 7,3823(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 89,1402(21)^\circ$, $\beta = 110,6790(26)^\circ$ et $\gamma = 90,945(4)^\circ$.

Tableau 10. Structurants organiques utilisés dans la littérature pour la synthèse de la zéolithe ITQ-9 (STF).

Agent structurant	Rapport molaire Si/Al (zéolithe)	Référence (année)
	∞	[19] (1998) [14] (2001)
	∞	[20] (2002)

Une première étude de la localisation et de l'ordre local des espèces fluorées à l'intérieur de la charpente de la zéolithe ITQ-9 a été effectuée par Villaescusa et al. [14]. En utilisant la diffraction des rayons X et la RMN du solide ces auteurs ont localisé l'anion fluorure dans les cages $[4^15^26^2]$ avec l'occupation d'une cage sur deux (**figure 10**).

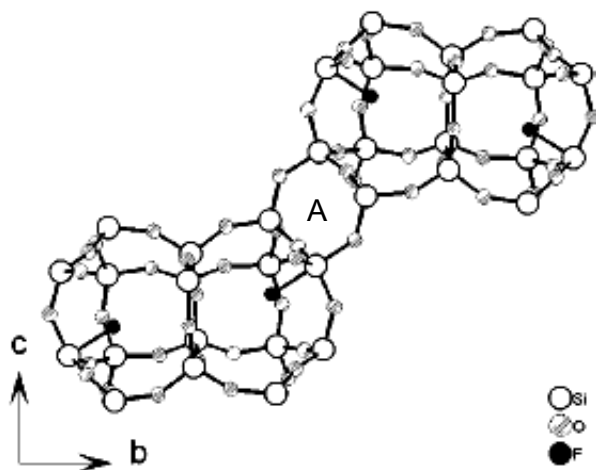


Figure 10. Représentation de la localisation des anions fluorure dans la zéolithe ITQ-9 d'après Villaescusa et al. [14]. Chaque site cristallographique F a un taux d'occupation de 50 %. A noter que le cycle à 4 tétraèdres (S4R, noté avec **A**) est relié à un seul anion fluorure.

Une étude plus complète a été réalisée par Fyfe et al. en utilisant différentes techniques RMN (RAM à vitesse réduite de rotation, PC - RAM ^{19}F - ^{29}Si , REDOR) et la diffraction de rayons X sur microcristal pour analyser la structure locale de l'unité $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ [20]. L'analyse structurale sur microcristal a confirmé les travaux antérieurs [14, 19] qui avait conduit à la localisation de huit sites cristallographiques non équivalents pour le silicium dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$, et ce, malgré la présence d'au moins 12 résonances sur le spectre RMN-RAM de ^{29}Si (**figure 11**). Les auteurs ont expliqué la différence entre les données obtenues par diffraction de rayons X (huit sites cristallographiques) et celles obtenues par RMN (12 résonances) par le fait que la première technique révèle l'ordre à longue distance tandis que la RMN met en évidence l'ordre à courte distance.

Après affinement Rietveld, une distance Si - F de $1,744(7)$ Å a été obtenue, valeur très proche de celle déterminée par RMN PC - REDOR de ^{19}F - ^{29}Si et PC de ^{19}F - ^{29}Si avec différents temps de contact ($1,72 \pm 0,03$ Å). Les mêmes techniques ont amené les auteurs à la conclusion que l'atome de silicium pentacoordiné ($[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$) présente un environnement de type bipyramide trigonale presque parfait (**figure 12**).

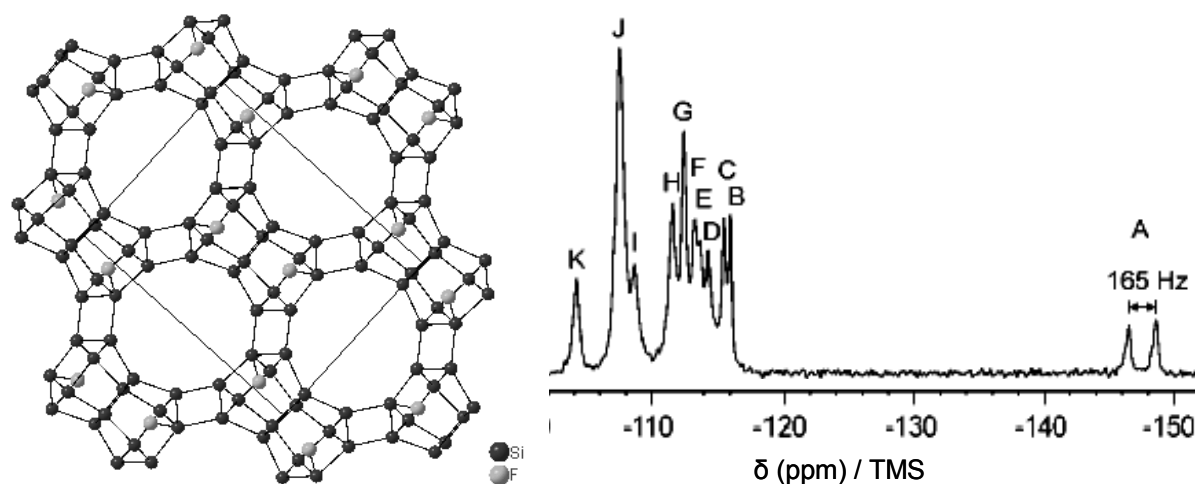


Figure 11. Projection selon l'axe [001] de la structure de la zéolithe ITQ-9 obtenue à partir des données cristallographiques publiées par Fyfe et al. [20] avec un groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ et un site F^- occupé à 50 % (à gauche) ; spectre RMN PC – RAM 1H - ^{29}Si montrant la présence de 12 résonances (à droite). La présence d'un signal dédoublé vers -147,6 ppm ($[SiO_{4/2}F]^-$) confirme le fait que les anions fluorure ne sont pas mobiles.

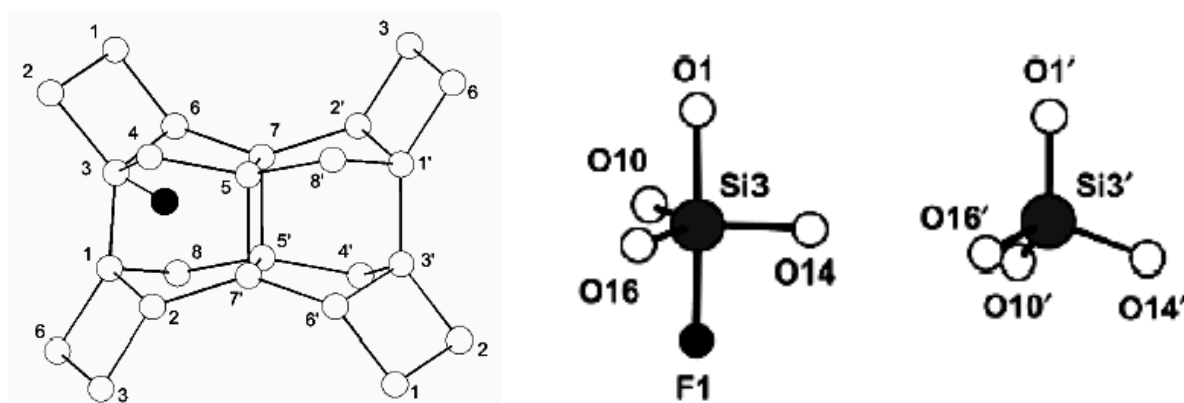
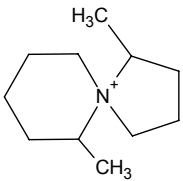
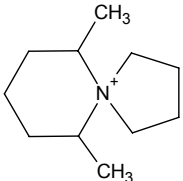
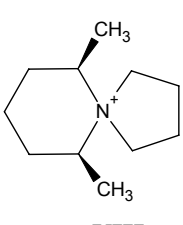


Figure 12. Numérotation des sites silicium dans l'environnement local de l'anion fluorure (à gauche) ; polyèdres de coordination de l'atome Si3 (pentacoordiné) et Si3' (tétracoordiné) (à droite) d'après Fyfe et al. [20].

IV.5.2 Synthèse de la zéolithe Mu-26

Les résultats obtenus pour la synthèse de la zéolithe Mu-26 en milieu fluorure sont présentés dans le **tableau 11**. En milieu fluorure, les structurants organiques diméthylés dérivés du structurant **I** ont tous conduit à la synthèse de la zéolithe Mu-26 et ce quel que soit le rapport H_2O/SiO_2 ou la durée de synthèse.

Tableau 11. Résultats des synthèses de la zéolithe Mu-26 (sans agitation).

Echantillon	Structurant	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)			Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)
		F ⁻	ROH ^a	H ₂ O		
BVHZ-47	 VI	0,5	0,5	1	170	17
BVHZ-48		0,5	0,5	5	170	28
BVHZ-59		0,5	0,5	10	170	36
BVHZ-57	 IX	0,5	0,5	1	170	9
BVHZ-58		0,5	0,5	5	170	10
BVHZ-54	 VIII	0,5	0,5	1	170	14
BVHZ-70		0,5	0,5	5	170	14
BVHZ-55		0,5	0,5	10	170	50
BVHZ-115		0,25	0,25	5	170	30
BVHZ-114		0,25	0,25	5	170	31
BVHZ-117		0,25	0,25	5	200	29
BVHZ-118		0,5	0,5	5	200	25
BVHZ-125		0,5	0,5	5	200 ^b	5

^a ROH = structurant organique dans sa forme OH⁻^b avec 2 % germes de Mu-26 et sous agitation

IV.5.3 Caractérisation des échantillons de zéolithe Mu-26

IV.5.3.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse” et de la zéolithe calcinée à 800 °C sous oxygène pendant 8 heures sont présentés sur la **figure 13**.

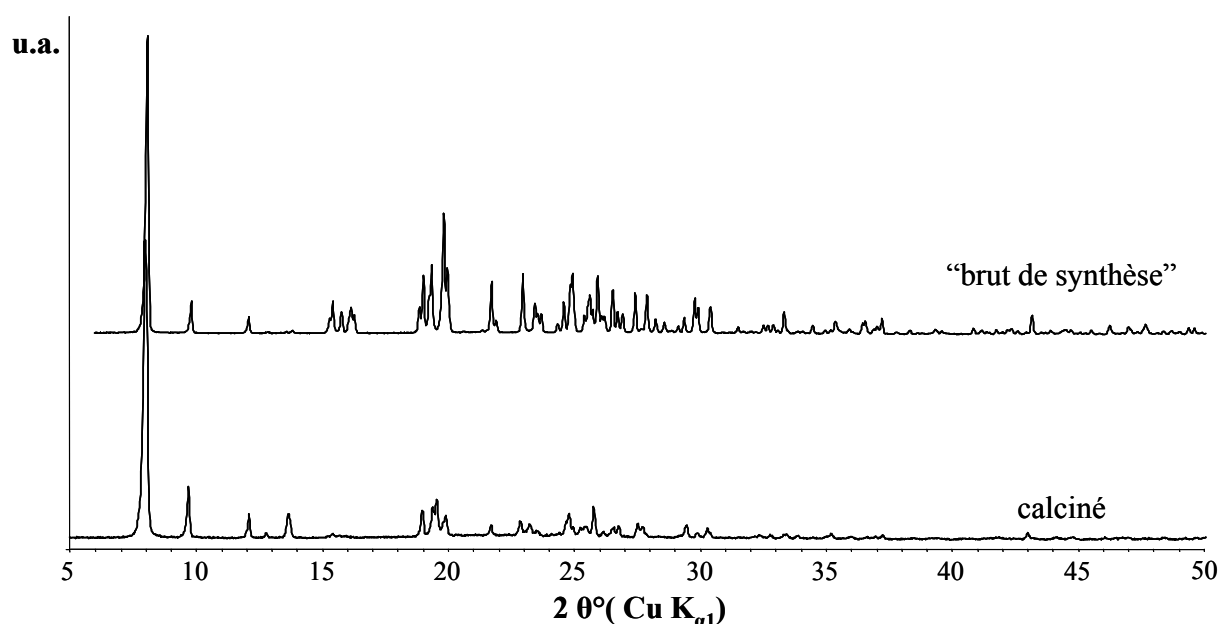


Figure 13. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 (échantillon BVHZ-70) “brut de synthèse” et calciné à 800°C pendant 8 heures.

Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse” est caractéristique d’un produit bien cristallisé. Tous les pics sont indexés en symétrie triclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 11,3176(6) \text{ \AA}$, $b = 11,4321(6) \text{ \AA}$, $c = 7,4145(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 96,425(5)^\circ$, $\beta = 94,308(4)^\circ$, $\gamma = 104,631(5)^\circ$ et $V = 915,41(6) \text{ \AA}^3$. L’examen de la région des petits angles (entre 2 et 6 ($2\theta^\circ$)) ne montre aucun pic qui suggérerait une maille double. En prenant en compte ces observations nous avons effectué une étude plus approfondie sur ces échantillons de façon à mettre en évidence les différences entre la zéolithe ITQ-9 et la zéolithe Mu-26.

Après calcination, la zéolithe Mu-26 présente toujours une symétrie triclinique avec les paramètres de maille : $a = 11,4174(23) \text{ \AA}$, $b = 11,5317(25) \text{ \AA}$, $c = 7,3877(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,713(21)^\circ$, $\beta = 96,057(22)^\circ$, $\gamma = 104,925(18)^\circ$ et $V = 928,5(3) \text{ \AA}^3$.

IV.5.3.2 Etude de la morphologie des cristaux

La morphologie des cristaux de zéolithe Mu-26 est présentée sur la **figure 14**. Ce sont des agglomérats de grande taille (100-150 μm). Toutes les tentatives d'obtention des monocristaux de qualité pour permettre une résolution structurale sur monocristal ont malheureusement échouées.

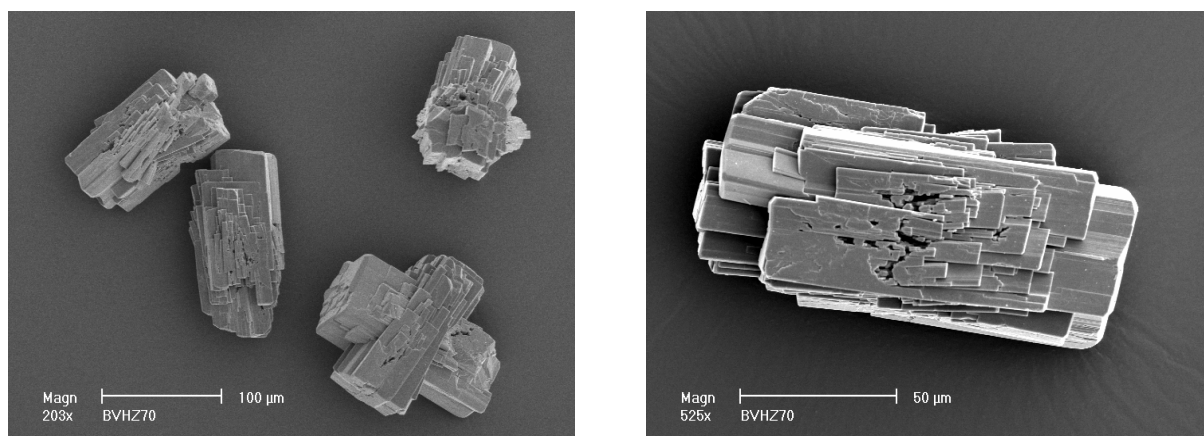


Figure 14. Cliché MEB montrant la morphologie des cristaux de zéolithe Mu-26 (échantillon BVHZ-70) purement silicique.

IV.5.3.3 Analyse chimique

La quantité de structurant organique présente dans la zéolithe Mu-26 a été dosée par RMN du liquide de ^1H et des valeurs d'environ 14,7 % ont été trouvées (**tableau 12**). Le pourcentage massique du fluor est proche de 1,6 %. Cette valeur correspond à la neutralisation de la charge positive du structurant organique.

Tableau 12. Composition chimique des échantillons de zéolithe Mu-26.

Echantillon	SiO_2 (% en masse)	Structurant organique R^+ (% en masse)	F^- (% en masse)	Rapport molaire R^+/F^-
BVHZ-47	78,27	14,65	1,65	1
BVHZ-70	78,21	14,71	1,66	1
BVHZ-55	79,67	14,68	1,64	1

A partir de ces analyses la formule par maille (16 tétraèdres SiO₂) suivante peut être proposée :



IV.5.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la zéolithe Mu-26 purement silicique (échantillon BVHZ-70) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 15**. Tous les autres échantillons de zéolithe Mu-26 présentent les mêmes caractéristiques.

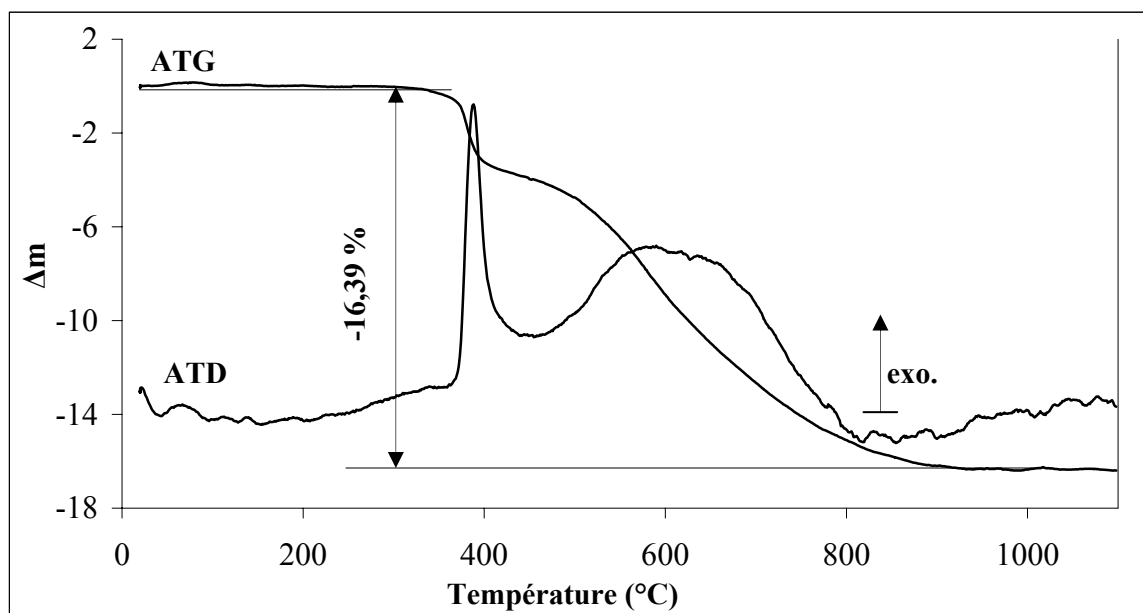


Figure 15. Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe Mu-26 (échantillon BVHZ-70), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

Aucune perte de matière n'a lieu avant 350°C ce qui confirme l'absence d'eau dans l'échantillon "brut de synthèse" et donc son caractère hydrophobe (charpente purement silicique avec absence de défauts). La décomposition du structurant organique se produit en deux étapes bien distinctes et donne lieu à deux composantes exothermiques sur la courbe ATD. La première vers 400°C, (comme dans le cas de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique, voir § III.4.3.4.2) avec une perte de masse d'environ 4 % et la deuxième dans un intervalle de température beaucoup plus large (500-900°C), avec une perte de masse d'environ 12,4 %. Toutefois, contrairement à la zéolithe SSZ-35 purement silicique, l'élimination totale du structurant organique nécessite une température de calcination plus élevée. En effet pour la

zéolithe Mu-26 la porosité n'est totalement libérée qu'après traitement thermique à 800°C sous oxygène pendant 8 heures, alors qu'une calcination à 550°C sous air pendant 5 heures était suffisante pour la zéolithe SSZ-35 silicique. Cette augmentation de température peut être expliquée par un mécanisme de dégradation du structurant organique différent de celui qui a lieu dans la zéolithe SSZ-35 purement silicique. La présence du fluor dans les cages $[4^15^26^2]$ mais aussi l'absence des défauts au niveau des ouvertures à 10MR permettant une évacuation plus facile des produits formés lors de la décomposition du structurant organique pourraient être deux facteurs importants intervenant dans ce mécanisme. L'élimination du structurant organique de la zéolithe Mu-26 est beaucoup plus proche de celle observée pour la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique. En parallèle avec l'élimination du structurant organique a lieu aussi de départ du fluor (probablement sous forme d'HF [47]). Son absence dans la zéolithe après calcination a été confirmée par RMN RAM de ^{19}F .

IV.5.3.5 RMN RAM de ^{29}Si

Le spectre RMN RAM + DEC de ^{29}Si de la zéolithe Mu-26 (échantillon BVHZ-70) est présenté sur la **figure 16**. Ce spectre est bien résolu et présente de nombreux signaux étroits confirmant ainsi la bonne qualité cristallographique de l'échantillon et l'absence de défauts.

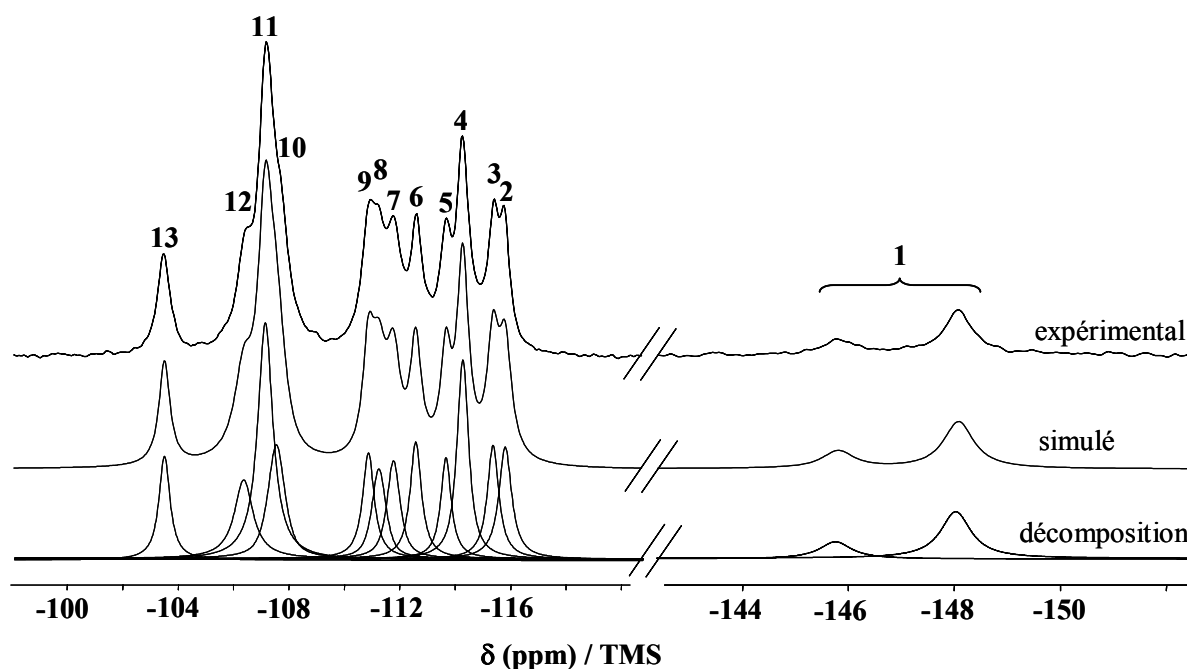


Figure 16. Spectre RMN RAM + DEC de ^{29}Si de la zéolithe Mu-26 purement silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-70), $N_s = 450$.

Dans la région spectrale comprise entre -102 et -116 ppm, 12 composantes avec des rapports d'intensités 1 :1 :3 :1 :1 :1 :1 :1 :1 :2 :1 :1 sont observées. Elles correspondent à 15 sites cristallographiques Si en environnement tétracoordiné d'oxygène (groupement Q₄, Si(OSi)₄) [31]. Les résultats de la décomposition de cette partie du spectre sont résumés dans le **tableau 13**. Les deux signaux observés à -148,2 et -146 ppm sont, quant à eux, attribués à un unique site de Si pentacoordiné (SiO₄F) [49]. En effet, ce dédoublement résulte du couplage scalaire ¹J(²⁹Si, ¹⁹F) de 185 Hz qui ne varie ni avec le champ magnétique ni avec la fréquence de rotation. De plus, l'aire totale relative de ces deux composantes est proche de 1. Après normalisation des surfaces des pics, 16 sites cristallographiques (15 Si(OSi)₄ et 1 Si(OSi)₄F) sont clairement mis en évidence (**tableau 13**) ; ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par affinement Rietveld.

Tableau 13. Valeurs des intégrations des pics obtenues pour la décomposition du spectre RMN RAM + DEC de ²⁹Si (échantillon BVHZ-70).

Pic (figure 19)	Surface du pic (intégration)	Surface du pic normalisée	Position du pic (ppm)
1 (dédouble)	1950	0,92 ≈ 1	-148,05 -145,82
2	2218	1,03 ≈ 1	-115,81
3	2318	1,08 ≈ 1	-115,37
4	3980	1,85 ≈ 2	-114,28
5	2050	0,95 ≈ 1	-113,67
6	2390	1,11 ≈ 1	-112,58
7	2200	1,02 ≈ 1	-111,78
8	2150	1,00 ≈ 1	-111,25
9	2320	1,08 ≈ 1	110,87
10	2340	1,09 ≈ 1	-107,54
11	6020	2,80 ≈ 3	-107,18
12	2150	1,00 ≈ 1	-106,37
13	2300	1,07 ≈ 1	-103,51

IV.5.3.6 RMN RAM de ^{19}F

Le spectre RMN RAM de ^{19}F de la zéolithe Mu-26 présente une résonance unique à -78 ppm (**figure 17**). La simulation des bandes de rotation, observées avec une faible fréquence de rotation (ν_R : 2,5 kHz), a permis la détermination des paramètres du tenseur de déplacement chimique ($\eta_{cs} = 0,45$ et $\delta_{cs} = -54,2$ ppm). Ces données suggèrent, en accord avec les travaux de Koller et al. [49], que l'ion fluorure est fortement lié à un atome de silicium de charpente créant un environnement pentacoordiné pour cet atome.

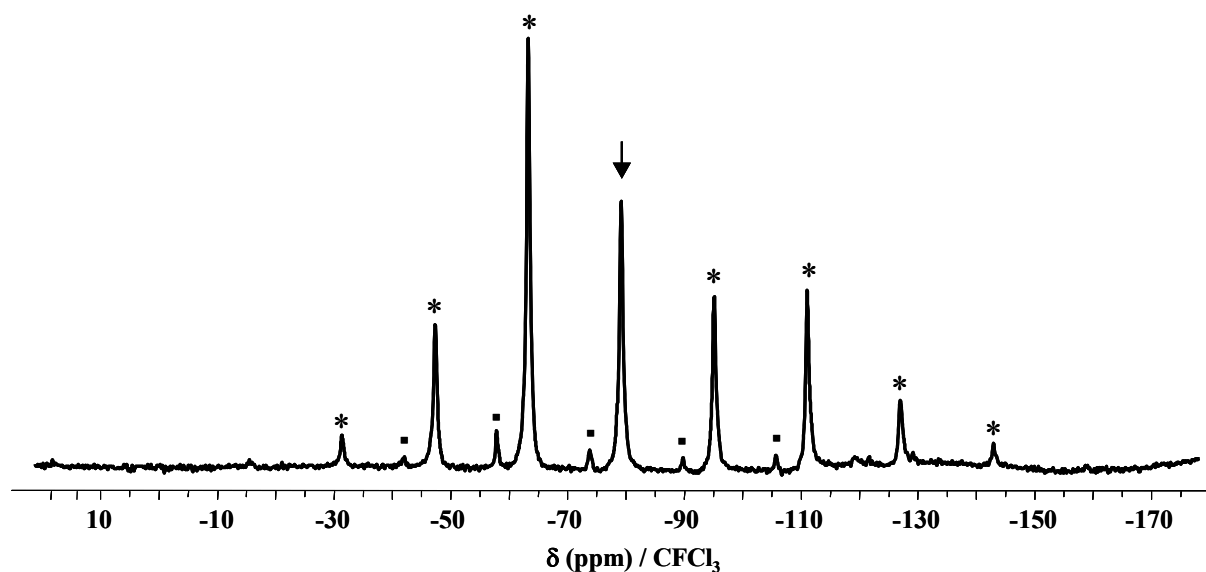


Figure 17. Spectre RMN RAM de ^{19}F de la zéolithe Mu-26 purement silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-70, $N_s = 500$). Le signal correspondant au fluor est indiqué par la flèche et ses bandes de rotation avec *. L'impureté présente et les bandes de rotation correspondantes sont marquées avec ■.

IV.5.3.7 Affinement Rietveld

En l'absence de monocristaux de qualité, la structure de la zéolithe Mu-26 a été résolue par la méthode Rietveld avec le programme GSAS (“General Structure Analysis System”) [50]. Les conditions d'enregistrement ainsi que les principales caractéristiques cristallographiques, obtenues après affinement, sont présentées dans les **tableaux 14** et **15** (les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont rapportés dans **l'annexe II**). Les diffractogrammes de rayons X observé, calculé et différence sont donnés sur la **figure 18**.

Tableau 14. Conditions d'enregistrement pour l'affinement Rietveld de la zéolithe Mu-26 et principales caractéristiques cristallographiques.

Enregistrement	
diffractomètre	STOE STADI-P en mode Debye-Scherrer
Echantillon	capillaire (0,3 mm) en rotation
Longueur d'onde (Å)	Cu ($K_{\alpha 1}$) = 1,5406
domaine angulaire (2 theta (°))	5,0 – 90,0
largeur de pas (2 theta (°))	0,02
durée de pas (s)	46
Affinement	
formule chimique par maille	(C ₁₁ H ₂₂ NF) [Si ₁₆ O ₃₂]
groupe d'espace	P1
<i>a</i> (Å)	11,3249(9)
<i>b</i> (Å)	11,4378(10)
<i>c</i> (Å)	7,4052(6)
α (°)	96,4327(17)
β (°)	94,3143(16)
γ (°)	104,6294(14)
<i>V</i> (Å ³)	915,84(4)
nombre de réflexions observées	1532
nombre de réflexions contributives	1484
nombre de paramètres de structure	186
nombre de paramètres de profil	18
R _F	0,0632
R _F ²	0,1089
wRp	0,0980
Rp	0,0713
wR _{exp}	0,0279
χ^2	11,75

Les faibles valeurs des paramètres R_F, R_F², R_P et wR_P montrent que l'affinement est de bonne qualité. Le structurant organique, probablement en raison d'un désordre prononcé, n'a pas pu être localisé avec précision dans les cages [4²5⁴6³10²]. Celui-ci a été positionné par modélisation moléculaire et lors de l'affinement des contraintes géométriques ont été introduites sur cette molécule pour la transformer en un pseudo corps rigide. La valeur moyenne de la distance Si-O est de 1,60 Å. La valeur moyenne obtenue pour les angles O-Si-O sont caractéristiques des tétraèdres sans distorsions O-Si-O = 109,5°. Les valeurs obtenues pour les angles de l'atome de silicium pentacoordiné ([SiO_{4/2}F]) sont caractéristiques un environnement de type bipyramide trigonale presque parfait (voir **annexe II**).

Tableau 15. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres d'agitation thermique isotropes (Å² x 10²) de la zéolithe Mu-26.

Atomes	x	y	z	Ui	Fact. occ.
Si1	0,6579(14)	0,4238(14)	0,3404(21)	0,80(6) ^a	1
Si2	0,7384(14)	0,4768(15)	-0,0454(21)	0,80(6) ^a	1
Si3	0,4551(16)	0,7040(15)	0,1721(24)	0,80(6) ^a	1
Si4	0,6574(15)	0,9297(15)	0,3370(22)	0,80(6) ^a	1
Si5	0,4179(14)	0,4952(16)	0,4222(23)	0,80(6) ^a	1
Si6	0,5373(14)	0,5974(15)	-0,1964(21)	0,80(6) ^a	1
Si7	0,7296(16)	0,8247(14)	0,6959(22)	0,80(6) ^a	1
Si8	0,8642(14)	0,9377(14)	0,0685(23)	0,80(6) ^a	1
Si9	0,9527(14)	0,7085(14)	0,1244(21)	0,80(6) ^a	1
Si10	0,8739(14)	0,6534(15)	0,5124(21)	0,80(6) ^a	1
Si11	1,1585(14)	0,4284(14)	0,2965(21)	0,80(6) ^a	1
Si12	0,9436(14)	0,2049(14)	0,1280(22)	0,80(6) ^a	1
Si13	1,1915(14)	0,6312(16)	0,0400(23)	0,80(6) ^a	1
Si14	1,0717(14)	0,5328(15)	0,6597(21)	0,80(6) ^a	1
Si15	0,8799(16)	0,3061(14)	-0,2322(21)	0,80(6) ^a	1
Si16	0,7420(14)	0,1962(14)	0,3982(23)	0,80(6) ^a	1
O1	0,6878(21)	0,4241(21)	0,1322(19)	1,04(13) ^b	1
O2	0,5232(14)	0,4363(21)	0,3568(32)	1,04(13) ^b	1
O3	0,7594(19)	0,5363(17)	0,4609(25)	1,04(13) ^b	1
O4	0,6668(18)	0,2979(14)	0,4069(31)	1,04(13) ^b	1
O5	0,6274(18)	0,5122(22)	-0,1573(33)	1,04(13) ^b	1
O6	0,7779(21)	0,3713(19)	-0,1671(29)	1,04(13) ^b	1
O7	0,5298(18)	0,8455(17)	0,2299(34)	1,04(13) ^b	1
O8	0,4281(23)	0,6205(19)	0,3361(36)	1,04(13) ^b	1
O9	0,4735(23)	0,6254(24)	-0,0163(26)	1,04(13) ^b	1
O10	0,3220(14)	0,7229(20)	0,1116(33)	1,04(13) ^b	1
O11	0,7676(20)	0,9200(19)	0,2179(29)	1,04(13) ^b	1
O12	0,6455(16)	0,0661(11)	0,3633(30)	1,04(13) ^b	1
O13	0,6811(19)	0,8877(22)	0,5326(24)	1,04(13) ^b	1
O14	0,4340(17)	0,5272(20)	0,6409(21)	1,04(13) ^b	1
O15	0,6166(22)	0,7236(18)	-0,2497(36)	1,04(13) ^b	1
O16	0,7886(20)	0,9232(19)	-0,1289(22)	1,04(13) ^b	1
O17	0,9305(21)	0,7014(21)	0,3351(18)	1,04(13) ^b	1
O18	1,0871(15)	0,6969(21)	0,0938(32)	1,04(13) ^b	1
O19	0,8509(19)	0,5954(17)	0,0048(25)	1,04(13) ^b	1

^{a, b} Les facteurs d'agitation thermique ont été contraints à être égaux pour ces atomes.

Tableau 14 suite. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres d'agitation thermique isotropes ($\text{Å}^2 \times 10^2$) de la zéolithe Mu-26.

Atomes	x	y	z	Ui	Fact. occ.
O20	0,9384(18)	0,8357(14)	0,0709(34)	1,04(13) ^b	1
O21	0,9799(18)	0,6185(22)	0,6361(29)	1,04(13) ^b	1
O22	0,8321(21)	0,7616(18)	0,6246(29)	1,04(13) ^b	1
O23	1,0618(16)	0,2993(14)	0,2399(29)	1,04(13) ^b	1
O24	1,1732(21)	0,5070(18)	0,1295(27)	1,04(13) ^b	1
O25	1,1231(20)	0,5047(20)	0,4694(23)	1,04(13) ^b	1
O26	1,2884(12)	0,4015(17)	0,3553(28)	1,04(13) ^b	1
O27	0,8273(17)	0,2121(18)	0,2361(27)	1,04(13) ^b	1
O28	0,9589(16)	1,0692(11)	0,1140(31)	1,04(13) ^b	1
O29	0,9232(19)	0,2397(21)	-0,0721(21)	1,04(13) ^b	1
O30	1,1798(16)	0,5989(19)	-0,1805(20)	1,04(13) ^b	1
O31	0,9956(21)	0,4060(17)	-0,2827(34)	1,04(13) ^b	1
O32	0,8251(19)	0,2100(18)	0,5878(22)	1,04(13) ^b	1
C1	0,303(6)	-0,136(4)	-0,393(9)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C2	0,412(5)	-0,048(5)	-0,268(8)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C3	0,440(4)	0,089(5)	-0,256(7)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C4	0,226(4)	0,048(5)	-0,460(6)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C5	0,189(4)	-0,086(5)	-0,427(8)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C6	0,304(6)	0,227(5)	-0,243(7)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C7	0,285(5)	0,206(6)	-0,048(7)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C8	0,334(6)	0,111(5)	0,052(5)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C9	0,275(6)	0,022(5)	-0,118(6)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C10	0,491(5)	0,124(6)	-0,055(8)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C11	0,107(5)	0,081(6)	-0,437(9)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
N1	0,307(4)	0,096(4)	-0,281(6)	6,1(8)	1,219(8) ^d
F1	0,5982(26)	0,7025(29)	0,236(4)	6,2(13)	1

^{b, c} Les facteurs d'agitation thermique ont été contraints à être égaux pour ces atomes.

^d la valeur de 1,219(8) obtenue pour les atomes du structurant organique est due à la présence des protons.

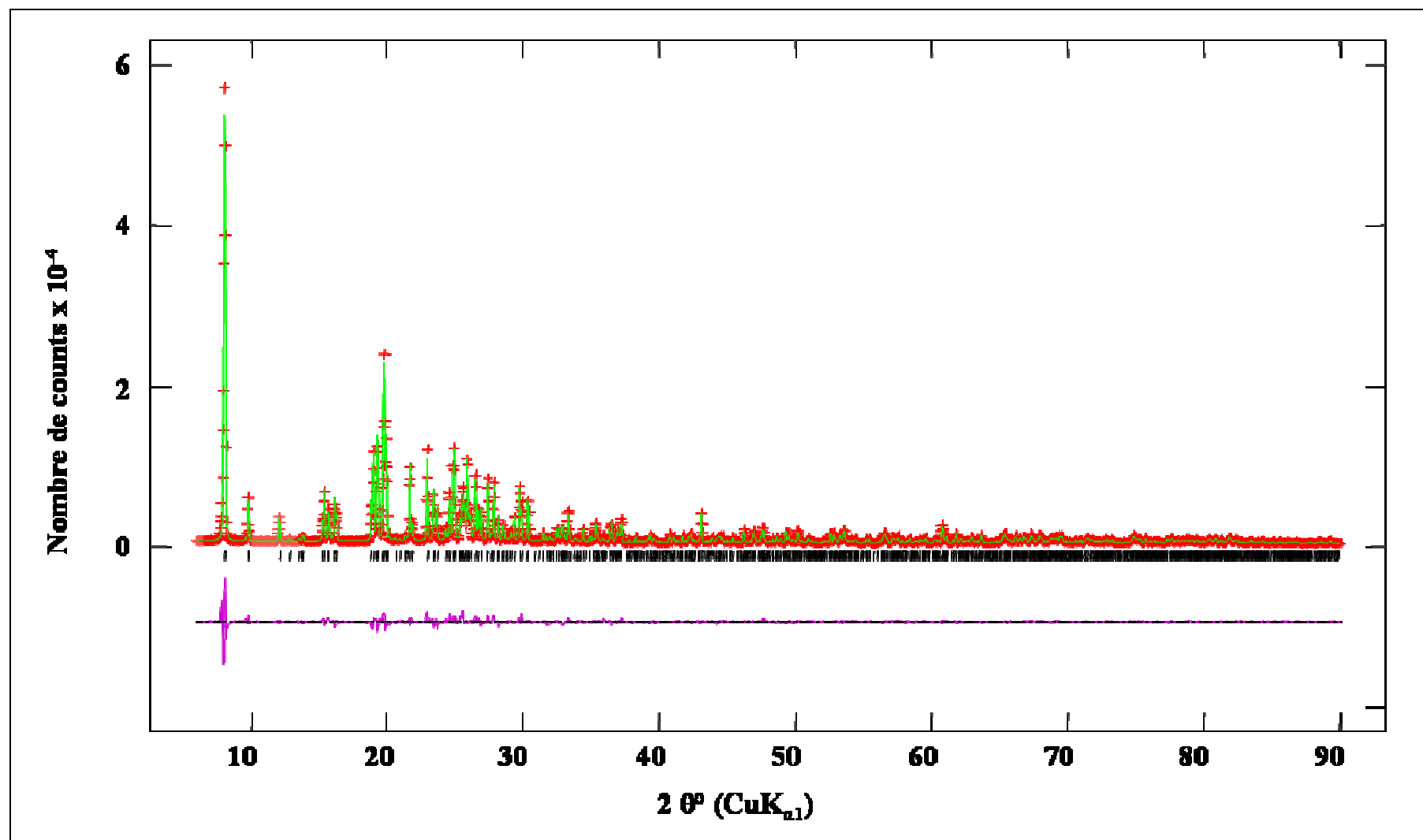


Figure 18. Affinement Rietveld de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse” : diffractogramme simulé (vert), expérimental (rouge) et différence (violet) ; Les traits verticaux représentant les positions des raies théoriques

Une représentation de la structure de la zéolithe Mu-26 est présentée sur la **figure 19**. Par comparaison avec la zéolithe ITQ-9, **figure 11** la maille élémentaire obtenue est deux fois plus petite et le fluor est sur une position cristallographique totalement occupée.

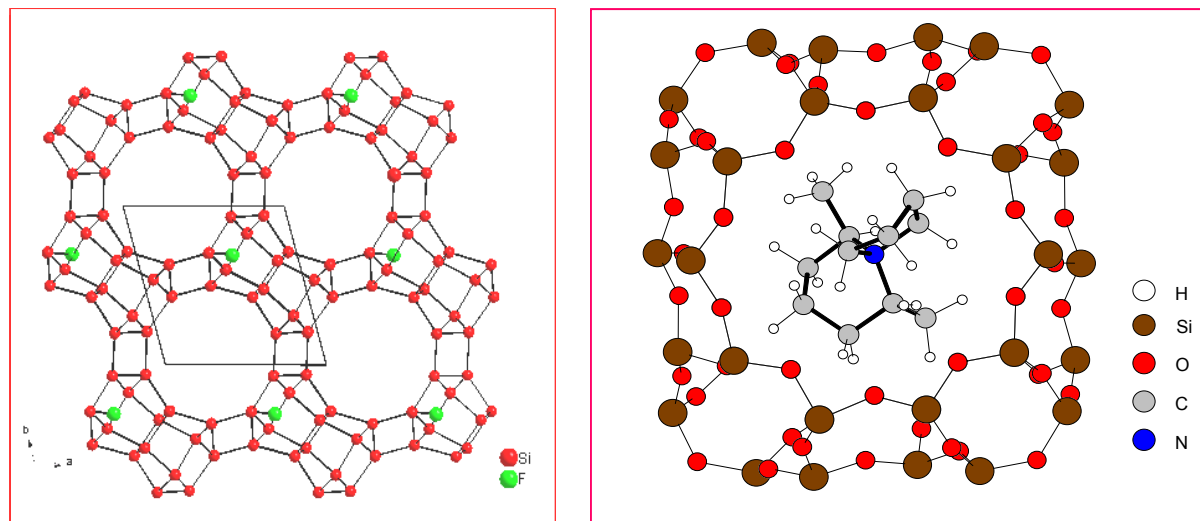


Figure 19. Projection selon l'axe [001] de la structure de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse” (données cristallographiques obtenues par affinement Rietveld (groupe d'espace P1 et un site F occupé à 100 %) (à gauche). Représentation possible du structurant organique à l'intérieur de la cage $[4^25^46^310^2]$ (à droite).

IV.5.3.8 RMN PC – RAM ^{19}F - ^{29}Si

La technique RMN PC - RAM ^{19}F - ^{29}Si a été utilisée pour essayer d'attribuer les composantes du spectre RMN RAM de ^{29}Si aux différents sites cristallographiques Si. En effet, la variation du temps de contact devrait permettre d'identifier les sites Si qui sont dans le proche environnement du fluor ; les signaux correspondant aux distances Si – F les plus courtes étant les plus exaltés pour des temps de contact courts (**figure 20**).

Pour des temps de contact très courts (200 μs), le spectre RMN ne présente que le signal (doublet) situé à -147ppm. Celui-ci peut donc être attribué au site Si pentacoordiné Si3 (distance Si-F = 1,725 Å). Une augmentation du temps de contact a permis l'identification de cinq autres sites Si (Si1, Si4, Si5, Si10 et Si6).

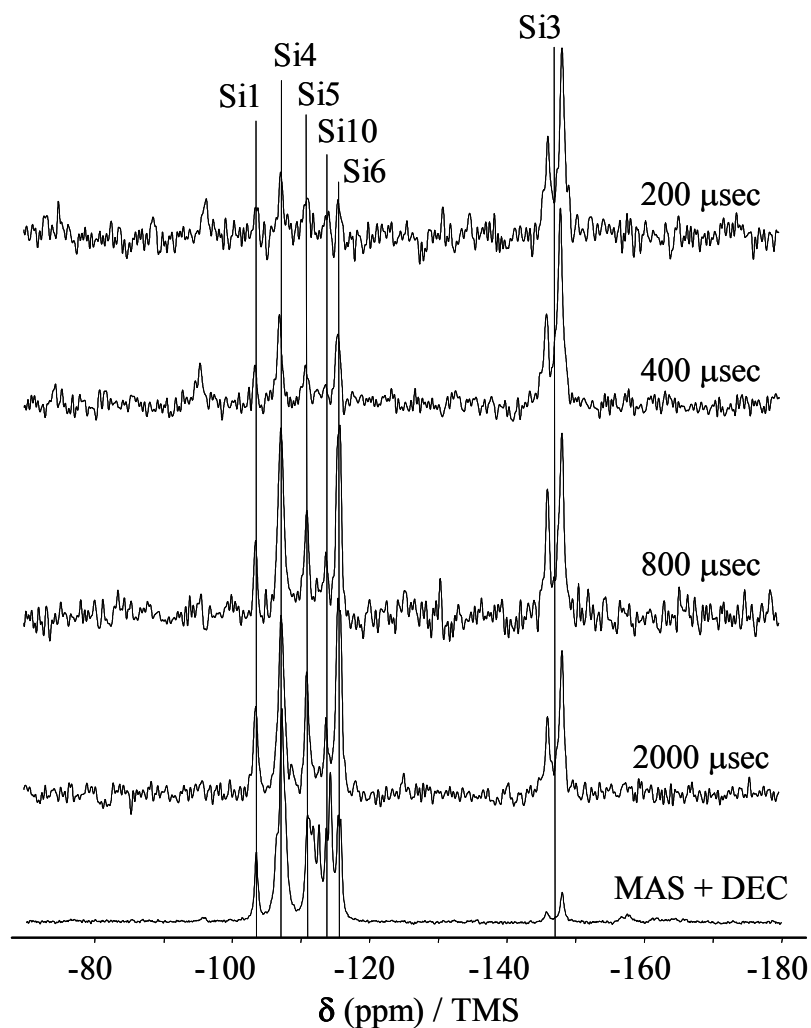


Figure 20. Spectres RMN PC - RAM ^{19}F - ^{29}Si de la zéolithe Mu-26 purement silicique “brute de synthèse” pour différents temps de contact (échantillon BVHZ-70), $N_s = 20$. Le spectre RMN RAM + DEC de ^{29}Si est aussi reporté pour comparaison ($N_s = 450$).

Les distances Si - F correspondantes déterminées par affinement Rietveld sont reportées dans le **tableau 16**. Une représentation de l'unité asymétrique de la structure de la zéolithe Mu-26 montrant ces six sites Si est donnée sur la **figure 21**.

Tableau 16. Distances Si - F déterminées par affinement Rietveld et correspondant aux différents sites Si attribués sur le spectre RMN RAM de ^{29}Si en utilisant la technique RMN PC - RAM ^{19}F - ^{29}Si .

Site cristallographique	Si3	Si4	Si6	Si5	Si1	Si10
Distance Si - F (Å)	1.725	2.690	3.214	3.263	3.367	3.546

Les 10 sites restants n'ont pas pu être différenciés par la technique RMN PC - RAM ^{19}F - ^{29}Si . Ces sites sont trop éloignés du fluor pour permettre une interaction observable en RMN.

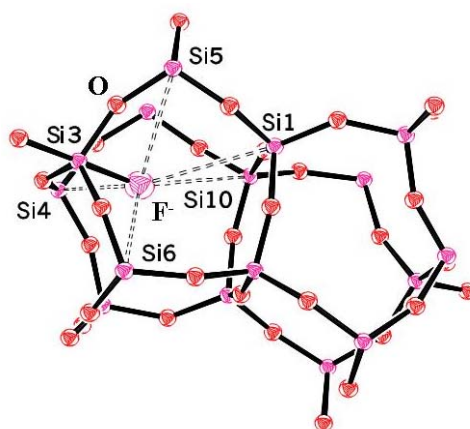


Figure 21. Orpep de l'unité asymétrique de la zéolithe Mu-26 "brute de synthèse" montrant les 6 sites Si cristallographiques distincts correspondant aux signaux observés en RMN PC-RAM ^{19}F - ^{29}Si .

IV.5.4 Conclusions

Une nouvelle zéolithe (Mu-26) de type structural **STF** a été obtenue en milieu fluorure avec les structurants organiques **VI**, **VIII** et **IX**. Une caractérisation physico-chimique détaillée (affinement Rietveld, RMN du solide...) du matériau préparé avec le structurant **VIII** (un seul isomère) a été effectuée.

L'ensemble des résultats montre que la zéolithe Mu-26 "brute de synthèse" est différente des zéolithes SSZ-35 et ITQ-9 [51, 20]. En effet, la structure de la zéolithe Mu-26 présente 16 sites cristallographiques distincts pour le silicium au lieu des huit observés dans le cas des zéolithes SSZ-35 et ITQ-9. La formule chimique par maille de la zéolithe Mu-26 est $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NF}) [\text{Si}_{16}\text{O}_{32}]$.

Le seul groupe d'espace possible est le groupe non-centrosymétrique P1. Il est à noter que la structure de la zéolithe Mu-26 calcinée est similaire à celle de la zéolithe SSZ-35 calcinée préparée en milieu alcalin. Une parfaite corrélation a été trouvée entre la diffraction de rayons X (ordre à longue distance) et les différentes techniques RMN (ordre à courte distance).

IV.6 Conclusions du chapitre

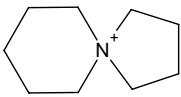
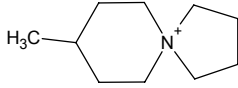
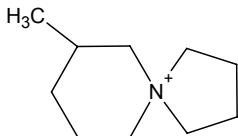
Le rapport H_2O/SiO_2 et la durée de synthèse ont un rôle très important sur la nature de la zéolithe obtenue en milieu fluorure. Une diminution du rapport H_2O/SiO_2 favorise la cristallisation des phases moins denses (métastables). L'augmentation de la durée de synthèse oriente la cristallisation vers des phases thermodynamiquement plus stables, et ce, même pour des petits rapports H_2O/SiO_2 . Une variation systématique du rapport H_2O/SiO_2 et de la durée de synthèse peut alors se révéler être une stratégie pour synthétiser des nouvelles zéolithes.

La zéolithe ZSM-12 purement silicique a été obtenue en milieu fluorure avec les structurants organiques **I-IV**. Les diffractogrammes de rayons X de la zéolithe ZSM-12 préparée en milieux OH^- et F^- sont similaires. Cependant des différences dans l'environnement des atomes de silicium peuvent être observées par RMN RAM de ^{29}Si sur les produits "bruts de synthèse" (présence de défauts de type Q_3 pour la zéolithe ZSM-12 (OH^-)).

La zéolithe Bêta purement silicique a été synthétisée en milieu fluoré avec les structurants **I-IV**. La comparaison du diffractogramme des rayons X du produit calciné avec ceux simulés pour différents taux d'intercroissances entre les polymorphes A et B a conduit à un coefficient α de 0,7. Cette valeur supérieure traduit un excès de polymorphe B pour le matériau élaboré en milieu fluorure.

Une nouvelle zéolithe (Mu-26) de type structural **STF** a été obtenue en milieu fluorure avec les structurants organiques **VI**, **VIII** et **IX**. Les analyses montrent que la zéolithe Mu-26 "brute de synthèse" est différente des zéolithes SSZ-35 et ITQ-9. En effet, la structure de la zéolithe Mu-26 présente 16 sites Si cristallographiques distincts au lieu de huit observés dans le cas des zéolithes SSZ-35 et ITQ-9. Le seul groupe d'espace possible pour cette structure est le groupe non-centrosymétrique P1. Une parfaite corrélation a été trouvée entre la diffraction de rayons X (ordre à longue distance) et les différentes techniques RMN (ordre à courte distance).

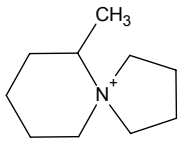
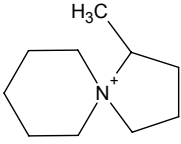
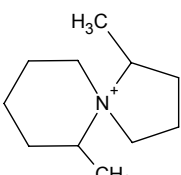
Tableau 17. Récapitulatif des synthèses en milieu fluorure et en présence des différents structurants organiques.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)			Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		F ⁻	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-25	 I	0,5	0,5	1	170	10	Bêta
BVHZ-26		0,5	0,5	5	170	10	ZSM-12 Bêta 25% ^b
BVHZ-27		0,5	0,5	10	170	10	ZSM-12
BVHZ-29	 II	0,5	0,5	5	170	10	Bêta
BVHZ-38		0,5	0,5	10	170	10	ZSM-12
BVHZ-30		0,5	0,5	12	170	10	Nonasil
BVHZ-62		1	0,5	3	170	13	Bêta
BVHZ-42	 III	0,5	0,5	1	170	10	Bêta
BVHZ-35		0,5	0,5	5	170	10	Bêta ZSM-12 20% ^b
BVHZ-36		0,5	0,5	10	170	10	ZSM-12
BVHZ-37		0,5	0,5	15	170	15	ZSM-12
BVHZ-63		0,5	0,5	1	170	12	ZSM-12

^a ROH = structurant organique sous sa forme OH⁻

^b pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

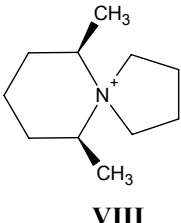
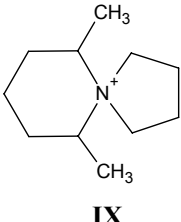
Tableau 17 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu fluorure et en présence des différents structurants organiques.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)			Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		F ⁻	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-43	 <p>IV</p>	0,5	0,5	1	170	10	Bêta
BVHZ-32		0,5	0,5	5	170	10	Bêta ZSM-12 40% ^b
BVHZ-33		0,5	0,5	10	170	10	ZSM-12
BVHZ-34		0,5	0,5	15	170	15	ZSM-12
BVHZ-64		0,5	0,5	1	170	15	ZSM-12
BVHZ-44	 <p>V</p>	0,5	0,5	1	170	25	Nonasil
BVHZ-47	 <p>VI</p>	0,5	0,5	1	170	17	Mu-26
BVHZ-48		0,5	0,5	5	170	28	Mu-26
BVHZ-59		0,5	0,5	10	170	36	Mu-26
BVHZ-60		0,5	0,5	15	170	100	amorphe

^a ROH = structurant organique sous sa forme OH⁻

^b pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

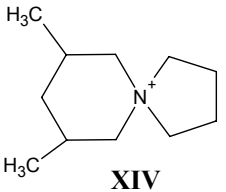
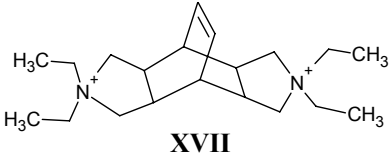
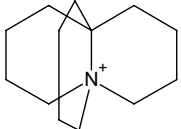
Tableau 17 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu fluorure et en présence des différents structurants organiques.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)			Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		F ⁻	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-54	 <p style="text-align: center;">VIII</p>	0,5	0,5	1	170	14	Mu-26
BVHZ-55		0,5	0,5	10	170	50	Mu-26
BVHZ-70		0,5	0,5	5	170	14	Mu-26
BVHZ-115		0,25	0,25	5	170	30	Mu-26
BVHZ-114		0,25	0,25	5	170	31	Mu-26
BVHZ-117		0,25	0,25	5	200	29	Mu-26
BVHZ-118		0,5	0,5	5	200	25	Mu26
BVHZ-125		0,5	0,5	5	200	5 ^c	Mu26
BVHZ-57	 <p style="text-align: center;">IX</p>	0,5	0,5	1	170	9	Mu-26
BVHZ-58		0,5	0,5	5	170	10	Mu-26

^a ROH = structurant organique sous sa forme OH⁻

^c synthèse effectuée avec ajout de germes et sous agitation

Tableau 17 suite. Récapitulatif des synthèses en milieu fluorure et en présence des différents structurants organiques.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel réactionnel (pour 1 SiO ₂)			Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		F ⁻	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-72	 XIV	0,5	0,5	5	170	15	ZSM-12 Silicalite-2 5% ^b
BVHZ-147	 XVII	0,5	0,5	5	140	90	Bêta
BVHZ-149		0,5	0,5	2	140	90	Bêta
BVHZ-148		0,5	0,5	5	160	90	Bêta
BVHZ-121	 XIX	0,5	0,5	2	140	90 jours	amorphe
BVHZ-124		0,5	0,5	5	160	90 jours	amorphe

^a ROH = structurant organique sous sa forme OH⁻

^b pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

Références bibliographiques

- [1] FLANINGEN E. M., PATTON R. L., *U. S. Patent 4,073,865*, (1978).
- [2] GUTH J. L., CAULLET P., WEY R., “*International symposium on zeolites*”, Portorose 1985, Ed. Drzaj B., Hocevar S., Pejovnik S., 30.
- [3] GUTH J. L., KESSLER H. et WEY R., “*New developments in zeolite science and technology, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*”, Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. Murakami Y., Iijima A., Ward J. W., 1986, **28**, 121.
- [4] CAMBLOR M. A., VILLAESCUSA L. A., DIAZ-CABANAS M. J., *Topics in Catalysis*, 1996, **9**, 59.
- [5] BARRETT P., BOIX E., CAMBLOR M. A., CORMA A., DIAZ-CABANAS M. J., VALENCIA S., VILLAESCUSA A., “*Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*”, Ed. Treacy M. M. J., Malus B. K., Bisher M. E., Higgins J. B., Baltimore, USA, 1999, 1495.
- [6] PATARIN J., PAILLAUD J.-L., KESSLER H., “*Handbook of porous solids*”, Ed. Schüt F., Sing K. S., W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol. II, 815.
- [7] CAMBLOR M. A., BARRETT P. A., DIAZ-CABANAS M.-J., VILLAESCUSA L. A., PUCHE M., BOIX T., PÉREZ E., KOLLER H., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **48**, 11.
- [8] GEORGE A., CATLOW C., *Zeolites*, 1997, **18**, 67.
- [9] CAMBLOR M. A., CORMA A., VILLAESCUSA A., *E. P. Patent 1,016,626, A1*, (2000).
- [10] CAMBLOR M. A., CORMA A., LIGHTFOOT P., VILLAESCUSA A., WRIGHT P. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36** (23), 2659.
- [11] BARETT P., CAMBLOR M., CORMA A., JONES R., VILLAESCUSA L. A., *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1713.
- [12] BARETT P. A., CAMBLOR M. A., CORMA A., JONES R. H., VILLAESCUSA L. A., *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4147.
- [13] CAMBLOR M. A., CORMA A., VILLAESCUSA L. A., *Chem. Comm.*, 1997, 749.
- [14] VILLAESCUSA L., WHEATLEY P., BULL I., LIGHTFOOT P., MORRIS R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8797.
- [15] VILLAESCUSA L. A., BARRETT P. A., KALWEI M., KOLLER H., CAMBLOR M. A., *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2332.
- [16] CAMBLOR M. A., CORMA A., VALENCIA V., *U. S. Patent 6,409,986, B1*, (2002).

- [17] VILLAESCUSA L. A., BARRETT P. A., CAMBLOR M. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38** (13/14), 1997.
- [18] CORMA A., DIAZ-CABANAS M.-J., FORNES V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39** (13), 2346.
- [19] VILLAESCUSA L. A., BARETT P. A., CAMBLOR M. A., *Chem. Comm.* 1998, **21**, 2329.
- [20] FYFE C., BROUWER D., LEWIS A., VILLAESCUSA L., MORRIS R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7770.
- [21] DIAZ-CABANAS M. J., CAMBLOR M. A., LIU Z., OSHUNA T., TERASAKI O., *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 249.
- [22] BOIX T., PUCHE M., CAMBLOR M. A., CORMA A., *U. S. Patent 6,471,939, B1*, (2002).
- [23] BARRETT P. A., BOIX T., PUCHE M., OLSON D. H., JORDAN E., KOLLERE H., CAMBLOR M. A., *Chem. Commun.*, 2003, 2114.
- [24] BOIX T., PUCHE M., CAMBLOR M. A., CORMA A., *U. S. Patent 6,471,941, B1*, (2002).
- [25] LIU Z., OSHUNA T., TERASAKI O., CAMBLOR M. A., DIAZ-CABANAS M.-J., HIRAGA K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5370.
- [26] HARBUZARU B., ROUX M., PAILLAUD J.-L., PORCHER F., MARICHAL C., CHEZEAU J.-M., PATARIN J., *Chem. Lett.*, 2002, **6**, 616.
- [27] GIES H., MARLER B., WERTHMANN U., “*Molecular sieves - Science and technology*”, Ed. Weitkamp, J., Karge, H.G., Springer-Verlag, Berlin, 1998, vol. 1, 35.
- [28] Van de GOOR G., LINDLAR B., FELSCHE J., BEHRENS P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 2559.
- [29] CAULLET P., GUTH J. L., HAZM J., LAMBLIN J. M., GIES H., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1991, **28**, 345.
- [30] BAERLOCHER CH., MEIER W. M., OLSON D. H., “*Atlas of Zeolite Framework Types*” 5th revised edition, Elsevier, 2001.
- [31] ENGELHARDT G., MICHEL D., “*High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*”, John Wiley & sons, New York, 1987.
- [32] ALBERTI A., CRUCIANI G., GALLI E., MERLINO S., MILLINI R., QUARTIERI S., VEZZALINI G., ZANARDI S., *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 10277.
- [33] NEWSAM J. M., TREACY M. M. J., KOETSIER W. T., DE GRUYTER C. B., *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1988, **420**, 375
- [34] HIGGINS J. B., LAPIERRE R. B., SCHLENKER J. L., ROHRMAN A. C., WOOD J. D., KERR G. T., ROHRBAUGH W., *Zeolites*, 1988, **8**, 446.

- [35] FYFE C. A., STROBL H., KOKOTAILO G. T., PASZTOR C. T., BARLOW G. E., BRADLEY S., *Zeolites*, 1988, **8**, 132.
- [36] TSUJI K., DAVIS M. E., *Microporous Materials*, 1997, **11**, 53.
- [37] Van der WAAL J. C., KOOYMAN P. J., JANSEN J. C., Van BEKKUM H., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **25**, 43.
- [38] MILLINI R., CARLUCCIO L., FRIGERIO F., PARKER W., BELLUSSI G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **24**, 199.
- [39] NAKAGAWA Y., LEE G. S., HARRIS T. V., YUEN L. T., ZONES S. I., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **22**, 69.
- [40] HARI PRASAD RAO P. R., LEON Y LEON C. A., UEYMA K., MATSUKA M., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **21**, 305.
- [41] MATSUKATA M., OGURA M., OSAKI T., KIKUKI E., MITRA A., *Zeolites*, 2001, **48**, 23.
- [42] CAULETT P., HAZM J., GUTH J. L., JOLY J. F., LYNCH J., RAATZ F., *Zeolites*, 1992, **12**, 240.
- [43] CAMBLOR M. A., CORMA A., VALENCIA S., *J. Mat. Chem.*, 1998, **8** (9), 2137.
- [44] SERRANO D. P., Van GRIEKEN R., SANCHEZ P., SANZ R., RODRIGUEZ L., *Microporous and mesoporous materials*, 2001, 46, 35.
- [45] PEREZ-PARIENTE J., MARTENS J. A., JACOBS P. A., *Zeolites*, 1988, **8**, 46.
- [46] EAPEN M. J., REDDY K. S. N., SHIRALKAR V. P., *Zeolites*, 1994, **14**, 295
- [47] VILLAESCUSA L. A., BARRETT P. A., CAMBLOR M. A., *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3966.
- [48] ZONES S. I., OLMSTEAD M. M., SANTILLI D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4195.
- [49] KOLLER H., WOLKER A., VILLAESCUSA L. A., DIAZ-CABANAS M. J., VALENCIA S., CAMBLOR M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3368.
- [50] LARSON A. C., VON DREELE R. B., LANSCE, MS-H 805, Los Alamos National Laboratory, 1995.
- [51] WAGNER P., ZONES S. I., DAVIS M. E., MEDRUD R. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38** (9), 1269.

CHAPITRE V

Synthèse de silicogermanates microporeux
en présence d'amines cycliques

CHAPITRE V. SYNTHÈSE DE SILICOGERMANATES MICROPOREUX EN PRESENCE D'AMINES ET DE CATIONS AMMONIUM CYCLIQUES.....	183
V.1 Introduction	183
V.2 Le silicogermanate IM-9	190
V.2.1 Synthèse du silicogermanate IM-9.....	190
V.2.2 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-9	193
V.2.2.1 Diffraction de rayons X	193
V.2.2.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	193
V.2.2.3 Analyse chimique	194
V.2.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	195
V.2.2.5 Etude RMN RAM.....	196
V.2.2.5.1 Etude RMN RAM de ²⁹ Si.....	196
V.2.2.5.2 Etude RMN RAM de ¹⁹ F.....	197
V.2.3 Conclusions.....	197
V.3 Le silicogermanate IM-12	199
V.3.1 Synthèse du silicogermanate IM-12.....	199
V.3.2 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-12	200
V.3.2.1 Diffraction de rayons X	200
V.3.2.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	201
V.3.2.3 Analyse chimique	202
V.3.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	202
V.3.2.5 Détermination structurale	204
V.3.2.6 Mesures d'adsorption d'azote.....	212
V.3.3 Conclusions.....	215
V.4 Le silicogermanate IM-11 (LTA).....	216
V.4.1 Rappel bibliographique	216
V.4.2 Synthèse du silicogermanate IM-11	217
V.4.3 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-11	219
V.4.3.1 Diffraction de rayons X	219
V.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux.....	220

V.4.3.3 Analyse chimique	221
V.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)	221
V.4.3.5 Etude RMN RAM de ¹⁹ F	223
V.4.4 Conclusions	223
V.5 Conclusions du chapitre	225
Références bibliographiques	230

CHAPITRE V. Synthèse de silicogermanates microporeux en présence d'amines et de cations ammonium cycliques

V.1 Introduction

L'emploi d'une source de germanium dans les gels réactionnels a montré qu'il était possible de cristalliser lors de synthèses hydrothermales de nouvelles structures zéolithiques [1]. Du fait de sa position dans la classification périodique des éléments, le germanium présente des propriétés et une réactivité similaires à celles du silicium, par exemple, les formes quartz SiO_2 et GeO_2 sont isostructurales [2]. Le germanium présente aussi l'avantage d'adopter les coordinences 4, 5 ou 6 contrairement au silicium qui, dans nos conditions de synthèse est tétracoordiné voir pentacoordiné (pour les matériaux fluoré). Il y a cependant une différence fondamentale entre les structures à charpente silicique et celles à base de germanium, les angles Si-O-Si ou Al-O-Si sont proches de 145° alors que l'équivalent Ge-O-Ge est plus petit de l'ordre de 130° . Du fait de ces similitudes et malgré cette différence, de nombreux germanates ou métallogermanates ont été préparés dans des conditions similaires à celles employées dans le cas des silicates microporeux. Un bref rappel bibliographique est donné ci-dessous.

Les premières synthèses de germanates ont été réalisées en milieu aqueux en 1991 avec une amine comme agent structurant [3]. Malheureusement, ces matériaux s'effondrent lors de la calcination. Plus tard, à partir de 1998, des synthèses en milieu éthylène glycol ont conduit à la formation d'un germanate de structure ouverte et de formule $\text{NH}_4\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [4] et à la famille des composés ICMM-n (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-n) [5].

L'utilisation d'une source de fluor et de la pyridine, permet d'obtenir non seulement de gros monocristaux mais également de nouvelles phases microporeuses intéressantes, où le fluor peut jouer le rôle de minéralisateur, comme dans la famille des composés ASU-n (Arizona State University-n). Ainsi, la structure du germanate ASU-7 (**ASV**) [6] de formule chimique $(\text{DMA})[\text{Ge}_{10}\text{O}_{20}](\text{H}_2\text{O})$, synthétisé en présence de diméthylamine (DMA) et de HF/pyridine peut-être décrite par l'assemblage d'unités D4R de formule Ge_8O_{20} (**figure 1a**). Le réseau de tétraèdres forme des tunnels monodimensionnels à 12 polyèdres selon l'axe *c* (**figure 1b**). Le composé est stable après calcination.

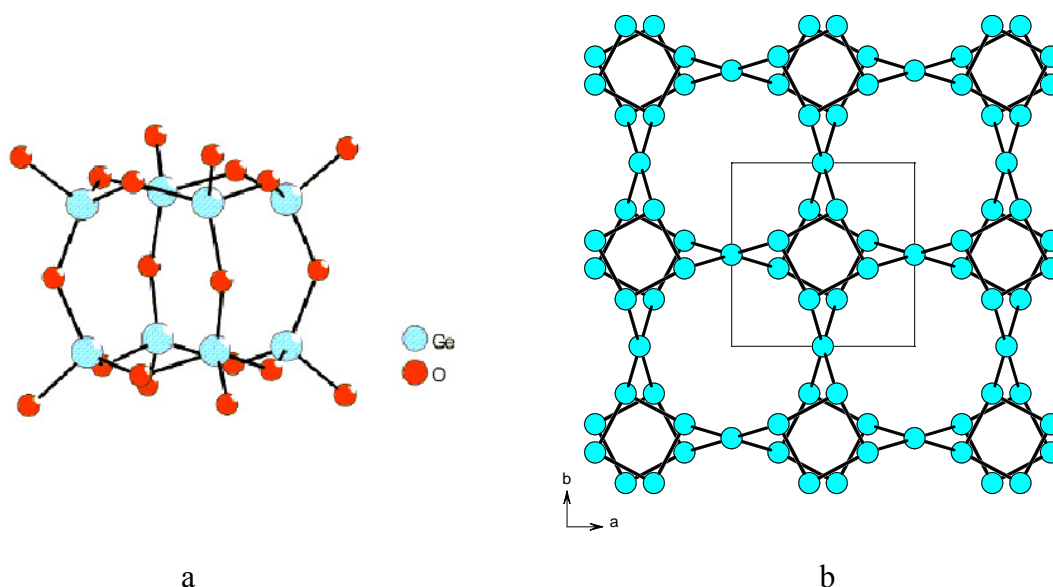


Figure 1. a) Unité Ge_8O_{20} (D4R), b) Projection de la topologie ASV selon la direction [001].

Dans des conditions de synthèse similaires à celles de ASU-7 mais avec le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octane (DABCO) comme agent structurant organique, le composé ASU-9 de topologie **AST** cristallise [6]. De même, le composé FOS-5 (Fysikalisk, Oorganisk- et Struktur-kemi-5) de formule chimique $((\text{CH}_3)_3\text{N})_6[\text{Ge}_{32}\text{O}_{64}]$ [7] a été préparé en présence de DABCO et de HF/pyridine dans des conditions de synthèse similaires à ASU-9. Le structurant DABCO se décompose en triméthylamine pendant la synthèse hydrothermale. Le code structural attribué à cette structure est **BEC** et correspond au polymorphe C de la zéolithe Bêta (**figure 2**) [8] également stable thermiquement.

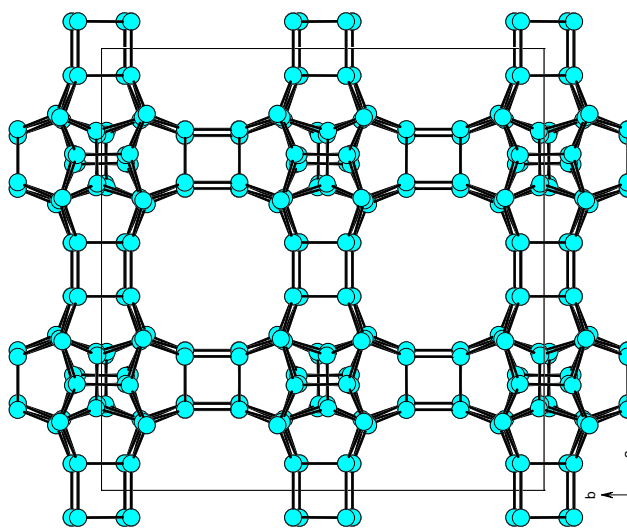


Figure 2. Projection de la structure de type **BEC** du composé FOS-5 selon la direction [001].

Une autre série de composés zéolithiques a été découverte récemment. Il s'agit des silicogermanates nommés ITQ-n (Instituto de Tecnológica Quimica-n). Ainsi les silicogermanates ITQ-7 [12], ITQ-13 [9], ITQ-17 [10] et ITQ-21 [11], synthétisés par Corma et al. en milieu fluorure et en présence de différents structurants organiques ont la particularité de contenir les mêmes unités structurales D4R décrites ci-dessus. L'anion fluorure dans ces matériaux est occlus au sein de ces unités (**figure 3**).

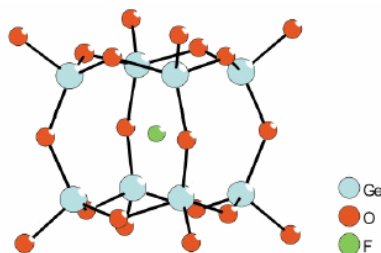


Figure 3 : Unité D4R contenant un anion fluorure.

La zéolithe ITQ-7, de topologie **ISV** préparée en milieu fluorure avec l'hydroxyde de 1,3,3-triméthyl-6-azoniumtricyclo[3.2.1.4^{6,6}]dodécane comme agent structurant organique est particulièrement intéressante. En effet, c'est la seule zéolithe à grande ouverture de pores construite à partir d'unités D4R à pouvoir cristalliser sous forme purement silicique (**figure 4**) [12]. Il a été montré que la présence de germanium dans le milieu de synthèse, en plus de son incorporation dans la charpente, augmente la cinétique de cristallisation.

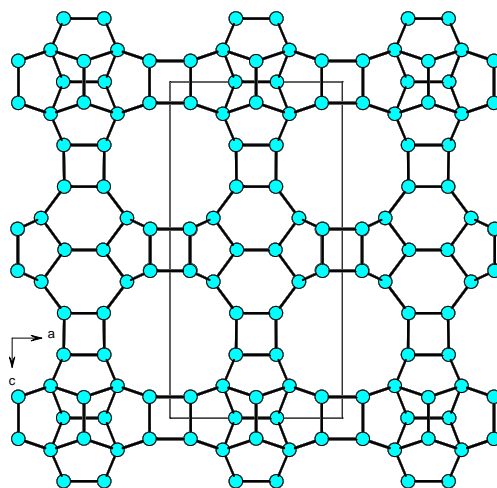


Figure 4 : Projection de la topologie **ISV** selon la direction [010].

Le matériau ITQ-21 [11], un silicogermanate préparé initialement en milieu fluorure et stable thermiquement possède un système de pores tridimensionnel contenant des cavités dont la diagonale atteint 1,18 nm. Ces cavités sont accessibles par six ouvertures définies par

12 tétraèdres de diamètre 0,74 nm (**figure 5**). Le silicogermanate ITQ-21, une fois substitué par de l'aluminium, présente d'excellentes activités et sélectivités catalytiques dans des tests de craquage d'hydrocarbures.

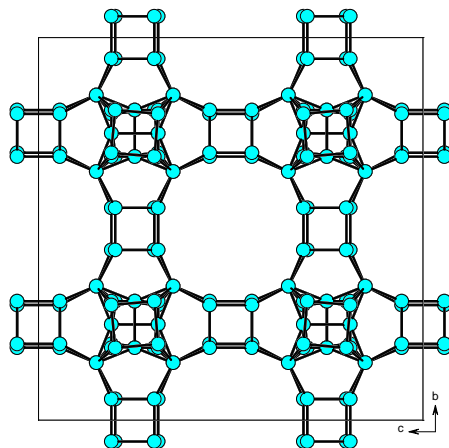


Figure 5 : Projection de la structure du composé ITQ-21 selon la direction [001].

En milieu purement silicique, la méthode fluorure avec le cation hexaméthonium comme agent structurant organique conduit à la nouvelle zéolithe ITQ-13 possédant également des unités de construction D4R fluorées [9]. En présence de germanium et suivant le rapport Si/Ge introduit, deux autres phases ont été obtenues. La **figure 6** représente l'évolution des phases obtenues en fonction du rapport Si/Ge dans le gel de départ.

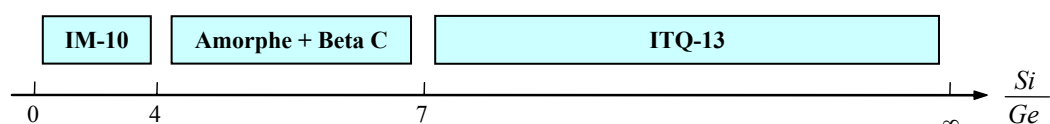


Figure 6 : Système $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ /cation hexaméthonium : évolution des phases obtenues en fonction du rapport Si/Ge.

Le composé IM-10 (Institut Français du Pétrole/Mulhouse-10) est une nouvelle structure de type clathrasil à unités D4R [13, 14]. Chaque unité D4R est reliée à treize autres unités D4R par l'intermédiaire de huit tétraèdres GeO_4 connectés aux sommets pour former des cycles à six tétraèdres (**figure 7a**). Cette séquence de connections engendre des cages $[6^{20}, 4^{10}]$ contenant un cation hexaméthonium (**figure 7b**). A noter que cinq des six faces des unités D4R donnent accès à 5 cages $[6^{20}, 4^{10}]$, la sixième face donne accès à une cage du type $[6^4, 4^2]$ déjà rencontré dans ASU-7 (**figure 7a**).

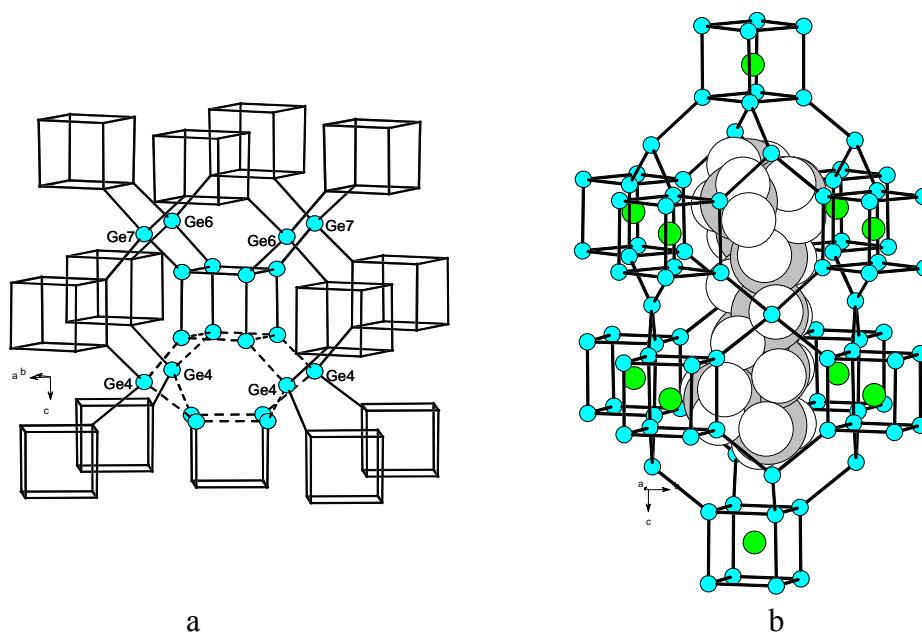


Figure 7 : a) Vue des connexions entre unités D4R, les liaisons en pointillées représentent une cage $[6^4, 4^2]$; b) Cage $[6^{20}, 4^{10}]$ renfermant le cation hexaméthonium présent dans la structure du silicogermanate IM-10.

Récemment, Corma et al. ont montré que l'utilisation conjointe de sources de germanium et de silicium permet la formation de zéolithes contenant des unités D4R sans utiliser dans le milieu de synthèse une source d'anions fluorure. Ainsi les zéolithes ITQ-17 et ITQ-21 cristallisent en milieu OH^- [15, 16].

Cette idée d'utiliser une source de silicium et de germanium en synthèse hydrothermale nous a conduit à engager une partie des structurants organiques mentionnés dans les chapitres précédents dans la synthèse de silicogermanates. Comme décrit ci-dessus, les matériaux zéolithiques de type silicogermanate obtenus dans la littérature et rassemblés dans le **tableau 1** contiennent systématiquement des unités D4R dans leur structure. Il paraissait alors séduisant d'essayer de synthétiser d'autres structures zéolithiques présentant ce type d'unité, comme par exemple la zéolithe de type structural **LTA**. En effet, les zéolithes de type structural **LTA**, contenant du silicium, répertoriées dans la littérature contiennent aussi des éléments trivalents et sont chargées négativement [17, 18]. Un silicogermanate de type LTA serait électriquement neutre. Pour cela nous avons utilisé le structurant organique (Kriptofix 222) (voir **tableau 2, XXVII**) qui avait déjà été introduit avec succès pour la synthèse du $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ [19] et de l' $\text{AlPO}_4\text{-LTA}$ [20].

Tableau 1. Matériaux microporeux obtenus seulement lorsque du germanium est introduit dans le milieu réactionnel.

Nom	Type structural	Structurant organique ^a	Formule chimique	Groupe d'espace et paramètres de maille	Système de canaux	Réf.
ITQ-17 ^b	BEC	triéthylamine, BQ ⁺ , BD ⁺ , mXydQ ²⁺ , M ⁴ BQ ²⁺ , M ⁴ BD ²⁺ , CyHMP ⁺ , MCyHMP ⁺	(R _{2,68} F _{1,96})[Si _{32-x} Ge _x O ₆₄] 1 < x < 32	P4 ₂ /mmc a = 12,823(2) Å c = 13,345(3) Å	3D, 12 MR	[10]
ITQ-21	/	N(16)-méthylsparteine	(RF ⁻ _{2/3} OH ⁻ _{1/3}) ₃ [Si ₃₆ O ₇₂]	Fm-3c a = 27,698 Å	3D, 12 MR	[11]
ITQ-22	IWW	1,5-bis-(methylpyrrolidinium)- pentane	[Si _{89,8} Ge _{22,2} O ₂₂₄] ^c	Pbam a = 42,1326 Å b = 12,9885 Å c = 12,6814 Å	8MR, 10 MR, 12 MR	[21]
ITQ-24	/	hexaméthonium	/	Cmmm a = 21,2549(8) Å b = 13,5210(6) Å c = 12,6095(5) Å	12 MR ⊥ 10MR	[22]
IM-10	/	hexaméthonium	(RF ₂) ₂ [Si ₁₀ Ge ₃₀ O ₈₀] ^d	P-4n2 a = 9,1596(1) Å c = 28,5614(3) Å	clathrasil	[13, 14]

^a BQ⁺ = 1-benzyl-1-azabicyclo[2.2.2] octane ; BD⁺ = 1-benzyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane ; mXydQ²⁺ = m-xylène-bis-1-azabicyclo [2,2,2]octane ; M⁴BQ²⁺ = tétraméthylène-bis-1-azabicyclo[2,2,2]octane ; M⁴BD²⁺ = tétraméthylène-bis-1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane ; CyHMP⁺ = 1-cyclohexyl-1-méthylpyrrolidinium, MCyHMP⁺ = 1-méthyl-1-(3-méthylcyclohexyl)pyrrolidinium

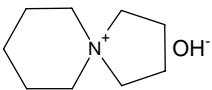
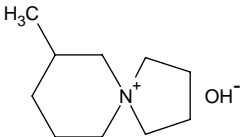
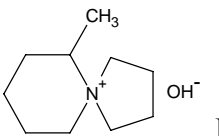
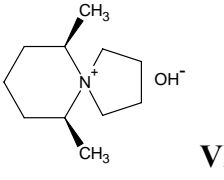
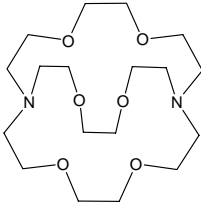
^b ce matériau a été obtenu aussi comme germanate (FOS-5).

^c formule chimique du produit calciné.

^d existe aussi sous forme germanate (RF₂)₂[Ge₄₀O₈₀]

Les résultats obtenus en synthèse de silicogermanates dans le cadre de cette étude sont présentés dans le **tableau 2**. Après ajout dans le gel de synthèse d'une source de germanium, les structurants **I**, **III** et **IV** conduisent à la formation de la zéolithe ITQ-17 (**BEC**) [10]. Le structurant **VIII** ((6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane), quant à lui, conduit en milieu hydroxyle à une nouvelle structure zéolithique nommée IM-12 (Institut Français du Pétrole/Mulhouse-12) [23] et en milieu fluorure au nouveau matériau nommé IM-9 [24]. En utilisant le Kriptofix 222 nous avons réussi à obtenir pour la première fois un silicogermanate de type structural **LTA** à charpente neutre (IM-11) [25]. Les caractérisations de ces matériaux sont présentées ci après.

Tableau 2. Silicogermanates obtenus en milieu hydroxyle ou fluorure dans cette étude.

Structurant organique	Milieu	Produits (code structural)
 I	F ⁻	ITQ-17 (BEC)
 III	F ⁻	ITQ-17 (BEC)
 IV	F ⁻	ITQ-17 (BEC)
 VIII	F ⁻	IM-9
	OH ⁻	IM-12
 XXVII	F ⁻	IM-11 (LTA)

V.2 Le silicogermanate IM-9

V.2.1 Synthèse du silicogermanate IM-9

Les résultats les plus importants sur la synthèse du matériau IM-9 [24] sont reportés dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Résultats des synthèses du matériau IM-9 en milieu fluorure sous agitation (R = (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane **VIII**).

Echantillon	Composition molaire du gel					Temp. (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
	SiO ₂	GeO ₂	HF	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-164	0,5	0,5	0,5	0,5	20	170	6	IM-9 + GeO ₂ ^b (20%) ^c
BVHZ-170	0,6	0,4	0,5	0,5	10	170	5	IM-9 + GeO ₂ ^b (10%) ^c
BVHZ-250	0,6	0,4	0,4	0,4	5	170	2	IM-9
BVHZ-259	0	1	0,4	0,4	10	170	6	GeO ₂ ^b
BVHZ-172	0,5	0,5	0,4	0,4	20	150	6	Mu-31
BVHZ-173	0,6	0,4	0,4	0,4	20	150	6	Mu-31

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b GeO₂ = forme quartz de l'oxyde de germanium

^c pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

Le matériau IM-9 a été obtenu seulement à 170°C et pour des rapports Si/Ge compris entre 1 et 1,5. Les rapports Si/Ge supérieurs à 1,5 conduisent à la zéolithe Mu-26 sous forme silicogermanate. Nous n'avons pas réussi à obtenir le matériau IM-9 dans sa forme purement germanate, l'augmentation de la teneur en germanium dans le gel précurseur conduit seulement à la variété quartz de l'oxyde de germanium (échantillon BVHZ-259). Pour des rapports H₂O/(SiO₂+GeO₂) de l'ordre de 5, la phase IM-9 cristallise pure, avec une nette réduction du temps de synthèse (échantillon BVHZ-250).

Pour les synthèses effectuées à 150°C un silicogermanate que nous avons nommé Mu-31 est obtenu. Son diffractogramme de rayons X (**figure 8**) est similaire à celui de

[DECDMP,F]-D4R, un germanate obtenu par Villaescusa et al. [26] préparé en présence de (2R, 6S)-1,1-diéthyl-2,6-diméthyl-pipéridinium, molécule dont l'encombrement stérique est proche de celui du structurant **VIII**.

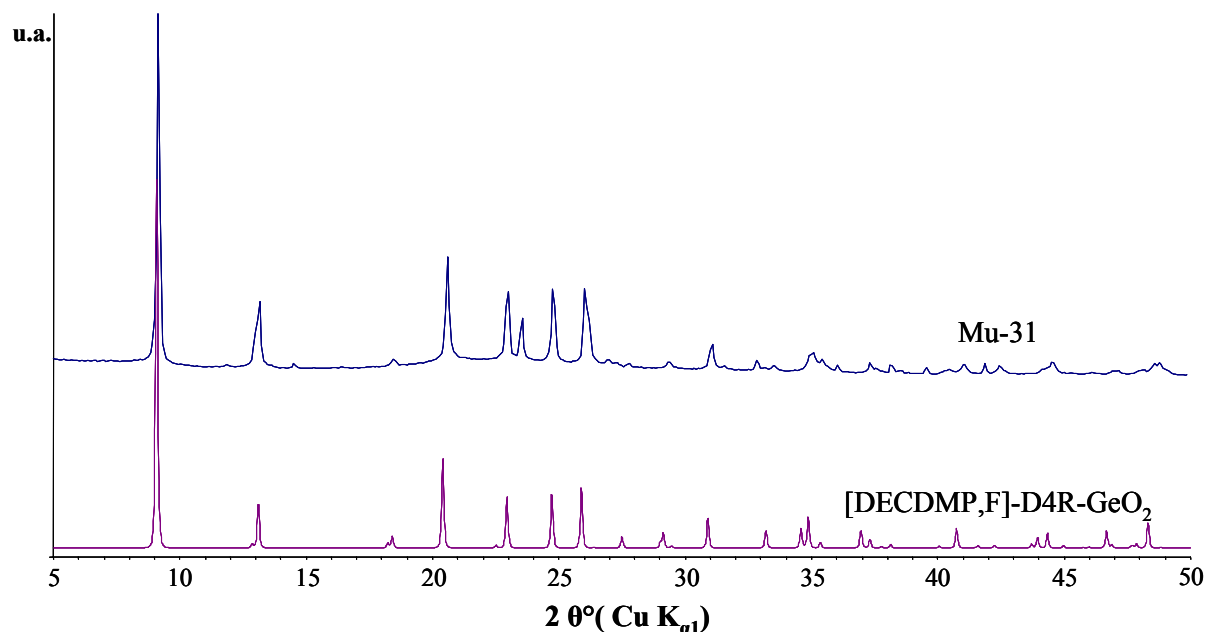


Figure 8. Comparaison entre le diffractogramme de rayons X simulé du germanate [DECDMP,F]-D4R-GeO₂ obtenu par Villaescusa et al. [26] et le diffractogramme expérimental du matériau Mu-31 (échantillon BVHZ-173).

Le silicogermanate Mu-31 a été indexé (DICVOI-91, [27, 28]) en symétrie monoclinique ($a = 13,7236(22) \text{ \AA}$, $b = 13,5908(21) \text{ \AA}$, $c = 8,3166(14) \text{ \AA}$ et $\beta = 96,459(23)^\circ$) avec des paramètres de maille proches de ceux du germanate [DECDMP,F]-D4R-GeO₂ ($a = b = 13,7488(4) \text{ \AA}$, $c = 7,7446(3) \text{ \AA}$). L'abaissement de symétrie observé peut être expliqué par la substitution partielle du germanium par du silicium et par la présence d'un structurant organique légèrement différent de celui du germanate [DECDMP,F]-D4R-GeO₂.

Ces deux matériaux sont constitués d'unités D4R fluorées isolées reliées par les molécules de structurant organique. Ces structures "anions moléculaires", ont été également obtenues en milieu gallophosphate (Mu-1) [29]. Comme exemple nous présentons la structure du germanate [DECDMP,F]-D4R- GeO₂ (**figure 9**).

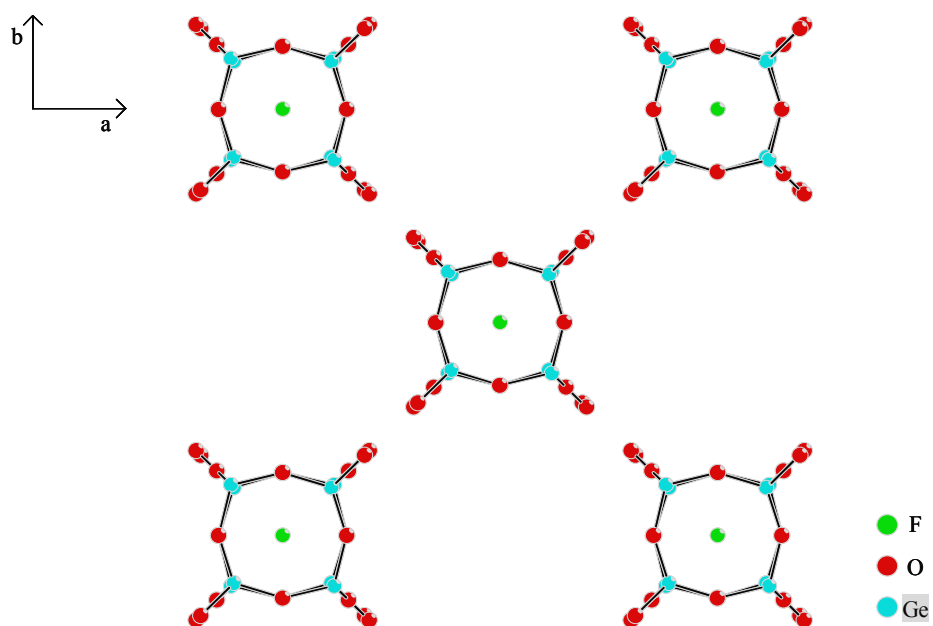


Figure 9. Projection de la structure [DECDMP,F]-D4R-GeO₂, les molécules organiques ont été omises pour plus de clarté [26].

Le matériau Mu-31 se présente sous forme d'agglomérats cristallins sans forme bien définie dont les cristallites ont des dimensions comprises entre 10 et 100 nm (voir **figure 10**).

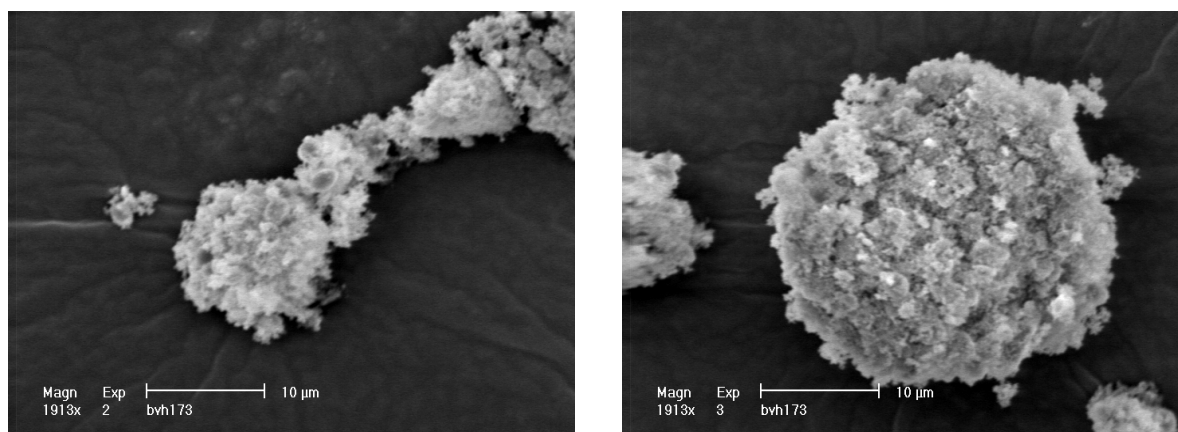


Figure 10. Clichés MEB du silicogermanate Mu-31 (échantillon BVHZ-173)

V.2.2 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-9

V.2.2.1 Diffraction de rayons X

Aucune des synthèses n'a permis l'obtention de monocristaux d'IM-9 de taille suffisante pour une étude structurale sur monocristal. Le diffractogramme de poudre de ce silicogermanate est représenté sur la **figure 11**. Il présente une faible résolution et n'a pas permis la détermination de la structure par une méthode ab-initio. Cependant ce diffractogramme a été indexé en symétrie monoclinique. La méthode DICVOL-91 [27, 28] conduit aux paramètres suivants : $a = 26,617(9) \text{ \AA}$, $b = 12,783(2) \text{ \AA}$, $c = 14,330(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 106.09(3)^\circ$. Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à ces enregistrements sont indiquées dans **l'annexe II**.

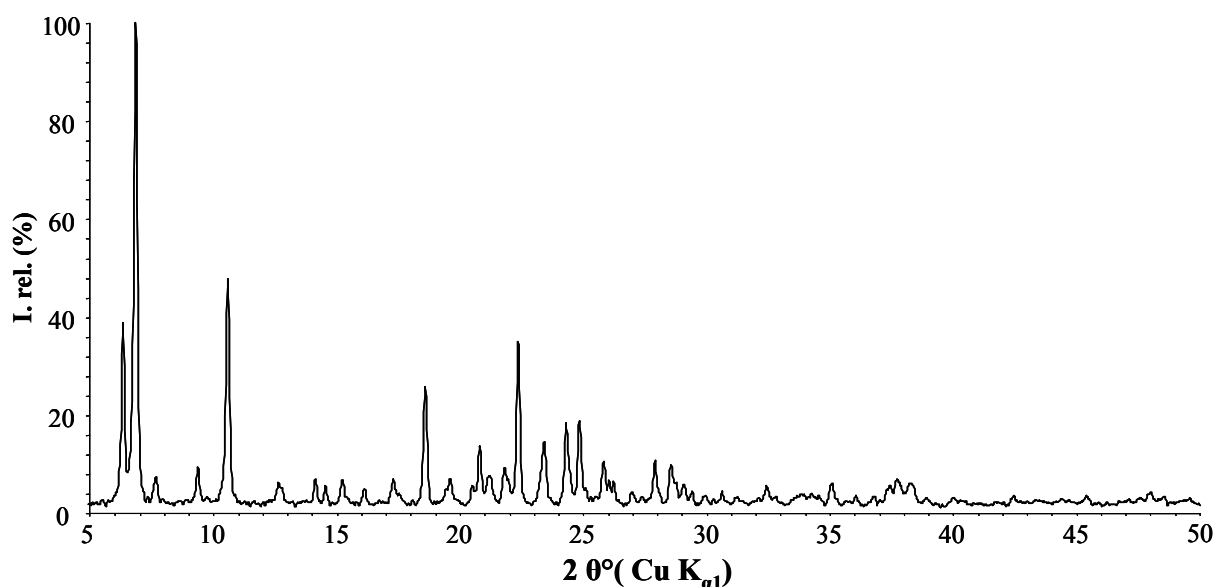


Figure 11. Diffractogramme de rayons X sur poudre de l'échantillon BVHZ-170 "brut de synthèse".

V.2.2.2 Etude de la morphologie des cristaux

Le matériau IM-9 se présente sous forme de plaquettes très fines dont la taille varie entre 0,5 et 1 μm et d'épaisseur toujours inférieure à 100 nm (**figure 12**).

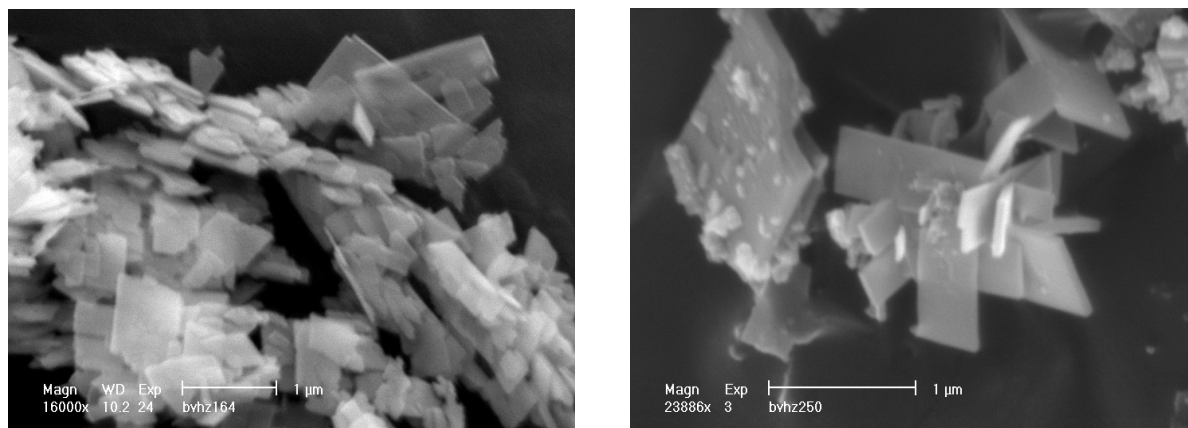


Figure 12. Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux du produit IM-9 (échantillons BVHZ-164 à gauche et BVHZ-250 à droite).

V.2.2.3 Analyse chimique

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur les échantillons du matériau IM-9 sont rassemblés dans le **tableau 4**.

Tableau 4. Composition chimique des échantillons du matériau IM-9.

Ech.	% SiO ₂ ^a	% GeO ₂ ^a	% R ⁺ ^a	% F ⁻ ^a	% H ₂ O ^a	R ⁺ /F ⁻ ^b	Si/Ge ^b
BVHZ-164 ^c	39,19	43,82	14,41	1,06	1,52	1,54	1,55
BVHZ-170 ^c	41,15	41,99	14,32	1,04	1,50	1,56	1,70
BVHZ-250	40,79	42,34	14,37	1,04	1,46	1,56	1,67

^a pourcentage massique

^b rapport molaire

^c les impuretés GeO₂ présentes dans les échantillons ont été éliminées par décantation

Pour les échantillons BVHZ-170 et 250, le rapport Si/Ge du matériau obtenu (~ 1,7) est proche de celui du gel précurseur (1,5). Le rapport R⁺/F⁻ d'environ 1,55 nous indique que la charge du structurant organique est neutralisée en partie par les anions fluorure, le reste étant probablement compensé par des anions hydroxyle. La faible quantité d'eau présente dans la structure est une caractéristique des silicogermanates obtenus en milieu fluoré. La présence de germanium confère au matériau un faible caractère hydrophile.

V.2.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) du matériau IM-9 (échantillon BVHZ-170) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 13**. Tous les autres échantillons présentent les mêmes caractéristiques.

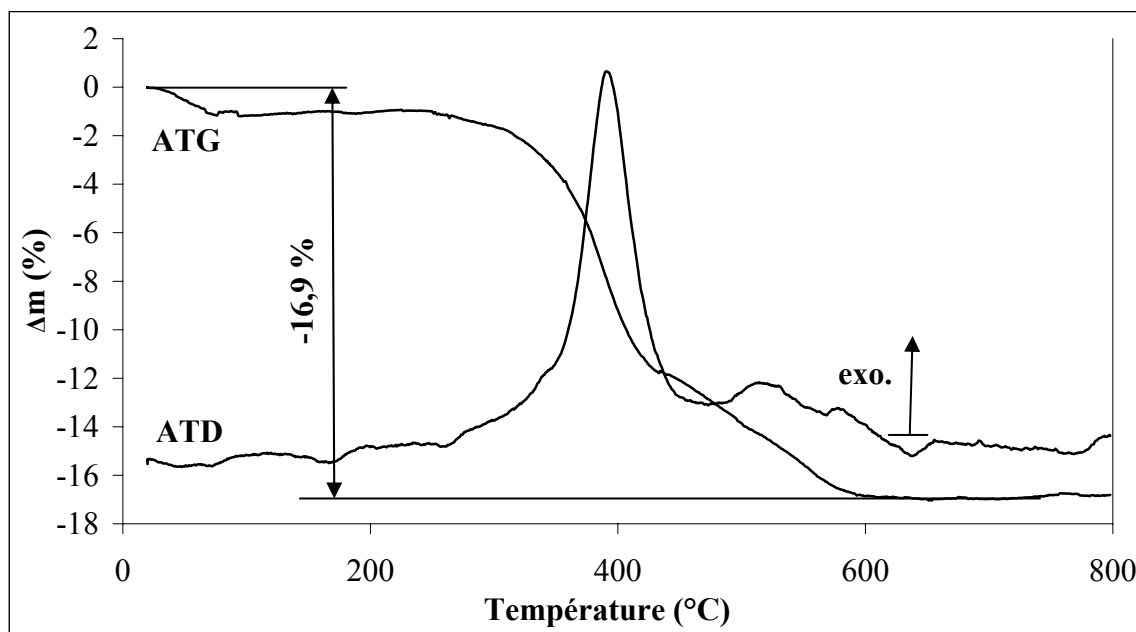


Figure 13. Courbes ATG – ATD sous air du silicogermanate IM-9 (échantillon BVHZ-170), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

On observe une perte de masse totale de 16,9 % entre 20 et 600°C. Elle peut être séparée en deux étapes, une partie endothermique entre 20 et 200°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 1 % attribuée à l'élimination de molécules d'eau occluses dans la structure, puis une partie exothermique entre 200 et 600°C correspondant à une perte de masse d'environ 15,9 % attribuée à l'élimination du structurant organique, du fluor et d'eau. Cette dernière perte de masse est en bonne adéquation avec l'analyse chimique de l'échantillon qui donne une valeur de 15,4 % pour l'ensemble structurant organique + fluor, les 0,5 % restant ont été attribués à l'élimination des groupements OH⁻ sous forme d'eau. Ainsi, la charge du structurant organique est probablement compensée par la présence simultanée des anions fluorure et hydroxyle (le rapport molaire R⁺/(F⁻ + OH⁻) étant égale à l'unité). Quelles que soient les précautions prises lors des traitements thermiques, la structure cristalline s'effondre et le diffractogramme de rayons X du produit IM-9 calciné est caractéristique d'un produit amorphe.

V.2.2.5 Etude RMN RAM

Nous avons effectué des études en RMN RAM de ^{29}Si et de ^{19}F pour obtenir des informations éventuellement utiles à la détermination structurale du matériau IM-9. Les deux techniques permettent de préciser l'environnement proche des atomes de silicium et de fluor dans le matériau IM-9.

V.2.2.5.1 Etude RMN RAM de ^{29}Si

Le spectre RMN RAM de ^{29}Si du silicogermanate IM-9 "brut de synthèse" (échantillon BVHZ-170) est représenté sur la **figure 14**.

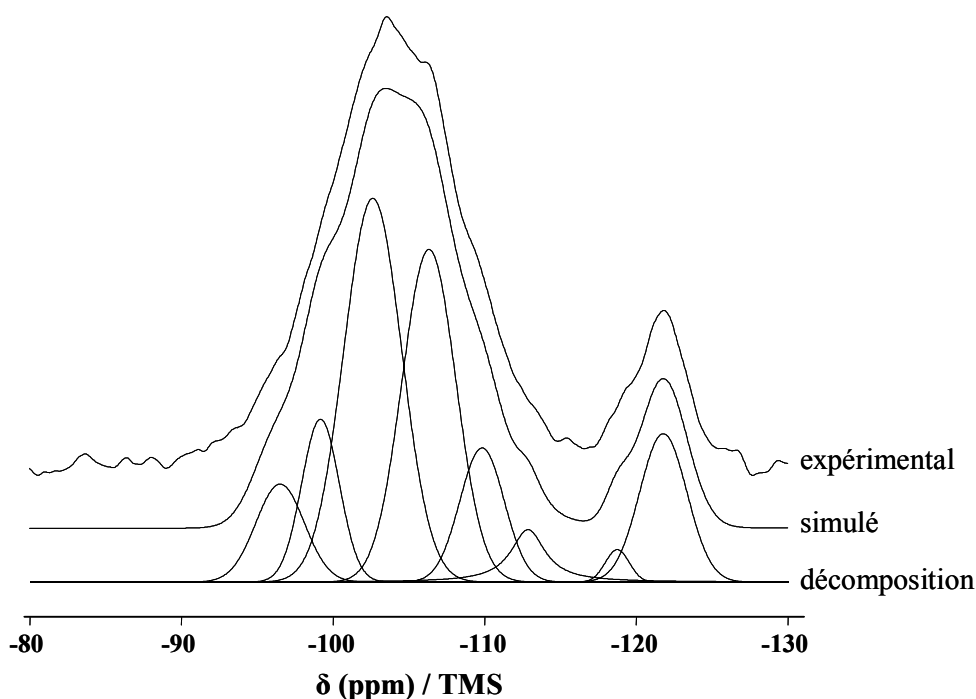


Figure 14. RMN RAM de ^{29}Si du silicogermanate IM-9 "brut de synthèse" (échantillon BVHZ-170).

Sur ce spectre, une partie importante du signal se trouve centrée sur -105 ppm. Cette région est habituellement attribuée à la présence de défauts du type Q_3 ($(\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ou $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OR}^+$) mais surtout à la présence des espèces $\text{Si}((4-n)\text{Si}, n\text{Ge})$ dans le cas des silicogermanates [30]. Le signal large présent vers -123 ppm peut être attribué aux sites silicium pentacoordiné ($\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$) ayant dans leur voisinage des atomes de germanium [30].

V.2.2.5.2 Etude RMN RAM de ^{19}F

Le spectre RMN RAM de ^{19}F présente un signal caractéristique d'anions fluorure occlus dans des unités D4R dont les sommets sont occupés à la fois par des atomes de silicium et de germanium [30] (**figure 15**).

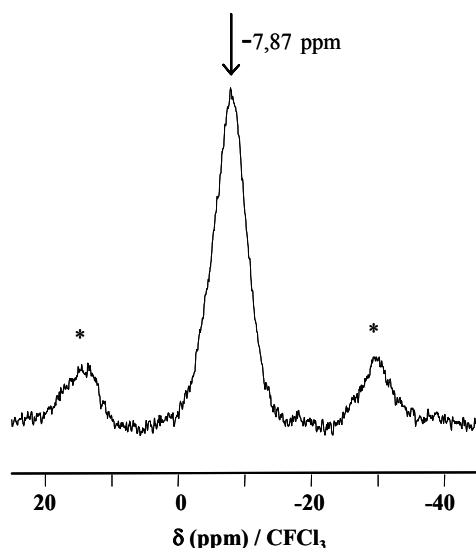


Figure 15. RMN RAM de ^{19}F du silicogermanate IM-9 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-170), les bandes de rotation sont notées avec le signe *.

Le signal unique représenté sur la **figure 15** est légèrement asymétrique ce qui pourrait indiquer que la composition chimique en éléments T des unités D4R n'est pas tout à fait uniforme avec une distribution aléatoire des atomes de silicium et de germanium aux sommets des unités cubiques D4R.

V.2.3 Conclusions

Un nouveau silicogermanate nommé IM-9 (Institut Français du Pétrole/Mulhouse-9) a été obtenu en milieu fluorure à 170°C en utilisant le structurant **VIII** ((6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane). Un abaissement de la température de cristallisation jusqu'à 150°C conduit au matériau Mu-31 (apparenté au germanate [DECDMP,F]-D4R- GeO_2).

Le matériau IM-9 présente une faible stabilité thermique. La seule certitude concernant ce matériau, est qu'il contient des unités D4R de composition $[\text{Si}_{8-n}\text{Ge}_n\text{O}_{20}]$. Il est

possible que le silicogermanate Mu-31 que nous avons obtenu à 150°C soit un intermédiaire dans la formation du matériau IM-9. D'autres essais devront être effectués pour optimiser les conditions de synthèses de ces deux matériaux.

V.3 Le silicogermanate IM-12

En milieu basique et en absence de cations alcalins le structurant (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane **VIII** conduit à la formation de la zéolithe SSZ-31 (voir § III.3.2). En introduisant de l'oxyde de germanium dans le mélange réactionnel, nous pouvons espérer synthétiser des phases zéolithiques nouvelles. De cette façon, nous avons obtenu un nouveau matériau zéolithique de type silicogermanate nommé IM-12 (Institut Français du Pétrole/Mulhouse-12) [23], stable thermiquement, et présentant un système bidimensionnel de canaux à 12 et 14 atomes T. Les caractéristiques de ce nouveau matériau sont présentées ci-dessous.

V.3.1 Synthèse du silicogermanate IM-12

Les résultats les plus importants sur la synthèse du matériau IM-12 sont présentés dans le **tableau 5**.

Tableau 5. Résultats des synthèses du matériau IM-12 en milieu basique (R étant le structurant organique (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane **VIII**).

Référence échantillon	Composition molaire du gel				Temp. (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
	SiO ₂	GeO ₂	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-269	0,6	0,4	0,3	30	170	6 ^b	IM-12 + Imp. (20 %) ^c
BVHZ-300	0,8	0,4	0,3	30	170	6 ^d	IM-12 + Imp. (5 %) ^c

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyde

^b conditions statiques

^c germanate de sodium[31], pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^d sous agitation

Le germanate de sodium présent à 20 % dans l'échantillon BVHZ-269 et en faible quantité (environ 5 %) dans l'échantillon BVHZ-300 est facilement séparable de la phase IM-12 par décantation. Le sodium introduit dans les gels réactionnels provient de la Celite (diatomées contenant du Na) utilisée lors du filtrage pour éliminer les sels d'argent produits lors de l'échange ionique Br⁻/OH⁻ du structurant organique. Des rapports Si/Ge supérieurs à 9

conduisent à la formation de la zéolithe SSZ-31, comme c'est le cas pour un milieu purement silicique.

V.3.2 Caractérisation des échantillons de silicogermante IM-12

V.3.2.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons BVHZ-269 et 300 sont caractéristiques du matériau IM-12. A titre d'exemple nous présentons le diffractogramme de rayons X de l'échantillon BVHZ-269 après élimination du germanate de sodium par décantation (**figure 16**).

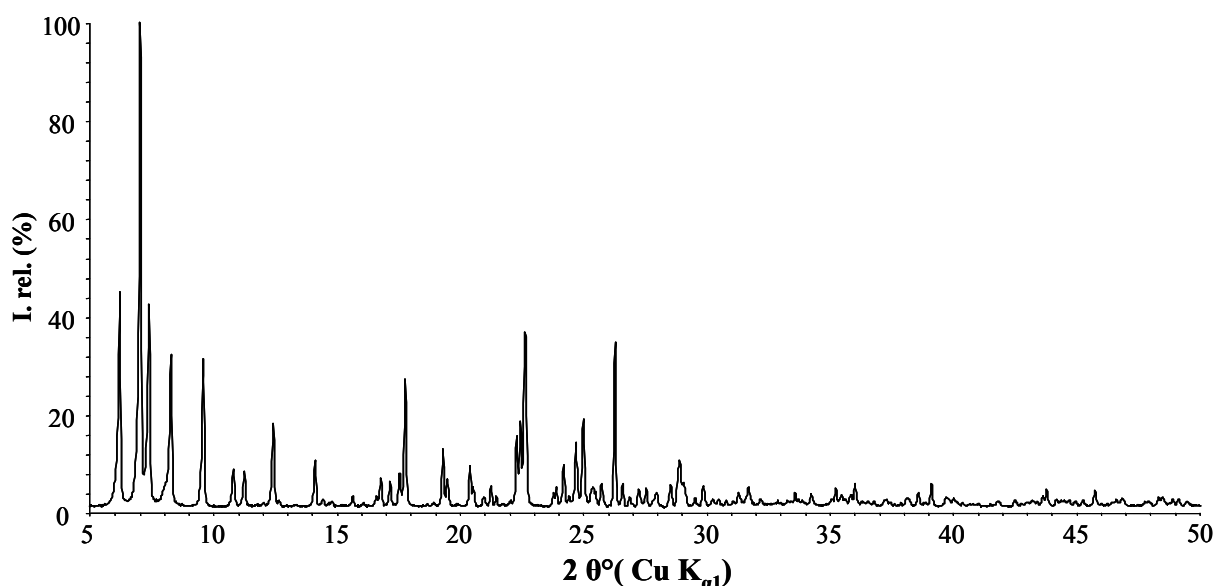


Figure 16. Diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate IM-12 (échantillon BVHZ-269) “brut de synthèse”.

Dans un premier temps, le diffractogramme du produit “brut de synthèse” (**figure 16**) a été indexé par la méthode DICVOL-91 [27, 28], avec une maille de symétrie monoclinique (mode du réseau I) avec les paramètres : $a = 28,784(2) \text{ \AA}$, $b = 13,935(1) \text{ \AA}$, $c = 12,381(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98,963(7)^\circ$ et $V = 4905,5(5) \text{ \AA}^3$. Par application d'une matrice de transformation adéquate, cette maille peut-être transformée en une maille conventionnelle (mode du réseau C) dont les paramètres sont : $a = 29,499(3) \text{ \AA}$, $b = 13,935(1) \text{ \AA}$, $c = 12,379(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,518(9)^\circ$ et $V = 4903,3(6) \text{ \AA}^3$. Les facteurs de mérite de l'indexation sont

$F(30) = 127,9$ pour la maille I centrée et $F(30) = 139,6$ pour la maille C centrée. L'étude des extinctions systématiques suggère le groupe I2/m pour la maille I centrée et par conséquent le groupe conventionnel C2/m pour la maille C centrée. Nous verrons au § V.3.2.5 (détermination structurale) que la maille I centrée a été retenue pour la résolution structurale malgré une indexation légèrement de moins bonne qualité.

De la même manière, le diffractogramme de rayons X du produit calciné (**figure 17**) a pu être indexé avec deux mailles monocliniques dont les paramètres sont $a = 29,133(3) \text{ \AA}$, $b = 13,990(1) \text{ \AA}$, $c = 12,399(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99,07(1)^\circ$ et $V = 4990,3(7) \text{ \AA}^3$ en mode I ($F(30) = 77,3$) et $a = 29,811(4) \text{ \AA}$, $b = 14,006(1) \text{ \AA}$, $c = 12,402(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,24(1)^\circ$, $V = 4996,4(5) \text{ \AA}^3$ ($F(30) = 53,7$) en mode C.

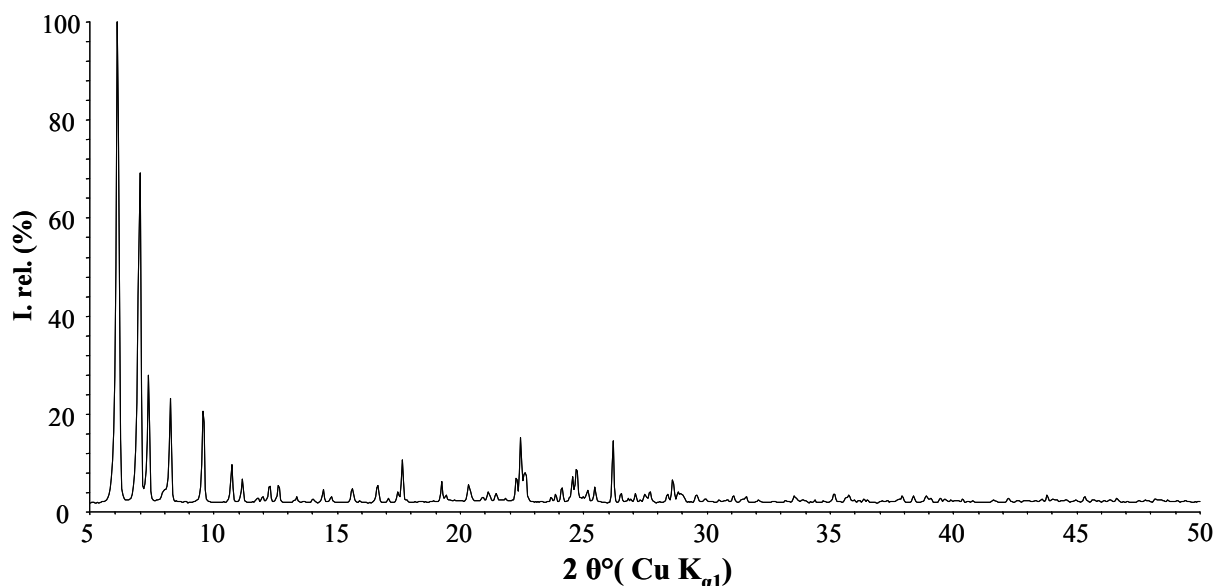


Figure 17. Diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate IM-12 (échantillon BVHZ-269) calciné.

V.3.2.2 Etude de la morphologie des cristaux

Le silicogermanate IM-12 a été obtenu sous forme d'agglomérats polyédriques de grande taille ($150 \times 150 \times 200 \text{ \mu m}$) pour les synthèses en mode statique (voir **figure 18**). Ces agglomérats résultent de la superposition de feuillets. Pour les synthèses effectuées sous agitation, les feuillets sont de petite taille ($5 \times 5 \text{ \mu m}$) et ne sont pas superposés, la forme des agglomérats est du type rose des sables.

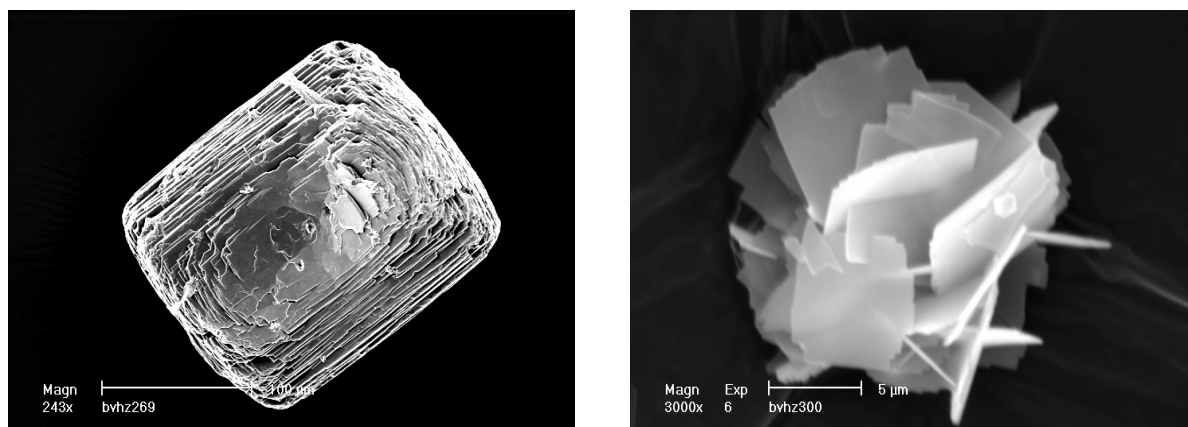


Figure 18. Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux de silicogermanate IM-12 obtenus en mode statique (échantillon BVHZ-269 à gauche) et sous agitation (échantillon BVHZ-300 à droite).

V.3.2.3 Analyse chimique

Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le **tableau 6**.

Tableau 6. Composition chimique des échantillons de silicogermanate IM-12.

Echantillon	% SiO ₂ (en masse)	% GeO ₂ (en masse)	% ROH (en masse)	% H ₂ O (en masse)	Rapport molaire Si/Ge	
					gel	IM-12
BVHZ-269	59,21	24,99	12,15	3,65	1,5	4,13
BVHZ-300	60,75	23,55	12,10	3,60	2	4,50

Nous pouvons observer qu'une augmentation du rapport Si/Ge dans le gel de synthèse conduit aussi à l'augmentation du même rapport dans le silicogermanate IM-12 mais de façon moins significative.

V.3.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) du matériau IM-12 "brut de synthèse" (échantillon BVHZ-300)

enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 19**. Tous les autres échantillons présentent les mêmes caractéristiques.

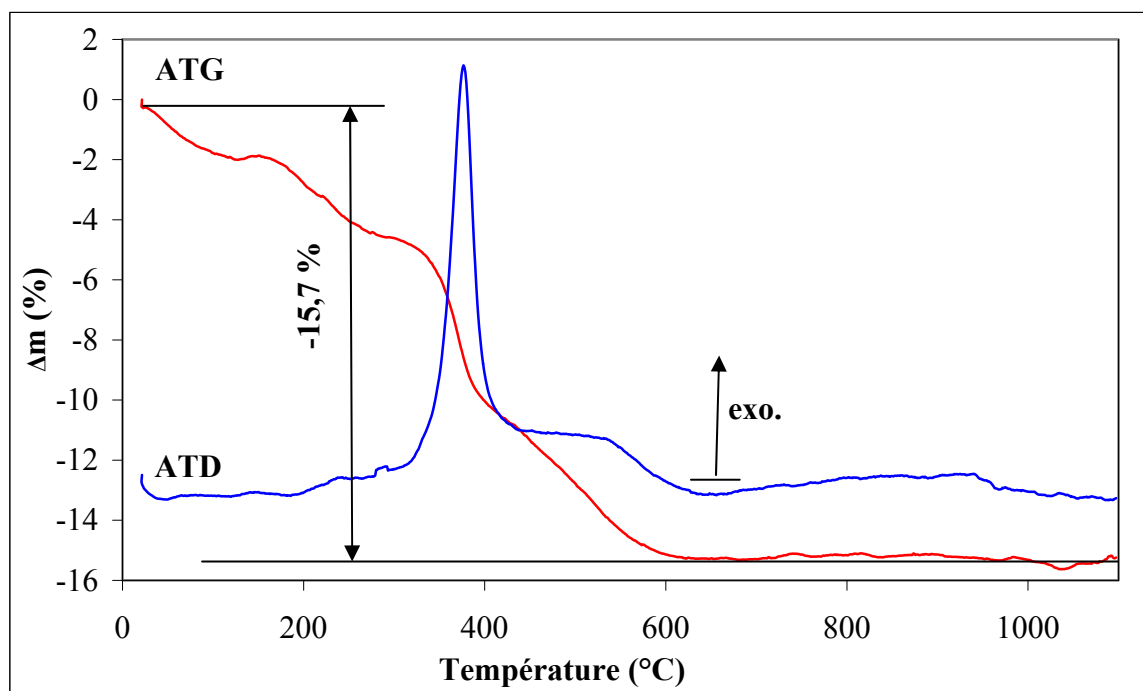
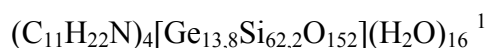


Figure 19. Courbes ATG – ATD sous air du silicogermanate IM-12 (échantillon BVHZ-300), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

On observe une perte de masse totale de 15,70 % entre 20 et 700°C. Elle peut être séparée en deux étapes, une partie endothermique entre 20 et 180°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 2 % attribuée à l'élimination de molécules d'eau occluses dans la structure, puis une partie exothermique entre 180 et 700°C correspondant à une perte de masse d'environ 13,7 % attribuée à l'élimination par décomposition du structurant organique (environ 12,1 % ROH dosé par RMN liquide de ^1H soit 11 % pour le cation R^+) et au départ d'anions OH^- et de molécules d'eau (environ 2,7 % entre 250 et 750°C). D'après les analyses chimiques et ATG-ATD, la formule par maille pour le silicogermanate IM-12 (échantillon BVHZ-300) est :



¹ Dans cette formule, les groupements OH^- sont compris dans les 16 molécules d'eau.

V.3.2.5 Détermination structurale¹

En absence de monocristaux de qualité, la structure du silicogermanate IM-12 a été résolue par les méthodes directes appliquées aux intensités extraites à partir du diffractogramme de poudre du produit “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-269) en utilisant le logiciel EXPO [32, 33]. Toutes tentatives de résolution structurale sur le produit calciné, qui fait abstraction des problèmes liés au désordre des espèces organiques occluses et généralement observé dans le cas des zéolithes brutes de synthèse, ont échouées. Du fait du nombre d’extinctions systématiques plus important dans le cas de la maille I centrée (groupe d’espace I2/m), l’extraction des intensités par l’algorithme utilisé par le programme EXPO suivant la méthode LeBail [34] a permis, après application des méthodes directes, de localiser les atomes de charpente (Si, Ge, O). Après transformation des paramètres de maille et des coordonnées atomiques dans le groupe d’espace conventionnel C2/m la structure a été minimisée par modélisation moléculaire avec le programme Cerius² [35]. Ensuite la structure a été affinée par la méthode Rietveld avec le programme GSAS (“General Structure Analysis System”) [36] en utilisant le diffractogramme du produit calciné.

Les conditions d’enregistrement ainsi que les principales caractéristiques cristallographiques, obtenues après affinement sont présentées dans les **tableaux 7 et 8** (les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont reportés dans **l’annexe II**). Les diffractogrammes de rayons X observé, calculé et différence sont donnés sur la **figure 20**.

¹ Pour des raisons techniques, le silicogermanate IM-12 n’a pas été caractérisé par RMN RAM de ²⁹Si.

Tableau 7. Conditions d'enregistrement et affinement Rietveld du silicogermanate IM-12 calciné.

Enregistrement	
Diffractomètre	STOE STADI-P en mode Debye-Scherrer
Echantillon	capillaire (0,3 mm) en rotation
Longueur d'onde (Å)	Cu ($K_{\alpha 1}$) = 1,5406
domaine angulaire (2 theta (°))	5,0 – 90,0
largeur de pas (2 theta (°))	0,02
durée de pas (s)	46
Affinement	
formule chimique par maille	[Ge _{13,8} Si _{62,2} O ₁₅₂]
groupe d'espace	C2/m
<i>a</i> (Å)	29,8004(7)
<i>b</i> (Å)	13,9926(3)
<i>c</i> (Å)	12,3926(3)
β (°)	105,185(3)
<i>V</i> (Å ³)	4987,09(21)
nombre de réflexions observées	1709
nombre de réflexions contributives	1618
nombre de paramètres de structure	110
nombre de paramètres de profil	16
R_F	0,0879
R_F^2	0,1403
wRp	0,0646
Rp	0,0465
wR _{exp}	0,0223
χ^2	8,40

Les faibles valeurs des paramètres R_F , R_F^2 , R_p et wR_p montrent que l'affinement est de bonne qualité. La valeur moyenne des distances Si-O est de 1,603 Å, et celle des distances Ge-O de 1,732 Å. Les valeurs moyennes obtenues pour les angles O-Si-O et O-Ge-O sont caractéristiques de tétraèdres non-distordus O-Si-O = 109,5° et O-Ge-O = 109,5°. (voir **annexe II**).

Tableau 8. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres d'agitation thermique isotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) du silicogermanate IM-12 calciné.

Atomes	x	y	z	Mult.	Ui	Fact. occ.
Ge1, Si	0,4474(4)	0,6144(9)	0,8253(9)	8	3,0(6)	0,770(13) ^a
Ge2, Si	0,4408(4)	0,6125(9)	1,0867(10)	8	2,2(6)	0,753(12) ^a
Si1	0,2676(8)	1,000000	0,7912(18)	4	3,9(9) ^b	1
Si2	0,2291(8)	0,500000	0,8244(20)	4	3,9(9) ^b	1
Si3	0,3052(8)	0,500000	0,6799(20)	4	3,9(9) ^b	1
Si4	0,2284(8)	0,500000	0,4591(18)	4	3,9(9) ^b	1
Si5	0,2951(6)	0,7974(11)	1,2393(14)	8	3,9(9) ^b	1
Si6	0,2972(5)	0,7965(11)	0,4923(14)	8	3,9(9) ^b	1
Si7	0,3044(6)	0,7988(11)	0,8584(14)	8	3,9(9) ^b	1
Si8	0,3468(6)	0,6978(12)	1,0903(15)	8	3,9(9) ^b	1
Si9	0,3561(6)	0,6997(12)	0,6986(15)	8	3,9(9) ^b	1
Si10	0,2955(8)	0,500000	1,0606(19)	4	3,9(9) ^b	1
O1	0,3011(8)	0,9045(12)	1,2108(22)	8	6,0(4) ^c	1
O2	0,3369(9)	0,5951(12)	0,7090(24)	8	6,0(4) ^c	1
O3	0,2385(13)	0,500000	0,3398(21)	4	6,0(4) ^c	1
O4	0,2482(12)	0,500000	0,9600(23)	4	6,0(4) ^c	1
O5	0,4285(12)	0,6159(22)	0,9437(25)	8	6,0(4) ^c	1
O6	0,3307(10)	0,7319(20)	1,1994(24)	8	6,0(4) ^c	1
O7	0,3290(12)	0,7749(20)	0,9903(20)	8	6,0(4) ^c	1
O8	0,4373(18)	0,500000	1,1386(41)	4	6,0(4) ^c	1
O9	0,5036(12)	0,6488(53)	0,8339(75)	8	6,0(4) ^c	0,5 ^d
O9'	0,5032(12)	0,6675(41)	0,8647(85)	8	6,0(4) ^c	0,5 ^d
O10	0,4466(19)	0,500000	0,7706(38)	4	6,0(4) ^c	1
O11	0,4027(9)	0,6876(24)	1,1289(28)	8	6,0(4) ^c	1
O12	0,2821(11)	0,500000	1,1811(27)	4	6,0(4) ^c	1
O13	0,4127(8)	0,6952(24)	0,7273(29)	8	6,0(4) ^c	1

^a Les facteurs d'occupation des atomes de germanium ont convergé vers des valeurs inférieures à 1 du fait d'une substitution partielle Ge-Si sur ces sites.

^{b, c} Les facteurs d'agitation thermique ont été contraints à être égaux pour ces atomes.

^d L'oxygène pontant Ge1 et Ge2 est distribué sur deux positions O9 et O9', ce phénomène est souvent observé dans les germanates [6].

Tableau 8 suite. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres d'agitation thermique isotropes ($\text{Å}^2 \times 10^2$) de la zéolithe IM-12 calciné.

Atomes	x	y	z	Mult.	Ui	Fact. occ.
O14	0,2970(9)	0,9096(12)	0,8436(22)	8	6,0(4) ^c	1
O15	0,250000	0,750000	0,500000	4	6,0(4) ^c	1
O16	0,3254(9)	0,5943(12)	1,0516(22)	8	6,0(4) ^c	1
O17	0,3368(10)	0,7686(21)	0,7804(24)	8	6,0(4) ^c	1
O18	0,2694(12)	0,500000	0,7591(31)	4	6,0(4) ^c	1
O19	0,3001(9)	0,9060(12)	0,5276(23)	8	6,0(4) ^c	1
O20	0,2786(12)	0,500000	0,5463(24)	4	6,0(4) ^c	1
O21	0,3055(10)	0,7840(21)	0,3718(17)	8	6,0(4) ^c	1
O22	0,3361(10)	0,7339(21)	0,5701(21)	8	6,0(4) ^c	1
O23	0,2558(8)	0,7398(21)	0,8219(29)	8	6,0(4) ^c	1

^c Les facteurs d'agitation thermique ont été contraints à être égaux pour ces atomes.

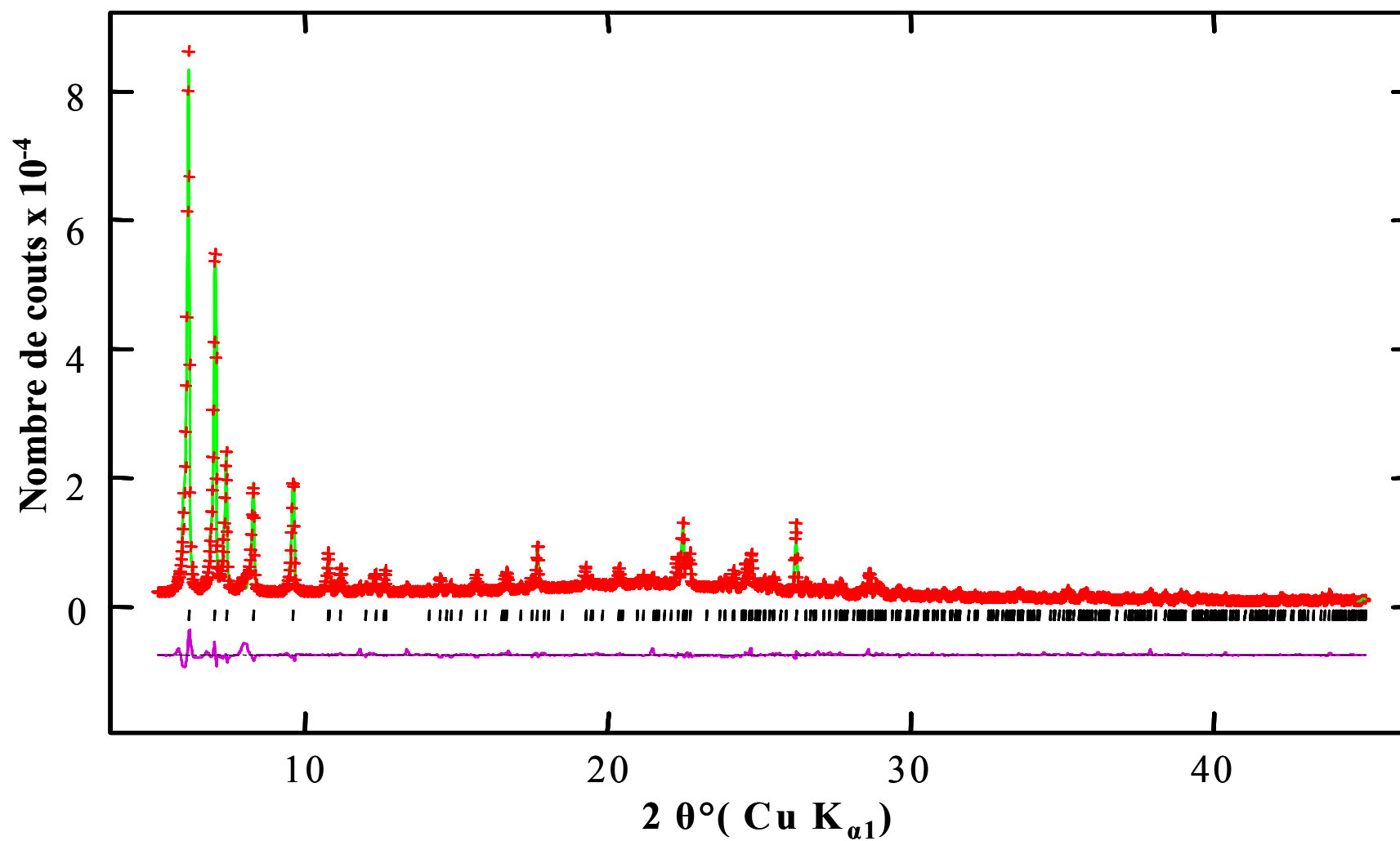


Figure 20. Affinement Rietveld du silicogermanate IM-12 calciné : diffractogramme simulé (vert), expérimental (rouge) et différence (violet) ; Les traits verticaux représentent les positions des raies théoriques du groupe d'espace C2/m.

Le silicogermanate IM-12 présente une nouvelle structure tridimensionnelle formée de tétraèdres TO_4 avec $T = Si$ ou Ge . Cette structure comprend notamment des unités de type double-cycles à quatre tétraèdres (D4R) et des cycles à cinq et six atomes T (S5R et S6R). D'après l'affinement Rietveld, les atomes de germanium se situent essentiellement aux sommets des unités D4R (sites Ge1 et Ge2). Toutefois ces sites sont en partie occupés par du silicium (facteur d'occupation différent de 1, voir **tableau 8**). Le silicogermanate IM-12 possède une nouvelle topologie de charpente avec un système bidimensionnel de canaux droits interconnectés délimités par des ouvertures à 14 et 12 atomes T et parallèles aux directions cristallographiques c et b respectivement (**figures 21** et **22**). La projection selon l'axe cristallographique a de la structure (**figure 23**) illustre bien l'aspect fermé selon cette direction.

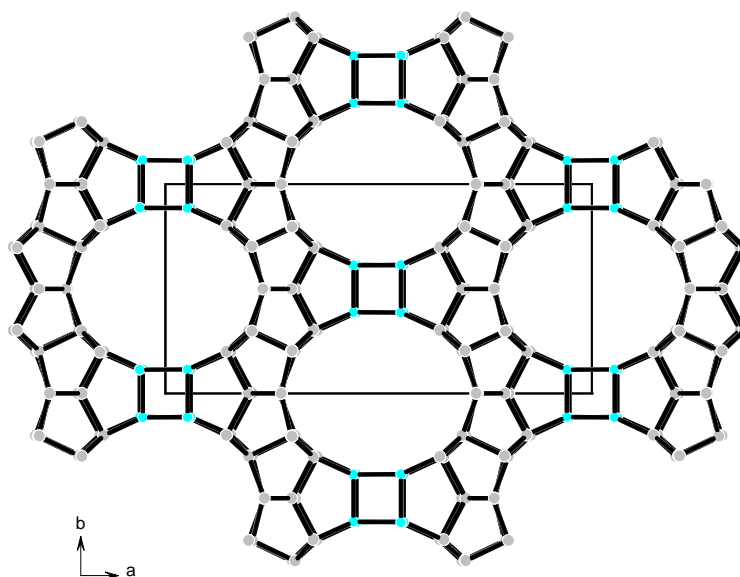


Figure 21. Projection de la structure du silicogermanate IM-12 selon la direction $[001]$, montrant la forme légèrement elliptique des canaux à 14 MR.

Vu selon la direction $[001]$, la structure du silicogermanate IM-12 est construite par l'empilement de couches siliciques (formés par des S5R et des S6R) réunies par des unités D4R germanate.

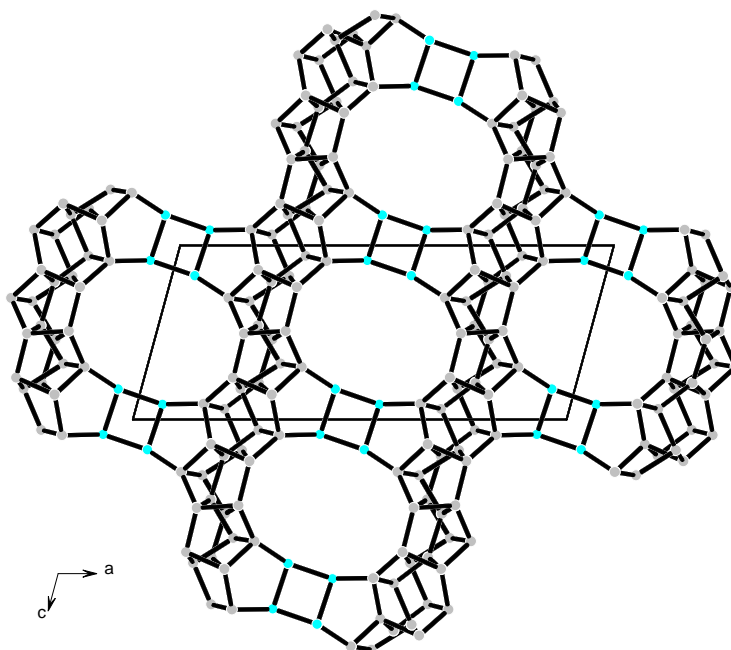


Figure 22. Projection de la structure du silicogermanate IM-12 selon la direction $[010]$, montrant la forme elliptique des canaux à 12 MR.

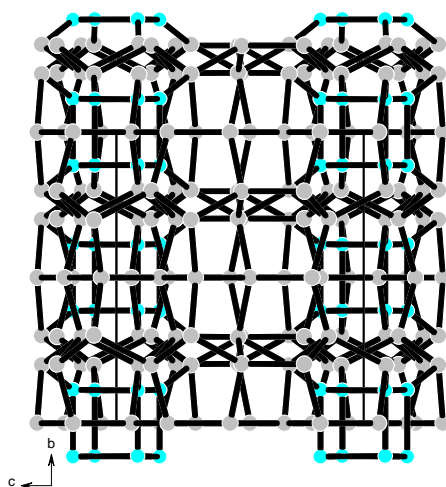


Figure 23. Projection de la structure du silicogermanate IM-12 selon la direction $[100]$ montrant l'aspect fermé suivant cette direction.

Les diamètres libres des pores sont visualisés sur la **figure 24**. Le **tableau 9** présente un comparatif entre le diamètre libre des canaux du silicogermanate IM-12 et ceux des matériaux zéolithiques contenant des canaux à 14 MR. Les valeurs obtenues pour le silicogermanate IM-12 sont basées sur les données cristallographiques en prenant en compte le rayon de l'atome d'oxygène (1,35 Å [37]).

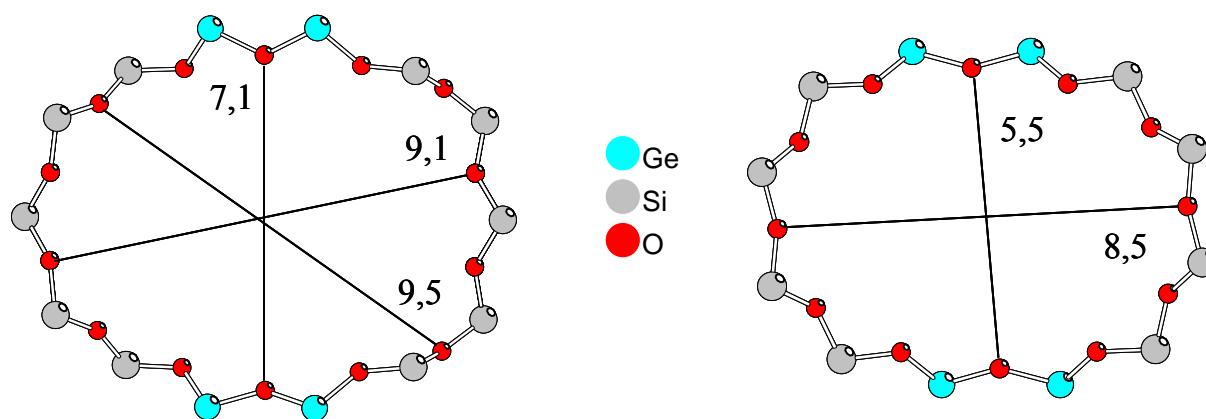


Figure 24. Représentation des pores à 12 et 14 MR dans le silicogermanate IM-12 ainsi que leurs principales dimensions (en Å).

Tableau 9. Matériaux microporeux ayant des pores à 14 MR.

Matériau	Type structural	Type de matériaux	Type de canaux (MR) et orientation	Dimensions des canaux (Å)
AIPO-8	AET	aluminophosphate	14 [001]	7,9 x 8,7 ^{a, b}
CIT-5	CFI	silicate et aluminosilicate	14 [010]	7,2 x 7,5 ^{a, b}
UTD-1F	DON	silicate	14 [010]	8,1 x 8,2 ^{a, b}
OSB-1	OSO	beryllosilicate	14 [001]	5,4 x 7,3 ^{b, c}
SSZ-53	SFH	borosilicate	14 [100]	9,0 x 4,9 ^{a, e}
SSZ-59	SFN	borosilicate	14 [010]	9,3 x 7,6 ^{a, e}
IM-12	-	silicogermanate	14 [001]	9,5 x 7,1 ^d

^a système monodimensionnel de canaux à 14 MR

^b dimensions d'après la référence [38]

^c système monodimensionnel de canaux à 14 MR, et bidimensionnel de canaux à 8 MR

^d deux systèmes monodimensionnels de canaux à 14 et 12 MR interconnectés

^e valeurs déterminées d'après les données cristallographiques [38]

Nous pouvons observer que les dimensions des canaux de la phase IM-12 sont assez proches de celles du borosilicate SSZ-59 (SFN). Les seuls matériaux contenant un autre système de canaux en dehors de celui à 14 MR sont le beryllosilicate OSB-1 (OSO), avec un système bidimensionnel de canaux à 8 MR et le silicogermanate IM-12 avec un système monodimensionnel de canaux à 12 MR.

Afin de préciser l'orientation des canaux à 12 et 14 MR dans les cristaux plaquettaires du silicogermanate IM-12, nous avons déposé, par décantation, (après broyage) sur une plaque en verre, des cristaux de l'échantillon BVHZ-300. L'analyse par diffraction de rayons X de cet échantillon orienté nous permet d'observer l'exaltation des raies de diffraction correspondant aux plans parallèles à la surface des plaquettes. Comme illustré sur la **figure 25**, les raies de diffraction les plus exaltées correspondent aux plans (100). Par conséquent l'orientation des deux types de canaux est parallèle à la surface des plaquettes, ce qui pourrait être un désavantage pour les propriétés d'adsorption et catalytiques du silicogermanate IM-12. Un des objectifs futurs à ce travail sera de contrôler la morphologie des cristaux d'IM-12.

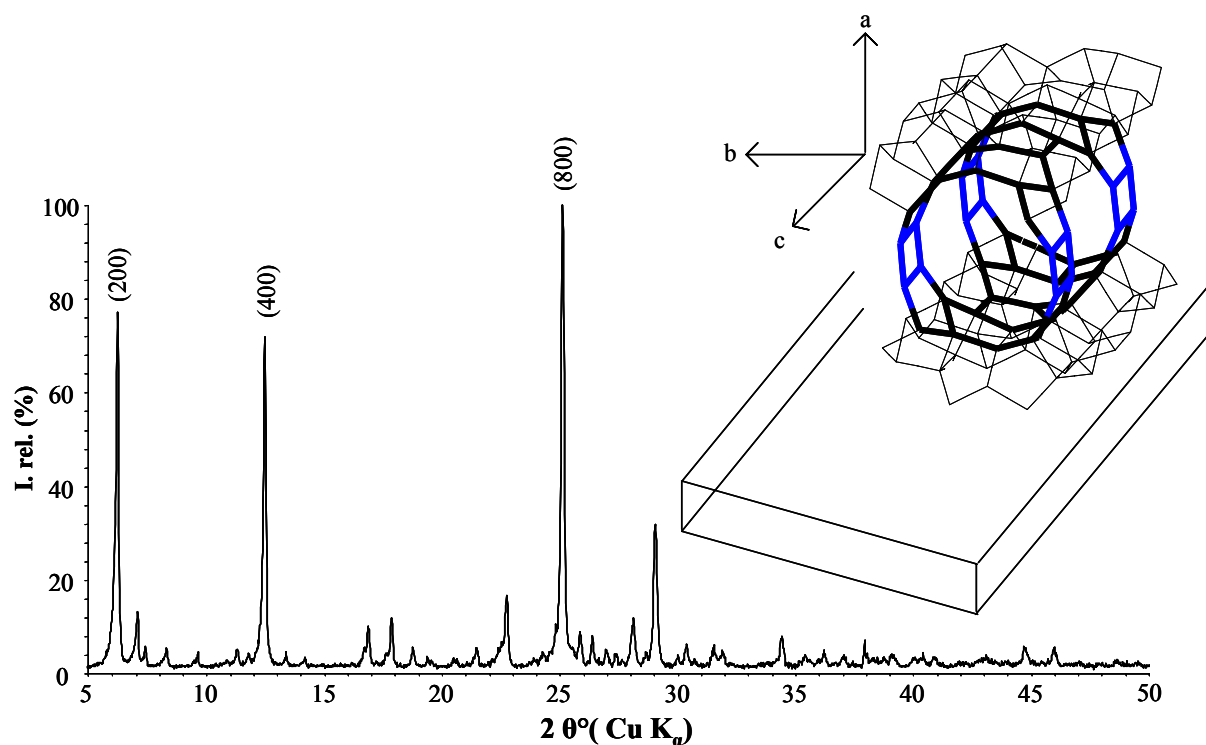


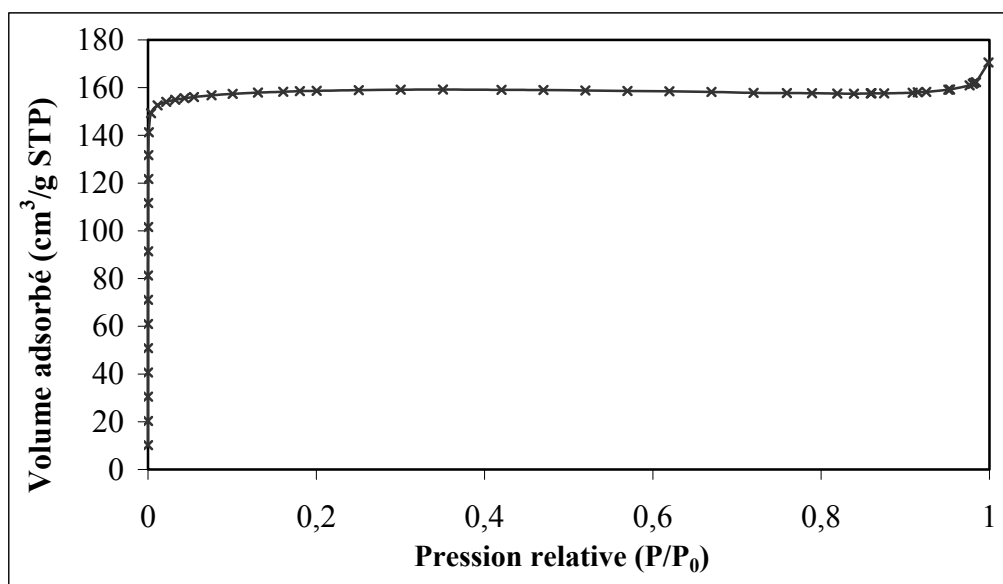
Figure 25. Diffractogramme de rayons X du silicogermanate IM-12 et représentation de l'orientation des canaux à 12 et 14 MR dans les cristaux d'IM-12.

V.3.2.6 Mesures d'adsorption d'azote

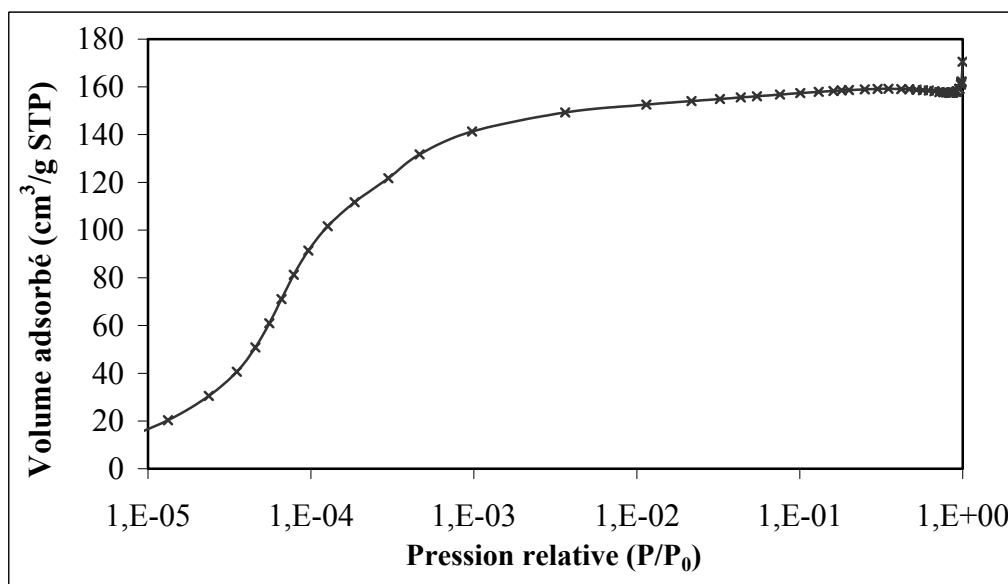
L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du silicogermanate IM-12 illustrée sur la **figure 26** est caractéristique d'un matériau purement microporeux de type **Ia** suivant la nomenclature de l'IUPAC, caractérisée par un saut d'adsorption relativement abrupt suivi d'un palier quasi-horizontale indiquant l'absence de micropores secondaires et de

mésoporosité. En désorption, la courbe est entièrement superposable à celle d'adsorption et l'on observe aucune hystérésis.

La surface BET du produit ($670 \text{ m}^2/\text{g}$) est du même ordre de grandeur que celle usuellement rencontrée pour les zéolithes à porosité importante (EMT, FAU, ...). Le volume microporeux obtenu est de $0,260 \text{ cm}^3/\text{g}$.



a



b

Figure 26. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du silicogermanate IM-12. a) échelle de P/P_0 linéaire, b) échelle de P/P_0 logarithmique permettant de voir en détail le comportement du matériau aux basses pressions.

La distribution en taille des pores d'après la méthode Horvath-Kawazoe [39] adaptée aux micropores cylindriques par Saito et Foley [40] est présentée sur la **figure 27**. Nous pouvons observer une distribution relativement étroite et centrée sur 10 Å. Cette valeur est légèrement supérieure à celle prévue par les données cristallographiques car le modèle nécessite l'introduction de coefficients d'interaction entre la molécule d'azote et l'adsorbant. Ces coefficients dépendent entre autres de la polarisabilité et de la susceptibilité magnétique des atomes d'oxygène dont les valeurs exactes ne sont pas parfaitement connues, ils sont fonction de la structure et des éléments présents (Si et Ge). De plus, des mesures précises d'adsorption à basses pressions devraient être effectuées avec des temps d'équilibre très longs. Par ailleurs, la dissymétrie du pic peut en partie s'expliquer par le fait que les pores ne sont pas rigoureusement cylindriques et que le modèle ne prend pas compte de la présence d'intersections de pores.

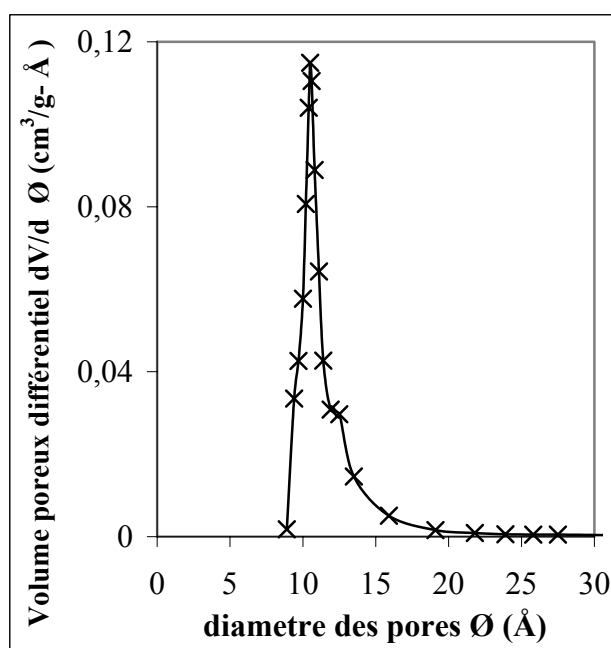


Figure 27. Représentation de la distribution en taille des pores d'après la méthode Horvath-Kawazoe.

V.3.3 Conclusions

Un nouveau matériau zéolithique de type silicogermanate nommé IM-12 (Institut Français du Pétrole/Mulhouse-12) a été obtenu en milieu basique en utilisant (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane **VIII** comme structurant organique.

Le silicogermanate IM-12 présente un système bidimensionnel inédit de canaux à 14 et 12 atomes T (T = Si ou Ge). La majorité du germanium est située aux sommets des unités D4R. Par calcination la microporosité est complètement libérée et le produit présente une très bonne stabilité thermique.

V.4 Le silicogermanate IM-11 (LTA)

V.4.1 Rappel bibliographique

La première zéolithe de type structural **LTA** a été obtenue par Reed et al. [17]. Sa charpente est constituée par la mise en commun de cages β (cages sodalite), reliées entre elles par des unités D4R (**figure 28**). Cet assemblage conduit à l'apparition des cages α dont le diamètre est d'environ 11,2 Å. Deux cages α communiquent entre elles par des ouvertures constituées de cycles à 8 tétraèdres, d'un diamètre proche de 4,1 Å [37]. La zéolithe (aluminosilicate) de type **LTA** cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fm-3c) avec un paramètre de maille a de l'ordre de 24,6 Å. Dans ce système, une pseudo-maille cristalline ($1/8^{\text{ème}}$ de la maille totale) contient une cage α , une cage β et trois unités D4R. Le rapport maximum Si/Al obtenu à ce jour par synthèse directe est de 3 [18]. Des essais de synthèse d'une zéolithe de type structural **LTA** purement silicique ont été effectués dans le passé au laboratoire sans succès [41].

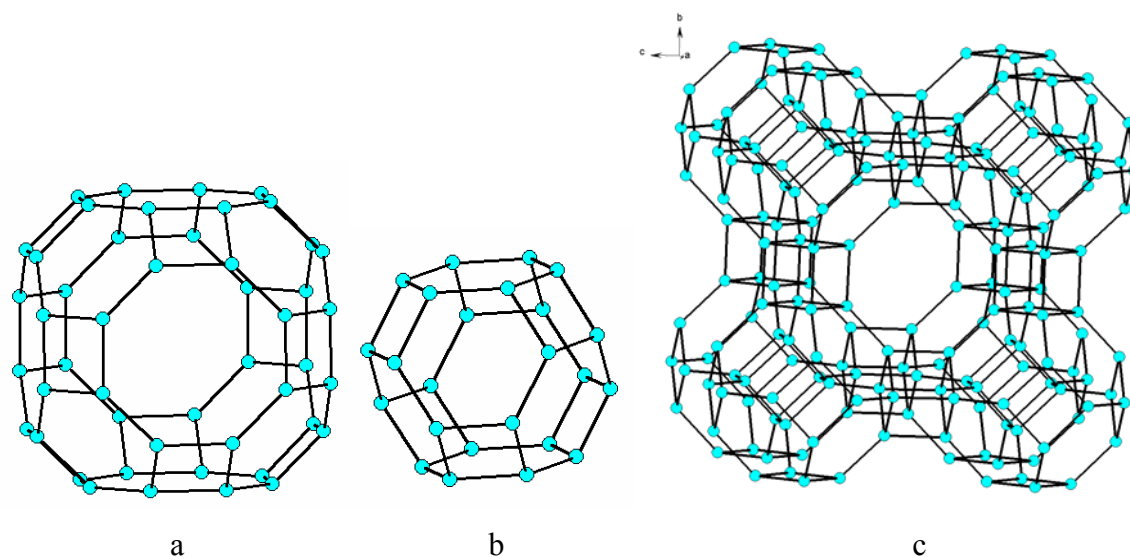


Figure 28. Représentations des cages α (a), β (b) et de la pseudo maille ($1/8^{\text{ème}}$ de maille) (c) du type structural **LTA**.

Un gallophosphate (GaPO) de type structural **LTA** a également été obtenu en milieu fluorure par Merrouche et al. [42] en utilisant la dipropylamine comme structurant organique. L'analyse de la structure a révélé que les anions F^- étaient localisés dans les unités D4R,

jouant alors un rôle de structurant pour ces unités alors que la dipropylamine (sous sa forme protonée) était occluse dans les cages α , l'atome d'azote se trouvant au centre d'une fenêtre à 8 tétraèdres et les chaînes propyles pointant d'une part et d'autre des cages α adjacentes [43]. Le même produit a été obtenu en utilisant comme structurants organiques des éthers-couronnes azotées : le 1, 7, 10, 16,-tétraoxa-4, 13-diazacyclooctadécane (Kriptofix 22) et le 4, 7, 13, 16, 21, 24-hexaoxa-1, 10-diaza-bicyclo[8.8.8]hexacosane (Kriptofix 222) [19].

L'utilisation de trois agents structurants à savoir les anions fluorure, le cation tétraméthylammonium (TMA^+) et la diéthanolamine, a permis à Sierra et al. d'obtenir l'aluminophosphate (AlPO_4) de type **LTA** [44]. L'analyse structurale a révélé que les anions fluorure étaient également localisés dans les unités D4R, les cations TMA^+ dans les cages β , la diéthanolamine occupant une position similaire à celle de la dipropylamine dans le gallophosphate **LTA**.

Le même effet co-structurant a été mis en évidence par Schreyeck et al. dans la synthèse de la variété rhomboédrique de l'aluminophosphate de type **LTA** [20]. Cette variété cristallographique résulte d'une légère distorsion de la structure cubique habituelle (avec un angle α proche de 88°). Les structurants utilisées dans ce cas étaient les anions fluorure, le cation TMA^+ ainsi que le Kriptofix 222. Un affinement de la structure par la méthode Rietveld a montré que toutes les cavités présentes dans la structure étaient occupées, le Kriptofix 222, le cation TMA^+ , et les anions F^- étant respectivement occlus dans les cages α , β et les unités D4R.

Etant donné que la zéolithe de type **LTA** à charpente silicique neutre n'a pas été obtenue jusqu'à ce jour et que l'utilisation du germanium semble faciliter la formation des unités D4R, nous avons envisagé l'utilisation d'une source de germanium conjointement à une source de silicium pour atteindre ce but. Par ce biais, nous avons réussi la synthèse du matériau IM-11 [25], premier matériau microporeux à base de silice de type structural **LTA** à charpente neutre. Les caractéristiques de ce nouveau matériau sont présentées ci-dessous.

V.4.2 Synthèse du silicogermanate IM-11

Les résultats des synthèses du silicogermanate IM-11 effectuées en milieu fluorure avec le structurant organique Kriptofix 222 sont présentés dans le **tableau 10**. A noter que d'autres essais ont été tentés, sans succès dans ce système, avec d'autres molécules

organiques connues pour leur effet structurant dans la synthèse de l'aluminosilicate **LTA** (dipropylamine, hydroxyde de tétraméthylammonium).

Tableau 10. Résultats des synthèses du silicogermanate IM-11 en milieu fluorure sous agitation (R étant le structurant organique Kriptofix 222).

Référence échantillon	Composition molaire du gel					Temp. (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
	SiO ₂	GeO ₂	F ⁻	R	H ₂ O			
BVHZ-183	0,6	0,4	0,5 (NH ₄ F)	0,5	10	150	4	IM-11 + imp. (10%) ^a
BVHZ-212	0,6	0,4	0,5 (NH ₄ F)	0,5	10	170	1	IM-11 + imp. (10%) ^a
BVHZ-223	0,6	0,4	0,5 (HF)	0,5	10	170	3	IM-11
BVHZ-231	0,8	0,2	0,5 (HF)	0,5	10	170	3	IM-11
BVHZ-233	0,8	0,2	0,5 (HF)	0,5	10	170 ^b	3	IM-11
BVHZ-234	1,0	0	0,5 (HF)	0,5	10	170 ^b	5 ^c	gel + IM-11 ^d
BVHZ-204	0,8	0,2	0,5 (HF)	0,5	15	140 ^b	5	IM-11

^a germanate d'ammonium, pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^b synthèse sans agitation

^c avec germes (BVHZ-233)

^d traces

Seul l'acide fluorhydrique (HF) peut être utilisé comme source d'anions fluorure, le fluorure d'ammonium conduisant à la formation de phases parasites du type germanate d'ammonium. Le rapport Si/Ge du gel réactionnel a été augmenté de façon à obtenir un silicogermanate de type **LTA** de rapport Si/Ge élevé. La valeur maximale du rapport Si/Ge de charpente obtenue est de l'ordre de 3. Notons que ce rapport est identique au maximum obtenu dans le cas de l'aluminosilicate correspondant. En l'absence de germanium, (échantillon BVHZ-234) et en présence de germes du silicogermanate IM-11, le produit

obtenu correspond majoritairement au gel. Les traces de IM-11 détectées par diffraction de rayons X proviennent probablement des germes introduits dans le mélange réactionnel. A partir de ces données, nous pouvons déduire qu'il est nécessaire d'avoir au moins deux atomes de germanium (ou d'aluminium) par unité D4R pour construire une charpente de type **LTA**. On peut noter que O'Keeff et Yaghi ont prédit qu'une charpente de topologie **LTA** purement silicique était théoriquement possible, les angles Si-O-Si étant compris entre 145 et 155°. Par contre, une charpente de type **LTA** purement germanate ne peut pas se former du fait de la valeur des angles Ge-O-Ge plus faibles [1].

V.4.3 Caractérisation des échantillons de silicogermanate IM-11

V.4.3.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons BVHZ-204, 223, 231 et 233 sont caractéristiques d'un silicogermanate de type structural **LTA**. A titre d'exemple nous présentons le diffractogramme de rayons X de l'échantillon BVHZ-204 (Si/Ge = 3,02) (**figure 29**).

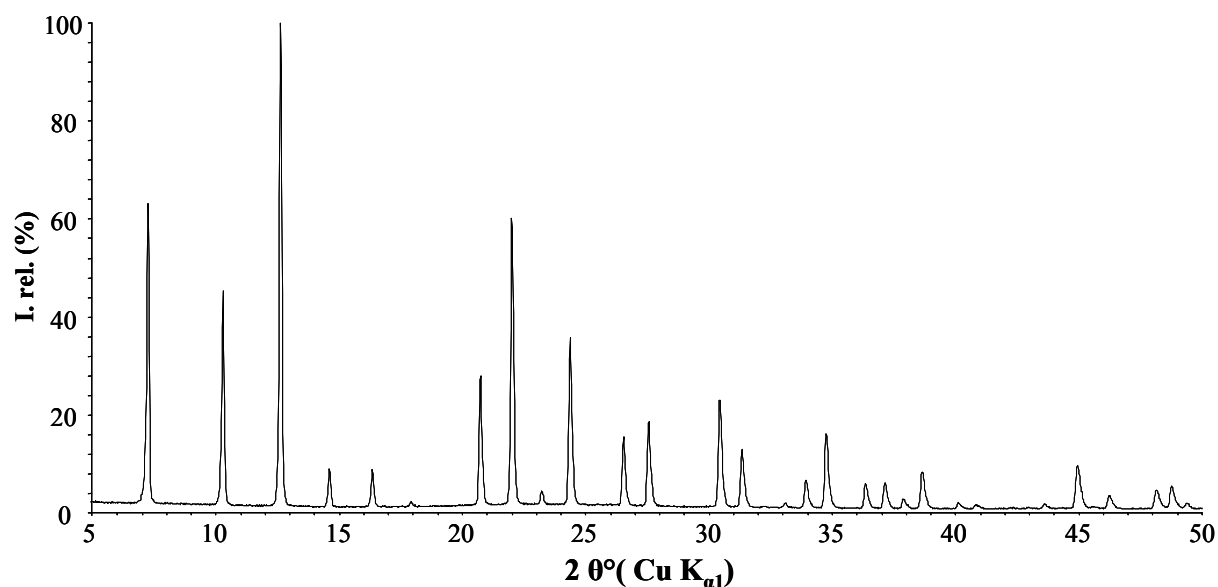


Figure 29. Diffractogramme de rayons X sur poudre de l'échantillon BVHZ-204 "brut de synthèse".

Le diffractogramme de l'échantillon BVHZ-204 a été indexé en symétrie cubique avec pour paramètre de maille : $a = 24,1796(7) \text{ \AA}$. Comme attendu (angles Ge-O-Si < Al-O-Si) cette valeur est inférieure à celle obtenue pour l'aluminosilicate LTA ($24,6 \text{ \AA}$). Les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 correspondant à cet enregistrement sont indiquées dans l'annexe II.

V.4.3.2 Etude de la morphologie des cristaux

Les différentes morphologies adoptées par le silicogermanate IM-11 sont présentées sur la **figure 30**. En général, la morphologie des cristaux est du type cube tronqué (échantillons BVHZ-183 et 204). La taille des cristaux varie de 0,3 à 15 μm en fonction de la composition du gel et des conditions de synthèse.

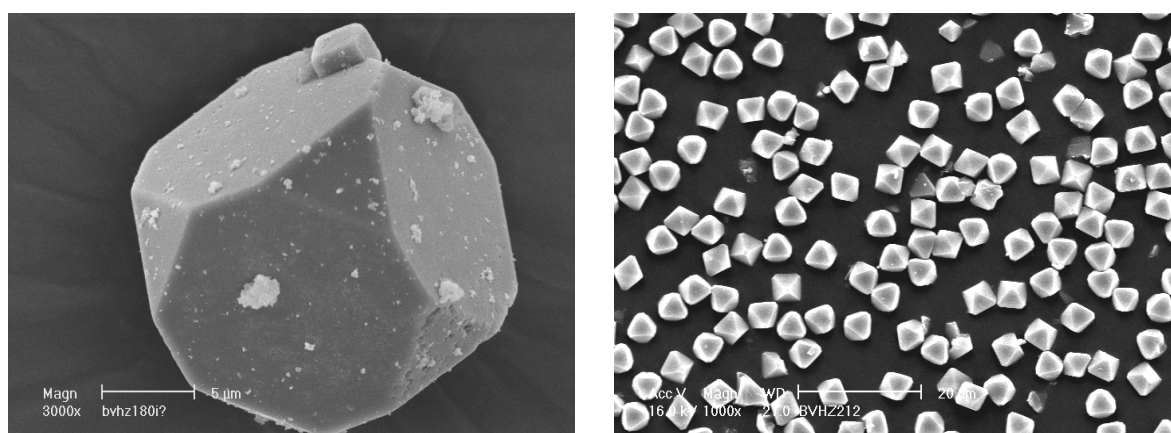


Figure 30. Clichés MEB montrant la morphologie des cristaux du silicogermanate IM-11 (échantillon BVHZ-183 à gauche, échantillon BVHZ-212 à droite).

V.4.3.3 Analyse chimique

Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le **tableau 11**.

Tableau 11. Composition chimique des échantillons du silicogermanate IM-11.

Echantillon	Si/Ge ^a gel	SiO ₂ % ^b	GeO ₂ % ^b	R % ^b	F ⁻ % ^b	H ₂ O % ^b	F ⁻ /R	Si/Ge ^a produit
BVHZ-183	1,5	40,52	35,23	18,31	1,92	4,02	2,07	2,01
BVHZ-223	1,5	39,69	36,09	18,36	1,93	3,93	2,08	1,92
BVHZ-231	4	48,14	28,82	18,65	1,98	2,41	2,10	2,91
BVHZ-233	4	48,41	28,15	18,82	2,05	2,57	2,16	3,00
BVHZ-204	4	40,50	36,17	18,76	2,04	2,53	2,15	1,95

^a rapport molaire

^b pourcentage massique

Nous pouvons observer que la quantité d'eau présente dans le silicogermanate IM-11 augmente en général avec la teneur en germanium présent dans le réseau, la présence de germanium semble donc diminuer l'hydrophobicité du silicogermanate.

Le rapport molaire F⁻/R est d'environ 2, ce qui nous permet de conclure que le structurant organique est occlus dans le matériau sous sa forme diprotonée, les deux charges positives du structurant étant neutralisées par les anions fluorure localisés dans les unités D4R comme nous le verrons dans la partie RMN (§ V.4.3.5).

V.4.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) du silicogermanate IM-11 (échantillon BVHZ-233) enregistrées sous air sont présentées sur la **figure 31**. Tous les échantillons de silicogermanate IM-11 présentent les mêmes caractéristiques.

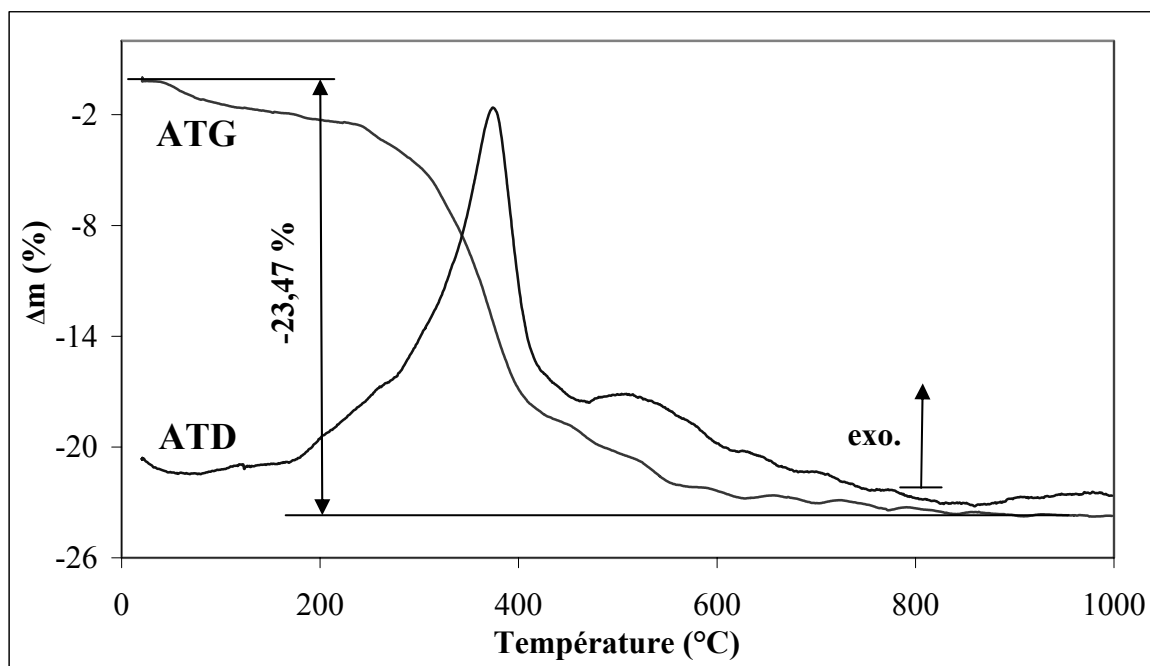
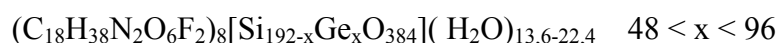


Figure 31. Courbes ATG – ATD sous air du silicogermanate IM-11 (échantillon BVHZ-233), la vitesse de montée en température est de 5°C/min.

Une perte de masse totale de 23,47 % est observable entre 20 et 800°C. Elle peut être séparée en deux étapes, une partie endothermique entre 20 et 200°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 2,6 % attribuée à l'élimination de molécules d'eau occluses dans la structure puis une partie exothermique entre 200 et 700°C correspondant à une perte de masse d'environ 20,9 % attribuée à l'élimination par décomposition du structurant organique et du fluor probablement sous forme HF. Cette perte de masse de 20,9 % est en bon accord avec l'analyse chimique de l'échantillon qui donne une valeur de 20,8 % (structurant organique + fluor).

Malheureusement après élimination du structurant par calcination, un effondrement de la structure cristalline est observé.

Finalement, la formule chimique par maille élémentaire obtenue à l'aide des données présentées dans le **tableau 10** est la suivante :



V.4.3.5 Etude RMN RAM de ^{19}F ¹

Pour vérifier la localisation des anions fluorure à l'intérieur de la charpente silicogermanate nous avons effectué une étude RMN RAM de ^{19}F . Les spectres obtenus présentent des résonances vers 7 ppm caractéristiques d'anions fluorure occlus dans des unités D4R de rapport Si/Ge proche de 3 (**figure 32**) [30].

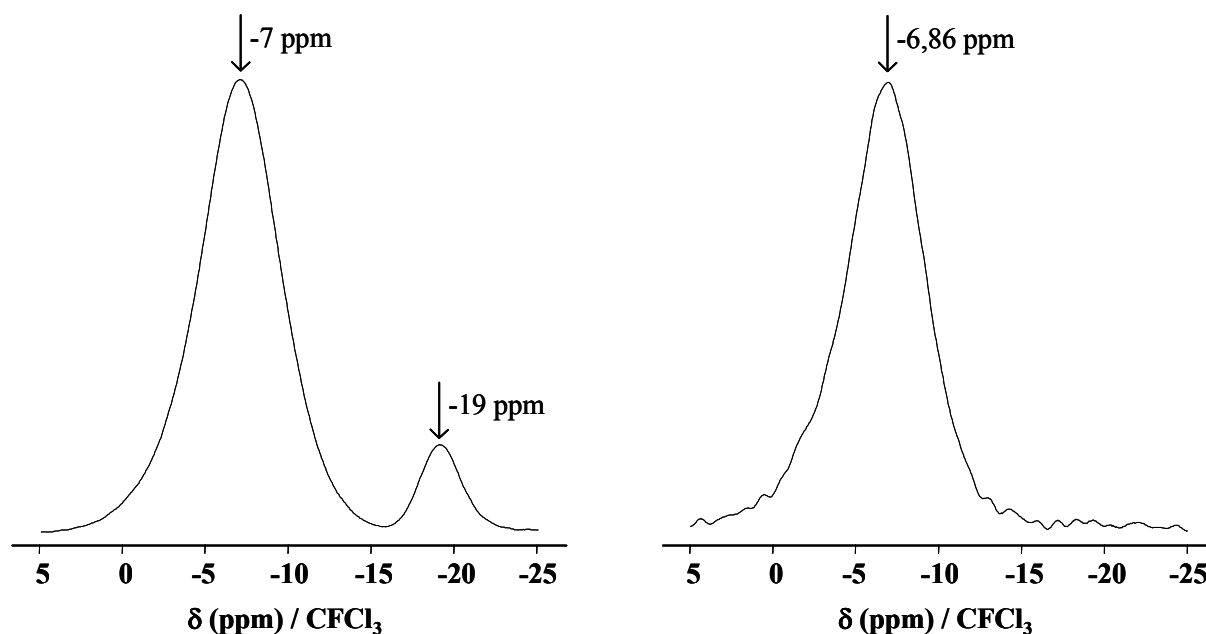


Figure 32. RMN RAM de ^{19}F du silicogermanate IM-11 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-233 à gauche et 204 à droite).

Sur le spectre RMN RAM de ^{19}F de l'échantillon BVHZ-233, un signal supplémentaire vers les -19,2 ppm est observé. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'apparition de ce signal : soit il correspond à des impuretés fluorés non détectés par diffraction des rayons X, soit il est associé aux anions fluorure présents dans des unités D4R de rapport Si/Ge > 3.

V.4.4 Conclusions

Une charpente silicogermanate neutre (IM-11) de type structural LTA a été obtenue pour la première fois en utilisant le structurant organique Kriptofix 222 en milieu fluorure. Le rapport Si/Ge de la charpente minérale est de 3, et donc similaire de celui obtenu pour

¹ Pour des raisons techniques, le silicogermanate IM-11 n'a pas été caractérisé par RMN RAM de ^{29}Si

l'équivalent aluminosilicate. Ce résultat semble confirmer que la présence d'au moins deux atomes de germanium ou d'aluminium par unités D4R est nécessaire pour stabiliser ce type de structure.

Tous les essais réalisés pour libérer la porosité ont malheureusement échoué, la structure cristalline s'effondre après calcination à 400 °C de l'échantillon "brut de synthèse". Une étude structurale de la zéolithe IM-11 devrait être effectuée pour déterminer les différents angles T-O-T présents dans cette structure.

V.5 Conclusions du chapitre

Trois nouveaux silicogermanates (IM-9, IM-11 et IM-12) ont été obtenus au cours de ce travail.

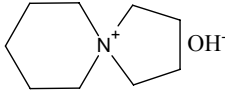
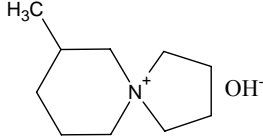
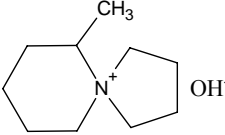
Le silicogermanate IM-9 est obtenu en présence du structurant **VIII** (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane. Toutefois, à ce jour la structure de ce nouveau matériau n'a pas pu être déterminée. Cependant, la RMN RAM de ¹⁹F révèle sans ambiguïté la présence d'unités de construction de type D4R silicogermanate fluoré.

Le silicogermanate IM-12 est également obtenu en présence du composé (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane (**VIII**) comme structurant organique. Il présente une charpente tridimensionnelle originale et inédite. Celle-ci est caractérisée par un système bidimensionnel de canaux à 12 et 14 atomes T (T = Si ou Ge). Le germanium dans cette structure est localisé majoritairement dans les unités D4R. Ce matériau présente une bonne stabilité thermique.

Une charpente silicogermanate neutre (IM-11) de type structural LTA a été obtenue pour la première fois en utilisant le structurant organique Kriptofix 222 en milieu fluorure. Le rapport Si/Ge de la charpente minérale le plus élevé est proche de 3, et similaire de celui obtenu pour l'équivalent aluminosilicate. Ce résultat semble confirmer que la présence d'au moins deux atomes de germanium ou d'aluminium par unités D4R est nécessaire pour stabiliser ce type de structure.

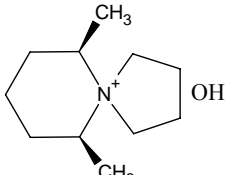
La présence du germanium dans les milieux réactionnels favorise la formation de matériaux contenant des unités de construction de type D4R. Ces unités sont également favorisées par l'utilisation d'anions fluorure. La présence de l'anion fluorure n'est cependant pas indispensable à la formation de ces unités. En effet, le silicogermanate IM-12 qui présente de telles unités n'est obtenu qu'en milieu basique et en absence d'anions fluorure.

Tableau 12. Récapitulatif des synthèses de silicogermanates réalisées en présence de différents structurants organiques en milieu basique ou fluorure.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel					Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		SiO ₂	GeO ₂	F ⁻	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-177	 I	0,6	0,4	0,5	0,5	10	150 ^b	5	ITQ-17
BVHZ-178	 III	0,6	0,4	0,5	0,5	10	150 ^b	5	ITQ-17
BVHZ-179	 IV	0,6	0,4	0,5	0,5	10	150 ^b	5	ITQ-17

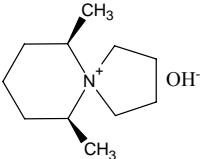
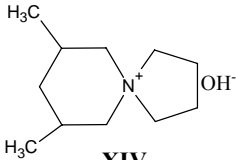
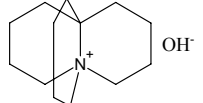
^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyle^b synthèse sous agitation

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses de silicogermanates réalisées en présence de différents structurants organiques en milieu basique ou fluorure.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel					Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		SiO ₂	GeO ₂	F ⁻	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-164	 <p style="text-align: center;">VIII</p>	0,5	0,5	0,5	0,5	20	170 ^b	6	IM-9 + GeO ₂ ^c (20%) ^d
BVHZ-170		0,6	0,4	0,5	0,5	10	170 ^b	5	IM-9 + GeO ₂ ^c (10%) ^d
BVHZ-250		0,6	0,4	0,4	0,4	5	170 ^b	2	IM-9
BVHZ-259		0	1	0,4	0,4	10	170 ^b	6	GeO ₂ ^c
BVHZ-172		0,5	0,5	0,4	0,4	20	150	6	Mu-31
BVHZ-173		0,6	0,4	0,4	0,4	20	150	6	Mu-31

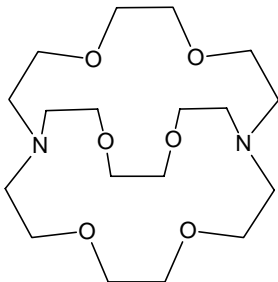
^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyle^b synthèse sous agitation^c GeO₂ = forme quartz de l'oxyde de germanium^d pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses de silicogermanates réalisées en présence de différents structurants organiques en milieu basique ou fluorure.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel					Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		SiO ₂	GeO ₂	F ⁻	ROH ^a	H ₂ O			
BVHZ-269	 VIII	0,6	0,4	0	0,3	30	170	6	IM-12 + Imp. ^e (20 %) ^d
BVHZ-300	VIII	0,8	0,4	0	0,3	30	170 ^b	6	IM-12 + Imp. ^e (5 %) ^d
BVHZ-180	 XIV	0,6	0,4	0,5	0,5	10	150 ^b	5	ITQ-17 (BEC)
BVHZ-168	 XIX	0,66	0,44	0,3	0,3	20	170 ^b	5	phase inconnue + GeO ₂ ^c (10%) ^d

^a ROH : structurant organique dans sa forme hydroxyle^b synthèse sous agitation^c GeO₂ = forme quartz de l'oxyde de germanium^d pourcentage massique approximatif déterminé par DRX^e germanate de sodium

Tableau 12 suite. Récapitulatif des synthèses de silicogermanates réalisées en présence de différents structurants organiques en milieu basique ou fluorure.

Référence échantillon	Structurant organique	Composition molaire du gel					Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (jours)	Nature des phases obtenues (DRX)
		SiO ₂	GeO ₂	F ⁻	R	H ₂ O			
BVHZ-183	 XXVI	0,6	0,4	0,5 NH ₄ F	0,5	10	150 ^b	4	IM-11 + imp. ^f (10 %) ^d
BVHZ-212		0,6	0,4	0,5 NH ₄ F	0,5	10	170 ^b	4	IM-11 + imp. ^f (10 %) ^d
BVHZ-204		0,8	0,2	0,5	0,5	15	140	5	IM-11
BVHZ-223		0,6	0,4	0,5	0,5	10	170 ^b	3	IM-11
BVHZ-224		0,6	0,4	1	0,5	10	170 ^b	3	IM-11
BVHZ-231		0,8	0,2	0,5	0,5	10	170 ^b	3	IM-11
BVHZ-233		0,8	0,2	0,5	0,5	10	170	3	IM-11
BVHZ-234		1	0	0,5	0,5	10	170	5 ^g	amorphe + IM-11 (5 %)

^b synthèse sous agitation

^d pourcentage massique approximatif déterminé par DRX

^f germanate d'ammonium

^g avec germes de IM-11

Références bibliographiques

- [1] O'KEEFFE M., YAGHI O. M., *Chem. Eur. J.*, 1999, **5** (10), 2796.
- [2] BARRER R. M., BAYNHAM J. W., BULTITUDE F. W., MEIER W. M., *J. Chem. Soc.* 1959, 195.
- [3] CHENG J., XU R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 483.
- [4] CASCALES C., GUTIÉRREZ PUEBLA E., MONGE M. A., RUIZ VALERO C., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, 129.
- [5] CASCALES C., GUTIÉRREZ PUEBLA E., MONGE M. A., RUIZ VALERO C., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, 135.
- [6] LI H., YAGHI O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10569.
- [7] CONRADSSON T., DADACHOV M. S., ZOU X. D., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **41**, 183.
- [8] HIGGINS J. B., LAPIERRE R. B., SCHLENKER J. L., ROHRMANN A. C., WOOD J. D., KERR G. T., ROHRBAUGH W. J., *Zeolites*, 1988, **8**, 446.
- [9] CORMA A., PUCHE M., REY F., SANKAR G., TEAT S. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1156.
- [10] CORMA A., NAVARRO M. T., REY F., RIUS J., VALENCIA S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40** (12), 2277.
- [11] CORMA A., DIAZ-CABANAS M. J., MARTINEZ-TRIGUERO J., REY F., RIUS J., *Nature*, 2002, **418**, 514.
- [12] VILLAESCUSA L. A., BARRETT P. A., CAMBLOR M. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 1997.
- [13] MATHIEU Y., PAILLAUD J.-L., CAULLET P., BATS N., ROULEAU L., *Microporous and Mesoporous Materials*, soumis.
- [14] MATHIEU Y., PAILLAUD J.-L., CAULLET P., BATS N., SIMON L., LAROCHE C., *Br. Fr. IFP-0302735*, déposé le 5/03/2003.
- [15] CORMA A., NAVARRO M., REY F., VALENCIA S., *Chem. Commun.* 2001, 1486.
- [16] CORMA A., DIAZ-CABANAS M. J., REY F., *Chem. Commun.* 2003, 1050.
- [17] REED T. B., BRECK D. W., *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, 5972.
- [18] WADLINGER R. L., ROSINSKI E. J., FLANK C. J., *U. S. Patent 3,375,205*, (1968).
- [19] REINERT P., SCHOTT-DARIE C., PATARIN J., *Microporous Materials*, 1997, **9**, 107.

- [20] SCHREYECK L., STUMBE J., CAULLET P., MOUGENEL J. C., MARLER B., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **22**, 87.
- [21] CORMA A., REY F., VALENCIA S., JORDÁ J. L., RIUS J., *Nature Materials*, 2003, **2**, 493.
- [22] CASTAÑEDA R., CORMA A., FORNÉS V., REY F., RIUS J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125** (26), 7820.
- [23] HARBUZARU B., PAILLAUD J.-L., PATARIN J., BATS N., SIMON L., brevet, N° d'enregistrement national 03/11.333.
- [24] HARBUZARU B., PAILLAUD J.-L., BATS N., PATARIN J., ROULEAU L., brevet, N° d'enregistrement national 03/00.431.
- [25] HARBUZARU B., PAILLAUD J.-L., PATARIN J., BATS N., SIMON L., LAROCHE C., brevet, N° d'enregistrement national 03/09.410
- [26] VILLAESCUSA L., LIGHTFOOT P., MORRIS R., *Chem. Commun.*, 2002, **19**, 2220.
- [27] LOUER D., LOUER M., *J. Appl. Crystallogr.*, 1972, **5**, 271.
- [28] BOULTIF A., LOUER D., *J. Appl. Crystallogr.*, 1991, **24**, 987.
- [29] KALLUS S., PATARIN J., MARLER B., *Microporous Materials*, 1996, **7**, 89.
- [30] BLASCO T., CORMA A., DIAZ-CABANAS M. J., REY F., VIDAL-MOYA J. A., ZICOVICH-WILSON C. M., *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 2634.
- [31] FLEET M. E., *Acta. Crystallogr. C.*, 1990, **46**, 1202.
- [32] ALTOMARE A., BURLA M. C., CASCARANO G., GIACOVAZZO C., GUAGLIARDI A., MOLITERNI A. G. G., POLIDORI G., *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 842.
- [33] ALTOMARE A., CASCARANO G., GIACOVAZZO C., GUAGLIARDI A., BURLA M. C., POLIDORI G., CAMALLI M., *J. Appl. Crystallogr.*, 1994, **27**, 435.
- [34] LE BAIL, DUROY H., FOURQUET J.L., *Mat. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447.
- [35] Accelrys Inc., Cerius² Modelling Environment, Release 4.2MS, San Diego: Accelrys Inc., 2002.
- [36] LARSON A.C., VON DREELE R.B., LANSCE, MS-H 805, Los Alamos National Laboratory, 1995.
- [37] BAERLOCHER CH., MEYER W. M., OLSON D. H., "Atlas of Zeolite Framework Types" 5th revised edition, 2001, Ed. Elsevier.
- [38] site internet <http://www.zeolites.ethz.ch/>
- [39] HORVATH G., KAWAZOE K., *J. Chem. Eng. Japan*, 1983, **16**, 470.

- [40] SAITO A., FOLEY H. C., AICHe J., 1991, **37**, 429.
- [41] MATIJASIC A., Thèse soutenu à l'Université de Haute Alsace en novembre 2000.
- [42] MERROUCHE A., PATARIN J., SOULARD M., KESSLER H., ANGLEROT D.,
“*Molecular Sieves. Synthesis of Microporous Materials*”, Ed. Ocelli M. L., Robson H.
E., van Nostrand Rheinhold, New York, 1992, vol I, 384.
- [43] SIMMEN A., PATARIN J., BAERLOCHER C., *Proceedings of the 9th International
Zeolite Conference*, Montreal, 1992, Ed. R. von Ballmoos, 433.
- [44] SIERRA L., DEROUCHE C., GIES H., GUTH J.-L., *Microporous Materials*, 1997, **9**, 29.

Conclusions générales

Conclusions générales

La synthèse de nouvelles zéolithes reste encore en grande partie basée sur l'intuition des chercheurs. C'est pour cette raison que l'utilisation de nouveaux structurants dérivés de molécules organiques ayant déjà conduit à des zéolithes semble être, en l'état actuel des connaissances, une voix réaliste pour élaborer de nouvelles topologies de charpente. En partant de cette idée, nous avons synthétisé des dérivés azoniaspiro et étudié leur rôle comme structurants organiques. L'influence de leurs caractéristiques (forme, dimensions, fonctionnalité, charge etc...) sur les particularités (taille des cages et/ou des canaux, dimensionnalité du système poreux) des solides microporeux obtenus a particulièrement été regardée.

Plusieurs zéolithes avec des caractéristiques structurales différentes ont été obtenues par synthèse hydrothermale en milieu basique (OH^-) en utilisant comme structurants organiques le 5-azoniaspiro[4,5]décane et ses dérivés mono- ou diméthylés.

Dans les conditions opératoires utilisées dans cette étude, l'ajout d'un groupement méthyle sur différentes positions des deux cycles du 5-azoniaspiro[4,5]décane ne semble pas influencer le type de zéolithe obtenu, la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) étant la principale phase zéolithique. La géométrie cylindrique des structurants est en effet en bon accord avec la géométrie des pores de cette zéolithe.

La présence de deux groupements méthyles sur le 5-azoniaspiro[4,5]décane permet la synthèse des zéolithes SSZ-31 et SSZ-35 (**STF**). La zéolithe SSZ-35 a été obtenue avec le structurant (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane pour des rapports Si/Al allant de 17,5 à l'infini. Elle présente une porosité monodimensionnelle résultant de l'empilement de cages à 18 MR unies par des fenêtres à 10MR. Bien que les cations alcalins présents dans le milieu réactionnel ne soient pas occlus dans la porosité de la structure zéolithique, leur présence semble indispensable, en leur absence, la zéolithe SSZ-31 cristallise.

En milieu fluorure, le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ et la durée de synthèse ont un rôle très important sur la nature de la zéolithe qui cristallise. Une diminution du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ favorise la cristallisation de phases moins denses (métastables) alors que l'augmentation de la durée de synthèse oriente la cristallisation vers des phases thermodynamiquement plus stables, et ce, même pour de petits rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Une variation systématique du rapport

H₂O/SiO₂ et de la durée de synthèse peut alors se révéler être une stratégie pour synthétiser de nouvelles zéolithes.

La zéolithe ZSM-12 purement silicique a été obtenue avec les dérivés monométhylés du 5-azoniaspiro[4,5]décane. Les diffractogrammes de rayons X de ce matériau préparé en milieux OH⁻ et F⁻ sont similaires. Cependant des différences dans l'environnement des atomes de silicium peuvent être observées par RMN RAM de ²⁹Si sur les produits "bruts de synthèse" (présence de défauts de type Q₃ pour la zéolithe ZSM-12 (OH⁻)).

Avec les mêmes structurants organiques, mais en diminuant la durée de synthèse et le rapport H₂O/SiO₂, la zéolithe Bêta purement silicique cristallise. La comparaison du diffractogramme des rayons X du produit calciné avec ceux simulés pour différents taux d'intercroissances entre les polymorphes A et B a conduit à un coefficient α de 0,7. Cette valeur élevée traduit un excès de polymorphe B pour le matériau élaboré en milieu fluorure.

Une nouvelle zéolithe (Mu-26) de type structural **STF** a été obtenue en milieu fluorure avec des dérivés diméthylés du 5-azoniaspiro[4,5]décane. Les analyses montrent que la zéolithe Mu-26 "brute de synthèse" est différente des zéolithes SSZ-35 et ITQ-9 (type structural **STF**). En effet, la structure de la zéolithe Mu-26 préparée avec le structurant (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane présente 16 sites Si cristallographiques distincts au lieu de huit observés habituellement dans le cas des zéolithes de code structural **STF**. Le seul groupe d'espace possible pour cette structure est le groupe non-centrosymétrique P1. Une parfaite corrélation a été trouvée entre la diffraction de rayons X (ordre à longue distance) et les différentes techniques RMN (ordre à courte distance).

La dernière partie de la thèse a concerné l'introduction d'une source de germanium dans le milieu de synthèse et a conduit à trois nouveaux silicogermanates (IM-9, IM-11, et IM-12). Le silicogermanate IM-9 est obtenu en milieu fluorure et en présence du structurant (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane. D'un point de vue structural, cette phase contient des unités de construction de type D4R silicogermanate occluant l'anion fluorure, ces unités étant mises en évidence sans ambiguïté par la RMN RAM de ¹⁹F.

En milieu fluorure également, une charpente silicogermanate neutre (IM-11) de type structural **LTA** a été obtenue pour la première fois en utilisant le structurant organique Kriptofix 222. Le rapport Si/Ge le plus élevé de la charpente minérale est proche de 3, et similaire de celui obtenu pour l'équivalent aluminosilicate. Un tel résultat semble confirmer que la présence d'au moins deux atomes de germanium ou d'aluminium par unités D4R est nécessaire pour stabiliser ce type de structure.

En milieu alcalin, le silicogermanate IM-12 est également obtenu en présence du composé (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4.5]décane comme structurant organique. Il présente une nouvelle topologie de charpente tridimensionnelle. Celle-ci est caractérisée par un système bidimensionnel de canaux à 12 et 14 atomes T. Le germanium, dans cette structure, est localisé majoritairement dans les unités D4R. Ce matériau présente une bonne stabilité thermique et un volume poreux important ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour des applications en catalyse et adsorption.

La synthèse de silicogermanates semble être très prometteuse et d'un grand intérêt pour élaborer de nouvelles structures zéolithiques très ouvertes. Un des objectifs futurs à ce travail sera d'étudier l'insertion d'éléments trivalents comme l'aluminium dans ces charpentes neutres en vue d'applications en catalyse acide.

ANNEXE I

Synthèse et caractérisation des structurants
organiques

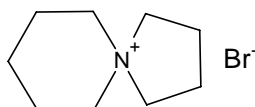
ANNEXE I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES STRUCTURANTS ORGANIQUES	238
III.1 dérivés de type azoniaspiro.....	238
III.1.1 bromure de 5-azoniaspiro[4,5]décane I	238
III.1.2 bromure de 8-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane II	239
III.1.3 bromure de 7-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane III	239
III.1.4 bromure de 6-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane IV	240
III.1.5 bromure de 1-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane V	240
III.1.6 bromure de 1,6-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane VI	241
III.1.7 bromure de (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane VIII et 6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane (mélange cis-trans) IX	242
III.1.8 dibromo-6,8-diazoniadispiro[5,1,5,3]hexadécane XII	243
III.1.9 bromure de 7,9-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane XIV	244
III.1.10 2,4,10,12-tétraméthyl-6,9-diazoniadispiro[5,2,5,2]hexadécane XV	245
III.1.11 6,9-diazoniadispiro[5,2,5,2]hexadécane XVI	245
III.2 N, N, N', N'-tétraéthyl-exo, exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3 :5,6-dipyrrolidinium diiodide XVII	246
III.3 1-azoniatricyclo[4,4,4,0 ^{1,6}]tétradécane hydroxyde XIX	248
III.4 iodure de méthylspartéine XXIV	253
Références bibliographiques	255

Annexe I. Synthèse et caractérisation des structurants organiques

III.1 Dérivés de type azoniaspiro

III.1.1 bromure de 5-azoniaspiro[4,5]décane I

Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule et pour tous les dérivés de type azoniaspiro[4,5] est celui proposé par Millini R. et al. [1]



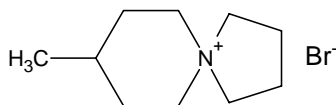
Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 30,66 g (0,142 mol, 16,82 mL) de 1,4-dibromobutane. Le mélange est chauffé à reflux et 12,08 g (0,142 mol, 14,04 mL) de pipéridine sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après deux heures de reflux, le mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité formé est extrait trois fois avec 200 mL de chloroforme. Les fractions organiques extraites sont évaporées jusqu'à un volume de 100 mL et l'amine, dans sa forme bromure,- est précipitée avec de l'éther. Le rendement de la réaction est d'environ 90-95 %.

Formule brute : C₉H₁₈NBr

Masse molaire : 220 g/mol

RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,80 (m, 2H, CH₂) ; 1,88 (m, 4H, CH₂) ; 2,26 (m, 4H CH₂) ; 3,71 (t, 4H, CH₂-N) ; 3,86 (t, 4H, CH₂-N).

III.1.2 bromure de 8-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane II



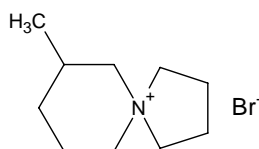
Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 30,66 g (0,142 mol, 16,82 mL) de 1,4-dibromobutane. Le mélange est chauffé à reflux et 14,08 g (0,142 mol, 16,08 mL) de 4-méthylpipéridine sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après deux heures de reflux, le mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité formé est extrait trois fois avec 200 mL de chloroforme. Les fractions organiques extraites sont évaporées jusqu'à un volume de 100 mL et l'amine, dans sa forme bromure, est précipitée avec de l'éther. Le rendement de la réaction est d'environ 80-85 %.

Formule brute : $C_{10}H_{20}NBr$

Masse molaire : 234 g/mol

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,0 (d, 3H, CH_3) 1,48 (m, 2H, CH_2) ; 1,88 (m, 3H, CH et CH_2) ; 2,25 (m, 4H CH_2) ; 3,69 (m, 4H, CH_2-N) ; 3,90 (m, 4H, CH_2-N).

III.1.3 bromure de 7-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane III



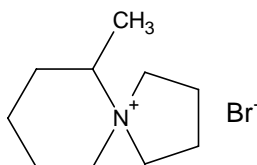
Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 30,66 g (0,142 mol, 16,82 mL) de 1,4-dibromobutane. Le mélange est chauffé à reflux et 14,08 g (0,142 mol, 16,08 mL) de 3-méthylpipéridine sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après deux heures de reflux, le mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité formé est filtré, lavé avec de l'acétone et recristallisé dans l'isopropanol. Le rendement de la réaction est d'environ 45-50 %.

Formule brute : $C_{10}H_{20}NBr$

Masse molaire : 234 g/mol

RMN ^1H (D_2O , 400MHz, 25°C, δ ppm) : 0,90 (d, 3H, CH_3) ; 1,14 (m, 1H, CH) ; 1,85 (m, 3H, CH_2) ; 1,97 (m, 1H CH_2) ; 2,13 (m, 4H, CH_2) ; 2,85 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 3,14 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 3,30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 3,46 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$).

III.1.4 bromure de 6-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane IV



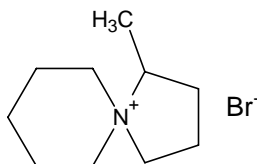
Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 30,66 g (0,142 mol, 16,82 mL) de 1,4-dibromobutane. Le mélange est chauffé à reflux et 14,08 g (0,142 mol, 16,08 mL) de 2-méthylpipéridine sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après deux heures de reflux, le mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité formé est extrait trois fois avec 200 mL de chloroforme. Les fractions organiques extraites sont évaporées jusqu'à un volume de 100 mL et l'amine, dans sa forme bromure, est précipitée avec l'éther. Le rendement de la réaction est d'environ 40-45 %.

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NBr}$

Masse molaire : 234 g/mol

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,45 (d, 3H, CH_3) ; 1,67 (m, 3H, CH_2) ; 1,91 (m, 3H, CH_2) ; 2,24 (m, 4H, CH_2) ; 3,60 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 3,75 (m, 1H, CH-N) ; 3,95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 4,20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$).

III.1.5 bromure de 1-méthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane V



Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 41,31 g (0,142 mol, 24,59 mL) de 1,4-dibromopentane. Le mélange est chauffé à reflux et 12,08 g (0,142 mol, 14,04 mL) de pipéridine sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après deux heures de reflux, le

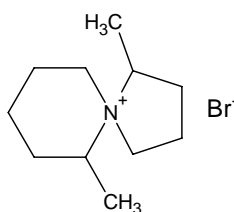
mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité formé est extrait trois fois avec 200 mL de chloroforme. Les fractions organiques extraites sont évaporées jusqu'à un volume de 100 mL et l'amine, dans sa forme bromure, est précipitée avec de l'éther. Le rendement de la réaction est d'environ 60-65 %.

Formule brute : $C_{10}H_{20}NBr$

Masse molaire : 234 g/mol

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,45 (d, 3H, CH_3) ; 1,61 (m, 2H, CH_2) ; 1,95 (m, 6H, CH_2) ; 2,4 (m, 2H, CH_2) ; 3,14 (m, 2H, CH_2-N) ; 3,36 (m, 1H, CH_2-N) ; 3,83 (m, 1H, CH_2-N) ; 4,05 (m, 2H, CH_2-N) ; 4,45 (m, 1H, $CH-N$).

III.1.6 bromure de 1,6-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane VI



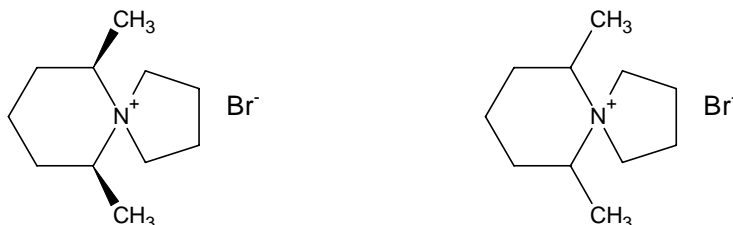
Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 41,31 g (0,142 mol, 24,59 mL) de 1,4-dibromopentane. Le mélange est chauffé à reflux et 14,08 g (0,142 mol, 16,08 mL) de 2-méthylpipéridine sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après deux heures de reflux, le mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité formé est extrait trois fois avec 200 mL de chloroforme. Les fractions organiques extraites sont évaporées jusqu'à un volume de 100 mL et l'amine, dans sa forme bromure, est précipitée avec de l'éther. Le rendement de la réaction est d'environ 50-55 %. Le produit est un mélange de plusieurs isomères difficiles à séparer.

Formule brute : $C_{11}H_{22}NBr$

Masse molaire : 248 g/mol

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,45 (d, 6H, CH_3) ; 1,87 (m, 4H, CH_2) ; 2,15 (m, 4H, CH_2) ; 2,5 (m, 2H, CH_2) ; 3,3 (m, 2H, CH_2-N) ; 3,4 (m, 1H, $CH-N$) ; 3,7 (m, 1H, $CH-N$) ; 4,2 (m, 2H, CH_2-N).

III.1.7 bromure de (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane VIII et 6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane (mélange *cis-trans*) IX



Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 30,66 g (0,142 mol, 16,82 mL) de 1,4-dibromobutane. Le mélange est chauffé à reflux et 16,07 g (0,142 mol, 19,13 mL) de (2*R*,6*S*)-2,6-diméthylpipéridine (ou 2,6-diméthylpipéridine mélange *cis-trans*) sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après douze heures de reflux, le mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité formé est extrait trois fois avec 200 mL de chloroforme. Les fractions organiques extraites sont évaporées jusqu'à un volume de 100 mL et l'amine, dans sa forme bromure, est précipitée avec de l'éther. Le rendement de la réaction est d'environ 90-95 %.

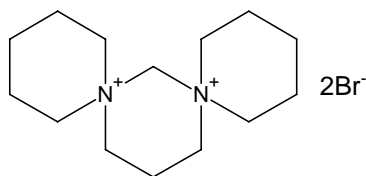
Formule brute : C₁₁H₂₂NBr

Masse molaire : 248 g/mol

RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) pour (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro [4,5]décane VIII: 1,40 (d, 6H, CH₃) ; 1,65 (m, 4H, CH₂) ; 1,90 (m, 2H, CH₂) ; 2,10 (m, 4H, CH₂) ; 3,28 (t, 2H, CH₂-N) ; 4,10 (t, 2H, CH₂-N) ; 4,50 (m, 2H, CH-N).

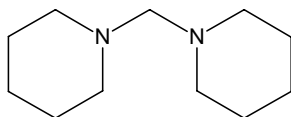
RMN ¹H (D₂O, 400MHz, 25°C, δ ppm) pour 6,10-diméthyl-5-azoniaspiro [4,5]décane IX (mélange *cis-trans*): 1,30 (d, 6H, CH₃) ; 1,55 (m, 4H, CH₂) ; 1,70 (m, 2H, CH₂) ; 2,10 (m, 4H, CH₂) ; 3,28 (t, 2H, CH₂-N) ; 3,50 (t, 2H, CH₂-N) ; 3,64 (m, 2H, CH-N).

III.1.8 dibromo-6,8-diazoniadispiro[5,1,5,3]hexadécane XII



La synthèse de ce structurant organique fait intervenir deux étapes successives qui sont décrites ci-dessous.

a) dipipéridino-méthane



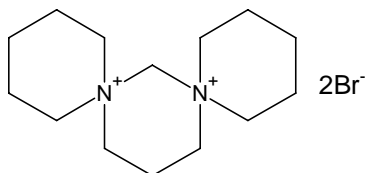
Dans un ballon de un litre, 100 g d'une solution de formaldéhyde à 30 % (1 mol) dans l'eau sont introduites. Après refroidissement du ballon dans un bain glacé, 380 g d'une solution de pipéridine à 40 % (2 mol) dans l'eau sont ajoutés. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures, après quoi, de l'hydroxyde de potassium est ajouté jusqu'à saturation. La couche supérieure est séparée et retraitée avec de l'hydroxyde de potassium puis une nouvelle séparation est effectuée. Le produit obtenu se présente sous forme d'un liquide jaune très dense. Le rendement de la réaction de 95 %.

Formule brute : $C_{11}H_{22}N_2$

Masse molaire : 182,2 g/mol

RMN 1H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,30 (m, 4H, CH₂) ; 1,47 (m, 8H, CH₂) ; 2,33 (m, 8H, CH₂) ; 2,75 (s, 2H, CH₂) ;

b) dibromo-6,8-diazoniadispiro[5,1,5,3]hexadécane



Dans un ballon tricol de 500 mL doté d'un reflux, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome sont ajoutés, sous agitation, 30 g de 1,3- dibromopropane et 6 g d'hydroxyde de sodium (dans 150 mL d'eau). Le mélange est chauffé à reflux et 2,55 g de dipipéridino-méthane sont

ajoutés goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à brome. Après maintien du chauffage pendant 5 heures, le mélange est refroidi sur bain de glace et 80 g d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40 % préalablement refroidie sont ajoutés. La couche supérieure est séparée et recristallisée avec un mélange chloroforme - éther. Le rendement de la réaction est de 80 - 85 %.

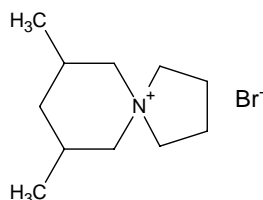
Formule brute : $C_{14}H_{28}N_2Br_2$

Masse molaire : 383,8 g/mol

RMN ^{13}C (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 19,558 ; 21,698 ; 23,513 ; 54,114 ; 80,208.

RMN 1H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,38 (m, 2H, CH₂) ; 1,55 (m, 10H, CH₂) ; 2,20 (m, 2H, CH₂) ; 2,90 (m, 4H, CH₂-N) ; 3,15 (m, 4H, CH₂-N) ; 3,50 (m, 6H, CH₂-N).

III.1.9 bromure de 7,9-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane XIV



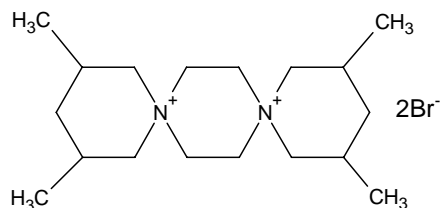
Dans un ballon bicol de 500 mL contenant 140 mL d'eau, sont ajoutés sous agitation 5,68 g (0,142 mol) d'hydroxyde de sodium et 30,66 g (0,142 mol, 16,82 mL) de 1,4-dibromobutane. Le mélange est chauffé à reflux et 16,07 g (0,142 mol, 19,13 mL) de 7,9-diméthylpipéridine sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après deux heures de reflux, le mélange est refroidi à 0°C et 70 mL d'une solution NaOH à 40 % froide sont ajoutés. Le précipité est filtré, lavé avec un peu de chloroforme et recristallisé dans un mélange éthanol-éther. Le rendement de la réaction est d'environ 90-95 %.

Formule brute : $C_{11}H_{22}NBr$

Masse molaire : 248 g/mol

RMN 1H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,05 (d, 6H, CH₃) ; 1,66 (m, 2H, CH₂) ; 1,90 (m, 2H, CH₂) ; 2,28 (m, 4H, CH₂) ; 3,20 (t, 2H, CH₂-N) ; 3,68 (m, 2H, CH₂-N) ; 3,98 (m, 4H, CH₂-N).

III.1.10 2,4,10,12-tétraméthyl-6,9-diazoniadispiro[5,2,5,2]hexadécane XV



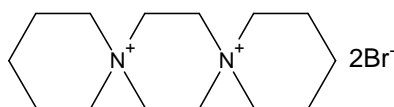
Dans un ballon bicol de 100 mL sont ajoutés sous agitation 10 g de 3,5-diméthylpipéridine, 4 g d'hydroxyde de sodium et 10 mL d'eau. Le mélange est chauffé à reflux et 18,61 g de 1,2-dibromoéthane sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après six heures de reflux, le mélange est refroidi à -10°C à l'aide d'un bain glace - sel. Le précipité est filtré, lavé avec éthanol et recristallisé dans un mélange isopropanol - eau. Le rendement de la réaction est d'environ 50-55 %.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Br}_2$

Masse molaire : 440,3 g/mol

RMN ^1H (D_2O , 400MHz, 25°C , δ ppm) : 0,95 (d, 12H, CH_3) ; 1,95 (dd, 4H, CH_2) ; 2,10 (m, 4H, CH_2) ; 2,93 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 3,84 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 4,00 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$).

III.1.11 6,9-diazoniadispiro[5,2,5,2]hexadécane XVI



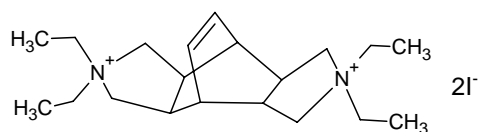
Dans un ballon bicol de 100 mL sont ajoutés sous agitation 10 g de 3,5-diméthylpipéridine, 4 g d'hydroxyde de sodium et 10 mL d'eau. Le mélange est chauffé à reflux et 18,61 g de 1,2-dibromoéthane sont ajoutés goutte à goutte pendant une demi-heure à l'aide d'une ampoule à brome. Après six heures de reflux, le mélange est refroidi à -10°C à l'aide d'un bain glace - sel. Le précipité est filtré, lavé avec éthanol et recristallisé dans un mélange isopropanol - eau. Le rendement de la réaction est d'environ 50-55 %.

Formule brute : $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Br}_2$

Masse molaire : 384,2 g/mol

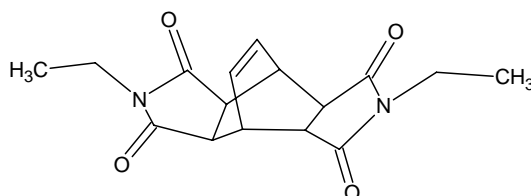
RMN ^1H (D_2O , 400MHz, 25°C , δ ppm) : 1,67 (m, 4H, CH_2) ; 1,87 (m, 8H, CH_2) ; 3,62 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 3,92 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}$).

III.2 N, N, N', N'-tétraéthyl-exo, exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3 :5,6-dipyrrolidinium diiodide XVII



Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Crane R. Jr. et al. [2]. Sa synthèse fait intervenir trois étapes successives qui sont décrites ci-dessous.

a) N,N'-diéthyl-exo,exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ène-2,3 :5,6-tétracarboxylic-diimide



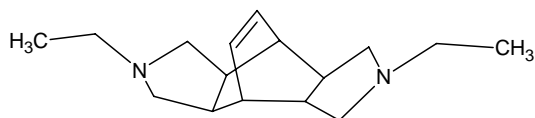
Dans un ballon tricol de 100 mL doté d'un reflux, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome sont ajoutés sous agitation 25,76 g d'une solution à 70 % d'éthylamine dans l'eau suivi de 5 g d'exo,exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ène-2,3 :5,6-tétracarboxylic dianhydride goutte à goutte. Après 2 heures d'agitation à la température de la pièce, 15 mL d'eau sont ajoutés. Le mélange est ensuite chauffé à 70°C pendant 48 heures puis à 100°C pendant 18 heures pour enlever l'excès d'amine. Ensuite, le mélange est refroidi à la température de la pièce et le reste d'éthylamine neutralisé avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le solide obtenu est filtré, lavé avec 20 mL d'eau et séché sous vide pour obtenir la diimide sous forme de cristaux blancs. Le rendement de la réaction est de 100%.

Formule brute : $C_{16}H_{18}N_2O_4$

Masse molaire : 302,3 g/mol

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 12,846 ; 33,411, 33,776 ; 42,763 ; 130,685 ; 176,438.

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,07 (t, 6H, CH_3) ; 2,97 (t, 4H, CH) ; 3,47 (q, 4H, CH_2) ; 3,78 (m, 2H, CH) ; 6,10 (dd, 2H, CH).

b) N, N'-diéthyl-exo, exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ène-2,3 : 5,6-dipyrrolidine

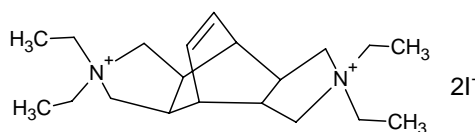
Dans un ballon tricol de 500 mL doté d'un Soxhlet chargé avec 5 g de N,N'-diéthyl-exo,exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ène-2,3 : 5,6-tétracarboxylic-diimide, sont introduits, sous courant d'azote, 1,88 g d'hydrure de lithium et d'aluminium (LiAlH₄) et 250 mL de tétrahydrofurane (THF) anhydride. Après 24 heures de reflux, le système est refroidi à 5 °C. Le mélange est traité avec 6 g d'eau et 1,88 g d'une solution d'hydroxyde du sodium à 15 % en maintenant la température en dessous de 10°C. Après filtration et lavage avec 100 mL de dichlorométhane, la solution obtenue est traitée avec 34 mL eau et acidifiée à pH 1 – 2 avec de l'acide chlorhydrique concentré. La couche organique est séparée et traitée de nouveau avec 34 mL d'eau et acidifiée à pH 1 – 2 avec de l'acide chlorhydrique concentré. La partie aqueuse est séparée et mélangée avec la partie aqueuse du premier traitement. Elle est ensuite traitée avec une solution d'hydroxyde du sodium à 50 % jusqu'à pH 11 -12 et subit de nouveau une extraction au dichlorométhane (5 x 50 mL). Les parties organiques sont combinées, déshydratée sur sulfate de magnésium et évaporées sous vide pour donner un liquide jaune orange qui se solidifie au refroidissement. Le produit est extrait avec de l'éther (2 x 25 mL), de nouveau déshydratée sur sulfate de magnésium, filtré et évaporé pour donner un liquide jaune qui se solidifie en refroidissant. Le rendement de la réaction est de 60 %.

Formule brute : C₁₆H₂₆N₂

Masse molaire : 246,4 g/mol

RMN ¹³C (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 13,837 ; 35,491 ; 44,210 ; 49,831 ; 58,423 ; 135,294.

RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,05 (t, 6H, CH₃) ; 1,85 (m, 4H, CH) ; 2,37 (q, 4H, CH₂) ; 2,49 (m, 2H, CH et 4 H, CH₂) ; 3,04 (m, 4H, CH₂) ; 6,07 (t, 2H, CH).

c) N, N, N', N'-tétraéthyl-exo, exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ène-2,3 :5,6-dipyrrolidinium diiodide

Dans un ballon tricol de 250 mL doté d'un reflux, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome sont ajoutés sous agitation 5,07 g de N, N'-diéthyl-exo, exo-bicyclo[2,2,2]oct-7-ène-2,3 :

5,6-dipyrrolidine et 20 g d'éthanol. Après agitation jusqu'à dissolution de l'amine, une solution d'iodoéthane (9,63 g dans 31 mL d'éthanol) est ajoutée à l'aide de l'ampoule à brome, et le système est porté à reflux pendant la nuit. Après refroidissement du mélange obtenu à 10°C, le solide est filtré sous vide puis lavé à l'acétone (25 mL). Le solide est ensuite porté à reflux 15 minutes dans l'acétone (70 mL), filtré, puis séché sous vide pour donner un solide brun – roux. Le rendement de la réaction est de 90 %.

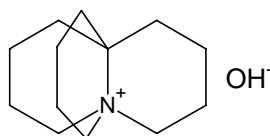
Formule brute : $C_{20}H_{36}N_2I_2$

Masse molaire : 558,3 g/mol

RMN ^{13}C (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 10,115 ; 10,932 ; 35,721 ; 42,592 ; 55,604 ; 58,370 ; 67,030 ; 130,870.

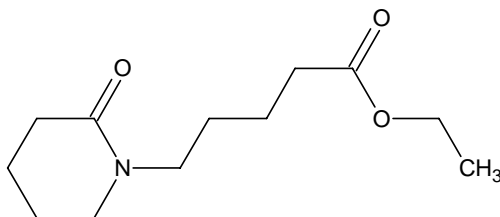
RMN 1H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,12 (t, 12H, CH₃) ; 2,85 (m, 8H, CH₂) ; 2,92 (br.s, 2H, CH) ; 3,32 (m, 8H, CH₂) ; 3,81 (m, 4H, CH) ; 6,45 (t, 2H, CH).

III.3 1-azoniatricyclo[4,4,4,0^{1,6}]tétradécane hydroxyde XIX



La synthèse de ce structurant organique fait intervenir sept étapes successives qui sont décrites ci-dessous.

a) N-(4-carbéthoxybutyl)-2-pipéridinone



Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Alder R. W. et al. [3]

Une quantité de 2-pipéridinone (17,34 g) est diluée dans 250 mL de diméthoxyéthane anhydre. De l'hydrure de potassium (7,12 g), préalablement lavé au diméthoxyéthane anhydre, est ajouté à cette solution. Un dégagement gazeux (hydrogène) est observé. Le mélange est maintenu à 20°C pendant 3 heures le temps du dégagement total de l'hydrogène. L'éthyl-5-bromovalérate (36,57 g) est ajouté, le

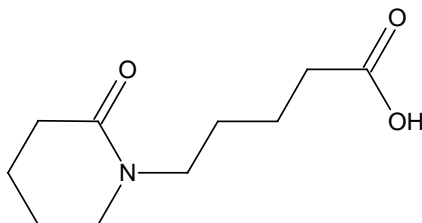
mélange est porté à 90-95°C et agité pendant 16 heures sous flux d'azote. La solution est refroidie et filtrée, le résidu est ensuite lavé avec de l'éther anhydre. Le filtrat récupéré est évaporé. Le liquide finalement obtenu contient le produit, les réactifs et un produit de dégradation. Ils sont séparés par chromatographie sur colonne en prenant comme éluant un mélange méthanol (2 %) / dichlorométhane (98 %). Le rendement de la réaction est de 50 %.

Formule brute : $C_{12}H_{21}NO_3$

Masse molaire : 227,3 g/mol

RMN 1H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,24 (t, 3H, CH₃) ; 1,58 (m, 4H, CH₂) ; 1,78 (m, 4H, CH₂) ; 2,31 (m, 4H, CH₂-N) ; 3,25 (m, 2H, CH₂) ; 3,35 (m, 2H, CH₂) ; 4,13 (q, 2H, CH₂).

b) N-(4-carboxybutyl)-2-pipéridinone



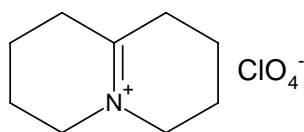
Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Mac Intosh J. M. [4].

L'ester N-(4-carbéthoxybutyl)-2-pipéridinone (16,8 g) est solubilisé dans 45 mL d'éthanol, puis une solution d'hydroxyde de sodium (3,3 g dans 9 mL d'eau) est ajoutée. La solution obtenue est laissée à température ambiante de façon à éliminer la majorité de l'éthanol. Le volume final est de 15 mL. Le résidu est ensuite dilué dans 200 mL d'eau et acidifié à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 % pour atteindre un pH = 1. La solution aqueuse est extraite au chloroforme (5 x 200 mL), l'extrait est lavé à l'eau, déshydratée avec du sulfate de magnésium, filtré et évaporé sous vide pour donner la N-(4-carboxybutyl)-2-pipéridinone sous forme des cristaux blancs. Le rendement de la réaction est de 95 %.

Formule brute : $C_{10}H_{17}NO_3$

Masse molaire : 199,25 g/mol

RMN 1H (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,61 (m, 4H, CH₂) ; 1,79 (m, 4H, CH₂) ; 2,38 (m, 4H, CH₂-N) ; 3,27 (t, 2H, CH₂) ; 3,38 (t, 2H, CH₂).

c) perchlorate de 5,9a-déhydroquinolizidinium

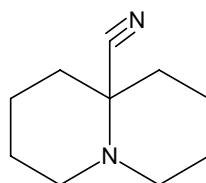
Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Mac Intosh J. M. [4].

Une quantité de 8 g de N-(4-carboxybutyl)-2-pipéridinone est broyée avec 16 g de chaux sodée jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Le mélange est placé dans un ballon de 50 mL surmonté d'un montage de distillation (courte colonne de Vigreux). Le système est purgé avec de l'azote et le mélange est chauffé à l'aide d'un bec Bunsen. Un vigoureux dégagement gazeux est observé, suivi, dans un premier temps de la distillation de l'eau (90-105°C), et dans un deuxième temps du produit organique (160-170°C). A la fin de la distillation, les deux phases récupérées (eau et produit organique) sont diluées avec 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2 % puis extraites au pentane (3 x 30 mL). Les extraits organiques sont déshydratés à l'aide du sulfate de magnésium, filtrés puis évaporés jusqu'à réduction du volume à 10 mL. Une volume de 8 mL d'acide perchlorique à 70 % froid et dilué dans 100 mL d'éthanol est additionné. Le mélange est placé à une température de -22 °C pendant 48 heures puis filtré. Les cristaux obtenus sont séchés à une température de 60 °C. Le rendement de la réaction est de 60 %.

Formule brute : $C_9H_{16}N \cdot ClO_4$

Masse molaire : 237,75 g/mol

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,86 (m, 4H, CH_2) ; 2,00 (m, 4H, CH_2) ; 2,75 (t, 4H, CH_2) ; 3,7 (t, 4H, CH_2-N).

d) 6-cyano-1-azabicyclo[4,4,0]décane

Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Leonard N. J. et al. [5].

A une solution de 4,73 g de cyanure de potassium dissous dans 60 mL d'eau, sont ajoutés 5,72 g de perchlorate de 5,9a-déhydroquinolizidinium, le mélange est agité pendant quelques

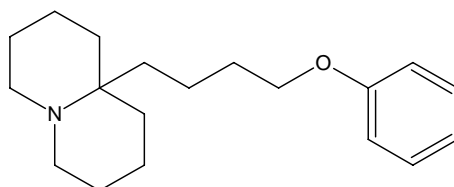
minutes dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est extraite à l'éther (5 x 60 mL). La phase étherée, déshydratée à l'aide de sulfate de magnésium est filtrée, puis évaporée. Le résidu est laissé pendant une nuit à une température de -20°C et les cristaux obtenus sont filtrés et lavés avec un minimum d'éther. Le rendement de la réaction est de 50 %.

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$

Masse molaire : 164,23 g/mol

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, 25°C , δ ppm) : 1,61 (m, 10H, CH_2) ; 1,85 (m, 2H, CH_2) ; 2,35 (m, 2H, CH_2) ; 2,64 (m, 2H, CH_2).

e) 6-(4-phénoxybutyl)-1-azabicyclo[4,4,0]décane



Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Alder R. W. et al. [6].

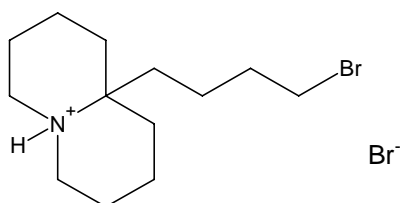
Un volume de 20 mL de tétrahydrofurane est distillé sous azote à l'aide de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur du magnésium sec (0,95 g). Puis, 5 gouttes de 1,2-dibromoéthane sont ajoutées suivies de l'addition lente d'une quantité de 6 g de 1-bromo-4-phénoxybutane dissous dans 15 mL de tétrahydrofurane sec. Cette addition est réalisée en augmentant progressivement la température du mélange jusqu'à l'obtention d'un léger reflux. Lorsque la majorité du magnésium a réagi, une quantité de 1,7 g de 6-cyano-1-azabicyclo[4,4,0]décane, dilué dans 2 mL de tétrahydrofurane, est ajoutée et le mélange est laissé à reflux pendant 3 heures. L'excès de magnésium est détruit avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. La phase aqueuse est séparée et extraite avec de l'éther (3 x 20 mL). Les solutions organiques sont extraites avec une solution d'acide chlorhydrique (2M). L'extrait acide est rendu alcalin ($\text{pH} = 14$) à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée et extrait à l'éther (3 x 20 mL). La phase étherée est déshydratée sur du sulfate de magnésium, filtrée et évaporée pour donner 2,5 g d'une huile jaune correspondant au 6-(4-phénoxybutyl)-1-azabicyclo[4,4,0]décane. Comme les autres composés de la famille des 6-alkyl-1-azabicyclo[4,4,0]décanes, ce produit se décompose rapidement à l'air, il est donc converti en sel d'hydrobromure correspondant pour son stockage. La réaction de cette amine avec une solution d'acide bromhydrique à 30 % donne un précipité, lequel est dissous dans le chloroforme et reprécipité dans l'éther. Le produit est recristallisé à l'aide de l'éthanol. Le rendement de la réaction est de 56 %.

Formule brute : $C_{19}H_{29}NO$

Masse molaire : 287,44 g/mol

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,37-1,90 (m, 14H, CH_2) ; 2,10 (m, 2H, CH_2) ; 2,56 (m, 2H, CH_2) ; 2,93 (m, 4H, CH_2) ; 4,02 (t, 2H, CH_2) ; 6,84-7,30 (m, 5H, CH).

f) bromure de 6-(4-bromobutyl)-1-azabicyclo[4.4.0]décane



Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Alder R. W. et al. [6].

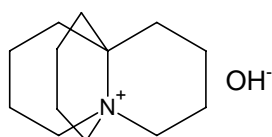
Le sel de phénoxybutyl hydrobromure (2,1 g) est dissous dans 8 mL d'une solution d'acide bromhydrique à 60 %. Le mélange est chauffé pendant 3 heures à 75°C, puis dilué dans 40 mL d'eau et extrait au chloroforme (3 x 40 mL). La phase organique obtenue est déshydratée à l'aide de sulfate de magnésium, filtrée et évaporé. Le résidu est repris dans un minimum d'éther, filtré et séché sous vide. Le rendement de la réaction est de 51 %.

Formule brute : $C_{13}H_{25}Br_2N$

Masse molaire : 355,25 g/mol

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,38-1,95 (m, 14H, CH_2) ; 2,10 (m, 2H, CH_2) ; 2,56 (m, 2H, CH_2) ; 2,90 (m, 4H, CH_2) ; 3,45 (m, 2H, CH_2) ; 10,5 (s, 1H).

g) hydroxyde de 1-azoniatricyclo[4.4.4.0^{1,6}]tétradécane



Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Alder R. W. et al. [6].

Dans un bécher en polypropylène, une quantité de 1,34 g de bromure de 6-(4-bromobutyl)-1-azabicyclo[4,4,0]décane est diluée dans 10 mL d'eau et 1,06 g d'oxyde d'argent sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 2 heures à une température de 70°C à l'abri de la lumière, centrifugé puis

filtré pour donner une solution aqueuse d'hydroxyde de 1-azoniatricyclo[4,4,4,0^{1,6}]tétradécane. Le rendement de la réaction est de 100 %.

Formule brute : C₂₄H₄₈NOH

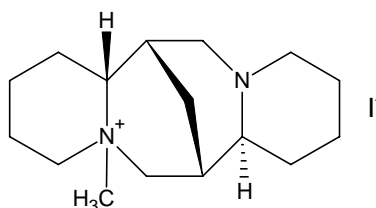
Masse molaire : 367 g/mol

RMN ¹³C (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 17,524 ; 19,881 ; 29,432 ; 56,585 ; 66,056 ;

RMN ¹H (D₂O, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,19-1,25 (m, 3H, CH₂) ; 1,61-2,05 (m, 12H, CH₂) ; 2,43-2,73 (m, 6H, CH₂) ; 4,05-4,17 (m, 3H, CH₂).

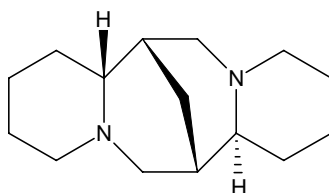
Le rendement de la réaction globale est de 4 %.

III.4 iodure de méthylspartéine XXIV



La synthèse de ce structurant organique fait intervenir deux étapes successives qui sont décrites ci-dessous.

a) spartéine



Une quantité de 20g (0,047 mol) de sulfate de spartéine pentahydraté est dissoute dans 30 mL d'eau distillée. Une quantité de 4,16g (0,105 mole) d'hydroxyde de sodium est ajoutée et l'ensemble est mélangé pendant 30 minutes. Le produit est extrait au chloroforme (3x30 mL) et le solvant évaporé. Le rendement de la réaction est de 94 %.

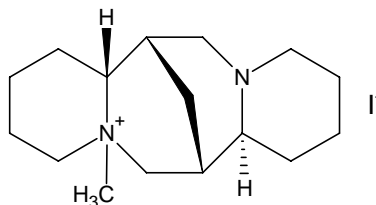
Formule brute : C₁₅H₂₆N₂ · H₂O

Masse molaire : 252 g/mol

RMN ¹³C (CDCl₃, 400MHz, 25°C, δ ppm) : 24,68 ; 24,83 ; 25,83 ; 25,95 ; 27,62 ; 29,30 ; 33,08 ; 34,68 ; 36,11 ; 53,58 ; 55,37 ; 56,21 ; 61,96 ; 64,4 ; 66,49.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, 25°C, δ ppm) : 0,98-1,03 (m, 1H) ; 1,16-1,54 (m, 11H) ; 1,63-1,70 (m, 3H) ; 1,84-1,99 (m, 6H) ; 2,27-2,33 (m, 1H) ; 2,46-2,50 (m, 1H) ; 2,60-2,76 (m, 3H).

b) iodure de méthylspartéine



Le protocole de synthèse utilisé pour la préparation de cette molécule est celui proposé par Simeonov M. F. et al. [7].

Une quantité de 10 g de spartéine monohydratée est dissoute dans 250 mL d'acétonitrile, le mélange est déshydraté pendant une nuit sur tamis moléculaire. La solution obtenue est filtrée et 8,5 mL d'iodure de méthyle sont ajoutés au filtrat. Après une durée de 8 h, des cristaux colorés apparaissent, ils sont récupérés par filtration. La réaction est totale.

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{I}$

Masse molaire : 376 g/mol

RMN ^1H (D_2O , 400MHz, 25°C, δ ppm) : 1,26-2,42 (m, 19H) ; 2,65-2,81(m, 2H) ; 3,19 (s, 3H) ; 3,23-3,73 (m, 4H).

Références bibliographiques

- [1] MILLINI R., CARLUCCIO L., FRIGERIO F., PARKER W., BELLUSSI G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **24**, 199
- [2] CRANE Jr. R., DHINGRA S., STECKEL M., STERN D., CALABRO D., CHENG J. C., WESTON S. C., KRESGE C. T., *U.S. Patent*, 6,049,018, (2000).
- [3] ALDER R. W., ARROWSMITH R. J., BOOTHBY C.St.J., HEILBRONNER E., ZHONG-ZHI Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 940.
- [4] Mac INTOSH J. M., *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 2604.
- [5] LEONARD N. J., HAY A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **78**, 1956.
- [6] ALDER R. W., ARROWSMITH R. J., School of Chemistry, The University of Bristol, BS8 1TS (1979).
- [7] SIMEONOV M. F., SPASSOV S. L., DUDDECK H., MAJCHRZAK-KUCYNSKA U., SKOLIK J., *Magnetic resonance chemistry* 1989, 27, 476.

ANNEXE II

Indexation des diffractogrammes de rayons X

Tableau 1. Indexation du diffractogramme de poudre de la zéolithe ZSM-12 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-24 ; $a = 25,031(5)$ Å, $b = 5,0200(10)$ Å, $c = 24,428(4)$ Å et $\beta = 107,810(18)$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
2	0	0	11,93	11,92	32,6	-7	1	3	2,892	2,893	6,9
0	0	2	11,66	11,65	30,6	-1	1	7	2,835	2,836	1,9
-2	0	2	10,00	9,99	21,7	7	1	0	2,818	2,817	2,3
-4	0	2	6,12	6,12	3,1	-6	0	8	2,788	2,788	1,6
-2	0	4	6	6	3,1	-7	1	5	2,735	2,736	2,3
0	0	4	5,81	5,81	3,4	5	1	4	2,716	2,717	2,3
1	1	0	4,90	4,91	0,3	8	0	2	2,693	2,693	1,8
1	1	1	4,75	4,74	15,5	3	1	6	2,655	2,653	4,1
2	0	4	4,69	4,69	9,1	-7	1	6	2,614	2,615	2,5
-1	1	2	4,63	4,63	9,8	7	1	2	2,591	2,591	3,5
1	1	2	4,43	4,42	5,9	-1	1	8	2,573	2,574	1,8
3	1	0	4,24	4,24	100	0	2	0	2,509	2,509	9,5
-6	0	2	4,17	4,17	4,8	-7	1	7	2,483	2,481	1,8
-2	0	6	4,07	4,07	5,5	2	2	0	2,454	2,455	3,7
6	0	0	3,973	3,972	9	1	1	8	2,435	2,435	5,1
-6	0	4	3,877	3,878	40,7	-9	1	4	2,410	2,410	1,6
-4	0	6	3,828	3,829	25,3	-2	2	3	2,382	2,384	2
-3	1	4	3,729	3,730	3,7	10	0	1	2,299	2,300	2
4	0	4	3,639	3,640	5	9	1	1	2,270	2,269	2,3
-5	1	1	3,535	3,534	7,9	3	1	8	2,233	2,234	1,3
-2	0	7	3,493	3,492	3,3	4	2	2	2,215	2,217	1,4
5	1	0	3,455	3,455	15,4	10	0	2	2,202	2,204	1,8
2	0	6	3,393	3,393	11,3	7	1	5	2,175	2,177	1,4
-6	0	6	3,330	3,330	10	-5	1	10	2,163	2,165	1,8
5	1	1	3,310	3,312	9	4	2	3	2,147	2,147	1,6
3	1	4	3,189	3,188	8,6	6	2	0	2,121	2,121	1,9
-1	1	6	3,143	3,141	2,3	-6	2	4	2,106	2,107	1,8
-3	1	6	3,127	3,128	3	9	1	3	2,090	2,090	1,3
-6	0	7	3,052	3,049	5,3	-7	1	10	2,069	2,070	2
-7	1	2	2,912	2,912	3,7						

Figure 1. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe ZSM-12 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-24).

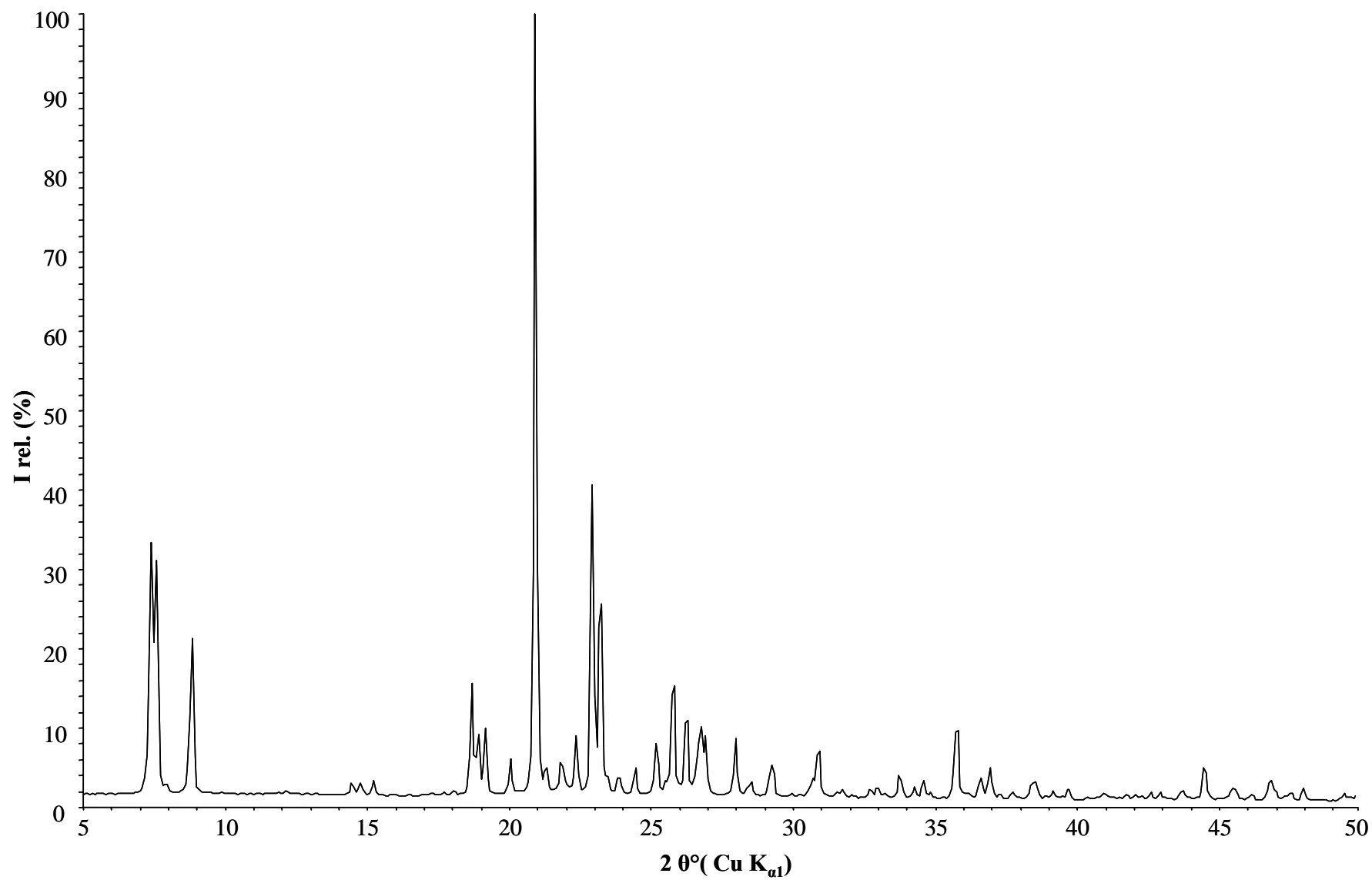


Tableau 2. Indexation du diffractogramme de poudre de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-15 ; $a = 24,971(5) \text{ \AA}$, $b = 5,0163(8) \text{ \AA}$, $c = 24,429(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 107,953(15)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
2	0	0	11,86	11,87	43,4	6	0	4	2,883	2,884	8,1
-2	0	2	10,00	9,99	28,2	-8	0	6	2,813	2,812	3,9
-4	0	2	6,11	6,11	5,2	-7	1	5	2,733	2,734	3,6
-2	0	4	6	6	5,4	5	1	4	2,711	2,712	3,9
0	0	4	5,81	5,81	6,5	8	0	2	2,686	2,685	3,5
1	1	0	4,90	4,91	0,6	3	1	6	2,650	2,650	5,7
4	0	2	4,72	4,73	17,9	-7	1	6	2,615	2,614	3,7
2	0	4	4,69	4,68	13,7	7	1	2	2,584	2,585	4,4
-1	1	2	4,63	4,63	13,2	-1	1	8	2,573	2,573	3,6
1	1	2	4,42	4,42	7,4	0	2	0	2,510	2,508	12,7
3	1	0	4,24	4,24	100,0	2	2	0	2,453	2,454	4,8
-6	0	2	4,16	4,16	8,4	-4	0	10	2,433	2,434	6,3
-2	0	6	4,07	4,07	9,0	-2	2	3	2,382	2,384	3,4
-3	1	3	4,00	4,00	7,1	-5	1	9	2,334	2,333	5,5
6	0	0	3,959	3,959	10,7	2	2	3	2,299	2,298	3,4
-6	0	4	3,875	3,874	48,9	9	1	1	2,263	2,264	3,3
-4	0	6	3,828	3,829	38,5	-3	1	10	2,196	2,196	2,8
-3	1	4	3,728	3,729	6,3	2	0	10	2,159	2,159	2,7
4	0	4	3,630	3,631	6,5	6	2	0	2,119	2,119	2,7
-5	1	2	3,526	3,527	9,0	-6	2	4	2,106	2,106	3,1
-5	1	3	3,451	3,451	20,3	-11	1	4	2,065	2,064	3,1
2	0	6	3,389	3,388	16,6	-4	0	12	2,035	2,035	7,1
-6	0	6	3,329	3,329	15,4	9	1	4	1,987	1,988	3,6
-5	1	4	3,310	3,309	11,9	-8	2	4	1,938	1,938	4,6
3	1	4	3,180	3,182	9,9	3	1	10	1,909	1,909	3,0
-8	0	2	3,118	3,117	3,7	6	2	4	1,892	1,893	3,1
-8	0	4	3,051	3,053	8,1	-1	1	12	1,842	1,842	2,8
-7	1	2	2,905	2,970	5,3						

Figure 2. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe ZSM-12 aluminosilicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-15).

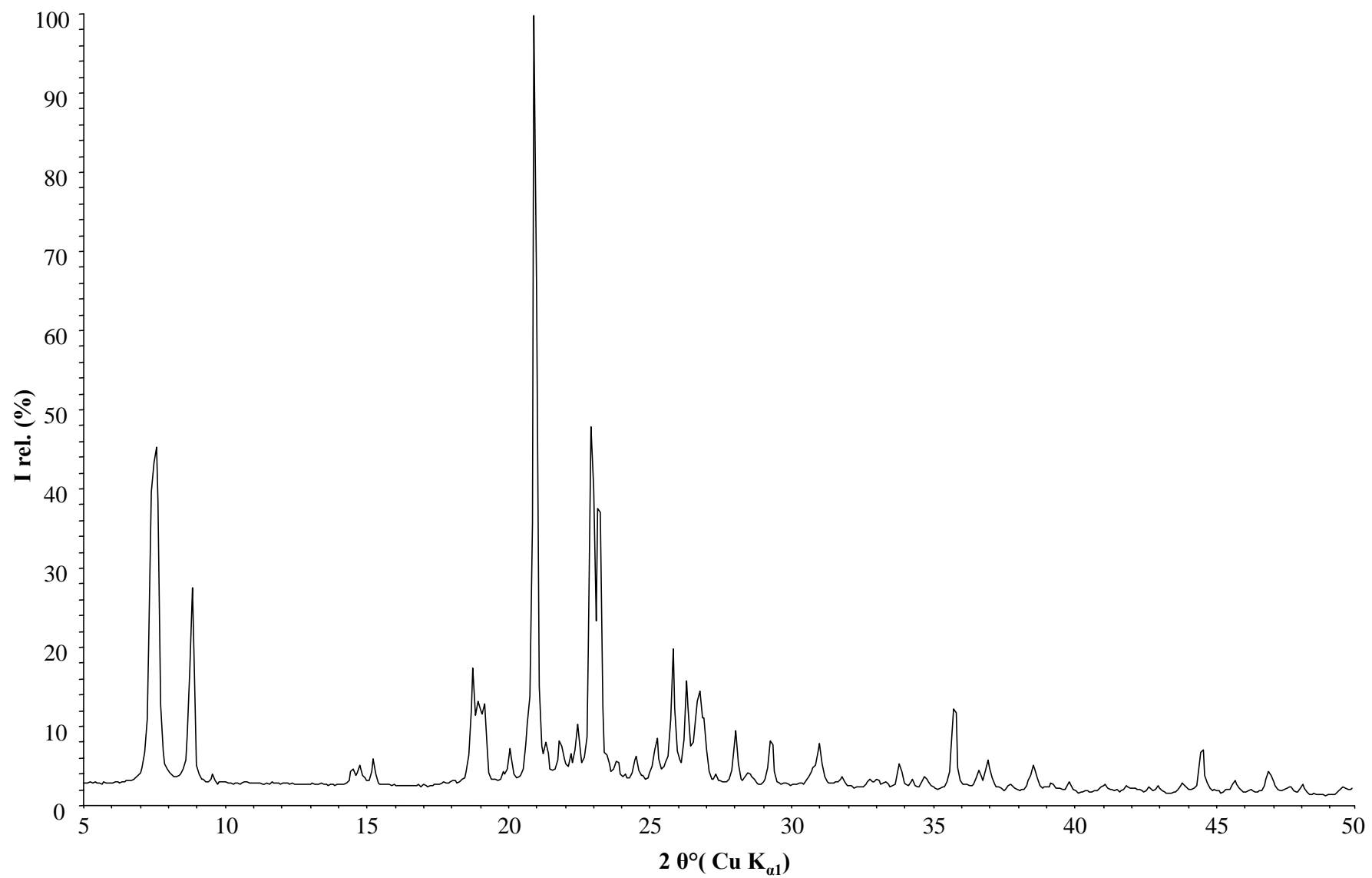


Tableau 3. Indexation du diffractogramme de poudre de la zéolithe ZSM-12 silicique calcinée (échantillon BVHZ-24 ; $a = 24,728(6)$ Å, $b = 5,0168(14)$ Å, $c = 24,399(6)$ Å et $\beta = 108,320(19)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
-1	0	2	11,97	11,98	14,7	0	0	7	3,307	3,309	7,4
0	0	2	11,58	11,58	100	4	1	3	3,170	3,172	5,1
-2	0	2	9,96	9,96	44,7	-3	0	8	3,044	3,045	4,9
2	0	2	7,19	7,19	5,3	-7	1	2	2,887	2,888	2,9
-2	0	4	6,00	5,99	8,3	-2	1	7	2,862	2,861	3,3
0	0	4	5,80	5,79	8,3	3	1	6	2,636	2,635	3
1	1	0	4,90	4,91	0,3	5	0	6	2,605	2,607	2,8
1	1	0	4,90	4,91	3,3	-1	1	8	2,568	2,568	2,8
-3	0	5	4,69	4,68	6,6	0	2	0	2,509	2,508	6
-2	1	1	4,63	4,64	9,1	-1	2	2	2,454	2,455	2,6
2	1	1	4,42	4,42	4,9	-6	1	8	2,433	2,434	2,7
3	1	0	4,22	4,22	48,8	7	1	3	2,428	2,428	2,9
-6	0	2	4,12	4,12	5,6	0	2	3	2,386	2,386	1,9
-6	0	1	4,07	4,07	6,7	-1	2	4	2,320	2,319	2,2
6	0	0	3,910	3,912	5,4	-10	0	8	2,192	2,191	1,8
-4	1	2	3,861	3,862	25,2	-1	1	10	2,149	2,150	1,8
-4	0	6	3,823	3,824	21,5	0	2	6	2,104	2,103	1,7
-3	1	4	3,724	3,726	4,6	-11	1	4	2,047	2,049	1,9
1	1	4	3,625	3,627	3,3	-4	0	12	2,033	2,033	3,5
-6	0	5	3,598	3,598	3,6	-8	2	1	1,932	1,933	2,2
-5	1	2	3,514	3,514	4,7	-13	0	4	1,901	1,902	1,7
-1	0	7	3,429	3,429	8,4	-12	1	6	1,873	1,874	0,2
2	0	6	3,367	3,367	10,1	-9	0	12	1,854	1,855	0,2
7	0	0	3,354	3,354	8,2	-11	1	9	1,838	1,839	1,5

Figure 3. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe ZSM-12 silicique calcinée (échantillon BVHZ-24).

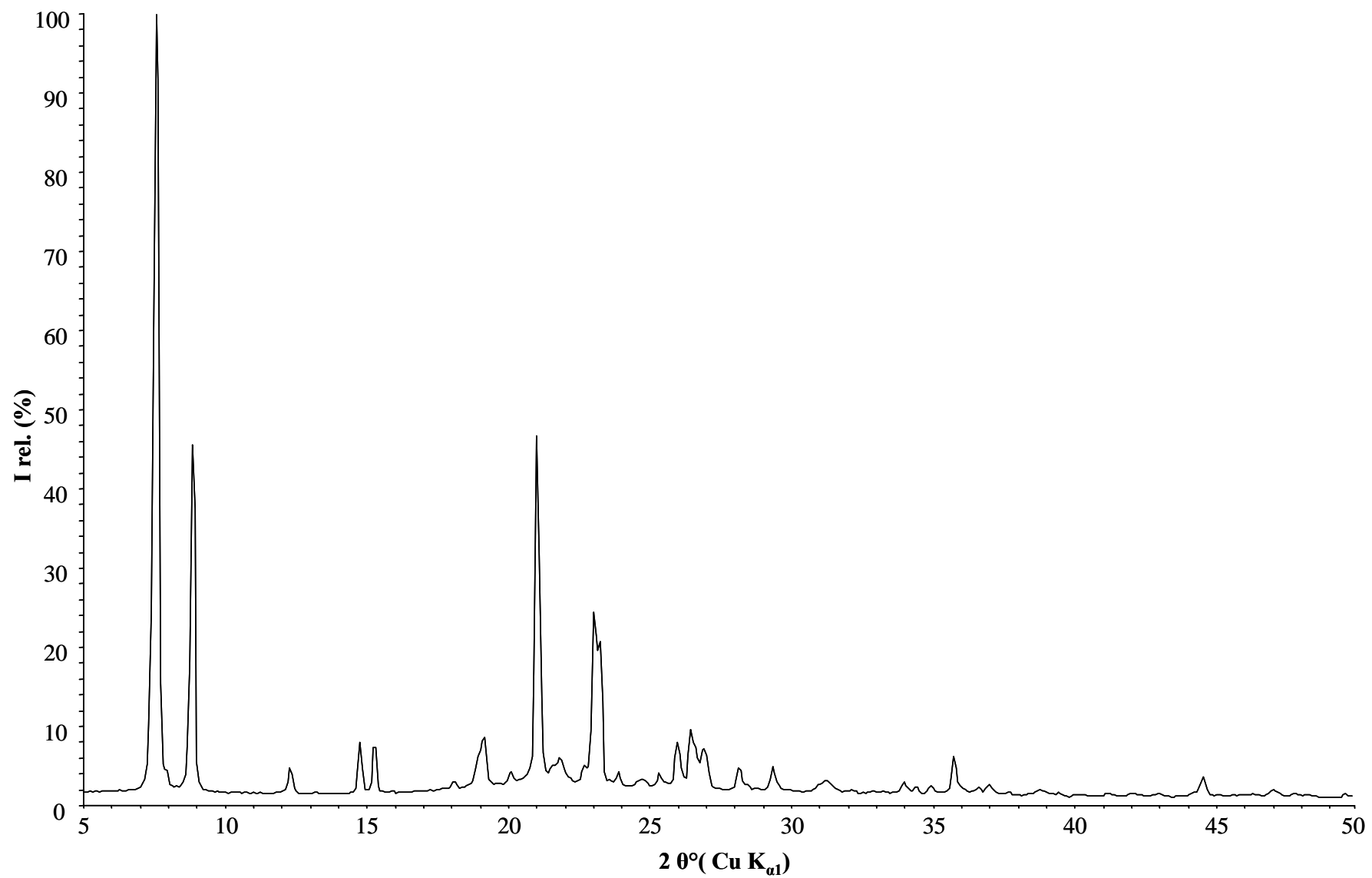


Tableau 4. Indexation du diffractogramme de poudre de la zéolithe SSZ-31 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-106 ; $a = 15,004(3) \text{ \AA}$, $b = 8,691(3) \text{ \AA}$, $c = 12,398(5) \text{ \AA}$, $\beta = 106,16(3)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
1	0	0	14,44	14,41	33,4
0	0	1	11,94	11,91	23,8
-1	0	1	10,79	10,77	15,9
1	0	1	8,12	8,14	5,3
2	0	1	5,52	5,52	0,9
1	0	2	5,03	5,03	9,2
3	0	0	4,81	4,80	16,3
1	1	2	4,36	4,35	11,6
-3	1	1	4,30	4,31	11,1
3	1	0	4,20	4,20	100
-1	0	3	4,13	4,13	16,5
-1	2	1	4,03	4,03	17,6
0	0	3	3,967	3,970	67,3
-3	1	2	3,914	3,913	13,7
-1	1	3	3,735	3,732	8,8
4	0	0	3,602	3,603	21,9
1	0	3	3,583	3,580	16,5
4	1	0	3,328	3,328	7
5	0	0	2,883	2,882	12,4
5	1	0	2,735	2,736	6,2
-5	2	1	2,469	2,468	4,6
-3	0	5	2,419	2,419	5,5
-6	1	2	2,385	2,385	5,1
-6	0	3	2,366	2,367	4,4
1	4	1	2,099	2,099	6,1
-5	3	2	2,062	2,062	5,4
1	1	6	1,851	1,853	4,3

Figure 4. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe SSSZ-31 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-106).

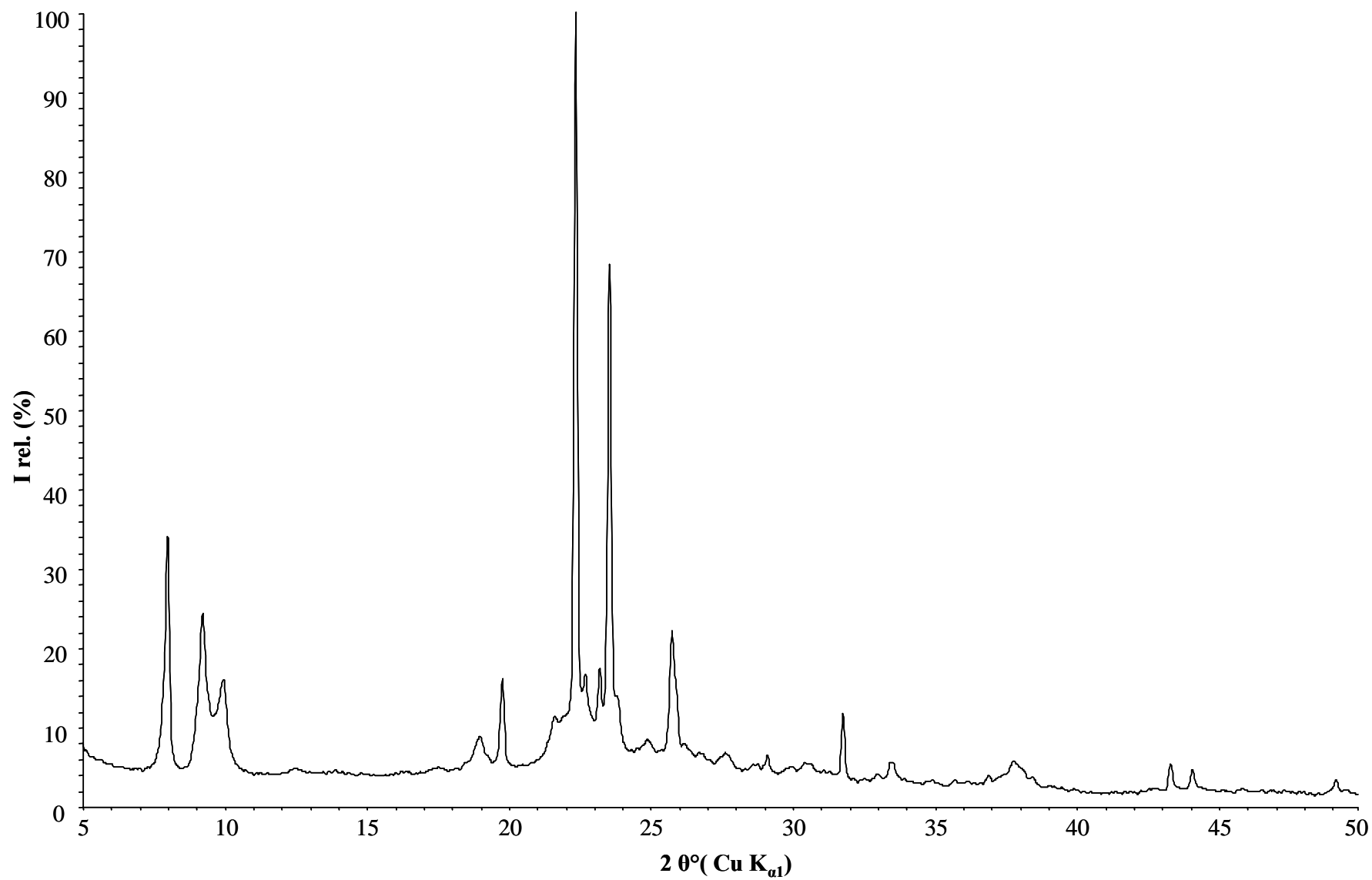


Tableau 5. Indexation du diffractogramme de poudre de la zéolithe SSZ-31 silicique calcinée (échantillon BVHZ-106 ; $a = 14,978(3) \text{ \AA}$, $b = 8,3900(22) \text{ \AA}$, $c = 12,385(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106,21(3)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
1	0	0	14,37	14,38	100
0	0	1	11,86	11,89	68,7
-1	0	1	10,73	10,76	39
1	0	1	8,12	8,12	7,8
-2	0	1	7,09	7,09	5,2
-1	0	2	6,13	6,13	5,8
0	0	2	5,95	5,95	7,2
1	0	2	5,02	5,02	8,5
3	0	0	4,79	4,79	9,8
1	1	2	4,30	4,31	11
0	2	0	4,20	4,20	89,6
-1	0	3	4,13	4,13	12,9
1	2	0	4,02	4,03	14,5
0	2	1	3,952	3,956	48,3
-1	2	1	3,908	3,908	9,3
-4	0	1	3,744	3,743	7,7
-2	1	3	3,586	3,590	13,4
-4	0	2	3,546	3,546	11,4
3	0	2	3,306	3,308	5,9
5	0	0	2,876	2,877	9,7
-5	0	3	2,717	2,716	5,8
-1	0	5	2,460	2,460	4,4
-3	0	5	2,415	2,416	4,8
-5	2	2	2,402	2,402	5,6
0	0	5	2,380	2,379	4,8
0	4	0	2,099	2,098	5,9
-7	1	1	2,062	2,062	5,2
-2	2	6	1,851	1,852	4,1

Figure 5. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe SSSZ-31 silicique calcinée (échantillon BVHZ-106).

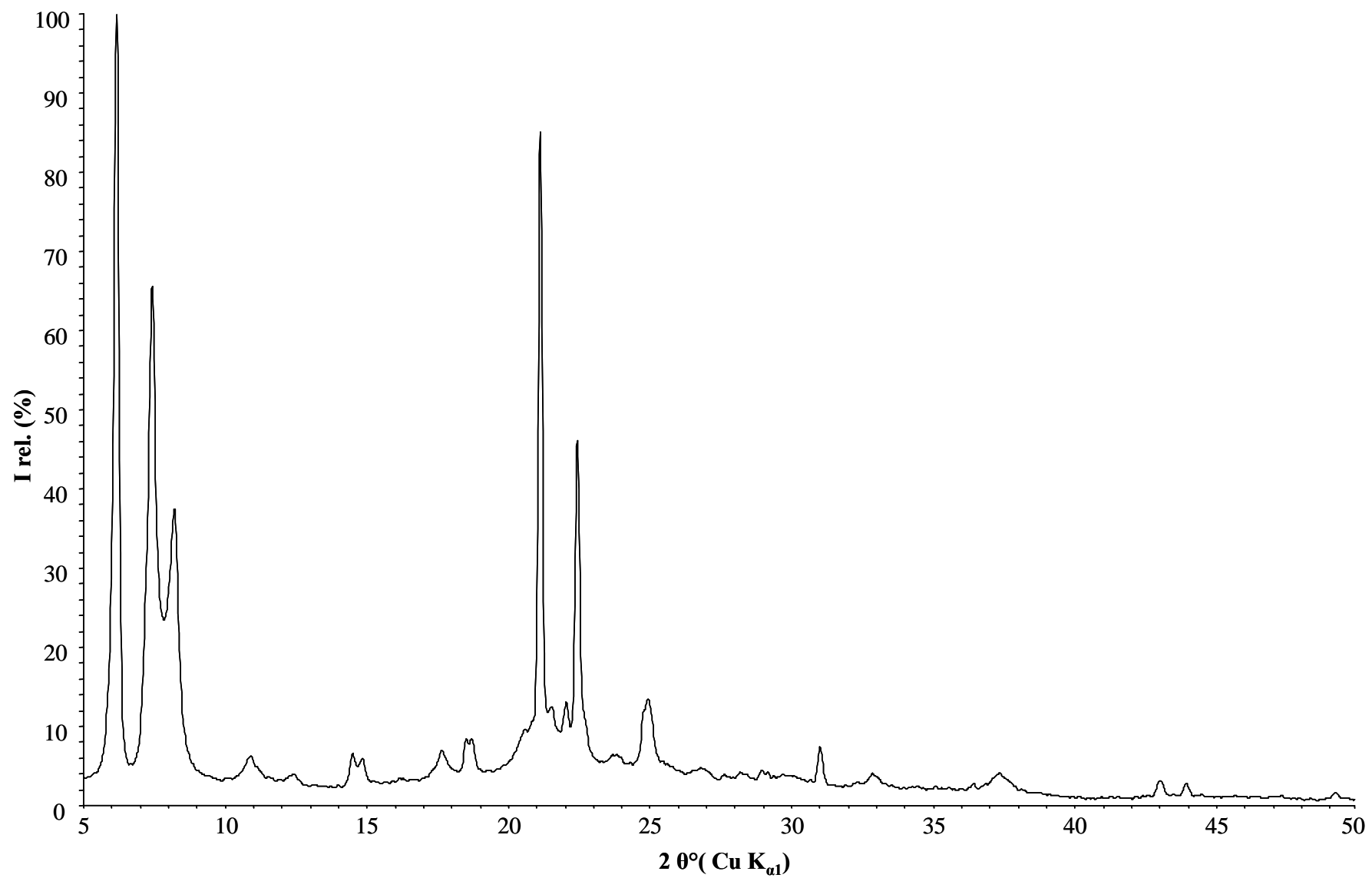


Tableau 6. Indexation du diffractogramme de poudre de la zéolithe SSZ-35 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-245 ; $a = 13,6170(14) \text{ \AA}$, $b = 18,4452(14) \text{ \AA}$, $c = 7,4337(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 96,952(9)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
1	1	0	10,91	10,90	100	3	5	0	2,854	2,854	5,1
0	2	0	9,22	9,22	5,2	0	6	1	2,838	2,838	3,8
0	0	1	7,38	7,38	4	2	6	0	2,798	2,798	3,4
-1	1	1	6,41	6,41	5,4	4	4	0	2,726	2,726	4,1
1	1	1	5,85	5,85	7,4	-2	6	1	2,660	2,661	4,2
0	2	1	5,76	5,76	12	-4	4	1	2,642	2,642	5,7
1	3	0	5,60	5,60	8,7	3	5	1	2,596	2,596	3,9
2	2	0	5,45	5,45	8,6	2	4	2	2,564	2,564	5
-2	0	1	5,32	5,31	5,9	4	4	1	2,479	2,479	4,6
2	0	1	4,71	4,71	17,8	0	0	3	2,460	2,460	4,3
-2	2	1	4,60	4,60	19,2	5	1	1	2,424	2,423	2,9
-1	3	1	4,57	4,57	50,3	-2	0	3	2,407	2,407	3,1
3	1	0	4,38	4,38	22,2	-3	1	3	2,261	2,261	2,4
2	2	1	4,20	4,19	5,4	0	8	1	2,200	2,201	2,3
-3	1	1	3,975	3,975	13	2	8	0	2,181	2,182	3,8
0	4	1	3,911	3,911	26,2	0	4	3	2,171	2,170	2,8
2	4	0	3,809	3,809	13,9	4	6	1	2,126	2,125	2,3
3	3	0	3,634	3,634	6,4	6	0	1	2,085	2,085	3,9
-1	1	2	3,602	3,603	23,4	-1	5	3	2,054	2,054	3
3	1	1	3,585	3,584	22,7	5	5	1	2,038	2,038	2,6
1	5	0	3,560	3,559	16	-4	6	2	2,010	2,010	2,4
-2	4	1	3,483	3,483	11,3	1	5	3	1,993	1,994	2,4
0	2	2	3,425	3,426	10,1	-1	9	1	1,963	1,963	4,4
1	1	2	3,394	3,396	22,7	3	3	3	1,951	1,951	2,5
4	0	0	3,377	3,379	12,2	-4	4	3	1,920	1,922	2,5
-2	2	2	3,204	3,204	14	4	2	3	1,844	1,845	2,4
0	6	0	3,076	3,074	11,2	-7	3	1	1,837	1,838	2,5
1	3	2	3,011	3,012	10,8	-3	9	1	1,831	1,831	2,6
4	0	1	2,941	2,941	5,8						

Figure 6. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe SSZ-35 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-245).

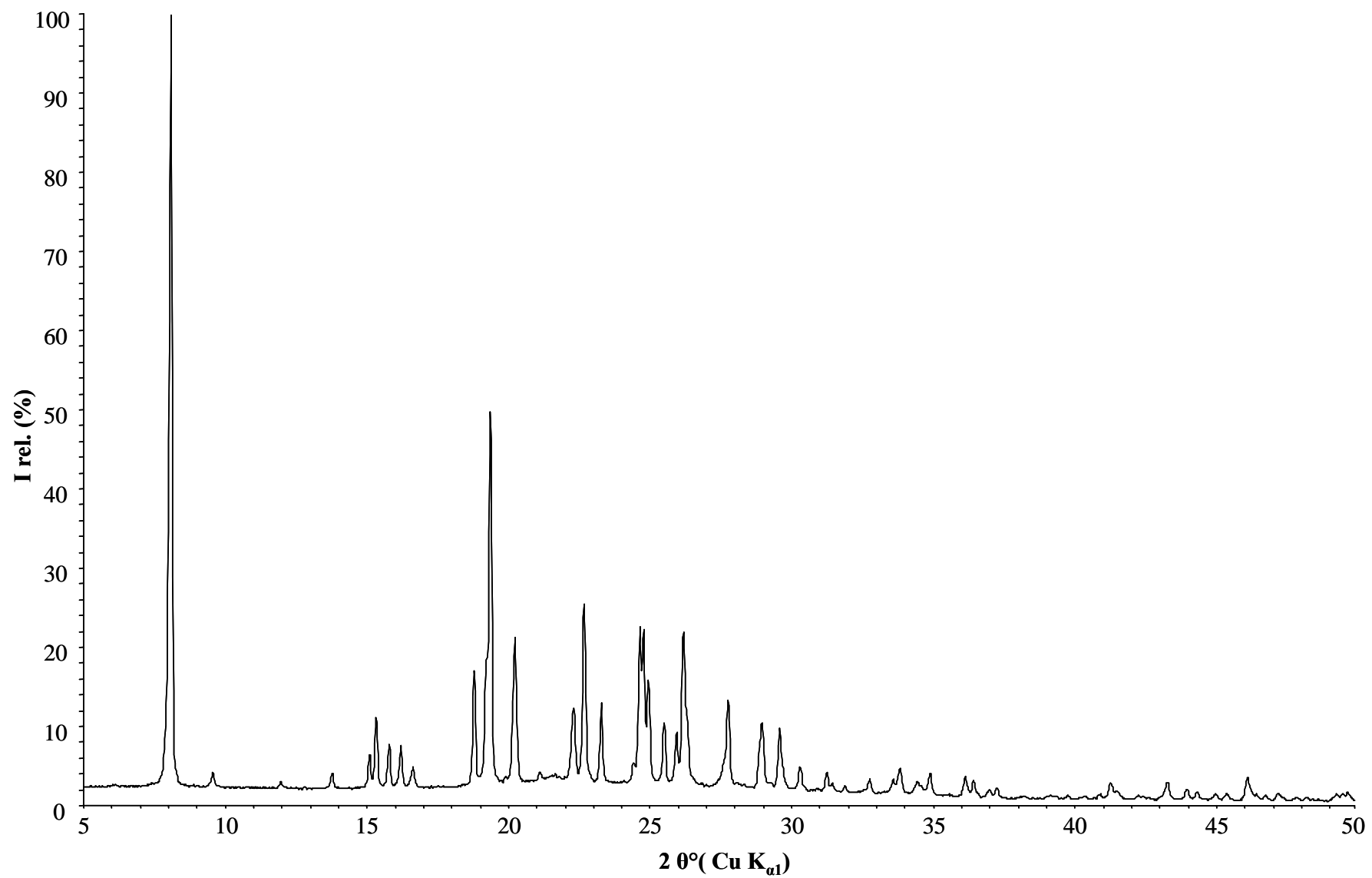


Tableau 7. Indexation du diffractogramme de poudre de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-247, Si/Al = 17,5 ; $a = 13,919(4)$ Å, $b = 18,019(3)$ Å, $c = 7,4018(13)$ Å, $\alpha = 91,399(23)^\circ$, $\beta = 98,821(22)^\circ$, $\gamma = 89,753(23)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
1	1	0	10,97	10,93	100	0	6	0	3,004	3,002	11,3
0	2	0	9,02	9,01	12	1	-3	2	2,989	2,991	7,9
0	0	1	7,30	7,31	5,4	4	0	1	2,942	2,943	10,8
0	-2	1	5,75	5,74	10,2	3	5	0	2,834	2,834	1,8
0	2	1	5,62	5,61	6,5	-3	5	0	2,831	2,832	2,2
-1	3	0	5,49	5,50	10,3	0	6	1	2,755	2,754	3
-2	0	1	5,45	5,44	7,3	-4	0	2	2,724	2,722	3,5
-2	-2	1	4,70	4,70	10,3	-5	-1	1	2,687	2,689	8
2	0	1	4,67	4,67	20,3	-1	-5	2	2,606	2,605	3,7
-1	-3	1	4,59	4,59	22,3	2	-6	1	2,542	2,542	3,9
-1	3	1	4,48	4,48	39,5	-5	3	0	2,501	2,500	3
3	1	0	4,45	4,44	26,3	-5	3	1	2,465	2,465	3,2
-3	-1	1	4,09	4,09	17,8	5	-1	1	2,433	2,434	3,4
-3	1	1	4,06	4,06	5,3	-2	0	3	2,418	2,417	5,8
0	-4	1	3,875	3,876	18	-2	-2	3	2,350	2,349	2,7
0	4	1	3,798	3,794	12	6	0	0	2,292	2,292	3
2	4	0	3,768	3,769	8,2	-4	-6	1	2,237	2,238	2,2
0	0	2	3,654	3,656	4,2	-4	6	1	2,212	2,212	2,4
-1	-1	2	3,617	3,619	7,1	-3	-7	1	2,207	2,206	2,6
3	-1	1	3,578	3,577	19,6	2	0	3	2,193	2,194	2,1
-2	-4	1	3,501	3,502	5	1	3	3	2,163	2,163	2,4
-1	5	0	3,482	3,485	14,5	2	-2	3	2,4	2,143	2,142
-2	4	1	3,439	3,439	21,8	0	8	1	2,7	2,137	2,138
-3	3	1	3,409	3,410	8,8	0	4	3	2	2,123	2,122
0	2	2	3,359	3,360	13,3	6	0	1	7,8	2,098	2,098
1	1	2	3,334	3,333	5,2	2	-8	1	1,8	2,040	2,040
-4	0	1	3,312	3,313	7	-7	-1	1	2,8	1,965	1,965
-2	-2	2	3,252	3,251	14,3	5	3	2	3,1	1,934	1,934
-2	2	2	3,201	3,201	10,5	3	3	3	3,8	1,910	1,909
-1	5	1	3,163	3,165	5,3	-4	8	0	1,9	1,883	1,883
1	-5	1	3,125	3,127	4,9	-7	3	1	2,1	1,872	1,872
-3	-1	2	3,068	3,065	4	-7	-1	2	2,8	1,846	1,846
2	0	2	3,042	3,041	6,3	-2	0	4	2,8	1,838	1,838

Figure 7. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe SSZ-35 aluminosilicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-247).

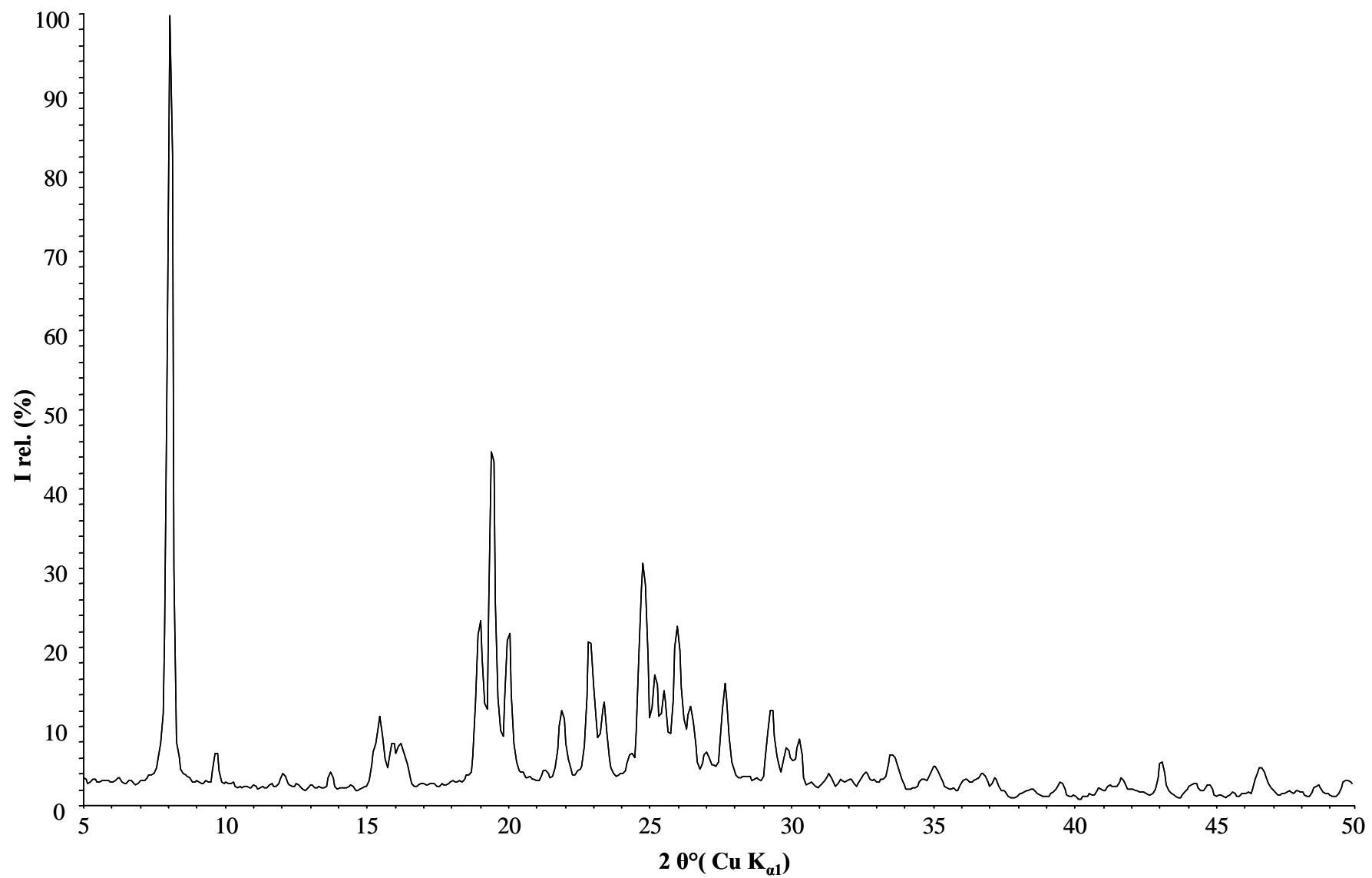


Tableau 8. Indexation du diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe ZSM-12 silicique fluoré “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-33 ; $a = 25,079(4)$ Å, $b = 5,0299(12)$ Å, $c = 24,461(4)$ Å, $\beta = 107,845(17)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
2	0	0	11,96	11,94	29,1	-2	0	8	3,053	3,051	5,5
0	0	2	11,67	11,64	39,3	-7	1	2	2,917	2,918	3,3
-2	0	2	10,03	10,01	21,4	-7	1	3	2,897	2,899	9,5
-4	0	2	6,13	6,13	3,1	-1	1	7	2,839	2,841	2,4
-2	0	4	6,01	6,01	3,3	7	1	0	2,823	2,823	2,3
0	0	4	5,83	5,82	4	-7	1	5	2,741	2,742	2,9
1	1	1	4,75	4,76	14,5	5	1	4	2,720	2,722	2,8
2	0	4	4,70	4,70	10,1	3	1	6	2,657	2,658	5,4
-1	1	2	4,64	4,64	11	-7	1	6	2,620	2,621	3,1
1	1	2	4,43	4,43	6,6	7	1	2	2,597	2,597	2,7
3	1	0	4,25	4,25	100	-1	1	8	2,576	2,578	2,7
-6	0	2	4,18	4,18	5,7	0	2	0	2,515	2,515	11,7
-2	0	6	4,07	4,08	6,5	-7	1	7	2,487	2,486	2,1
6	0	0	3,978	3,979	10,2	2	2	0	2,459	2,461	3,5
-6	0	4	3,881	3,886	47,3	-4	0	10	2,436	2,437	4,7
-4	0	6	3,834	3,834	35,2	-9	1	4	2,415	2,415	2,2
3	1	2	3,800	3,798	4,7	9	1	0	2,345	2,346	3,6
-3	1	4	3,737	3,737	4,3	5	1	6	2,337	2,338	3,1
1	1	4	3,645	3,647	5,6	2	2	3	2,304	2,304	2,4
-5	1	1	3,541	3,542	8	9	1	1	2,274	2,274	3,2
5	1	0	3,463	3,463	21,2	-3	1	10	2,200	2,200	2,4
2	0	6	3,396	3,397	15,5	-7	1	10	2,072	2,073	2,6
-6	0	6	3,335	3,336	11,8	-4	0	12	2,037	2,038	6,9
5	1	1	3,318	3,320	9,4	11	1	0	1,993	1,993	2,8
3	1	4	3,193	3,193	11	-12	0	8	1,942	1,943	3,5
5	1	2	3,133	3,134	3,9	3	1	10	1,914	1,914	2,7

Figure 8. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe ZSM-12 silicique fluoré “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-33).

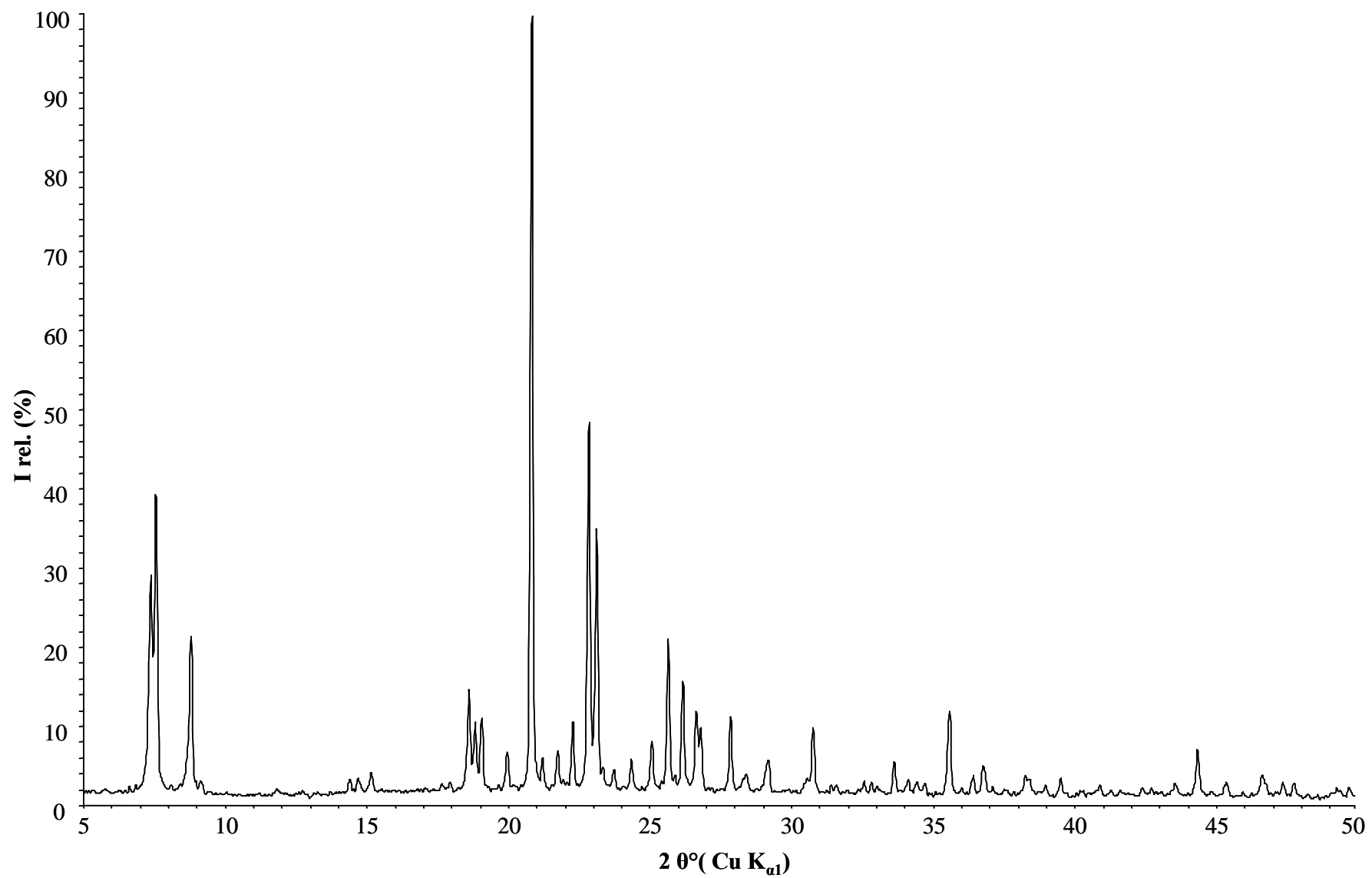


Tableau 9. Valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 pour la zéolithe Bêta purement silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-29).

d_{hkl} (Å)	I/I_0
12,465	35.74
11,580	20.97
8,801	5.48
6,543	3.42
4,414	5.43
4,159	20.53
3,963	100
3,913	9.13
3,510	10.33
3,273	13.06
3,124	4.83
3,102	5.88
3,011	15.26
2,942	5.56
2,683	9.7
2,572	3.83
2,486	3.26
2,078	7.97
2,047	2.26
1,877	2.22
1,840	2.68

Figure 9. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Bêta silicique fluoré “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-29).

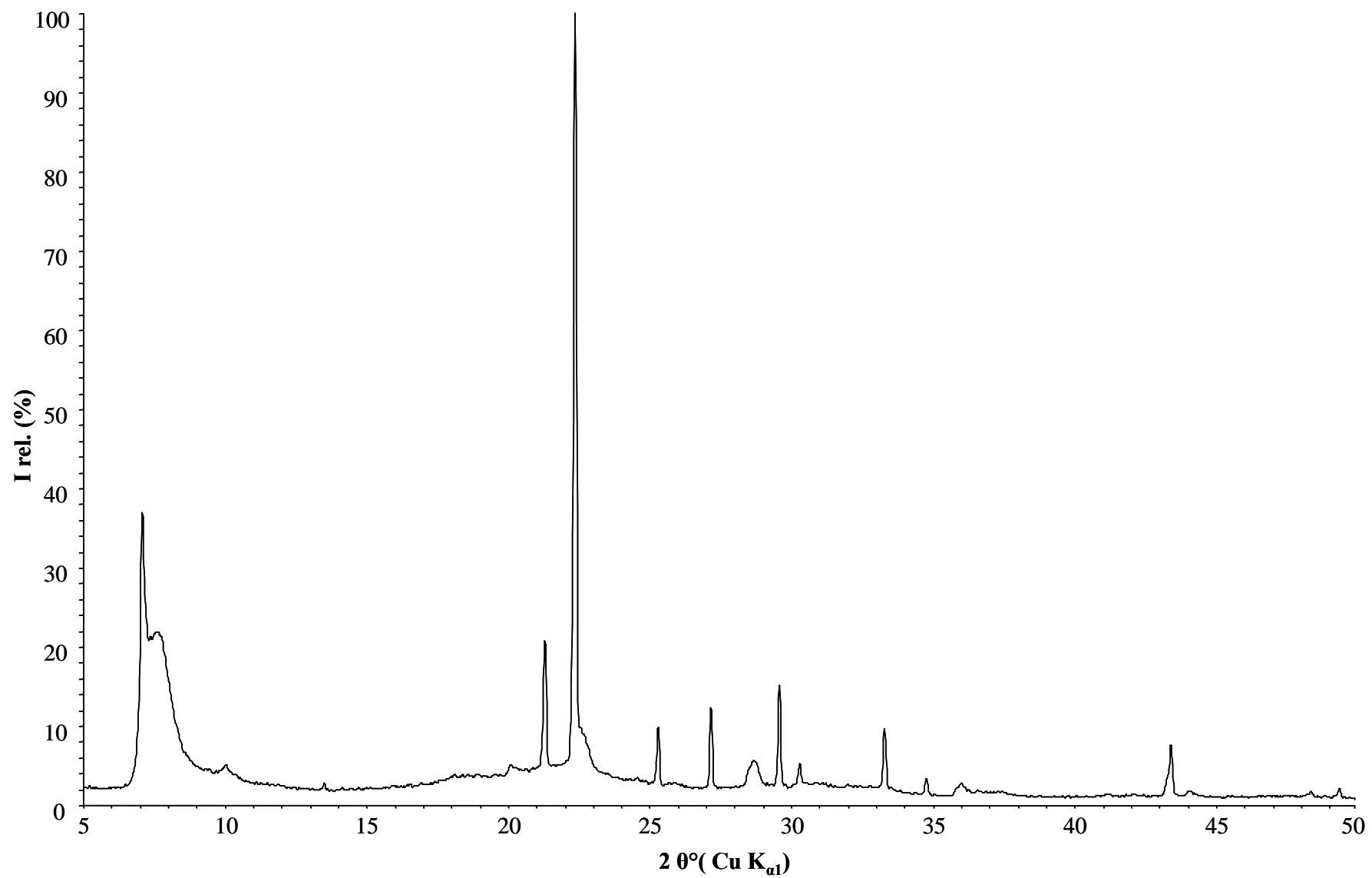


Tableau 10. Valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives I/I_0 pour la zéolithe Bêta purement silicique calcinée (échantillon BVHZ-29).

d_{hkl} (Å)	I/I_0
12.577	87.67
11.580	57.78
7.454	3.99
6.543	16.39
6.098	6.23
4.176	14.14
3.976	100
3.919	10.66
3.527	14.88
3.285	15.17
3.119	8.2
3.061	3.82
3.023	13.89
2.949	5.19
2.691	8.7
2.583	4.05
2.501	3.51
2.085	9.93
2.050	2.47
1.846	2.92

Figure 10. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Bêta silicique fluoré calcinée (échantillon BVHZ-29).

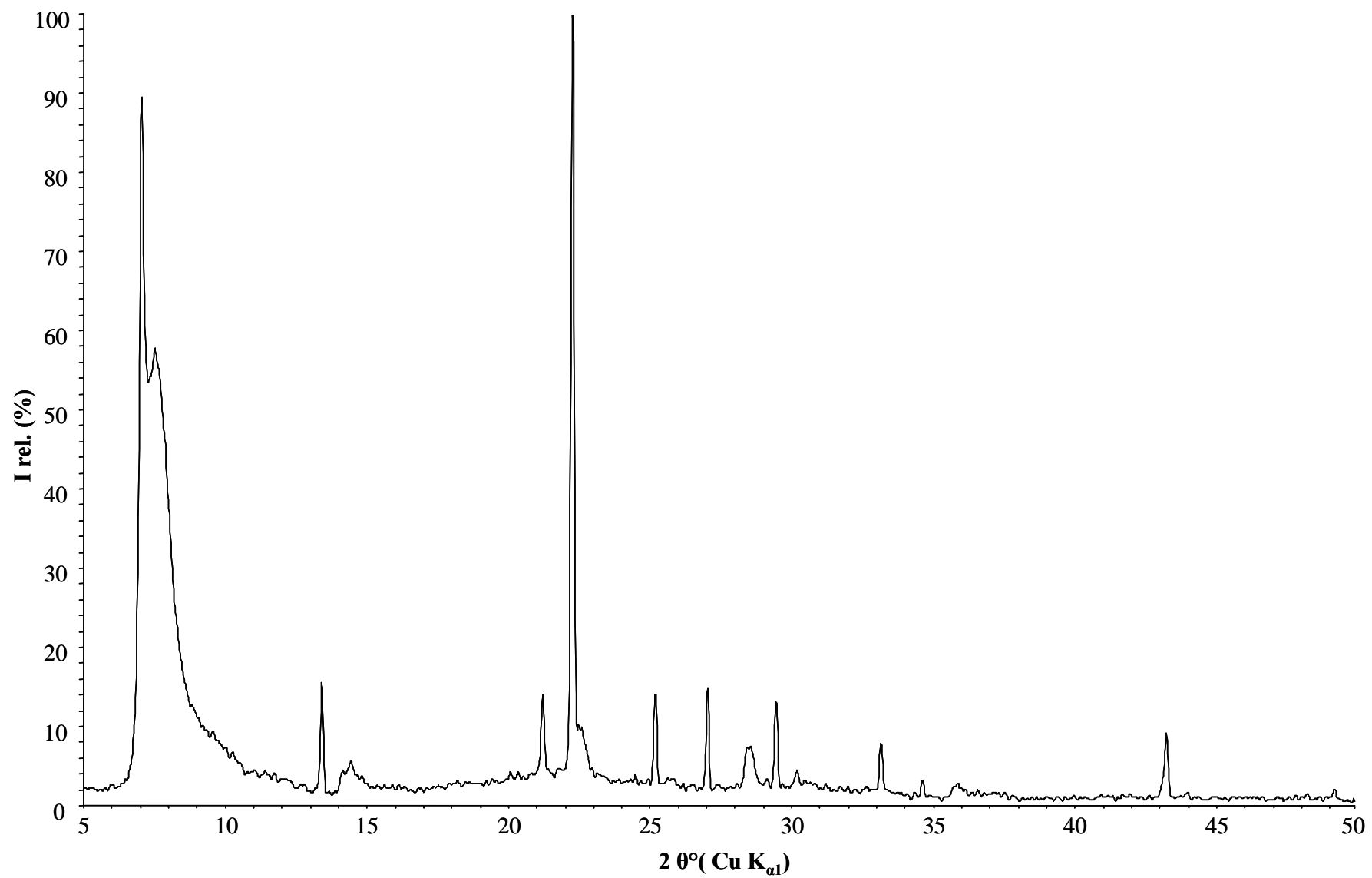


Tableau 11. Indexation du diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-70 ; $a = 11,3176(6)$ Å, $b = 11,4321(6)$ Å, $c = 7,4145(4)$ Å, $\alpha = 96,425(5)^\circ$, $\beta = 94,308(4)^\circ$, $\gamma = 104,631(5)^\circ$ et $V = 915,41(6)$ Å³).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
0	1	0	10,96	10,96	100	-3	0	1	3,400	3,400	7
1	0	0	10,89	10,89	75,1	1	0	2	3,358	3,359	16
-1	1	0	9,00	9,00	12,3	0	1	2	3,335	3,336	8,7
0	0	1	7,31	7,31	6,8	-2	-2	1	3,311	3,311	7,9
1	1	0	6,88	6,87	1,8	0	-2	2	3,253	3,253	15,1
0	-1	1	6,51	6,51	1,9	-2	0	2	3,199	3,199	14,1
-1	0	1	6,40	6,40	2,3	-3	2	1	3,160	3,161	6
1	0	1	5,79	5,79	6,4	-1	-3	1	3,123	3,125	4,9
0	1	1	5,74	5,73	12,2	0	3	1	3,103	3,105	1,9
-1	1	1	5,61	5,61	8,5	-3	-1	1	3,092	3,091	2,2
0	2	0	5,48	5,48	10,1	-1	-2	2	3,065	3,066	3,8
2	0	0	5,44	5,44	7,5	1	1	2	3,041	3,041	6,4
0	-2	1	4,70	4,70	10,3	-3	3	0	3,000	3,000	13,2
1	1	1	4,66	4,66	20,6	2	-1	2	2,987	2,988	10,1
-2	0	1	4,61	4,61	13,8	-1	2	2	2,939	2,938	10,1
1	-2	1	4,59	4,59	24,6	-1	4	0	2,839	2,841	3,4
-2	1	1	4,48	4,48	42	-4	1	0	2,823	2,821	1,9
1	2	0	4,44	4,45	23,5	-2	2	2	2,804	2,807	1,5
2	-1	1	4,31	4,31	1,9	3	-3	1	2,798	2,798	1,8
2	0	1	4,16	4,16	2,5	1	3	1	2,793	2,794	1,8
-1	-2	1	4,09	4,09	18,8	0	-3	2	2,780	2,781	1,7
-2	-1	1	4,06	4,06	5,7	-3	3	1	2,754	2,754	4,1
2	-2	1	3,871	3,872	21,3	0	4	0	2,740	2,741	3,9
-2	2	1	3,794	3,794	11,5	4	0	0	2,722	2,722	4,3
-1	3	0	3,776	3,777	8,1	-3	1	2	2,708	2,708	2,2
-3	1	0	3,753	3,753	7,9	0	-4	1	2,689	2,689	8,6
0	0	2	3,655	3,657	4,4	-4	0	1	2,646	2,646	2
0	-1	2	3,619	3,620	12	1	2	2	2,632	2,633	1,9
-1	0	2	3,583	3,585	17,9	-4	2	1	2,603	2,603	4
2	1	1	3,570	3,572	21,5	-3	-1	2	2,586	2,588	1,3
1	-3	1	3,507	3,507	7,4	4	-1	1	2,566	2,567	2,3
-2	3	0	3,487	3,489	10,2	-1	4	1	2,552	2,553	2,2
-3	2	0	3,477	3,477	14,1	3	-1	2	2,538	2,538	5,5
0	-3	1	3,461	3,462	9,4	-3	4	0	2,531	2,531	2,7
2	2	0	3,435	3,436	20,8	-4	3	0	2,524	2,524	2,1
1	-1	2	3,415	3,415	6,7	-2	4	1	2,512	2,512	1,5

Tableau 11 suite. Indexation du diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-70 ; $a = 11,3176(6)$ Å, $b = 11,4321(6)$ Å, $c = 7,4145(4)$ Å, $\alpha = 96,425(5)^\circ$, $\beta = 94,308(4)^\circ$, $\gamma = 104,631(5)^\circ$ et $V = 915,41(6)$ Å³).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
-1	3	2	2,501	2,502	2,6	-3	5	0	2,143	2,143	2,3
4	0	1	2,465	2,466	4,7	-5	3	0	2,135	2,134	2,6
0	4	1	2,459	2,459	5,4	3	-5	1	2,096	2,096	7,3
-1	0	3	2,437	2,436	2,8	4	-3	2	2,072	2,072	1,3
2	3	1	2,430	2,430	3,5	-5	3	1	2,063	2,063	2,3
-1	-1	3	2,417	2,417	6,2	2	3	2	2,036	2,037	2,4
4	-3	1	2,381	2,382	1,7	-4	-2	2	2,027	2,028	2,3
0	-2	3	2,349	2,349	2,3	-3	2	3	2,012	2,012	1,6
2	2	2	2,333	2,332	1,4	-5	1	2	1,994	1,993	2,3
-4	1	2	2,322	2,321	1,3	-3	-2	3	1,963	1,964	3,9
-1	-2	3	2,293	2,292	2,3	4	-5	1	1,934	1,934	3,4
3	3	0	2,290	2,291	2,4	3	0	3	1,930	1,930	2,5
-2	-1	3	2,277	2,278	2,1	-5	4	1	1,908	1,909	4,3
2	-5	1	2,210	2,210	2,8	-5	-1	2	1,882	1,882	2
2	-1	3	2,195	2,195	1,9	2	5	0	1,870	1,870	2,2
0	5	0	2,193	2,192	2,3	-3	-4	2	1,846	1,846	3,2
2	-2	3	2,164	2,164	2,4	-3	6	0	1,838	1,838	2,8

Figure 11. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 silicique “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-70).

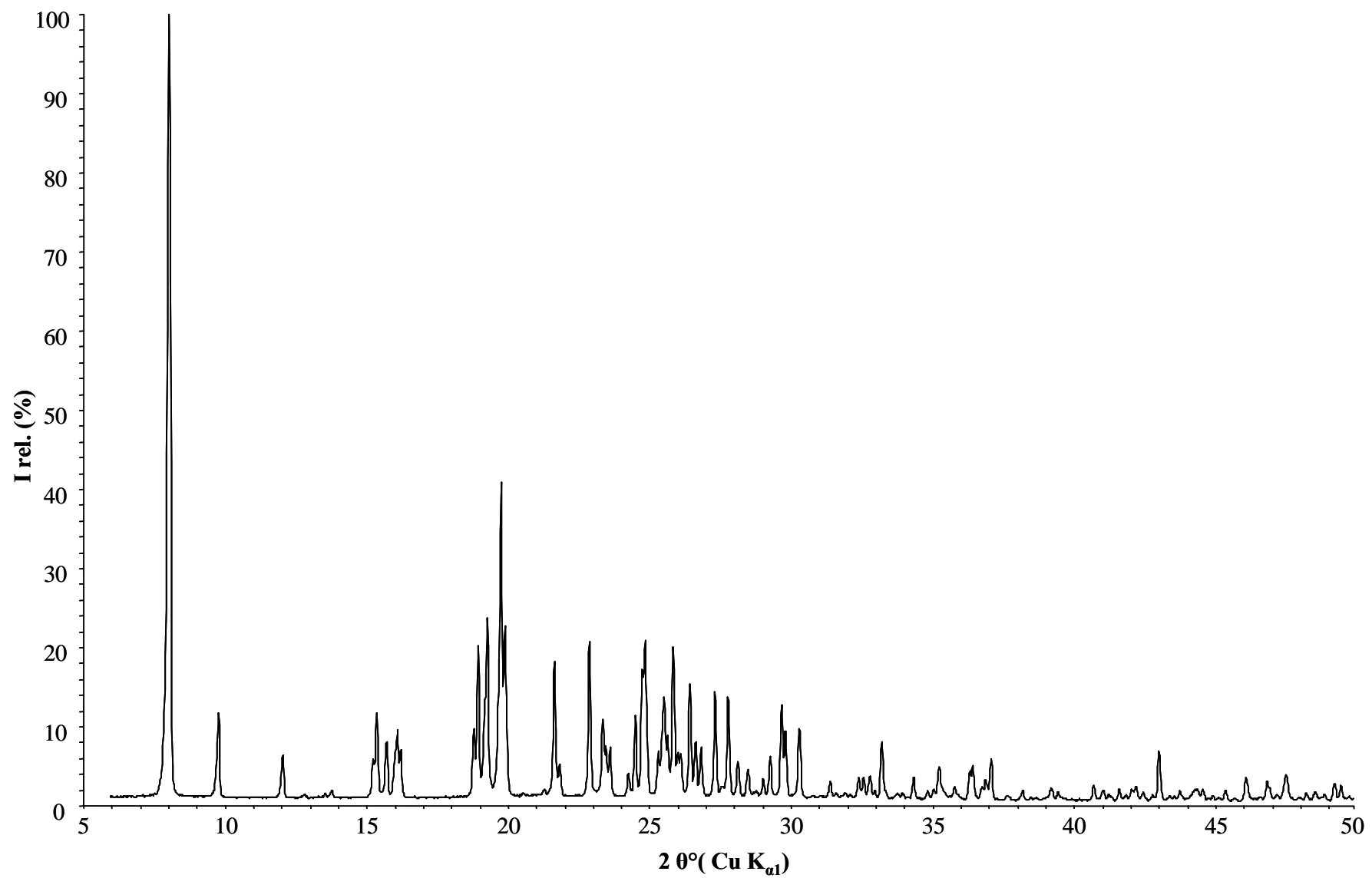


Tableau 12. Conditions d'enregistrement pour l'affinement Rietveld de la zéolithe Mu-26 "brute de synthèse" et principales caractéristiques cristallographiques.

Enregistrement	
diffractomètre	STOE STADI-P en mode Debye-Scherrer
Echantillon	capillaire (0,3 mm) en rotation
Longueur d'onde (Å)	Cu ($K_{\alpha 1}$) = 1,5406
domaine angulaire (2 theta (°))	5,0 – 90,0
largeur de pas (2 theta (°))	0,02
durée de pas (s)	46
Affinement	
formule chimique par maille	($C_{11}H_{22}NF$) [$Si_{16}O_{32}$]
groupe d'espace	P1
a (Å)	11,3249(9)
b (Å)	11,4378(10)
c (Å)	7,4052(6)
α (°)	96,4327(17)
β (°)	94,3143(16)
γ (°)	104,6294(14)
V (Å ³)	915,84(4)
nombre de réflexions observées	1532
nombre de réflexions contributives	1484
nombre de paramètres de structure	186
nombre de paramètres de profil	18
R_F	0,0632
R_F^2	0,1089
wRp	0,0980
Rp	0,0713
w R_{exp}	0,0279
χ^2	11,75

Tableau 13. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres d'agitation thermique isotropes ($\text{Å}^2 \times 10^2$) de la zéolithe Mu-26 "brute de synthèse".

Atomes	x	y	z	U _i	Fact. occ.
Si1	0,6579(14)	0,4238(14)	0,3404(21)	0,80(6) ^a	1
Si2	0,7384(14)	0,4768(15)	-0,0454(21)	0,80(6) ^a	1
Si3	0,4551(16)	0,7040(15)	0,1721(24)	0,80(6) ^a	1
Si4	0,6574(15)	0,9297(15)	0,3370(22)	0,80(6) ^a	1
Si5	0,4179(14)	0,4952(16)	0,4222(23)	0,80(6) ^a	1
Si6	0,5373(14)	0,5974(15)	-0,1964(21)	0,80(6) ^a	1
Si7	0,7296(16)	0,8247(14)	0,6959(22)	0,80(6) ^a	1
Si8	0,8642(14)	0,9377(14)	0,0685(23)	0,80(6) ^a	1
Si9	0,9527(14)	0,7085(14)	0,1244(21)	0,80(6) ^a	1
Si10	0,8739(14)	0,6534(15)	0,5124(21)	0,80(6) ^a	1
Si11	1,1585(14)	0,4284(14)	0,2965(21)	0,80(6) ^a	1
Si12	0,9436(14)	0,2049(14)	0,1280(22)	0,80(6) ^a	1
Si13	1,1915(14)	0,6312(16)	0,0400(23)	0,80(6) ^a	1
Si14	1,0717(14)	0,5328(15)	0,6597(21)	0,80(6) ^a	1
Si15	0,8799(16)	0,3061(14)	-0,2322(21)	0,80(6) ^a	1
Si16	0,7420(14)	0,1962(14)	0,3982(23)	0,80(6) ^a	1
O1	0,6878(21)	0,4241(21)	0,1322(19)	1,04(13) ^b	1
O2	0,5232(14)	0,4363(21)	0,3568(32)	1,04(13) ^b	1
O3	0,7594(19)	0,5363(17)	0,4609(25)	1,04(13) ^b	1
O4	0,6668(18)	0,2979(14)	0,4069(31)	1,04(13) ^b	1
O5	0,6274(18)	0,5122(22)	-0,1573(33)	1,04(13) ^b	1
O6	0,7779(21)	0,3713(19)	-0,1671(29)	1,04(13) ^b	1
O7	0,5298(18)	0,8455(17)	0,2299(34)	1,04(13) ^b	1
O8	0,4281(23)	0,6205(19)	0,3361(36)	1,04(13) ^b	1
O9	0,4735(23)	0,6254(24)	-0,0163(26)	1,04(13) ^b	1
O10	0,3220(14)	0,7229(20)	0,1116(33)	1,04(13) ^b	1
O11	0,7676(20)	0,9200(19)	0,2179(29)	1,04(13) ^b	1
O12	0,6455(16)	0,0661(11)	0,3633(30)	1,04(13) ^b	1
O13	0,6811(19)	0,8877(22)	0,5326(24)	1,04(13) ^b	1
O14	0,4340(17)	0,5272(20)	0,6409(21)	1,04(13) ^b	1
O15	0,6166(22)	0,7236(18)	-0,2497(36)	1,04(13) ^b	1
O16	0,7886(20)	0,9232(19)	-0,1289(22)	1,04(13) ^b	1
O17	0,9305(21)	0,7014(21)	0,3351(18)	1,04(13) ^b	1
O18	1,0871(15)	0,6969(21)	0,0938(32)	1,04(13) ^b	1
O19	0,8509(19)	0,5954(17)	0,0048(25)	1,04(13) ^b	1

^{a, b}. Les facteurs d'agitation thermique ont été contraints à être égaux pour ces atomes.

Tableau 13 suite. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres d'agitation thermique isotropes ($\text{Å}^2 \times 10^2$) de la zéolithe Mu-26 "brute de synthèse".

Atomes	x	y	z	U _i	Fact. occ.
O20	0,9384(18)	0,8357(14)	0,0709(34)	1,04(13) ^b	1
O21	0,9799(18)	0,6185(22)	0,6361(29)	1,04(13) ^b	1
O22	0,8321(21)	0,7616(18)	0,6246(29)	1,04(13) ^b	1
O23	1,0618(16)	0,2993(14)	0,2399(29)	1,04(13) ^b	1
O24	1,1732(21)	0,5070(18)	0,1295(27)	1,04(13) ^b	1
O25	1,1231(20)	0,5047(20)	0,4694(23)	1,04(13) ^b	1
O26	1,2884(12)	0,4015(17)	0,3553(28)	1,04(13) ^b	1
O27	0,8273(17)	0,2121(18)	0,2361(27)	1,04(13) ^b	1
O28	0,9589(16)	1,0692(11)	0,1140(31)	1,04(13) ^b	1
O29	0,9232(19)	0,2397(21)	-0,0721(21)	1,04(13) ^b	1
O30	1,1798(16)	0,5989(19)	-0,1805(20)	1,04(13) ^b	1
O31	0,9956(21)	0,4060(17)	-0,2827(34)	1,04(13) ^b	1
O32	0,8251(19)	0,2100(18)	0,5878(22)	1,04(13) ^b	1
C1	0,303(6)	-0,136(4)	-0,393(9)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C2	0,412(5)	-0,048(5)	-0,268(8)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C3	0,440(4)	0,089(5)	-0,256(7)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C4	0,226(4)	0,048(5)	-0,460(6)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C5	0,189(4)	-0,086(5)	-0,427(8)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C6	0,304(6)	0,227(5)	-0,243(7)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C7	0,285(5)	0,206(6)	-0,048(7)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C8	0,334(6)	0,111(5)	0,052(5)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C9	0,275(6)	0,022(5)	-0,118(6)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C10	0,491(5)	0,124(6)	-0,055(8)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
C11	0,107(5)	0,081(6)	-0,437(9)	6,1(8) ^c	1,219(8) ^d
N1	0,307(4)	0,096(4)	-0,281(6)	6,1(8)	1,219(8) ^d
F1	0,5982(26)	0,7025(29)	0,236(4)	6,2(13)	1

^{b, c} Les facteurs d'agitation thermique ont été contraints à être égaux pour ces atomes.

^d la valeur de 1,219(8) obtenue pour les atomes du structurant organique est due à la présence des protons.

Tableau 14. Principales distances interatomiques de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse”.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Si1-O1	1,597(12)	Si8-O11	1,609(12)	Si15-O29	1,587(12)
Si1-O2	1,581(12)	Si8-O16	1,610(12)	Si15-O31	1,591(12)
Si1-O3	1,613(12)	Si8-O20	1,607(12)	Si15-O32	1,610(12)
Si1-O4	1,607(12)	Si8-O28	1,599(12)	<Si15-O>	1,598
<Si1-O>	1,600	<Si8-O>	1,606	Si16-O4	1,605(12)
Si2-O1	1,592(12)	Si9-O17	1,598(12)	Si16-O12	1,595(12)
Si2-O5	1,611(12)	Si9-O18	1,602(12)	Si16-O27	1,600(12)
Si2-O6	1,594(12)	Si9-O19	1,623(12)	Si16-O32	1,599(12)
Si2-O19	1,601(12)	Si9-O20	1,602(12)	<Si16-O>	1,600
<Si2-O>	1,600	<Si9-O>	1,606	C1-C2	1,599(27)
Si3-O7	1,611(13)	Si10-O3	1,592(12)	C1-C5	1,685(25)
Si3-O8	1,633(13)	Si10-O17	1,598(12)	C2-C3	1,528(26)
Si3-O9	1,624(12)	Si10-O21	1,609(12)	C3-C10	1,558(28)
Si3-O10	1,624(13)	Si10-O22	1,599(12)	C4-C5	1,530(27)
<Si3-O>	1,623	<Si10-O>	1,600	C4-C11	1,542(28)
Si3-F1	1,725(27)	Si11-O23	1,584(12)	C6-C7	1,541(25)
Si4-O7	1,607(12)	Si11-O24	1,606(12)	C7-C8	1,686(25)
Si4-O11	1,602(11)	Si11-O25	1,600(12)	C8-C9	1,524(24)
Si4-O12	1,596(12)	Si11-O26	1,627(12)	<C-C>	1,577
Si4-O13	1,598(12)	<Si11-O>	1,604	C3-N1	1,602(23)
<Si4-O>	1,601	Si12-O23	1,587(12)	C4-N1	1,568(22)
Si5-O2	1,595(12)	Si12-O27	1,604(12)	C6-N1	1,584(24)
Si5-O8	1,610(12)	Si12-O28	1,609(12)	C9-N1	1,607(24)
Si5-O14	1,608(12)	Si12-O29	1,587(12)	<C-N>	1,590
Si5-O26	1,590(12)	<Si12-O>	1,597		
<Si5-O>	1,601	Si13-O10	1,588(12)		
Si6-O5	1,612(12)	Si13-O18	1,620(12)		
Si6-O9	1,603(12)	Si13-O24	1,605(12)		
Si6-O14	1,600(12)	Si13-O30	1,626(12)		
Si6-O15	1,599(12)	<Si13-O>	1,610		
<Si6-O>	1,604	Si14-O21	1,608(12)		
Si7-O13	1,607(12)	Si14-O25	1,607(12)		
Si7-O15	1,595(12)	Si14-O30	1,608(12)		
Si7-O16	1,604(12)	Si14-O31	1,603(12)		
Si7-O22	1,601(12)	<Si14-O>	1,607		
<Si7-O>	1,602	Si15-O6	1,605(12)		

Tableau 15. Principaux angles de liaisons de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse”.

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
O1-Si1-O2	110,7(10)	O14-Si5-O26	109,7(10)
O1-Si1-O3	107,5(9)	<O-Si5-O>	109,5
O1-Si1-O4	108,8(10)	O5-Si6-O9	110,0(10)
O2-Si1-O3	111,6(10)	O5-Si6-O14	108,1(10)
O2-Si1-O4	107,9(10)	O5-Si6-O15	109,2(10)
O3-Si1-O4	110,4(10)	O9-Si6-O14	109,2(10)
<O-Si1-O>	109,5	O9-Si6-O15	109,2(10)
O1-Si2-O5	107,6(10)	O14-Si6-O15	111,1(10)
O1-Si2-O6	108,3(10)	<O-Si6-O>	109,5
O1-Si2-O19	111,1(10)	O13-Si7-O15	108,9(10)
O5-Si2-O6	109,9(10)	O13-Si7-O16	110,9(10)
O5-Si2-O19	109,1(10)	O13-Si7-O22	108,4(10)
O6-Si2-O19	110,8(10)	O15-Si7-O16	109,6(10)
<O-Si2-O>	109,5	O15-Si7-O22	110,3(10)
O7-Si3-O8	117,9(14)	O16-Si7-O22	108,7(10)
O7-Si3-O9	122,7(16)	<O-Si7-O>	109,5
O8-Si3-O9	113,9(15)	O11-Si8-O16	108,2(10)
<O-Si3-O>	118,2	O11-Si8-O20	109,3(10)
O8-Si3-O10	100,7(14)	O11-Si8-O28	109,8(10)
O7-Si3-O10	97,8(11)	O16-Si8-O20	110,3(10)
O9-Si3-O10	95,0(14)	O16-Si8-O28	110,2(10)
<O-Si3-O>	97,8	O20-Si8-O28	108,9(9)
O9-Si3-F1	83,1(14)	<O-Si8-O>	109,5
O7-Si3-F1	80,7(14)	O17-Si9-O18	110,6(10)
O8-Si3-F1	82,8(14)	O17-Si9-O19	106,8(9)
<O-Si3-F1>	82,2	O17-Si9-O20	109,4(10)
O10-Si3-F1	176,5(17)	O18-Si9-O19	109,5(10)
O7-Si4-O11	109,4(10)	O18-Si9-O20	109,3(9)
O7-Si4-O12	106,9(9)	O19-Si9-O20	111,3(10)
O7-Si4-O13	111,0(10)	<O-Si9-O>	109,5
O11-Si4-O12	109,8(10)	O3-Si10-O17	111,5(10)
O11-Si4-O13	110,0(10)	O3-Si10-O21	110,0(10)
O12-Si4-O13	109,5(10)	O3-Si10-O22	110,1(10)
<O-Si4-O>	109,4	O17-Si10-O21	107,7(10)
O2-Si5-O8	109,2(10)	O17-Si10-O22	108,2(10)
O2-Si5-O14	109,9(10)	O21-Si10-O22	109,2(9)
O2-Si5-O26	108,9(10)	<O-Si10-O>	109,5
O8-Si5-O14	108,5(10)		
O8-Si5-O26	110,6(10)		

Tableau 15 suite. Principaux angles de liaisons de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse”.

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
O23-Si11-O24	111,4(10)	O4-Si16-O12	107,6(9)
O23-Si11-O25	112,4(10)	O4-Si16-O27	109,2(10)
O23-Si11-O26	106,4(9)	O4-Si16-O32	110,5(10)
O24-Si11-O25	111,0(10)	O12-Si16-O27	109,8(10)
O24-Si11-O26	108,3(10)	O12-Si16-O32	109,9(10)
O25-Si11-O26	107,0(10)	O27-Si16-O32	109,8(10)
<O-Si11-O>	109,5	<O-Si16-O>	109,5
O23-Si12-O27	108,1(10)	C2-C3-N1	105,9(11)
O23-Si12-O28	110,2(9)	C2-C3-C10	106,4(11)
O23-Si12-O29	110,5(10)	N1-C3-C10	109,0(11)
O27-Si12-O28	108,6(9)	C2-C1-C5	116,5(12)
O27-Si12-O29	110,2(10)	C1-C2-C3	114,8(11)
O28-Si12-O29	109,1(10)	C3-N1-C4	111,8(9)
<O-Si12-O>	109,5	C3-N1-C6	114,0(10)
O10-Si13-O18	109,0(10)	C3-N1-C9	99,8(9)
O10-Si13-O24	111,7(10)	C4-N1-C6	109,7(9)
O10-Si13-O30	109,8(10)	C4-N1-C9	112,0(9)
O18-Si13-O24	109,1(10)	C6-N1-C9	109,2(9)
O18-Si13-O30	108,1(10)	N1-C4-C5	105,1(10)
O24-Si13-O30	109,1(10)	N1-C4-C11	114,0(12)
<O-Si13-O>	109,5	C5-C4-C11	112,1(11)
O21-Si14-O25	109,6(10)	C1-C5-C4	108,9(10)
O21-Si14-O30	109,1(10)	N1-C6-C7	103,0(11)
O21-Si14-O31	109,1(10)	C6-C7-C8	108,5(11)
O25-Si14-O30	111,8(10)	C7-C8-C9	102,2(10)
O25-Si14-O31	108,4(10)	N1-C9-C8	102,2(10)
O30-Si14-O31	108,8(9)		
<O-Si14-O>	109,5		
O6-Si15-O29	109,8(10)		
O6-Si15-O31	109,8(10)		
O6-Si15-O32	108,8(10)		
O29-Si15-O31	109,7(10)		
O29-Si15-O32	110,2(9)		
O31-Si15-O32	108,5(10)		
<O-Si15-O>	109,5		

Figure 12. Affinement Rietveld de la zéolithe Mu-26 “brute de synthèse” : diffractogramme simulé (vert), expérimental (rouge) et différence (violet). Les traits verticaux représentant les positions des raies théoriques.

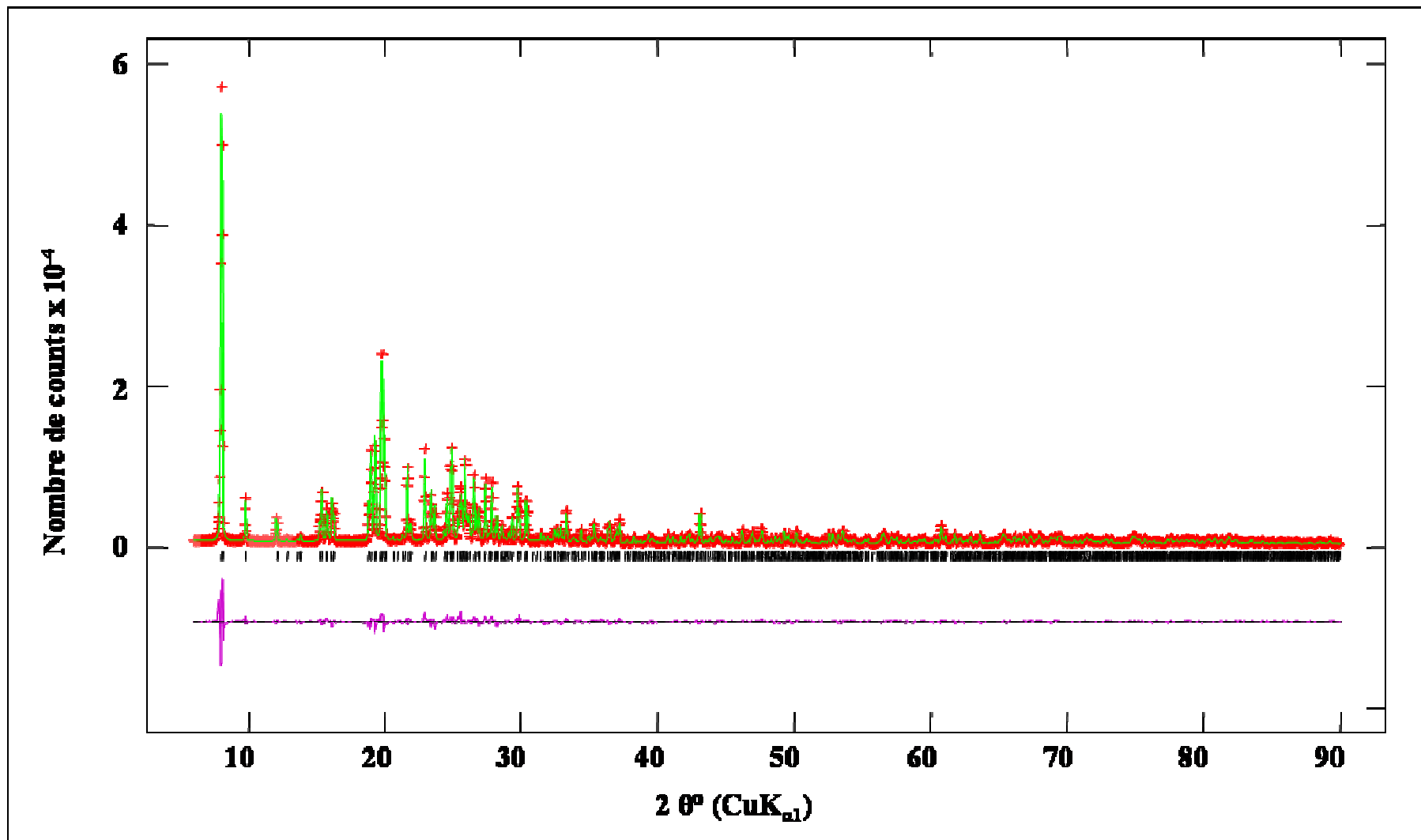


Tableau 16. Indexation du diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 silicique calcinée (échantillon BVHZ-70 ; $a = 11,4174(23) \text{ \AA}$, $b = 11,5317(25) \text{ \AA}$, $c = 7,3877(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,713(21)^\circ$, $\beta = 96,057(22)^\circ$, $\gamma = 104,925(18)^\circ$ et $V = 928,5(3) \text{ \AA}^3$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
0	1	0	11,05	11,07	100	-4	0	1	2,680	2,679	2,9
-1	1	0	9,11	9,10	18,7	2	-4	1	2,648	2,648	2,2
0	0	1	7,31	7,30	9,3	-3	4	0	2,561	2,560	2
1	1	0	6,92	6,91	3	-1	3	2	2,550	2,549	2,7
-1	0	1	6,47	6,48	9,5	0	4	1	2,497	2,495	1,8
-1	1	1	5,74	5,74	3,1	-1	-1	3	2,414	2,414	2,3
1	-1	1	5,65	5,65	2,8	4	-4	1	2,160	2,162	1,5
-2	0	1	4,67	4,68	11	4	-1	2	2,131	2,132	1,1
-2	1	1	4,58	4,58	11,9	3	3	1	2,105	2,105	3
-2	2	0	4,54	4,55	14	0	5	1	2,054	2,055	1,5
1	2	0	4,48	4,48	7,7	5	-3	1	2,030	2,030	1,4
2	1	0	4,46	4,45	9	5	0	1	2,023	2,023	1,6
-1	-2	1	4,09	4,09	6	-5	2	2	1,997	1,997	1
-2	2	1	3,889	3,888	7,6	-3	-2	3	1,972	1,973	1,3
-1	3	0	3,826	3,821	6,7	-4	1	3	1,954	1,954	1,2
-3	1	0	3,778	3,777	4,4	-5	4	1	1,944	1,945	1,4
0	0	2	3,648	3,649	3,6	0	3	3	1,934	1,933	1,6
-1	0	2	3,607	3,607	7,5	5	-4	1	1,907	1,908	1,2
1	2	1	3,591	3,590	9,5	-4	2	3	1,900	1,899	1,2
2	1	1	3,567	3,566	5,5	2	-6	1	1,881	1,882	1,4
-2	3	0	3,527	3,530	5,2	-3	-4	2	1,851	1,851	1,2
-3	2	0	3,505	3,508	5,4	-1	-1	4	1,835	1,835	1,4
-3	1	1	3,497	3,497	5,8						
0	-3	1	3,455	3,455	11,9						
-1	1	2	3,407	3,406	3,7						
0	1	2	3,355	3,354	5						
1	0	2	3,331	3,333	5,6						
1	3	0	3,239	3,243	6,3						
0	-2	2	3,219	3,220	5,2						
-3	3	0	3,034	3,032	5,4						
-1	2	2	2,990	2,990	3,3						
2	2	1	2,951	2,951	5						
0	4	0	2,768	2,768	2,6						
4	0	0	2,733	2,734	2,4						
-3	-2	1	2,692	2,694	2,3						

Figure 13. Diffractogramme de rayons X sur poudre de la zéolithe Mu-26 silicique calcinée (échantillon BVHZ-70).

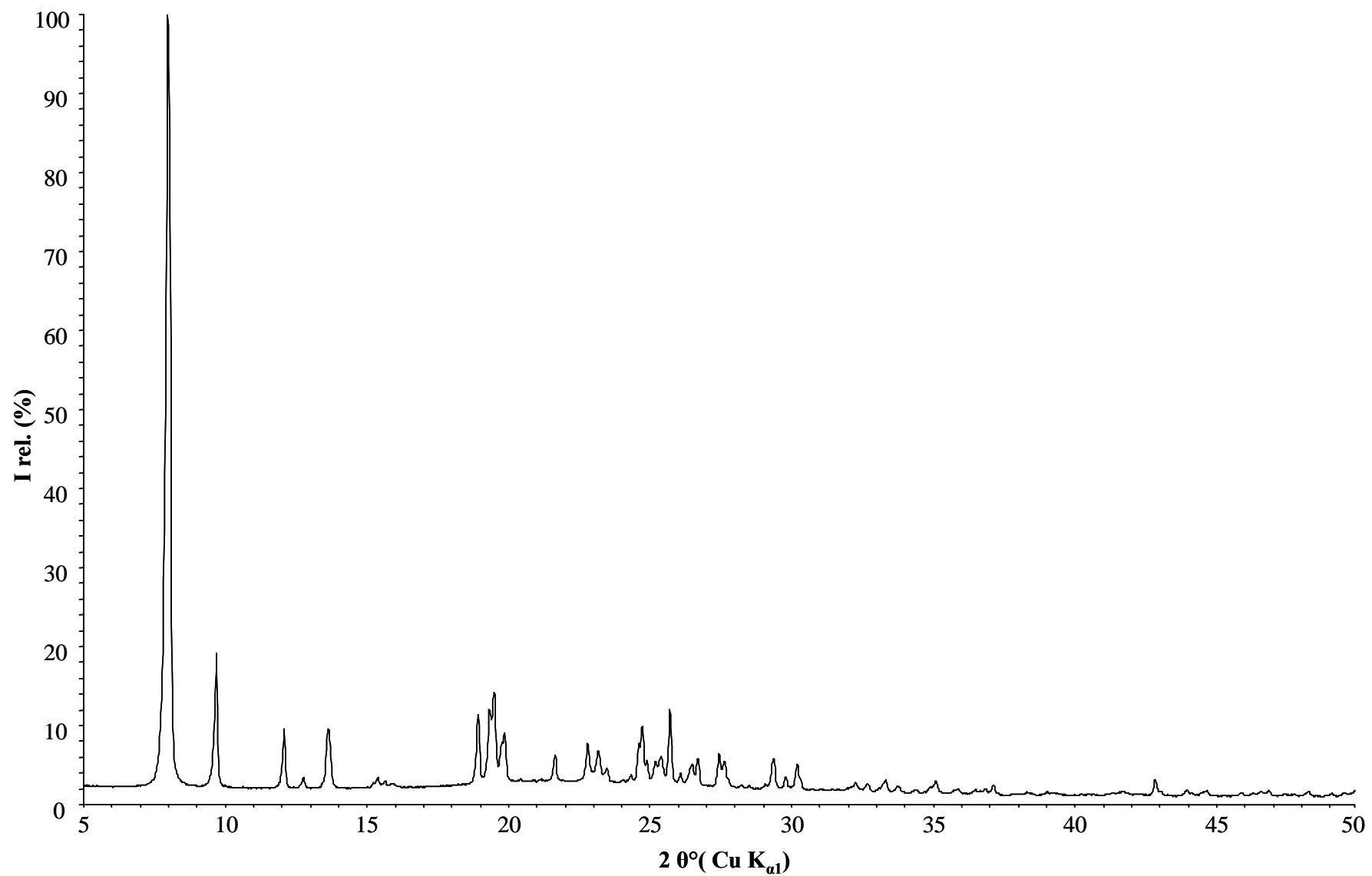


Tableau 17. Indexation du diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate Mu-31 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-173 ; $a = 13,7236(22)$ Å, $b = 13,5908(21)$ Å, $c = 8,3166(14)$ Å et $\beta = 96,459(23)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
1	1	0	9,64	9,63	100	-3	0	4	1,966	1,966	2,7
-1	0	1	7,45	7,45	4,7	7	1	0	1,929	1,929	3
0	2	0	6,79	6,80	14,6	0	7	1	1,891	1,890	3,4
1	0	1	6,73	6,74	21,7	7	2	0	1,872	1,873	5,3
2	1	0	6,10	6,10	5,2	1	7	1	1,865	1,866	5,3
1	2	1	4,79	4,79	5,9						
3	1	0	4,31	4,31	28,6						
-1	3	1	3,868	3,871	24,3						
3	2	0	3,775	3,779	15,3						
-2	1	2	3,591	3,592	22,8						
4	0	0	3,410	3,410	21						
0	4	0	3,396	3,398	15,5						
4	1	0	3,307	3,307	6						
-2	2	2	3,266	3,266	5,4						
3	3	0	3,211	3,209	5,3						
2	4	0	3,041	3,041	5,5						
-2	3	2	2,879	2,877	9,3						
3	1	2	2,837	2,836	4,7						
4	3	0	2,724	2,724	5,4						
0	1	3	2,699	2,700	4,4						
5	1	0	2,673	2,674	4,6						
-1	2	3	2,558	2,558	7,8						
5	2	0	2,531	2,531	6,3						
4	4	0	2,406	2,407	4,8						
2	4	2	2,392	2,393	3,9						
-1	3	3	2,357	2,358	4,7						
0	3	3	2,352	2,354	4,1						
5	3	0	2,338	2,337	3,2						
3	5	0	2,331	2,333	3						
-3	5	1	2,279	2,280	3,4						
6	0	0	2,275	2,273	3,6						
-6	1	1	2,227	2,227	3,6						
6	2	0	2,156	2,156	4,5						
5	4	0	2,128	2,127	4,4						
-5	1	3	2,033	2,034	5,4						

Figure 14. Diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate Mu-31 “brute de synthèse” (échantillon BVHZ-172).

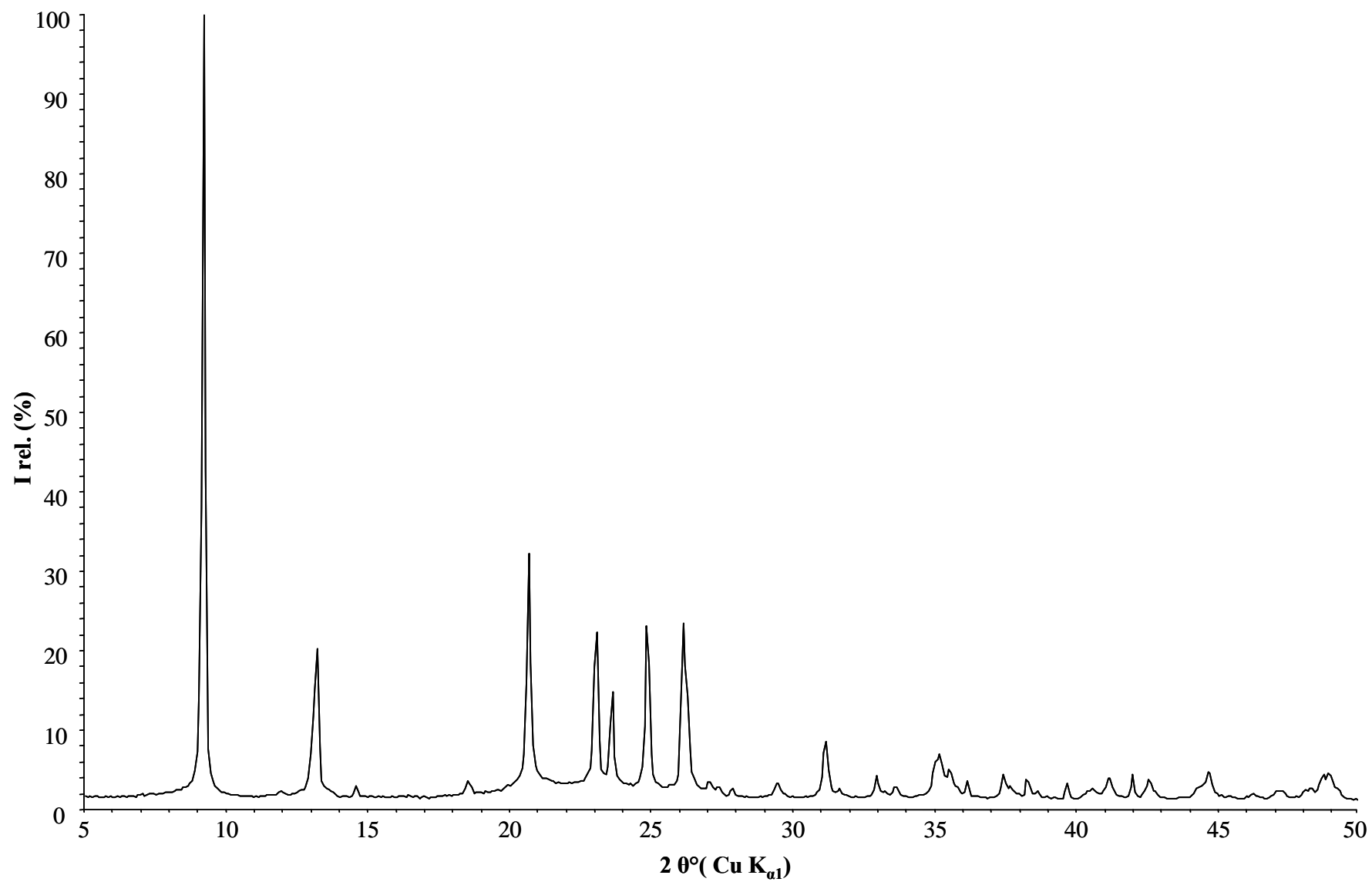


Tableau 18. Indexation du diffractogramme de poudre du silicogermanate IM-9 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-170 ; $a = 26,617(9)$ Å, $b = 12,7828(24)$ Å, $c = 14,3300(22)$ Å, $\beta = 106,09(3)^\circ$).

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
-1	0	1	13.8514	13.8281	42.0	2	4	2	2.7582	2.7584	7.2
2	0	0	12.7993	12.7872	100.0	-1	1	5	2.7543	2.7560	6.1
1	1	0	11.4247	11.4341	14.0	-3	3	4	2.7269	2.7282	4.8
-2	0	1	11.0237	11.0148	7.9	4	1	4	2.6698	2.6710	4.7
-1	1	1	9.3890	9.3866	13.4	-10	0	2	2.6473	2.6490	5.9
2	1	0	9.0255	9.0404	6.6	7	3	1	2.6124	2.6145	5.3
1	1	1	8.3179	8.3051	38.9	9	2	0	2.5981	2.5965	4.9
-3	1	1	6.9955	6.9958	7.7	10	0	0	2.5589	2.5574	5.7
-2	0	2	6.9037	6.9141	8.7	2	3	4	2.5134	2.5143	4.0
-1	1	2	6.2550	6.2500	11.1	-2	5	1	2.4897	2.4904	6.4
-2	1	2	6.0804	6.0815	8.2	-3	5	1	2.4437	2.4448	4.4
0	1	2	6.0631	6.0612	9.0	-1	5	2	2.4078	2.4079	5.4
-1	2	1	5.8048	5.8017	7.6	-2	4	4	2.3860	2.3847	8.8
2	0	2	5.4613	5.4626	6.9	-2	4	4	2.3834	2.3847	8.9
2	2	1	5.0670	5.0625	7.2	-10	1	4	2.3537	2.3541	9.9
-1	2	2	4.7697	4.7695	30.9	2	5	2	2.3162	2.3155	3.8
4	2	0	4.5215	4.5202	7.1	6	4	2	2.2759	2.2765	4.8
0	1	3	4.3182	4.3195	12.5	-2	5	3	2.2506	2.2522	3.4
6	0	0	4.2625	4.2624	15.4	0	5	3	2.2318	2.2334	3.4
1	3	0	4.2004	4.2030	9.4	-4	5	3	2.2038	2.2030	2.8
-5	2	1	4.0734	4.0789	13.1	2	0	6	2.1560	2.1571	5.2
-2	3	1	3.9710	3.9740	35.6	0	6	0	2.1296	2.1305	4.3
2	1	3	3.7979	3.8026	13.4	-3	3	6	2.0824	2.0833	3.0
-1	3	2	3.6632	3.6622	14.7	-1	3	6	2.0527	2.0538	2.9
-2	0	4	3.5817	3.5824	26.9	11	0	2	2.0376	2.0381	3.0
-2	1	4	3.4484	3.4495	14.5	11	1	2	2.0117	2.0127	3.0
-3	1	4	3.4210	3.4221	29.1	-1	0	7	2.0040	2.0041	3.1
1	0	4	3.2930	3.2929	7.2	12	1	1	1.9983	1.9982	3.4
8	0	0	3.1957	3.1968	14.1	2	4	5	1.9941	1.9934	3.1
-2	2	4	3.1247	3.1250	13.7	8	5	1	1.9280	1.9291	2.8
-6	3	1	3.0692	3.0722	7.2	-3	4	6	1.9132	1.9130	3.4
-6	3	2	2.9818	2.9837	5.3	-11	4	3	1.8953	1.8951	4.9
-1	4	2	2.9186	2.9186	5.6	11	0	3	1.8746	1.8751	3.4
-2	0	5	2.8598	2.8601	4.7	0	4	6	1.8632	1.8640	4.5
-3	1	5	2.7942	2.7935	4.9	3	6	3	1.8379	1.8389	3.2
6	0	3	2.7625	2.7644	6.5						

Figure 15. Diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate IM-9 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-170).

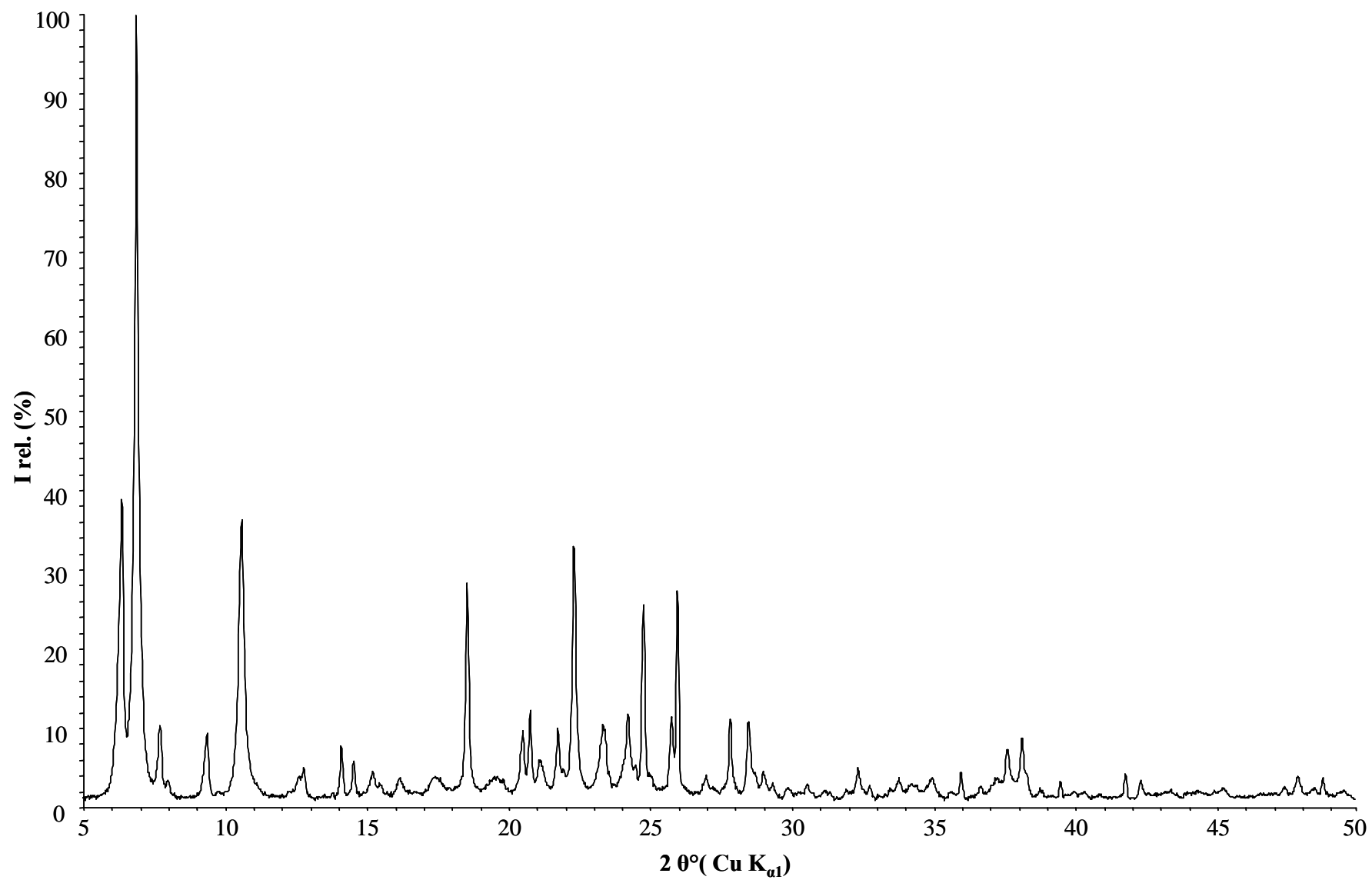


Tableau 19. Indexation du diffractogramme de poudre du silicogermanate IM-12 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-269 ; $a = 29,499(3) \text{ \AA}$, $b = 13,935(1) \text{ \AA}$, $c = 12,379(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,518(9)^\circ$ et $V = 4903,3(6) \text{ \AA}^3$, en mode C).

h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	I rel.	h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	I rel.
2	0	0	14,19	14,22	19,1	-2	4	1	3,310	3,312	2,5
1	1	0	12,48	12,52	100	-8	2	1	3,262	3,260	2,7
0	0	1	11,93	11,93	41,6	-7	1	3	3,232	3,230	3,1
-2	0	1	10,67	10,65	26,8	8	0	1	3,184	3,181	2,4
-1	1	1	9,19	9,19	18,3	-8	2	2	3,124	3,122	2,6
1	1	1	8,16	8,17	3,6	9	1	0	3,082	3,082	7,9
3	1	0	7,82	7,84	4,8	-3	3	3	3,064	3,064	4,7
4	0	0	7,11	7,11	10,4	-3	1	4	3,019	3,018	3,1
2	2	0	6,27	6,26	10,3	6	2	2	2,986	2,986	2,3
-2	0	2	6,11	6,11	2,7	-10	0	1	2,950	2,950	1,2
3	1	1	5,97	5,97	2,3	-5	3	3	2,927	2,926	1,8
-1	1	2	5,66	5,65	2,1	-6	0	4	2,898	2,898	2
-5	1	1	5,33	5,33	2,5	10	0	0	2,847	2,844	2
5	1	0	5,26	5,27	5,2	-9	1	3	2,819	2,818	2,5
1	1	2	5,15	5,15	3	2	0	4	2,772	2,773	1,8
2	0	2	5,05	5,04	5,4	-1	5	1	2,720	2,718	1,2
4	2	0	4,98	4,98	20,2	-8	0	4	2,662	2,662	2
1	3	0	4,59	4,59	14,2	10	0	1	2,612	2,613	1,6
-5	1	2	4,54	4,55	3,5	-1	5	2	2,541	2,541	2,2
-1	3	1	4,34	4,34	6,9	2	4	3	2,500	2,500	2,4
3	1	2	4,31	4,31	2,7	-8	2	4	2,487	2,487	3,1
1	3	1	4,22	4,22	2,5	-6	0	5	2,407	2,405	1,9
3	3	0	4,17	4,17	4,6	-11	3	2	2,299	2,298	3,4
-2	0	3	4,12	4,13	3	-7	5	2	2,262	2,263	1,9
0	0	3	3,974	3,976	14,8	10	4	0	2,203	2,203	1
-4	0	3	3,944	3,950	15,7	8	4	2	2,156	2,157	1,3
6	2	0	3,918	3,919	32,4	7	1	4	2,121	2,120	1,2
-7	1	2	3,732	3,733	2,4	6	6	0	2,087	2,086	1,6
-1	3	2	3,715	3,714	3,6	-4	0	6	2,064	2,063	3,8
1	1	3	3,668	3,666	3,9	8	0	4	2,033	2,032	1,3
-5	1	3	3,638	3,636	2,8	9	5	1	2,000	2,000	1,3
-6	0	3	3,548	3,550	12,4	-6	4	5	1,979	1,980	2,1
0	4	0	3,484	3,485	4,3	-6	6	3	1,944	1,944	1,5
0	2	3	3,451	3,453	3,6	-1	7	2	1,895	1,896	1,2
2	4	0	3,386	3,385	30,3	15	1	0	1,877	1,879	2,1
0	4	1	3,346	3,345	3,4	-1	3	6	1,852	1,853	1,2

Figure 16. Diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate IM-12 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-269).

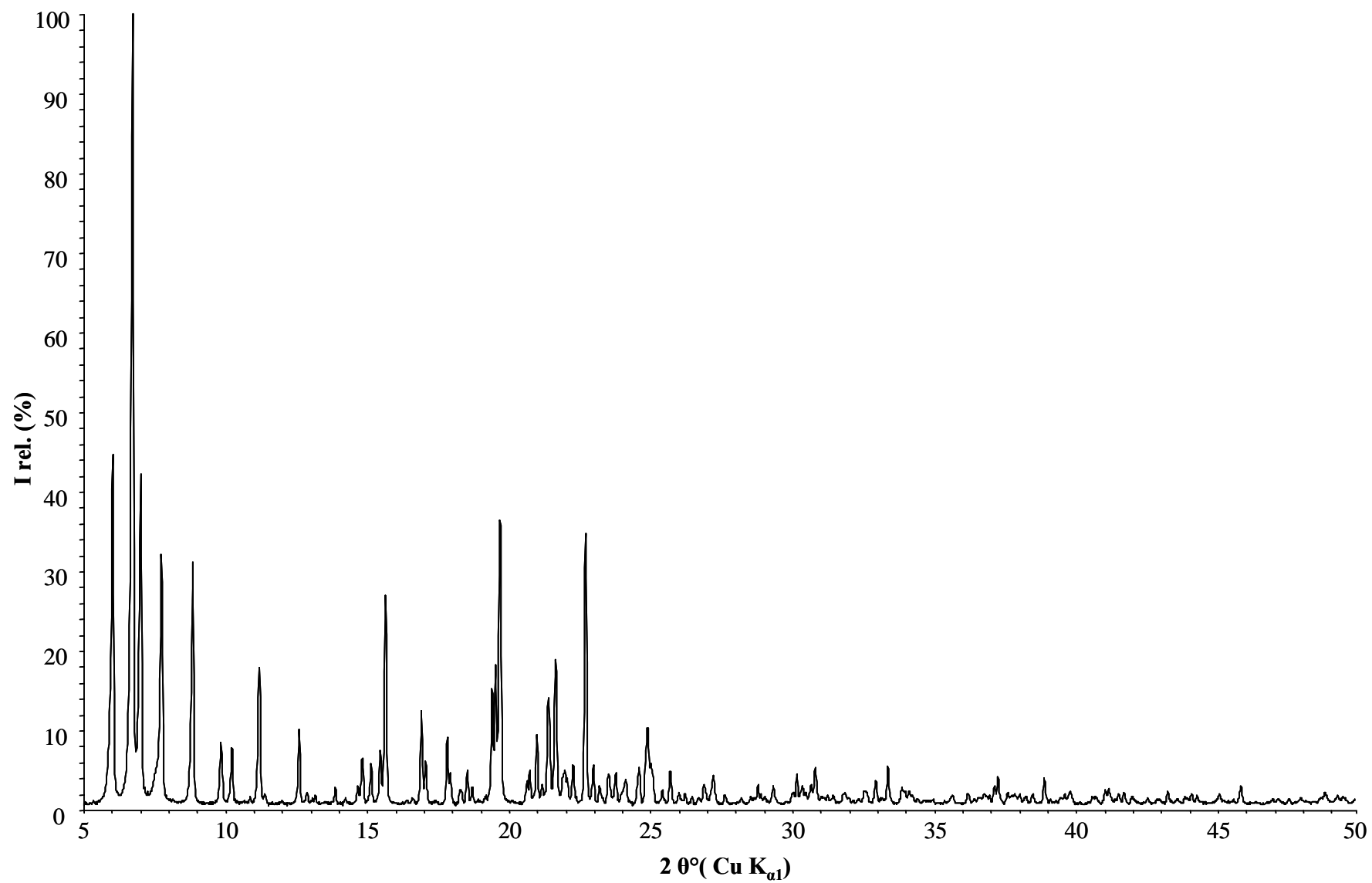


Tableau 20. Indexation du diffractogramme de poudre du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269 ; $a = 29,811(4) \text{ \AA}$, $b = 14,006(1) \text{ \AA}$, $c = 12,402(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,24(1)^\circ$, $V = 4996,4(5) \text{ \AA}^3$, en mode C).

h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	I rel.	h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	I rel.
2	0	0	14,40	14,39	100	2	4	0	3,399	3,400	15,4
1	1	0	12,60	12,59	66,3	-5	3	2	3,355	3,353	4,7
0	0	1	11,98	11,97	29	5	3	1	3,322	3,321	3,4
-2	0	1	10,69	10,67	21,8	-8	2	1	3,286	3,287	4,2
-1	1	1	9,22	9,21	23,1	-7	1	3	3,239	3,239	3,9
1	1	1	8,22	8,22	10	2	4	1	3,220	3,219	4,5
3	1	0	7,92	7,91	7,2	-6	2	3	3,171	3,170	2,5
-3	1	1	7,37	7,37	4	-8	2	2	3,140	3,140	3,7
4	0	0	7,20	7,19	6	9	1	0	3,116	3,117	6,4
0	2	0	7,00	7,00	6,8	-2	0	4	3,093	3,094	4,2
2	2	0	6,30	6,29	3,2	-3	3	3	3,070	3,071	3,5
-2	0	2	6,12	6,12	5,4	6	2	2	3,016	3,015	3,3
0	0	2	5,98	5,98	4	-10	0	1	2,982	2,980	2,5
-1	1	2	5,66	5,66	6	-4	4	2	2,926	2,926	2,4
5	1	0	5,32	5,32	6,5	-6	0	4	2,902	2,901	2,2
1	1	2	5,18	5,18	3,7	5	1	3	2,874	2,876	2,8
2	0	2	5,07	5,08	5,4	-2	2	4	2,831	2,830	2,6
4	2	0	5,02	5,02	11,4	1	5	0	2,784	2,786	2,1
1	3	0	4,60	4,61	7,5	-8	0	4	2,668	2,667	2,7
-5	1	2	4,56	4,56	5,1	10	2	0	2,661	2,661	2,3
-1	3	1	4,36	4,36	7,2	3	5	1	2,581	2,582	1,7
1	3	1	4,24	4,24	4,8	6	2	3	2,548	2,548	3,2
3	3	0	4,19	4,20	5,8	5	5	0	2,517	2,517	2,3
-2	0	3	4,14	4,13	5,6	7	1	3	2,509	2,508	2,6
-7	1	1	4,06	4,06	4,5	-8	4	2	2,480	2,479	1,9
0	0	3	3,986	3,989	9,3	-11	1	3	2,470	2,469	1,9
-4	0	3	3,954	3,953	15,9	-5	5	2	2,419	2,421	1,6
-1	1	3	3,932	3,934	9,2	5	5	1	2,408	2,409	1,5
-3	1	3	3,917	3,916	10,1	11	1	1	2,390	2,391	1,4
-7	1	2	3,753	3,753	4,8	8	4	1	2,371	2,370	2,5
-1	3	2	3,724	3,725	5,1	-12	0	3	2,342	2,343	2,2
1	1	3	3,684	3,683	6,7	7	5	0	2,313	2,314	2,5
5	3	0	3,622	3,624	8,1	2	6	0	2,302	2,303	2,1
8	0	0	3,597	3,597	9,9	11	3	0	2,281	2,282	1,8
6	2	1	3,536	3,536	5,2	-7	5	2	2,272	2,273	1,5
7	1	1	3,495	3,495	5,7	5	5	2	2,232	2,231	1,6

Tableau 20 suite. Indexation du diffractogramme de poudre du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269 ; $a = 29,811(4) \text{ \AA}$, $b = 14,006(1) \text{ \AA}$, $c = 12,402(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,24(1)^\circ$, $V = 4996,4(5) \text{ \AA}^3$, en mode C.

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel.
4	6	0	2,218	2,219	1,2
8	4	2	2,178	2,176	1,1
-13	1	3	2,167	2,167	1,4
-4	6	2	2,138	2,137	1,8
-8	4	4	2,121	2,121	1,3
-9	5	2	2,102	2,103	1,3
-3	5	4	2,075	2,076	1,7
-1	5	4	2,064	2,065	2,4
-13	1	4	2,032	2,032	1,4
1	5	4	2,015	2,014	1,4
-9	3	5	1,999	1,999	2
3	3	5	1,984	1,984	1,4
12	2	2	1,966	1,966	1,3
-15	1	1	1,956	1,957	1,4
11	1	3	1,946	1,946	1,6
3	5	4	1,930	1,930	1
11	5	0	1,911	1,911	1,2
15	1	0	1,901	1,901	1,4
12	4	1	1,887	1,887	1,6
-3	5	5	1,856	1,856	1,1
-12	4	4	1,842	1,842	1,1

Figure 17. Diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269).

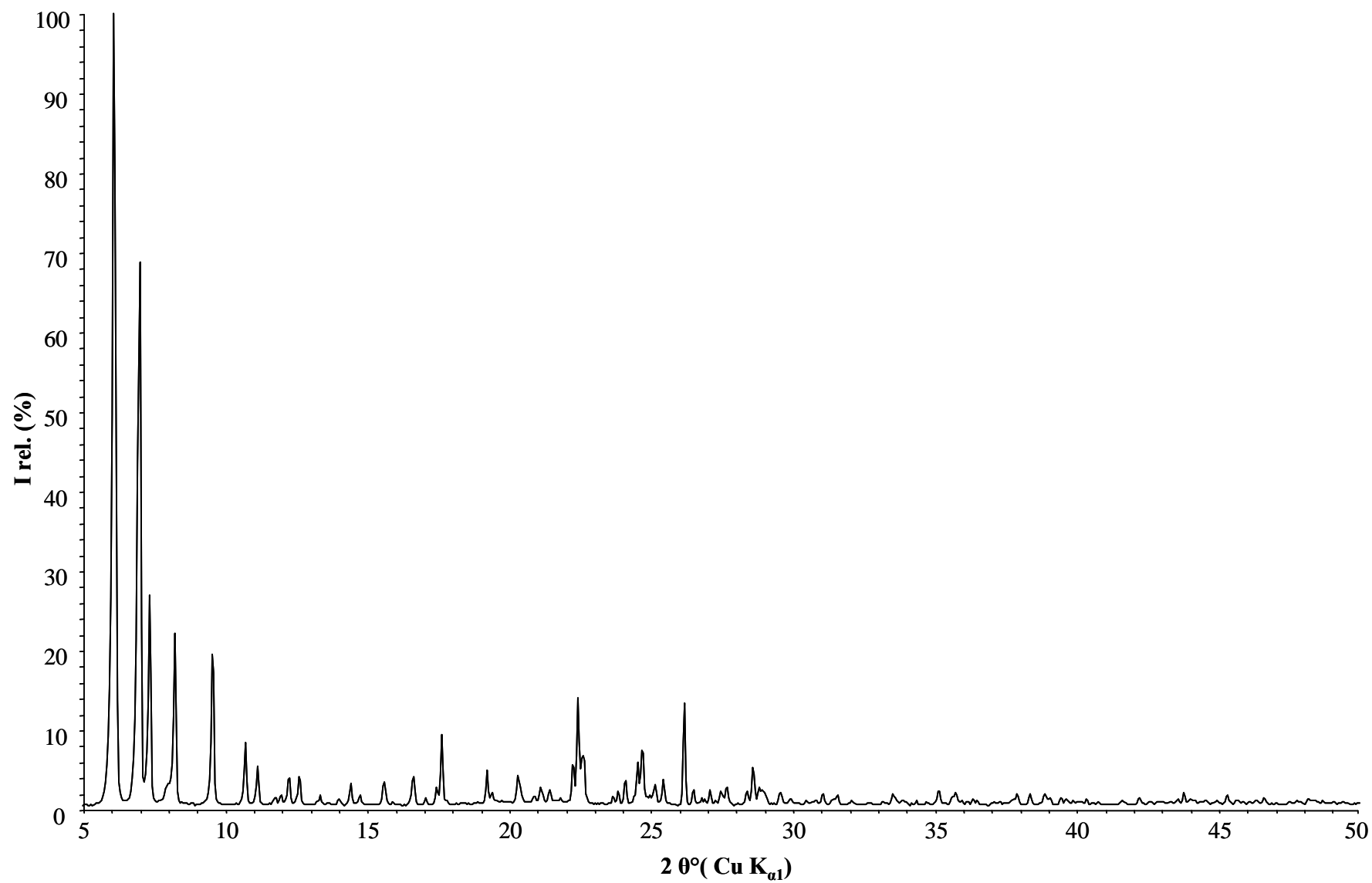


Tableau 21. Conditions d'enregistrement et affinement Rietveld du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269) et principales caractéristiques cristallographiques.

Enregistrement	
Diffractomètre	STOE STADI-P en mode Debye-Scherrer
Echantillon	capillaire (0,3 mm) en rotation
Longueur d'onde (Å)	Cu ($K_{\alpha 1}$) = 1,5406
domaine angulaire (2 theta (°))	5,0 – 90,0
largeur de pas (2 theta (°))	0,02
durée de pas (s)	46
Affinement	
formule chimique par maille	[Ge _{13,8} Si _{62,2} O ₁₅₂]
groupe d'espace	C2/m
<i>a</i> (Å)	29,8004(7)
<i>b</i> (Å)	13,9926(3)
<i>c</i> (Å)	12,3926(3)
β (°)	105,185(3)
<i>V</i> (Å ³)	4987,09(21)
nombre de réflexions observées	1709
nombre de réflexions contributives	1618
nombre de paramètres de structure	110
nombre de paramètres de profil	16
R_F	0,0879
R_F^2	0,1403
wRp	0,0646
Rp	0,0465
wR _{exp}	0,0223
χ^2	8,40

Tableau 21. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres d'agitation thermiques isotropes (Å² x 10²) du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269).

Atomes	x	y	z	Mult.	Ui	Fact.occ.
Ge1, Si	0,4474(4)	0,6144(9)	0,8253(9)	8	3,0(6)	0,770(13) ^a
Ge2, Si	0,4408(4)	0,6125(9)	1,0867(10)	8	2,2(6)	0,753(12) ^a
Si1	0,2676(8)	1,000000	0,7912(18)	4	3,9(9) ^b	1
Si2	0,2291(8)	0,500000	0,8244(20)	4	3,9(9) ^b	1
Si3	0,3052(8)	0,500000	0,6799(20)	4	3,9(9) ^b	1
Si4	0,2284(8)	0,500000	0,4591(18)	4	3,9(9) ^b	1
Si5	0,2951(6)	0,7974(11)	1,2393(14)	8	3,9(9) ^b	1
Si6	0,2972(5)	0,7965(11)	0,4923(14)	8	3,9(9) ^b	1
Si7	0,3044(6)	0,7988(11)	0,8584(14)	8	3,9(9) ^b	1
Si8	0,3468(6)	0,6978(12)	1,0903(15)	8	3,9(9) ^b	1
Si9	0,3561(6)	0,6997(12)	0,6986(15)	8	3,9(9) ^b	1
Si10	0,2955(8)	0,500000	1,0606(19)	4	3,9(9) ^b	1
O1	0,3011(8)	0,9045(12)	1,2108(22)	8	6,0(4) ^c	1
O2	0,3369(9)	0,5951(12)	0,7090(24)	8	6,0(4) ^c	1
O3	0,2385(13)	0,500000	0,3398(21)	4	6,0(4) ^c	1
O4	0,2482(12)	0,500000	0,9600(23)	4	6,0(4) ^c	1
O5	0,4285(12)	0,6159(22)	0,9437(25)	8	6,0(4) ^c	1
O6	0,3307(10)	0,7319(20)	1,1994(24)	8	6,0(4) ^c	1
O7	0,3290(12)	0,7749(20)	0,9903(20)	8	6,0(4) ^c	1
O8	0,4373(18)	0,500000	1,1386(41)	4	6,0(4) ^c	1
O9	0,5036(12)	0,6488(53)	0,8339(75)	8	6,0(4) ^c	0,5 ^d
O9'	0,5032(12)	0,6675(41)	0,8647(85)	8	6,0(4) ^c	0,5 ^d
O10	0,4466(19)	0,500000	0,7706(38)	4	6,0(4) ^c	1
O11	0,4027(9)	0,6876(24)	1,1289(28)	8	6,0(4) ^c	1
O12	0,2821(11)	0,500000	1,1811(27)	4	6,0(4) ^c	1
O13	0,4127(8)	0,6952(24)	0,7273(29)	8	6,0(4) ^c	1
O14	0,2970(9)	0,9096(12)	0,8436(22)	8	6,0(4) ^c	1
O15	0,250000	0,750000	0,500000	4	6,0(4) ^c	1
O16	0,3254(9)	0,5943(12)	1,0516(22)	8	6,0(4) ^c	1
O17	0,3368(10)	0,7686(21)	0,7804(24)	8	6,0(4) ^c	1
O18	0,2694(12)	0,500000	0,7591(31)	4	6,0(4) ^c	1
O19	0,3001(9)	0,9060(12)	0,5276(23)	8	6,0(4) ^c	1
O20	0,2786(12)	0,500000	0,5463(24)	4	6,0(4) ^c	1
O21	0,3055(10)	0,7840(21)	0,3718(17)	8	6,0(4) ^c	1
O22	0,3361(10)	0,7339(21)	0,5701(21)	8	6,0(4) ^c	1
O23	0,2558(8)	0,7398(21)	0,8219(29)	8	6,0(4) ^c	1

^a Les facteurs d'occupation des atomes de germanium ont convergé vers des valeurs inférieures à 1 du fait d'une substitution partielle Ge-Si sur ces sites.

^{b, c} Les facteurs d'agitation thermique ont été contraints à être égaux pour ces atomes.

^d L'oxygène O9 est distribué sur deux positions, ce phénomène est souvent observé dans les germanates.

Tableau 22. Principales distances interatomiques du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269).

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Ge1-O5	1,703(28)	Si5-O1	1,561(16)
Ge1-O9	1,72(4)	Si5-O6	1,576(17)
Ge1-O9'	1,77(4)	Si5-O21	1,601(17)
Ge1-O10	1,737(19)	Si5-O23	1,595(17)
Ge1-O13	1,778(27)	<Si5-O>	1,583
<Ge1-O>	1,735	Si6-O15	1,575(13)
Ge2-O5	1,714(28)	Si6-O19	1,589(16)
Ge2-O8	1,714(21)	Si6-O21	1,584(17)
Ge2-O9	1,76(4)	Si6-O22	1,567(17)
Ge2-O9'	1,79(4)	<Si6-O>	1,579
Ge2-O11	1,725(26)	Si7-O7	1,641(17)
<Ge1-O>	1,728	Si7-O14	1,571(15)
Si1-O3	1,586(18)	Si7-O17	1,592(17)
Si1-O12	1,603(18)	Si7-O23	1,624(17)
Si1-O14	1,578(13)	<Si7-O>	1,607
Si1-O14	1,578(13)	Si8-O6	1,620(17)
<Si1-O>	1,586	Si8-O7	1,624(17)
Si2-O1	1,605(13)	Si8-O11	1,616(18)
Si2-O1	1,605(13)	Si8-O16	1,604(16)
Si2-O4	1,628(18)	<Si8-O>	1,616
Si2-O18	1,614(18)	Si9-O2	1,588(16)
<Si2-O>	1,613	Si9-O13	1,631(18)
Si3-O2	1,617(13)	Si9-O17	1,611(17)
Si3-O2	1,617(13)	Si9-O22	1,620(17)
Si3-O18	1,631(18)	<Si9-O>	1,613
Si3-O20	1,637(18)	Si10-O4	1,620(18)
<Si3-O>	1,625	Si10-O12	1,645(18)
Si4-O3	1,584(18)	Si10-O16	1,612(13)
Si4-O19	1,598(13)	Si10-O16	1,612(13)
Si4-O19	1,598(13)	<Si10-O>	1,622
Si4-O20	1,599(18)		
<Si4-O>	1,595		

Tableau 23. Principaux angles de liaisons du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269).

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
O5-Ge1-O9	119,0(4)	O2-Si3-O18	107,6(14)
O5-Ge1-O9'	105,0(4)	O2-Si3-O20	109,0(14)
O5-Ge1-O10	112,0(18)	O18-Si3-O20	112,9(19)
O9-Ge1-O9'	15,0(6)	<O-Si3-O>	109,5
O5-Ge1-O13	108,5(15)	O3-Si4-O19	109,4(13)
O9-Ge1-O10	101,2(34)	O3-Si4-O19	109,4(13)
O9'-Ge1-O10	114,1(33)	O3-Si4-O20	105,0(18)
O9-Ge1-O13	104,3(22)	O19-Si4-O19	110,8(19)
O9'-Ge1-O13	104,9(24)	O19-Si4-O20	111,0(12)
O10-Ge1-O13	111,9(17)	O19-Si4-O20	111,0(12)
<O-Ge1-O>	109,5	<O-Si4-O>	109,4
O5-Ge2-O8	113,3(18)	O1-Si5-O6	111,2(16)
O5-Ge2-O9	119,0(4)	O1-Si5-O21	110,0(17)
O5-Ge2-O9'	105,0(4)	O1-Si5-O23	110,9(15)
O9-Ge2-O9'	15,0(6)	O6-Si5-O21	106,8(16)
O5-Ge2-O11	108,4(15)	O6-Si5-O23	107,2(17)
O8-Ge2-O9	101,3(33)	O21-Si5-O23	110,7(18)
O8-Ge2-O9'	114,3(31)	<O-Si5-O>	109,5
O8-Ge2-O11	109,6(17)	O15-Si6-O19	111,5(12)
O9-Ge2-O11	104,6(22)	O15-Si6-O21	111,9(14)
O9'-Ge2-O11	105,4(25)	O15-Si6-O22	105,0(15)
<O-Ge2-O>	109,4	O19-Si6-O21	110,8(16)
O3-Si1-O12	110,8(17)	O19-Si6-O22	113,0(15)
O3-Si1-O14	108,9(13)	O21-Si6-O22	104,3(15)
O3-Si1-O14	108,9(13)	<O-Si6-O>	109,4
O12-Si1-O14	110,8(12)	O7-Si7-O14	109,2(15)
O12-Si1-O14	110,8(12)	O7-Si7-O17	111,5(17)
O14-Si1-O14	106,5(18)	O7-Si7-O23	107,9(17)
<O-Si1-O>	109,5	O14-Si7-O17	106,3(17)
O1-Si2-O1	112,6(18)	O14-Si7-O23	112,4(16)
O1-Si2-O4	107,4(12)	O17-Si7-O23	109,6(17)
O1-Si2-O18	107,6(12)	<O-Si7-O>	109,5
O1-Si2-O4	107,4(12)	O6-Si8-O7	109,4(17)
O1-Si2-O18	107,6(12)	O6-Si8-O11	106,7(16)
O4-Si2-O18	114,4(19)	O6-Si8-O16	109,6(16)
<O-Si2-O>	109,5	O7-Si8-O11	112,9(18)
O2-Si3-O2	110,8(19)	O7-Si8-O16	110,3(15)
O2-Si3-O18	107,6(14)	O11-Si8-O16	107,9(17)
O2-Si3-O20	109,0(14)	<O-Si8-O>	109,5

Tableau 23 suite. Principaux angles de liaisons du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269).

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
O2-Si9-O13	108,7(16)	O4-Si10-O12	109,1(18)
O2-Si9-O17	107,8(17)	O4-Si10-O16	109,4(12)
O2-Si9-O22	107,7(17)	O4-Si10-O16	109,4(12)
O13-Si9-O17	113,9(17)	O12-Si10-O16	109,5(12)
O13-Si9-O22	108,6(17)	O12-Si10-O16	109,5(12)
O17-Si9-O22	109,9(16)	O16-Si10-O16	109,9(19)
<O-Si9-O>	109,5	<O-Si10-O>	109,4

Figure 18. Affinement Rietveld du silicogermanate IM-12 calciné (échantillon BVHZ-269) : diffractogramme simulé (vert), expérimental (rouge) et différence (violet), Les traits verticaux représentant les positions des raies théoriques.

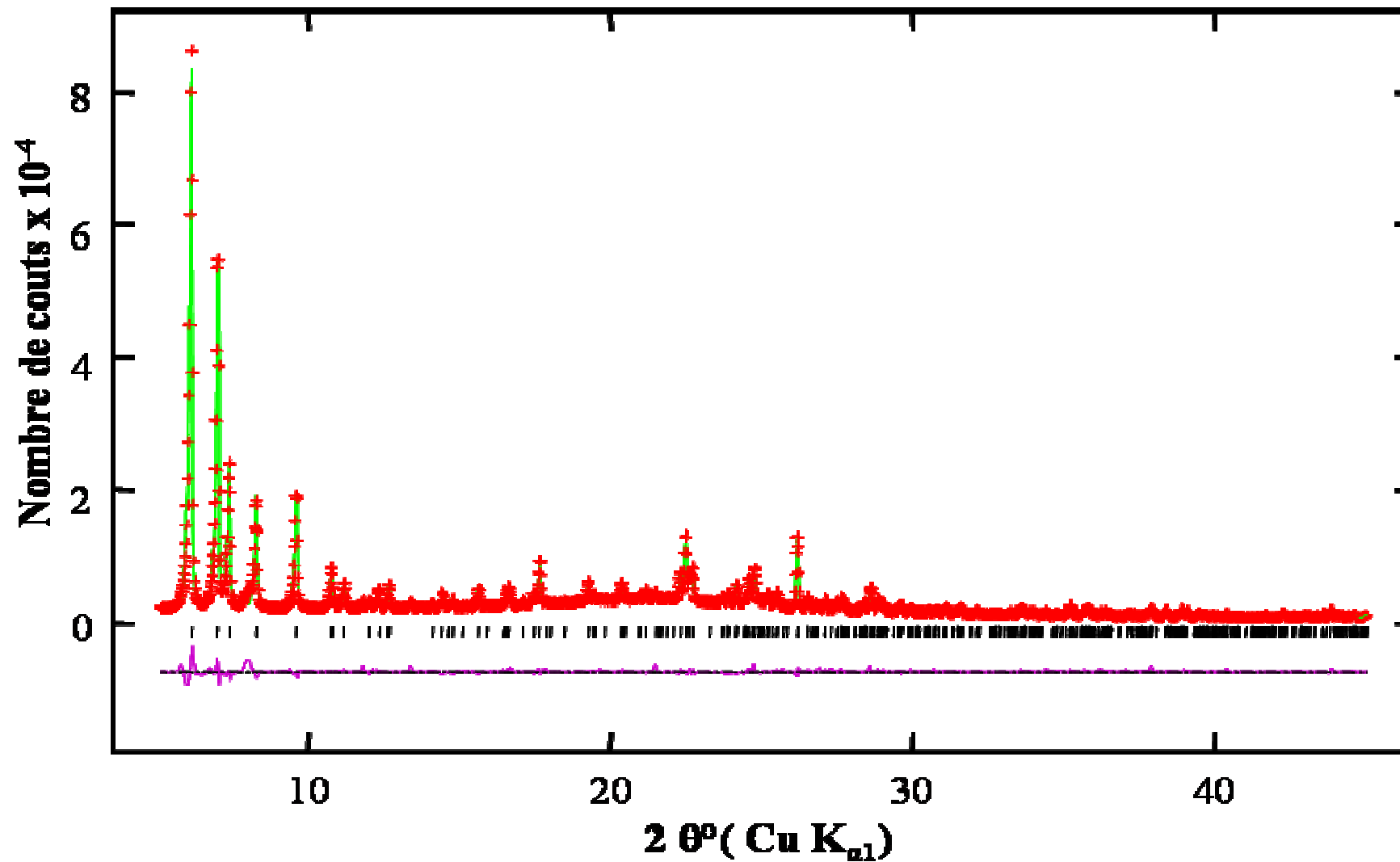


Tableau 24. Indexation du diffractogramme de poudre du silicogermanate IM-11 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-204 ; $a = 24,1796(7) \text{ \AA}$),

h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I rel,
2	0	0	12,08	12,08	62,6
2	2	0	8,54	8,55	46
2	2	2	6,97	6,98	100
4	0	0	6,04	6,04	9,4
4	2	0	5,40	5,41	9,2
4	2	2	4,93	4,94	2,6
4	4	0	4,27	4,27	28,5
6	0	0	4,03	4,03	60,9
6	2	0	3,820	3,823	4,8
6	2	2	3,644	3,645	37
6	4	0	3,352	3,353	16,1
6	4	2	3,230	3,231	19
8	2	0	2,931	2,932	23,8
6	6	0	2,849	2,850	13,5
6	6	2	2,771	2,774	1,7
8	4	0	2,702	2,703	2,4
8	4	2	2,637	2,638	6,9
6	6	4	2,577	2,578	16,8
8	4	4	2,468	2,468	6,3
10	0	0	2,417	2,418	6,6
10	2	0	2,371	2,371	3,2
10	2	2	2,326	2,327	8,9
10	4	0	2,244	2,245	2,3
10	4	2	2,206	2,207	1,9
8	8	2	2,103	2,105	1,5
10	6	0	2,073	2,073	2,2
12	0	0	2,015	2,015	10,1
12	2	0	1,987	1,988	1,6
12	2	2	1,961	1,961	3,9
10	8	0	1,888	1,888	5,1
10	8	2	1,865	1,866	5,9
10	6	6	1,843	1,844	2,3
12	4	4	1,822	1,823	1,4

Figure 19. Diffractogramme de rayons X sur poudre du silicogermanate IM-11 “brut de synthèse” (échantillon BVHZ-204).

