

***SOMMAIRE***  
***GENERAL***

## **SOMMAIRE GENERAL**

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I .....	3
CHAPITRE II.....	57
CHAPITRE III.....	77
CHAPITRE IV .....	96
CONCLUSION GENERALE.....	116

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE

La science des matériaux inorganiques est l'un des sujets les plus importants des sciences et des technologies dans le XXI<sup>ème</sup> siècle. Son importance a été suivie par les gouvernements des pays développés via la formulation de leurs politiques nationales, ainsi que dans de nombreux pays en développement. Les nouveaux matériaux sont largement favorisés en développements de l'industrie, l'agriculture, la médecine, l'environnement, l'aérospatiale, des sciences de l'information etc... Contrairement à la science des matériaux traditionnels dominés par les métaux et la métallurgie, la science des matériaux modernes est devenue un champ interdisciplinaire typique. Tout développement important de nouveaux matériaux, par exemple des supraconducteurs à haute température, de nouveaux catalyseurs, de nombreux nanomatériaux fonctionnels, etc., nécessite la collaboration des scientifiques de nombreuses et différentes disciplines.

Les zéolithes sont une grande famille de matériaux inorganiques, possédant des structures à charpente tridimensionnelle et une grande surface spécifique. Leur utilisation dans différents domaines (Pétrochimie, environnement, détergence, électronique, biochimie, etc...) a ouvert aux scientifiques une porte sur une autre famille de matériaux à savoir les métallophosphates. Ces matériaux sont appelés aussi matériaux apparentés aux zéolithes. Ils ont fait l'objet de plusieurs études en raison de leur grande diversité de taille de pores. Parmi les métallophosphates synthétisés, la famille des zincophosphates.

Les premiers zincophosphates ont été rapportés par Gier et Stucky en 1991. Ils ont été obtenus à basses températures, de 4 à 100 °C, dans une large gamme de valeurs de pH (2 à 12). Plus tard, un grand nombre de zincophosphates ont été publiés par plusieurs groupes et le nombre de nouveaux solides zincophosphates est toujours en croissance.

Le but de ce travail de thèse est donc l'obtention de nouveaux solides de type zincophosphates. La démarche suivie sera de réaliser un grand nombre de synthèses hydrothermales en faisant varier les paramètres expérimentaux qui peuvent régir la cristallisation des matériaux recherchés: composition des mélanges, température et durée de synthèse, ... L'introduction de nouveaux agents structurants dans les gels de synthèse ayant produit d'excellents résultats par le passé dans la synthèse des zincophosphates. L'utilisation

de familles de structurants est une approche privilégiée dans la synthèse de ce type de matériaux. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux acides aminés, qui ont déjà fait l'objet d'une étude poussée, notamment au laboratoire de chimie des matériaux de l'Université d'ORAN 1, c'est le cas des matériaux MU-32 et MU-39.

En revanche, leur utilisation en tant qu'agents structurants n'a pas encore suscité d'intérêt particulier. Depuis le zincophosphate MU-39 préparé à partir de L-Histidine, aucun autre matériau zincophosphate n'a été signalé dans la littérature jusqu'à la réalisation de ce travail.

Ainsi, le manuscrit de cette thèse comporte quatre chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous:

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui s'est divisée en trois parties:

- Partie I: Présente un bref historique sur les zéolithes, structure, mécanisme de synthèse ainsi que leurs applications majeures.
- Partie II: Présente les métallophosphates en détaillant les alumino- et gallophosphates (historique, structure, et synthèse), avec un passage rapide sur d'autres phases métallophosphates telles que ferrophosphates et vanadium phosphates.
- Partie III: Détaille les zincophosphates, en passant par leur historique de synthèse, et différentes phases trouvées, dans un tableau explicite.

Le second chapitre présente les réactifs utilisés, les différents procédés de synthèse, ainsi que les différentes techniques de caractérisation détaillant les phases trouvées.

Dans le chapitre III, nous avons regroupé tous les résultats expérimentaux des zincophosphates réalisés en présence d'acides aminés en tant qu'agents structurants, ainsi que les paramètres et les conditions de synthèse.

Enfin, le chapitre IV est consacré à la synthèse, la caractérisation, et la description de la structure du nouveau matériau zincophosphate préparé à partir de la méthionine en tant qu'agent structurant.

# ***CHAPITRE I***

*Zéolithes et matériaux  
apparentés*

Rapport-Gratuit.com

**SOMMAIRE DU CHAPITRE I**

<b><i>I.1. ZEOLITHES</i></b>	<b>6</b>
<b><i>I.1.1. DEFINITION</i></b>	<b>6</b>
<b><i>I.1.2. STRUCTURE</i></b>	<b>7</b>
<b><i>I.1.2.1. Unités de construction primaire</i></b>	<b>7</b>
<b><i>I.1.2.2. Unités de construction secondaire</i></b>	<b>8</b>
<b><i>I.1.2.3. Unités de construction composite</i></b>	<b>8</b>
<b><i>I.1.3. CLASSIFICATION DES ZEOLITHES</i></b>	<b>10</b>
<b><i>I.1.3.1. Zéolithes à petits pores</i></b>	<b>10</b>
<b><i>I.1.3.2. Zéolithes à moyens pores</i></b>	<b>10</b>
<b><i>I.1.3.3. Zéolithes à larges pores</i></b>	<b>10</b>
<b><i>I.1.3.4. Zéolithes à extra larges pores</i></b>	<b>10</b>
<b><i>I.1.4. SYNTHÈSE DES ZEOLITHES</i></b>	<b>11</b>
<b><i>I.1.4.1. Mécanisme de synthèse</i></b>	<b>12</b>
I.1.4.1.1. Nucléation	14
I.1.4.1.2. Croissance cristalline	14
<b><i>I.1.4.2. Notion de structurant</i></b>	<b>15</b>
I.1.4.2.1. Premiers structurants organiques	15
I.1.4.2.2. Rôle des espèces organiques structurantes	16
<b><i>I.1.5. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT LA SYNTHÈSE DES ZEOLITHES</i></b>	<b>22</b>
<b><i>I.1.5.1. Nature des réactifs</i></b>	<b>22</b>
<b><i>I.1.5.3. Rôle et nature des agents structurants</i></b>	<b>22</b>
<b><i>I.1.5.4. Température et durée de cristallisation</i></b>	<b>23</b>
<b><i>I.1.5.5. Eau dans la synthèse des zéolithes</i></b>	<b>23</b>
<b><i>I.1.5.6. Composition molaire</i></b>	<b>24</b>
<b><i>I.1.5.7. Agitation</i></b>	<b>24</b>
<b><i>I.1.5.8. Nucléation et croissance cristalline</i></b>	<b>24</b>
<b><i>I.1.6. PRINCIPALES APPLICATIONS DES ZEOLITHES</i></b>	<b>25</b>
<b><i>I.1.6.1. Echange ionique</i></b>	<b>25</b>
<b><i>I.1.6.2. Adsorption</i></b>	<b>25</b>
<b><i>I.1.6.3. Séparation</i></b>	<b>26</b>
<b><i>I.1.6.4. Catalyse</i></b>	<b>26</b>
<b><i>I.2. ALUMINOPHOSPHATES</i></b>	<b>27</b>

<b>I.2.1. ALUMINOPHOSPHATES NATURELS</b>	<b>27</b>
<b>I.2.2. ALUMINOPHOSPHATES SYNTHETIQUES</b>	<b>29</b>
I.2.2.1. Structure des aluminophosphates	29
I.2.2.2. Familles des aluminophosphates	30
I.2.2.3. Synthèse des Aluminophosphates	31
I.2.2.3.1. Rôle de l'ion fluorure	32
<b>I.3. GALLOPHOSPHATES</b>	<b>32</b>
I.3.1. SUBSTITUTION DU COBALT DANS LA SYNTHÈSE DES GALLOPHOSPHATES	35
<b>I.4. AUTRES PHASES METALLOPHOSPHATES</b>	<b>35</b>
I.4.1. MOLYBDÈNE ET VANADIUM PHOSPHATES	35
I.4.2. FERROPHOSPHATES	36
I.4.3. ZIRCONIUM ET TITANIUM PHOSPHATES	37
<b>I.5. ZINCOPHOSPHATES</b>	<b>37</b>
I.5.1. INTRODUCTION	37
I.5.2. SYNTHÈSE DES ZINCOPHOSPHATES	47
I.5.3. STABILITÉ DES ZINCOPHOSPHATES	47
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>48</b>

Table Des Figures

**Figure I.1 :** (a) Tétrahèdre  $TO_4$  ; (b) Deux tétraèdres partageant un oxygène. \_\_\_\_\_ 7

**Figure I.2 :** Unités de construction secondaire (SBU) et leurs symboles ; entre parenthèses ; \_\_\_\_\_ 8

**Figure I.3 :** Quelques unités de construction composite. \_\_\_\_\_ 9

**Figure I.4 :** Oligomères neutres de silicates dans une solution aqueuse. \_\_\_\_\_ 12

**Figure I.5 :** Oligomères formés en présence du cation tétrapropylammonium. \_\_\_\_\_ 13

**Figure I.6 :** Structures schématiques proposées pour la MFI. Le précurseur de Si s'auto-organise pour former des nanoblocks hybrides organique-inorganiques de dimensions dépendant des conditions de synthèse [20]. \_ 13

**Figure I.7 :** Voies de synthèse de nouveaux structurants alkylammonium. \_\_\_\_\_ 19

**Figure I.8 :** Les ajustements serrés du cation alkylammonium triquaternaire (à gauche), le cation diquaternaire  $(C_7H_{13}N-(CH_2)_4-NC_7H_{13})^{2+}$  dans les cages du magnésioaluminophosphate STA-2 (à droite). \_\_\_\_\_ 19

**Figure I.9 :** Quelques exemples de nanostructures et leurs structurants (alkylammonium). \_\_\_\_\_ 20

**Figure I.10 :** (a) : La cage sodalite. (b) : De la gauche en haut vers la droite en bas : sodalite, zéolithe A, zéolithe Y et EMC-2. \_\_\_\_\_ 21

**Figure I.11 :** Projection d'une couche de la variscite, montrant la disposition des anneaux à 8 et 4 membres [80]. \_\_\_\_\_ 28

**Figure I.12 :** La différence entre la variscite et la métavariscite apparait dans l'orientation des ouvertures à 8 et 4 membres. (a) Projection de 8-4-8 dans la structure variscite; (b) Projection de 4-8-4 dans la structure métavariscite [80]. \_\_\_\_\_ 28

**Figure I.13 :** Structures poreuses de quelques aluminophosphates [88]. \_\_\_\_\_ 30

**Figure I.14 :** Familles des aluminophosphates proposés par la société Union Carbide \_\_\_\_\_ 31

**Figure I.15 :** Pont fluorure dans la structure de l'AlPO-34. Les ions fluorures augmentent le nombre de coordination des atomes d'aluminium Al(1) de 4 à 6 [93]. \_\_\_\_\_ 32

**Figure I.16 :** Différents arrangements d'unités de construction observées dans les structures \_\_\_\_\_ 34

**Figure I.17 :** Dispositions des unités de construction pour former les différentes phases poreuses [95]. \_\_\_\_\_ 34

**Figure I.18 :** Le vanadium phosphate :  $Cs_3 [V_5O_9(PO_4)_2]$  [103]. \_\_\_\_\_ 36

**Figure I.19 :** Structure du ferrophosphate cacoxénite:  $[AlFe_{24}(OH)_{12}(PO_4)_{17} \cdot (H_2O)_{24}] 51H_2O$  [103]. \_\_\_\_\_ 37

### I.1. ZEOLITHES

Du fait de leurs propriétés uniques, l'intérêt des matériaux poreux à l'échelle nanométrique est sans cesse croissant. La compétitivité des procédés hétérogènes sur les procédés homogènes pousse le développement de nouveaux matériaux. C'est notamment le cas pour les procédés industriels de purification environnementale, et catalytique. Au niveau des propriétés chimiques, les caractéristiques des nanopores génèrent des propriétés très spécifiques. Aujourd'hui, les principaux matériaux utilisés dans ces domaines sont les zéolithes et leurs matériaux apparentés. Ces matériaux ont des tailles de pores inférieures à 2 nm. Depuis quelques années, les travaux se sont dirigés vers l'émergence de nouveaux composés microporeux cristallins possédant une versatilité de taille de pores bien plus importante qui ouvrent la porte à de nouvelles applications.

L'histoire des zéolithes a commencé en 1756 par le minéralogiste suédois Axel Cronstedt qui les a découvertes comme constituant mineur dans les roches basaltiques et volcaniques [1]. Cronstedt a observé qu'une fois chauffé, le minerai semble bouillir et libère des vapeurs, que nous connaissons maintenant comme étant de l'eau qui s'échappe de la zéolithe.

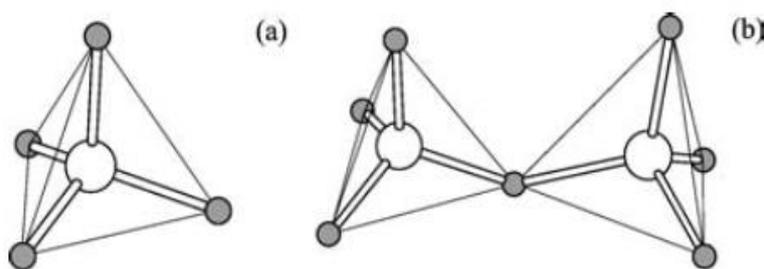
Dans son livre « *Heterogeneous Catalytic Materials* », Guido Busca a indiqué que jusqu'à Mars 2014, il existait 218 types structuraux de zéolithes. Avant d'être reconnu comme tel, chaque type structural est examiné par les membres de l'IZA (*International Zeolites Association*) pour vérifier s'il est conforme à la définition d'une zéolithe, qu'il était unique, et que sa structure avait été prouvée de façon satisfaisante. Il est ensuite inclus dans le livre conçu par l'IZA et un code à trois lettres capitales lui est attribué conformément aux recommandations de l'IUPAC quant à la nomenclature de ce type de matériaux.

#### I.1.1. DEFINITION

Les zéolithes sont des tectosilicates cristallisés des éléments de groupe IA et IIA tels que le sodium, le potassium, le magnésium... [2]. Leur structure est formée par un enchainement régulier de tétraèdres  $TO_4$ , où T représente généralement les éléments aluminium, silicium... (Figure I.1). De manière générale, la formule chimique d'une zéolithe peut s'écrire de la manière suivante :



Avec  $x \in [0 ; 0,5]$  et  $n = 1$  ou  $2$  pour un cation  $M$  respectivement bivalent ou monovalent. Cette organisation, dans laquelle les éléments  $T$  sont liés par des atomes d'oxygène, génère des micropores (caractérisés par un diamètre d'ouverture inférieur à  $20 \text{ \AA}$  selon les règles de l'IUPAC [3]). Cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux, et des cages répartis de manière périodique au sein du solide.



**Figure I.1 :** (a) Tétrahédre  $\text{TO}_4$ ; (b) Deux tétraèdres partageant un oxygène.

### I.1.2. STRUCTURE

La caractéristique la plus importante des zéolithes est leur structure cristalline formée par les unités de construction primaires (les tétraèdres) qui s'assemblent pour former les unités de construction secondaires comme les cubes et les prismes hexagonaux. Ces derniers s'organisent dans une charpente tridimensionnelle pour former des pores et des canaux [4].

#### I.1.2.1. Unités de construction primaire

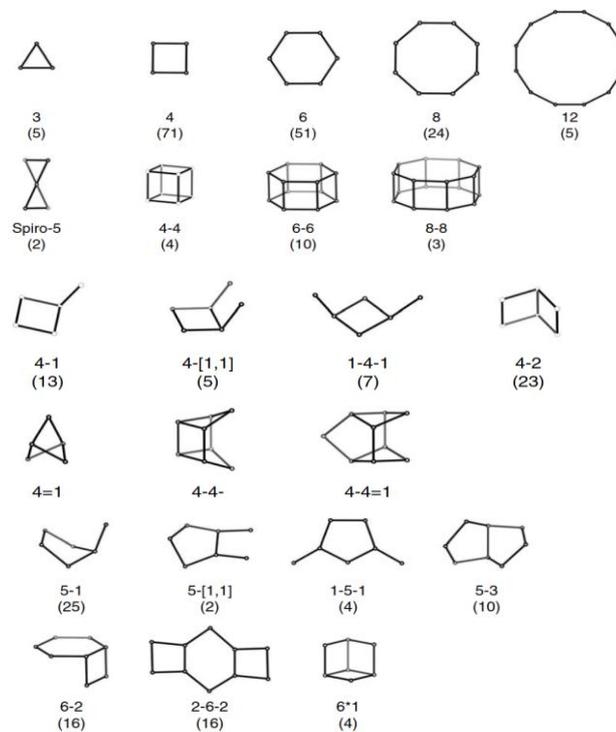
Une zéolithe est caractérisée par une structure comportant une charpente tridimensionnelle régulière résultant de l'enchaînement de tétraèdres  $\text{TO}_4$ , chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres. Le silicium et l'aluminium peuvent être remplacés en partie par d'autres éléments (B, Ga, P, ...).

Les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  et  $[\text{AlO}_4]$  sont les unités de construction de base pour une charpente zéolithique aluminosilicatée. De manière générale, les tétraèdres  $\text{TO}_4$  sont les unités de construction primaire des charpentes tridimensionnelles microporeuses [5].

### I.1.2.2. Unités de construction secondaire

Au nombre de 23, et reconnues sous le nom de *SBU* (Secondary Building Unit), les unités de construction secondaire sont toujours non chirales et peuvent contenir jusqu'à 16 atomes T (Figure I.2). Elles sont utilisées généralement pour décrire une zéolithe, comme elles sont dérivées en supposant que la charpente zéolithique est constituée d'un seul type de SBU, et cela est daté depuis le travail de Meier en 1968 [6].

Il convient de préciser ici que les SBU sont uniquement des unités de construction théoriques et ne doivent pas être considérées comme des espèces qui seraient présentes en solution dans les milieux de synthèse des matériaux zéolithiques, en d'autres termes, elles ne sont pas du tout indicatives du mécanisme de formation [7].



**Figure I.2 :** Unités de construction secondaire (SBU) et leurs symboles ; entre parenthèses ; est indiquée ; la fréquence d'apparition parmi les topologies connues.

### I.1.2.3. Unités de construction composite

Les unités de construction primaire peuvent être liées entre elles pour former les unités de construction composite. Les unités de construction composite les plus simples sont des

anneaux construits à partir de  $n$  unités tétraédriques fondamentales. Généralement  $n = 4, 5, 6, 8, 10,$  et  $12$  [8]. Il est rare de trouver des zéolithes qui contiennent des anneaux à  $3, 9,$  et  $11$  [9].

Les anneaux peuvent être combinés entre eux pour former des cages composites (Figure I.3). Ces cages sont considérées comme ayant des ouvertures (généralement à 6 tétraèdres) suffisamment petits pour empêcher le passage de molécules plus grandes que la molécule d'eau. Les cages composites peuvent être décrites par la notation  $[n^m]$ , où  $n$  est l'ordre de l'anneau et  $m$  est la fréquence avec laquelle l'anneau se répète. Contrairement aux SBU, il n'est pas nécessaire que ces cages composites soient chirales ou puissent décrire entièrement une structure.

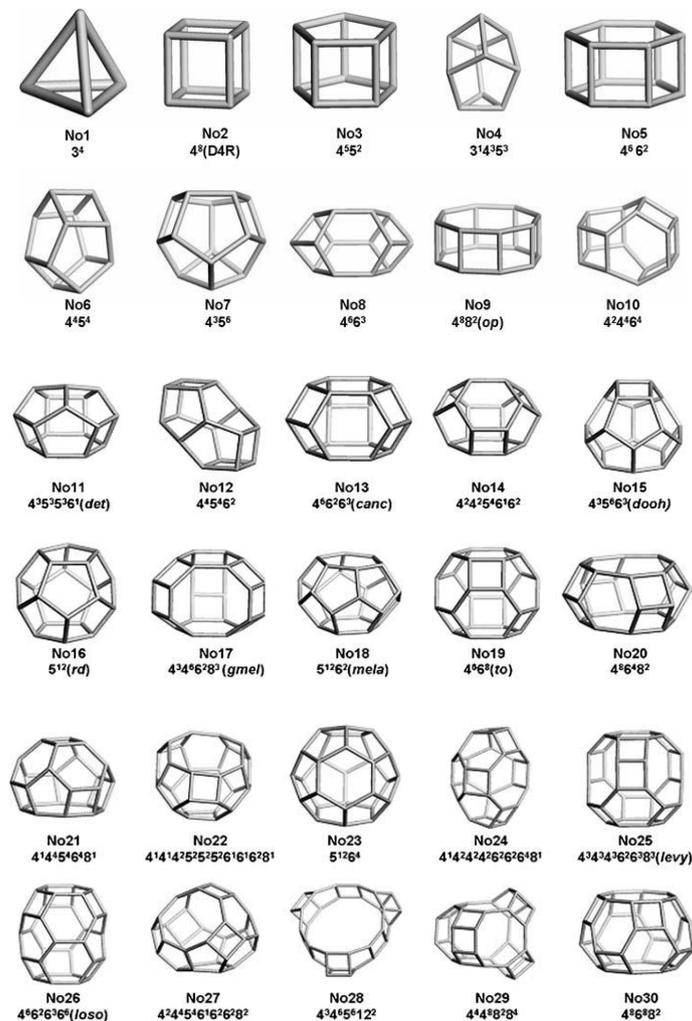


Figure I.3 : Quelques unités de construction composite.

### I.1.3. CLASSIFICATION DES ZEOLITHES

Les zéolithes peuvent être classifiées selon différents critères. Le critère le plus utilisé dans la classification des zéolithes est l'ouverture des pores suivant lequel les zéolithes peuvent être classées dans les groupes suivants [10] :

#### I.1.3.1. Zéolithes à petits pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à huit tétraèdres (8MR) avec des diamètres de pores d'environ 4 Å.

#### I.1.3.2. Zéolithes à moyens pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à dix tétraèdres (10 MR) avec des diamètres de pores de l'ordre de 5 à 6 Å.

#### I.1.3.3. Zéolithes à larges pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres (12 MR) avec des diamètres de pores d'environ 7 Å.

#### I.1.3.4. Zéolithes à extra larges pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles de plus de douze tétraèdres avec des ouvertures de pores de diamètre supérieur à 7 Å.

La forme des pores est un autre facteur important dans la classification des zéolithes. En effet, des zéolithes avec des ouvertures de pore délimitées par le même nombre de tétraèdres peuvent avoir un comportement très différent en adsorption et en catalyse [11]. Si les canaux formés par ces ouvertures présentent des formes différentes. Le Tableau I.1 donne quelques exemples d'ouvertures de pores de certaines zéolithes ainsi que les dimensions correspondantes.

**Tableau I.1** : Récapitulatif de quelques structures zéolithiques les plus utilisées en catalyse et en adsorption [12].

Nom de la Zéolithe	Code structural	Cycles	Dimensions du pore (Å)
		Tétraédriques	
Chabazite	<b>CHA</b>	8	3,8 x 3,8
Linde A	<b>LTA</b>	8	4,0 x 4,0
Erionite	<b>ERI</b>	8	3,6 x 5,2
Clinoptilolite	<b>HEU</b>	8 et 10	3,6 x 4,6 ; 2,8 x 4,7 ; 3,1 x 7,5
Ferrierite	<b>FER</b>	8 et 10	3,5 x 4,8 ; 0,4 x 4,2
EU-1	<b>EUO</b>	10 + poches latérales	4,1 x 5,4
ZSM-5	<b>MFI</b>	10	5,1 x 5,5 ; 5,3 x 5,6
ZSM-22	<b>TON</b>	10	4,6 x 5,7
ZSM-48	<b>MRE</b>	10	5,6 x 5,3
ZSM-23	<b>MTT</b>	10	4,5 x 5,2
ZSM-12	<b>MTW</b>	12	5,6 x 6,0
Linde L	<b>LTL</b>	12	7,1 x 7,1
Omega	<b>MAZ</b>	12 et 8	3,1 x 3,1 ; 7,4 x 7,4
Beta	<b>*BEA</b>	12	5,6 x 5,6 ; 6,6 x 6,7
Mordenite	<b>MOR</b>	12 et 8	6,5 x 7,0 ; 2,6 x 5,7
Faujasite (X et Y)	<b>FAU</b>	12	7,4 x 7,4

#### I.1.4. SYNTHÈSE DES ZEOLITHES

Les zéolithes naturelles se sont constituées par la réaction de minéralisation des solutions aqueuses avec des sources d'aluminium et de silicium. La formation de tels matériaux est favorisée par la présence de volcans et de l'eau saline comme réactifs. La réaction se produit généralement dans la gamme de température comprise entre 298 K et 348 K et nécessite généralement des milieux fortement alcalins ( $[H^+] < 10^{-13}$ ). Dans ces conditions, la cristallisation de ces matériaux a besoin de plusieurs centaines d'années [13].

Une zéolithe peut s'obtenir par un traitement hydrothermal à des températures généralement modérées d'un mélange réactionnel. Ce dernier est obtenu par réaction d'une ou plusieurs sources d'éléments T (T étant le silicium, l'aluminium, le germanium...), en

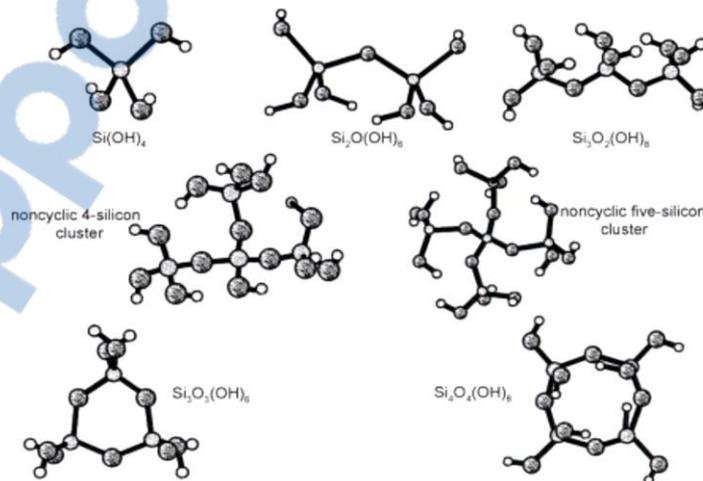
présence d'un agent minéralisateur qui peut être l'ion hydroxyde (pH fortement basique : 11 à 14) ou fluorure (pH proche de la neutralité : 5 à 9). Le mélange contient en outre l'agent structurant qui peut être inorganique (cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (cations ammonium quaternaires, amines,...), et enfin un solvant, généralement, l'eau (aqueux). Mais, il existe également un certain nombre de synthèses réalisées en présence d'un solvant organique tel que la pyridine [14] ou l'éthylène glycol [15].

#### I.1.4.1. Mécanisme de synthèse

Comme indiqué auparavant, la synthèse des zéolithes se fait par la cristallisation sous des conditions hydrothermales d'un gel fortement alcalin à des températures comprises entre 100 °C et 200 °C. Lors du chauffage, les espèces d'atomes T sont dissoutes en solution et forment des germes ou centres de nucléation. Ces derniers croient ensuite au sein de la solution pour former des cristaux de zéolithes [16].

Pour un examen concis et excellent sur les aspects mécanistiques généraux de synthèse de la zéolithe, nous nous référons aux travaux de Cundy et de Cox [17].

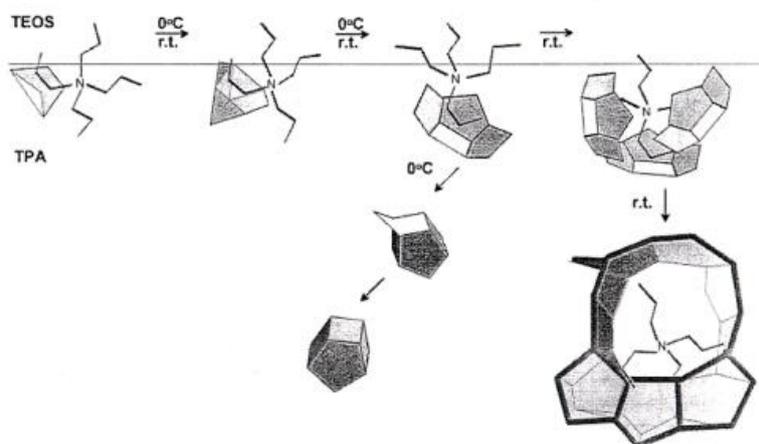
L'exemple le plus illustratif concernant le mécanisme de formation des zéolithes est la synthèse de la silicalite-1. Une solution de silicate basique est constituée d'un mélange de plusieurs monomères différents, et illustrée sur la Figure I.4.



**Figure I.4 :** Oligomères neutres de silicates dans une solution aqueuse.

En présence de cations organiques, l'interaction de la molécule hydrophobe avec l'oligomère peut devenir assez forte, en particulier lorsque les dimensions d'oligomère et la

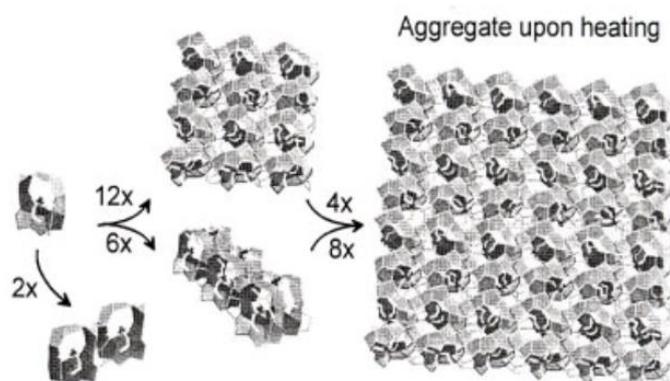
taille du structurant sont comparables. Par exemple, le cation tétrapropylamonium est le cation préférable dans la synthèse de la silicalite-1. La Figure I.5 montre l'attachement des oligomères au cation tétrapropylamonium [18].



**Figure I.5 :** Oligomères formés en présence du cation tétrapropylamonium.

Le groupe d'oligomères de silicate a une interaction optimale avec le cation tétrapropylamonium par un processus de reconnaissance moléculaire [19].

Dans la synthèse des zéolithes, les espèces précurseur de silicium formées autour du structurant se condensent pour former des nanoblocks montrés sur la Figure I.6.



**Figure I.6 :** Structures schématiques proposées pour la MFI. Le précurseur de Si s'auto-organise pour former des nanoblocks hybrides organique-inorganiques de dimensions dépendant des conditions de synthèse [20].

### I.1.4.1.1. Nucléation

La formation d'une nouvelle entité cristalline à partir d'une solution commence par le processus de nucléation. La nucléation est définie comme étant une série de processus moléculaires par lesquels les atomes ou les molécules d'une phase réactive se réarrangent au sein de cette phase formant des entités qui ont le pouvoir de croître irréversiblement pour atteindre ensuite une taille macroscopiquement plus grande [21].

La nucléation des zéolithes est un phénomène complexe, puisqu'elle contribue à la transformation d'une structure initialement amorphe ou désordonnée à une structure cristalline. Comme observé auparavant, durant la formation de la phase secondaire amorphe, il y'a une augmentation de l'ordre structural en formant des nanoblocks. A partir de cette étape un certain nombre de nanoblocks structurées atteint la taille des nuclei et la cristallisation commence [22].

### I.1.4.1.2. Croissance cristalline

La croissance cristalline succède la nucléation, c'est à dire, les nuclei des espèces précurseurs croissent par addition ou condensation jusqu'à la saturation des cristaux. La nature auto-catalytique de la première phase de cristallisation reflète le caractère auto-accélérateur d'un processus de cristallisation. La taille des cristaux peut être influencée par les conditions de synthèse, qui modifient les nombres de nuclei qui se développent de sorte que si ces nombres sont réduits, les sources d'atomes T partagent leurs réserves pour alimenter la croissance cristalline [23].

La croissance des zéolithes peut être affectée par plusieurs paramètres tels que la température et la durée de cristallisation, la composition du gel, l'agitation, le vieillissement du gel, la nature et la source de réactifs, l'alcalinité du milieu, la nature du solvant, etc. Beaucoup de travaux ont été consacrés pour l'étude de ce sujet [17].

La croissance cristalline des zéolithes à partir d'une solution se produit par un transfert de matière au sein de cette solution, où le soluté a une mobilité tridimensionnelle, à la surface du cristal formé. Des différentes espèces doivent diffuser sur la surface du cristal, et puis soient incorporées à cette structure cristalline pour que la croissance ou l'augmentation des dimensions du cristal se produise. Par conséquent, il est possible que la diffusion des espèces ou la cinétique de surface puissent être contrôlées, ou elles peuvent être toutes les deux, de grandeurs comparables [24].

### I.1.4.2. Notion de structurant

Les templates, ou plus exactement les agents structurants, ont été, depuis leur découverte au centre de la synthèse de zéolithes [25]. Les premiers agents structurants utilisés étaient des cations minéraux (alcalins ou alcalino-terreux), des zéolithes de faible rapport molaire Si/Al ( $Si/Al = 1\sim 5$ ) étaient alors synthétisées. 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 cycles à six atomes T ou unité *d6r*, alors que les cations potassium et baryum stabilisent plutôt les cages de type cancrinite [26]. Cependant, il est difficile d'établir des corrélations claires entre les cations minéraux et une structure microporeuse donnée. Un autre rôle de 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 [27]. Depuis, plusieurs classes de molécules organiques ont été introduites dans la synthèse des zéolithes.

#### I.1.4.2.1. Premiers structurants organiques

Le premier structurant organique utilisé dans la synthèse des zéolithes était le cation tétraméthylammonium (TMA) [28]. Dans une publication de Lok, Cannan et Messina en 1983, ils déclarent qu'il y a 17 différentes structures obtenues en utilisant le TMA [29]. Depuis, un certain nombre de zéolithes ont été synthétisées en utilisant ce structurant telle que la sodalite (**SOD**) [30]. Cependant, c'est où une certaine ambiguïté est présentée dans l'attribution des structures et la définition d'un matériau zéolithique. Ce point a été clarifié par Meier [31] dans un commentaire concernant une revue publiée par Lok *et al.* où des zéolithes devraient être décrites par leur topologie plutôt que par leurs compositions chimiques.

Après l'utilisation du cation TMA, la prochaine étape logique était d'employer des cations tétraalkylammonium (TAA) dans la synthèse. Ces cations ; organiques présentant des groupements alkyles différents ; inclus le cation tétraéthylammonium (TEA), le cation tétrapropylammonium (TPA) et le cation tétrabutylammonium (TBA), avec des variations mélangées avec les alkyles tel que le cation diméthyl-diéthylammonium [29]. Cette nouvelle avancée a conduit à un certain nombre de nouvelles topologies, dont l'une des zéolithes la

plus utilisée industriellement, la ZSM-5 (**MFI**) [32, 33], qui a été synthétisée en utilisant le cation TPA. En plus de ces nouvelles topologies, l'utilisation de ces structurants a donné des zéolithes présentant des rapports Si/Al beaucoup plus élevés. La première zéolithe purement silicique synthétisée était la zéolithe bêta (**\*BEA**) [34] en utilisant le cation TEA. Elle fut suivie par la zéolithe de type ZSM-11 (**MEL**) [35] ; puis par la zéolithe de type ZSM-5, obtenues toutes les deux en présence du cation TPA et nommées silicalite-1 (**MFI**) [36] et la silicalite-2 (**MEL**) [37], respectivement. Le Tableau I.2 donne quelques exemples de zéolithes obtenues par différents types de structurants organiques.

**Tableau I.2** : Relation entre quelques structurants organiques et quelques zéolithes [38].

<b>Structurants organiques</b>	<b>Zéolithes</b>
Tétraéthylammonium (TEA)	Beta, ZSM-48, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-25, mordenite
Tétrapropylammonium (TPA)	ZSM-5, ZSM-11
N-propylamine	ZSM-5
Tétrabutylammonium (TBA)	ZSM-11
Choline	ZSM-38, ZSM-43, ZSM-34, CZH-5
Tétraméthylammonium (TMA)	ZSM-39
Pyrrolidine	ZSM-5, ZSM-21, ZSM-29, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50
1,2-diaminoéthane	ZSM-5, ZSM-21, ZSM-35
1,8-diaminooctane	ZSM-11, ZSM-48
Hexaméthonium bromure (HMBr)	EU-I, EU-2
Néopentylamine	Mordenite

#### I.1.4.2.2. Rôle des espèces organiques structurantes

Le rôle du structurant organique a été étudié dans de nombreux systèmes zéolithiques [39]. Généralement une espèce organique ionique ou neutre est reconnue jouer le rôle de structurant si son ajout au 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 de

dire que les structurants organiques favorisent la formation de certaines espèces siliciques dans le gel réactionnel. Par exemple l'ion tétraméthylammonium ( $\text{TMA}^+$ ) permet la formation d'unités  $d4r$ , SBU de base de la zéolithe A (**LTA**) [39].

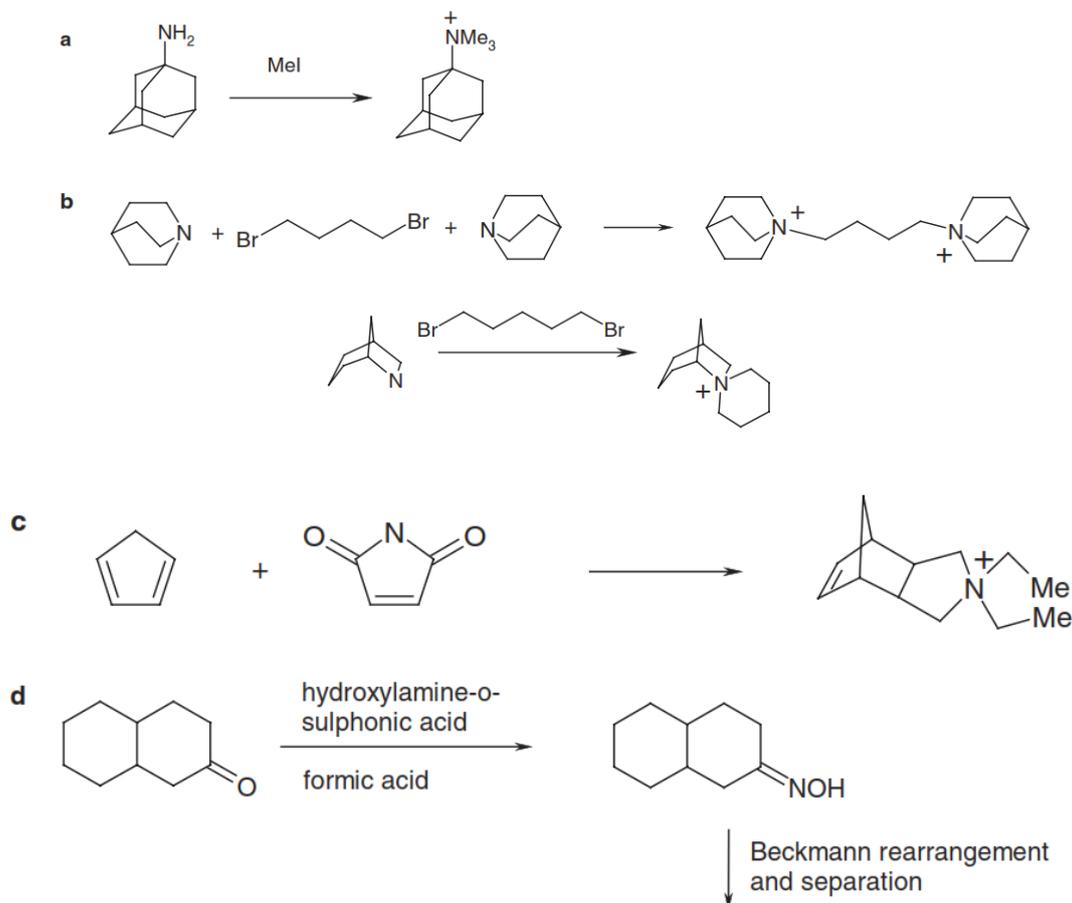
Les structurants monocationiques les plus réussis ont des rapports de C/N entre 10 et 14 [40]. Ce critère signifie que la molécule structurante possède une charge suffisante pour la rendre soluble, cependant son hydrophobie est suffisamment élevée pour permettre la cristallisation des structures purement siliciques. Les cations organiques doivent former de fortes interactions non liantes avec les oxygènes de la charpente formée, ainsi que les interactions électrostatiques avec les charges sur la charpente. D'un point de vue pratique ils doivent également être stables dans les conditions à haute température et alcalinité qui favorisent les réactions d'éliminations de Hofmann [41] des ions alkylammonium.

En outre, l'hydrophobie du cation organique est fréquemment utilisée comme un concept pour comprendre l'efficacité de la molécule comme agent structurant, et en particulier dans le cas des zéolithes purement siliciques [42]. Par exemple, si le TPA est reconnu pour être un excellent structurant pour la silicalite-1, le TEA est trop hydrophile pour former des zéolithes purement siliciques dans les mêmes conditions et le cation tetrapentylammonium est considéré comme trop hydrophobe. Dans le cas du cation TEA, on a pensé que les sphères d'hydratations formées par les molécules d'eau autour de ce cation sont fortement tenues pour ne pas être délogées par les espèces silicates libres en solution.

Lorsque l'attention avait été orientée vers les structurants disponibles sur le marché, c'est les molécules d'une conception ionique, avec une forme stable qui reste intacte à l'intérieur de la structure formée qui ont été choisies. Elles doivent nécessairement rapporter des structures originales avec des géométries de pores intéressantes. Des exemples des voies de synthèses organiques généralisées de structurants potentiels sont donnés sur la Figure I.7. (a) l'alkylation des amines, par exemple avec de l'iodure de méthyl, pour donner des cations ammonium quaternaires ; (b) Les réactions de Menschutkin et de substitutions relatives des organohalogènes primaires avec des amines secondaires ou tertiaires, y compris l'utilisation des dihalogènes pour donner des cations di- ou spiro-quaternaires ; (c) cyclisation, par exemple par les condensations de Diels–Alder ou des réactions des amines secondaires pour donner des molécules bicycliques et polycycliques rigides [43, 44] ; (d) la classe des composés organoazotés bicycliques fondus, décrite en tant qu'ayant une construction avec anneaux [l.m.n], où n n'est pas 0, préparé dès le début comme des cétones cycliques qui sont convertis en imines par l'intermédiaire d'une réaction de remise en ordre de Beckman [45] et la conversion (e) des cétones et (f) des nitriles en dérivés triméthylammonium. Des cétones

sont converties par la réaction de Leuckhart [46], tandis que les nitriles sont convertis en amines correspondantes, et puis sont méthylés [47, 48].

Un grand nombre de zéolithes purement siliciques ont été synthétisées en utilisant des molécules organiques préparées de manières semblables. La synthèse de la zéolithe ZSM-18 en présence du cation alkylammonium triquaternaire représenté sur la Figure I.8, est souvent citée comme un vrai comportement structurant. La forme de ce structurant triquaternaire est très proche à celle du système de pore. Plus récemment, Zones *et al.* à Chevron [43-49], et Corma *et al.* à Valence [50, 51], ont développé indépendamment cette approche de conception de structurant et qui a été ensuite le fruit de la synthèse de beaucoup de nouvelles zéolithes purement siliciques dans les séries SSZ et ITQ. Quelques exemples réussis sont montrés sur la Figure I.9, avec des molécules organiques qui ont dirigé leur cristallisation.



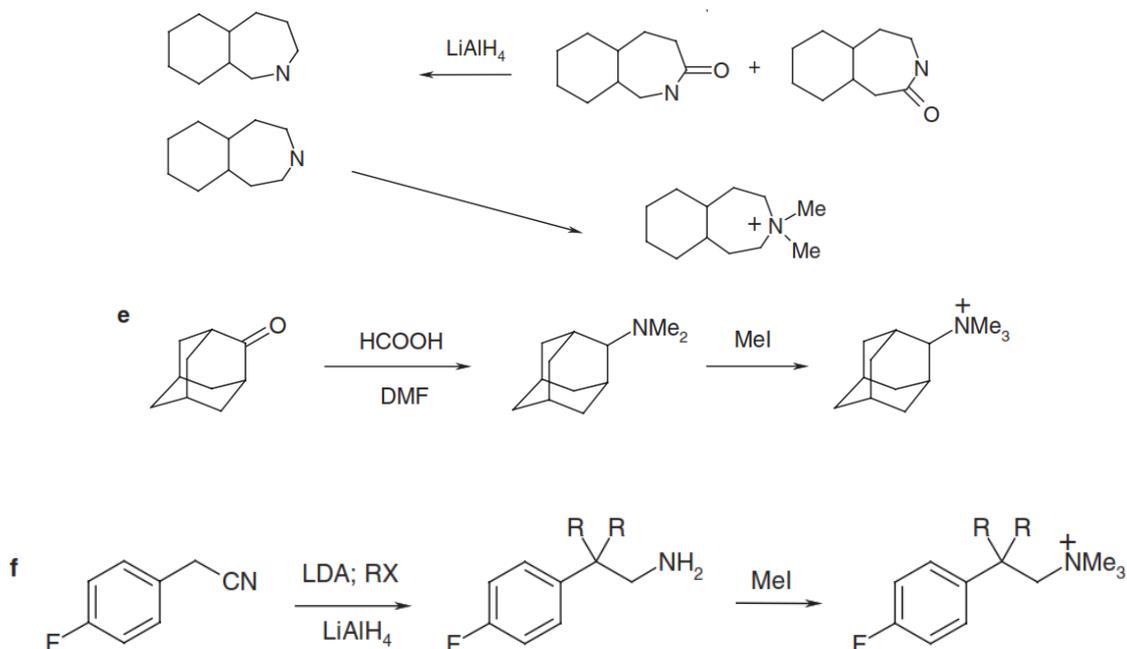


Figure I.7 : Voies de synthèse de nouveaux structurants alkylammonium.

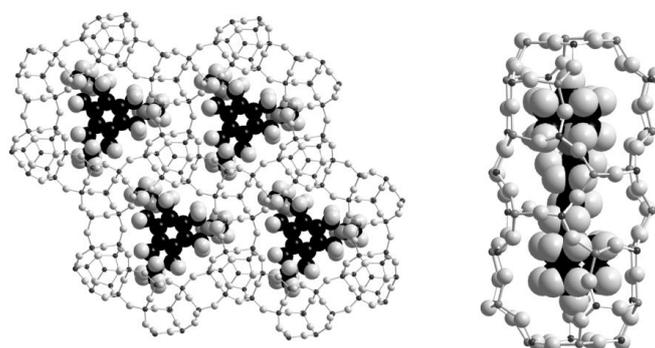
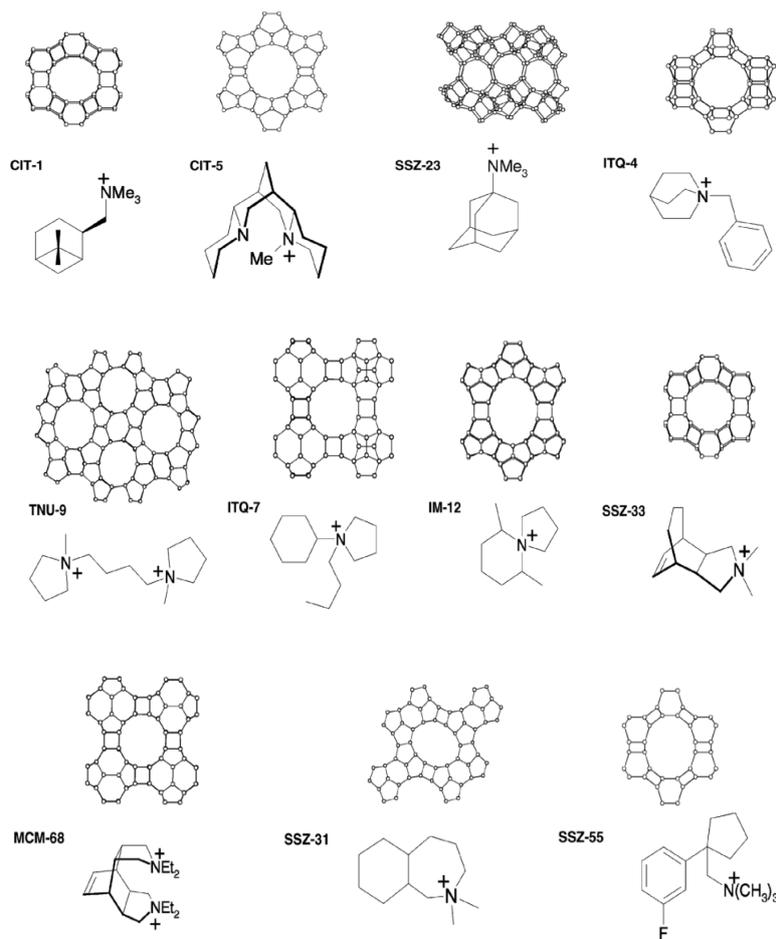
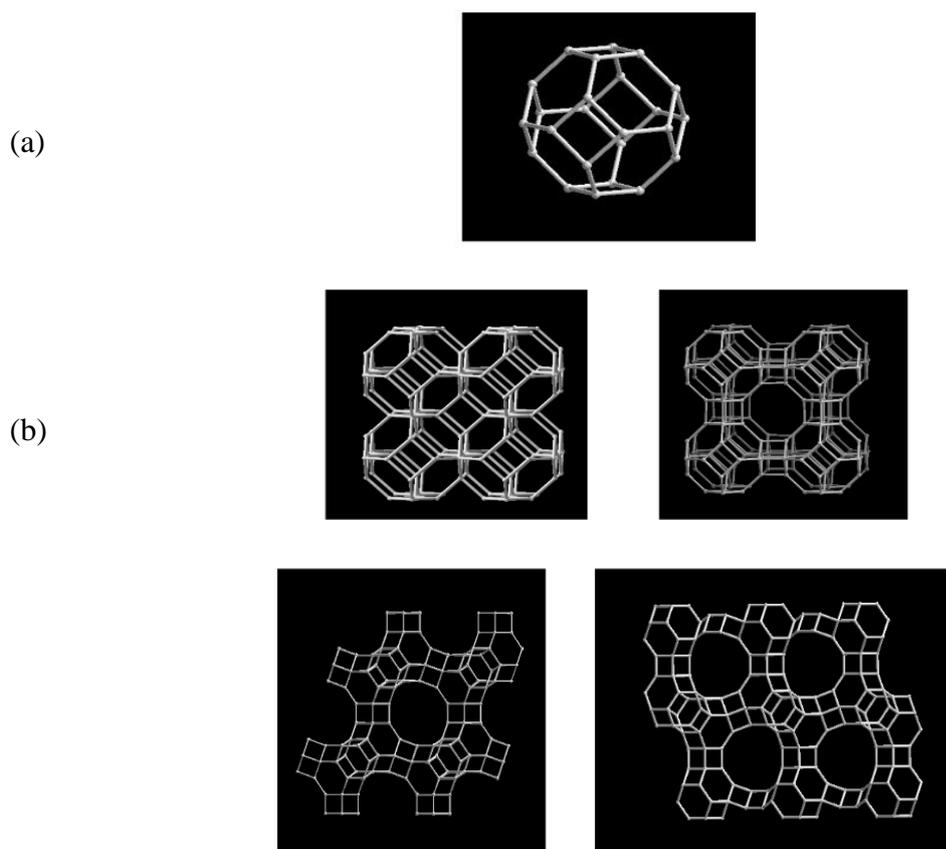


Figure I.8 : Les ajustements serrés du cation alkylammonium triquaternaire (à gauche), le cation diquaternaire  $(C_7H_{13}N-(CH_2)_4-NC_7H_{13})^{2+}$  dans les cages du magnésioaluminophosphate STA-2 (à droite).



**Figure I.9 :** *Quelques exemples de nanostructures et leurs structurants (alkylammonium).*

Des complexes métalliques peuvent être également employés en tant qu'agents structurants pour la synthèse des zéolithes. L'addition de l'éther de couronne 18-couronne-6 à la synthèse de la zéolite Y favorise la formation de la structure hexagonale **EMT** [52] par ce que l'éther de couronne complexe les cations de sodium et le complexe s'intègre étroitement à un ensemble de cavités uniques à la structure d'**EMT** [53, 54]. Ces cavités résultent de la manière dont les couches de la cage sodalite sont empilées (Figure I.10). En outre, la zéolithe **UTD-1** d'extra large pore a été préparée en utilisant l'ion organométallique perméthylé cobaltacinium comme agent structurant, qui s'empile dans les canaux 14 MR [55]. Dans une autre approche, la version purement silicique de la zéolithe A (**ITQ-29**) a été préparée par l'utilisation des molécules qui s'auto-assemblent en dimères par l'effet d'empilement pour structurer les cages larges alpha dans la structure [56].



**Figure I.10** : (a) : La cage sodalite. (b) : De la gauche en haut vers la droite en bas : sodalite, zéolithe A, zéolithe Y et EMC-2.

Les études de modélisation hypothétiques suggèrent qu'il y ait un très grand nombre de types de structures possibles accessibles par l'approche structurante. Cependant, le coût de tels solides, en particulier lorsque plus d'une étape de synthèse est nécessaire pour la synthèse organique, devient prohibitif pour des applications typiquement industrielles. En effet, l'utilisation des espèces organiques comme structurants est généralement limitée aux produits moins coûteux pour d'autres processus (tels que le cation TMA, le cation TEA, et le cation TPA), et spécialement celles qui peuvent être décomposées thermiquement pour libérer les pores. Une ingénieuse modification de la synthèse de la ZSM-5 a été suggérée par Davis et Zones pour éviter ce problème, qui proposent l'utilisation des acétates comme structurants organiques [57]. Non seulement qu'elles sont stables dans les conditions alcalines des synthèses, mais elles peuvent être hydrolysées par des acides après la cristallisation et par la suite recyclées. Cette méthode est d'intérêt particulier pour les zéolithes avec des systèmes de

pores tridimensionnels, où l'extraction de l'espèce organique est réalisée plus facilement que pour les structures unidimensionnelles.

### **I.1.5. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT LA SYNTHÈSE DES ZEOLITHES**

#### **I.1.5.1. Nature des réactifs**

Les réactifs sont un facteur significatif dans toute synthèse. La pureté des réactifs est la clé de la formation d'un produit approprié exempt d'impuretés. Les zéolithes, comme étant des aluminosilicates, nécessitent des sources de silicium, d'aluminium, de cations compensateurs de charge sont également nécessaires, et sont généralement fournis sous leur forme hydroxyde. L'aluminium est souvent fourni sous la forme d'alumine ou d'aluminate de sodium, bien que d'autres sources soient valables. Les sources de silice sont très variées, mais les plus couramment utilisés sont la silice fumée, la silice colloïdale, le métasilicate de sodium, des matériaux minéraux telles que les argiles et les silicates de sodium [58].

#### **I.1.5.2. Alcalinité**

Le pH du gel joue également un rôle important en déterminant la composition et la structure de la zéolithe formée. Des zéolithes sont cristallisées à partir des gels avec un pH élevé, souvent plus de 12. Le pH influence la quantité d'espèces en solution et ceci influence sur le taux de formation du produit [58].

#### **I.1.5.3. Rôle et nature des agents structurants**

Le rôle exact des agents structurants dans la synthèse des zéolithes n'est pas encore bien compris, mais des approches pour éclaircir ce rôle sont développées à partir d'outils spectroscopiques et informatiques. Un des effets du structurant est la stabilisation de la structure zéolithique par des interactions spécifiques avec la charpente similaire aux liaisons hydrogènes [59]. Les premières synthèses de zéolithes en laboratoires ont été réalisées en présence de cations minéraux (alcalins, alcalino-terreux), ce qui a permis d'obtenir des matériaux dont le rapport Si/Al était relativement faible. Les cations employés avaient comme rôle la formation de certaines unités structurales rencontrées dans les zéolithes [60, 61], et la compensation de la charge négative de la charpente zéolithique, lorsqu'il s'agit d'un

hétéroélément dont la valence est différente de celle du silicium. C'est à partir du 1967 que Barrer *et al.* [62] ont effectué la première synthèse hydrothermale en présence d'une molécule structurante organique. L'emploi d'espèces organiques sera à l'origine de la découverte de nombreuses nouvelles structures, et cette pratique est largement répandue aujourd'hui.

### **I.1.5.4. Température et durée de cristallisation**

La température et la durée de cristallisation ont une influence positive sur le processus de formation de zéolithes, qui se produisent dans un intervalle considérable de températures. Basée sur l'évidence géologique, une limite supérieure de température de 623K a été suggérée. L'analcime a été obtenu à 639 °K, la mordenite jusqu'à 703 °K, la clinoptilolite jusqu'à 643 °K, et la ferrierite à 648 K [63]. Une élévation de la température augmentera le taux de nucléation et le taux linéaire de croissance (exprimés comme  $K = 0.5 \delta L / \delta t$ , L est la taille d'un cristal) ; par conséquent, la cristallinité des échantillons augmente normalement avec le temps. Il ne faut pas toutefois dépasser certaines limites, car des températures trop élevées risquent d'entraîner la dégradation des molécules organiques structurantes et/ou provoquer la formation de phases denses ou amorphes. En ce qui concerne la durée, la synthèse de zéolithe est régie par l'occurrence des transformations des phases successives (règle d'Ostwald de transformation successive de phase). Thermodynamiquement la phase la moins susceptible cristallisera d'abord et sera successivement remplacée à temps par des phases plus stables [63], ceci est illustré par l'exemple de la transformation de la zéolithe A (**LTA**) successivement en sodalite (**SOD**) puis en quartz lorsque la durée de synthèse se prolonge [64].

### **I.1.5.5. Eau dans la synthèse des zéolithes**

Comme il a été mentionné auparavant, les zéolithes sont généralement synthétisées par voie hydrothermale. La versatilité de la chimie hydrothermale doit beaucoup au rôle de minéralisation de l'eau. L'eau est importante comme molécule invitée dans les structures zéolithiques ayant des teneurs en Al relativement élevées et par conséquent, les milieux aqueux favorisent leur formation, tandis que les sources des atomes T ont un rôle parallèle dans la stabilisation. Les zéolithes purement siliciques, telles que la silicalite-1, ou possédant de très faibles teneurs en Aluminium, sont moins hydrophiles que les zéolithes aluminées et leurs structures peuvent être stabilisées par certaines molécules organiques solvatantes, notamment les amines, les alcools, et les aminoalcools. Dans les systèmes hydrothermaux, le

bon pouvoir dissolvant de l'eau favorisent un bon mélange, le transport des matériaux, et facilitent la nucléation et la croissance cristalline [65].

### I.1.5.6. Composition molaire

La composition chimique d'un hydrogel de synthèse est exprimée généralement en termes de formule d'oxyde,  $x \text{SiO}_2$ ,  $a \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $b \text{M}_x\text{O}$ ,  $c \text{N}_y\text{O}$ ,  $d \text{R}$ , et  $e \text{H}_2\text{O}$ , dans lequel M et N représentent des ions métalliques et R est le structurant organique. Les quantités relatives de Si, Al, M, N, et de R est l'un des facteurs clés déterminant la cristallisation. En plus de la nature du structurant utilisé (molécule organique ou inorganique), les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_y\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}/\text{SiO}_2$ , et  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  jouent aussi un rôle important pendant la cristallisation. En effet, la variation de ces rapports influence considérablement sur les processus de nucléation et croissance cristalline, la nature du matériau obtenu, la teneur et la distribution d'aluminium, la taille des cristaux, et leur morphologie [66, 67]. Par exemple, la synthèse de zéolithes à faible teneur en aluminium demande l'addition de molécules organiques dans le mélange réactionnel [68].

### I.1.5.7. Agitation

L'agitation pendant le processus de vieillissement conduit à une bonne homogénéisation de l'hydrogel, l'augmentation des collisions entre les espèces en solution, et empêche l'épuisement local des réactifs autour de la formation des cristaux. Parfois ceci est très bénéfique parce qu'il conduit à la diminution du temps de réaction par l'augmentation du taux de nucléation. Cependant, l'agitation peut également conduire à des structures non attendues se fut le cas lors de la synthèse de la zéolithe Bêta (\*BEA) en milieu fluoré [37]. En effet, pour des rapports Si/Al élevés, en milieu non agité, la zéolithe Bêta est obtenue alors qu'en milieu agité c'est la zéolithe ZSM-12 (MTW) qui cristallise. L'agitation peut aussi entraîner une diminution de la pureté de la zéolithe obtenue. Ce fut a été remarqué, lors de la synthèse de la zéolithe Na-X avec des vitesses d'agitation variables, qu'une augmentation de la vitesse d'agitation se traduit par une diminution de la pureté du matériau obtenu [69].

### I.1.5.8. Nucléation et croissance cristalline

Les petits agrégats forment des nucléis instables, certains d'eux se développent suffisamment pour devenir des nucléis stables. Le matériau dans la solution est déposé sur les

nucleis stables, et ceux-ci forment des cristallites. Ce processus est relativement lent, car les cristaux se forment par une polymérisation de condensation [70].

### I.1.6. PRINCIPALES APPLICATIONS DES ZEOLITHES

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé une place dans un grand nombre de procédés. Les zéolithes synthétiques présentent peu de défauts et une stabilité thermique et mécanique compatibles avec une utilisation à l'échelle industrielle. On recense quatre grands types d'application à forte valeur ajoutée : l'échange ionique, l'adsorption, la séparation, et la catalyse.

#### I.1.6.1. Echange ionique

Lors de la substitution d'un ion  $\text{Si}^{4+}$  par un ion  $\text{Al}^{3+}$  au sein de la charpente zéolithique, une charge négative va se créer. Cette charge va être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), ou ammonium quaternaire ( $\text{NR}_4^+$ )). Les cations de compensation de la structure peuvent être échangés partiellement ou totalement par d'autres cations par un processus réversible. Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions d'une zéolithe. Il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement. La principale application de ce phénomène est l'utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adoucissant d'eau. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets tels que le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , ...) [71].

#### I.1.6.2. Adsorption

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. Elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que les ouvertures d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme, et la possibilité de modifier l'hydrophobie en fonction du rapport Si/Al. En effet, l'incorporation d'aluminium dans les zéolithes nécessite la présence de cations de compensation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...), ce qui confère à ces matériaux des propriétés hydrophiles.

Les zéolithes aluminosiliciques sont engagées dans le domaine du séchage et de la purification de gaz (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages et élimination de  $\text{H}_2\text{S}$

des fumées d'usine et du gaz naturel, par exemple). Les plus utilisées sont la Na-X (**FAU**), la Na-A (**LTA**), et la Ca-A (**LTA**) [72]. La première utilisation des zéolithes dans le séchage de gaz réfrigérants et du gaz naturel remonte à 1955. Elle fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolithe et les molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités. Une des applications possibles se basant sur ce principe est l'utilisation de la zéolithe Ti-Silicalite-1 (**MFI**) dans l'adsorption et la décomposition de molécules odorantes (trichloréthylène, toluène, ...) contenues dans l'air (exemple : bâtiments d'élevage d'animaux, chambres froides, industrie) et de la zéolithe Na-X (**FAU**) pour la purification de l'air (élimination de CO, CO<sub>2</sub>, ...) [73].

### I.1.6.3. Séparation

Dans l'industrie, on emploie souvent le terme « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Cependant, la taille ou la forme d'une molécule et la porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires dans la séparation sélective des molécules. L'industrie pétrochimique utilise largement les zéolithes pour séparer les différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés les plus utilisés, la séparation des n-paraffines des iso-paraffines d'un mélange de n- et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (**LTA**) [72-74].

### I.1.6.4. Catalyse

L'application la plus intéressante et aussi celle à plus haute valeur ajoutée des zéolithes, est sans aucun doute la catalyse hétérogène. L'utilisation des zéolithes en catalyse hétérogène est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité. 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. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption.

Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage d'hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbures d'un mélange. Pour la conversion commerciale de composés aromatiques, des catalyseurs de type structural zéolithique **MFI**, **MOR**, \***BEA**, et

**MCM-22** sont utilisés. La zéolithe ZSM-5 (**MFI**) est utilisée pour la conversion du méthanol en petites oléfines [75].

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

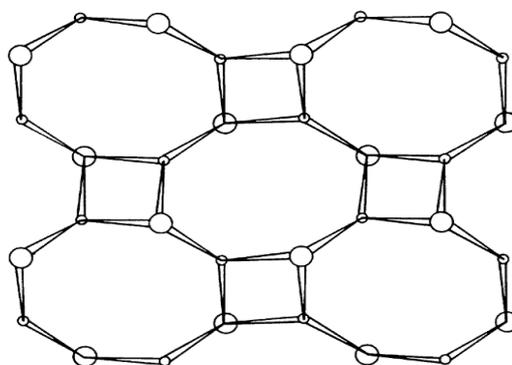
## I.2. ALUMINOPHOSPHATES

### I.2.1. ALUMINOPHOSPHATES NATURELS

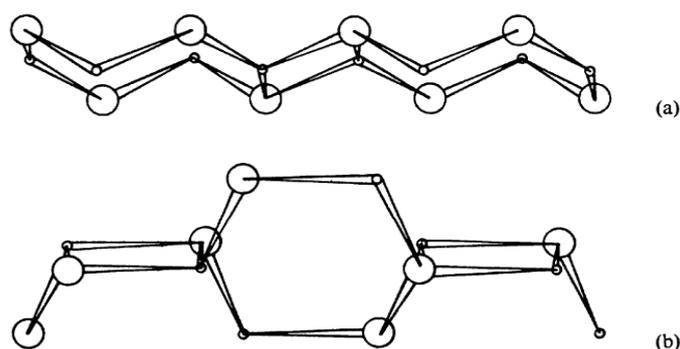
L'interaction entre les oxydes de phosphore et d'aluminium pour former des structures stables existe dans la nature. Il y'a neuf matériaux aluminophosphates naturellement neutres: la berlinite, la variscite et la métavariscite, l'augelite, la sénégallite, la wavellite, la trolleite, la bolivarite et l'évansite. Les compositions chimiques de ces matériaux sont indiquées dans le Tableau I.3. En plus de la phase condensée analogue au quartz, la berlinite, est l'aluminophosphate connu pour former des phases denses qui correspondent aux formes structurales silicatées. Les trois formes de tridymite et les deux phases de la cristobalite ont été synthétisées dans les systèmes aluminophosphates [75, 76]. Dans les systèmes naturels, la variscite et la métavariscite contiennent l'aluminium octaédrique coordonné au phosphate tétraédrique [77, 78]. Quatre sommets de chaque octaèdre de l'aluminium sont liés à un groupement P-O, et les deux autres sont associés aux molécules d'eaux d'hydratation. La perte d'eau dans ces matériaux se traduit par l'effondrement de la structure. Les deux formes contiennent en alternance des cycles à 4 et à 8 membres. Une section de la structure de la variscite est représentée sur la Figure I.11. La différence dans l'orientation des ouvertures à 4 et à 8 membres dans les charpentes tridimensionnelles de la variscite et la métavariscite est représentée sur la Figure I.12. a), b), respectivement.

**Tableau I.3 :** Quelques aluminophosphates trouvés dans la nature [79].

NOM	COMPOSITION
Berlinite	$\text{AlPO}_4$
Variscite	$\text{AlPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$
Métavariscite	$\text{AlPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$
Augelite	$\text{Al}_2\text{PO}_4 (\text{OH})_3$
Sénégalite	$\text{Al}_2 (\text{OH})_3 (\text{H}_2\text{O}) (\text{PO}_4)$
Wavellite	$\text{Al}_3 (\text{OH})_3 (\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$
Trolleite	$\text{Al}_4 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH})_3$
Bolivarite	$\text{Al}_2 (\text{PO}_4) (\text{OH})_3, 4-5\text{H}_2\text{O}$



**Figure I.11 :** Projection d'une couche de la variscite, montrant la disposition des anneaux à 8 et 4 membres [80].



**Figure I.12 :** La différence entre la variscite et la métavariscite apparaît dans l'orientation des ouvertures à 8 et 4 membres. (a) Projection de 8-4-8 dans la structure variscite; (b) Projection de 4-8-4 dans la structure métavariscite [80].

### I.2.2. ALUMINOPHOSPHATES SYNTHETIQUES

Barrer a été l'un des premiers à incorporer le phosphore dans les structures aluminosilicates. La substitution aurait lieu par le remplacement de deux ions  $\text{Si}^{+4}$  avec un ion  $\text{Al}^{+3}$  et un ion  $\text{P}^{+5}$  afin que l'équivalence soit maintenue. Il a cependant signalé peu de succès [81-83]. Flanigen et Grose ont également exploré la synthèse des aluminosilicates contenant des phosphates substitués [84]. Une teneur en hydroxyde élevée et des quantités importantes de cations inorganiques ont été utilisés lors de cette synthèse. Afin d'augmenter l'absorption des phosphates par le gel aluminosilicaté, une méthode de copolymérisation très lente a été employée. Cette méthode a enregistré un grand succès et plusieurs topologies structurales ont été trouvées lors de l'incorporation du phosphate dans des proportions très variables, allant de 5 à 25% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

A la fin des années soixante-dix, après le développement et la synthèse des zéolithes et des silicates en présence de structurants organiques, une recherche a été lancée par le laboratoire de l'Union Carbide pour développer de nouveaux tamis moléculaires, à partir de l'aluminium et du phosphore [85]. Un certain nombre d'aluminophosphates microporeux a été ensuite synthétisé, dont beaucoup ont été analogues aux zéolithes. Contrairement aux zéolithes, les AIPOs disposent d'une charpente neutre et hydrophile, possédant une faible acidité. En particulier, la forte acidité de Brønsted des zéolithes est essentiellement absente dans les AIPOs, à cause de l'absence de déséquilibre de charge au sein de la charpente [86].

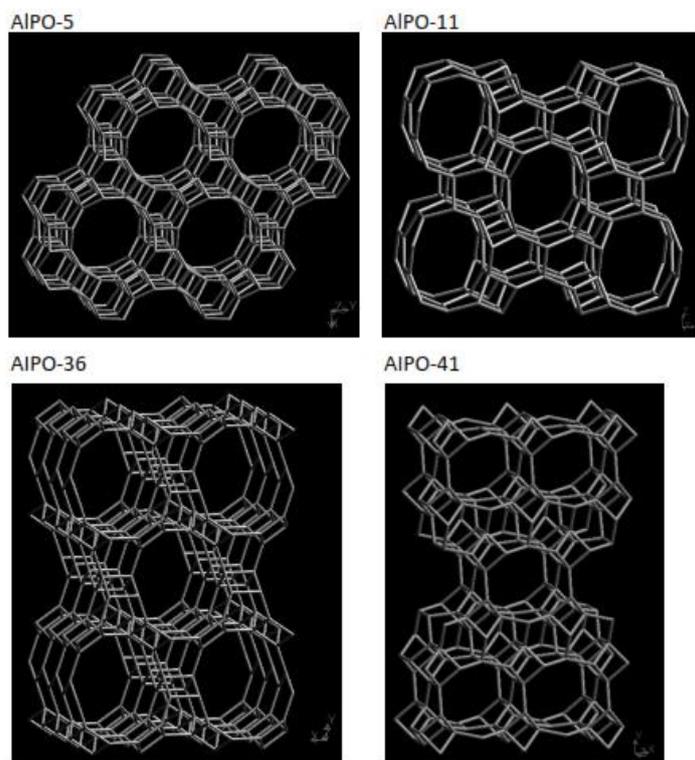
Malgré leur diversité structurelle et leur modification facile, les aluminophosphates ne semblent pas avoir été trouvés jusqu'à présent utiles dans des applications commerciales, même si un grand nombre de ces matériaux présentent une activité catalytique active dans les réactions industrielles potentiellement importantes [86].

#### I.2.2.1. Structure des aluminophosphates

De nombreux types d'aluminophosphates avec différentes tailles de pores et de topologies ont été synthétisés en modifiant le structurant et/ou les conditions de cristallisation. Les structures des aluminophosphates (ou AIPOs) sont construites à partir des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{PO}_4$ . Analogues aux zéolithes, la charpente tridimensionnelle des aluminophosphates est constituée par l'arrangement des tétraèdres qui sont l'unité primaire de construction. Leur formule générale peut être exprimée comme suit:



Le principal inconvénient de ces tamis moléculaires en tant que matériaux catalytiques est le fait qu'ils présentent une faible acidité à cause de la charge neutre de la charpente ; c'est pour cette raison qu'ils présentent une faible activité catalytique dans la catalyse acide [87]. La Figure I.13 présente quelques structures aluminophosphates avec leur appellation.

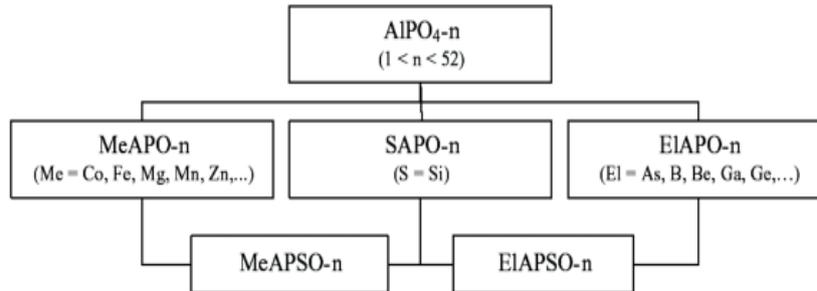


*Figure I.13 : Structures poreuses de quelques aluminophosphates [88].*

### I.2.2.2. Familles des aluminophosphates

Comme indiqué auparavant, la charge de la charpente tridimensionnelle des AIPOs est neutre. Pour donner une charge négative à cette charpente, l'aluminium ou/et le phosphore ont été substitués par des éléments de valence II, III, ou IV. Plusieurs structures ont été synthétisées, et 15 éléments ont été incorporés dans la charpente tridimensionnelle des AIPOs [89]. Le silicium a été le premier élément à être incorporé en 1984. Cette incorporation a donné naissance à une nouvelle famille appelée silicoaluminophosphate (SAPO-n). Ces nouveaux matériaux présentent une forte acidité par rapport aux aluminophosphates [90]. Après ce succès les études ont été intensifiées sur les métallophosphates. L'incorporation

d'éléments tels que Me (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (As, B, Be, Ga, Ge, Cr, Ti, Li) [91] a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées sur la Figure I.14.



**Figure I.14 :** Familles des aluminophosphates proposés par la société Union Carbide [90, 91].

### I.2.2.3. Synthèse des Aluminophosphates

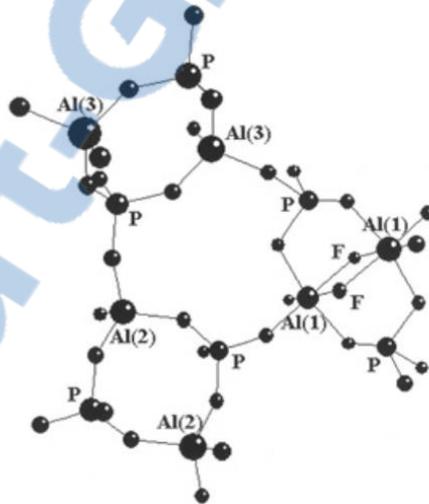
Dans une synthèse hydrothermale typique d'AlPOs, la source d'aluminium (hydroxyde d'aluminium, isopropoxyde d'aluminium ...) et celle du phosphore (généralement l'acide orthophosphorique) sont mélangés avec l'eau en présence d'un sel d'ammonium quaternaire ou une amine comme structurant organique, dans un milieu faiblement acide ou neutre (pH ~ 4-7). Dans la synthèse des matériaux dérivés d'AlPOs, comme les MeAlPO, les MeAPSO et les SAPO, une solution du sel de l'élément à incorporer (en général, l'acétate ou le sulfate de l'élément) ainsi qu'une source de silice (solution de silice ou de la silice colloïdale) sont également introduites dans le mélange réactionnel de départ. Celui-ci est ensuite chauffé dans un autoclave à des températures comprises entre 100°C et 250°C (généralement les matériaux AlPOs et SAPOs cristallisent à des températures plus élevées que celles des matériaux MeAlPOs et MeAPSOs) sous pression autogène pendant un temps de cristallisation allant de quelques heures à plusieurs jours. Les cristaux AlPO<sub>n</sub> sont récupérés par filtration, lavés avec de l'eau et séchés. Ils sont ensuite calcinés à une température comprise entre 400 et 600 ° C pour éliminer les cations organiques occlus dans la charpente afin de libérer la porosité constituée par des cavités et des canaux [92].

I.2.2.3.1. Rôle de l'ion fluorure

La cristallisation de certains aluminophosphates nécessite la présence d'ions fluorures dans le mélange réactionnel. Les ions fluorures jouent plusieurs rôles [93]:

- 1) Ils solubilisent l'aluminium dans le mélange réactionnel et provoquent une nucléation plus lente, ce qui rend la formation de phases denses d'aluminophosphate moins favorable;
- 2) Ils conduisent à des taux de croissance cristalline plus lents donnant des cristaux de plus grande taille avec moins de défauts;
- 3) Les ions fluorures jouent le rôle d'un structurant en interagissant avec la charpente ;

Dans ce dernier rôle, les ions fluorures se comportent comme des ligands bidentés reliant deux ions aluminium (Figure I.15). Par conséquent, la charpente aluminophosphate nécessite un cation pour équilibrer la charge. En général, une amine organique protonée équilibre la charge négative.



*Figure I.15 : Pont fluorure dans la structure de l'AlPO-34. Les ions fluorures augmentent le nombre de coordination des atomes d'aluminium Al(1) de 4 à 6 [93].*

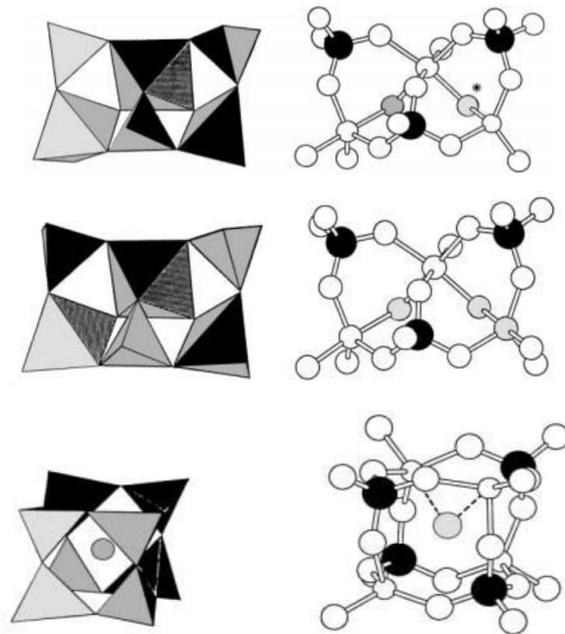
### I.3. GALLOPHOSPHATES

La synthèse des gallosilicates analogues aux zéolithes a été inspirée de la synthèse des aluminosilicates [94]. Ainsi, L'hydroxyde/l'oxyde de gallium réagirait avec l'acide phosphorique dans les conditions similaires qui donnent lieu aux aluminophosphates pour générer des phases de type gallophosphates [95].

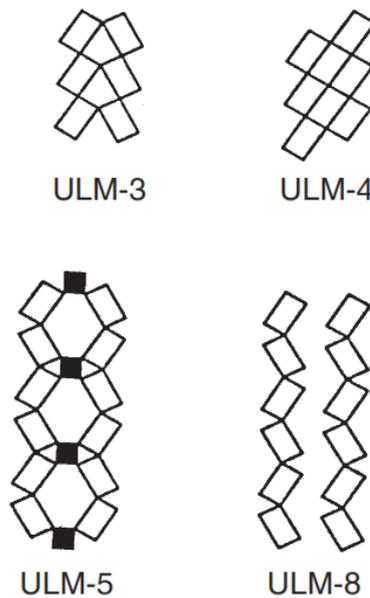
Le gallium a tendance à préférer la coordination octaédrique plutôt que d'occuper des sites tétraédriques, et par conséquent, il n'est pas surprenant que les gallophosphates contiennent une prédominance de gallium octaédrique.

La plupart des synthèses des gallophosphates à partir de gels contenant des anions fluorures ont été réussies. Le cation associé (amine protonée) avec ces ions dans la synthèse des  $\text{GaPO}_4$ s joue un rôle déterminant dans la nature de la phase obtenue. Généralement, HF produit des structures microporeuses, et les amines tendent à former des cages. Utilisé comme structurant à la place de l'amine, le cation ammonium a un effet structurant très fort dans ces systèmes [96, 97].

Le pH dicte aussi la nature de la phase  $\text{GaPO}_4$  obtenue qui se forme généralement par l'activation de l'environnement immédiat autour du gallium. A des pH faibles, la coordination octaédrique est favorisée, si on augmente le pH, la coordination bipyramide à base triangulaire devient favorable. Le changement du pH peut être effectué, à une concentration d'HF fixe, en augmentant la concentration de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour un milieu acide ou par l'augmentation de la concentration de l'amine organique pour fournir un environnement basique. A titre d'exemple, trois nouvelles phases  $\text{GaPO}_4$  ont été obtenues dans le système:  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5/\text{HF}/1,3\text{-diaminopropane}/\text{H}_2\text{O}$ , en changeant seulement le pH du mélange réactionnel. En effet, à des valeurs de pH compris entre 5 et 10, la phase ULM-3 ( $\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) est obtenue ; alors qu'à des valeurs de pH comprises entre 2 et 4, la phase ULM-4 ( $\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3$ ) cristallise. Enfin, à des valeurs de pH inférieures à 1, la phase ULM-6 ( $\text{Ga}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}_2 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_3$ ) est obtenue. Cependant, à des pH très basiques ( $\text{pH} > 10$ ) c'est le  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  qui précipite. Les trois phases gallophosphates obtenues ULM-3, ULM-4 et ULM-6 ont toutes des structures microporeuses. Les phases ULM-3 et ULM-4 contiennent du gallium en arrangement bipyramide trigonale avec quatre oxygènes et un fluorure aux sommets de la bipyramide ainsi que du gallium en coordination octaédrique avec deux fluors et quatre oxygènes aux sommets de l'octaèdre. Ces deux polyèdres sont liés entre eux par le fluor. La phase ULM-6, formé à très faible pH, contient seulement du gallium en coordination octaédrique [95]. Les différents arrangements des unités de construction observée dans les structures gallophosphates sont présentés sur la Figure I.16, et leurs dispositions pour former les différentes phases poreuses sont représentées sur la Figure I.17.



**Figure I.16** : Différents arrangements d'unités de construction observées dans les structures gallophosphates [95].



**Figure I.17** : Dispositions des unités de construction pour former les différentes phases poreuses [95].

### I.3.1. SUBSTITUTION DU COBALT DANS LA SYNTHÈSE DES GALLOPHOSPHATES

L'addition du cobalt dans les gels gallophosphates modifie la chimie du système et conduit à la formation de plusieurs phases qui sont soit isostructurales avec des topologies zéolithiques connues, soit de nouvelles phases. En effet, les structures CoGaPO-Laumontite, CoGaPO-Gismondine, et CoGaPO-LTA pourraient être synthétisées à partir de gels  $\text{GaPO}_4$  contenant des petites quantités de cobalt [98].

### I.4. AUTRES PHASES METALLOPHOSPHATES

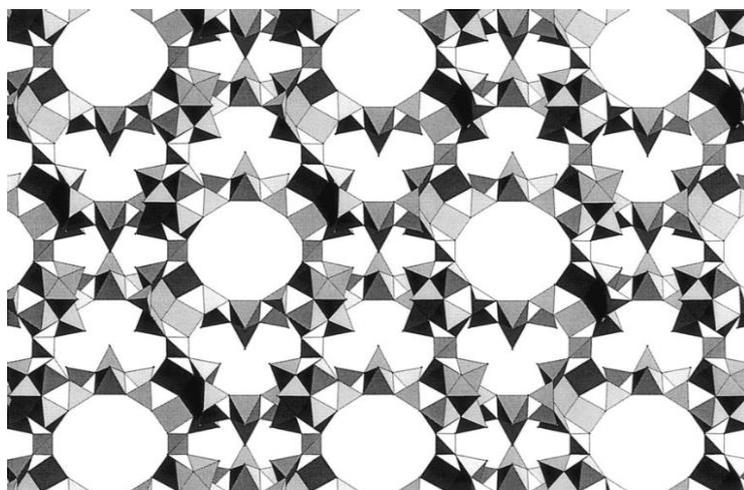
Après l'introduction réussie des métaux dans les AlPOs et les GaPOs et la découverte en parallèle de solides avec des coordinations polyédriques (plus de quatre), il était naturel que les chercheurs tentent à synthétiser d'autres métallophosphates.

#### I.4.1. MOLYBDÈNE ET VANADIUM PHOSPHATES

En utilisant des techniques hydrothermales et en utilisant de gros cations métalliques, Haushalter *et al.* [99] ont préparé avec succès de nouvelles phases molybdénophosphates MoPOs. Les réactions typiques associent une source de molybdène (sous forme de  $\text{MoO}_3$ , Mo ou  $\text{MoCl}_5$ ), l'acide phosphorique et un structurant organique cationique. Le mélange réactionnel obtenu est chauffé dans un autoclave entre 200°C et 400°C. Plusieurs structures ont été synthétisées de cette manière en changeant seulement la molécule structurante. Ces structures contiennent une variété d'unités de construction, tels que les tétramères et les octamères, mais elles ont une stabilité thermique relativement faible [100, 101].

Les phosphates de vanadium ont été synthétisés d'une manière analogue par Haushalter et Ferey. L'association des différents états de valences du vanadium (V, IV, III) avec leurs différents polyèdres conduit à une très grande diversité de structures intéressantes. Le phosphate de vanadium montré sur la Figure I.18 contient les célèbres unités ou groupes de vanadium décrits par Muller *et al.* [102]. Ce matériau est constitué d'une charpente continue, composé de groupes  $\text{V}_5\text{O}_9$  pontés par des groupements phosphates formant un réseau tridimensionnel (3D) cubique à faces centrées. Les cages, d'un diamètre de 1,4 nm environ, sont reliées entre elles par des ouvertures à 12 tétraèdres (diamètre libre de 0,73

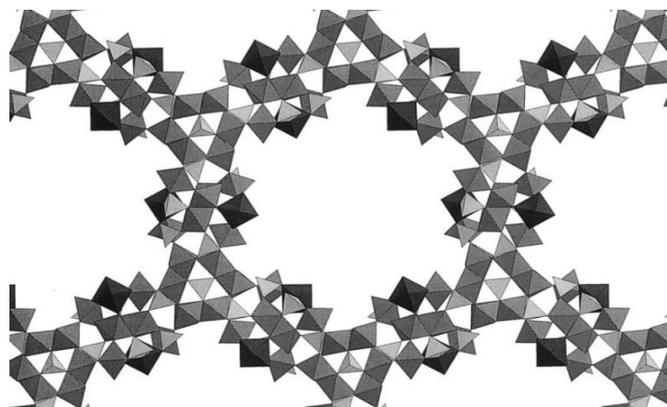
nm). Il est à noter que le système est particulièrement intéressant du fait qu'il se déshydrate sans endommagement des pores.



*Figure I.18 : Le vanadium phosphate :  $Cs_3[V_5O_9(PO_4)_2]$  [103].*

#### I.4.2. FERROPHOSPHATES

Les ferrophosphates sont parmi les matériaux les plus importants en dehors des silicates et des aluminates. L'exemple le plus frappant d'un ferrophosphate est celui de la cacoxénite [73],  $[AlFe_{24}(OH)_{12}(PO_4)_{17} \cdot (H_2O)_{24}] 51H_2O$  (Figure I.19) qui contient des canaux cylindriques d'un diamètre de 1,42 nm occupés par des molécules d'eau. Les premiers matériaux ferrophosphates, hureaulite et alluaudite, ont été synthétisés [74] et ont ouvert la voie à d'autres charpentes ferrophosphates dont les applications en catalyse pourrait être très importantes. Par exemple, les  $FePO_4$  denses sont utilisés comme catalyseurs sélectifs dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique.



**Figure I.19 :** Structure du ferrophosphate cacoxénite:  $[AlFe_{24}(OH)_{12}(PO_4)_{17} \cdot (H_2O)_{24}] 51H_2O$  [103].

### I.4.3. ZIRCONIUM ET TITANIUM PHOSPHATES

Avec des cations tétravalents, la synthèse conduit souvent à des métallophosphates bidimensionnels, comme il a été clairement montré par les travaux de Clearfield sur les zirconiumphosphates (ZrPOs) [104]. Cependant, la synthèse en présence d'ions fluorures a conduit ; la première fois ; à des ZrPOs avec des structures tridimensionnelles [105, 106]. Par exemple, le zirconiumphosphate  $[(enH_2)_{0,5}] [2Zr_4(PO_4)_2(HPO_4) F] H_2O$  présente des canaux à huit tétraèdres formé par une stricte alternance de Zr-P. Les octaèdres de zirconium sont de deux types:  $ZrO_6$  et  $ZrO_5F$ , la liaison Zr-F étant terminale. La même méthode, appliquée au titane, conduit [107] à une valence mixte, fluorotitanophosphate avec des ouvertures à sept tétraèdres. Dans un milieu non fluoré, un nouveau phosphate,  $\rho$ -TiPO, a été également obtenu [108], avec trois types de canaux à 4, 6, et 8 tétraèdres.

## I.5. ZINCOPHOSPHATES

### I.5.1. INTRODUCTION

A ce jour, plus de 100 nouvelles structures zincophosphates monodimensionnelles, bidimensionnelles, et tridimensionnelles ont été rapportées dans la littérature. Les matériaux les plus représentatifs sont donnés dans le Tableau I.4. Généralement, la synthèse s'effectue par un traitement hydrothermal contenant une espèce structurante organique et/ou inorganique. De nombreux matériaux solides ont été obtenus à des températures relativement basses, par exemple le type FAU-zincophosphate (analogue à la zéolithe faujasite) a été préparé à 4 °C en présence de cations tétraméthylammonium et de sodium [109, 110]. D'autres  $ZnPO_4$ s avec des topologies similaires aux zéolithes ont été obtenus, par exemple,  $ZnPO_4$ -sodalite [109, 111] synthétisée à 50 °C à partir de mélanges contenant du sodium. La phase  $ZnPO_4$ -ABW [112] préparée en présence de cations alcalins ou de cations ammonium. La phase zincophosphate UiO-21 [113] présente la topologie de la chabazite et le zincophosphate ZP-4 [114], est une intercroissance entre l'edingtonite et la thomsonite. Cependant, la plupart des matériaux indiqués dans le Tableau I.4 correspondent à de nouvelles structures non zéolithiques. Il est intéressant de noter qu'après la synthèse, la procédure de lavage semble être critique parce que la plupart de ces zincophosphates se transforment

complètement en zincophosphates tétrahydratés de type hopéite [115]. L'hopéite semble être un précurseur dans la cristallisation de ZnPO<sub>4</sub>-HEX [116], un zincophosphate de sodium chiral de type structurale CZP.

En fonction des conditions de synthèse (concentrations d'amines et d'acide phosphorique, le pH du mélange de départ, etc...), un grand nombre de matériaux zincophosphates peuvent être synthétisés avec la même espèce organique structurante. Le Tableau I.4 donne les phases zincophosphates obtenues à partir des mélanges réactionnels contenant les cations triéthylènetétramine, 1.3-diaminopropane, 1.4-diazabicyclo[2.2.2]octane, la pipérazine et le cation guanidinium.

La charpente tridimensionnelle des phases ZnPO<sub>4</sub>s est généralement construite à partir des tétraèdres ZnO<sub>4</sub> et PO<sub>4</sub>. Cependant, le zinc peut adopter les coordinations 4, 5, et 6 avec les atomes d'oxygène de la charpente, les molécules d'eau ou les groupes hydroxyle. Dans de nombreux cas, les liaisons Zn-O-Zn sont présentes; l'atome d'oxygène pontant étant généralement tri-coordonné et lié à un atome de phosphore. A titre d'exemple, ce type de liaison est observé dans le zincophosphate ND-1 [117]. La phase ND-1 est le solide microporeux caractérisé par la plus grande taille de pores. Il est préparé avec du 1,2-diaminocyclohexane comme agent structurant organique et sa charpente tridimensionnelle présente un système de canaux monodimensionnel délimité par des ouvertures à 24 tétraèdres. La caractéristique la plus remarquable de ce zincophosphate est qu'il contient des ouvertures de pores considérables, avec un diamètre libre près de 8.6 Å. Cependant, l'élimination de l'espèce organique par calcination à 350 °C conduit à l'endommagement de la structure.

Comme il a été observé pour certains solides gallophosphates, les espèces organiques structurantes peuvent être liées à la charpente inorganique, comme c'est le cas du zincophosphate [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Zn<sub>12</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>10</sub>] H<sub>2</sub>O [118]. La structure de ce matériau présente un système de deux canaux délimités par huit et dix tétraèdres occluant les molécules diaminopropane mono- et diprotonées, respectivement. La seconde molécule interagit avec la charpente par des liaisons hydrogène, tandis que la première agit comme un ligand avec l'un des atomes de zinc cristallographique.

Rao *et al.* [119, 120] ont développé une autre méthode de synthèse originale pour préparer de nouveaux matériaux métallophosphates. Celle-ci consiste d'abord à synthétiser le phosphate d'amine et l'introduire ensuite dans un milieu aqueux ou non aqueux contenant

l'élément métallique (Zn, Co, etc...). Ainsi, en faisant varier la nature du phosphate d'amine, de nombreuses structures mono- (1D), bi-(2D) et tridimensionnelles (3D) sont obtenues. Par exemple, avec du phosphate de N-méthylpipérazine (Tableau I.4), un zincophosphate tridimensionnel (3D) cristallise. Sa structure présente un système monodimensionnel de canaux (1D) avec une ouverture à 16 tétraèdres en forme de trèfle.

**Tableau I.4 :** Principaux zincophosphates et zincophosphites.

Nom	Formule chimique	M.O	Dimensio nalité de la structure	Paramètres de mailles et groupe d'espace	Auteur et Année
/	$\{(NH_4)[Zn_5(PO_4)_3(HPO_4)_2(HA-PIM)_2](H_2O)\}$	1-(3-aminopropyl)imidazole (APIM)	3D	$a=9,7925 \text{ \AA}$ $b=22,9726 \text{ \AA}$ $c=14,4497 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	G. Wang et al. [121]
/	$[C_5N_2H_{14}][Zn_3(OH_2)(PO_4)_2(HPO_4)]$	N-méthylpipérazine	3D	$P2_1/n$ $a=9,7904 \text{ \AA}$ $b=14,0287 \text{ \AA}$ $c=11,8651 \text{ \AA}$ $\beta=104,690^\circ$	C. Peng et al. [122]
/	$[H_2dmpip][Zn_3(HPO_3)_4]$	2,6-diméthylpipérazine	/	/	G. Wang et al. [123]
	$[Hmedmpip][Zn_3(HPO_3)_4]$	N-méthyl-2,6-diméthylpipérazine	/	/	
/	$[tmpip]_{0.5}[Zn_2(HPO_3)_2(H_2PO_3)]$	N,N,N',N'-tétraméthylpipérazine	/	/	G. Wang et al. [124]
	$[dmdabco][Zn_3(HPO_3)_4](H_2O)$	N,N'-diméthyl-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane	/	/	
/	$[H_2pip][Zn_3(HPO_3)_4(H_2O)_2]$	Pipérazine	3D	/	X. Zhang et al. [125]
	$[KH_2pip_{0.5}][Zn_3(HP O_3)_4]$	Pipérazine	3D	/	
/	$[pmpip][Zn_3(HPO_3)_4]$	N,N,N',N'-tétraméthyl-2-méthylpipérazine	2D	$P2_1/m$ $a=7,9578 \text{ \AA}$ $b=14,7728 \text{ \AA}$ $c=9,2582 \text{ \AA}$ $\beta=91,755^\circ$	G. Wang et al. [126]
	$[dmdabco][Zn_3(HPO_3)_4]$	N,N'-diméthyl-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane	3D	$P2_1/c$ $a=9,7412 \text{ \AA}$ $b=13,0955 \text{ \AA}$ $c=15,6922 \text{ \AA}$	

				$\beta=95,092^\circ$	
/	[Hmampy][Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	N-méthyl-3-(aminométhyl)pyridine	3D	P2 <sub>1</sub> /c a=16,2387 Å b=9,3708 Å c=10,5007 Å $\beta=93,898^\circ$	
/	[(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ](3H <sub>2</sub> O)	Tert-octylamine	2D	P-1 a=13,1968 Å b=15,1891 Å c=16,2328 Å $\alpha=62,214^\circ$ $\beta=77,483^\circ$ $\gamma=74,504^\circ$	C. Wang et al. [127]
	[C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>2</sub> ][Zn(HPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]		2D	P2 <sub>1</sub> /c a=15,216 Å b=9,3657 Å c=9,1510 Å $\beta=91,565^\circ$	
	[C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Zn <sub>4</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]		2D	Pca2 <sub>1</sub> a=23,1337 Å b=13,6375 Å c=14,1822 Å	
/	[H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Zn(m-PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Bis (éthylènediamonium)		Pccn a=17,2060 Å b=8,4950 Å c=8,7840 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	L. Karanovic' et al. [128]
	[(NH <sub>4</sub> )(H <sub>3</sub> N)][Zn((m-PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn) <sub>3</sub> ]	Ammonium amine		P1 a=5,1896 Å b=8,0221 Å c=15,905 Å $\alpha=94,29^\circ$ $\beta=92,24^\circ$ $\gamma=108,58^\circ$	
<b>ZnPO-CJ58</b>	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ][Zn(HPO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )]	Histidine	3D	/	Z. Dong et al. [129]
/	[H <sub>2</sub> depda][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	N,N-diéthyl-1,3-propanediamine	/	/	S. Wang et al. [130]
	[H <sub>2</sub> dmpda][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	N,N-diméthyl-1,3-propanediamine	/	/	
<b>MU-39</b>	{[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ][Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> )] 3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	L-histidine	2D	P1 a=8,6109 Å b=9,0319 Å c=9,9523 Å $\alpha=84,481^\circ$ $\beta=83,279^\circ$	D. Mekhatria et al. [131]

				$\gamma=74,652^\circ$	
<b>ZnHPO-CJ56</b>	[C <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] [Zn(HPO <sub>3</sub> )]	L-tryptophane	1D	P2 <sub>1</sub> a=9,2736Å b=5,2093Å c=13,9202Å $\alpha=100,149^\circ$	Z. Dong et al. [132]
<b>ZnPO-CJ57</b>	[(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )] [Zn <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)(PO <sub>4</sub> )(HPO <sub>4</sub> )]	L-histidine	1D	P2 <sub>1</sub> a=11,5817Å b=47,577Å c=5,1514Å $\alpha= \beta=\gamma=90^\circ$	
/	[NH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> )C H <sub>3</sub> ][(ZnPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-diaminopropane	2D	P1 a=6,6254Å b=7,8825Å c=20,5083Å $\alpha=90,004^\circ$ $\beta=84,787^\circ$ $\gamma=90,0068^\circ$	D. Stojakovic et al. [133]
<b>ZnPO-CJ36</b>	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ][Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> O]	DL-histidine	2D	P1 a=9,0012Å b=8,6010Å c=9,9080Å $\alpha=84,754^\circ$ $\beta=83,338^\circ$ $\gamma=74,795^\circ$	L. Zhao et al. [134]
<b>ZnPO<sub>4</sub>-EU1</b>		Choline chloroimidazolone	3D	P4 <sub>2</sub> bc a = 14,701Å c = 8,941Å	L. Liu et al. [135]
/	[(C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> ][Zn(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Ethylènediamine	1D	Pccn a=17,056Å b=8,4219Å c=8,7260Å	S. Mao et al. [136]
/	[C <sub>4</sub> N <sub>3</sub> H <sub>16</sub> ][Zn <sub>4</sub> 5(PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Diéthylènetriamine (DETA)	3D	P4 a=14,512Å c=8,914Å	X. Chen et al. [137]
<b>ZnP-AMEP</b>	[Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> )][C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> ]	2-aminométhyl, 1-éthylpyrrolidine	3D	P1 a=7,930Å b=8,169Å c=14,795Å $\alpha=87,22^\circ$ $\beta=85,35^\circ$ $\gamma=65,68^\circ$	R. Kefi et al. [138]
<b>ZnPO3-His</b>	[C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] [Zn(HPO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>1/2</sub> ]	DL-histidine	2D	C2/c a=15,1307Å b=8,4230Å c=16,6322Å $\beta=100,420^\circ$	L. Chen et al. [139]
<b>ZnP-2AMP</b>	[C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ] [Zn <sub>2.5</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )]	2-aminométhyl	2D	P1 a=9,841Å	R. Kefi et al. [140]

	5H <sub>2</sub> O]	pyridine		b=10,360Å c=12,852Å α=111,07° β=90,72° γ=117,85°	
/	[Zn(C <sub>4</sub> N <sub>3</sub> H <sub>13</sub> )] [Zn <sub>4</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	Diéthylènetriamine		Cmca a = 18,9617Å b = 10,0192Å c = 16,1415Å	D. Zhang et al. [141]
	[C <sub>7</sub> NH <sub>10</sub> ] [Zn <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] 2H <sub>2</sub> O]	Benzylamine		P-1 a = 10,0039Å b = 10,2172Å c = 11,6488Å α = 69,646° β = 88,003° γ = 62,994°	
/	[C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ][Zn <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]2H <sub>2</sub> O	1,4-bis(N-benzimidazolyl)butane	1D	P-1 a=10,3187Å b=13,6651Å c=16,1419Å α = 102,047° β = 108,580° γ=99,147°	J. Fan et al. [142]
	[C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> [Zn <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> 4H <sub>2</sub> O]		1D	P-1 a=9,0382Å b=13,6616Å c=13,7094Å α = 99,997° β = 101,158° γ=108,140°	
	[Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> ][(C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> ) <sub>0,5</sub> (C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> ) <sub>0,5</sub> ]	1,2,4,5-tétrakis(imidazol-1-ylméthyl)benzène	1D	P2 <sub>1</sub> /c a=14,9410Å b=14,6445Å c=15,8209Å β=109,503°	
	[C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ] [Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,4-bis(imidazol-1-ylméthyl)naphthalène	2D	Pnma a=8,7620Å b=28,368Å c=8,7638Å	
	[C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ] [Zn(HPO <sub>4</sub> )]	9-(imidazol-1-ylméthyl)anthracène	2D	P2 <sub>1</sub> /c a=19,715Å b=8,4865Å c=9,9938Å β=95,485°	
	[C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> ][Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,4-bis(1-imidazolyl)benzène	2D	P2 <sub>1</sub> /n a=5,2956Å b=20,243Å c=7,5816Å β=100,041°	
/	[C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ][Zn(HP	D-histidine	2D	P-1	J. Fan et al.

	O <sub>4</sub> ]			a=5,191Å b=9,535Å c=10,775Å α =86,18° β =84,58° γ=75,79°	[143]
	[C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> ][Zn(HPO <sub>4</sub> ) H <sub>2</sub> O]	1- méthylimidaz ole	2D	P2 <sub>1</sub> /n a=11,189Å b=5,226Å c=14,579Å β =95,930°	
	[C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> ] [Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O]	1,4-bis- (imidazol-1- ylméthyl) benzène	2D	P-1 a=9,419Å b=13,247Å c=9,520Å α =76,692° β =78,841° γ =66,443°	
	[C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> ][Zn(HPO <sub>4</sub> )	1,2- bis(imidazol- 1- ylméthyl)ben zène	3D	P-1 a=8,536Å b=9,914Å c=10,631Å α =81,33° β =74,2° γ =69,10°	
/	[C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> ][Zn(HPO <sub>3</sub> ) ]	1- méthylimidaz ole	1D	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> a=5,2488Å b=9,6411Å c=14,5214Å α=β=γ=90°	J. Fan et <i>al.</i> [144]
	[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] [Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1- benzylimidaz ole	2D	P-1 a=9,6190Å b=9,6847Å c=26,2565Å α =100,260Å β =100,104° γ=90,091°	
	[(C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> ][Zn(H PO <sub>3</sub> )	1,4- bis(imidazol- 1-ylméthyl)- benzène	2D	P2 <sub>1</sub> /c a=11,2732Å b=8,8605Å c=9,9607Å α=90° β=110,166° γ=90°	
	[C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> ][Zn <sub>2</sub> (HP O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,4H <sub>2</sub> O]	1,3- bis(imidazol- 1- ylméthyl)ben zène	2D	P2 <sub>1</sub> /n a=10,8713Å b=10,1001Å c=18,2501Å α =90° β =90,285°	

	[C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> ] [Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		1D	$\gamma = 90^\circ$ P2 <sub>1</sub> /n a=7,6613Å b=16,3179Å c=14,5275Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92,866^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	
/	[C <sub>5</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> ][Zn <sub>2</sub> (HOPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	1-méthylpipérazine	3D	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> a = 10,0517Å b = 10,4293Å c = 14,9050Å	F.O.M. Gaslain et al. [145]
<b>UH-6</b>	[CodiAMHsar][Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	[Cobalto-diaminosarcomphagine] <sup>3+</sup>	1D	P2 <sub>1</sub> 2 a=9,950Å b=11,715Å c=12,836Å $\beta = 107,27^\circ$	S. Klingelhofer et al. [146]
<b>UH-8</b>	[C <sub>24</sub> H <sub>74</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>41</sub> P <sub>10</sub> Zn <sub>6</sub> ]	[Cobalto-sepulchrate] <sup>3+</sup>	3D	P-1 a=8,9133Å b=19,0614Å c=19,092Å $\alpha = 87,194^\circ$ $\beta = 85,546^\circ$ $\gamma = 78,011^\circ$	
/	[C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ][(ZnPO)Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	1,4-diazacyclohexane	3D	Pca2 <sub>1</sub> a=14,6595Å b=14,557Å c=28,114Å	M. Wiebcke et al. [147]
/	{[apyH][Zn(HPO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )]H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	Mono-2-aminopyridine	1D	P2 <sub>1</sub> /n a=11,5161Å b=8,0218Å c=13,2213Å $\beta = 99,649^\circ$	V.T. Yilmaz et al. [148]
	{[meenH <sub>2</sub> ][Zn <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]} <sub>n</sub>	Mono-éthanol-éthylènediamine	3D	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> a=7,497Å b=13,154Å c=18,206Å $\beta = 90^\circ$	
/	[H <sub>2</sub> mpipe] [Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	1-méthylpipérazine	3D	P2 <sub>1</sub> /n a=12,109Å b=9,209Å c=16,081Å $\beta = 92,94^\circ$	D. Zhang et al. [149]
	[(H <sub>2</sub> eda) <sub>1,5</sub> ] [Zn <sub>4,5</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	Ethylènediamine	3D	C2/c a=32,2191Å b=9,0323Å c=17,2295Å $\beta = 106,924^\circ$	
/	[TPA][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	n-tripropylamine (TPA)	3D	Orthorhombic a=9,679Å	W. Chen et al. [150]

				b=11,926Å c=30,691Å	
/	[C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	N,N-diméthylpipérazine	3D	Pbcn a=12,7975Å b=10,2182Å c=14,8305Å	W. Fu et al. [151]
/	[C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ][ZnHPO <sub>3</sub> ]	L-asparagine	1D	P2 <sub>1</sub> 2 a=5,0349Å b=9,4539Å c=18,6092Å	L.E. Gordon et al. [152]
/	[C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	Tri-éthylènediamine hexahydrate	3D	P-1 a=9,363Å b=10,051Å c=10,051Å α=85,777° β=82,091° γ=79,783°	L. Wang et al. [153]
	[C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	Pipérazine hexahydrate	3D	P2 <sub>1</sub> /c a=9,9512Å b=10,1508Å c=17,8105Å β=95,6510°	
/	[C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> PZn]	Isonicotinate	2D	P2 <sub>1</sub> /c a=20,5643Å b=8,5169Å c=10,3928Å β=97,466°	C.Wang et al. [154]
/	[C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ][Zn(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,4-diamino benzène	1D	C2/c a=17,2471Å b=9,0720Å c=7,6529Å β=103,752°	A. Kirkpatrick et al. [155]
	[(C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>0.5</sub> ][ZnHP O <sub>3</sub> ]		2D	Pbca a=8,0314Å b=8,1299Å c=18,830Å	
/	[(2,2'-bipy) <sub>2</sub> ][Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	2,2'-bipyridine	1D	P-1 a=8,6390Å b=8,8269Å c=10,0909Å α=97,376° β= 100,524° γ=100,998°	Z. Lin et al. [156]
/	[CH <sub>3</sub> CHNH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ][Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O]	1,2-diammonium-propane	2D	P2 <sub>1</sub> /c a=9,9875Å b=10,3402Å c=14,4373Å β =102,093°	W. Fu et al. [157]
	[H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>3</sub> ][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	1,6-diaminohexa	3D	Pbcn a=8,8754Å	

		ne		b=16,667Å c=13,864Å	
<b>MU-22</b>	[C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> ][Zn(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	1-méthylpipérazine	1D	C2/c a=13,917Å b=9,091Å c=20,49Å β=102,36°	S. Fleith et al. [158]
/	[C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O][ZnPO <sub>4</sub> ]	2-cyanoguanidine	2D	P2 <sub>1</sub> /c a=13,6453Å b=5,0716Å c=10,6005Å β=95,918°	W.T.A. Harrison et al. [159]
/	[HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH][ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	1,3-diaminopropane	2D	P2 <sub>1</sub> a=10,1842Å b=9,9803Å c=10,4375Å β=92,312°	W.T.A. Harrison et al. [160]
<b>MU-19</b>	[C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO][ZnP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O]	N-méthylmorpholine	3D	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> a=9,976Å b=10,359Å c=12,980Å	A. Simon et al. [161]
/	[(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>2</sub> ][(ZnPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,4-diaminobutane	2D	a=8,6590Å b=10,3467Å c=8,3910Å α=102,180° β=93,676° γ=88,203°	A. Echavarria et al. [162]
/	[(CN <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ][Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	Aminoguanidine	3D	P2/n1 a=10,2589Å b=29,5851Å c=13,7578Å β=103,101°	W.T.A. Harrison et al. [163]
/	[H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ][Zn(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,3-diammonium propane	1D	Pbcm a=8,6924Å b=7,8926Å c=16,6224Å	W.T.A. Harrison et al. [164]
/	[ClC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N][Zn(HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Pipéridine	2D	Pbca a=8,767Å b=24,678Å c=9,322Å	A. Rayes et al. [165]
/	(ZnPO-X) faujasite	Diocetyl-diméthyl-ammonium chloride (DODMAC)/1-decanol/isoctane	3D	/	M.J. Castagnola et al. [166]
/	[(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>8</sub> ][Zn <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> 4H <sub>2</sub> O]	Diméthylamine	2D	Cc a=1,26450Å	P. REINERT

				b=1,08477Å c=1,46311Å β=98,793°	et al. [167]
/	/	D-glucosamine chlorhydrate	/	/	T.M. Nenoff et al. [168]
/	NaZnPO <sub>4</sub> -ABW	Carbonate guanidinie	/	P2 <sub>1</sub> /n a=5,2210Å b=10,0190Å c=7,3650Å β=90,25°	H.Y. Ng et al. [169]

M.O : molécule organique structurante.

/ : pas d'information publiée.

### I.5.2. SYNTHÈSE DES ZINCOPHOSPHATES

Aux premiers temps, les synthèses des zincophosphates ont été typiquement solvothermales effectuées dans des conditions beaucoup plus douces par rapport aux conditions de synthèses des zéolithes, avec un intervalle de température de 4 à 70 °C, contrairement aux zéolithes, qui cristallisent dans des températures généralement supérieures à 100 °C [170]. Le pH de réaction peut varier, typiquement du neutre à un pH plus au moins basique (environ 10) [171]. En général, ces synthèses nécessitent des amines en tant qu'agents structurants, bien que certaines phases zincophosphates puissent cristalliser sans agent structurant organique tel que le ZnPO<sub>4</sub>-SOD [172]. En plus des réactions typiques gel, les zincophosphates ont également été synthétisés par une conversion des réactifs d'un état solide par broyage [173, 174] ainsi que cela, les micelles inverses ont été utilisées afin de réaliser une croissance contrôlée. Ces expériences ont été réalisées sur les structures zincophosphates analogues aux zéolithes (**FAU**) et (**SOD**) [175-179].

### I.5.3. STABILITÉ DES ZINCOPHOSPHATES

Par rapport aux autres matériaux (zéolithes, aluminophosphates et gallophosphates), les zincophosphates sont généralement des structures instables aux contraintes mécaniques et thermiques, et l'élimination des amines liées à la charpente est difficile, et entraîne dans la plupart des cas la destruction de cette dernière [180]. Cependant, Harrison *et al.* [181] ont rapporté une série de matériaux microporeux de type zincophosphate, désigné par M<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nH<sub>2</sub>O (M = Li, Na, K, Rb, Cs) qui présentent des propriétés de déshydratation et des réactions d'échange cationique typiquement zéolithiques. Ces matériaux sont thermiquement stables jusqu'à 600 °C.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. V. Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, **2001**, 13.
- [2] S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, WILEY-VCH, **2010**, 1.
- [3] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, **66**, **1994**, 1739-1758.
- [4] A. Freni, B. Dawoud, L. Bonaccorsi, S. Chmielewski, A. Frazzica, L. Calabrese, G. Restuccia, *Characterization of Zeolite-Based Coatings for Adsorption Heat Pumps*, Springer, **2015**, 11.
- [5] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, **2007**, 23.
- [6] W.M.Meir, *Molecular sieves*, Society of Chem. Ind., London, **1968**, 10.
- [7] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, **2007**, 25.
- [8] J. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature*, **458**, **2009**, 1154-1157.
- [9] C. Rohrig, H. Gies, B. Marler, *Zeolites*, **14**, **1994**, 498-503.
- [10] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, *Chemical Engineering Journal*, **155**, **2009**, 553-566.
- [11] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry And Catalytic Behaviour*, Elsevier, **2014**, 199.
- [12] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry And Catalytic Behaviour*, Elsevier, **2014**, 200.
- [13] D. M. Chapman, A.L. Rol, *Zeolites*, **10**, **1990**, 730-737.
- [14] Y. Li, X. Zou, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, **2005**, 2012.
- [15] W. Van Erp, H. W. Kouwenhover, J. M. Nanne, *Zeolites*, **7**, **1987**, 286-288.
- [16] R. A. Van Santen, M. Neurock, *Molecular Heterogeneous Catalysis*, **2006**, 355.
- [17] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Materials*, **82**, **2005**, 71-78.
- [18] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Journal of Physical Chemistry*, **103**, **1999**, 4965-4971.
- [19] R. A. van Santen, M. Neurock, *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*, WILEY-VCH, **2006**, 356.
- [20] C. E. A. Kirschhock, V. Buschmann, S. Kremer, R. Ravishankar, C. J. Houssin, R. A. van Santen, B. J. Mojet, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, **2001**, 2637-2640.

- [21] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2010**, 3.
- [22] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, WILEY-VCH, **2010**, 13.
- [23] K. Byrappa, M. Yoshimura, *HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, Elsevier, **2013**, 311.
- [24] H. G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves Science and Technology: Synthesis*, Springer-Verlag, **1998**, 20.
- [25] R. M. Barrer, P. J. Denny, *Journal of Chemical Society*, 646, **1961**, 971-982.
- [26] R. M. Barrer, *Zeolites*, 1, **1981**, 130-140.
- [27] R. M. Barrer, P.J. Denny, E. M. Flanigen, *U.S. Patent 3, 922*, **1967**, 301-306.
- [28] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helvetica Chimica Acta*, 53, **1970**, 1285-1293.
- [29] B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites*, 3, **1983**, 282-291.
- [30] W. M. Meier, *Zeolites*, 4, **1984**, 402.
- [31] R. J. Argauer, G. R. Landolt, *U. S. Patent 3, 702*, **1972**, 886.
- [32] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature*, 272, **1978**, 437-438.
- [33] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *Nature*, 85, **1981**, 2238-2243.
- [34] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite*, **1967**, Us Patent 3308069.
- [35] C. A. Fyfe, H. Gies, G. T. Kokotailo, C. Pasztor, H. Strobl, D. E. Cox, *Journal of American Chemical Society*, 111, **1989**, 2470-2474.
- [36] E. M. Flanigen, J. M. Bennet, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V Smith., *Nature*, 271, **1978**, 512-516.
- [37] D. M. Bibby, N. B. Milestone, L. P. Aldridge, *Nature*, 280, **1979**, 664-665.
- [38] M. A. Camblor, M. E. Davis, *Journal of Physical Chemistry*, 98, **1994**, 13151-13156.
- [39] S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y. Chen, L. T. Yuen, *Microporous And Mesoporous Materials*, 21, **1998**, 199-211.
- [40] M. R. Mihalyci, H. K. Beyer, *Chemical Communications*, **2001**, 2242-2243.
- [41] R. F. Daley, S. J. Daley, *Organic Chemistry*, Chapter 13, **2005**, 693.
- [42] B. R. Albert, A. K. Cheetham, J. A. Stuart, C. J. Adams, *Microporous And Mesoporous Materials*, 21, **1998**, 133-142.
- [43] Y. Nakagawa, S. I. Zones, *Molecular Sieves*, Ed. M. L. Occelli and H. E. Robson, **1992**.
- [44] P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, *Journal of American Chemical Society*, 122, **2000**, 263-273.
- [45] G. S. Lee, Y. Nakagawa, S. J. Hwang, M. E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S. I. Zones, *Journal of American Chemical Society*, 124, **2002**, 7024-7034.
- [46] S. I. Zones, S. J. Hwang, M. E. Davis, *Chemistry European Journal*, 7, **2001**, 1990-2001.

- [47] S. Elomari, S. I. Zones, *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century: Proc. 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, Elsevier, **2001**, 167.
- [48] M. G. G. Wu, M. W. Deem, S. A. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, T. Maesen, C. Kibby, C. Y. Chen, I. Y. Chan, *Journal of Physical Chemistry*, 106, **2002**, 264-266.
- [49] S. I. Zones, S. J. Hwang, S. Elomari, I. Ogino, M. E. Davis, A. W. Burton, *Comptes Rendus de Chimie*, 8, **2005**, 267-278.
- [50] P. A. Barrett, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *Journal of Physical Chemistry*, 102, **1998**, 4147-4155.
- [51] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, A. Corma, *Journal of American Chemical Society*, 128, **2006**, 8862-8867.
- [52] A. P. Wright, *Microporous Framework Solids*, School of Chemistry, St Andrews University, Fife, **2008**, 16.
- [53] T. Ohsuna, O. Terasaki, V. Alfredsson, J. O. Bovin, I. D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Proceedings of the Royal Society*, 452, **1996**, 715-740.
- [54] C. Baerlocher, L. B. McCusker, R. Chiappetta, *Microporous Materials*, 2, **1994**, 269-280.
- [55] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature*, 381, **1996**, 295-298.
- [56] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature*, 431, **2004**, 287-290.
- [57] H. Lee, S. I. Zones, M. E. Davis, *Nature*, 425, **2003**, 385-388.
- [58] S. Suresh, S. Sundaramoorthy, *Green Chemical Engineering: An Introduction to Catalysis Kinetics and Chemical Processes*, Taylor & Francis Group, LLC, **2015**, 439.
- [59] M. Baerns, *Basic Principles in Applied Catalysis*, Springer, **2004**, 175.
- [60] E. M. Flanigen, *Advances in Chemistry Series*, 121, **1973**, 119-139.
- [61] R. M. Barrer, *Zeolites*, 1, **1981**, 130-140.
- [62] R. M. Barrer, P. J. Denny, E. M. Flanigen, *U.S. Patent 3*, 306, **1967**, 922.
- [63] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, **1982**.
- [64] R. J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 19, **1998**, 3133-3148.
- [65] K. Byrappa, M. Yoshimura, *HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, Elsevier, **2013**, 296-297.
- [66] F. Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saito, *New developments in zeolite science and technology*, in: Y. Murakami, A. Lijima, J.W. Ward (Eds.), *Proceedings of the Seventh International Zeolite Conference*, Elsevier, **1986**, 223.
- [67] J. Dwyer, K. Karim, W.J. Smith, N.E. Thompson, R.K. Harris, D.C. Apperley, *Journal of Physical Chemistry*, 95, **1991**, 8826-8831.
- [68] F. Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saitoy, *Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites*, 28, **1986**, 223-230.
- [69] P. Caulet, J. Hazm, J. L. Guth, J. F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites*, 12, **1992**, 240.

- [70] S. Suresh, S. Sundaramoorthy, *Green Chemical Engineering: An Introduction to Catalysis Kinetics and Chemical Processes*, Taylor & Francis Group, LLC, **2015**, 440.
- [71] K. Ishiyama, M. Watanabe, *Separation of dichlorobenzene isomer*, **1999**, Jpn. Patent 11180911.
- [72] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus et I. Kiricsi, *Synthesis Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, Z. Konza and V. Tubac (Technical editors), DecaGen Ltd, **1998**, 192.
- [73] A. J. Maira, W. N. Lau, C. Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan, K. L. Yeung, *Chemical Engineering Science*, **58**, **2003**, 959-962.
- [74] S. C. Stem, W. E. Evans, *Application: EP0384540*, **1990**.
- [75] K. Kosten, H. Arnold, *Zeitschrift für Kristallographie*, **152**, **1980**, 119-133.
- [76] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith, *Chemical Society Revue*, **6**, **1977**, 173-194.
- [77] R. Kniep, D. Mootz, *Acta Crystallographica*, **29**, **1972**, 2292-2294.
- [78] R. Kniep, D. Mootz, A. Vegas, *Acta Crystallographica*, **33**, **1977**, 263-265.
- [79] R. Szostak, *MOLECULAR SIEVES: Principles of Synthesis and Identification*, Springer, **1989**, 254.
- [80] R. Szostak, *MOLECULAR SIEVES: Principles of Synthesis and Identification*, Springer, **1989**, 255.
- [81] R. M. Barrer, D. J. Marshall, *Chemical Society*, **1965**, 6616-6621.
- [82] R. M. Barrer, D. J. Marshall, *Chemical Society*, **1965**, 6621.
- [83] R. M. Barrer, M. Liquornik, *Chemical Society, Dalton Trans.*, **1974**, 2126-2128.
- [84] E. M. Flanigen, R. W. Grose, *Molecular Sieve Zeolites I*, American Chemical Society, **101**, **1971**, 76.
- [85] E. M. Flanigen, B. N. Lok, R. Lyle Patton, S. T. Wilson, *Pure Applied Chemistry*, **8**, **1986**, 1351-1358.
- [86] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry And Catalytic Behaviour*, Elsevier, **2014**, 234.
- [87] H. Hattori, Y. Ono, *Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications*, Pan Stanford Publishing, **2015**, 168-169.
- [88] <http://www.iza-structure.org/databases/> .
- [89] E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F. R. Ribeiro, *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*, Springer, **1992**, 43.
- [90] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *Journal of American Chemical Society*, **106**, **1984**, 6092.
- [91] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **28**, **1986**, 103-112.

- [92] K. Simmance, *The Design and Understanding of the Mechanism of Formation of Nanoporous Catalytic Materials*, A thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, **2011**, 39-40.
- [93] N. RAJIC, *Journal of Serbian Chemical Society*, **70**, **2005**, 376-383.
- [94] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *Journal of Chemical Society*, **1959**, 195-208.
- [95] H. G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves Science and Technology: Synthesis*, Springer-Verlag, **1998**, 174-176.
- [96] G. Ferey, T. Loiseau, P. Lacorre, F. Taulelle, *Journal of Solid State Chemistry*, **105**, **1993**, 179-190.
- [97] F. Taulelle, T. Loiseau, J. Maquet, J. Livage, G. Ferey, *Journal of Solid State Chemistry*, **105**, **1993**, 191-196.
- [98] H. G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves Science and Technology: Synthesis*, Springer-Verlag, **1998**, 177.
- [99] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chemistry of Materials*, **4**, **1992**, 31-48.
- [100] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science*, **246**, **1989**, 1289-1291.
- [101] L. A. Mundi, L. Yacullo, R. C. Haushalter, *Journal of Solid State Chemistry*, **95**, **1991**, 283-288.
- [102] A. Muller, K. Hovemier, R. Rohlfing, *Angewandte Chemie International Edition*, **31**, **1992**, 1192-1195.
- [103] C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials*, WILEY-VCH, **2004**, 601-602.
- [104] A. Clearfield, *Current Opinion Solid State Materials Science*, **1**, **1996**, 268-278.
- [105] E. Kemnitz, M. Wloka, S. I. Trojanov, *Angewandte Chemie International Edition*, **35**, **1996**, 2677-2678.
- [106] M. Wloka, S. I. Trojanov, E. Kemnitz, *Journal of Solid State Chemistry*, **135**, **1998**, 293-301.
- [107] C. Serre, G. Ferey, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series II C*, **2**, **1999**, 147-152.
- [108] A. I. Bortun, S. A. Khainakov, L. N. Bortun, *Chemistry of Materials*, **1997**, **9**, 1805; M. A. Salvado, P. Pertierra, S. Garcia-Granda, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, **34**, **1997**, 1237-1247.
- [109] T. E. Gier, G. Stucky, *Nature*, **349**, **1991**, 508-510.
- [110] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, **3**, **1991**, 27-29.
- [111] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Journal of American Chemical Society*, **113**, **1991**, 378-379.
- [112] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim, **2002**, 852-853.

- [113] K. O. Kongshaug, H. Fjellvag, K. P. Lillerud, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, **2000**, 341-350.
- [114] R. W. Broach, R. L. Bedard, S. G. Song, J. J. Pluth, A. Bram, C. Riekel, H. P. Weber, *Chemistry of Materials*, 11, **1999**, 2076-2080.
- [115] A. Whitaker, *Acta Crystallographica*, 31, **1975**, 2026-2035.
- [116] N. Rajic, N. Z. Logar, V. Kaucic, *Zeolites*, 15, **1995**, 672-678.
- [117] G. Y. Yang, S. C. Sevov, *Journal of American Chemical Society*, 121, **1999**, 8389-8390.
- [118] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Journal of Materials Chemistry*, 9, **1999**, 2789-2793.
- [119] C. N. R. Rao, S. Natarajan, S. Neeraj, *Journal of American Chemical Society*, 122, **2000**, 2810-2817.
- [120] C. N. R. Rao, S. Natarajan, S. Neera, *Journal of Solid State Chemistry*, 152, **2000**, 302-321.
- [121] G. Wang, J. Li, C. Gao, J. Zhang, X. Zhang, Z. Bao, Y. Wang, J. Lin, *Solid State Sciences*, 39, **2015**, 1-5.
- [122] C. Peng, Y. Li, T. Zhuang, F. Yin, Q. Zeng, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 33, **2014**, 333-338.
- [123] G. Wang, J. Li, J. Jiao, X. Zhang, X. Zhao, X. Yin, J. Huang, Y. Wang, J. Lin, *Inorganic Chemistry Communications*, 43, **2014**, 105-109.
- [124] G. Wang, J. Jiao, X. Zhang, X. Zhao, X. Yin, Z. Wang, Y. Wang, J. Lin, *Inorganic Chemistry Communications*, 39, **2014**, 94-98.
- [125] X. Zhang, G. Wang, Z. Wang, Y. Wang, J. Lin, *Journal of Molecular Structure*, 1056-1057, **2014**, 25-30.
- [126] G. Wang, J. Li, X. Zhang, P. Wang, B. B. Pang, Z. Wang, Y. Wang, J. Lin, C. Pan, *Dalton Transactions*, 36, **2013**, 13084-13091.
- [127] C. Wang, C. Chiu, H. Lin, K. Lii, *Journal of Solid State Chemistry*, 204, **2013**, 16-20.
- [128] L. Karanović, D. Poletić, T. Đorđević, S. Šutović, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, **2011**, 2506-2515.
- [129] Z. Dong, Y. Yan, R. Zheng, D. Liu, J. Li, Z. Han, J. Yu, *Chemical Research in Chinese Universities*, 4, **2011**, 531-535.
- [130] S. Wang, D. Luo, X. Luo, Y. Chen, Z. Lin, *Solid State Sciences*, 5, **2011**, 904-907.
- [131] D. Mekhatria, S. Rigolet, C. Janiak, A. Simon-Masseron, M. A. Hasnaoui, A. Bengueddach, *Crystal Growth and Design*, 11, **2011**, 396-404.
- [132] Z. Dong, L. Zhao, Z. Liang, P. Chen, Y. Yan, J. Li, J. Yu, R. Xu, *Dalton Trans.*, 39, **2010**, 5439-5445.
- [133] D. Stojakovic, N. Rajic, V. Rakic, N. Z. Logar, V. Kaucic, *Inorganica Chimica Acta*, 362, **2009**, 1991-1995.

- [134] L. Zhao, J. Li, P. Chen, Z. Dong, J. Yu, R. Xu, *Crystal Engineering Communications* 10, **2008**, 497-501.
- [135] L. Liu, Y. Kong, H. Xu, J. P. Li, J. X. Dong, Z. Lin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, **2008**, 624-628.
- [136] S. Mao, Y. Xie, Z. Xie, J. Zhao, *Journal of Alloys and Compounds*, 456, **2008**, 524-527.
- [137] X. Chen, N. Caoy, H. Zhang, Y. Chen, X. Chen, X. Chai, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 27, 4, **2008**, 409-415.
- [138] R. Kefi, C. Ben Nasr, F. Lefebvre, M. Rzaigui, *Polyhedron*, 26, **2007**, 1603-1611.
- [139] L. Chen, X. Bu, *Chemistry of Materials*, 18, **2006**, 1857-1860.
- [140] R. Kefi, C. Ben Nasr, F. Lefebvre, M. Rzaigui, *Polyhedron*, 25, **2006**, 2953-2958.
- [141] D. Zhang, H. Yue, Z. Shi, M. Guo, S. Feng, *Solid State Sciences*, 8, **2006**, 192-196.
- [142] J. Fan, B. E. Hanson, *Inorganic Chemistry*, 44, **2005**, 6998-7008.
- [143] J. Fan, C. Slebodnick, R. Angel, B. E. Hanson, *Inorganic Chemistry*, 44, **2005**, 552-558.
- [144] J. Fan, C. Slebodnick, D. Troya, R. Angel, B. E. Hanson, *Inorganic Chemistry*, 44, **2005**, 2719-2727.
- [145] F. O. M. Gaslain, A. M. Chippindale, *Comptes Rendus de Chimie*, 8, **2005**, 521-529.
- [146] S. Klingelhöfer, M. Wiebcke, P. Behrens, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, **2005**, 263-270.
- [147] M. Wiebcke, C. Kühn, G. Wildermuth, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, **2005**, 694-701.
- [148] V. T. Yilmaz, S. Demir, C. Kazak, W. T. A. Harrison, *Solid State Sciences*, 7, **2005**, 1247-1255.
- [149] D. Zhang, Z. Shi, H. Yue, G. Li, S. Feng, *Inorganica Chimica Acta*, 358, **2005**, 265-270.
- [150] W. Chen, N. Li, S. Xiang, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, **2004**, 3229-3234.
- [151] W. Fu, Z. Shi, G. Li, D. Zhang, W. Dong, X. Chen, S. Feng, *Solid State Sciences*, 6, **2004**, 225-228.
- [152] L. E. Gordon, W. T. A. Harrison, *Inorganic Chemistry*, 43, **2004**, 1808-1809.
- [153] L. Wang, Z. Shi, W. Fu, G. Li, D. Zhang, W. Dong, Z. Dai, X. Chen, S. Feng, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, **2004**, 80-88.
- [154] C. Wang, S. Chuang, Y. Chuang, H. Kao, K. Lii, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, **2004**, 1252-1257.
- [155] A. Kirkpatrick, W. T. A. Harrison, *Solid State Sciences*, 6, **2004**, 593-598.
- [156] Z. Lin, J. Zhang, S. Zheng, G. Yang, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, **2003**, 1035-1038.

- [157] W. Fu, Z. Shi, D. Zhang, G. Li, Z. Dai, X. Chen, S. Feng, *Journal of Solid State Chemistry*, 174, **2003**, 11-18.
- [158] S. Fleith, L. Josien, A. Simon-Masseron, V. Gramlich, J. Patarin, *Solid State Sciences*, 4, **2002**, 135-141.
- [159] W. T. A. Harrison, J. A. Rodgers, M. L. F. Phillips, T. M. Nenoff, *Solid State Sciences*, 4, **2002**, 969-972.
- [160] W. T. A. Harrison, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, **2001**, 179-182.
- [161] A. Simon, L. Josien, V. Gramlich, J. Patarin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 47, **2001**, 135-146.
- [162] A. Echavarría, C. Saldarriaga, *Microporous and Mesoporous Materials*, 42, **2001**, 59-65.
- [163] W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, T. M. Nenoff, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, **2001**, 1033-1038.
- [164] W. T. A. Harrison, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, **2001**, 187-189.
- [165] A. Rayes, C. Ben Nasr, M. Rzaigui, *Materials Research Bulletin*, 36, **2001**, 2229-2239.
- [166] M. J. Castagnola, P. K. Dutta, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, **2000**, 61-65.
- [167] P. Reinert, N. Zabukovec Logar, J. Patarin, V. Kaucic, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 35, **1998**, 373-387.
- [168] T. M. Nenoff, S. G. Thoma, P. Provencio, R. S. Maxwell, *Chemistry of Materials*, 10, **1998**, 3077-3080.
- [169] H. Y. Ng, W. T.A. Harrison, *Microporous and Mesoporous Materials*, 23, **1998**, 197-202.
- [170] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. C. Calabrese, G. D. Stucky, *Journal of Solid State Chemistry*, 107, **1993**, 285-295.
- [171] M. J. Castagnola, P. K. Dutta, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, **2000**, 61-65.
- [172] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature*, 349, **1991**, 508-510.
- [173] S. Kowalak, A. Jankowska, E. Janiszewska, E. Frydrych, *European Journal of Mineralogy*, 17, **2005**, 853-860.
- [174] S. Kowalak, A. Jankowska, Z. Baran, *Chemical Communications*, 6, **2001**, 575-576.
- [175] R. Singh, J. Doolittle, P. K. Dutta, *Journal of Physical Chemistry*, 106, **2002**, 2146-2152.
- [176] R. Singh, P. K. Dutta, *Langmuir*, 16, **2000**, 4148-4153.
- [177] M. J. Castagnola, P. K. Dutta, *Microporous and Mesoporous Materials*, 20, **1998**, 149-159.
- [178] R. Singh, J. Doolittle, M. A. George, P. K. Dutta, *Langmuir*, 18, **2002**, 8193-8197.
- [179] K. S. N. Reddy, L. M. Salvati, P. K. Dutta, P. B. Abel, K. I. Suh, R. R. Ansari, *Journal of Physical Chemistry*, 100, **1996**, 9870-9880.

- [180] D. Stojakovic, N. Rajic, V. Rakic, N. Z. Logar, V. Kaucic, *Inorganica Chimica Acta*, 362, **2009**, 1991-1995.
- [181] W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D Stucky, *Chemistry of Materials*, 8, **1996**, 691-700.

# ***CHAPITRE II***

*Protocole de Synthèse  
et Techniques de  
Caractérisation*

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

<b>II.1. SOURCES DES REACTIFS UTILISES</b>	<b>58</b>
<b>II.2. PROTOCOLE DE SYNTHESE</b>	<b>58</b>
<b>II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b>	<b>59</b>
<b>II.3.1. DIFFRACTION DE RAYONS X</b>	<b>60</b>
II.3.1.1. Diffraction de rayons X sur poudre	60
II.3.1.2. Diffraction de rayons X sur monocristal	62
<b>II.3.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER</b>	<b>64</b>
<b>II.3.3. MICROSCOPIE</b>	<b>67</b>
II.3.3.1. Microscopie optique	68
II.3.3.2. Microscopie électronique à balayage	69
<b>II.3.4. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES</b>	<b>72</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>75</b>

Tables Des Figures

<b>Figure II.1 : Protocole de synthèse des zincophosphates.</b>	<b>59</b>
<b>Figure II.2 : Illustration de la loi de Bragg.</b>	<b>61</b>
<b>Figure II.3 : Schéma d'un diffractomètre.</b>	<b>62</b>
<b>Figure II.4 : Sphère d'Ewald.</b>	<b>63</b>
<b>Figure II.5 : Schéma descriptif de la diffraction de rayons X sur monocristal.</b>	<b>63</b>
<b>Figure II.6 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.</b>	<b>65</b>
<b>Figure II.7 : Schéma optique du spectromètre infrarouge.</b>	<b>67</b>
<b>Figure II.8 : Schéma descriptif d'un microscope optique.</b>	<b>69</b>
<b>Figure II.9 : Principe d'un microscope électronique à balayage.</b>	<b>72</b>
<b>Figure II.10 : schéma descriptif d'un appareil de mesure thermogravimétrique.</b>	<b>74</b>

### II.1. SOURCES DES REACTIFS UTILISES

- Source de zinc : L'Oxyde de Zinc ( $ZnO$ , 99%, MERCK).
- Source de phosphore : L'Acide Ortho-Phosphorique ( $H_3PO_4$ , 85%, BIOCHEM).
- Source de fluor : L'Acide Fluoridrique ( $HF$ , 40%, BIOCHEM).
- Eau distillée.
- Molécules organiques structurantes: Les molécules organiques utilisées comme agents structurants pour la synthèse des zincophosphates sont les deux acides aminés : la méthionine et la glycine.
  - La méthionine : ( $C_5H_{11}NO_2S$ , 99%, MERCK).
  - La glycine : ( $C_2H_5NO_2$ , 99%, SIGMA-ALDRICH).

### II.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

Les zincophosphates sont synthétisés par voie hydrothermale dans des autoclaves en acier à chemise en téflon munis de soupape de sécurité. Les synthèses sont réalisées sous pression autogène entre 100 et 180°C pendant une durée bien déterminée.

La cristallisation est réalisée à partir de phases constituées de sources de zinc et de phosphore nécessaires à l'édification de la charpente, d'agents structurants d'origine organique, ainsi que d'agent minéralisateur (anion fluorure). La charpente est édifiée autour de l'agent structurant qui se trouve occlus dans la structure du matériau final.

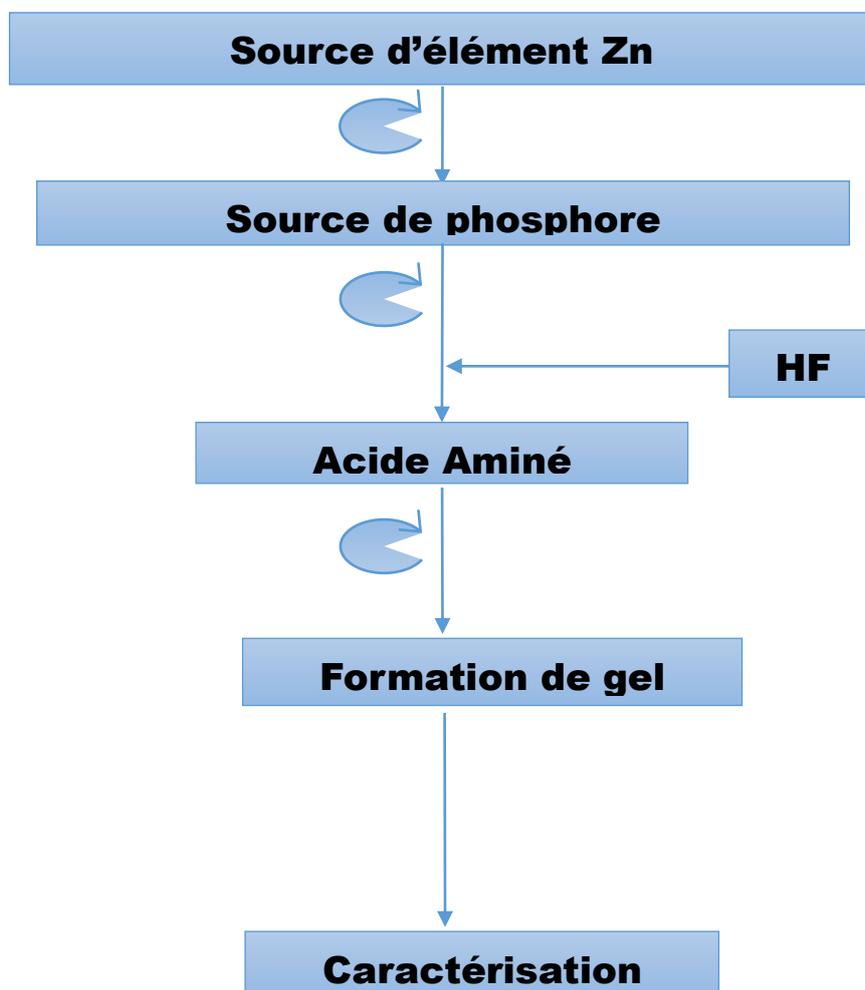
Les éléments Zn sont introduits dans la synthèse sous forme d'oxyde.

La nature du matériau synthétisé, pour les mêmes éléments Zn, dépend de nombreux paramètres d'ordre chronologique, thermodynamique ou cinétique (ordre d'ajout des réactifs, température, pression, composition chimique, nature du structurant, durée de cristallisation, ...).

#### II.2.1. SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

Le procédé de préparation du gel réactionnel utilisé est présenté sur la Figure II.1. Il est constitué de deux étapes, dont la première consiste à faire disperser la source de zinc dans de l'eau distillée sous agitation, pendant quelques minutes. Dans la deuxième étape, toujours

sous agitation, la source de phosphore est ajoutée au mélange initial, et finalement la molécule organique structurante pour la formation du gel réactionnel. Il est à noter que pour les synthèses réalisées en milieu fluoré, le fluor est ajouté avant l'ajout de la molécule organique structurante.



*Figure II.1 : Protocole de synthèse des zincophosphates.*

### II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans le cadre de ce travail l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés est obligatoire pour obtenir des informations sur leurs structures et leurs morphologies. Pour cela nous avons utilisé la diffraction de rayons X sur poudre et sur

monocristal, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX, et les analyses thermiques.

### II.3.1. DIFFRACTION DE RAYONS X

La technologie des rayons X a une histoire de plus d'un siècle. Leurs découvertes ont résolus et éclairci beaucoup d'ambiguïté dans les sciences modernes et technologies. Les rayons X ont été découverts par le physicien Allemand Röntgen en 1895, qui a été honoré après par un prix Nobel en 1901. Ces mystérieuses radiations ne sont pas visibles par l'œil nu, mais elles sont capables de pénétrer des objets opaques et exposer des films photographiques [1].

#### II.3.1.1. Diffraction de rayons X sur poudre

La méthode de diffraction de rayons X sur la poudre a été inventée par P. Debye et P. Scherrer [2]. Un faisceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires. La taille des microcristaux est de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm [3]. Etant donné un très grand nombre de microcristaux (de  $10^7$  à  $10^{13}$ ) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle  $\theta$  défini par la relation de Bragg (Figure II.2) [4]:

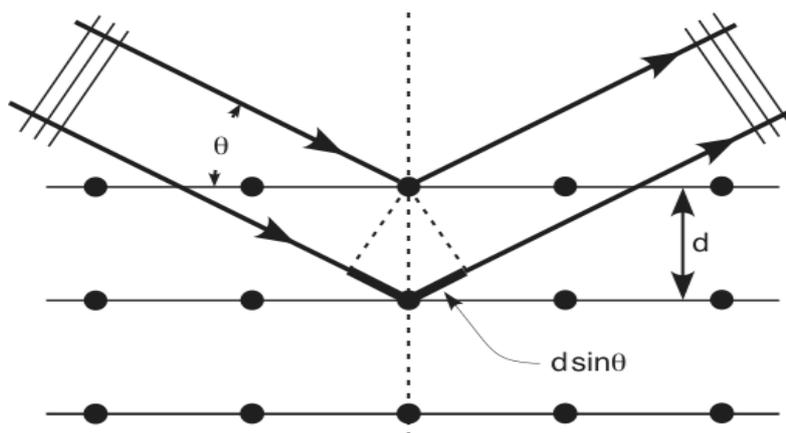
$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où :

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å.

$\theta_{hkl}$  : angle de Bragg en °.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement en Å.



*Figure II.2 : Illustration de la loi de Bragg.*

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode  $\theta/2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support [5]. Cette méthode nous permet d'identifier les paramètres tel que la disposition des atomes ce qui définit la structure cristalline, la taille des grains, l'orientation préférentielle ou encore la présence de défauts dans la structure (Figure II.3).

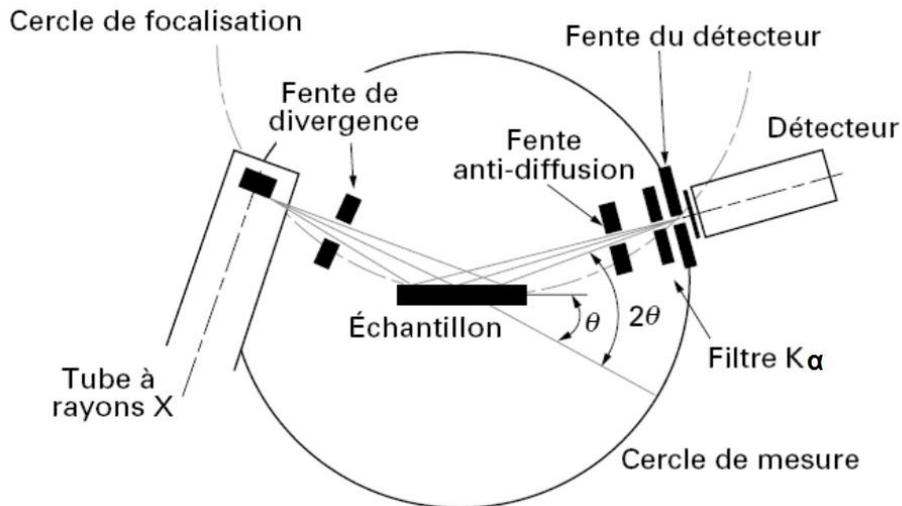
La méthode conventionnelle pour la production des rayons X est de bombarder une cible (échantillon) avec des électrons d'une énergie élevée. Par interaction avec la cible, la vitesse des électrons est diminuée et une partie de leur énergie est irradiée comme un spectre continu qui s'appelle rayonnement continu de freinage [6]. Selon la composition élémentaire de la cible, il existe aussi des pics très fins et caractéristiques dans le spectre qui sont dus à la fluorescence des rayons X. Dans ce procédé, l'impact des électrons primaires crée une vacance dans une sphère basse d'un atome. Les électrons qui se trouvent dans des orbitales plus éloignées peuvent ainsi occuper les vacances et l'énergie en excès est libérée comme des photons des rayons X.

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'Angström [7], ce qui est proche aux distances interatomiques dans les solides. Le diffractogramme de rayons X obtenu par interférence constructive et destructive des rayons X avec une famille de plans parallèles permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline du solide étudié.

Pour l'analyse des échantillons, la poudre a été étalée sur le porte-échantillon plan à l'aide d'une plaque de verre afin d'obtenir une surface plane, puis placée dans le

diffractomètre. Pour l'analyse des poudres, les plaques de ces systèmes sont placées directement dans le diffractomètre.

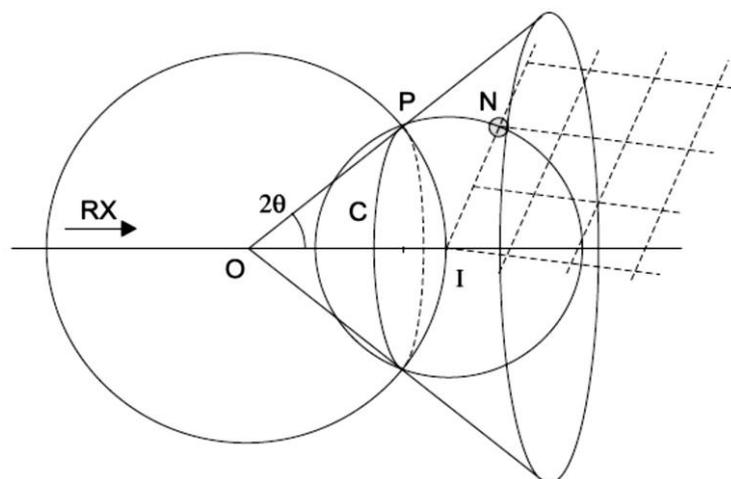
Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre de type BRUKER D8 Advance, utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre pour une longueur d'onde  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . Dans notre cas, les diffractogrammes ont été enregistrés de  $4$  à  $70^\circ$  en  $2\theta$  par pas de  $0.02^\circ$ , avec  $2 \text{ s}$  par pas.



*Figure II.3 : Schéma d'un diffractomètre.*

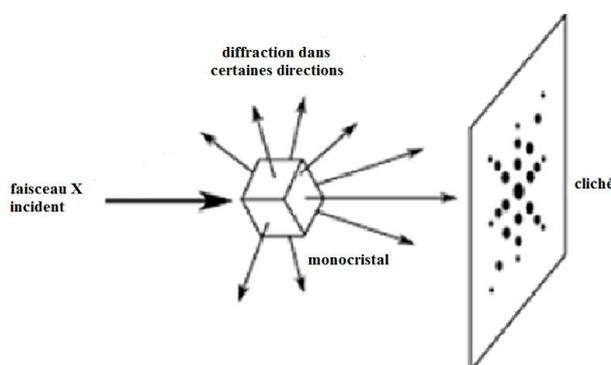
### II.3.1.2. Diffraction de rayons X sur monocristal

L'analyse par diffraction de rayons X sur un monocristal est effectuée à partir de la construction d'Ewald. Il est possible de remplacer l'ensemble des microcristaux par un cristal unique tournant autour d'un point O. Le réseau réciproque tourne alors autour de I et chaque nœud réciproque N décrit une sphère centrée sur le nœud origine I (000). Chacune de ces sphères découpe sur la sphère d'Ewald un cercle C normal au faisceau primaire (Figure II.4). L'intersection de ces cônes avec un film plan normal au faisceau incident donne des anneaux circulaires [8].



**Figure II.4 :** *Sphère d'Ewald.*

La diffraction de rayons X sur un monocristal en utilisant un monochromateur de rayons X donne les moyennes temporelles et spatiales des positions des atomes dans la maille élémentaire [9]. En effet, les cristaux de très petites tailles produisent des intensités de diffraction très faibles (Figure II.5) alors que les cristaux de grande taille peuvent entraîner de sérieux problèmes de facteur d'échelle ou des problèmes liés à une grande absorption, spécialement les cristaux contenant des atomes lourds. Une étude par diffraction de rayons X sur monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille suffisante. Si les paramètres cristallins sont inconnus après comparaison avec les structures existantes, cette technique est la voie royale pour accéder à la structure du cristal. A ce stade, les informations recueillies aux étapes précédentes sont précieuses pour déterminer le plus exactement possible la composition qualitative et quantitative de l'échantillon.



**Figure II.5 :** *Schéma descriptif de la diffraction de rayons X sur monocristal.*

L'analyse par diffraction de rayons X sur monocristal a été effectuée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Brüker-Nonius X8 APEX, équipé d'une camera CCD. Le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

### II.3.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

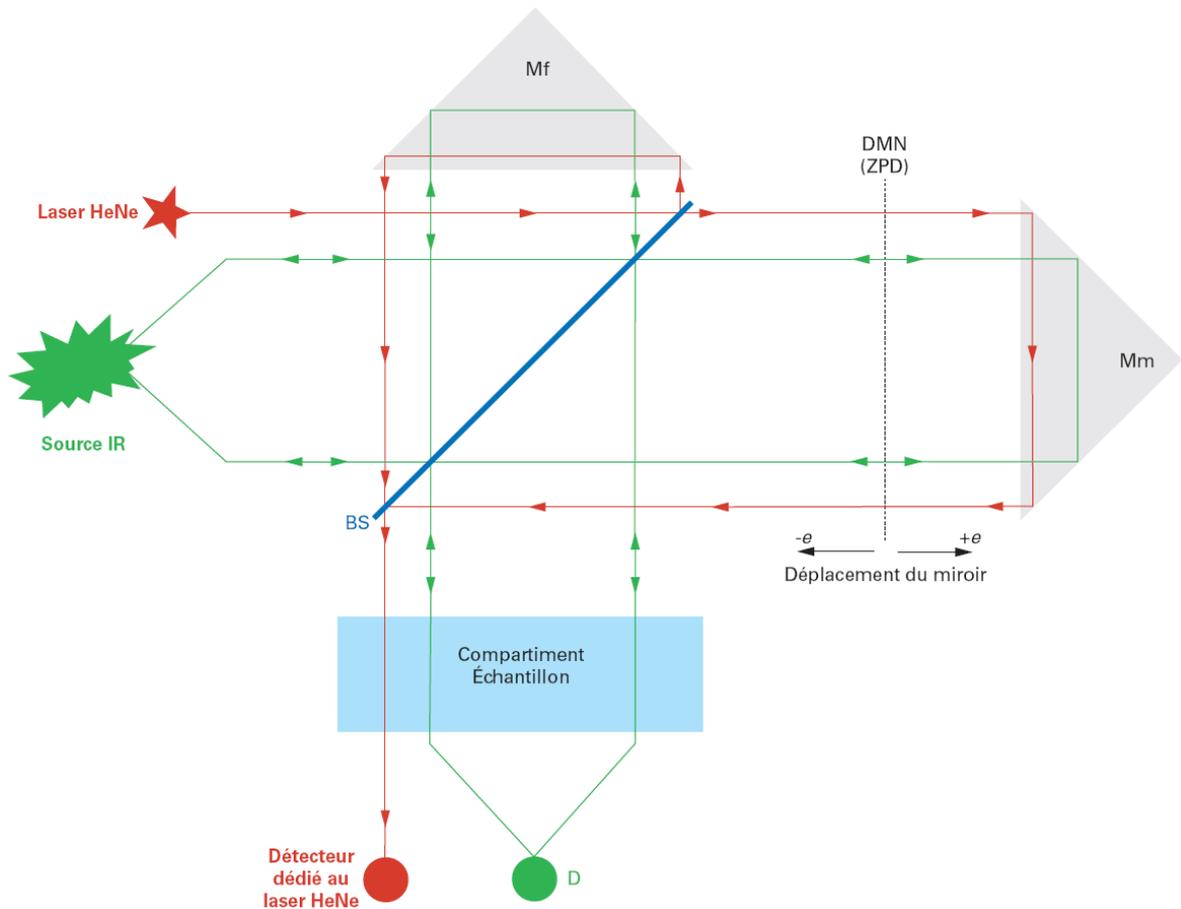
L'objectif des analyses spectroscopiques est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement. Selon la fréquence du rayonnement incident (c'est-à-dire : son énergie), typiquement l'ultraviolet (UV), le visible ou l'infrarouge (IR), l'interaction matière-rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière [10].

Dans l'infrarouge, les niveaux vibrationnels sont sondés pour caractériser aussi bien les groupements chimiques constituant l'échantillon que la structure moléculaire ou encore les propriétés physiques d'ordre, de désordre, de stress mécanique, optiques, etc... [11]. La nature de l'information obtenue est cependant dépendante de la méthode d'enregistrement du spectre et de l'état physique de l'échantillon (gaz, liquide, solide...). En pratique, les spectromètres actuels dits à Transformée de Fourier (FTIR) possèdent des qualités permettant une large gamme de possibilités d'analyse. L'analyse sera qualitative pour identifier un composé à partir de sa signature spectrale (empreinte complète spectrale) ou établir, en utilisant des évolutions d'une zone restreinte de cette empreinte, des changements fins de structure ou d'interactions moléculaires dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement. Outre l'identification, l'analyse sera quantitative permettant le dosage d'une substance, grâce à l'évolution de sa signature spectrale en fonction de la quantité de matière mesurée.

L'interaction matière-rayonnement peut très schématiquement se diviser en trois classes de phénomènes : l'absorption, la diffusion et l'émission. L'absorption et la diffusion sont des phénomènes contribuant à l'affaiblissement d'un faisceau traversant un milieu matériel alors que l'émission correspond au rayonnement thermique émis par tout corps en équilibre thermique avec son environnement à une température donnée [12].

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'idée d'utiliser un interféromètre à deux faisceaux à la place du ou des éléments présents dans les monochromateurs des systèmes dispersifs [13]. De nombreux interféromètres ont été

développés, les bases de leur fonctionnement sont similaires. Par exemple, la version la plus simple d'un interféromètre de *Michelson* est composée d'une source de lumière (IR), de deux miroirs plans réfléchissants, l'un fixe (Mf) et l'autre mobile (Mm), d'une lame semi-réfléchissante ou séparatrice (BS) et d'un détecteur (D) (Figure II.6).



**Figure II.6 :** Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

Dans un tel dispositif, la séparatrice (BS) divise le faisceau incident ( $F_i$ ) issu de la source (S) en deux faisceaux de mêmes amplitudes, l'un transmis ( $F_t$ ) vers le miroir mobile (Mm) et l'autre réfléchi ( $F_r$ ) vers le miroir fixe (Mf). Après réflexion, ces faisceaux sont respectivement réfléchis et transmis par la séparatrice et recombinaés sur le détecteur (D). Lorsque les deux miroirs sont à distances égales de la séparatrice, la différence de marche entre les deux faisceaux est nulle et les faisceaux recombinaés en détecteur (D) sont en phase. En revanche, le déplacement du miroir mobile (Mm) d'une distance  $e$  introduit une différence de marche  $\Delta$  entre les deux faisceaux et les faisceaux recombinaés en (D) interfèrent.

L'intensité enregistrée par le détecteur en fonction du déplacement du miroir mobile est un interférogramme.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des phases étudiées, lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celle-ci va entrer en vibration en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Le spectromètre à transformée de Fourier est constitué de trois composants de base : la source, le détecteur, et l'interféromètre de *Michelson*, qui représente l'élément original du dispositif [14]. Il comprend, une séparatrice semi-réfléchissante, un miroir fixe et un miroir mobile [15]. L'intérieur d'un appareil infrarouge à transformée de Fourier est présenté sur la Figure II.7.

Les modes actifs en infrarouge correspondent aux transitions associées aux modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'étude structurale des matériaux permet de donner :

- Des informations sur la structure des matériaux (vibrations structurales) ;
- La nature et le type de la charpente, ainsi que le type de cation existant à l'intérieure de la structure ;
- La nature des groupes de la surface qui sont généralement les centres d'adsorption et de catalyse ;

Pour obtenir le spectre, les échantillons sont préparés dans le KBr sous forme de pastilles constituées de 0.35 à 0.5 mg de l'échantillon dans 70 mg du KBr sec. Le mélange est pressé d'une presse sous une pression de 8 tonnes. Le spectromètre utilisé est un Alpha-Bruker FTIR.

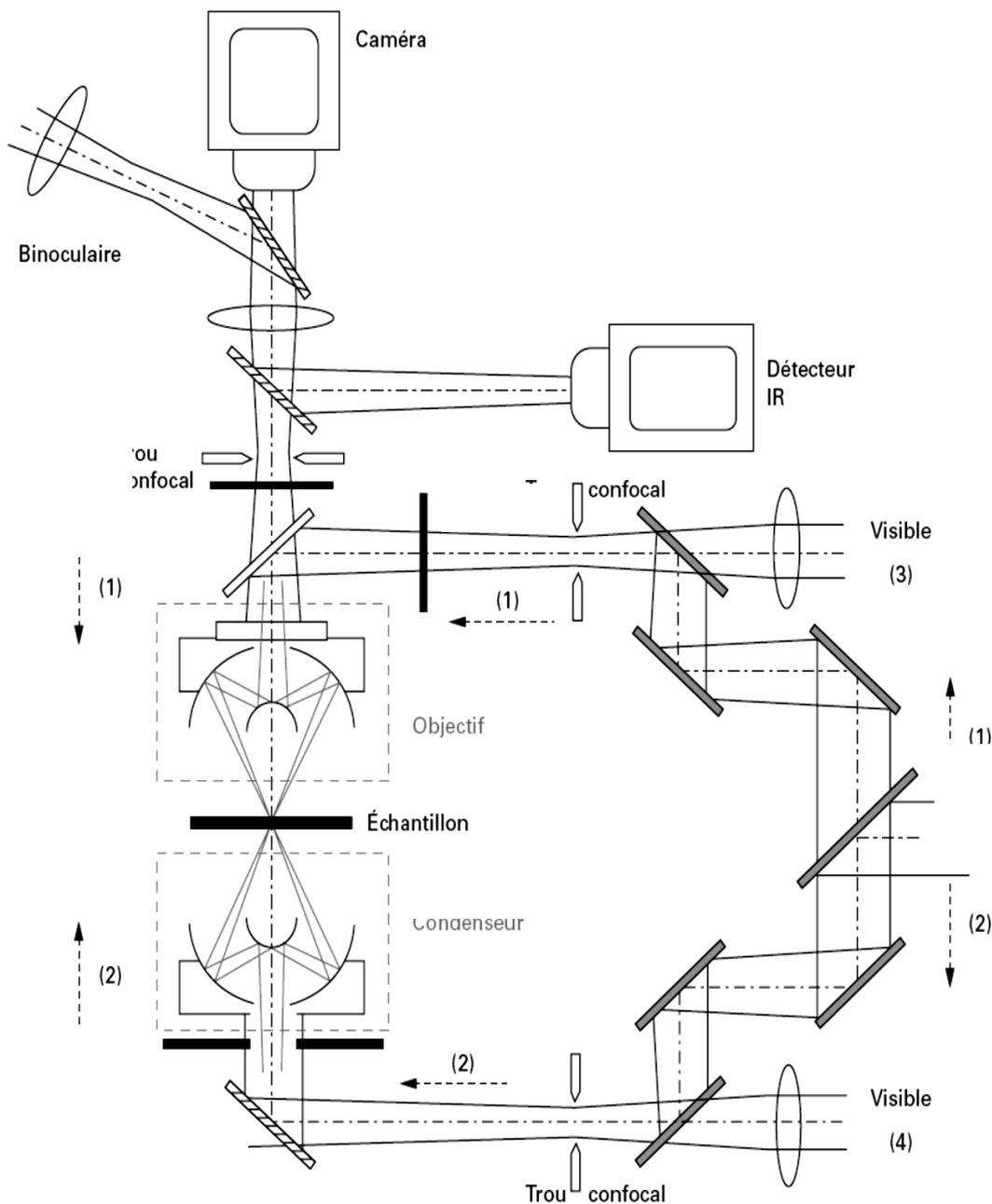


Figure II.7 : Schéma optique du spectromètre infrarouge.

### II.3.3. MICROSCOPIE

Contrairement à la microscopie optique qui utilise un rayonnement lumineux, la visualisation par microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau électronique, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques dizaines de nanomètres. Ceci est impossible sous une lumière blanche, car l'objet observé doit au moins être deux fois plus

grand que la longueur d'onde du rayonnement. Cette limite théorique est imposée par le critère de Rayleigh, et découle directement des relations d'incertitude de Heisenberg.

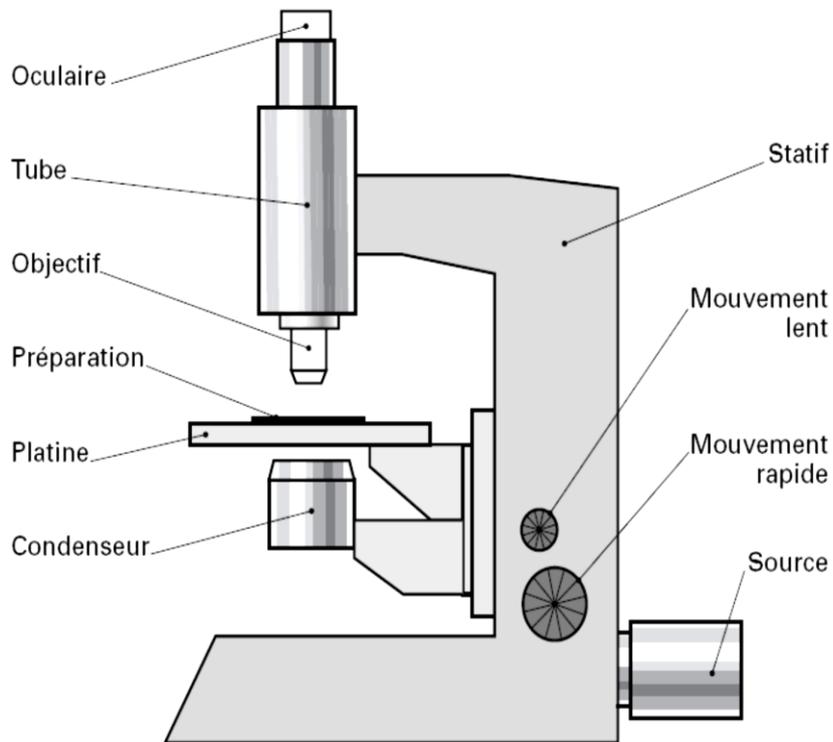
### II.3.3.1. Microscopie optique

Le microscope optique est essentiellement constitué de deux composants optiques: l'objectif et l'oculaire (Figure II.8). Cet ensemble solidaire d'un tube est pointé sur l'objet ou préparation posée sur une table ou platine dotée d'organes permettant le positionnement de l'objet dans son plan, généralement par deux mouvements de translation et/ou un mouvement de rotation. La mise au point est assurée par deux dispositifs de translation parallèle à l'axe optique : les mouvements rapide et lent (il peut exister dans les instruments très sophistiqués en usage dans les laboratoires de recherche un mouvement ultra-lent et inversement certains microscopes d'enseignement peuvent n'être dotés que d'un seul mouvement d'amplitude et de vitesse intermédiaires aux valeurs habituelles). La liaison de ces divers éléments, ainsi que leur stabilité, sont assurées par une monture mécanique, le statif, pour lequel on peut souvent distinguer un pied et une potence. L'éclairage de l'objet est assuré par un ensemble condenseur et source. Cet éclairage peut prendre différentes formes suivant le type d'observation que nécessite l'objet. Mais un instrument ne serait pas complet sans un récepteur destiné à recueillir l'information, c'est-à-dire à saisir l'image qu'il fournit. Le microscope optique étant susceptible de fournir des images à l'aide d'une lumière visible ou proche infrarouge et ultraviolet (pour des longueurs d'onde comprises entre 0,22 et 1,7  $\mu\text{m}$ ), l'œil de l'observateur ne pourra pas toujours constituer le récepteur direct et il lui faudra faire appel à des intermédiaires tels l'émulsion photographique, l'écran fluorescent, le convertisseur d'image électronique, moyens justifiant la présence éventuelle de plusieurs sorties image, permettant par ailleurs la conservation, la diffusion, l'observation collective de l'image [16].

Anciennement deux grandes classes d'instruments de microscopie étaient décrites selon la nature plutôt ondulatoire (notion de longueur d'onde  $\lambda$ ) ou corpusculaire (photons, électrons ...) des faisceaux de radiations utilisés pour former ces images agrandies. Aujourd'hui cette classification simplifiée ne tient plus ; certains instruments utilisent les propriétés des ondes acoustiques, d'autres l'existence de nuages d'électrons au voisinage des surfaces conductrices (effet tunnel), ou bien encore les champs de forces attractives entre corps proches (force atomique) ou les propriétés des ondes lumineuses dites évanescentes.

En microscopie optique, l'utilisation d'ondes du domaine du visible, de l'ultraviolet et du proche infrarouge nécessite de prendre en considération à la fois les aspects ondulatoires et corpusculaires de ces radiations électromagnétiques dans la formation de l'image.

Dans un laboratoire de chimie des matériaux, les observations par microscopie optique permettent de visualiser l'aspect des solides obtenus directement après leurs synthèses pour assurer la présence de cristaux, forme et taille de ceux-ci, mais également l'existence de matériaux amorphes. Les produits de synthèse ont été observés au microscope optique (type NIKON Alphaphot-2 YS2-H ou NIKON Diascopic Illumination Stand 2)



*Figure II.8 : Schéma descriptif d'un microscope optique.*

### II.3.3.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces [17]. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires [18] émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée, et

permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon: émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible [19]. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface. L'instrument permet de former un faisceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images.

Le principe du microscope électronique à balayage, a été proposé par Ernst Ruska et Max Knoll en 1931, qui a conduit à une première réalisation vers 1938, à Berlin (Allemagne) [20]. Le premier microscope électronique à balayage « moderne » pour échantillons massifs a été conçu en 1942 aux États-Unis par Zvorykin *et al* [21]. Grâce aux progrès successifs de l'optique électronique, de l'électronique, des techniques de visualisation et surtout de la détection des électrons de faible énergie, le premier instrument commercial (Cambridge Mark I) a été commercialisé en 1965 [22].

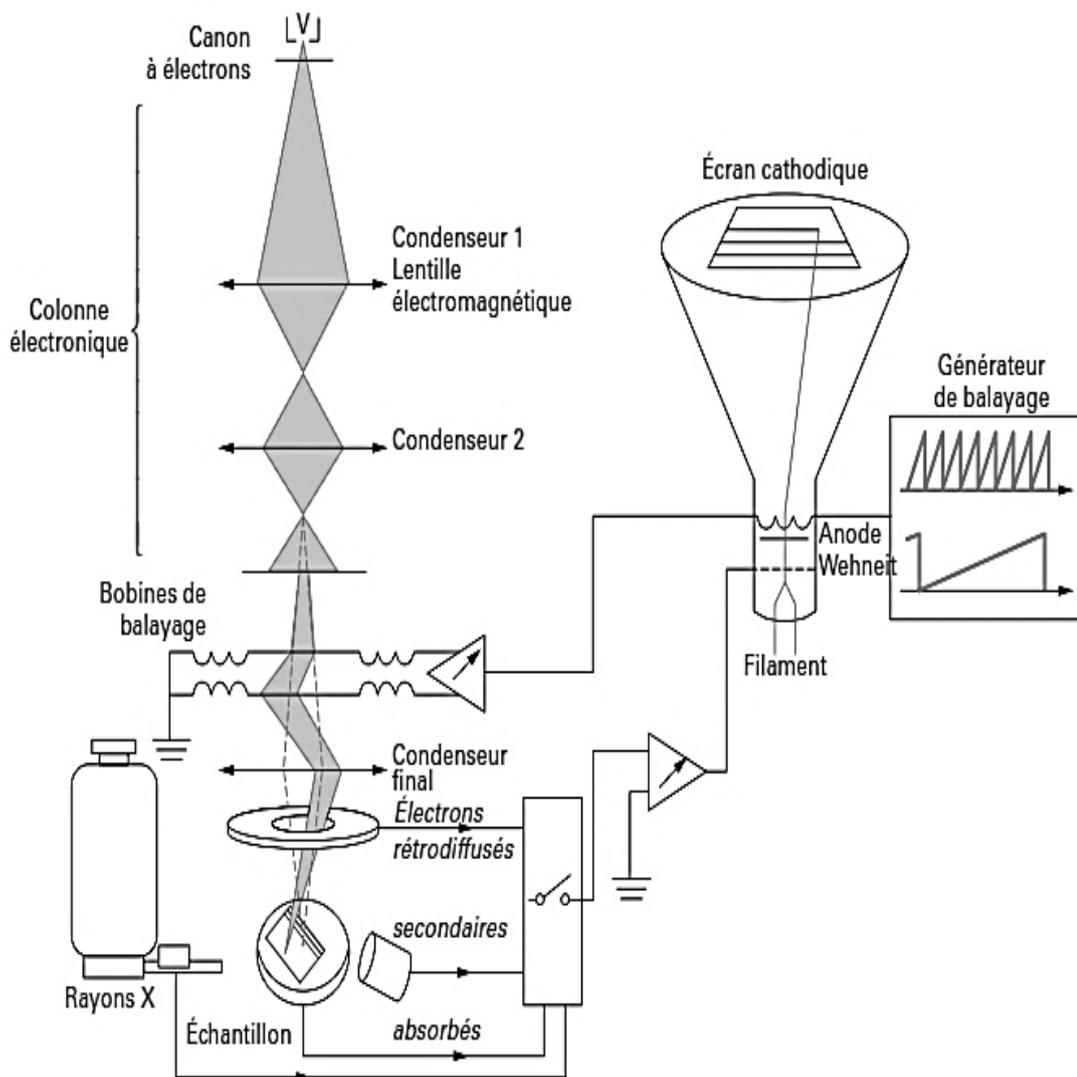
Couramment, un microscope électronique à balayage permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif, en donnant l'impression d'une vision en relief avec :

- Un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm (et même voisin ou inférieur à 1 nm avec les sources d'électrons par émission de champ) ;
- Un grandissement efficace de 10 000 à 40 000 (et au-delà de 100 000 en émission de champ) ;
- Une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal ;

Il permet également, à partir des autres types de contraste issus des interactions électrons-matière, d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques) sur la surface observée.

Typiquement, comme le schématise la Figure II.9, un microscope électronique à balayage est constitué de :

- Une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon) ;
- Un canon à électrons comprenant une source et un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons ;
- Un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un faisceau fin et intense ;
- Un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin faisceau d'électrons presque parallèle ;
- Un dispositif de déflection piloté par un générateur de balayage ;
- Un platine porte-objet mobile ;
- Un détecteur d'électrons (principalement secondaires) et un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit ;
- Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage ;
- On y adjoint souvent un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X, plus rarement un détecteur d'électrons absorbés et un détecteur de photons de cathodoluminescence.



*Figure II.9 : Principe d'un microscope électronique à balayage.*

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un microscope JEOL 3600 équipé d'un système de microanalyse par énergie dispersive du type Oxford instruments LINK-ISIS.

### II.3.4. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES

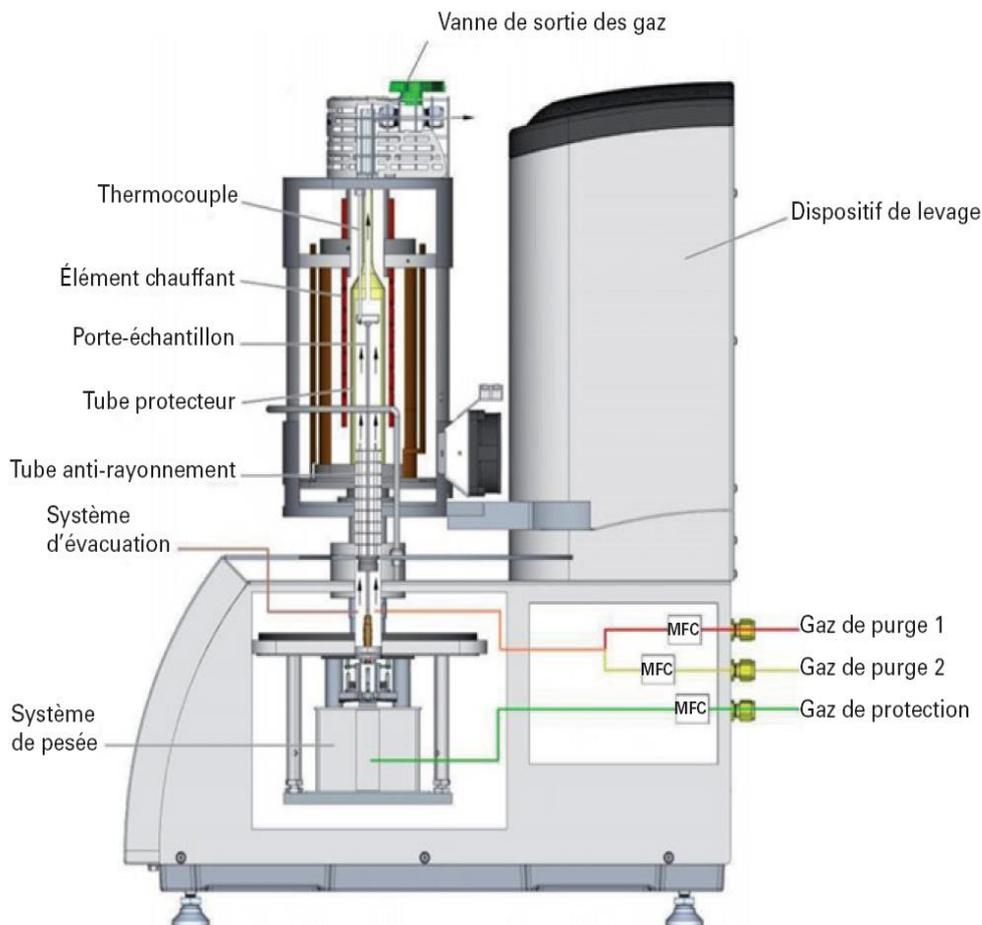
La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée [23].

La thermogravimétrie peut donc être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation, et l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie. Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectées par la TG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires (ATD ou DSC) [24].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et/ou du temps. Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont :

- La calorimétrie (DSC) ;
- L'analyse thermique différentielle (ATD) ;
- Des techniques dites de séparation : spectrométrie de masse (MS), chromatographie.

La majorité des instruments fonctionnent à la pression atmosphérique ou sous vide, en mode isotherme ou en mode de température programmée. Un fonctionnement en atmosphère contrôlée et composition définies permet ainsi de comprendre le comportement des matériaux à haute température et nécessite des instruments avec des technologies puissantes comportant des outils de mesure telle que les microbalances et capteurs à haute sensibilités (Figure II. 10). Récemment les développements en électronique et nanotechnologie ont conduit à la commercialisation de balances piézoélectriques permettant d'étudier de très faibles variations de masse pour des échantillons déposés en couches minces. Actuellement, de nouveaux progrès sont faits dans le domaine de l'étude en atmosphère contrôlée sous pression. Les capteurs de mesure de masses ont évolué pour aboutir à de nouvelles versions plus compactes et performantes.



**Figure II.10** : schéma descriptif d'un appareil de mesure thermogravimétrique.

La méthode thermogravimétrique s'applique à la caractérisation d'un très grand nombre de matériaux de type organiques et inorganiques, et le type de mesures est très varié comme le montre la liste non exhaustive suivante :

- Déshydratation et déhydroxylation de matières premières et de produits inorganiques et organiques;
- Pyrolyse et décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques;
- Réaction dans différentes atmosphères réductrices (hydrogène, CO...);
- Oxydation, combustion;
- Etude en atmosphère corrosive;
- Etude sous atmosphère humide (vapeur d'eau);
- Analyse des gaz émis par couplage avec méthodes spectrométriques (MS, FTIR) et chromatographiques.

Les grandeurs exploitées à partir des thermogrammes sont la masse (ATG) et sa dérivée (ATD) par rapport au temps et à la température. L'utilisation de l'ATD permet de séparer plus clairement les différentes étapes d'un thermogramme.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous azote, sur un thermogramme de type TGA 2050.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. B. He, *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*, John Wiley & Sons, Canada, **2009**, 1.
- [2] V. K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Second Edition, Springer Science+Business Media LLC, **2009**, 264.
- [3] J. J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie : cours et exercices corrigés*, 3<sup>ème</sup> édition, DUNOD, **2007**, 132-159.
- [4] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, **2012**, IV – 1.
- [5] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, 11.
- [6] Z. Liu, H. Ukida, P. Ramuhalli, K. Niel, *Integrated Imaging and Vision Techniques for Industrial Inspection: Advances and Applications*, Springer-Verlag, London, **2015**, 233.
- [7] O. H. Seeck, B. M. Murphy, *X-RAY DIFFRACTION: Modern Experimental Techniques*, Taylor & Francis Group, LLC, **2014**, 3.
- [8] J. J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie: cours et exercices corrigés*, 3<sup>ème</sup> édition, DUNOD, **2007**, 131.
- [9] P. A. Wright, *Microporous Framework Solids*, The Royal Society of Chemistry, **2008**, 81.
- [10] F. T. Starzyk, *LES MATERIAUX MICRO ET MESOPOREUX: Caractérisation*, Groupe français des zéolithes, EDP Sciences, **2004**, 52.
- [11] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park, *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer Series in Materials Science 174, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2012**, 83.
- [12] E. Silvestri, A. Muda, D. Orlandi, *Ultrasound Anatomy of Lower Limb Muscles: A Practical Guide*, Springer International Publishing, **2015**, 5.
- [13] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 19.
- [14] A. Alvarez-Ordóñez, M. Prieto, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Food Microbiology*, Springer Briefs in Food Health and Nutrition, Springer US, **2012**, 6.
- [15] B. C. Smith, *Fundamentals of FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY*, Second Edition, Taylor and Francis Group, LLC, **2011**, 19-20.

- [16] M. K. Kim, *Digital Holographic Microscopy: Principles, Techniques, and Applications*, Springer Series in Optical Sciences 162, Springer-Verlag New York, **2011**, 149-153.
- [17] M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Green Tribology: Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability*, Green Energy and Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2012**, 212.
- [18] F. L. Deepak, A. Mayoral, R. Arenal, *Advanced Transmission Electron Microscopy: Applications to Nanomaterials*, Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London, Springer International Publishing Switzerland, **2015**, 10.
- [19] D. A. Casciano, *Nanotoxicity: From In Vivo and In Vitro Models to Health Risks*, John Wiley and Sons, **2009**, 283.
- [20] V. Kazmiruk, *Scanning Electron Microscopy*, InTech., Croatia, **2012**, 23.
- [21] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologist, Materials Scientist, and Geologists*, Springer US, **1981**, 6.
- [22] P. G. E. Jai, *A Laboratory Course in Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, **2014**, 187.
- [23] B. H. Stuart, *Polymer Analysis*, Analytical Techniques in the Sciences, Wiley, **2002**, 201.
- [24] A. Kar, *Pharmaceutical Drug Analysis*, New Age International (P) Ltd. Publishers, **2005**, 193-200.

# ***CHAPITRE***

## ***III***

*Synthèse des  
zincophosphates en  
présence d'acides  
aminés*

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

<b>III.1. INTRODUCTION</b>	<b>78</b>
<b>III.2. SYNTHÈSE DES ZINCOPHOSPHATES</b>	<b>78</b>
<b>III.2.1. REACTIFS</b>	<b>79</b>
III.2.1.1. Source de phosphore	79
III.2.1.2. Source de zinc	79
III.2.1.3. Source de fluor	79
III.2.1.4. Eau distillée	79
III.2.1.5. Acides aminés	79
<b>III.2.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE</b>	<b>80</b>
<b>III.2.3. SYNTHÈSE EN PRÉSENCE DE METHIONINE</b>	<b>80</b>
III.2.3.1. Influence de la quantité d'eau	80
III.2.3.1.1. Diffraction de rayons X	81
III.2.3.2. Influence de la quantité de structurant organique	84
III.2.3.2.1. Diffraction de rayons X	84
III.2.3.2.2. Microscopie électronique à balayage	85
III.2.3.3. Influence de la température	87
III.2.3.3.1. Diffraction de rayons X	87
<b>III.2.4. SYNTHÈSE EN PRÉSENCE DE GLYCINE</b>	<b>90</b>
III.2.4.1. Influence de la température	90
III.2.4.1.1. Diffraction de rayons X	90
III.2.4.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	92
III.2.4.2. Influence de la quantité d'eau	94
III.2.4.2.1. Diffraction de rayons X	94
<b>III.3. CONCLUSION</b>	<b>95</b>

Table Des Figures

<b>Figure III.1</b> : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 58, b) CHT 46, c) CHT 26.	83
<b>Figure III.2</b> : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 26, b) CHT 37, c) CHT 40, d) CHT 41.	85
<b>Figure III.3</b> : Clichés de microscopie électronique à balayage de l'échantillon CHT 26.	86
<b>Figure III.4</b> : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 24, b) CHT 25, c) CHT 27, d) CHT 28, e) CHT 30.	89
<b>Figure III.5</b> : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 82, b) CHT 83, c) leur superposition.	91
<b>Figure III.6</b> : Spectroscopie infrarouge des échantillons: a) Glycine pure, b) CHT83.	93
<b>Figure III.7</b> : Diffraction de rayons X du phosphate de zinc $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .	94

### III.1. INTRODUCTION

Généralement, les acides aminés sont des composés ayant des points d'ébullition et de fusion assez surprenants (par rapport aux espèces organiques avec des tailles moléculaires similaires). En effet, les températures de fusion sont habituellement supérieures à la température de décomposition mais elles ont été évaluées pour être entre 200-300°C (Dunn et Brophy 1932; Olafsson et Bryan 1970). Ces résultats, bien sûr, du fait que l'extrémité des molécules des acides aminés prend la forme zwitterionique à l'état solide ; par conséquent, la plus forte interaction des molécules voisines est l'attraction ionique. En ce qui concerne la solubilité des acides aminés, il peut généralement dire que les acides aminés sont solubles dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques non polaires (tels que les hydrocarbures). Bien entendu, la chaîne latérale influe sur la solubilité dans l'eau, en tenant compte de la nature et de la taille de la chaîne (Boldyreva 2008).

Il est remarquable que certains acides aminés possèdent une très faible solubilité. Bien que plausible pour les acides aminés non polaires comme le tryptophane ou la phénylalanine, d'autres valeurs semblent paradoxales, en particulier pour les acides aminés tels que l'acide aspartique, l'acide glutamique, et la tyrosine, qui possèdent des groupes polaires - une caractéristique associée à la solubilité dans l'eau. La méthionine contient l'élément soufre dans sa structure et fait partie des acides aminés essentiels. Elle a été isolée la première fois en 1922 à partir de la caséine (Mueller 1922).

### III.2. SYNTHÈSE DES ZINCOPHOSPHATES

Dans le but d'avoir de nouvelles structures zincophosphates, nous avons suivi la démarche systématique de la synthèse hydrothermale, en faisant varier l'influence de l'ion fluorure et quelques paramètres thermodynamiques tels que la température et la concentration.

Dans cette partie, nous regroupons les synthèses des zincophosphates réalisées dans le milieu conventionnel aqueux en présence de deux molécules organiques utilisées comme empreintes en l'occurrence, les acides aminés : méthionine et glycine.

Le choix de ces deux acides aminés s'inscrit dans le contexte des études antérieures qui ont porté sur l'effet structurant de certains acides aminés dans les systèmes métallophosphates.

### III.2.1. REACTIFS

Pour la synthèse des zincophosphates, nous avons utilisé les sources de réactifs suivantes :

#### III.2.1.1. Source de phosphore

Dans toutes les synthèses, l'acide orthophosphorique concentré ( $H_3PO_4$ ) à 85% en masse dans l'eau est utilisé comme source de phosphore (BIOCHEM).

#### III.2.1.2. Source de zinc

L'oxyde de zinc pur à 99% est utilisé dans toutes les synthèses des zincophosphates (MERCK).

#### III.2.1.3. Source de fluor

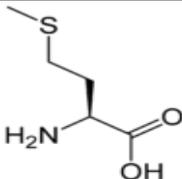
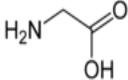
Pour les synthèses réalisées en présence d'anions fluorures, l'acide fluorhydrique 40% en masse dans l'eau est utilisé (BIOCHEM).

#### III.2.1.4. Eau distillée

#### III.2.1.5. Acides aminés

Les principales caractéristiques des deux acides aminés utilisés sont présentées dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1:** Caractéristiques physico-chimiques de la méthionine et de la glycine.

Acide aminé	Méthionine	Glycine
Structure		
Formule brute	$C_5H_{11}NO_2S$	$C_2H_5NO_2$
Masse molaire (g/mol)	149,211	75,0666

<b>pKa<sub>1</sub></b>	2,28	2,4
<b>pKa<sub>2</sub></b>	9,21	9,7
<b>pH isostérique</b>	5,74	5,97
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Oui	Oui
<b>Source</b>	MERCK	SIGMA-ALDRICH

### III.2.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

La composition chimique du gel réactionnel est la suivante :



La synthèse des zincophosphates a été réalisée, par voie hydrothermale, en dispersant une quantité donnée d'oxyde de zinc dans l'eau distillée pendant quelques minutes jusqu'à homogénéisation du mélange, puis une quantité d'acide orthophosphorique est ajoutée au mélange précédent, et finalement la molécule organique structurante. Pour les synthèses réalisées en présence d'anions fluorures, l'acide fluoridrique est ajouté entre l'acide orthophosphorique et la molécule organique structurante. Après une durée de 1h:30, un gel réactionnel homogène est obtenu. Le pH de synthèse étant varié de 2 à 4. Le gel est mis dans un autoclave bien fermé, puis chauffé sous pression autogène, à des températures allant de 100°C à 180°C, pendant une durée de synthèse de 3 jours.

### III.2.3. SYNTHÈSE EN PRÉSENCE DE METHIONINE

Les synthèses ont été réalisées en faisant varier trois paramètres : la teneur en eau, la teneur en acide aminé et l'effet de la température.

Les matériaux obtenus sont analysés par diffraction de rayons X sur poudre, suivie d'une recherche de phases dans la base de données ICDD, ainsi que celle du laboratoire pour identifier la ou les phases formées.

#### III.2.3.1. Influence de la quantité d'eau

A partir de la composition du gel de départ suivante :



Plusieurs synthèses ont été réalisées en faisant varier la teneur en eau et en explorant les deux milieux fluorures et non fluorures. Les principaux résultats sont regroupés dans le Tableau III.2:

**Tableau III.2:** Résultats des synthèses en présence de la méthionine, en tenant compte de l'influence de la quantité d'eau.

Echantillon	d	x	T (°C)	Durée	Phase obtenue
<b>CHT 51</b>	40	0	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 52</b>	40	1	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 58</b>	60	0	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 59</b>	60	1	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 44</b>	100	0	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 45</b>	100	1	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 46</b>	120	0	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 47</b>	120	1	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 26</b>	180	0	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 37</b>	180	1	100	3 jours	Hopeite

**I:** Un nouveau matériau zincophosphate-méthionine.

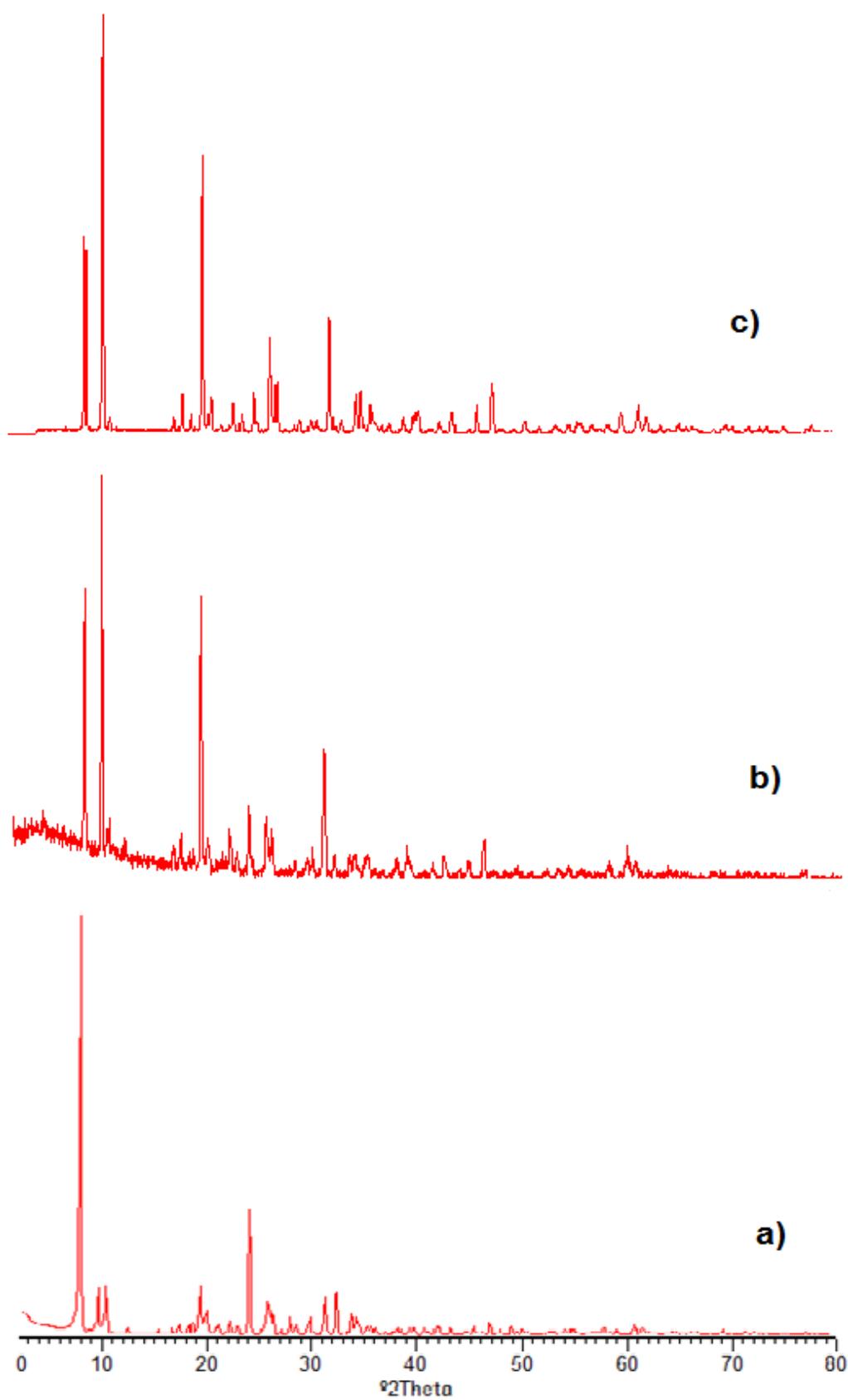
#### III.2.3.1.1. Diffraction de rayons X

Les résultats donnés dans le Tableau III.2 montrent que deux phases compétitives sont obtenues, une nouvelle phase nommée **I**, qui n'a pas d'équivalent structural dans les bases de données, ainsi que l'hopéite. Quelques diffractogrammes de rayons X des produits obtenus sont donnés sur la Figure III.1

L'exploration d'une gamme de teneurs en eau dans les milieux de synthèse, a permis la formation de deux phases principales, le matériau **I** et l'hopéite.

L'eau est un paramètre important dans l'orientation de la cristallisation des zincophosphates. En effet, les zincophosphates sont très sensibles à la présence d'eau, puisqu'on a montré que plusieurs structures virent vers l'hopéite en sa présence. Les résultats obtenus corroborent cette constatation, puisque pour les teneurs les plus élevées en eau, cas

des échantillons CHT 26 et CHT 37, nous avons obtenu de l'hopéite majoritaire. Par ailleurs, nous avons constaté que la présence des ions fluorures n'a aucune influence sur la formation de la nouvelle phase pour des teneurs en eau inférieures à 120. En revanche, ces ions défavorisent la formation de la nouvelle phase, au détriment de l'hopéite, pour les taux les plus élevés en eau.



**Figure III.1** : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 58, b) CHT 46, c) CHT 26.

### III.2.3.2. Influence de la quantité de structurant organique

Les synthèses hydrothermales réalisées en changeant la quantité de méthionine sont préparées dans les mêmes conditions de température et de temps, 100°C et 3 jours, respectivement. En suivant la composition chimique suivante :



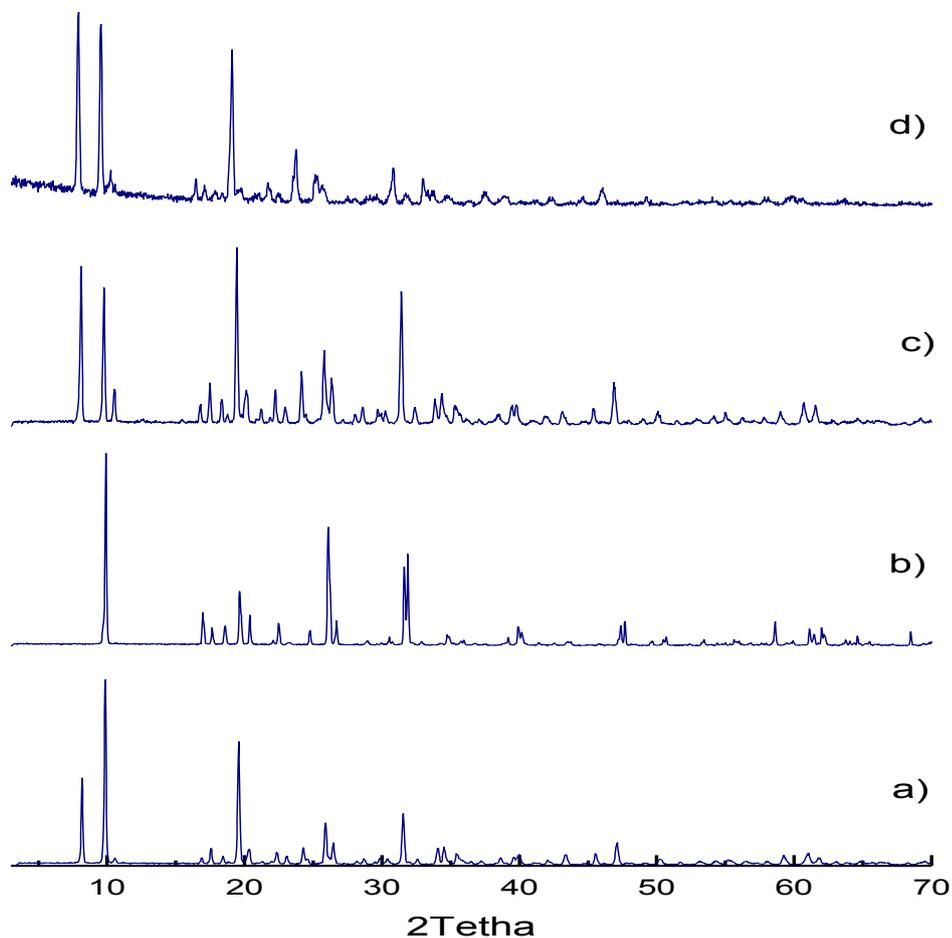
**Tableau III.3:** Résultats des synthèses en présence de la méthionine, en tenant compte de l'influence de la quantité du structurant.

Echantillon	c	x	T (°C)	Durée	Phase obtenue
<b>CHT 26</b>	1	0	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 37</b>	1	1	100	3 jours	Hopeite
<b>CHT 40</b>	1.5	0	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite
<b>CHT 41</b>	1.5	1	100	3 jours	<b>I+</b> Hopeite

#### III.2.3.2.1. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des phases obtenues sont donnés sur la Figure III.2. L'introduction de l'acide aminé méthionine dans la synthèse des zincophosphates en milieu aqueux, après un chauffage à 100°C pendant 3 jours, a permis l'obtention d'une nouvelle phase zincophosphate **I** en présence de l'hopéite qui est un zincophosphate tétrahydraté (CHT 37). Le diffractogramme de ce mélange est donné sur la Figure III.2.a) (la structure détaillée du matériau est donnée au chapitre IV). Il est à noter qu'une durée de 72 h de cristallisation n'a pas permis d'avoir la phase **I** pure. En effet, cette phase cristallise toujours en présence de l'hopéite. Plusieurs tentatives (non présentées ici) de former la phase **I** pure ont échoué. De même, la synthèse en présence d'anions fluorures a conduit à l'hopéite seule. Ceci peut être expliqué par le fait que la diminution du pH du milieu réactionnel passant de 4 à 2 favorise la formation des phases plus denses.

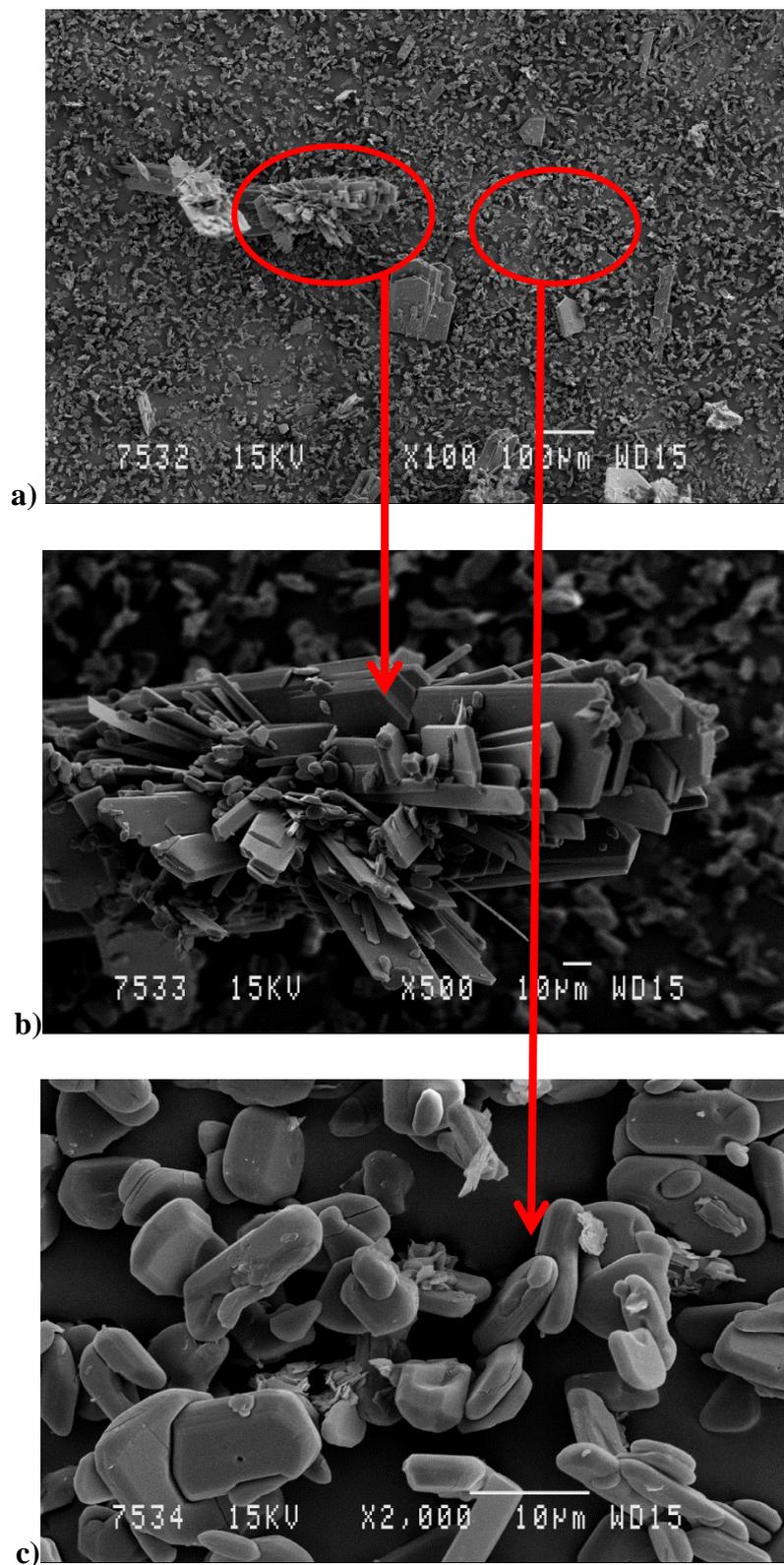
Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de méthionine dans le gel réactionnel a permis une diminution partielle de la quantité d'hopéite dans le mélange et l'amélioration de la cristallinité du nouveau matériau zincophosphate par rapport à l'hopéite, c'est le cas de l'échantillon (CHT 40 : Figure III.2.c)). Dans ces mêmes conditions, l'ajout des ions fluorures défavorisent la formation de la nouvelle phase.



**Figure III.2** : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 26, b) CHT 37, c) CHT 40, d) CHT 41.

#### III.2.3.2.2. Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage de l'échantillon CHT 26 sont donnés sur la Figure III.3. Les clichés montrent que les cristaux du nouveau zincophosphate **I** sont sous forme d'aiguilles (Figure III.3.a) et III.3.b)) qui cristallisent avec de l'hopéite. Celle-ci se présente sous forme d'incrustations en masses réniformes (Figure III.3.c)). Nous constatons, que sur cet échantillon, que l'hopéite est majoritaire (Figure III.3.a)).



*Figure III.3 : Clichés de microscopie électronique à balayage de l'échantillon CHT 26.*

### III.2.3.3. Influence de la température

Afin de voir l'effet de la température sur la synthèse des zincophosphates, une série de synthèses a été réalisée dans un domaine de température variant de 100 à 170 °C. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.4.

A partir de la composition chimique suivante :



**Tableau III.4:** Résultats des synthèses en présence de méthionine, en tenant compte de l'influence de la température.

Echantillon	x	T (°C)	Durée	Phase obtenue
<b>CHT 24</b>	0	170	3 jours	Hopeite
<b>CHT 25</b>	1	170	3 jours	Phase inconnue
<b>CHT 27</b>	0	130	3 jours	<b>I</b> +Hopeite
<b>CHT 28</b>	1	130	3 jours	Phase inconnue
<b>CHT 30</b>	1	150	3 jours	Phase inconnue
<b>CHT 26</b>	0	100	3 jours	<b>I</b> +Hopeite
<b>CHT 37</b>	1	100	3 jours	Hopeite

#### III.2.3.3.1. Diffraction de rayons X

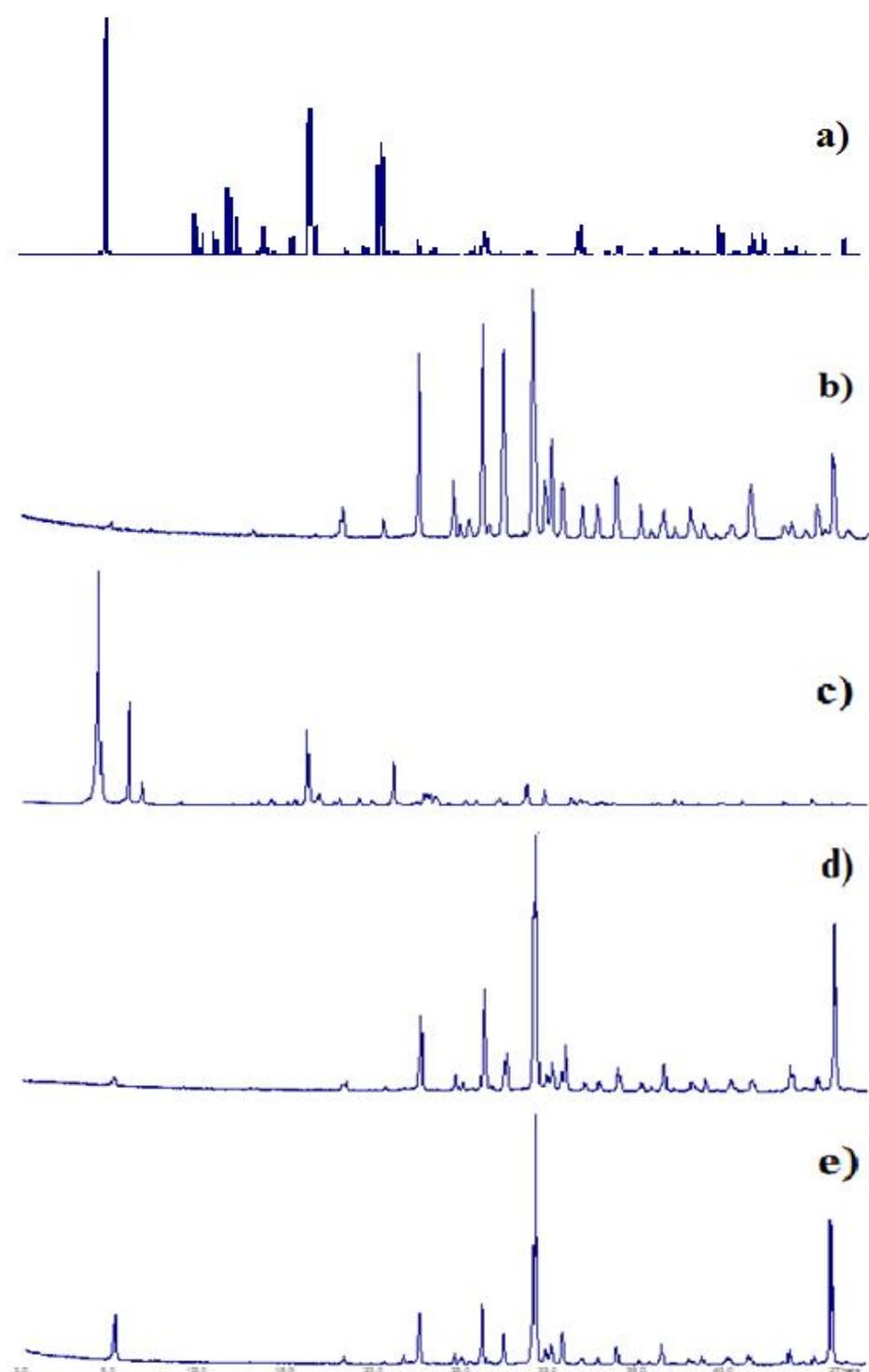
Les diffractogrammes des phases formées sont donnés sur la Figure III.4. Les résultats présentés dans le Tableau III.4 montrent qu'à 100°C et avec la composition chimique précédente, un nouveau zincophosphate cristallisé (CHT 26) se forme, le diffractogramme de cet échantillon est donné précédemment sur la Figure III.2.a). De même, à 130°C (CHT 27), quasiment le même résultat est obtenu, à savoir le mélange la phase **I** en présence de l'hopeite. Le diffractogramme de cet échantillon est donné sur la Figure III.4.c). D'autre part, pour la température 170 °C (CHT 24), l'hopeite est obtenue toute seule. Ceci peut être expliqué par le fait que les phases fermées se forment favorablement aux températures plus élevées. En outre, pour la synthèse réalisée à 150 °C (CHT 30), nous observons l'obtention d'une autre phase non identifiée. Le diffractogramme de cet échantillon est donné sur la Figure III.4.e).

Il s'avère d'après les résultats du Tableau III.4 que la température joue un rôle crucial dans l'orientation de la structure, car en passant de 100 °C à 150 °C la phase change du nouveau zincophosphate **I** obtenu à une autre phase complètement différente.

De même, on peut remarquer d'après le Tableau III.2 précédent, que l'anion fluorure ne semble pas favorable à la formation de la nouvelle phase **I**, puisque ces ions favorisent plutôt les phases les plus fermées.

Une série de synthèses effectuée en présence de l'éthylène glycol comme solvant semble infructueuse (obtention d'une résine).

Rapport-Gratuit.com



**Figure III.4 :** Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 24, b) CHT 25, c) CHT 27, d) CHT 28, e) CHT 30.

### III.2.4. SYNTHÈSE EN PRÉSENCE DE GLYCINE

La glycine est l'acide aminé le plus simple, comportant un groupe acide carboxylique, un groupe amino, et deux atomes d'hydrogène liés au  $\alpha$ -atome de carbone. Par conséquent, il n'est pas optiquement actif. Le nom donné à l'origine, était sucre de gélatine, un composé préparé à partir d'une réaction de la gélatine et l'acide sulfurique par Henri Braconnot (1820), ce qui est en fait l'un des premiers acides aminés découverts.

#### III.2.4.1. Influence de la température

À partir de la composition du gel de départ suivante :



Une série de synthèses a été réalisée pour un domaine de température qui varie de 100°C à 160°C, pour une durée de cristallisation de 3 jours. Les principaux résultats sont illustrés dans le Tableau III.5.

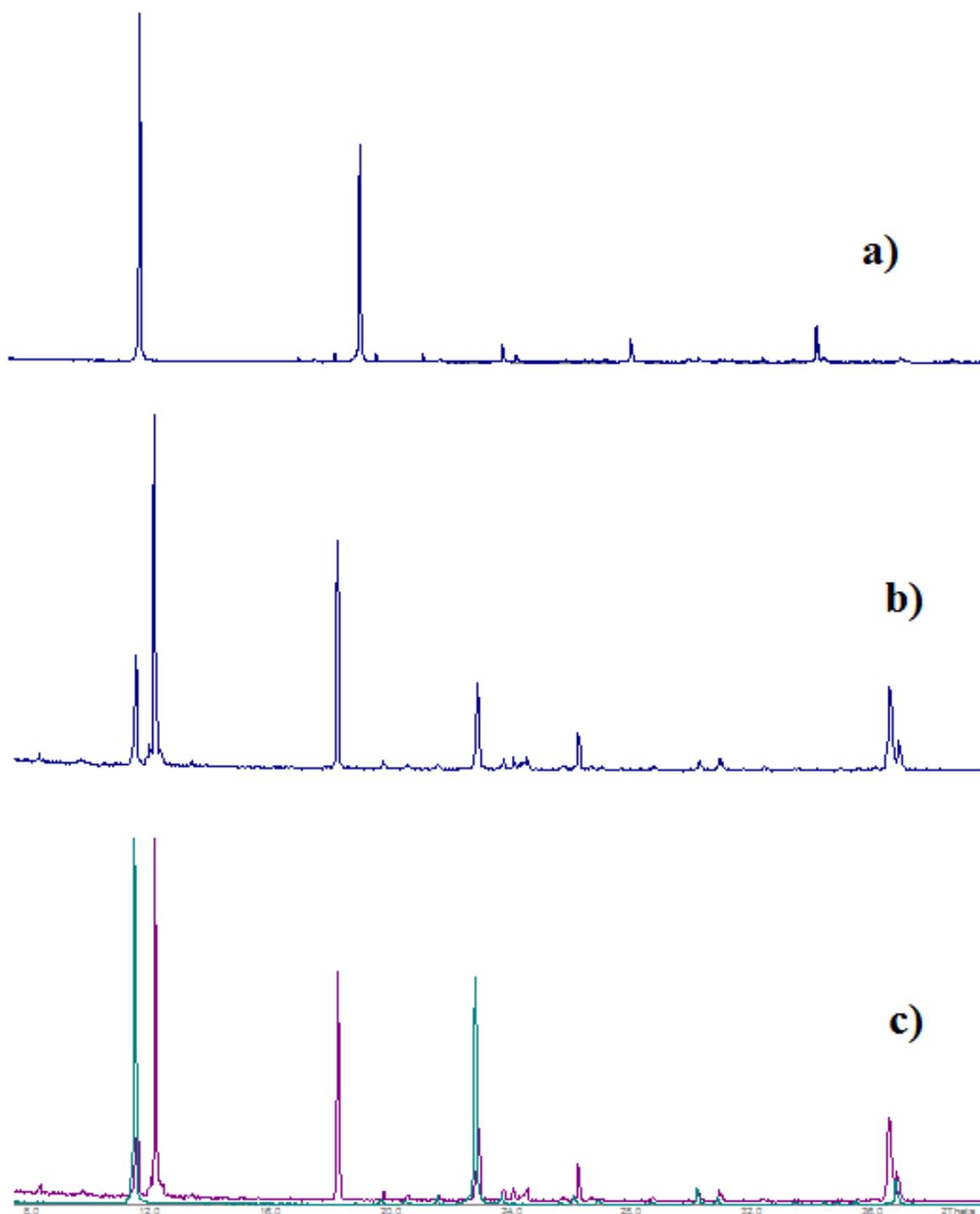
**Tableau III.5:** Résultats des synthèses en présence de la glycine, en tenant compte de l'influence de la température.

Echantillon	x	T (°C)	Phase obtenue
CHT 82	1	160	Hopeite
CHT 83	0	160	(**) + Hopeite
CHT 86	1	100	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(\*\*): Phase non identifiée.

##### III.2.4.1.1. Diffraction de rayons X

Les résultats des synthèses réalisés en présence de la glycine révèlent la formation essentiellement de l'hopeite bien cristallisée qui se forme à 160°C en présence d'anions fluorures. Une deuxième phase est obtenue également à 160°C en absence d'anions fluorures, celle-ci cristallise en présence de l'hopeite. A la température de 100 °C, uniquement un phosphate de zinc hydraté se forme. Les diffractogrammes des phases CHT 82 et CHT 83 sont donnés sur la Figure III.5.a) et III.5.b), respectivement



*Figure III.5 : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 82, b) CHT 83, c) leur superposition.*

### III.2.4.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

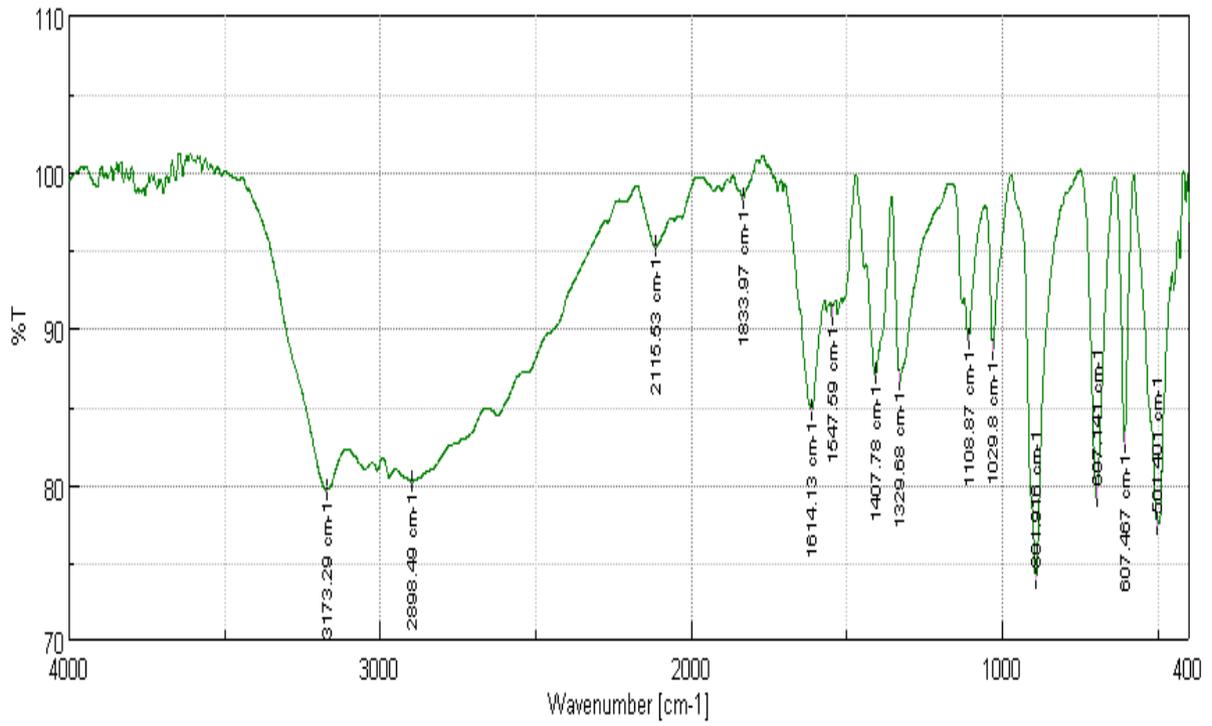
Le spectre infrarouge à transformée de Fourier de l'échantillon CHT 83, ainsi que celui de l'acide aminé glycine sont présentés sur la Figure III.6.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'échantillon CHT 83 montre que la molécule de glycine est présente dans la structure. En effet, les bandes de vibration de la molécule de glycine se manifestent principalement à :

Une large bande située entre  $2500-3300\text{ cm}^{-1}$  qui est due aux liaisons N-H et O-H inter et intramoléculaire (car les N-H et les O-H libres ont des bandes de vibrations comprises entre  $3500$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  et sont moins larges).

Toutes les bandes de vibration de la glycine apparaissent dans l'échantillon. En revanche, on note l'absence de la bande (épaulement) à  $1547\text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration de déformation de  $\text{NH}_3^+$ . Ceci pourrait être expliqué par le fait que la glycine est liée à la charpente au niveau de l'azote de l'amine. D'autre part, on note un déplacement de la bande OH dans un domaine supérieur à  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ceci pourrait aussi être expliqué par le fait que la glycine est liée également à la charpente Zn-O-P par des carboxylates.

a)



b)

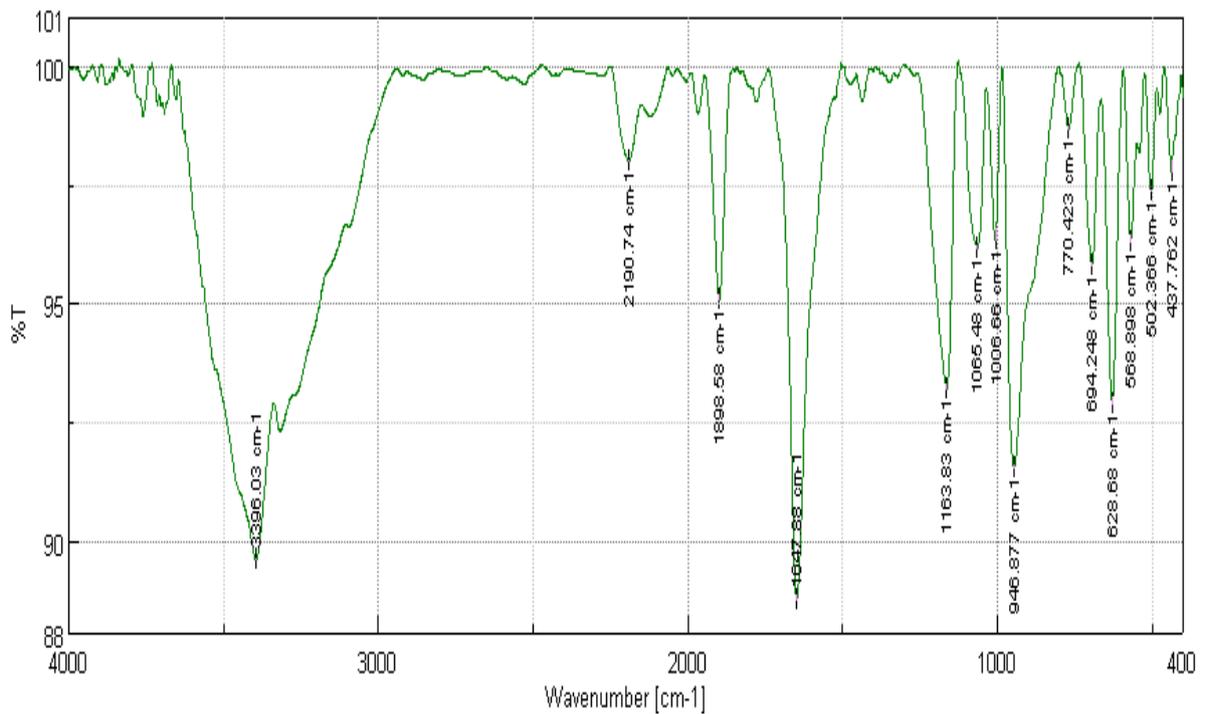


Figure III.6 : Spectroscopie infrarouge des échantillons: a) Glycine pure, b) CHT83.

### III.2.4.2. Influence de la quantité d'eau

À partir de la composition du gel de départ suivante :



Une série de synthèse a été réalisée pour un domaine de teneur en eau qui varie de 60 à 180. Les principaux résultats sont donnés dans le Tableau III.6.

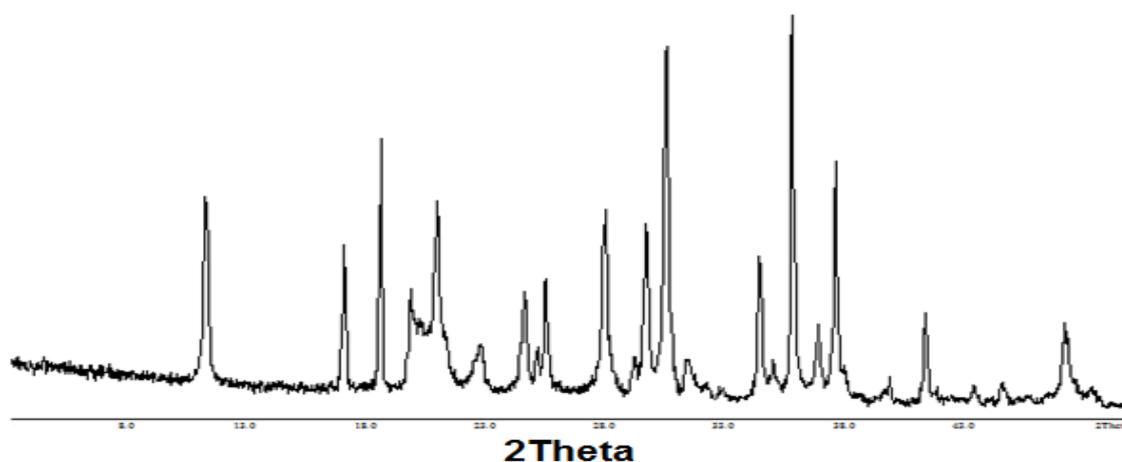
**Tableau III.6:** Résultats des synthèses en présence de glycine, en tenant compte de l'influence de la quantité d'eau.

Echantillon	d	T (°C)	Durée	Phase obtenue
CHT84	60	100	1 jour	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (41-0493)
CHT85	80	100	3 jours	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (41-0493)
CHT86	100	100	3 jours	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (41-0493)
CHT87	180	100	3 jours	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + amorphe (41-0493)

#### III.2.4.2.1. Diffraction de rayons X

Les résultats présentés dans le Tableau III.6 montre que dans les conditions choisies uniquement le phosphate de zinc Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O cristallise, le diffractogramme de cette phase est donné sur la Figure III.7.

Le diffractogramme de la phase Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O est équivalent à celui de la fiche 41-0493



**Figure III.7 :** Diffraction de rayons X du phosphate de zinc Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.

### III.3. CONCLUSION

Afin de mettre en œuvre l'effet structurant de certains acides aminés dans le système zincophosphate, nous avons réalisé une série de synthèses en utilisant les acides aminés, méthionine et glycine comme structurants. Trois paramètres de synthèse étaient examinés, en l'occurrence la température, la teneur en acide aminé, et la teneur en eau. De même nous avons exploré le milieu fluoré et non fluoré pour chaque cas.

Les résultats s'avèrent fructueux puisque un nouveau matériau préparé en présence de méthionine a été obtenu.

Les techniques de caractérisation nous ont permis de confirmer la présence de l'acide aminé au sein de la charpente et de déterminer les paramètres cristallographiques de la phase obtenue, comme nous le reverrons dans le chapitre IV.

D'autres phases ont été aussi synthétisées dont la caractérisation est donnée ultérieurement.

# ***CHAPITRE***

## ***IV***

*Synthèse et  
Caractérisation du  
Nouveau Matériau  
Zincophosphate-  
Méthionine*

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

<b>IV.1. INTRODUCTION</b>	<b>97</b>
<b>IV.2. SYNTHÈSE</b>	<b>97</b>
<b>IV.3. CARACTÉRISATION</b>	<b>98</b>
<b>IV.3.1. ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX PAR MICROSCOPIE</b>	<b>98</b>
IV.3.1.1. Microscopie optique à polarisation de la lumière	98
IV.3.1.2. Microscopie électronique à balayage	99
<b>IV.3.2. DIFFRACTION DE RAYONS X</b>	<b>101</b>
IV.3.2.1. Diffraction de rayons X sur poudre	101
<b>IV.3.3. ANALYSES THERMIQUES</b>	<b>102</b>
<b>IV.3.4. ANALYSES CHIMIQUES</b>	<b>103</b>
<b>IV.3.5. DÉTERMINATION STRUCTURALE</b>	<b>104</b>
IV.3.5.1. Démarche expérimentale	104
<b>IV.3.6. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE</b>	<b>109</b>
<b>IV.3.7. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER</b>	<b>113</b>
<b>IV.4. CONCLUSION</b>	<b>115</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>115</b>

Table Des Figures

<b>Figure IV.1</b> : Photos de microscopie optique à polarisation de la lumière du nouveau matériau <b>I</b> .	99
<b>Figure IV.2</b> : Clichés de microscopie électronique à balayage du nouveau matériau <b>I</b>	100
<b>Figure IV.3</b> : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 37, b) CHT 26, c) CHT 61.	101
<b>Figure IV.4</b> : Courbes d'analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique enregistrées sous azote de la nouvelle phase <b>I</b> .	103
<b>Figure IV.5</b> : L'unité asymétrique du nouveau matériau zincophosphate-méthionine.	110
<b>Figure IV.6</b> : Chaînes sous forme d'échelles parallèles à l'axe [100], liées par les ligands de la DL-méthionine dans la structure du nouveau matériau <b>I</b> . Les atomes sont représentés comme sphères de rayon arbitraire. Code de couleurs: C : gris, N : bleu, O : rouge, H : gris clair, P : violet, Zn : vert, S : jaune.	111
<b>Figure IV.7</b> : Schéma de la charpente du nouveau composé <b>I</b> , vue le long de [100]. Les lignes pointillées représentent des interactions de liaison hydrogène. Les atomes sont représentés par des sphères de rayon arbitraire en suivant le même code de couleur de la Figure IV.6.	112
<b>Figure IV. 8</b> : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier : a) Nouveau matériau <b>I</b> , b) Méthionine pure.	114

### IV.1. INTRODUCTION

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la synthèse par voie hydrothermale des zincophosphates a permis l'obtention d'un nouveau matériau zincophosphate synthétisé en présence de méthionine en tant qu'agent structurant. Dans ce chapitre, nous allons donner une caractérisation détaillée de cette nouvelle phase et nous en donnons, par ailleurs, sa résolution structurale.

### IV.2. SYNTHÈSE

Pour l'obtention du nouveau matériau zincophosphate-méthionine **I**, plusieurs essais de synthèse ont été réalisés dans le but de former cette phase pure. Les synthèses ont été entreprises à partir de la composition du gel de départ suivante :



En changeant les teneurs en méthionine et en ions  $\text{F}^-$ . A titre de comparaison, quelques synthèses sont données dans le Tableau IV.1.

Le gel réactionnel est laissé 7 jours à la température de 100 °C. Puis, les cristaux sont récupérés par filtration sous vide et séchés à 60 °C pendant une nuit. Il est à noter que le lavage s'est fait avec de très faibles quantités d'eau suivi d'un rinçage avec de l'acétone pour éviter la transformation totale ou partielle du nouveau matériau **I** en une phase dense, l'hopeite tétrahydraté :  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1]. Les produits obtenus sont passés aux différentes techniques de caractérisation, à savoir, la microscopie optique à polarisation de la lumière ; la microscopie électronique à balayage ; la diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal ; la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ; les analyses chimiques, et analyses thermiques.

**Tableau IV.1:** Paramètres de synthèse du nouveau matériau zincophosphate-méthionine, avec la composition  $2 \text{ ZnO}$ ,  $1 \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $c \text{ Méth}$ ,  $180 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $x \text{ HF}$ .

Echantillon	c	x	T (°C)	Durée	Phase obtenue
<b>CHT 26</b>	1	0	100	3 jours	<b>I</b> + Hopeite
<b>CHT 37</b>	1	1	100	3 jours	Hopeite
<b>CHT 61</b>	1,5	0	100	7 jours	<b>I</b> pure

**I** : Nouveau matériau zincophosphate-méthionine.

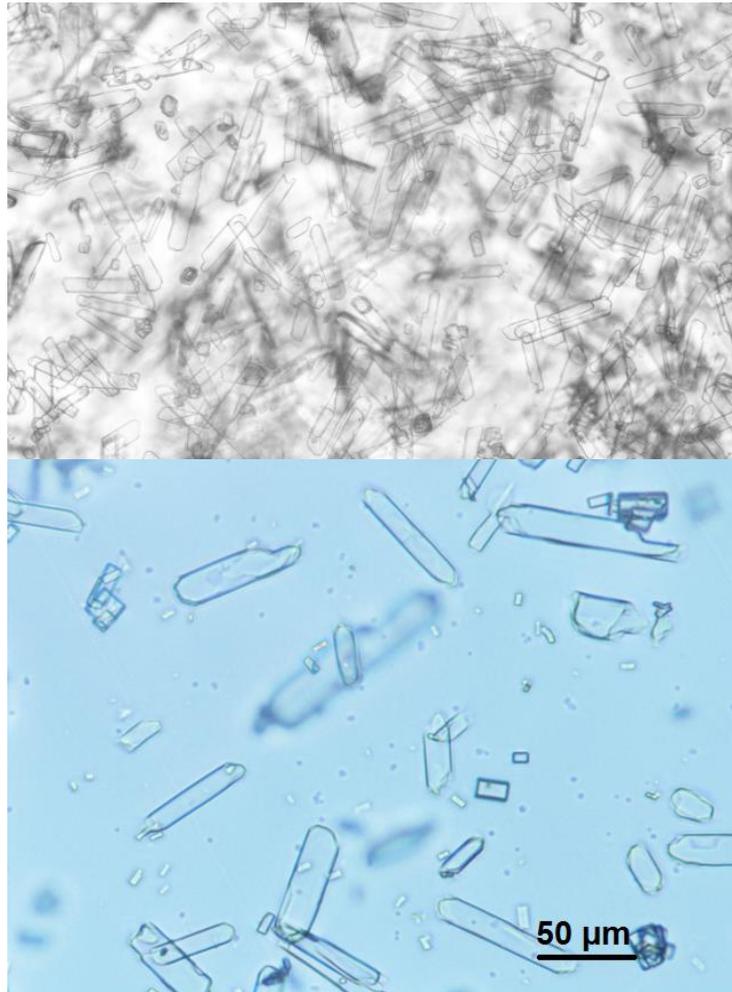
### IV.3. CARACTERISATION

#### IV.3.1. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX PAR MICROSCOPIE

##### IV.3.1.1. Microscopie optique à polarisation de la lumière

Pour avoir une idée sur l'état de cristallisation et éventuellement sur la morphologie des cristaux obtenus et, avant de procéder à une caractérisation plus détaillée du matériau, nous avons pensé à la microscopie optique à la lumière polarisée.

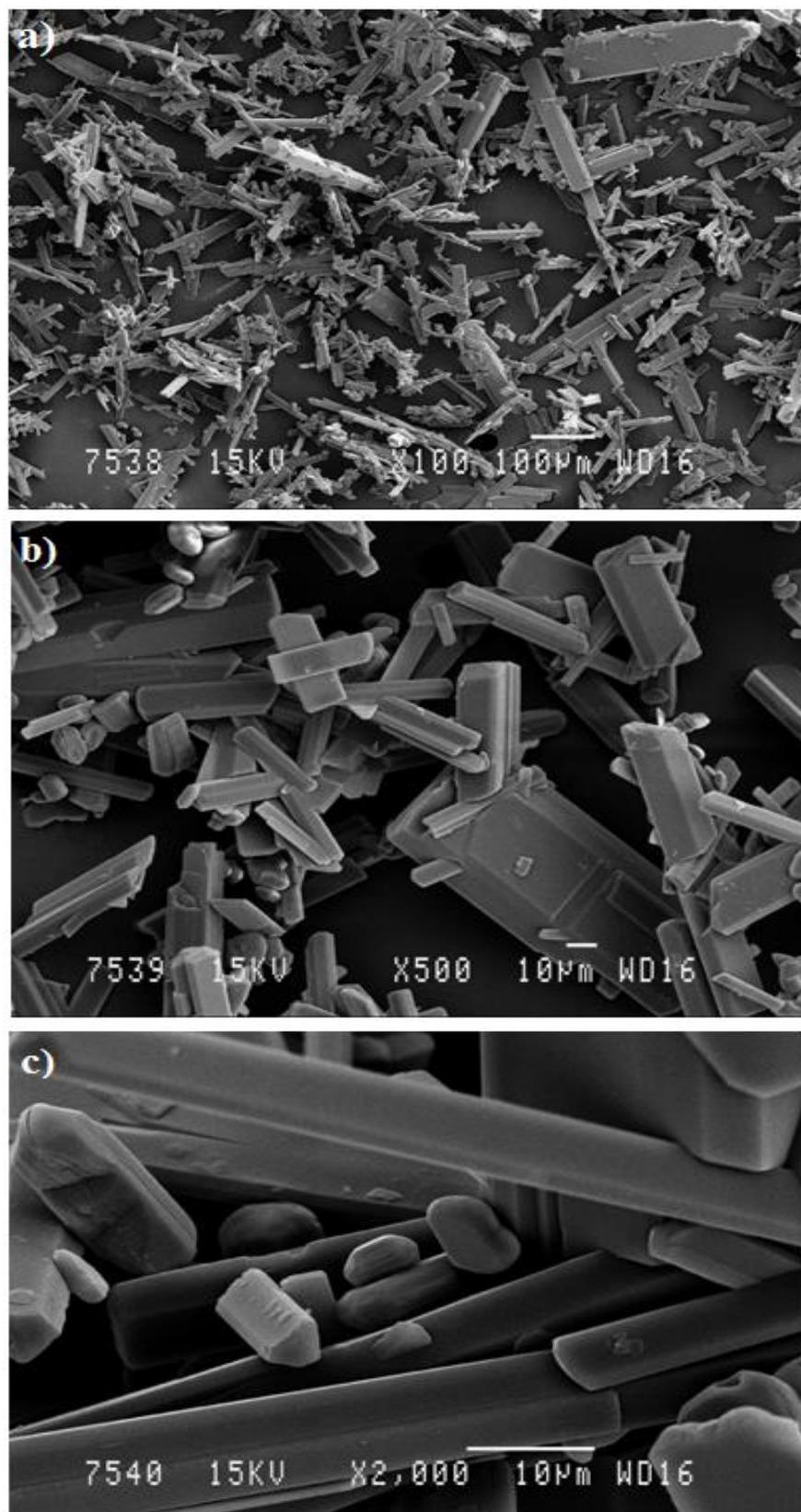
Les photos de microscopie à la lumière polarisée de la phase zincophosphate-méthionine sont données sur la Figure IV.1. Nous constatons que le nouveau matériau **I** cristallise sous forme d'aiguilles d'environ  $100 \mu\text{m}$ . En plus, l'extinction totale au contact de la lumière polarisée indique qu'il s'agit de monocristaux.



*Figure IV.1 : Photos de microscopie optique à polarisation de la lumière du nouveau matériau I.*

#### **IV.3.1.2. Microscopie électronique à balayage**

Les clichés de microscopie électronique à balayage du matériau **I** sont donnés sur la Figure IV.2. Ces micrographies montrent la présence de gros cristaux isolés sous forme d'aiguilles ayant une taille très importante d'environ 100 µm.



*Figure IV.2 : Clichés de microscopie électronique à balayage du nouveau matériau I (CHT 61).*

## IV.3.2. DIFFRACTION DE RAYONS X

### IV.3.2.1. Diffraction de rayons X sur poudre

A titre de comparaison, les diffractogrammes du nouveau matériau **I** pur, du mélange **I** plus hopeite, ainsi que celui de l'hopeite sont donnés sur la Figure IV.3, l'hopeite disparaît totalement du produit final.

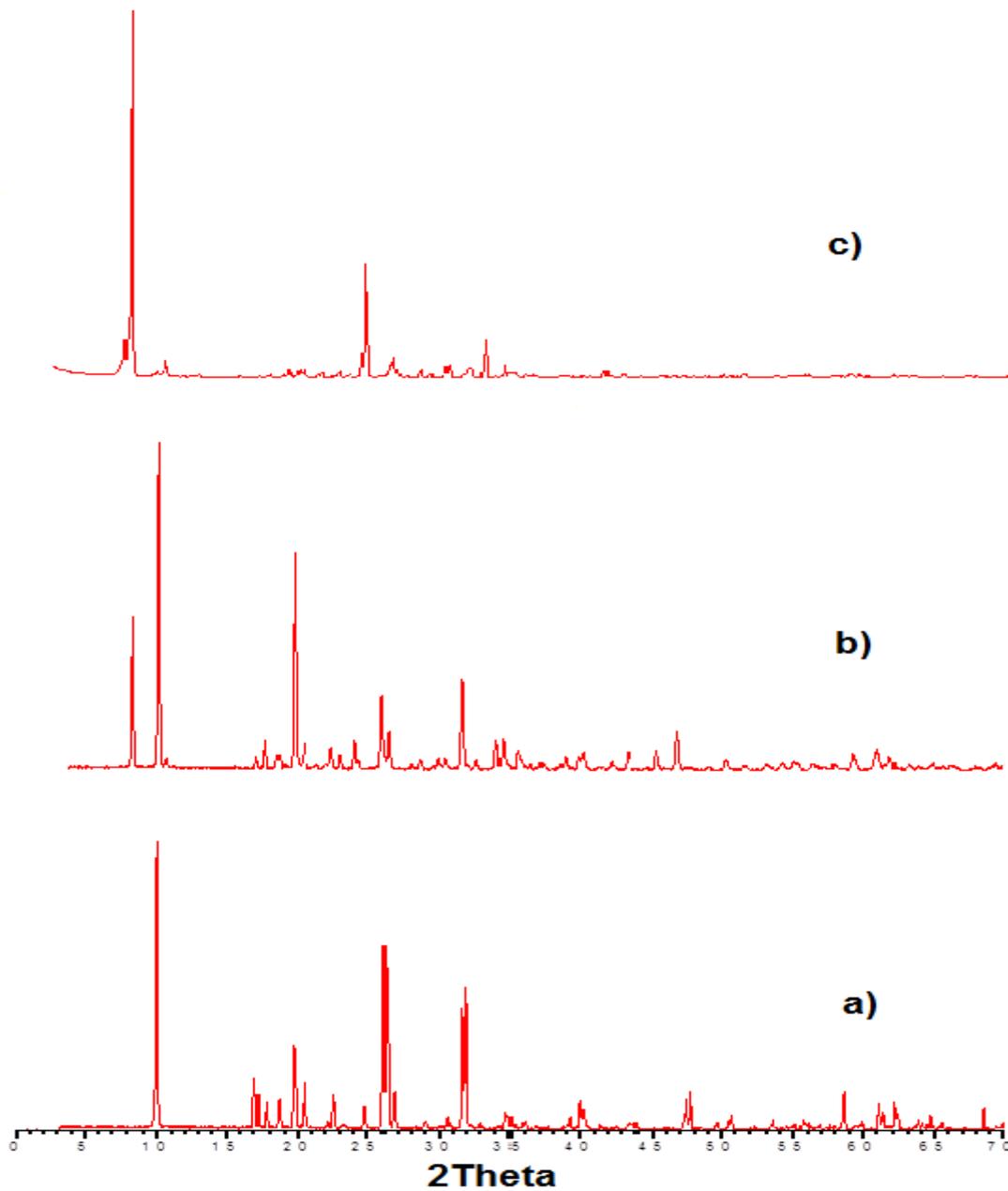


Figure IV.3 : Diffraction de rayons X des échantillons: a) CHT 37, b) CHT 26, c) CHT 61.

Les pics de diffraction de rayons X du nouveau matériau **I**, peuvent aisément être indexés, en utilisant l'algorithme TREOR, dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 5,2210 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 9,1889 (4) \text{ \AA}$$

$$c = 22,1559 (10) \text{ \AA}$$

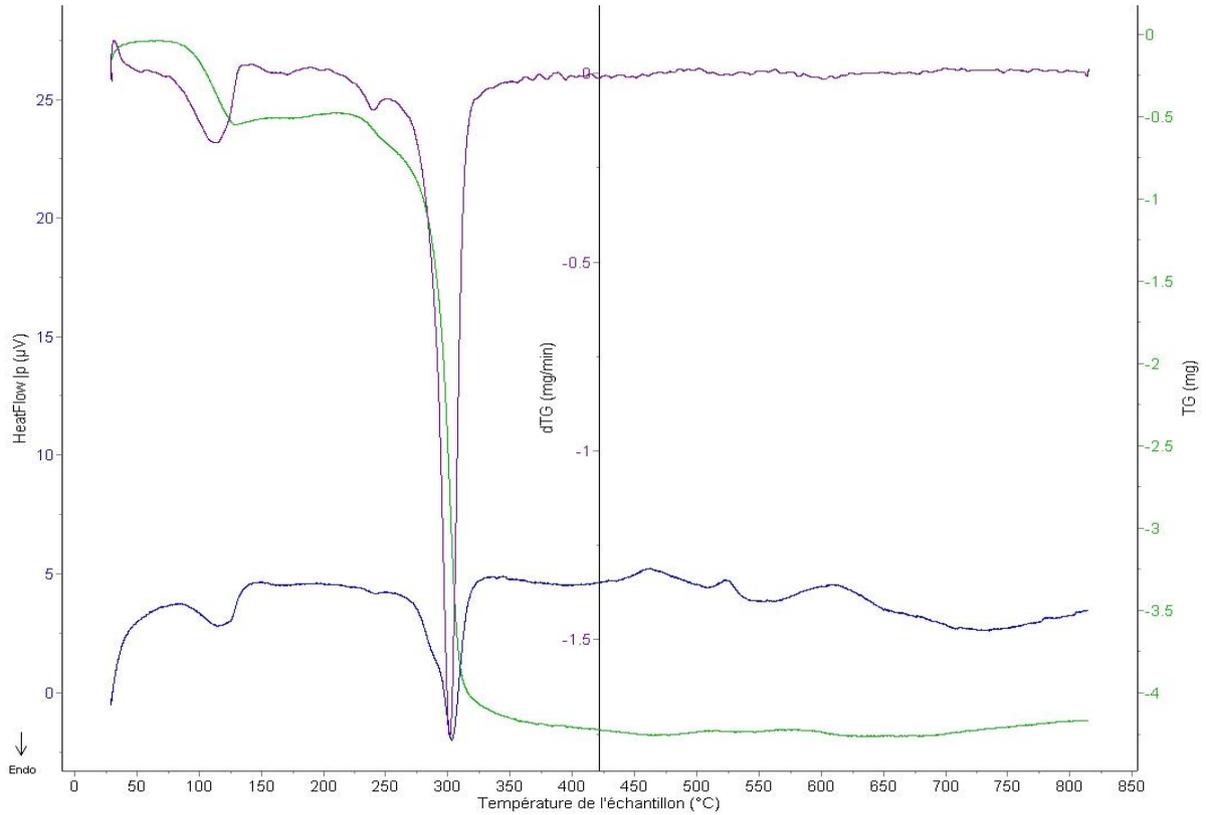
$$Z = 4$$

$$V = 1062,93 (8) \text{ \AA}^3$$

### IV.3.3. ANALYSES THERMIQUES

Les courbes d'analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique du zincophosphate-méthionine enregistrées sont présentées sur la Figure IV.4. La perte de masse totale du matériau enregistrée est de 25 % pour l'intervalle de température 25 - 800 °C.

Trois principaux pics endothermiques sont observés à environ 120 °C, 240 °C, et 310 °C sur la courbe ATD qui correspondent à 3 pertes de masse en TG. Le premier pic endothermique correspond au départ de l'eau contenue dans la structure du matériau. Le second pic moins intense associé à une faible perte de masse, correspondrait, vraisemblablement à une déshydroxylation ou au début d'amorphisation. Le troisième pic plus intense associé à une grande perte de masse, qui correspond au départ de la méthionine.



**Figure IV.4 :** Courbes d'analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique enregistrées sous azote de la nouvelle phase I.

#### IV.3.4. ANALYSES CHIMIQUES

La composition chimique de la phase zincophosphate-méthionine obtenue par analyses élémentaires et microsonde électronique est donnée dans le Tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Composition chimique de la nouvelle phase zincophosphate-méthionine.

Elément	Concentration (%)
Zn	10,56
P	11,25
S	10,15
O	68,04

**Rapports molaires :** Zn/P = 0,94.

O/Zn = 6,44.

Zn/S = 1,04.

En tenant compte de ces rapports molaires ainsi que les analyses de TG-ATD, la formule chimique du nouveau zincophosphate-méthionine **I** proposée est :



### IV.3.5. DETERMINATION STRUCTURALE

#### IV.3.5.1. Démarche expérimentale

La détermination de la structure de la phase **I** a été réalisée en collaboration avec le Pr Andrea CORNIA du département de chimie et de géologie de l'Université de Reggio Emilia à Modène, Italie. L'enregistrement des données de diffraction de rayons X a été effectué avec un monocristal de dimensions  $0,33 \times 0,07 \times 0,01 \text{ mm}^3$  sur un diffractomètre quatre cercles Bruker–Nonius X8 APEX. Le cristal a été sélectionné à partir d'un échantillon contenant le mélange **I**+hopeite. Les conditions d'enregistrement sont données dans le Tableau IV.3. 7417 réflexions ont été enregistrées dans le domaine angulaire  $2,4^\circ < \theta < 28,2^\circ$  avec la radiation  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). 2334 réflexions indépendantes satisfont à la relation  $I > 2\sigma(I)$ . L'utilisation des méthodes directes (programme *SIR92* (Altomare, 1993)) a permis de localiser les atomes de zinc et de phosphore. Un affinement a ensuite permis par l'examen des cartes de Fourier-différence de placer les autres atomes de la charpente ainsi que la molécule organique (programme *SHELXL 2014* (Sheldrick, 2015)). Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique isotropes sont présentés dans le Tableau IV.4. Dans le Tableau IV.5, sont donnés les angles de liaisons et les distances interatomiques. Les valeurs des facteurs de mérite obtenus en fin d'affinement sont :  $R_1 = 0,026$  et  $wR_2 = 0,056$  pour les 2334 réflexions indépendantes qui satisfont à  $I > 2\sigma(I)$ .

**Tableau IV.3** : Conditions d'enregistrement sur monocristal et caractéristiques cristallographiques du nouveau matériau **I**.

<i>COLLECTION DES DONNEES</i>	
Diffractomètre Bruker–Nonius X8 APEX à 4 cercles.	
Source de radiation: Tube monochromateur de Graphite scellé à haute précision.	
Détecteur de résolution: 66 pixels $\text{mm}^{-1}$ phi et $\omega$ scans.	
Correction d'absorption: multi-scan ( <i>SADABS</i> ; Bruker, 2008).	
$T_{\min}$	0,804
$T_{\max}$	0,974

Réflexions mesurées	7417
Réflexions indépendantes	2699
Réflexions avec $I > 2s(I)$	2334
$R_{int}$	0,029
$\theta_{max}$	29,0°
$\theta_{min}$	2,4°
$H$	-6→6
$K$	-8→12
$L$	-28→30
<b>AFFINEMENT</b>	
Affinement sur $F^2$	
Matrice des moindres carrés: pleine	
$R [F^2 > 2s(F^2)]$	0,026
$wR (F^2)$	0,056
$S$	1,00
Réflexions	2699
Paramètres	144
Restreint	1
Emplacement du site atomique primaire: Méthodes directes structure-invariantes	
Emplacement secondaire du site atomique: Différentes Cartes de Fourier	
Emplacement du site de l'hydrogène: mixte	
Les atomes d'hydrogène traités par un mélange de raffinement indépendant et contraint	
$w$	$1/[s^2 (Fo^2) + (0.0227P^2)]$ , where $P = (Fo^2 + 2F^2)/3c$
$(\Delta/s)_{max}$	0,001
$\Delta\rho_{max}$	0,39 e Å <sup>-3</sup>
$\Delta\rho_{min}$	-0,36 e Å <sup>-3</sup>
Structure absolue: affinée en inversion jumelle	
Paramètre de structure absolue: 0,055 (16)	
<b>INFORMATIONS SUR LE CRISTAL</b>	

Formule chimique	[Zn(HPO <sub>4</sub> ) (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S)]
Symétrie, groupe d'espace	Orthorhombique, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Paramètres de la maille	a= 5,2210 (2) Å, b=9,1889 (4) Å, c=22,1559 (10) Å, α= β= γ= 90 (0) °
Z	4
F(000)	632
Dx	1,941 Mg m <sup>-3</sup>
Source de radiation, longueur d'onde	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
θ	2,4–28,2°
μ	2,67 mm <sup>-1</sup>
T	298 K
Dimension expérimentale du cristal	0,33 × 0,07 × 0,01 mm <sup>3</sup>

**Tableau IV.4** : Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes (Å<sup>2</sup>) de la phase I.

Atome	x	Y	Z	Uiso*/Ueq
Zn1	0,50773 (8)	0,10750 (4)	0,55705 (2)	0,01929 (10)
P1	1,01002 (19)	0,29242 (8)	0,57930 (3)	0,01729 (16)
S1	0,3692 (2)	-0,35340 (15)	0,77437 (5)	0,0446 (3)
O1	0,9167 (5)	0,3698 (3)	0,63929 (12)	0,0322 (6)
HO1	0,848 (8)	0,309 (4)	0,6596 (19)	0,056 (16)*
O2	0,8659 (4)	0,1515 (3)	0,57061 (11)	0,0253 (5)
O3	1,2977 (4)	0,2677 (3)	0,58537 (11)	0,0226 (5)
O4	0,9594 (4)	0,4063 (3)	0,53087 (10)	0,0236 (5)
O5	0,3925 (5)	-0,0803 (3)	0,58683 (12)	0,0320 (6)
O6	0,7309 (5)	-0,1965 (3)	0,54837 (13)	0,0347 (7)
N1	0,4865 (6)	-0,4489 (3)	0,54404 (11)	0,0213 (5)
H1A	0,6565	-0,4529	0,5467	0,040 (7)*

## Chapitre IV : Caractérisation du nouveau matériau zincophosphate-méthionine

H1B	0,4419	-0,4252	0,5065	0,040 (7)*
H1C	0,4207	-0,5354	0,5533	0,040 (7)*
C1	0,5183 (7)	-0,1933 (3)	0,57187 (13)	0,0218 (6)
C2	0,3873 (6)	-0,3376 (4)	0,58669 (15)	0,0220 (7)
H2	0,2019	-0,3274	0,5812	0,026*
C3	0,4427 (7)	-0,3861 (4)	0,65115 (14)	0,0284 (8)
H3A	0,3895	-0,4866	0,6560	0,034*
H3B	0,6258	-0,3814	0,6583	0,034*
C4	0,3057 (8)	-0,2928 (5)	0,69771 (17)	0,0368 (9)
H4A	0,1227	-0,2962	0,6902	0,044*
H4B	0,3610	-0,1925	0,6934	0,044*
C5	0,1420 (9)	-0,4984 (6)	0,7819 (2)	0,0594 (13)
H5A	0,1428	-0,5333	0,8228	0,089*
H5B	0,1875	-0,5764	0,7551	0,089*
H5C	-0,0259	-0,4634	0,7719	0,089*

**Tableau IV.5 :** Distances interatomiques et angles de liaisons de la phase I.

Zn <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	1,937 (2)	N <sub>1</sub> —H <sub>1B</sub>	0,891 (2)
Zn <sub>1</sub> —O <sub>5</sub>	1,937 (2)	N <sub>1</sub> —H <sub>1C</sub>	0,889 (2)
Zn <sub>1</sub> —O <sub>3</sub>	1,943 (2)	N <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1,486 (3)
Zn <sub>1</sub> —O <sub>4</sub>	1,940 (2)	C <sub>5</sub> —H <sub>5A</sub>	0,961 (4)
S <sub>1</sub> —C <sub>4</sub>	1,968 (2)	C <sub>5</sub> —H <sub>5B</sub>	0,960 (4)
S <sub>1</sub> —C <sub>5</sub>	1,819 (3)	C <sub>5</sub> —H <sub>5C</sub>	0,960 (4)
P <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	1,792 (4)	C <sub>4</sub> —H <sub>4A</sub>	0,970 (3)
P <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	1,585 (2)	C <sub>4</sub> —H <sub>4B</sub>	0,970 (4)

## Chapitre IV : Caractérisation du nouveau matériau zincophosphate-méthionine

$P_1-O_3$	1,510 (2)	$C_3-H_{3A}$	0,970 (3)
$P_1-O_4$	1,525 (2)	$C_3-H_{3B}$	0,970 (3)
$O_6-C_1$	1,522 (2)	$C_3-C_4$	1,520 (4)
$O_5-C_1$	1,226 (3)	$C_2-H_2$	0,980 (3)
$O_1-H_1$	1,272 (3)	$C_2-C_3$	1,524 (4)
$N_1-H_{1A}$	0,81 (3)	$C_1-C_2$	1,528 (3)
$O_2-Zn_1-O_5$	115,56 (11)	$O_6-C_1-C_2$	118,3 (2)
$O_2-Zn_1-O_3$	115,58 (8)	$N_1-C_2-C_1$	107,8 (2)
$O_2-Zn_1-O_4$	109,71 (7)	$N_1-C_2-H_2$	109,3 (2)
$O_5-Zn_1-O_3$	106,89 (7)	$N_1-C_2-C_3$	109,2 (2)
$O_5-Zn_1-O_4$	112,90 (8)	$C_1-C_2-H_2$	109,4 (2)
$O_3-Zn_1-O_4$	107,25 (7)	$C_1-C_2-C_3$	111,7 (2)
$O_1-P_1-O_2$	109,8 (1)	$H_2-C_2-C_3$	109,4 (2)
$O_1-P_1-O_3$	107,2 (1)	$C_2-C_3-H_{3A}$	109,1 (2)
$O_1-P_1-O_4$	103,3 (1)	$C_2-C_3-H_{3B}$	109,1 (2)
$O_2-P_1-O_3$	112,0 (1)	$C_2-C_3-C_4$	112,4 (2)
$O_2-P_1-O_4$	114,4 (1)	$H_{3A}-C_3-H_{3B}$	107,8 (2)
$O_3-P_1-O_4$	109,6 (1)	$H_{3A}-C_3-C_4$	109,1 (2)
$C_4-S_1-C_5$	101,2 (2)	$H_{3B}-C_3-C_4$	109,1 (2)
$P_1-O_1-H_{O1}$	107 (2)	$S_1-C_4-C_3$	112,0 (2)
$Zn_1-O_2-P_1$	132,8 (1)	$S_1-C_4-H_{4A}$	109,2 (2)
$P_1-O_3-Zn_1$	129,9 (1)	$S_1-C_4-H_{4B}$	109, 2 (2)
$P_1-O_4-Zn_1$	129,2 (1)	$C_3-C_4-H_{4A}$	109,2 (3)



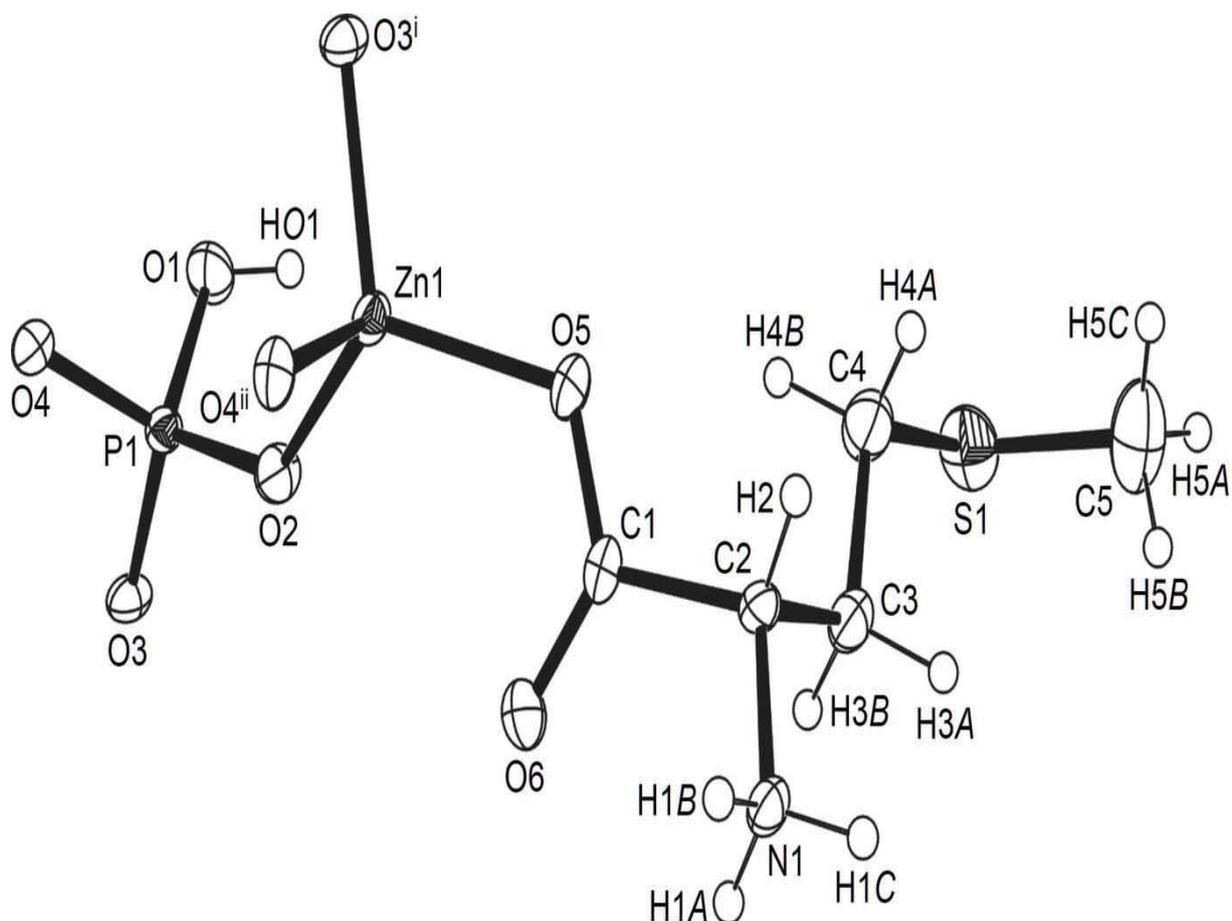
Zn <sub>1</sub> —O <sub>5</sub> —C <sub>1</sub>	118,4 (2)	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> —H <sub>4B</sub>	109,2 (3)
H <sub>1A</sub> —N <sub>1</sub> —H <sub>1B</sub>	109,5 (2)	H <sub>4A</sub> —C <sub>4</sub> —H <sub>4B</sub>	107,9 (3)
H <sub>1A</sub> —N <sub>1</sub> —H <sub>1C</sub>	109,5 (2)	S <sub>1</sub> —C <sub>5</sub> —H <sub>5A</sub>	109,4 (3)
H <sub>1A</sub> —N <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	109,4 (2)	S <sub>1</sub> —C <sub>5</sub> —H <sub>5B</sub>	109,5 (3)
H <sub>1B</sub> —N <sub>1</sub> —H <sub>1C</sub>	109,4 (2)	S <sub>1</sub> —C <sub>5</sub> —H <sub>5C</sub>	109,4 (3)
H <sub>1B</sub> —N <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	109,5 (2)	H <sub>5A</sub> —C <sub>5</sub> —H <sub>5B</sub>	109,5 (4)
H <sub>1C</sub> —N <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	109,5 (2)	H <sub>5A</sub> —C <sub>5</sub> —H <sub>5C</sub>	109,5 (4)
O <sub>5</sub> —C <sub>1</sub> —O <sub>6</sub>	126,7 (2)	H <sub>5B</sub> —C <sub>5</sub> —H <sub>5C</sub>	109,5 (4)
O <sub>5</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	114,9 (2)		

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents :

(i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (iii)  $x+1, y, z$ ; (iv)  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ .

### IV.3.6. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le nouveau matériau **I**, de formule développée  $[\text{Zn}\{\text{PO}_3(\text{OH})\}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})]_n$ , est un matériau hybride. Il est constitué d'une partie organique, la L-Méthionine de forme zwitterionique protonée, et d'une partie minérale constituée de tétraèdres  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Zn}$  et  $\text{P}$ ). L'unité asymétrique contient un atome de zinc, un groupement hydrogenophosphate et un ligand L-méthionine sous sa forme zwitterionique. La représentation de l'unité asymétrique est donnée sur la Figure IV.5.



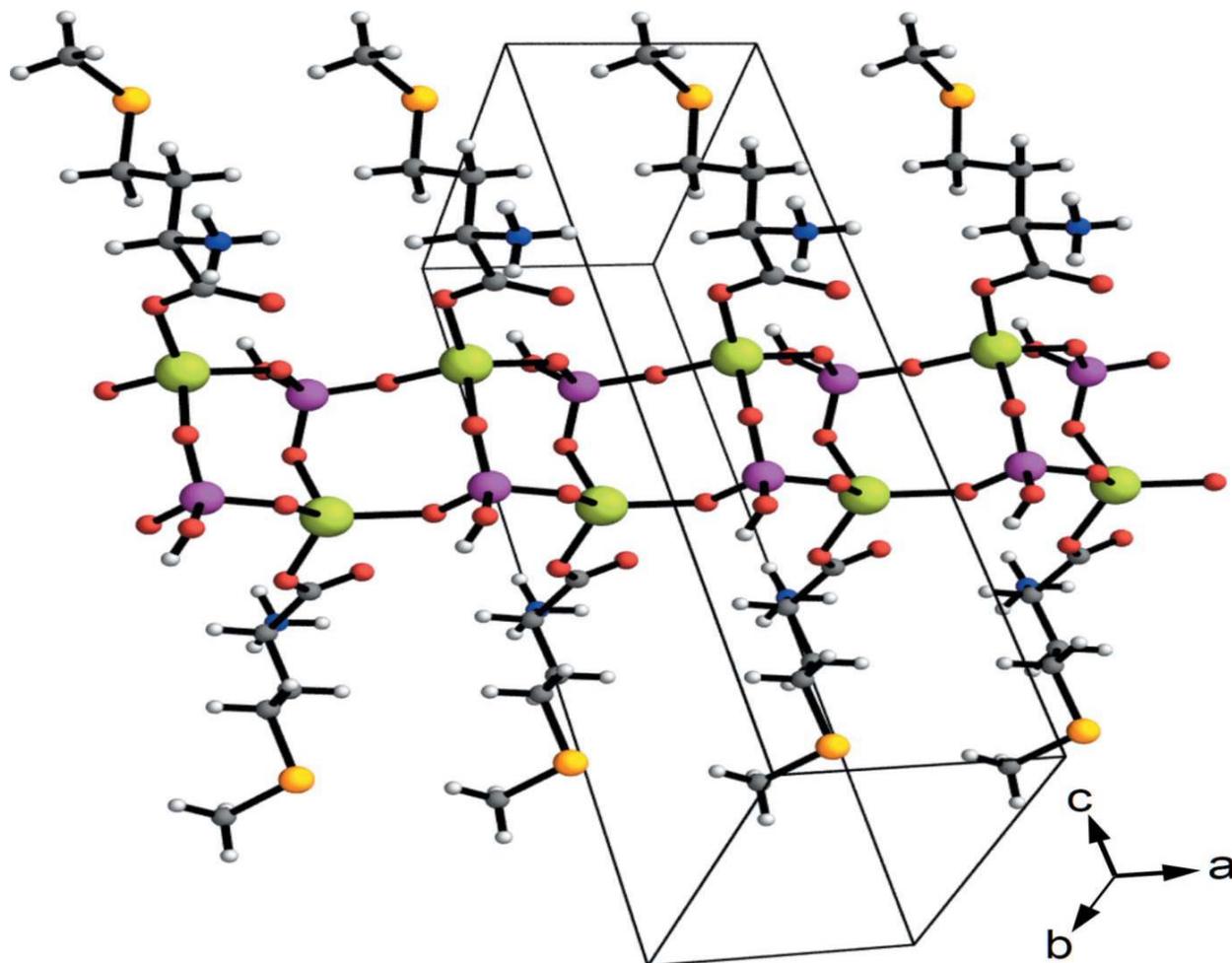
**Figure IV.5 :** L'unité asymétrique du nouveau matériau zincophosphate-méthionine.

A partir de cette représentation, on constate qu'une telle formulation est conforme aux considérations d'équilibre de charge assumant les valences habituelles pour le Zn (+II), le P (+V), le O (-II), et le H (+I). L'atome d'azote tétra-coordonné et les atomes d'hydrogène du groupement  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont clairement mis en évidence dans les différentes cartes de Fourier. L'atome de zinc est tétraédrique et est coordonné aux trois différents groupements  $(\text{HO})\text{PO}_3^{2-}$  via les atomes d'oxygène O2, O3i, O4ii, et à la méthionine par l'oxygène O5 du groupement carboxylate. Les longueurs des liaisons Zn—O sont égales à 1,95 Å, et les angles O—Zn—O sont de 103,84°–115,56°.

Le groupement hydrogenophosphate est lié à trois atomes de zinc via les atomes d'oxygènes O2, O3 et O4. Les distances correspondantes P—O varient entre 1,510 (3) et 1,525 (2) Å tandis que la liaison  $\text{P}_1\text{—O}_1$  terminale est beaucoup plus longue et elle est de l'ordre de 1,584 (3) Å, en très bon accord avec les résultats de la littérature (Fan *et al.*, 2005;

Ventilateur Et Hanson, 2005). Les angles O—P—O et Zn—O—P sont de l'ordre de  $103,27^\circ - 114,41^\circ$  et  $129,16^\circ - 132,83^\circ$ , respectivement.

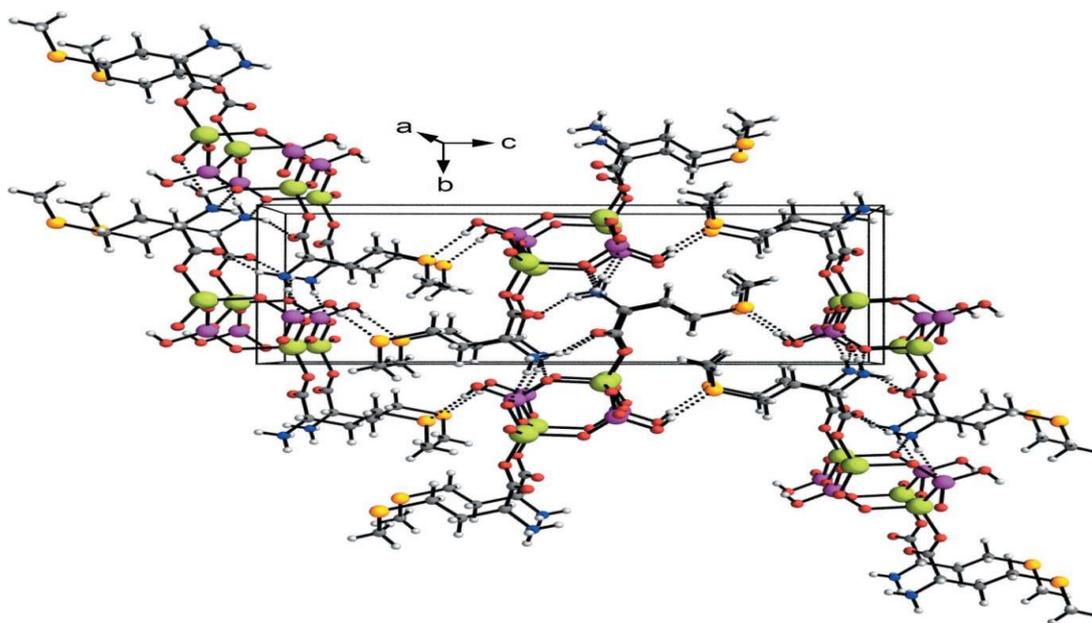
Les tétraèdres  $ZnO_4$  et  $(HO)PO_3$  s'alternent pour former des chaînes neutres en forme d'échelles  $Zn_2P_2O_4$  condensées en se propageant parallèlement à la direction  $[100]$  (Figure IV.6).



**Figure IV.6 :** Chaînes sous forme d'échelles parallèles à l'axe  $[100]$ , liées par les ligands de la DL-méthionine dans la structure du nouveau matériau I. Les atomes sont représentés comme sphères de rayon arbitraire. Code de couleurs: C : gris, N : bleu, O : rouge, H : gris clair, P : violet, Zn : vert, S : jaune.

Les molécules de la DL-méthionine sont greffées sur chaque côté de l'échelle et agissent en tant que ligands mono-dentés plutôt que comme agents chélatants (Brand *et al.*, 2001). Les paramètres géométriques de l'acide aminé n'ont rien d'exceptionnel pour la méthionine zwitterionique (Alagar *et al.*, 2005). La structure est homochirale: tous les ligands auxiliaires méthionine ont la même configuration S au niveau de leurs atomes C2 que dans la matière de départ (DL-méthionine). Une telle structure est similaire à celle précédemment rapportée pour les chaînes zincophosphates (Dong *et al.*, 2010; Gordon & Harrison, 2004), mais elle est inconnue comme matériau zincophosphate. Ce résultat est surprenant puisque le produit de départ est la forme chirale L-méthionine et nous avons constaté que l'acide aminé se racémise à l'intérieur de la même façon que le zincophosphate Mu-39 (Mekhatria *et al.*, 2011).

Aucune liaison hydrogène intra-chaîne n'est présente, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du dérivé de l-asparagine décrit par Gordon & Harrison (2004). Les chaînes formant l'échelle sont rassemblées par l'intermédiaire d'un réseau d'interactions de liaisons hydrogène (Figure IV.7 et le Tableau IV.4).



**Figure IV.7 :** Schéma de la charpente du nouveau composé **I**, vue le long de [100]. Les lignes pointillées représentent des interactions de liaison hydrogène. Les atomes sont représentés par des sphères de rayon arbitraire en suivant le même code de couleur de la Figure IV.6.

Le groupe ammonium est engagé avec trois liaisons hydrogène avec une chaîne voisine obtenue par translation le long de la direction [010]. Les attracteurs de liaisons hydrogène (représentées en pointillés) sont les atomes d'oxygène O3 et O4 du groupement  $\text{HPO}_4^{2-}$  et l'atome d'oxygène O6 du ligand carboxylate de la méthionine. Le long de la direction [001], les échelles sont liées par des liaisons hydrogène entre les groupements OH latéraux et les atomes de soufre de la méthionine.

### IV.3.7. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Sur les Figures IV.8.a) et IV.8.b), nous avons présenté les spectres infrarouges de la nouvelle phase **I** et de la méthionine pure, respectivement. Les bandes de vibration de la méthionine se manifestent principalement par les vibrations des groupements  $\text{—CH}_2\text{—}$  observées entre  $2700\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ , les bandes de vibration d'élongation du groupement  $\text{CO}_2^-$  et  $\text{—NH}_3$  se manifestent à  $1412\text{ cm}^{-1}$  et à  $1624\text{ cm}^{-1}$ . Les déformations des groupements  $\text{NH}_3$  et groupement carboxylates sont observées à  $1513\text{ cm}^{-1}$  et  $1579\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La bande large située entre  $2400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons O-H et N-H inter et intramoléculaire (les liaisons N-H et O-H libres absorbent vers  $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ) de la méthionine qui est sous forme de zwitterion, et qui masque les bandes de vibration de  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  de l'acide aminé qui absorbe entre  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . A  $1159\text{ cm}^{-1}$ , une bande de vibration d'élongation  $\text{NH}_3^+$  est attribuée. Une bande de vibration de valence C–S–C symétrique se trouve à  $750\text{--}717\text{ cm}^{-1}$ .

Sur le spectre de la nouvelle phase, on retrouve quasiment les mêmes bandes de vibration de la méthionine, ce qui corrobore les résultats de la résolution structurale qui montrent que la molécule est intacte dans la charpente. En revanche, nous avons constaté des bandes supplémentaires qui se manifestent principalement vers les  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent, vraisemblablement, aux vibrations asymétriques et symétriques des liaisons P–O.

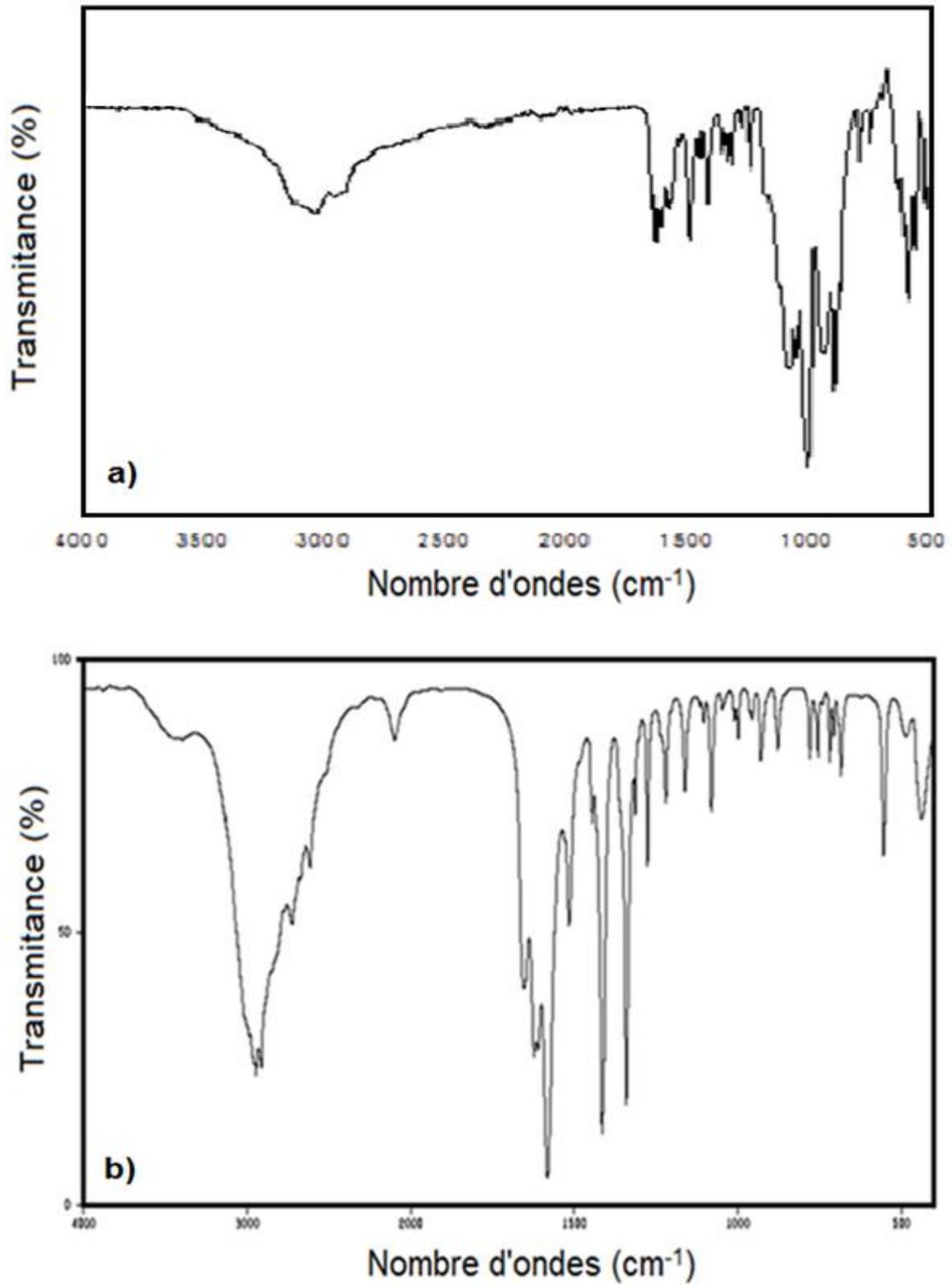


Figure IV. 8 : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier : a) Nouveau matériau I, b) Méthionine pure.

### IV.4. CONCLUSION

L'utilisation de l'acide aminé méthionine, comme agent structurant, dans la synthèse hydrothermale des zincophosphates, a permis l'obtention d'un nouveau matériau hybride de formule  $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})]$ .

Le nouveau matériau zincophosphate **I** est composé d'une partie organique, la L-Méthionine et d'une partie minérale constituée de tétraèdre  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Zn}$  et  $\text{P}$ ).

Le matériau **I** possède une structure monodimensionnelle. L'atome de zinc est lié avec 3 atomes d'oxygènes du tétraèdre du phosphore et un oxygène du groupe carboxylique de la méthionine. L'atome de phosphore est lié à 3 atomes d'oxygènes de 3 tétraèdres du zinc et un groupement  $\text{O-H}$ . Les tétraèdres  $\text{ZnO}_4$  et  $(\text{HO})\text{PO}_3$  s'alternent pour former des chaînes neutres en forme d'échelles  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_4$  condensées en se propageant parallèlement à la direction  $[100]$ .

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] WHITAKER A., *Acta Crystallogr.*, B31, **1975**, 2026.

***CONCLUSION  
GENERALE***

Rapport-Grafiit.com

## CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux zincophosphates en utilisant des structurants organiques polyfonctionnels en l'occurrence les acides aminés.

Tout d'abord, pour mettre en œuvre l'effet structurant de certains acides aminés dans le système zincophosphate, nous avons réalisé une série de synthèses en utilisant la méthionine et la glycine comme structurants. Les paramètres de synthèse examinés, étaient la température, la teneur en acide aminé, la teneur en eau, ainsi que la durée de cristallisation. De même nous avons exploré les milieux fluorés et non fluorés.

Un zincophosphate inédit a été préparé en présence de l'acide aminé méthionine. Cette nouvelle phase était caractérisée par les différentes techniques à savoir la diffraction de rayons X sur poudres et sur monocristal, la microscopie optique à polarisation de la lumière, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermogravimétrique, et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ces techniques nous ont permis de confirmer la présence de l'acide aminé au sein de la charpente et de déterminer les paramètres cristallographiques de la nouvelle phase. En plus de déterminer la morphologie des cristaux obtenus, et la stabilité thermique du matériau obtenu.

La nouvelle phase est obtenue par voie hydrothermale à 100°C en utilisant la méthionine comme agent structurant. D'autre part, les synthèses effectuées en milieu fluoré semblent infructueuses. Le nouveau matériau, de formule développée  $[Zn\{PO_3(OH)\}(C_5H_{11}NO_2S)]_n$ , est un matériau hybride. Il est constitué d'une partie organique, la L-Méthionine de forme zwitterionique protonée, et d'une partie minérale constituée de tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Zn$  et  $P$ ). L'unité asymétrique contient un atome de zinc, un groupement hydrogenophosphate et un ligand L-méthionine sous sa forme zwitterionique. Les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 5,2210 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1889 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,1559 (10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1062,93 (8) \text{ \AA}^3$ .

L'utilisation de la glycine en tant qu'agent structurant en absence d'anions fluorures n'a conduit qu'à l'obtention de l'hopeite. Tandis que la synthèse réalisée en présence d'anions fluorures uniquement le phosphate de zinc  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  cristallise.

Cette modeste étude nous a permis de conclure que le rôle de l'agent structurant est fondamental, ainsi que les autres réactifs et leur concentration dans le mélange reste très importante.

Les synthèses hydrothermales consistant à réaliser un balayage des différentes conditions expérimentales restent néanmoins indispensables pour découvrir de nouvelles structures zincophosphates.