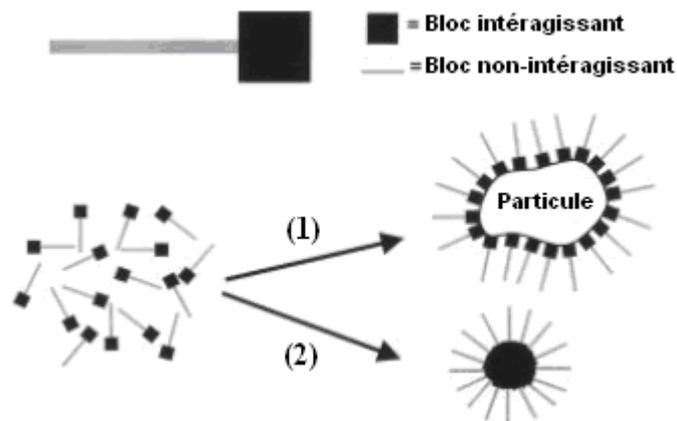


---

## Les copolymères à double blocs hydrophiles

Depuis quelques années, des copolymères diblocs hydrophiles (Double-Hydrophilic Bloc Copolymers, DHBC) sont utilisés en tant qu'agents de contrôle de taille et de morphologie, sous l'impulsion des travaux de Cölfen.<sup>207</sup> Ces copolymères sont composés, comme leur nom l'indique, de deux blocs hydrophiles : un possédant une forte interaction électrostatique avec la surface des particules minérales en solution, et l'autre (sans affinité avec les particules étudiées) améliorant la solubilité du système dans le milieu aqueux. Leur masse molaire varie généralement entre 1.000 et 10.000 g/mol. Initialement dispersés dans le milieu, ces DHBC interagissent avec ces particules dès leur formation, inhibant leur croissance sans compromettre leur cristallisation. La **Figure 22** illustre leur comportement en synthèse.



*Fig.22: Mode d'interaction des DHBC envers une particule en formation. (1) Les copolymères ont un comportement amphiphile induit par la présence de particules, formant une superstructure, (2) la variation de certains paramètres du milieu réactionnel peut augmenter l'hydrophobie d'un bloc<sup>207</sup>*

D'après le **Tableau 12**, on constate que globalement de petites tailles de particules minérales sont obtenues de manière contrôlée. Une faible quantité de copolymères introduite suffit à provoquer une inhibition de la croissance de ces particules, par rapport aux quantités stœchiométriques utilisées dans le cas des additifs organiques usuels, du fait des fortes interactions copolymère-cristal ainsi que de leur importante masse molaire. Malgré ces résultats prometteurs, à ce jour et à notre connaissance, aucun travail concernant leur utilisation dans le domaine de la synthèse de zéolithes n'a été reporté dans la littérature.

Tab.12 : Nanoparticules synthétisées en présence de DHBC inhibiteurs de croissance

Particule formée	DHBC <sup>(1)</sup>	Stoechiométrie des composés	pH	Étendue de la distribution de taille des particules (nm)	Réf.
CaCO <sub>3</sub>	PEO <sub>45</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>23</sub>	377 CaCl <sub>2</sub> : 1 DHBC	7	66 <sup>(2)</sup>	208
CaCO <sub>3</sub>	PEO <sub>170</sub> - <i>b</i> -PMA <sub>180</sub>	180 CaCl <sub>2</sub> : 1 DHBC	10	120 <sup>(2)</sup>	209
ZnO	PEO <sub>68</sub> - <i>b</i> -PMAA <sub>8</sub>	3333 Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 1 DHBC	3	1.000-2.000	210
ZnO	PEO <sub>68</sub> - <i>b</i> -PMAA <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>	585 Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 1 DHBC	> 7	80-140	211
Pd	P2VP <sub>135</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>350</sub>	34 Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> : 1 DHBC	5,14	1-1,5 et 4	212
Pd	P2VP <sub>41</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>205</sub>	10 Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> : 1 DHBC	5,14	2 <sup>(2)</sup>	212
Au	P2VP <sub>135</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>350</sub>	34 HAuCl <sub>4</sub> : 1 DHBC	3,1	1-5,5	212
Au	P2VP <sub>41</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>205</sub>	10 HAuCl <sub>4</sub> : 1 DHBC	3,1	0,8-1,3 et 3,5-4	212
TiO <sub>2</sub>	POEM- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -POEM	266 Ti(iPr) <sub>4</sub> : 1 DHBC	2	30-40	213
Al(OH) <sub>3</sub>	PAA <sub>1900</sub> - <i>b</i> -PHEA <sub>8200</sub>	8200 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 1 DHBC	5,5	8 <sup>(2)</sup>	214
La(OH) <sub>3</sub>	PAA <sub>1000</sub> - <i>b</i> -PAM <sub>10000</sub>	5000 La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 1 DHBC	5,5	8 <sup>(2)</sup>	214
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEO <sub>45</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>70</sub>	140 FeCl <sub>2</sub> , 2 FeCl <sub>3</sub> : 1 DHBC	> 7	127 <sup>(2)</sup>	215

Les synthèses se déroulent à température ambiante, mis à part pour ZnO (90°C) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80°C).

<sup>(1)</sup> PEO : poly(oxyde d'éthylène) ; PMAA : poly(acide méthacrylique) ; PAA : poly(acide acrylique) ; PS : poly(styrène) ; POEM : poly(oxyéthylène méthacrylate) ; P2VP : poly(2-vinylpyridine) ; PAM : poly(acrylamide) ; PHEA : (poly(hydroxyéthylacrylate)).

<sup>(2)</sup> Seule la taille moyenne est indiquée.

### I.4.c.1.iii Les acides aminés

Les acides aminés, constituants primaires des protéines, sont des composés organiques comportant deux groupements fonctionnels différents : un groupement carboxyle (-COOH) et un groupement amine (-NH<sub>2</sub>). Il en existe 22 différents, dont 19 qui ne contiennent que du carbone, de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène. Leur application en tant qu'agents de contrôle de taille en synthèse inorganique suit les travaux de Davis *et al.*<sup>216</sup> et de Yokoi *et al.*<sup>217</sup> À un mois d'écart, ces deux équipes ont rapporté la synthèse de nanoparticules de silice d'un diamètre inférieur à 10 nm en milieu basique. Le contrôle de la taille est assuré par des acides aminés, en particulier par la L-lysine et la L-arginine représentées sur la **Figure 23**.

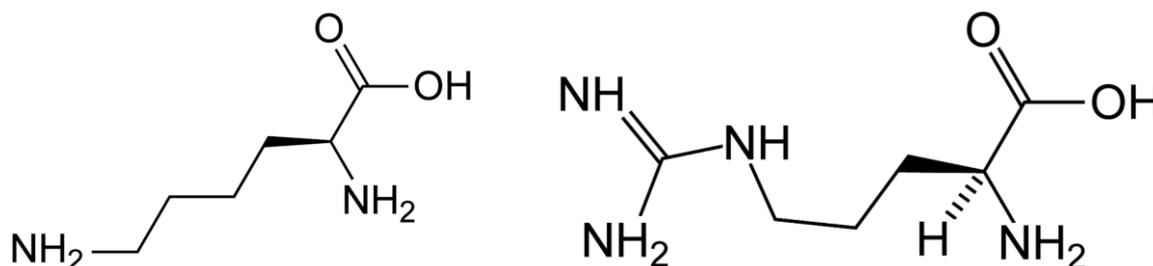


Fig.23 : Représentations de la L-lysine (gauche) et de la L-arginine (droite)

Ces deux acides aminés, les plus basiques parmi les 22 existants et les deux seuls possédant deux groupements amine, accélèrent l'hydrolyse de la source de silice (tétraéthoxysilane) et interagissent avec la surface des particules de silice formées, ainsi qu'avec l'acide silicique en solution.<sup>218</sup> La L-histidine, également basique, mène à la formation de particules de silice agglomérées, tout comme la L-alanine et la L-leucine, acides aminés neutres, en présence d'ammoniaque. Yokoi *et al.* avancent que la présence des deux groupements amine est nécessaire afin qu'une interaction électrostatique forte prenne place entre les groupements  $\text{-NH}_3^+$  (amine protonée) des acides aminés et les groupements silanols déprotonés à la surface des particules.<sup>219</sup>

### I.4.c.2 Dans le domaine des zéolithes

En synthèse de zéolithes, les composés organiques sont majoritairement utilisés afin de contrôler la structure zéolithique formée (effet structurant). Dans de plus rares cas, les composés organiques sont ajoutés dans le gel de synthèse d'une zéolithe afin de contrôler la morphologie ou la taille des cristaux formés, voire de bloquer leur formation. Notamment, Casci *et coll.* reportent l'utilisation du cation hexaméthonium en faible concentration afin d'inhiber la formation de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**).<sup>68</sup> Différents colorants organiques, tels que l'acriflavine ou le cristal violet, peuvent également être utilisés afin de bloquer par adsorption sélective la cristallisation d'une phase cristalline particulière au sein d'un mélange de zéolithes A (**LTA**), P (**GIS**), X et Y (**FAU**).<sup>220</sup>

#### I.4.c.2.i Les alcools et diols

Contrairement aux particules métalliques et oxydes, l'utilisation d'alcools ou de diols en synthèse de zéolithes résulte en l'obtention de cristaux isolés à haut rapport molaire Si/Al. Ainsi, la présence de benzène-1,2-diol (catéchol) conduit à l'obtention de cristaux de zéolithe Si-1 (**MFI**),<sup>221</sup> et l'utilisation du 1-butanol à des cristaux de mordénite (**MOR**)<sup>222</sup> et de zéolithe thêta-1 (**TON**).<sup>223</sup> Grâce à la RMN du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) en milieu solide, Shao *et al.* ont montré que ces composés organiques se complexaient avec le silicium en solution, diminuant ainsi le nombre de nucléi formés et favorisant par conséquent l'obtention de ces cristaux isolés.<sup>221</sup> Dans le cadre de ce travail de thèse l'effet inverse est souhaité : de ce fait, cette catégorie de composés ne sera pas retenue par la suite.

#### I.4.c.2.ii Les acides aminés

Au cours de travaux précédents, différentes équipes se sont attachées à étudier l'adsorption et l'échange d'ions de ces acides aminés au sein de structures zéolithiques. Parmi ces acides aminés, la L-arginine et la L-lysine démontrent la plus forte affinité avec les charpentes zéolithiques de type structural **FAU**, indifféremment du rapport Si/Al.<sup>224-225</sup> Récemment, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de mettre en évidence la complexité des interactions entre les acides aminés et les zéolithes.<sup>226</sup>

Ces observations laissent présager un possible effet inhibiteur de croissance, par adsorption forte à la surface des cristaux en formation. Ainsi, la L-lysine a récemment été utilisée afin de contrôler finement la taille de cristaux de silicalite-1 (MFI) entre 50 et 100 nm, selon sa teneur molaire dans le milieu réactionnel.<sup>227</sup> Dans le cas de systèmes aluminosiliciques, son potentiel inhibiteur de croissance a été évalué pour la première fois au cours de ce travail de thèse. Les résultats sont présentés au cours du chapitre III.

### I.4.c.2.iii Les polycations

Lors de travaux concernant l'utilisation de polycations de type chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMA) dans un gel de synthèse de zéolithe X (FAU), Liu *et al.* ont observé la création d'une mésoporosité, de diamètre compris entre 3 et 6 nm, à la surface des cristaux (voir sur la **Figure 24**). Ils formulent l'hypothèse que la formation de la zéolithe passe par un intermédiaire composé d'espèces d'élément de charpente T et de polycations. Une fois la cristallisation initiée, les cristaux nanométriques de zéolithe X vont se former puis s'agréger, emprisonnant les polycations au sein des cristaux de symétrie cubique.

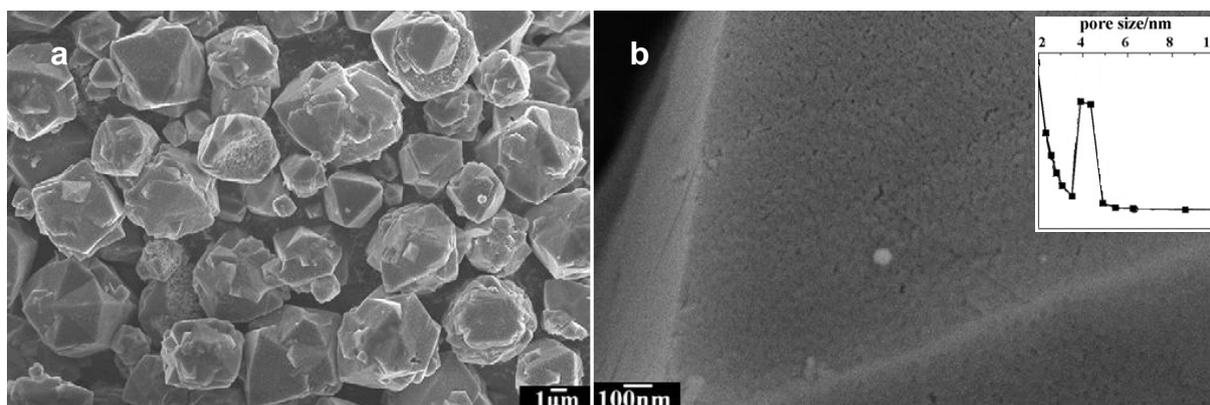


Fig.24: Images de MEB des cristaux de zéolithe X (FAU) à faible grossissement (a) et de la surface d'un cristal à fort grossissement (b). La distribution de taille des pores, mesurée par la méthode BJH, est indiquée en insert<sup>228</sup>

Malgré ces résultats intéressants, quelques zones d'ombre subsistent : tout d'abord, seule la preuve d'une mésoporosité de surface est apportée. Or, le cristal devrait être complètement mésoporeux. De plus, aucune des caractérisations présentées ne permet de conclure quant à la présence de cristaux zéolithiques nanométriques agrégés. Ces polycations seront explorés plus en détail au cours de ce travail de thèse, de manière à avancer dans la compréhension de ce système. Les résultats sont présentés au cours du chapitre III.

### I.4.c.2.iv Les tensioactifs de type organosilane

À la manière de la diminution de la taille des cristaux, la génération d'une mésoporosité intracristalline contrôlée permet d'améliorer les propriétés catalytiques des zéolithes. Ainsi, l'équipe de Ryoo a initié une nouvelle voie de synthèse de zéolithes micro- et mésoporeuses en présence de tensioactifs de type organosilane. Notamment, le chlorure de 3-

(triméthoxysilyl)propylhexadécylammonium (TPHAC) a été utilisé afin de synthétiser des zéolithes de type structural MFI, LTA et SOD.<sup>229-231</sup> La fonction triméthoxysilyl du composé TPHAC interagit fortement avec la charpente minérale des cristaux en formation, pendant que sa chaîne hydrophobe associée entraîne la micellisation des composés. Après des étapes de lavage au méthanol et de calcination, les micelles piégées au sein des matériaux libèrent la mésoporosité. Le matériau ainsi obtenu est composé de cristaux de zéolithes interpénétrés par un réseau de mésopores tridimensionnel et désordonné. Une représentation schématique de la génération de cette mésoporosité ainsi que des images de MEB sont présentées sur la **Figure 25**.

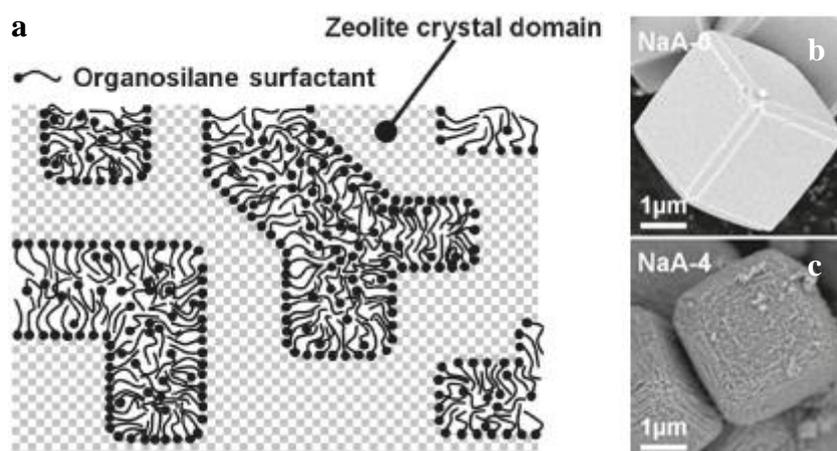


Fig.25: Représentation schématique de la génération de la mésoporosité intracristalline en présence d'un organosilane (a) et images de MEB de cristaux de zéolithe NaA synthétisés sans composé organique (b) et en présence de l'organosilane TPHAC (c)<sup>230</sup>

Très récemment, cette approche a été appliquée par Inayat *et al.* pour la synthèse d'une zéolithe X micro- et mésoporeuse, en présence du même organosilane TPHAC.<sup>232</sup> Il en résulte la formation de particules sphériques d'un diamètre de 9 μm, composées de nanofeuillets de zéolithe X d'une épaisseur inférieure à 100 nm. L'alternance de ces nanofeuillets définit une mésoporosité intercrystalline d'un diamètre approximativement égal à 7 nm. Il convient cependant de noter que cette approche ne semble applicable que dans le cas de zéolithes à faible rapport Si/Al, convenant mieux aux applications d'adsorption et de séparation qu'à la catalyse hétérogène. Ainsi, elle ne sera pas retenue dans le cadre de ce travail de thèse.

#### I.4.c.2.v Les composés inhibiteurs de croissance

À l'opposé des alcools et acides carboxyliques, certains composés organiques ont d'ores et déjà démontré un effet positif sur l'inhibition de taille des cristaux de zéolithes synthétisés en leur présence. Le **Tableau 13** établit une liste des résultats reportés dans la littérature.

Dans le cas des synthèses en solution claire, le cation tétraméthylammonium est communément utilisé afin de diriger la formation de la zéolithe Y. Outre cet effet structurant, l'ajout d'une source additionnelle de cations tétraméthylammonium permet de promouvoir la

nucléation dans le milieu réactionnel, ainsi que de stabiliser la taille des nanocristaux formés en empêchant leur agglomération.<sup>233</sup> Un effet similaire est observé en présence de différents polymères, tels que le poly(éthylène glycol), et tensioactifs, tels que le bromure de cétyltriméthylammonium. Leur présence dans le milieu réactionnel promeut l'étape de nucléation vis-à-vis de l'étape de croissance.<sup>234</sup> De plus, ces composés empêchent les nanocristaux de s'agréger en s'adsorbant à leur surface, inhibant toute croissance secondaire ou phénomène de surcroissance.<sup>235</sup> De même, les colorants basiques tels que le bleu de méthylène sont connus pour s'adsorber fortement à la surface de zéolithes telles que la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) : cette propriété est supposée inhiber partiellement la croissance des cristaux en formation.<sup>237</sup>

Tab.13 : Zéolithes synthétisées en présence de composés organiques inhibiteurs de croissance

Zéolithe (type structural)	Composé organique <sup>(1)</sup>	Composition molaire du gel de départ <sup>(2)</sup>	T (°C) <sup>(3)</sup>	Durée (jours) <sup>(3)</sup>	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm) (standard)	Réf.
NaY ( <b>FAU</b> )	TMABr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4,35 SiO <sub>2</sub> :2,4 (TMA) <sub>2</sub> O (2OH <sup>-</sup> ):1,2 (TMA) <sub>2</sub> O (2Br <sup>-</sup> ): 0,048 Na <sub>2</sub> O:249 H <sub>2</sub> O	100	9	37 <sup>(4)</sup> (120)	233
NaA ( <b>LTA</b> )	SDS	2 SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4,5 Na <sub>2</sub> O: 170 H <sub>2</sub> O:3,5 SDS	90	0,14	300-2800 (200-3400)	234
NaA ( <b>LTA</b> )	CAB	2 SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4,5 Na <sub>2</sub> O: 170 H <sub>2</sub> O:1 CAB	90	0,14	600-2200 (200-3400)	234
NaA ( <b>LTA</b> )	P40	2 SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4,5 Na <sub>2</sub> O: 170 H <sub>2</sub> O:3,5 P40	90	0,14	200-1750 (200-3400)	234
NaA ( <b>LTA</b> )	PEG-1500	2 SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4,5 Na <sub>2</sub> O: 170 H <sub>2</sub> O:31,5 PEG-1500	90	0,14	300-1400 (200-3400)	234
SAPO-34 ( <b>CHA</b> )	PEG-600	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :0,3 SiO <sub>2</sub> :TEAOH: 1,6 DPA:77 H <sub>2</sub> O:0,2 PEG-600	220	1	700 <sup>(4)</sup> (1400)	235
SAPO-34 ( <b>CHA</b> )	Brij-35	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :0,3 SiO <sub>2</sub> :TEAOH: 1,6 DPA:77 H <sub>2</sub> O:0,037 Brij-35	220	1	600 <sup>(4)</sup> (1400)	235
SAPO-34 ( <b>CHA</b> )	BM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :0,3 SiO <sub>2</sub> :TEAOH: 1,6 DPA:77 H <sub>2</sub> O:0,2 BM	220	1	600 <sup>(4)</sup> (1400)	235
Si-1 ( <b>MFI</b> )	Spermine	40 SiO <sub>2</sub> :40 TPAOH:9420 H <sub>2</sub> O: 160 EtOH:0,012 Spermine	160	2,7	21.000x5.200x0,7 <sup>(5)</sup> (24.000x6.800x1,3)	202
Si-1 ( <b>MFI</b> )	L-lysine	40 SiO <sub>2</sub> :40 TPAOH:9420 H <sub>2</sub> O: 160 EtOH:0,012 L-lysine	160	2,7	31.000x9.200x3,0 <sup>(5)</sup> (24.000x6.800x1,3)	202
Si-1 ( <b>MFI</b> )	BM	TPAOH:3 SiO <sub>2</sub> :52,4 H <sub>2</sub> O: 25,1 EtOH:3,5.10 <sup>-8</sup> BM	60-100	1-1,5	62 <sup>(4)</sup> (78)	236

<sup>(1)</sup> TMABr = bromure de tétraméthylammonium ; SDS = laurylsulfate de sodium ; CAB = bromure de cétyltriméthylammonium ; P40 = octylphénoxypropyléthoxyéthanol ; PEG-x = poly(éthylène glycol), x g/mol ; Brij-35 = poly(oxyéthylène glycol) dodécyl éther ; BM = bleu de méthylène.

<sup>(2)</sup> TPAOH = hydroxyde de tétraéthylammonium ; DPA = dipropylamine ; TPAOH = hydroxyde de tétrapropylammonium ; EtOH = éthanol.

<sup>(3)</sup> T est la température de synthèse hydrothermale. Dans le cas d'une synthèse hydrothermale en deux étapes, les deux températures et durées utilisées sont indiquées.

<sup>(4)</sup> Seule la taille moyenne est indiquée.

<sup>(5)</sup> Les résultats sont présentés sous la forme longueur x largeur x épaisseur.

Très récemment, un brevet concernant la synthèse de zéolithes de type structuraux **MFI**, **AEL** et **MOR** en présence d'une large bibliothèque de composés organiques appelés "modificateurs de croissance" a été publié.<sup>202</sup> L'inhibition de taille la plus importante est obtenue en présence d'un composé à base azotée linéaire, la spermine. L'épaisseur des cristaux de zéolithe silicalite-1 obtenus, de morphologie prismatique, est divisée par deux. Une diminution sensible de la longueur et de la largeur des cristaux est également perceptible. Cependant, ces cristaux restent de dimensions micrométriques. Il convient de noter que, contrairement à l'étude présentée précédemment, l'utilisation de l'acide aminé L-lysine a conduit à une augmentation des dimensions de ces mêmes cristaux de zéolithe silicalite-1. Son action semble ainsi dépendre des conditions de synthèse utilisées.

Globalement, ces différents composés organiques permettent de réduire la taille des cristaux formés d'un facteur maximal de 3. Il reste ainsi très difficile de descendre sous les 100 nanomètres, comme dans le cas des différentes méthodes de synthèse de nanocristaux zéolithiques (voir **I.4.b**). Dans le cadre de ce travail de thèse, une méthodologie d'expérimentation à haut-débit a été développée afin d'évaluer le potentiel d'inhibition de croissance de différentes familles de composés organiques azotés dans le gel de synthèse d'une zéolithe de type structural **FAU**. Ces travaux seront présentés au cours du chapitre III.

### **I.4.c.3 Cas particulier : les composés bifonctionnels**

Généralement, les agents structurants sont des molécules organiques dont la conception s'articule autour d'un atome d'azote et pouvant former jusqu'à quatre liaisons. Des travaux de Jansen,<sup>238</sup> repris ensuite par Beck et Davis,<sup>239</sup> puis Lee *et al.*,<sup>240-241</sup> ont cependant démontré qu'il est possible d'utiliser des composés organiques polycationiques afin de structurer diverses zéolithes possédant des canaux linéaires, dont la zéolithe ZSM-5 (**MFI**). Les fonctions structurantes, de la forme di- ou tri(tétraalkylammonium), sont reliées par un espaceur hydrogénéocarboné linéaire dont la longueur correspond exactement à la distance entre deux sites occupés par l'agent structurant conventionnel. Un schéma est proposé sur la **Figure 26**.

Une forte adéquation est obtenue entre les résultats expérimentaux et la simulation, faisant de la modélisation moléculaire un outil prédictif dans le cas de l'utilisation de polycations en tant qu'agents structurants.<sup>241</sup> Le nombre de fonctions structurantes possède un impact fort sur la morphologie ainsi que sur la taille finale des cristaux obtenus. Initialement, des particules sphériques de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) d'un diamètre d'environ 250 nm sont obtenues en présence du cation tétrapropylammonium. L'utilisation du composé tri(tétrapropylammonium), incluant deux espaceurs à 6 atomes de carbone, permet d'obtenir des aiguilles d'une largeur inférieure à 25 nm.<sup>239</sup>

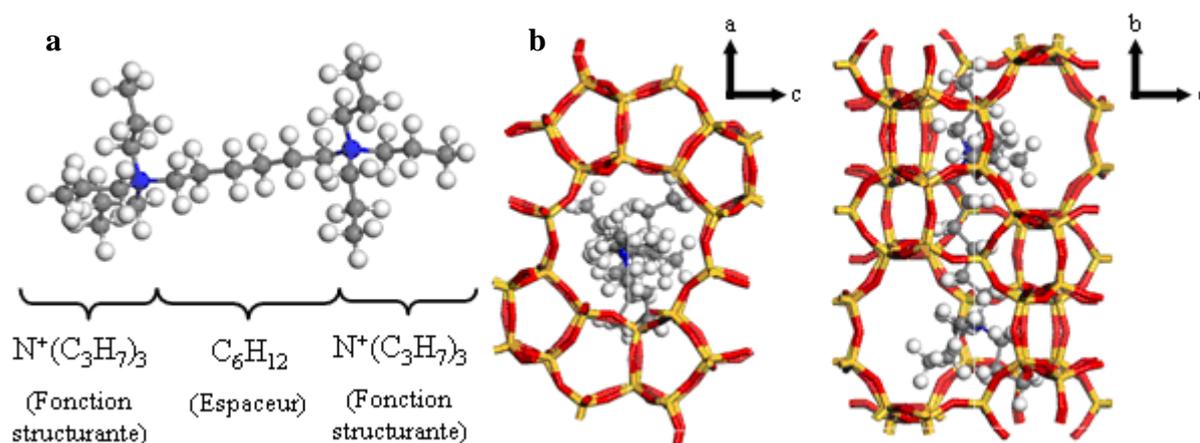


Fig.26: Représentation du di(triisopropylammonium) comportant un espaceur à 6 atomes de carbone (a). L'espaceur permet aux fonctions structurantes d'occuper les sites de structuration au sein de la zéolithe de type structural **MFI** (b)

Forte de ces observations, l'équipe de Ryoo a réalisé plusieurs composés bifonctionnels appliqués à la synthèse de zéolithes. Ceux-ci sont composés d'au moins deux fonctions structurantes reliées entre elles par des espaceurs, ainsi que d'une chaîne hydrogénéocarbonée comportant entre 10 et 30 atomes de carbone, aux propriétés hydrophobes. Ils sont ainsi parvenus à synthétiser des nanofeuillets zéolithiques de types structuraux **MFI**, **\*BEA** et **MTW**, dont l'épaisseur est contrôlée par le nombre de fonctions structurantes du composé bifonctionnel.<sup>84,242-243</sup> En particulier, Varoon *et al.* ont démontré que le composé  $C_{22}-N^+(C_1)_2-C_6-N^+(C_1)_2-C_6$  permet d'obtenir des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) d'une épaisseur de 3 nm selon l'axe cristallographique *b*.<sup>244</sup> Cette morphologie spécifique est induite par l'organisation à l'échelle supramoléculaire des composés bifonctionnels, la chaîne alkyle hydrophobe ( $C_{22}$ -) entraînant la micellisation du système réactionnel et bloquant ainsi toute croissance selon l'axe *b*, comme l'illustre la **Figure 27.a**. Il en résulte un matériau de morphologie rose des sables (voir **Figure 27.b**), dont l'épaisseur des lamelles est composée d'une alternance de nanofeuillets zéolithiques et de couches micellaires (voir **Figure 27.c**).<sup>84</sup> Comme dans le cas des précurseurs lamellaires, il est possible de délaminer ces matériaux,<sup>245</sup> ou d'incorporer des piliers de silice entre les nanofeuillets,<sup>246</sup> permettant d'exalter ses caractéristiques texturales. Les propriétés catalytiques résultantes de ce nouveau matériau, présentées au cours de la partie I.4.a, sont nettement supérieures à une zéolithe ZSM-5 commerciale et synthétisée en présence du cation tétrapropylammonium.

L'utilisation de ces matériaux à grande échelle se heurte néanmoins à la complexité des composés bifonctionnels utilisés. À l'heure actuelle, seuls trois types structuraux ont été obtenus par cette nouvelle voie de synthèse (**MFI**, **\*BEA** et **MTW**). Cette approche, prometteuse, a été couplée à l'utilisation d'outils de modélisation moléculaire au cours de ce travail de thèse, afin d'élaborer de nouveaux composés bifonctionnels favorables à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**), EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**). Les résultats de ces travaux sont présentés au cours des chapitres IV et V. Le principe de la modélisation moléculaire est présenté ci-après.

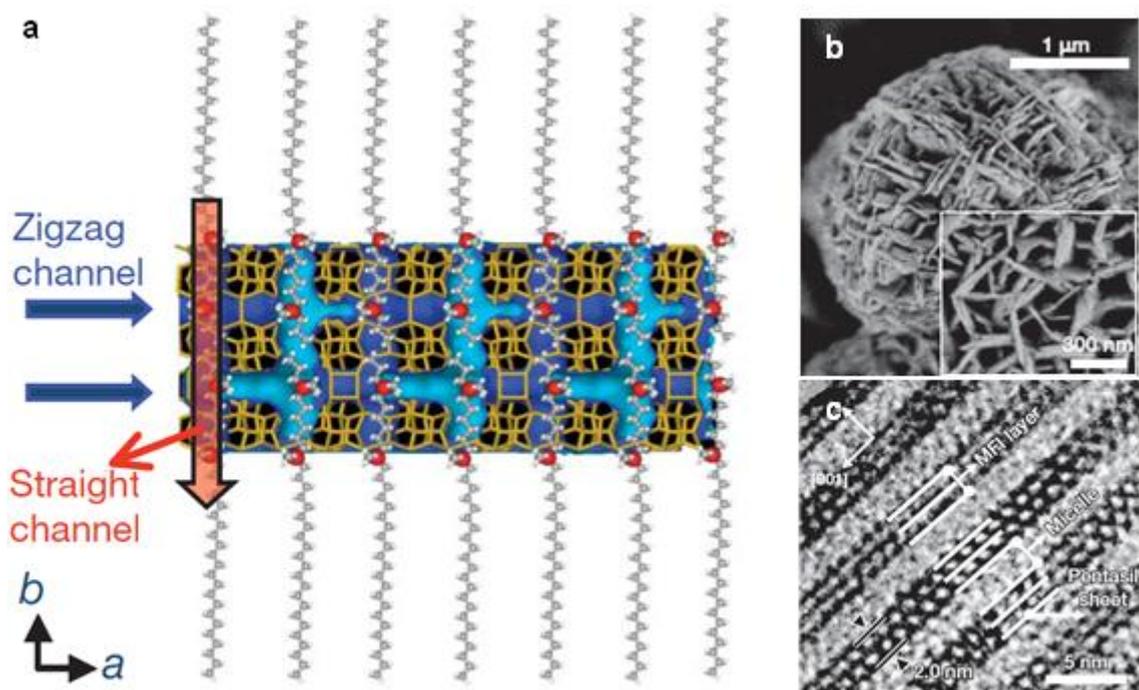


Fig.27: Vue d'un nanofeuillet de zéolithe ZSM-5 (MFI) structuré par le composé  $C_{22}-N^+(C_1)_2-C_6-N^+(C_1)_2-C_6$  (rouge:azote) selon le plan (a b) (a) image de MEB de la morphologie rose des sable du matériau (b) et image de MET de l'alternance de nanofeuillets et de couches micellaires (c)<sup>84</sup>

## I.5 Vers la rationalisation de la sélection d'agents structurants par modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est une technique en plein essor concernant l'étude et la synthèse des zéolithes. En particulier, une approche stérique est fréquemment utilisée en modélisation moléculaire afin de déterminer de nouvelles charpentes zéolithiques ainsi que pour concevoir de nouveaux agents structurants pour la préparation de structures zéolithiques connues. Cette approche fait intervenir des techniques de mécanique et de dynamique moléculaire, de minimisation d'énergie ainsi que des techniques probabilistiques de type Monte Carlo.<sup>247-249</sup>

### I.5.a Obtention de nouvelles charpentes zéolithiques

Avant même le développement des logiciels de modélisation moléculaire modernes, diverses structures avaient été prédites par l'incorporation d'unités de construction secondaires au sein de structures connues.<sup>250-251</sup> C'est le cas des zéolithes SSZ-31 (\*STO) et UTD-1 (DON), prédites à partir de la zéolithe ZSM-48 (\*MRE) à laquelle sont ajoutées des SBU 4-4. La **Figure 28** illustre cette transformation, par  $\sigma$  expansion.

Yu et Xu ont initié le développement d'une méthode de génération de structures hypothétiques basée sur la définition à priori d'une porosité spécifique.<sup>252</sup> Dans un premier temps le système poreux est inscrit dans une maille élémentaire, puis les atomes formant la

charpente minérale sont placés hors de la porosité suivant une symétrie spécifique et des contraintes de distance. Enfin, par l'application d'un champ de force, la position des atomes est optimisée.

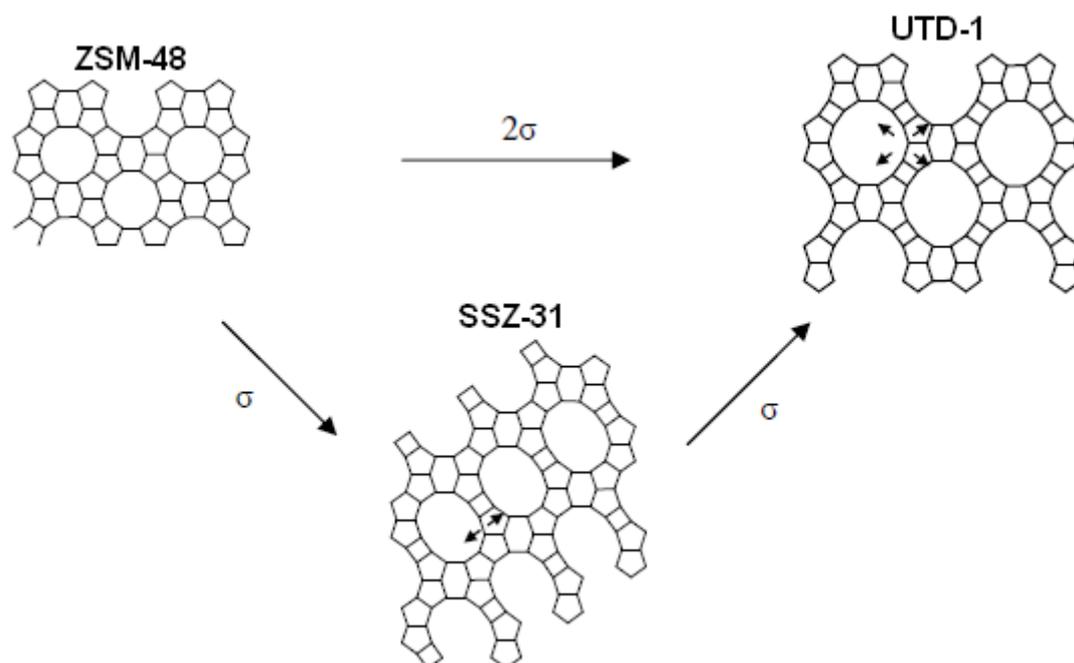


Fig.28: Transformation de la zéolithe ZSM-48 (*\*MRE*) en zéolithe SSZ-31 (*\*STO*) et UTD-1 (*DON*) par  $\sigma$  expansion<sup>251</sup>

Une autre méthode utilisée pour la prédiction de nouvelles structures zéolithiques est la méthode AASBU (**A**utomated **A**ssembly of **S**econdary **B**uilding **U**nits).<sup>253-255</sup> L'unité de construction de départ est le SBU 4-4 non fluoré. Lors des calculs, le nombre de SBU 4-4 par maille et le nombre maximal de connectivités pour obtenir uniquement des structures tridimensionnelles sont imposés dans plus de 20 groupes d'espace. En plus de structures déjà connues (**ACO**, **AFY**, **LTA**...) une dizaine de nouvelles charpentes zéolithiques de composition  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{GaPO}_4$  énergétiquement stables ont été proposées.

L'utilisation de la modélisation moléculaire reste néanmoins limitée par la complexité des mécanismes de synthèse des zéolithes : leurs modélisations nécessiteraient la prise en compte d'un très grand nombre de paramètres. C'est pourquoi, malgré plus de 5 millions de structures hypothétiques proposées,<sup>256</sup> il n'est toujours pas possible de faire la relation entre la stabilité énergétique d'une structure et la faisabilité de sa synthèse.<sup>257</sup>

### I.5.b Identification de nouveaux agents structurants pour une structure définie

La modélisation moléculaire peut également permettre, dans certains cas, de concevoir des agents structurants favorables à la formation d'une structure zéolithique définie. Cela a été le cas pour la zéolithe ZSM-18 (**MEI**), d'abord synthétisée par Ciric en utilisant le composé

organique **a** de la **Figure 29**.<sup>73-74</sup> Son élimination de la charpente inorganique nécessite un traitement thermique à haute température, détériorant la structure zéolithique. Par la suite, Schmitt et Kennedy ont proposé les composés organiques **b** et **c** de la **Figure 29** pour former sélectivement la zéolithe ZSM-18 (**MEI**) en se basant uniquement sur la détermination des énergies d'interaction de type van der Waals entre la charpente et 20 espèces organiques potentiellement structurantes.<sup>258</sup>

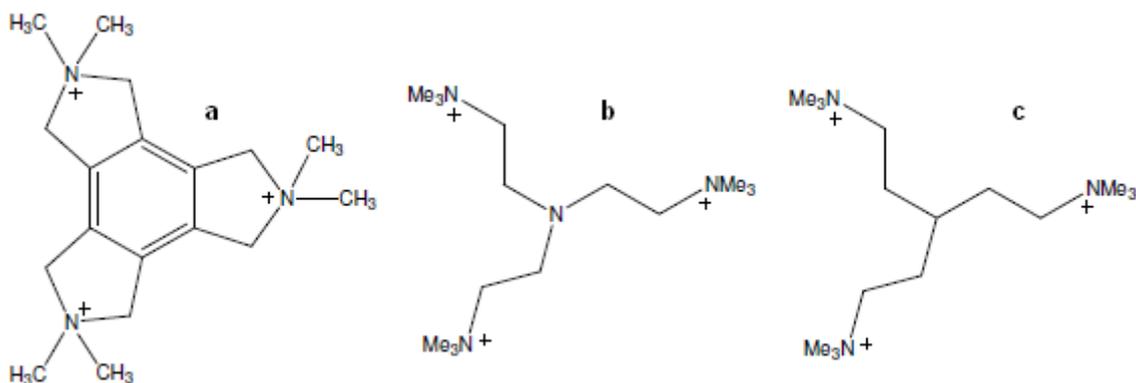


Fig.29: Agents structurants utilisés pour la synthèse de la zéolithe ZSM-18 (**MEI**)<sup>258</sup>

Le composé organique **b** permet de synthétiser la zéolithe ZSM-18 (**MEI**), avec néanmoins un taux de cristallisation inférieur à l'agent structurant **a**. Le composé **c** permet également de synthétiser cette zéolithe mais uniquement à la condition d'introduire des germes de cette zéolithe dans le mélange réactionnel. Les composés **b** et **c** sont donc des agents structurants qui présentent l'avantage de pouvoir être éliminés de la structure zéolithique à une température nettement inférieure, évitant la détérioration de la zéolithe.

En se basant sur des similitudes observées entre les structures **EUO** et **NES**, Casci *et al.* ont travaillé sur la détermination de nouveaux agents structurants pour la zéolithe NU-87 (**NES**).<sup>259</sup> Différents agents structurants de la zéolithe EU-1 (**EUO**) ont ainsi été modélisés puis modifiés. Les énergies d'interaction avec la structure **NES** ont alors été déterminées par le biais d'une méthode semi-empirique basée sur l'utilisation d'un champ de force. Cette méthode a permis de concevoir un nouvel agent structurant favorable à la formation de la zéolithe NU-87 (**NES**), schématisé sur la **Figure 30**.

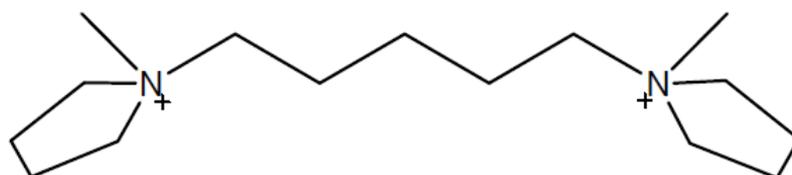


Fig.30: Agent structurant de la zéolithe NU-87 (**NES**) dérivé des agents structurants de la zéolithe EU-1 (**EUO**) et déterminé par modélisation moléculaire<sup>259</sup>

Le code ZEBEDDE (**ZE**olites **B**y **E**volutionary **D**e novo **D**Esign), développé par Lewis *et al.*, permet de proposer de nouveaux composés organiques potentiellement structurants pour une structure zéolithique donnée.<sup>260</sup> En partant d'une espèce organique initiale et en lui ajoutant consécutivement de nouveaux fragments (typiquement des

groupements méthyles), le logiciel évalue l'interaction entre l'espèce organique ainsi formée et la charpente zéolithique souhaitée jusqu'à obtenir l'énergie d'interaction la plus favorable. Les meilleurs candidats posséderont une forte corrélation géométrique avec la porosité de la charpente minérale. Ce code a permis la synthèse de deux cobalt-aluminophosphates (CoAlPO) microporeux, les matériaux DAF-4 (**LEV**)<sup>261</sup> et DAF-5 (**CHA**).<sup>262</sup>

Récemment, Song *et al.* ont déterminé deux nouvelles espèces organiques, schématisées sur la **Figure 31**, pour la synthèse du zéotype aluminophosphate  $\text{AlPO}_4\text{-21}$  (**AWO**).<sup>263</sup> La méthode de calcul employée est basée sur le calcul d'énergies d'interaction non-liantes de type van der Waals ainsi que des liaisons hydrogènes. En revanche, les interactions électrostatiques ne sont pas prises en compte : les énergies de type dispersives semblent apporter une information suffisante pour la sélection de composés organiques.

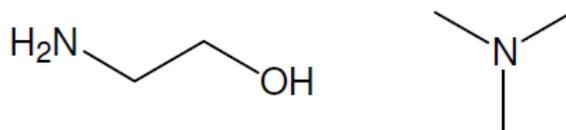


Fig.31: Agents structurants du zéotype  $\text{AlPO}_4\text{-21}$  (**AWO**) déterminés par modélisation moléculaire<sup>263</sup>

Dans le cadre de notre étude, la modélisation moléculaire a été utilisée afin de concevoir de nouveaux composés organiques potentiellement structurants et texturants, afin de synthétiser des zéolithes ZSM-5 (**MFI**), EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) de taille nanométrique et de morphologie nanofeuillet. Ce travail de modélisation a été réalisé en utilisant des techniques d'optimisation géométrique et de calcul d'énergie par l'application du champ de force Universal. La méthodologie sera détaillée au cours du chapitre II.

## I. Conclusion et objectifs

Les zéolithes suscitent un fort intérêt pour le domaine industriel du fait de leur porosité contrôlée, de leur acidité de Brønsted ainsi que de leur haute stabilité thermique. Ce même intérêt a conduit à la réalisation de nombreux travaux permettant une meilleure perception de ces matériaux et de leur synthèse. La compréhension des mécanismes réactionnels a été améliorée grâce au développement de nouvelles méthodes de caractérisation. De nombreux facteurs tels que la composition du mélange réactionnel, la température et la durée de synthèse, la présence d'agent structurant, le pH ou la nature des réactifs contrôlent la formation de la zéolithe finale. Ces découvertes ont contribué au développement de zéolithes possédant des propriétés améliorées et de nouvelles structures zéolithiques.

Un des enjeux majeurs en synthèse de zéolithes est d'obtenir des cristaux nanométriques, offrant des perspectives prometteuses dans la conception de nouveaux catalyseurs acides plus performants, notamment pour la conversion des coupes pétrolières dont le procédé d'hydrocraquage oriente ce travail de thèse. De par leur taille intrinsèque, ces

nanocristaux facilitent la diffusion des produits au sein de la porosité, évitant les réactions secondaires et améliorant l'accessibilité des sites acides.

Actuellement, les zéolithes de taille nanométrique sont obtenues à partir de solutions claires, de gels fortement alcalins ou par confinement. Il en résulte des problèmes d'agglomération entre les cristaux ou de très faibles rendements massiques dans le cas des zéolithes de type structural **FAU**. De plus, de larges distributions de taille sont observées dans le cas des synthèses réalisées à partir de gels fortement alcalins ou par confinement, et de fortes teneurs en agent structurant sont utilisées pour les solutions claires. Il apparaît ainsi essentiel de déterminer de nouvelles méthodes de synthèse, limitant la croissance des zéolithes tout en favorisant la nucléation.

À la suite de cette étude bibliographique deux voies de synthèse ont été identifiées, permettant d'inhiber potentiellement la croissance des cristaux de zéolithe au cours de la synthèse hydrothermale en-deçà de 100 nm. La première consiste en l'ajout dans le milieu réactionnel de différents composés organiques venant s'adsorber à la surface des cristaux en croissance. La bibliographie révèle que les interactions électrostatiques entre les charpentes aluminosilicates et les fonctions ammoniums quaternaires sont généralement fortes. Ceci est illustré par le cas des agents structurants. Ainsi, les différents composés organiques utilisés intègrent une base azotée. Au total, 18 composés organiques répartis en 6 catégories ont été sélectionnés et utilisés au cours de synthèses de zéolithes X et Y. Les résultats de cette étude sont présentés au cours du chapitre III. Une méthodologie d'expérimentation à haut-débit a été utilisée, afin d'explorer une large gamme de concentrations en parallèle et dans des conditions de synthèse identiques.

La deuxième voie identifiée fait suite aux travaux de l'équipe de Ryoo sur la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Une pré-étude, présentée au cours du chapitre IV, s'est attachée à avancer dans la compréhension des interactions entre les composés bifonctionnels et la zéolithe. Divers composés de type mono- et diammoniums alkylés, de conception intermédiaire entre le cation tétrapropylammonium et le composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo, ont été élaborés avec l'aide de la modélisation moléculaire.

Une approche semblable a été développée en vue de synthétiser des nanofeuillets de zéolithes EMC-1 et EMC-2. Une méthodologie d'expérimentation à haut-débit couplée à la modélisation moléculaire s'est attachée à élaborer de nouveaux agents structurants dérivés d'aza-éther-couronnes et spécifiques pour ces deux zéolithes. Trois composés de type mono- et di(aza-éther-couronnes) alkylés ont alors été évalués en synthèse. Le chapitre V présente ces résultats.

Les deux voies de synthèse identifiées sont représentées schématiquement sur la **Figure 32**. Préalablement à la présentation des résultats, il convient d'introduire les méthodes expérimentales suivies ainsi que les techniques de caractérisations utilisées.

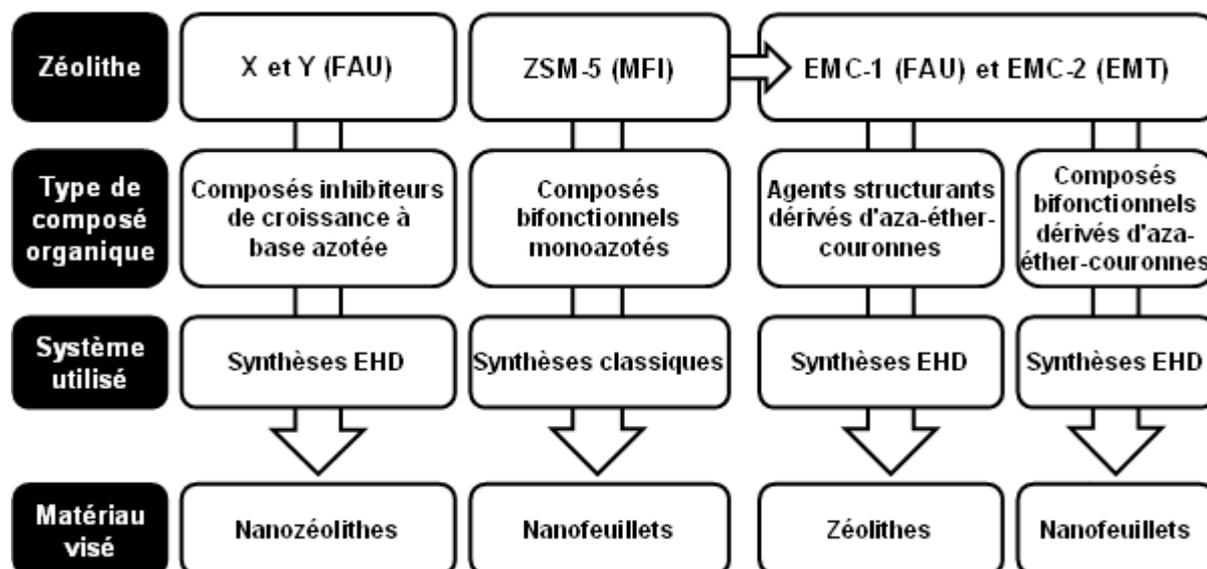


Fig.32: Représentation schématique des voies de synthèse identifiées et présentées au cours des chapitres III à V

## Références bibliographiques

---

- <sup>1</sup> J. A. Tossell, *Am. Miner.* **78** (1993) 911
- <sup>2</sup> W. Loewenstein *Am. Miner.* **39** (1954) 92
- <sup>3</sup> B. Sulikowski, *Heterogeneous Chem. Rev.* **3** (1996) 203
- <sup>4</sup> A. Corma, A. Martinez, *Adv. Mater.* **7** (1995) 137
- <sup>5</sup> A. Thangaraj, M.J. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Zeolites* **12** (1992) 943
- <sup>6</sup> C.T.G. Knight, S.D. Kinrade, *J. Phys. Chem. B* **106** (2000) 3329
- <sup>7</sup> C. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Type*, 6<sup>th</sup> revised edition, Elsevier (2007)
- <sup>8</sup> K.E. Christensen, C. Bonneau, M. Gustafsson, L. Shi, J. Sun, J. Grins, K. Jansson, I. Sibile, B.-L. Su, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3758
- <sup>9</sup> H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Anu. Rev. Mater. Res.* **35** (2005) 351
- <sup>10</sup> M.E. Davis, *Nature* **417** (2002) 813
- <sup>11</sup> G.O. Brunner, W.M. Meier, *Nature* **337** (1989) 146
- <sup>12</sup> C. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, *Database of Zeolite Structures* : <http://www.iza-structure.org/databases/> (site internet, 04/06/2012)
- <sup>13</sup> A.F. Cronstedt, *Akad. Handl.* **17** (1756) 120
- <sup>14</sup> H. de St. Claire Deville, *C.R. Séances Acad. Sci.* **54** (1862) 324
- <sup>15</sup> R.M. Milton, US Patent (1959) 2.882.243
- <sup>16</sup> R.M. Milton, US Patent (1959) 2.882.244
- <sup>17</sup> D.W. Breck, W.J. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.T. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5963
- <sup>18</sup> R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.* (1948) 127
- <sup>19</sup> R.M. Barrer, L. Hinds, E.A. White, *J. Chem. Soc.* (1953) 1466
- <sup>20</sup> R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, US Patent (1967) 3.306.922
- <sup>21</sup> R.L. Wadlinger, G.T. Keer, E.J. Rosinski, US Patent (1967) 3.308.069
- <sup>22</sup> R.J. Argauer, G.R. Landolt, US Patent (1972) 3.702.886
- <sup>23</sup> R.W. Grosse, E.M. Flanigen, US Patent (1977) 4.061.724
- <sup>24</sup> E.M. Flanigen, R.L. Patton, US Patent (1978) 4.073.865
- <sup>25</sup> J.-L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 121
- <sup>26</sup> P. Caullet, J.-L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **t.28** (1991) 345
- <sup>27</sup> J.-L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, J. Patarin, A Seive, J.M. Chezeau, R. Wey, dans: M.L. Occelli, M.E. Robson (Eds), *Zeolite Synthesis, ACS Symp. Ser.* **398** (1989) 176
- <sup>28</sup> Y.-X. Zhi, A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache, *Zeolites* **12** (1992) 138
- <sup>29</sup> S.I. Zones, A.W. Burton, G.S. Lee, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 9066
- <sup>30</sup> A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **443** (2006) 842
- <sup>31</sup> J.L. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D.L. Zhang, M.R. Li, X.D. Zou, *Nature* **458** (2009) 1154
- <sup>32</sup> G. Bergerhoff, W.H. Baur, W. Nowaki, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **9** (1958) 193
- <sup>33</sup> D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London (1968) 47
- <sup>34</sup> J.R. Sohn, S.J. DeCanio, J.H. Lunsford, D.J. O'Donnell, *Zeolites* **6** (1986) 225
- <sup>35</sup> H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K1
- <sup>36</sup> F. Delprato, J.-L. Guth, D. Anglerot, C. Zivkov, Brevet Français (1988) 8.813.269
- <sup>37</sup> F. Delprato, L. Delmotte, J.-L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **10** (1990) 546
- <sup>38</sup> P.B. Moore, J.V. Smith, *Min. Mag.* **33** (1964) 1008
- <sup>39</sup> D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use*, John Wiley & Sons, New York (1974)
- <sup>40</sup> E.J.P. Feijen, K. De Vadder, M.H. Bosschaerts, J.L. Lievens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2950
- <sup>41</sup> C. Baerlocher, *Acta Crystal.* (1990) A46 suppl. C-177
- <sup>42</sup> F. Dognier, thèse de doctorat, Mulhouse (1993)
- <sup>43</sup> J.M. Lopes, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro, E.G. Derouane, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal.* **114** (1994) 161
- <sup>44</sup> F. Dognier, J. Patarin, J.L. Guth, D. Anglerot, *Zeolites* **12** (1992) 160
- <sup>45</sup> G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature* **272** (1978) 437
- <sup>46</sup> O.A. Fouad, R.M. Mohamed, M.S. Hassan, I.A. Ibrahim, *Catal. Today* **116** (2006) 82

- <sup>47</sup> T. Mole, J.A. Whiteside, *J. Catal.* **75** (1982) 284
- <sup>48</sup> B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, *Zeolites* **3** (1983) 282
- <sup>49</sup> G. Vezzalini, S. Quarteri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani, A. Kvick, *Zeolites* **19** (1997) 323
- <sup>50</sup> P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, H. Reichert, J. Patarin, Y. Grillet, J. Rouquerol, *J. Therm. Anal.* **38** (1992) 683
- <sup>51</sup> P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* **9** (1993) 1852
- <sup>52</sup> G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.-K. Jeong, Y. Lee, D.G. Vlachos, *Chem. Mater.* **16** (2004) 5697
- <sup>53</sup> R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *J. Chem. Soc.* (1959) 195
- <sup>54</sup> E.M. Flanigen, D.W. Breck, *137<sup>th</sup> Nat. Meeting of the ACS*, Cleveland OH (1960) 33
- <sup>55</sup> J.-L. Guth, P. Caullet, *J. Chim. Phys.* **83** (1986) 155
- <sup>56</sup> G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 1047
- <sup>57</sup> J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.* **28** (1968) 315
- <sup>58</sup> S.P. Zhdanov, dans: E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds), *Molecular Sieve Zeolites-I*, ACS Adv. Chem. Ser. **101** (1971) 20
- <sup>59</sup> C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4972
- <sup>60</sup> C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. van Looveren, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4965
- <sup>61</sup> C.E.A. Kirschhock, V. Bushmann, S. Kremer, R. Ravishankar, C.J.Y. Houssin, B.L. Mojet, R.A. van Santen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 40
- <sup>62</sup> C.S. Cundy, P.A. Cox, *Micro. Meso. Mater.* **82** (2005) 1
- <sup>63</sup> C.L. Angell, W.H. Flank, dans: J.R. Kartzner (Eds), *Molecular Sieves-II*, ACS Symp. Ser. **40** (1977) 194
- <sup>64</sup> M.A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, T. Des Courières, dans: R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy (Eds), *Proceedings of the 9th Int. Zeol. Conf.*, Boston MA (1993) 313
- <sup>65</sup> E.M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.* **121** (1973) 119
- <sup>66</sup> R.M. Barrer, *Zeolites* **1** (1981) 130
- <sup>67</sup> L. Vidal, V. Gramlich, J. Patarin, Z. Gabelica, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35** (1998) 545
- <sup>68</sup> P.A. Cox, J.L. Casci, A.P. Stevens, *Faraday Discuss.* **106** (1997) 473
- <sup>69</sup> M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* **4** (1992) 756
- <sup>70</sup> L.D. Rollmann, J.L. Schlenker, C.L. Kennedy, G.J. Kennedy, D.J. Doren, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7175
- <sup>71</sup> K.R. Franklin, B.M. Lowe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1988) 174
- <sup>72</sup> R.A. Van Nordstand, D.S. Santilli, S.I. Zones, *Molecular Sieve Science*, ACS Symp. Ser. **368** (1988) 236
- <sup>73</sup> J. Ciric, S.L. Lawton, G.T. Kokotailo, G.W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2173
- <sup>74</sup> J. Ciric, US Patent (1976) 3.950.496
- <sup>75</sup> S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, *Science* **247** (1990) 1319
- <sup>76</sup> R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **21** (1995) 47
- <sup>77</sup> H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **12** (1992) 42
- <sup>78</sup> S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1453
- <sup>79</sup> S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4647
- <sup>80</sup> S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.* **7** (1995) 920
- <sup>81</sup> Y. Kutoba, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, *Micro. Mater.* **6** (1996) 213
- <sup>82</sup> A.K. Ghose, V.N. Viswanadhan, J.J. Wendoloski, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 3762
- <sup>83</sup> A. Fécant, Thèse de Doctorat, Université de Lyon – École Nationale Supérieure de Lyon (2007)
- <sup>84</sup> M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **461** (2009) 246
- <sup>85</sup> T. Reed, D. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5972
- <sup>86</sup> A. Corma, F. Rey, S. Valencia, WO Patent (2005) 087.663A1
- <sup>87</sup> W. Schmidt, dans: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds), *Handbook of Porous Solids vol. II*, Wiley-vch, Weinheim (2002) 1087
- <sup>88</sup> D.S. Wragg, R.E. Morris, A.W. Burton, *Chem. Mater.* **20** (2008) 1561
- <sup>89</sup> J.A. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, G.J. Ray, *J. Solid State Chem.* **106** (1993) 72
- <sup>90</sup> R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New-York (1992)
- <sup>91</sup> E.M. Flanigen, J.M. Bennet, R.W. Grosse, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, *Nature* **271** (1978) 512
- <sup>92</sup> G.J. Kim, W.S. Ahn, *Zeolites* **11** (1991) 745
- <sup>93</sup> K. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, A.G. Dixon Jr, R.W. Thompson, *Zeolites* **13** (1993) 643
- <sup>94</sup> T. Antonic, B. Subotic, V. Kauvic, R.W. Thompson *Stud. Surf. Sci. Catal.* **125** (1999) 13
- <sup>95</sup> A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2277
- <sup>96</sup> M.A. Camblor, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13151
- <sup>97</sup> S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Micro. Mater.* **4** (1995) 111
- <sup>98</sup> S.B. Hong, S.H. Kim, Y.G. Kim, Y.C. Kim, P.A. Barrett, M.A. Camblor, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2287
- <sup>99</sup> M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *Chem. Comm.* (1991) 1175
- <sup>100</sup> A.K. Cheetham, H. Fjellvag, T.E. Gier, K.O. Kongshaug, K.P. Lillerud, G.D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2000) 788

- <sup>101</sup> H. Li, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 10569
- <sup>102</sup> Y. Mathieu, J.-L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, *Micro. Meso. Mater.* **75** (2004) 13
- <sup>103</sup> A. Corma, M.T. Navarro, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **418** (2002) 541
- <sup>104</sup> M. Dodin, J.-L. Paillaud, Y. Lorgouilloux, P. Caullet, E. Elkaim, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 10221
- <sup>105</sup> M.A. Zwijnenburg, S.T. Bromley, J.C. Jansen, T. Maschmeyer, *Micro. Meso. Mater.* **73** (2004) 171
- <sup>106</sup> R.W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites* **5** (1985) 292
- <sup>107</sup> D.M. Ginter, A.T. Bell, C.J. Radke, *Zeolites* **12** (1992) 742
- <sup>108</sup> A. Katovic, B. Subotic, I. Smit, Lj. A. Despotovic, M. Curic, dans: M.L. Ocelli, H.E. Robson (Eds), *Zeolite Synthesis, ACS Symp. Ser.*, **398** (1989) 124
- <sup>109</sup> R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **19** (1998) 3133
- <sup>110</sup> J.A. Kostinko, dans: G.D. Stucky, F.G. Dwyer (Eds), *Intrazeolite Chemistry, ACS Symp. Ser.* **218** (1983) 3
- <sup>111</sup> P. Caullet, J. Hazm, J.-L. Guth, J.F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites* **12** (1992) 240
- <sup>112</sup> G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 1047
- <sup>113</sup> L.Y. Hou, R. W. Thompson, *Zeolites* **9** (1989) 526
- <sup>114</sup> Y.V. Mirskii, V.V. Pirozhkov, *Russ. J. Phys. Chem.* **44** (1970) 1508
- <sup>115</sup> P.K. Dutta, J. Bronić, *Zeolites* **14** (1994) 250
- <sup>116</sup> C.S. Cundy, J.O. Forrest, R.J. Plaisted, *Micro. Meso. Mater.* **66** (2003) 143
- <sup>117</sup> H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.* **79** (1975) 1589
- <sup>118</sup> J.P. Verduijn, WO Patent (1993) 9.308.124
- <sup>119</sup> T.A.M. Twomey, M. Mackay, H.P.C.E. Kuipers, R.W. Thompson, *Zeolites* **14** (1994) 162
- <sup>120</sup> B. Jandeleit, D.J. Schaefer, T.S. Powers, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2495
- <sup>121</sup> A. Cantin, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jorda, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 4216
- <sup>122</sup> Y. Lorgouilloux, M. Dodin, J.-L. Paillaud, P. Caullet, L. Michelin, L. Josien, O. Ersen, N. Bats, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 622
- <sup>123</sup> K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1994) 2891
- <sup>124</sup> D.E. Akporiaye, I.M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, WO Patent (1998) 36826A1
- <sup>125</sup> J. Klein, C.W. Lehman, H.W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3369
- <sup>126</sup> P. Berhens, C. Tintemann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 06-P-25
- <sup>127</sup> N. Bats, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace (2004)
- <sup>128</sup> M. Moliner, J.M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Micro. Meso. Mater.* **78** (2005) 73
- <sup>129</sup> O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr.* **61** (1925) 125
- <sup>130</sup> N.F. Chelishchev, dans: D.W. Ming, A. Mumpton (Eds), *Natural zeolite '93 : Occurrence, Properties, Use*, International Committee on Natural Zeolites, New York (1995) 525
- <sup>131</sup> Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, *Chin. J. Catal.* **33** (2012) 22
- <sup>132</sup> W. Vermeiren, J.P. Gilson, *Top. Catal.* **52** (2009) 1131
- <sup>133</sup> C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2<sup>nd</sup> Edition*, John Wiley & Sons, New Jersey (2006)
- <sup>134</sup> A. Corma, *J. Catal.* **216** (2003) 298
- <sup>135</sup> J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W.J. Roth, *Catal. Today* **179** (2012) 2
- <sup>136</sup> T.F. Degnan Jr, *Top. Catal.* **13** (2000) 349
- <sup>137</sup> M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*, EDP Sciences (2006)
- <sup>138</sup> J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterisation and Use of Zeolitic Microporous Material*, DecaGen Ltd, Szeged (1998)
- <sup>139</sup> A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Bath (1988)
- <sup>140</sup> O. Talu, *Gas Purif. Sep.* **70** (1996) 311
- <sup>141</sup> H.P. Hsieh, *Inorganic Membranes for Separation and Reactions, Membrane Science and Technology Series 3* (1996) 311
- <sup>142</sup> T. Bein, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1636
- <sup>143</sup> D. Mravec, J. Hudec, I. Janotka, *Chem. Pap.* **59** (2005) 62
- <sup>144</sup> R.P. Townsend, E.N. Coker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **137** (2001) 467
- <sup>145</sup> J. Schick, T.J. Daou, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, *Chem. Commun.* **47** (2011) 902
- <sup>146</sup> T. Erwe, V. Mavrov, H. Chmiel, *Chem. Pap.* **57** (2003) 45
- <sup>147</sup> J. Tuleja, *Agrochimia* **20** (1986) 134
- <sup>148</sup> A.J. Maira, W.N. Lau, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, K.L. Yeung, *Chem. Eng. Sci.* **53** (2003) 959
- <sup>149</sup> H. Ghobarkar, O. Schäf, U. Guth, *Prog. Solid St. Chem.* **27** (1999) 29
- <sup>150</sup> N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Souldard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Micro. Meso. Mater.* **152** (2012) 1
- <sup>151</sup> N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J. Patarin, D. Faye, *Micro. Meso. Mater.* (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057>

- <sup>152</sup> A.Y. Fadeev, V.A. Eroshenko, *J. Colloid Interface Sci.* **187** (1997) 275
- <sup>153</sup> V.A. Eroshenko, R.C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8129
- <sup>154</sup> L. Tzani, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *Micro. Meso. Mater.* **146** (2011) 119
- <sup>155</sup> Z.B. Wang, H.T. Wang, A. Mitra, L.M. Huang, Y.S. Yan, *Adv. Mater.* **13** (2001) 746
- <sup>156</sup> K. Alberti, J. Haas, C. Plog, F. Fetting, *Catal. Today* **8** (1991) 509
- <sup>157</sup> R. Moos, R. Müller, C. Plog, A. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K.J. Marquardt, K. Binder, *Sensor Actuat. B* **83** (2002) 181
- <sup>158</sup> G. Tonetto, J. Atias, H. de Lasa, *Appl. Catal. A* **270** (2004) 9
- <sup>159</sup> M.A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, S. Valencia, *J. Catal.* **179** (1998) 537
- <sup>160</sup> M.A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, F.A. Mocholi, J. Perez-Pariente, *Appl. Catal.* **55** (1989) 65
- <sup>161</sup> K. Kim, R. Ryoo, H.-D. Jang, M. Choi, *J. Catal.* **288** (2012) 115
- <sup>162</sup> S. Al-Khattaf, H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1350
- <sup>163</sup> G.-T. Vuong, V.-T. Hoang, D.-T. Nguyen, T.-O. Do, *Appl. Catal. A* **382** (2010) 231
- <sup>164</sup> K. Na, C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, R. Ryoo, *ACS Catal.* **1** (2011) 901
- <sup>165</sup> J. Kim, W. Park, R. Ryoo, *ACS Catal.* **1** (2011) 337
- <sup>166</sup> G.-T. Vuong, T.-O. Do, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3810
- <sup>167</sup> A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **14** (1994) 557
- <sup>168</sup> M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Micro. Meso. Mater.* **25** (1998) 59
- <sup>169</sup> M.V. Landau, D. Tavor, O. Regev, M.L. Kaliya, M. Herskowitz, V. Valtchev, S. Mintova, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2030
- <sup>170</sup> Y. Liu, M. Sun, C.M. Lew, J. Wang, Y. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 1732
- <sup>171</sup> G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1483
- <sup>172</sup> O. Larlus, S. Mintova, T. Bein, *Micro. Meso. Mater.* **96** (2006) 405
- <sup>173</sup> Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1319
- <sup>174</sup> B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **14** (1994) 110
- <sup>175</sup> C. Ingram, M. Mitchell, *Improved Catalyst for Heavy Oil Upgrading Based on Zeolite Y Nanoparticles Encapsulated in Stable Nanoporous Host* National Energy Technology Laboratory Report (2005)
- <sup>176</sup> Y.C. Kim, J.Y. Jeong, J.Y. Hwang, S.D. Kim, W.J. Kim, *J. Porous Mater.* **16** (2009) 299
- <sup>177</sup> B.-Z. Zhan, M.A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M. Gharhour, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3636
- <sup>178</sup> Y. Huang, K. Wang, D. Dong, D. Li, M.R. Hill, A.J. Hill, H. Wang, *Micro. Meso. Mater.* **127** (2010) 167
- <sup>179</sup> E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science* **6** (2012) 70
- <sup>180</sup> C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Comm.* (1999) 673
- <sup>181</sup> K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.* **60** (2006) 2158
- <sup>182</sup> H. Wang, B.A. Holmberg, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9928
- <sup>183</sup> Z. Chen, S. Li, Y. Yan, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2262
- <sup>184</sup> S. Lee, D.F. Shantz, *Chem. Mater.* **17** (2005) 409
- <sup>185</sup> S. Lee, D.F. Shantz, *Chem. Comm.* (2004) 680
- <sup>186</sup> S. Lee, C.S. Carr, D.F. Shantz, *Lagmuir* **21** (2005) 12031
- <sup>187</sup> T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (2009) 612
- <sup>188</sup> Y. Zhang, C. Jin, Y. Shen, Y. Cao, W. Gao, L. Cui, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54** (2010) 212
- <sup>189</sup> A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* **396** (1998) 353
- <sup>190</sup> A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornés, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 2804
- <sup>191</sup> W.J. Roth, O.V. Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubu, P. Nachtigall, J. Čejka, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 6130
- <sup>192</sup> W.J. Roth, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* **1** (2011) 43
- <sup>193</sup> M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* **264** (1994) 1910
- <sup>194</sup> S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.5K.C. Timken, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3788
- <sup>195</sup> L. Schreyeck, P. Caullet, J.-C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2187
- <sup>196</sup> L. Schreyeck, P. Caullet, J.-C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, *Micro. Mater.* **6** (1996) 259
- <sup>197</sup> A. Wierzbicki, H.S. Cheung, *Theochem.* **454** (1998) 287
- <sup>198</sup> U. Aschauer, F. Jones, W.R. Richmond, P. Bowen, A.L. Rohl, G.M. Parkinson, H. Hofmann, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 688
- <sup>199</sup> F.C. Meldrum, S.T. Hyde, *J. Cryst. Growth* **231** (2001) 544
- <sup>200</sup> F. Manoli, E. Dalas, *J. Cryst. Growth* **218** (2000) 359
- <sup>201</sup> A.-M. Paulaime, I. Seyssiecq, S. Veessler, *Powder Technol.* **130** (2003) 345
- <sup>202</sup> J.D. Rimer, US Patent 02.02.006A1 (2012)
- <sup>203</sup> N. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4364
- <sup>204</sup> D. Pan, N. Zhao, Q. Wang, S. Jiang, X. Ji, L. An, *Adv. Mater.* **17** (2005) 1991
- <sup>205</sup> N. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13642
- <sup>206</sup> I. Won Kim, R.E. Robertson, R. Zand, *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 513

- <sup>207</sup> H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 219
- <sup>208</sup> B. Guillet, M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, Y. Gnanou, *Langmuir* **22** (2006) 1875
- <sup>209</sup> Y. Li, Y.-K. Gong, K. Nakashima, Y. Murata, *Langmuir* **18** (2002) 6727
- <sup>210</sup> M. Öner, J. Norwig, W.H. Meyer, G. Wegner, *Chem. Mater.* **10** (1998) 460
- <sup>211</sup> A. Taubert, G. Glasser, D. Palms, *Langmuir* **18** (2002) 4488
- <sup>212</sup> L.M. Bronstein, S.N. Sidorov, P.M. Valetsky, J. Hartmann, H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **15** (1999) 6256
- <sup>213</sup> J.H. Koh, J.T. Park, D.K. Roh, J.A. Seo, J.H. Kim, *Coll. Surf. A* **329** (2008) 51
- <sup>214</sup> C. Gérardin, N. Sanson, F. Bouyer, F. Fajula, J.-L. Putaux, M. Joanicot, T. Chopin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3681
- <sup>215</sup> R. Sondjaja, T.A. Hatton, M.K.C. Tam, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 2393
- <sup>216</sup> T.M. Davis, M.A. Snyder, J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **18** (2006) 5814
- <sup>217</sup> T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13664
- <sup>218</sup> K.D. Hartlen, P.T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **24** (2008) 1714
- <sup>219</sup> T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, T. Okubo, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3719
- <sup>220</sup> T.V. Whittam, UK Patent (1974) 1.453.115
- <sup>221</sup> C. Shao, X. Li, S. Qiu, F.-S. Xiao, O. Terasaki, *Micro. Meso. Mater.* **39** (2000) 117
- <sup>222</sup> T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi, T. Uozumi, *Micro. Meso. Mater.* **46** (2001) 67
- <sup>223</sup> T. Sano, A. Suzuki, S. Fukuya, F. Matsuoka, Z.B. Wang, K. Soga, Y. Kohtoku, dans: M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins (Eds), *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Material Research Society, Warrendale (1999) 2041
- <sup>224</sup> T. Ikeda, M. Sasaki, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1680
- <sup>225</sup> J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Langmuir* **22** (2006) 9350
- <sup>226</sup> C.E.A. Carneiro, H. de Santana, C. Casado, J. Coronas, D.A.M. Zaia, *Astrobiology* **11** (2011) 409
- <sup>227</sup> Y.-Q. Deng, S.-F. Yin, C.-T. Au, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 9492
- <sup>228</sup> S. Liu, X. Cao, L. Li, C. Li, Y. Ji, F.-S. Xiao, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **318** (2008) 269
- <sup>229</sup> M. Choi, H.S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.* **5** (2006) 718
- <sup>230</sup> K. Cho, H.S. Cho, L.-C. de Menorval, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **21** (2009) 5664
- <sup>231</sup> V.G. Shanbhag, M. Choi, J. Kim, R. Ryoo, *J. Catal.* **264** (2009) 88
- <sup>232</sup> A. Inayat, I. Knoke, E. Spieker, W. Schwieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1962
- <sup>233</sup> B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* **59** (2003) 13
- <sup>234</sup> G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, F. Hollway, S.W. Carr, *Zeolites* **14** (1994) 190
- <sup>235</sup> S.R. Venna, M.A. Carreon, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 16261
- <sup>236</sup> C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* **105** (2007) 10
- <sup>237</sup> G.P. Handreck, T.D. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84** (1988) 4191
- <sup>238</sup> J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991) 125
- <sup>239</sup> L.W. Beck, M.E. Davis, *Micro. Meso. Mater.* **22** (1998) 107
- <sup>240</sup> S.-H. Lee, C.-H. Shin, G.J. Choi, T.-J. Park, I.-S. Nam, B. Han, S. B. Hong, *Micro. Meso. Mater.* **60** (2003) 237
- <sup>241</sup> B. Han, S.-H. Lee, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.B. Hong, *Chem. Mater.* **17** (2005) 477
- <sup>242</sup> R. Ryoo, M. Choi, K. Na, WO Patent (2010) 150.996A2
- <sup>243</sup> W. Park, D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **23** (2011) 5131
- <sup>244</sup> K. Varoon, X. Zhang, B. Elyassi, D.D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J.A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C.-Y. Sung, M. Cococcioni, L.F. Francis, A.V. McCormick, K.A. Mkhoyan, M. Tsapatsis, *Science* **334** (2011) 72
- <sup>245</sup> K. Na, W. Park, Y. Seo, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **23** (2011) 1273
- <sup>246</sup> K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 4169
- <sup>247</sup> D.W. Lewis, C.M. Freeman, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 11194
- <sup>248</sup> D.J. Willock, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, G.J. Hutchings, J.M. Thomas, *J. Mol. Cat. A : Chemical* **119** (1997) 415
- <sup>249</sup> R. Catlow, R. van Santen, B. Smit, *Computer Modelling of Microporous Materials* Elsevier (2004)
- <sup>250</sup> D.P. Shoemaker, H.E. Robson, I. Broussard, *ACS Adv. Chem. Ser.* **121** (1973) 106
- <sup>251</sup> R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C. Freyhardt, I. Chan, C.-Y. Chen, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3732
- <sup>252</sup> J. Yu, R. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 1 Part A-C
- <sup>253</sup> C. Mellot-Draznieks, J.M. Newsam, A.M. Gorman, C.M. Freeman, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 2270
- <sup>254</sup> C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 15326
- <sup>255</sup> G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, T. Loiseau, *Solid State Sci.* **5** (2002) 78
- <sup>256</sup> M.D. Foster, M.M.J. Treacy, *A Database of Hypothetical Zeolite Structures* : <http://www.hypotheticalzeolites.net> (site internet, 04/06/2012)

- <sup>257</sup> C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Ferey, J.C. Schön, Z. Cancarevic, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 4102
- <sup>258</sup> K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, *Zeolites* **14** (1994) 635
- <sup>259</sup> J.L. Casci, P.A. Cox, R.P.G. Henney, S. Maberly, M.D. Shannon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 110 Part A-C
- <sup>260</sup> D.W. Lewis, D.J. Willock, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, G.J. Hutchings, *Nature* **382** (1996) 604
- <sup>261</sup> J.M. Thomas, D.W. Lewis, *Z. Phys. Chem.* **197** (1996) 37
- <sup>262</sup> D.W. Lewis, G. Sankar, J.K. Wyles, J.M. Thomas, C.R.A. Catlow, D.J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 2675
- <sup>263</sup> Y. Song, J. Li, J. Yu, K. Wang, R. Xu, *Top. Catal.* **35** (2005) 3

