

Université de Montréal

Caractérisation par des méthodes physico-chimiques de solides organiques poreux  
synthétisés par la stratégie de la tectonique moléculaire.

Par

Cédric Trolliet

Département de chimie

Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

En vue de l'obtention du grade de

Maître ès Sciences (M.Sc.)

En chimie

Juillet 2000

© Cédric Trolliet



QD

3

USB

2001

v.004

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Caractérisation par des méthodes physico-chimiques de solides organiques poreux  
synthétisés par la stratégie de la tectonique moléculaire.

Présenté par :  
Cédric Trolliet

à été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. Richard Giasson	président rapporteur
Pr. James D. Wuest	directeur de recherche
Pr. Hélène Lebel	membre du jury

Mémoire accepté le : .....

## SOMMAIRE

L'ingénierie des cristaux constitue l'une des entreprises les plus audacieuses de la science contemporaine. Son objectif est la construction de solides ordonnés par des méthodes rationnelles. Une sous-discipline importante de ce sujet général est la tectonique moléculaire, qui est basée sur la construction supramoléculaire en utilisant des molécules appelées « *tectons* », comme sous-unités. Ces molécules sont conçues pour s'associer fortement. Différentes catégories de *tectons* ont ainsi pu être synthétisées avec succès et leurs structures déterminées par diffraction des rayons X. Ces études ont établi que les matériaux tectoniques sont généralement poreux et analogues aux zéolites. La caractérisation détaillée des solides ainsi obtenus restait à effectuer afin de déterminer les propriétés physiques de ces matériaux.

Il ne s'agit pas dans ce mémoire de faire une sorte de catalogue exhaustif de spectres en tout genre, qui aurait été dénué d'intérêt et harassant à lire, mais au contraire d'en tirer la quintessence et de présenter des résultats qui s'appliquent à la grande famille des solides formés par la stratégie de la tectonique moléculaire avec pour chaque *tecton* certaines caractéristiques spécifiques et originales. Diverses techniques d'analyse ont donc été utilisées pour ce faire, techniques qui s'apparentent à celles employées de manière courante pour la famille des zéolites et ce, afin de pouvoir comparer leurs propriétés respectives.

Ces études, les premières du genre pour les matériaux tectoniques vont tenter de répondre tout d'abord aux premières questions de base. Il s'agissait de prime abord de savoir si des matériaux organiques poreux, maintenus par des liaisons hydrogène, sont suffisamment résistants pour être analysés par les techniques de caractérisation propres aux zéolites. Il est également important d'étudier la résistance des réseaux formés à l'intérieur de ces solides organiques en fonction du temps et de la température ainsi que d'analyser les molécules invitées piégées à l'intérieur de ces réseaux et d'examiner comment le réseau se comporte suite au départ de ces molécules.



C'est un vaste sujet de questions pour lesquelles ce mémoire apporte une contribution importante. C'est la première pierre à un édifice qui une fois formé donnera une image claire et précise de la structure physique de ce type de matériau et permettra ainsi de former une nouvelle génération de solides apte à remplir un rôle capital dans de nombreux domaines tels que la catalyse et la séparation.

## TABLES DES MATIÈRES

Sommaire .....	iii
Tables des matières .....	v
Liste des figures .....	ix
Liste des tableaux .....	xi
Liste des abréviations .....	xii
Remerciements .....	xiii
Dédicace .....	xv

## INTRODUCTION

Chapitre 1 : LA TECTONIQUE MOLÉCULAIRE .....	1
1.1 Introduction .....	1
1.2 Liaison hydrogène et organisation moléculaire .....	2
 Chapitre 2 : STRUCTURES ZÉOLITIQUES .....	 3
2.1 Introduction .....	3
2.2 Structure et assemblage tridimensionnels .....	4
2.3 Étude par analyse thermique du phénomène de déshydratation dans les zéolites .....	6
2.4 Principales utilisations des zéolites .....	9

Chapitre 3 : AGRÉGATION TECTONIQUE	
TRIDIMENSIONNELLE .....	10
3.1 Agrégation des tectons .....	10
3.2 Exemples d'architecture de réseaux tectoniques .....	13

Chapitre 4 : CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR	
L'ANALYSE STRUCTURELLE ET TECHNIQUES D'ANALYSE ...	17

4.1 Introduction .....	17
4.2 Analyse thermo-gravimétrique .....	17
4.3 Analyse enthalpique différentielle .....	18
4.4 Diffraction des rayons X et spectres de poudre .....	18
4.5 Techniques de SPM et AFM .....	19
4.6 Résonance magnétique nucléaire quantitative .....	22

## **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

Chapitre 5 : TECHNIQUES D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES ..	23
--	----

5.1 Analyse thermo-gravimétrique .....	23
5.2 Analyse enthalpique différentielle .....	24
5.3 Microscopie à force atomique .....	24
5.4 Nomenclature des tectons utilisés en fonction du type de réseau .....	25

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Chapitre 6 : ÉTUDE DES RÉSEAUX TECTONIQUES PAR ANALYSE THERMO-GRAVIMÉTRIQUE ..... 27

6.1	Allure générale des spectres et comparaison des structures amorphes et cristallines .....	27
6.2	Perte d'un seul type de molécule invitée .....	29
6.3	Perte de plusieurs types de molécules invitées .....	31
6.4	Corrélation entre RMN et ATG pour la quantification de la perte de molécules invitées .....	33
6.5	Analyse de la perte massique .....	34
6.5.1	Est-elle le reflet réel de la quantité de molécules invitées piégée à l'intérieur du réseau tectonique ? Analyse par isothermes .....	34
6.5.2	Facteurs de risques pour l'analyse thermo-gravimétrique : comportement temporel .....	35
6.6	Analyse de la résistance des réseaux tectoniques : utilisation en couplage de RMN et ATG pour évaluer le piégeage d'un solvant dans un tecton amorphe .....	38

### Chapitre 7 : ÉTUDE DES TECTONS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET DIAGRAMMES DE POUDRE ..... 42

7.1	Détermination de la cristallinité des tectons .....	42
7.2	Suivi de l'évolution de la structure du réseau tectonique, préparé par l'appareillage d'ATG, par l'analyse des diagrammes de poudre .....	43

Chapitre 8 : ÉTUDE DES TECTONS PAR DSC .....	46
8.1 Hypothèses sur les transitions observables .....	46
8.2 Analyse des transitions de phases : corrélation avec les résultats obtenus en ATG .....	46
Chapitre 9 : MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE .....	51
9.1 Microscopie à force atomique en mode contact .....	51
9.2 Comportement temporel : cas du tecton $T_5$ .....	52
9.3 Tentative d'explication de la vitesse d'échange dans le cas du tecton $T_3$ ....	53
Chapitre 10 : CONCLUSIONS .....	57
BIBLIOGRAPHIE .....	59

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Réseau formé par la zéolite faujasite, $\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ .....	6
<b>Figure 2</b> : Courbe schématique d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermo-gravimétrique pour une zéolite ne subissant pas de changement structurel majeur lors de la déshydratation .....	8
<b>Figure 3</b> : Courbes thermiques (ATG et DTA) de la scolecite : taux de montée en température de 20 °C / min .....	9
<b>Figure 4</b> : Assemblage diamantoïde de tectons .....	10
<b>Figure 5</b> : Représentation d'une partie d'un réseau diamantoïde présent dans le cristal du clathrate $\text{T}_3 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .....	12
<b>Figure 6</b> : Connectivité du tecton $\text{T}_6$ avec ses cinq voisins impliquant huit ponts hydrogène .....	13
<b>Figure 7</b> : Représentation selon l'axe $c$ de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton $\text{T}_4$ dans un mélange d'acide formique et dioxane .....	14
<b>Figure 8</b> : Porosité au sein du réseau du tecton $\text{T}_6$ . Une fraction des canaux parallèles selon les axes $a$ et $c$ de diamètre de 12 Å at 7 Å, respectivement .....	15
<b>Figure 9</b> : Représentation de la porosité au sein du réseau du tecton $\text{T}_6$ , selon les axes $a$ et $c$ , définie en faisant rouler sur la surface interne du réseau une boule virtuelle de respectivement 3.6 Å de diamètre. La surface est générée par la position du centre de la boule .....	16
<b>Figure 10</b> : Force inter-atomique exprimée en fonction de la distance de séparation pointe / surface de l'échantillon .....	22
<b>Figure 11</b> : Courbe d'analyse thermo-gravimétrique d'un échantillon amorphe du tecton $\text{T}_3$ .....	28
<b>Figure 12</b> : Courbe d'analyse thermo-gravimétrique de la structure cristalline d'un complexe d'inclusion (tecton $\text{T}_{3-1}$ ). Allure générale d'un spectre correspondant à la perte d'un seul type de molécule invitée .....	30
<b>Figure 13</b> : Courbe d'analyse thermo-gravimétrique de la structure cristalline d'un complexe d'inclusion (tecton $\text{T}_{3-3}$ ), contenant de l'acide propionique. La perte massique correspond aux molécules d'un même acide retenues de manière différente	

dans le réseau .....	31
<b>Figure 14</b> : Courbe d'analyse thermo-gravimétrique de la structure cristalline d'un complexe d'inclusion (tecton $T_4$ ). Allure générale d'un spectre correspondant à la perte de plusieurs types de molécules invitées .....	32
<b>Figure 15</b> : Courbes d'ATG obtenues pour le tecton $T_5$ , sous forme amorphe et cristalline .....	36
<b>Figure 16</b> : Courbe d'isotherme obtenue en ATG pour le tecton $T_5$ .....	36
<b>Figure 17</b> : Comportement temporel du tecton $T_{3-3}$ contenant de l'acide propionique. Expériences effectuées (courbes de bas en haut) immédiatement après séchage puis après 3 et 10 jours .....	37
<b>Figure 18</b> : Courbe d'ATG du tecton $T_9$ sous forme amorphe et non purifiée .....	39
<b>Figure 19</b> : Courbe d'ATG du tecton $T_9$ cristallisé dans DMF / toluène .....	40
<b>Figure 20</b> : Courbe d'ATG du tecton $T_9$ sous forme amorphe mais purifiée (dissous dans DMSO et précipité dans $CHCl_3$ ) .....	40
<b>Figure 21</b> : Courbe d'ATG de l'isotherme du tecton $T_9$ à 45 °C .....	41
<b>Figure 22</b> : Courbe d'ATG du tecton $T_{3-3}$ . Zones d'analyse par diagramme de poudre .....	44
<b>Figure 23</b> : Diagramme de poudre pour le tecton $T_{3-3}$ à température ambiante .....	45
<b>Figure 24</b> : Diagramme de poudre pour le tecton $T_{3-3}$ chauffé à 300 °C .....	45
<b>Figure 25</b> : Courbe d'ATG pour le tecton $T_{3-4}$ (cristallisé dans l'acide butyrique) ..	49
<b>Figure 26</b> : Spectre d'ATG pour le tecton $T_{3-3}$ dans lequel l'acide propionique a été remplacé par de l'acide butyrique .....	49
<b>Figure 27</b> : Courbe de DSC pour le tecton $T_{3-4}$ cristallisé dans l'acide butyrique ....	50
<b>Figure 28</b> : Courbe de DSC pour le tecton $T_{3-3}$ dans lequel l'acide propionique a été remplacé par de l'acide butyrique .....	50
<b>Figure 29</b> : Image de microscopie à force atomique d'un échantillon sec du tecton $T_5$ .....	54
<b>Figure 30</b> : Image de microscopie à force atomique du tecton $T_{3-3}$ .....	55
<b>Figure 31</b> : Image de microscopie à force atomique du tecton $T_{3-4}$ .....	56

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Nomenclature des tectons utilisés .....	25
<b>Tableau 2</b> : Comparaison des quantités d'acides présentes à l'intérieur du réseau formé par le tecton T <sub>3</sub> mesurées par ATG et RMN .....	33



## Liste des abréviations

AFM	Microscopie à force atomique
ATG	Analyse thermo-gravimétrique
DAT	Groupement diaminotriazine
DSC	Analyse enthalpique différentielle
DMF	Diméthylformamide
DRX	Diffraction des rayons X
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DTA	Analyse thermique différentielle
DTG	Analyse thermo-gravimétrique différentielle
IR	Infrarouge
LFM	Microscopie à force latérale
Me	Groupement méthyle
MFM	Microscopie à force magnétique
Ph	Groupement phényle
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SPM	Microscopie à balayage de sonde
STM	Microscopie à effet tunnel
UHV	Ultra haut vide

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement le Pr. James D. Wuest pour toute l'aide qu'il m'a apporté. Il a su admirablement faire partager sa passion de la tectonique moléculaire. Sa grande ouverture d'esprit et son vif intérêt pour la chimie-physique ont été une précieuse source de motivation pour moi.

Je tiens à remercier aussi les membres du groupe Wuest pour la synthèse des différents tectons, tout particulièrement le Dr Okba Saïed, et les groupes de recherche auprès desquels j'ai eu accès à l'appareillage nécessaire à mes études de caractérisation. Je citerai en premier lieu le groupe du Pr. Michel Armand et tout particulièrement le Dr Nathalie Ravet, pour ses conseils et sa précieuse aide ; je n'oublie pas non plus le groupe du Pr. Antonella Badia pour la microscopie à force atomique, un gros merci à Maritza Volel qui a eu la patience de travailler avec moi sur ces solides de manipulation fort délicate. Merci au Pr. François Brisse pour sa disponibilité et son enthousiasme vis à vis de ce projet. Pour finir, je remercie le groupe du Pr. Julian Zhu qui m'a permis de traiter la partie d'analyse enthalpique différentielle et auprès duquel j'ai toujours trouvé une source d'inspiration pour travailler sur de nouveaux projets de caractérisation.

Merci à Nathalie Morin, Hélène Sauriat-Dorizon et Sumitra Rajagopalan pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble durant ces deux ans et un remerciement tout spécial à Fatima Helzy pour m'avoir de plus épaulé durant l'élaboration de ce travail et pour sa charmante présence au laboratoire.

Il y a des êtres qui croisent le cours de votre vie et qui n'y laissent qu'un mince sillage ; il y en a d'autres qui en deviennent les architectes. Je dédie ce mémoire à mon amie Nathalie. Lorsque je t'ai rencontré, il y a huit ans de cela, je savais que nos destins ne pourraient plus jamais se dissocier et que chaque étape de ma vie serait empreinte de ton Sceau. Les sentiments se font fi des distances et abolissent le temps, tu m'en apportes à chaque instant le témoignage éclatant.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma famille, mes parents Bernard et Monique et ma sœur Karine pour toute l'aide et l'amour qu'ils m'apportent et sans qui rien n'aurait été possible.

*À Nathalie*

## 1

## La tectonique moléculaire

### 1.1 Introduction

La tectonique moléculaire est une sous-discipline de l'ingénierie des cristaux et se définit comme l'art et la science de la construction supramoléculaire utilisant des tectons comme sous-unités. En général, l'ingénierie des cristaux correspond à la construction et au stylisme rationnels de solides ordonnés.<sup>1</sup> Par définition, la nature et l'orientation des composantes d'un cristal vont déterminer l'ensemble de ses propriétés, quelles soient chimiques, magnétiques, électriques, mécaniques ou optiques. L'objectif est bien sûr de parvenir au contrôle total de la formation de ces solides, de créer l'ordre là où règne le désordre.

La tectonique moléculaire correspond à l'étude de molécules dont les interactions sont dominées par des forces spécifiques attractives et qui sont désignées pour former des assemblages d'agrégats avec des géométries contrôlées.<sup>2,3,4</sup> Les structures qui en résultent sont formées à partir d'un auto-assemblage spontané qui permet au chimiste de construire des architectures élaborées à partir de simples composants modulaires, soigneusement sélectionnés. Ces petits modules moléculaires portent le nom de « tecton » qui est dérivé du nom grec signifiant « constructeur ».<sup>5</sup>

## 1.2 Liaison hydrogène et organisation moléculaire

Les atomes, assemblage de particules élémentaires, et les molécules, assemblage d'atomes, représentent les deux premiers niveaux d'organisation de la matière mais les molécules, pas plus que les atomes, ne se rencontrent isolément. La matière que nous pouvons voir et toucher est un assemblage plus ou moins organisé d'atomes, d'ions ou de molécules en très grand nombre. Il existe de ce fait des forces qui se manifestent entre les molécules. Certaines d'entre elles sont générales (ex : forces de dispersion), d'autres sont associées à l'existence d'un dipôle (ex : forces de Keesom et de Debye) et d'autres enfin sont particulières à une classe bien précise de composés (ex : liaison hydrogène). Toutes cependant correspondent à la mise en jeu d'énergies faibles, beaucoup moins importantes que celles associées aux liaisons covalentes.

La liaison hydrogène ou liaison par pont hydrogène constitue une force attractive qui peut induire l'assemblage d'agrégats avec une géométrie contrôlée et de ce fait demeure une solution idéale pour l'assemblage des tectons. Cette liaison est assez forte pour assurer un haut degré d'association mais pas assez pour que l'association demeure irréversible. Les ponts hydrogène sont de plus directionnels, donc la géométrie des agrégats supramoléculaires sera prévisible. En biologie, la structure tridimensionnelle des protéines illustre merveilleusement la complexité des assemblages formés avec ce type de liaison.

La liaison hydrogène est notablement plus forte que les autres interactions dipôles-dipôles (forces de Keesom). Il y correspond des énergies de l'ordre de 10 à 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,<sup>6,7,8</sup> soit environ dix fois plus que dans les cas courants (il s'y ajoute d'autre part les forces de dispersion). De telles énergies d'interaction restent cependant assez faibles en regard des énergies des liaisons covalentes, qui se situent entre 200 et 400  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

C'est la présence d'un très grand nombre de liaisons hydrogène ou d'autres interactions similaires à l'intérieur des agrégats tectoniques qui est à l'origine de la stabilité de ces structures et qui peut expliquer leur exceptionnelle résistance.

## 2

## Structures zéolitiques

### 2.1 Introduction

Le terme zéolite fut créé par Cronstedt (1756) à partir des mots grecs ζεῖν qui signifie « bouillir » et λίθος qui désigne le mot « pierre », pour une catégorie de minéraux qui expulsent de l'eau lorsqu'ils sont chauffés et par conséquent semblent bouillir.<sup>9</sup> Ils sont parfaitement communs et bien connus en tant que fins cristaux dans les fissures de roches volcaniques ou en tant que masses de micro-cristaux d'origine sédimentaire. Ces beaux assemblages cristallins, dont certains peuvent atteindre une taille de plusieurs centimètres, sont très prisés par les collectionneurs de minéraux et ornent les vitrines des musées de nombreux pays de part le monde. Bien que jusqu'à présent plus de quarante espèces différentes aient été identifiées, quatre d'entre elles rivalisent de par leurs propriétés d'absorption avec leurs homologues synthétiques. Ce sont la chabazite, l'érieronite, et les célèbres faujasite et mordenite.<sup>10</sup>

En raison de leurs ressources naturelles importantes, les zéolites ont suscité un intérêt considérable depuis leur découverte. Leurs propriétés physiques et chimiques sont exceptionnelles et ont des applications dans de très nombreux domaines industriels et agronomiques.<sup>11</sup> Les zéolites sont connues depuis plus de deux cents ans, mais c'est seulement depuis les années cinquante que la communauté scientifique a commencé à s'intéresser de plus près aux propriétés de ces matériaux. L'intérêt a été croissant depuis les années soixante-dix, jusqu'au point où plus une seule revue scientifique ou presque ne paraît sans que nous trouvions à l'intérieur au moins un article traitant des zéolites.

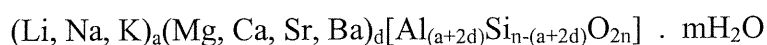
## 2.2 Structure et assemblage tridimensionnels

Une zéolite naturelle est un réseau alumino-silicate dont la structure contient des canaux remplis par de l'eau et des cations interchangeables. L'échange d'ions est possible à des températures allant de 25 °C à 100 °C tout au plus, et l'eau est perdue vers 250 °C et absorbée réversiblement à température ambiante.

Les unités de construction primaires pour la structure des silicates, comparables aux tectons pour la stratégie de la tectonique moléculaire, sont constituées de tétraèdres  $TO_4$ , où T est principalement du silicium. Dans les réseaux silicates ces unités sont liées de manière à former un réseau tridimensionnel dans lequel presque tous les atomes d'oxygène sont partagés par deux tétraèdres. Ce coefficient de partage défini par Zoltai en 1960 est par conséquent de deux ou légèrement inférieur. Si tous les tétraèdres comportaient en leur cœur un atome de silicium et le coefficient de partage était de deux, la formule chimique du réseau serait alors  $Si_nO_{2n}$ . Si on trouve à l'intérieur du tétraèdre quelques atomes d'aluminium, la formule devient :  $[Al_mSi_{n-m}O_{2n}]^m$  où la charge négative m est contrebalancée par des cations externes au réseau, usuellement K, Na, Ca et moins fréquemment Li, Mg, Sr et Ba.

Dans les zéolites synthétiques, la composition peut varier davantage avec l'ajout de cations tétraédriques tels que Ge, B ou P et de cations hors de réseau aussi variés que les complexes organiques (par exemple : tétraméthylammonium) ou des éléments alcalins, issus des terres rares ou alcalino-terreux.<sup>12</sup>

Par conséquent, la formule générale d'une zéolite naturelle est :



Les atomes placés entre crochets sont situés à l'intérieur du réseau alors que le reste constitue l'extérieur du réseau : cations et molécules d'eau. En règle générale,  $m \leq n$  et la seule contrainte est donnée par la condition  $Si \geq Al$ .

Les tétraèdres  $SiO_4^{4-}$  et  $AlO_4^{5-}$  ainsi formés constituent la structure de base. Leur structure tertiaire forme exclusivement des canaux uniformes et des cavités de dimensions moléculaires. Ils sont répétés selon les trois directions de la structure du réseau. La valence inférieure de l'aluminium comparativement à celle du silicium



créé un excès de charge négatif pour le réseau (un par atome d'aluminium) qui requiert par conséquent un cation pour contrebalancer la charge et maintenir l'électroneutralité de l'ensemble. Il faut remarquer que ces cations associés sont localisés à l'intérieur des pores et peuvent être changés sans modifier l'architecture du réseau.

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe de nombreuses variétés naturelles de zéolites <sup>13</sup> mais le fantastique développement de cette catégorie de matériaux a permis de donner naissance à des centaines de nouveaux composés synthétisés par cristallisation hydrothermique de solutions mères se présentant sous forme de gel. Pour quelques-unes de ces zéolites il est possible de changer, de manière modérée, le rapport Si / Al et le contre-ion durant leur synthèse.

L'un des intérêts principaux des zéolites est leur faculté à piéger à l'intérieur de leur réseau tridimensionnel des molécules dont la taille est bien sûr limitée par les dimensions des pores et des canaux. Certaines zéolites sont maintenant capables d'incorporer de larges molécules organiques. Par exemple la zéolite MCM-41 comporte, pour ce faire, des mésopores unidirectionnels de 20 Å.<sup>14,15,16,17</sup>

On peut schématiquement classer les zéolites selon trois tailles, et ce, en fonction du nombre d'atomes d'oxygène qui définissent l'ouverture des pores (8, 10 ou 12). Si leur composition chimique est très similaire, chaque zéolite possède sa structure cristalline propre et unique, et par conséquent ses propres propriétés physiques et chimiques.

Le volume disponible à l'intérieur des pores peut être assez élevé et atteindre, comme c'est le cas pour la famille des zéolites Linde A et X, plus de 50 %. Structurellement, la topologie des pores peut se résumer en trois catégories <sup>17</sup> : tri-directionnelle (faujasite, zéolithes X et Y, comportant de larges pores de 13 Å) ; bi-directionnelle (pentasil, silicalites et ZSM-5, pores de taille moyenne : 5.4 x 5.6 Å<sup>2</sup>) et uni-directionnelle (mordenite, large pore de 7.4 Å).

La Figure 1 présente une des structures les plus connues et des plus importantes de la grande famille des zéolites : la faujasite, de formule  $\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ , découverte par Damour en 1842.<sup>18</sup>

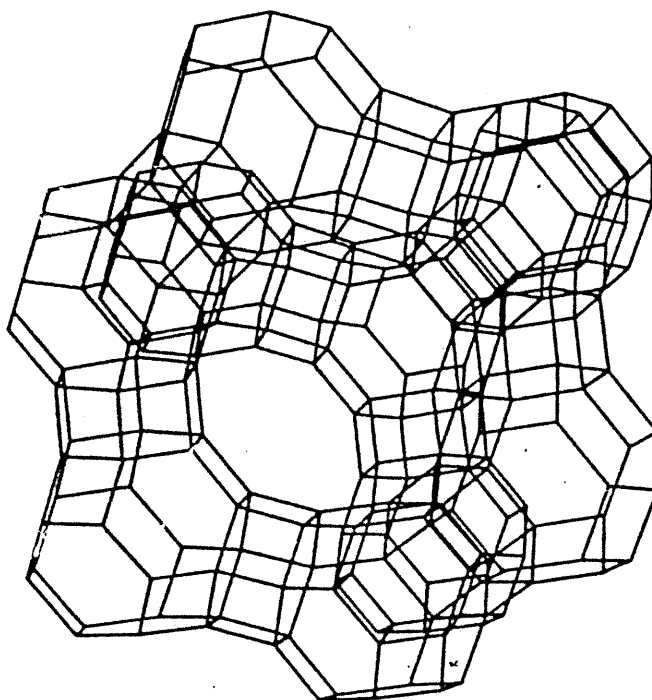


Figure 1. Réseau formé par la zéolite faujasite,  $\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.3 Étude par analyse thermique du phénomène de déshydratation dans les zéolites

La capacité de perdre des molécules d'eau à haute température (150 à 400 °C) et de les ré-absorber de l'atmosphère à température ambiante est une des propriétés qui caractérisent les réseaux silicates minéraux tels que les zéolites.<sup>13</sup> Par conséquent, l'analyse thermique aura une importance capitale dans les études physiques de ces matériaux. Une phase zéolitique, une fois qu'elle se trouve déshydratée (on emploie alors le terme « activée »), peut ré-absorber non seulement de l'eau, mais aussi des gaz, des vapeurs et des fluides, tout particulièrement s'ils sont constitués de molécules polaires. Cette capacité à absorber une grande variété de molécules est à l'origine des propriétés catalytiques des zéolites.

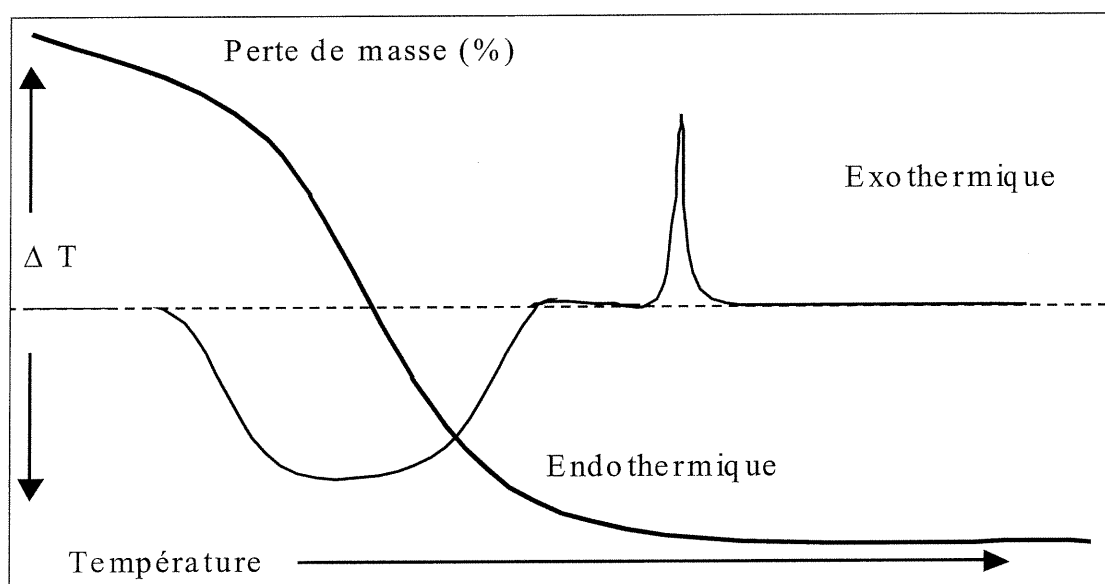
Si nous nous basons sur le comportement du matériau lors de la déshydratation, nous pouvons classer les zéolites en deux catégories :

- 1) Celles qui durant le processus de déshydratation ne montrent aucun changement majeur au niveau de leurs structures et arborent une perte de masse continue avec l'augmentation de la température. Les courbes obtenues en analyse thermique (principalement ATG, DTG, DTA et DSC) sont caractéristiques de structures zéolitiques tridimensionnelles et fortement rigides. C'est le cas de nombreuses zéolites synthétiques, les zéolites A et X par exemple, ainsi que des zéolites naturelles comme la chabazite, la faujasite ou la mordénite. Leur stabilité thermique s'étend généralement jusqu'à 700 ou 800 °C. Les dimensions des canaux dans les états hydraté et déshydraté restent sensiblement les mêmes. Après destruction thermique, une masse amorphe est obtenue.
  
- 2) Celles qui à contrario vont subir un changement structurel majeur lors de la déshydratation et montrer de ce fait nombre de discontinuités dans la perte de masse. Après déshydratation, ces zéolites sont transformées en métaphases plus ou moins stables.

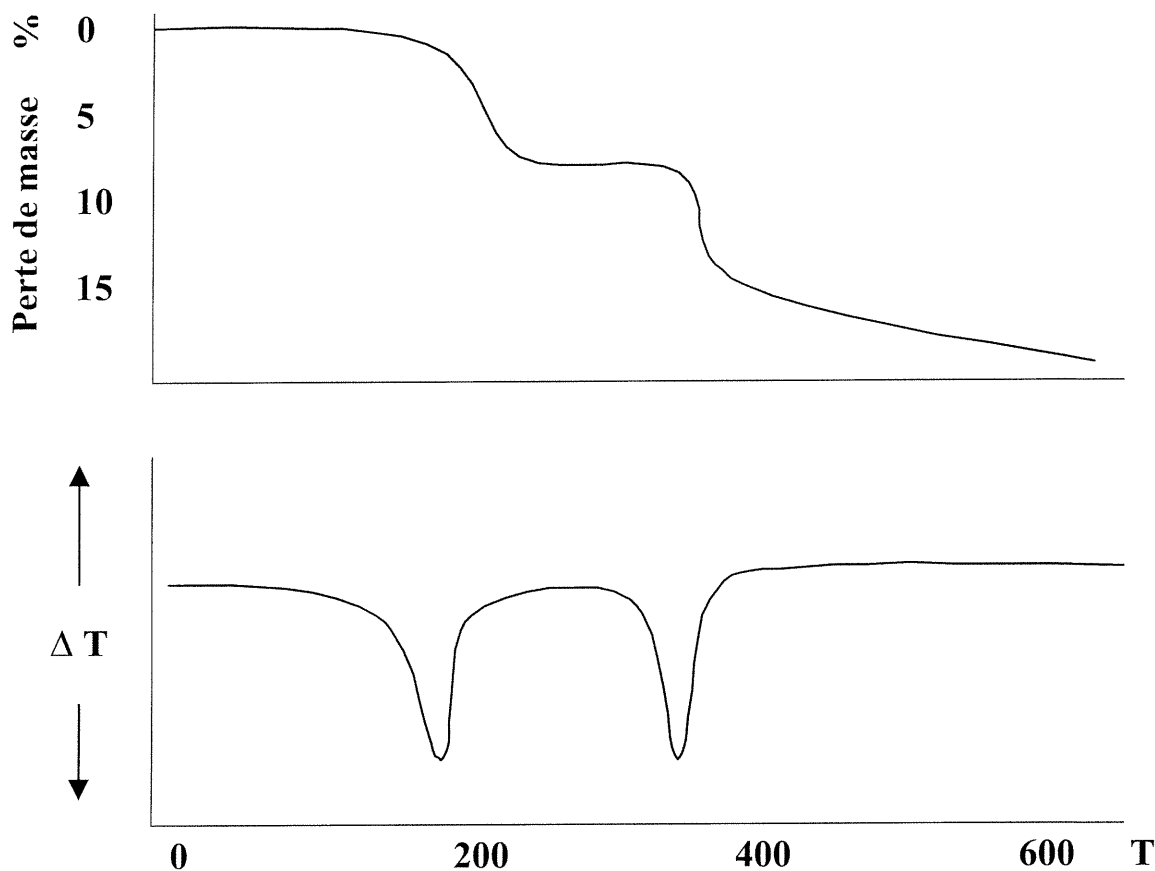
Pour les zéolites du premier groupe, les molécules d'eau sont arrangées de manière bien définie à l'intérieur des cavités, chaque groupe ayant une volatilité différente.<sup>10,13</sup> À basse température, la perte d'eau est généralement réversible pour ce genre de zéolites. Lorsque au contraire un changement structurel se produit, avec comme preuve, un mince pic endothermique en DSC et une brutale perte de masse en ATG, le matériau perd son caractère zéolitique. Il faut noter que les phénomènes de décationisation, dont l'étude est importante pour la catalyse, n'interviennent pas dans les analyses décrites précédemment. Seul la perte des molécules d'eau se produit. Ce type d'analyse thermique, que nous pouvons qualifier d'élémentaire pour ce qui est de la famille des zéolites, constitue la principale caractérisation de ces matériaux et le moyen le plus utilisé pour décrire une zéolite. Chaque spectre forme en effet une

véritable empreinte digitale de la structure étudiée. L'étude de la déshydratation est par définition stratégique car comme nous l'avons indiqué précédemment, seuls les états déshydratés sont actifs en catalyse.

Nous pouvons schématiser le comportement du premier groupe de zéolites de la façon illustrée sur la Figure 2. Le large pic endothermique correspond à la perte des molécules d'eau alors que le fin pic exothermique est dû à un changement de structure. Des exemples de courbes d'analyses thermiques de situations réelles sont données à Figure 3 pour illustrer le deuxième groupe de zéolites.<sup>10,13</sup>



**Figure 2.** Courbe schématisée d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermo-gravimétrique pour une zéolite ne subissant pas de changement structurel majeur lors de la déshydratation.



**Figure 3.** Courbes thermiques (ATG et DTA) de la scolecite : taux de montée en température de 20 °C / min.

## 2.4 Principales utilisations des zéolites

Les zéolites, bien connues pour leur utilisation en tant que tamis moléculaires, sont employées dans de nombreux processus industriels incluant le craquage, l'isomérisation des alcanes et la conversion du méthanol. Leur utilisation en tant que catalyseurs découle de leur structure poreuse très organisée, de la grande variété d'agencements disponible, de leur habilité à inclure ou exclure sélectivement des substrats et de leur faible coût. Leurs structures sont résistantes aux hautes températures et pressions ainsi qu'aux environnements corrosifs. Les sites catalytiques incorporés sont principalement des sites acides de Brønsted et Lewis.

## 3

## Agrégation tectonique tridimensionnelle

### 3.1 Agrégation des tectons

Les tectons peuvent être conçus à l'aide d'une approche modulaire dans laquelle un squelette moléculaire est modifié par l'attachement de nombreux petits sites connus pour participer à des motifs de ponts hydrogène résistants. L'un de ces motifs les plus caractéristiques est celui défini par les dimères de la 2-pyridinone et les hétérocycles associés. Nous pouvons schématiser cela en prenant, comme cela est présenté à la Figure 4, un tecton hypothétique **1**, qui est créé en utilisant des bras flexibles ou rigides pour connecter les quatre pyridinones (•) à un squelette tétraédrique. En raison de sa géométrie bien définie, ce type de tecton devrait s'associer pour former un réseau diamantoïde **2** ou un autre réseau tridimensionnel similaire par un processus d'auto-assemblage.

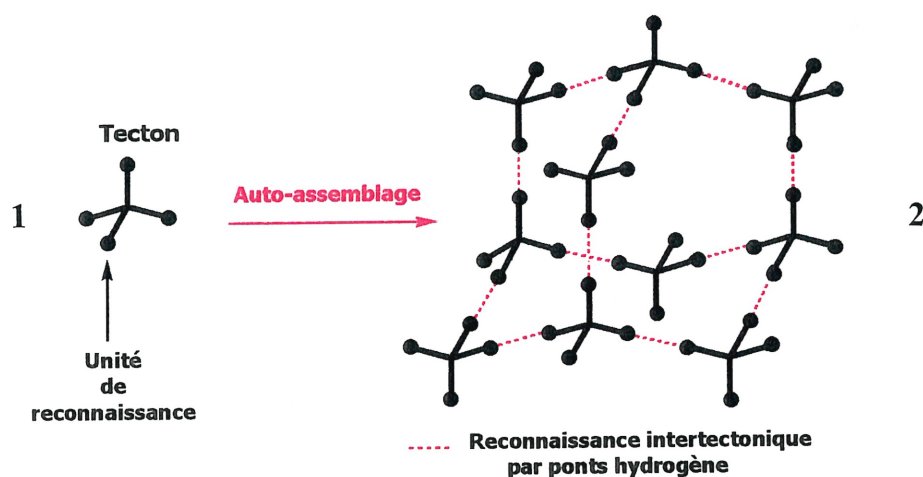
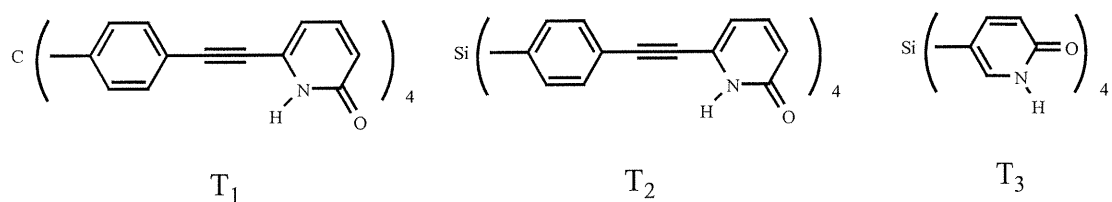


Figure 4. Assemblage diamantoïde de tectons.

La stratégie de la tectonique moléculaire permet de faire varier systématiquement la structure du tecton et donc de réaliser la construction de réseaux diamantoïdes étendus ou contractés. Nous pouvons de plus obtenir une grande variété de réseaux non diamantoïdes. Ces réseaux possèdent des caractéristiques associées le plus souvent aux zéolites et aux matériaux inorganiques similaires, incluant une haute intégrité structurale, de grands espaces potentiels, la présence de pores et de cavités et une grande habilité à inclure, exclure et échanger sélectivement des molécules invitées.

Par exemple, nous avons synthétisé<sup>5</sup> une série de tectons tétraédriques  $T_{1,2,3}$  et montré par étude de diffraction des rayons-X sur cristaux uniques qu'ils s'associent comme prévu pour donner des réseaux diamantoïdes. La séparation inter-tectonique dans ces réseaux, représentée par la distance entre les centres de deux tétraèdres adjacents, varie de 12 à 21 Å. Par conséquent, d'énormes espaces sont créés à l'intérieur de ces réseaux, espaces qui sont remplis par des réseaux diamantoïdes indépendants qui s'interpénètrent et par des molécules invitées (solvant) qui sont utilisées pour le processus de cristallisation.

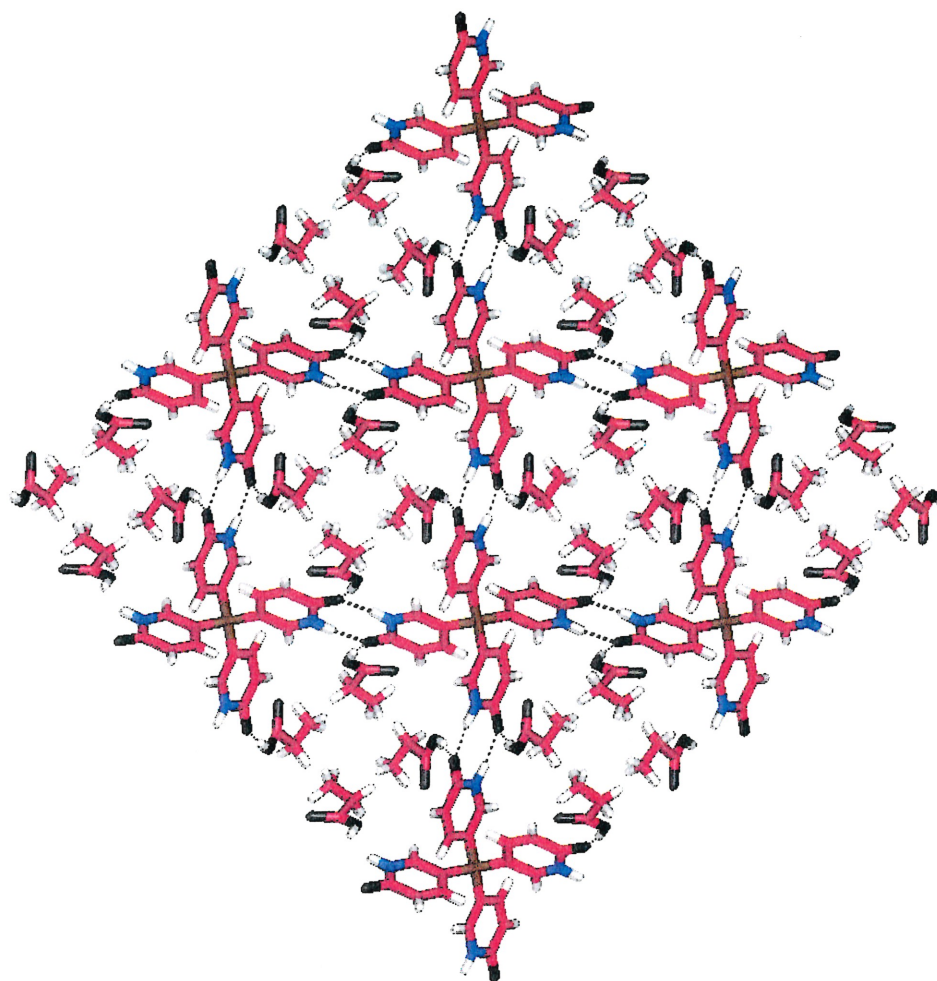


Les tectons cités ci-dessus forment des complexes d'inclusion de stœchiométrie approximative :

$T_1 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $T_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  et  $T_3 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Les distances intertectoniques sont suffisamment larges pour permettre au réseau d'être interpénétré respectivement 7, 8 et 2 fois. Le réseau diamantoïde conserve toutefois un remarquable degré d'ouverture.

Une étude détaillée des propriétés du tecton  $T_3$  sera présentée dans ce mémoire. Dans le complexe d'inclusion correspondant  $T_3 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , 53 % du volume du cristal est occupé par les molécules invitées d'acide propionique, qui sont situées dans des canaux carrés d'environ 6 Å de diamètre (Figure 5).<sup>19</sup>



**Figure 5.** Représentation d'une partie d'un réseau diamantoïde présent dans le cristal du clathrate  $T_3 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . Cette vue est parallèle à l'axe des canaux, montrant ainsi une section des canaux adjacents contenant des molécules invitées d'acide propionique. Les atomes de carbone sont représentés en rouge, ceux d'azote en bleu, les oxygènes en noir, les silicium en brun, les atomes d'hydrogène en blanc et les liaisons hydrogène sont présentées sous la forme d'une ligne pointillée.



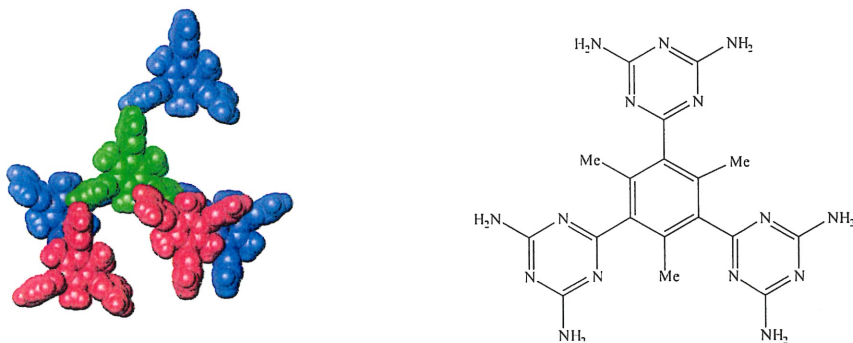
Les réseaux dérivés du tecton  $T_3$  se comportent comme des tamis moléculaires et sont suffisamment poreux pour permettre un échange rapide de molécules invitées. Les molécules invitées sont faiblement retenues au réseau par un seul pont hydrogène alors que chaque tecton est relié à ses voisins par huit ponts hydrogène. La superstructure est donc assez stable pour demeurer intacte durant l'échange.

Les matériaux conçus par la stratégie de la tectonique moléculaire présentent donc des caractéristiques comparables à celles des zéolites. Les solides organiques poreux, bien que plus chers et moins résistant aux conditions extrêmes que leurs homologues minérales, possèdent un avantage énorme qui résulte de notre capacité à styliser et systématiquement modifier la sous-unité tectonique, nous permettant ainsi d'obtenir une grande variété de solides dont la micro-porosité est prévisible.

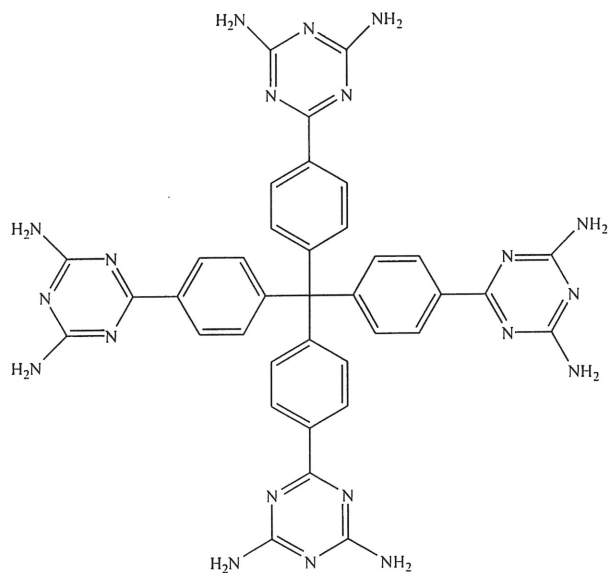
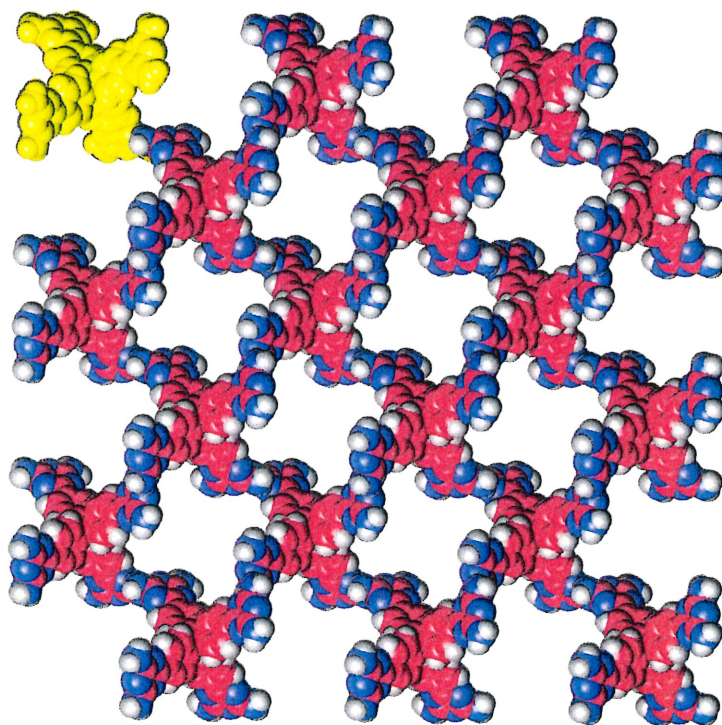
Les solides obtenus peuvent ainsi incorporer divers sites catalytiques complexes pouvant être actifs dans des conditions modérées et participer à de nombreuses réactions.<sup>20</sup> Ces sites ne se limitent pas, comme c'est le cas pour la majorité des zéolites, aux sites acides de Lewis et Brønsted, qui ne sont actifs qu'à haute température, et le réseau n'a de ce fait pas l'obligation d'être stable dans des conditions réactionnelles extrêmes.

### 3.2 Exemples d'architecture de réseaux tectoniques

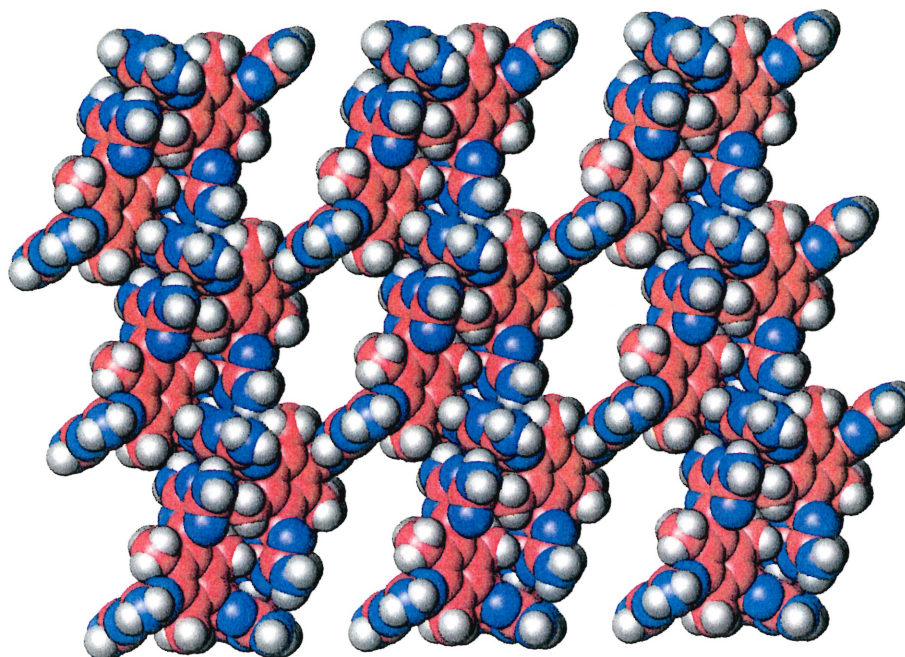
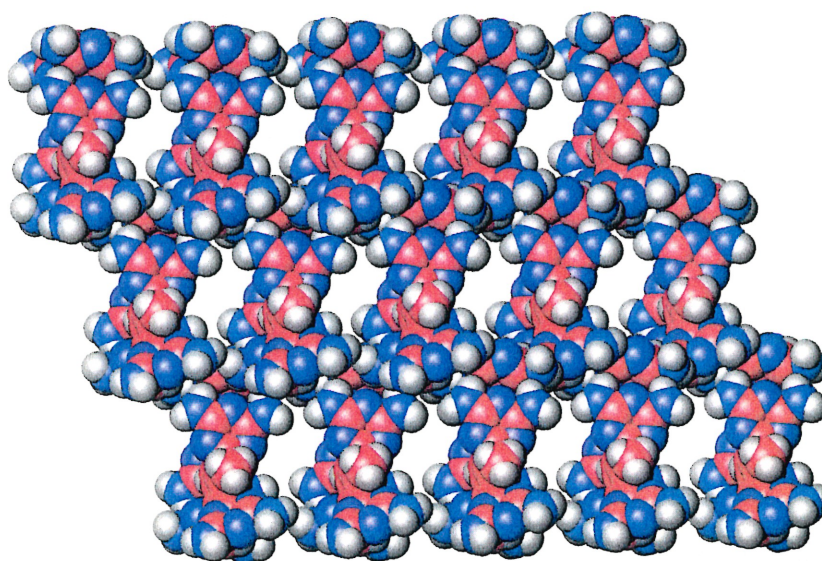
Les tectons sont retenus fortement entre eux par des liaisons hydrogène. Les exemples suivants illustrent la structure tridimensionnelle des réseaux ainsi formés.



**Figure 6.** Connectivité du tecton  $T_6$ <sup>21</sup> avec ses cinq voisins impliquant huit ponts hydrogène.

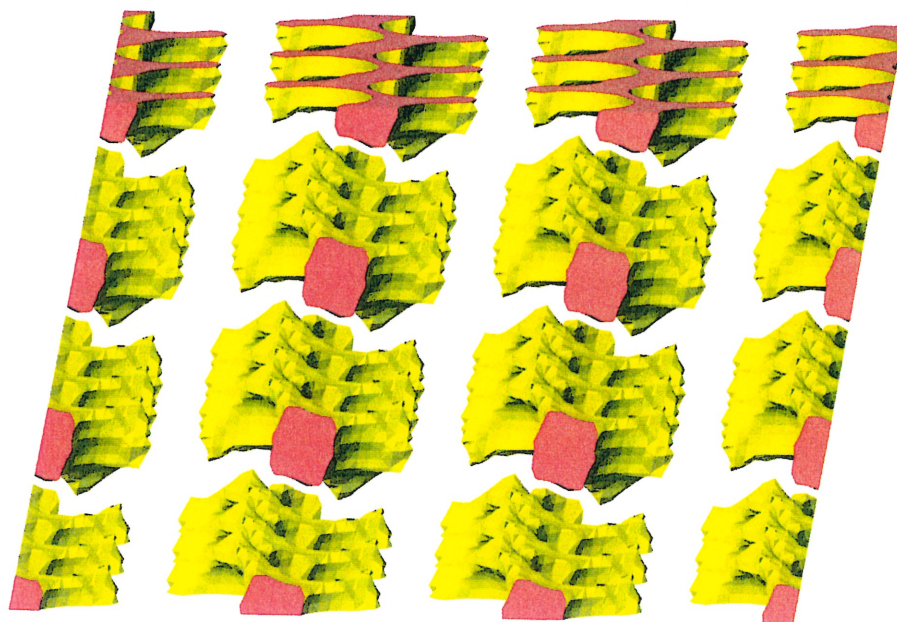
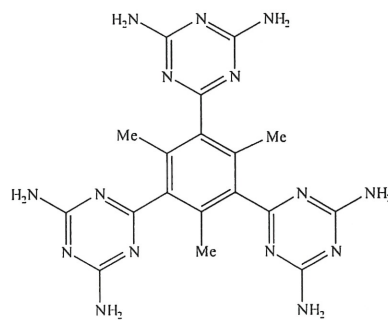
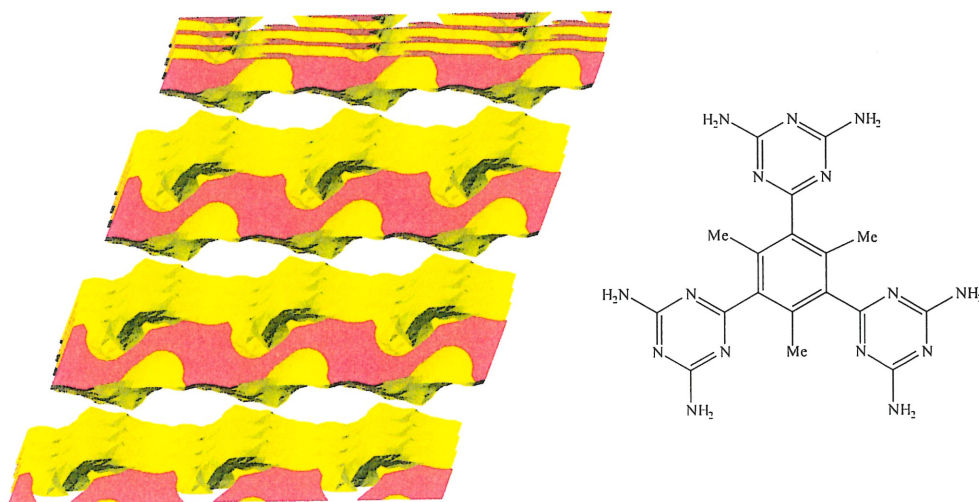
Tecton T<sub>4</sub>.

**Figure 7.** Représentation selon l'axe *c* de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton T<sub>4</sub> dans un mélange d'acide formique et dioxane.<sup>2</sup> Les molécules invitées ne sont pas indiquées.

Vue selon l'axe  $a$ Vue selon l'axe  $c$ 

**Figure 8.** Porosité au sein du réseau du tecton  $T_6$ .<sup>21</sup> Une fraction des canaux parallèles selon les axes  $a$  et  $c$  de diamètre de 12 Å et 7 Å, respectivement. 51 % du volume du solide est occupé par les molécules invitées.



Vue selon l'axe *a*Vue selon l'axe *c*

**Figure 9.** Représentation de la porosité au sein du réseau du tecton  $T_6$ ,<sup>21</sup> selon les axes *a* et *c*, définie en faisant rouler sur la surface interne du réseau une boule virtuelle de respectivement 3.6 Å de diamètre. La surface est générée par la position du centre de la boule.

## 4

## **Considérations générales sur l'analyse structurale et techniques d'analyse**

### **4.1 Introduction**

Les techniques courantes de caractérisation utilisées en chimie organique sont principalement la RMN en solution, la spectroscopie IR et la spectroscopie de masse. Ces techniques apportent généralement, en complément des études de diffraction des rayons X sur cristal unique, toutes les informations dont a besoin un chimiste pour travailler. Cependant une fois la synthèse et les caractérisations de base effectuées, certaines applications requièrent des informations d'ordre cinétique, mécanique et structurale au sens physique du terme. C'est à ce moment précis qu'interviennent des techniques physico-chimiques qui vont donner accès à des renseignements importants, comme par exemple le comportement thermique du matériau étudié en tant que structure tridimensionnelle et entité solide.

### **4.2 Analyse thermo-gravimétrique**

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG)<sup>22-25</sup> est basée sur la mesure de la perte de masse d'un matériau en fonction de la température. La mesure se fait avec une balance de très haute précision. L'un des intérêts de cet appareillage est de pouvoir contrôler totalement les conditions de l'expérience. Nous procédons donc à la mesure en pourcentage par rapport à la masse initiale de la perte de masse du

matériau en fonction d'un programme de température qui peut comporter tout aussi bien des montées, isothermes ou refroidissements, selon l'étude souhaitée.

### **4.3 Analyse enthalpique différentielle**

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) <sup>26-30</sup> est plus sensible que l'analyse thermique différentielle (DTA) <sup>31</sup>, qui elle est en règle générale couplée avec les mesures d'analyse thermo-gravimétrique grâce à un type d'appareil particulier qui enferme dans une enceinte isolée l'échantillon à analyser. Au lieu de simplement mesurer la différence de température qui se produit en fonction de l'évolution de l'expérience dans l'enceinte, la DSC permet l'obtention de mesures de très grande précision du point de vue thermodynamique, en comblant les écarts de température tout le long de l'expérience pour maintenir une température de l'ensemble constante.

Les transitions thermiques qui peuvent être observées de manière générale par cette technique sont les transitions vitreuses, la cristallisation et la fusion.

### **4.4 Diffraction des rayons X et spectres de poudre**

Les études de diffraction effectuées sur des cristaux uniques permettent d'obtenir des renseignements structuraux très détaillés. Lorsque ces études ne sont pas possibles en raison, par exemple, de la formation de micro-domaines cristallins, nous pouvons utiliser des clichés de poudre afin de déterminer la cristallinité du matériau.

Les échantillons étant broyés en poudre très fine, les informations tridimensionnelles des cristaux se trouvent réduites dans une seule dimension. Afin de réaliser cela, les cristallites des échantillons doivent d'abord présenter toutes les orientations possibles par rapport au faisceau de rayons X. En tournant ces échantillons solides autour d'un axe quelconque, il y aura à un certain moment une famille de plans particulière qui fera le bon angle  $\theta$  par rapport à cet axe et produira un faisceau diffracté. Il faut noter cependant que l'indexation de ces films de

diffraction est fonction du système cristallin et qu'elle ne s'applique qu'à des cas de symétries relativement simples.

#### **4.5 Techniques de SPM et AFM**

Les microscopes dits « d'exploration par balayage » ou SPM (scanning probe microscopes) constituent une famille d'instruments de nouvelle génération utilisée pour l'étude des propriétés de surface des matériaux.<sup>32</sup> Cette microscopie, qui inclut principalement la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie à effet tunnel (STM) ainsi que la microscopie à force magnétique (MFM) et la microscopie à force latérale (LFM), fournit des images quantitatives et tridimensionnelles de même que des mesures avec une résolution spatiale de quelques  $\mu\text{m}$  jusqu'à l'échelle atomique. Ces techniques bénéficient de manière considérable des progrès des hautes technologies issues de la course à la miniaturisation des circuits intégrés des microprocesseurs et sont donc en évolution très rapide. Les avantages de la microscopie SPM sont principalement les suivants :

- Mesures quantitatives de la rugosité de la surface.
- Obtention d'images proches de l'échelle atomique.
- Possibilité de faire des images de n'importe quelle surface solide.
- Mesure des forces physiques.
- Présentation des données de manière visuelle stupéfiante.

Toutes ces catégories de microscopes à balayage utilisent une sonde locale (sous forme de pointe) qui est balayée à la surface et comportent des éléments communs : un scanner piézoélectrique qui déplace l'échantillon sous la pointe (ou l'inverse, selon le cas), un système de repérage qui contrôle la position de la pointe, un système de positionnement qui amène la pointe dans le voisinage général de l'échantillon et bien entendu, une supervision générale par un système informatique qui contrôle le scanner, mesure les données et convertit les données en image.

Une très grande variété d'instruments est dorénavant disponible, capable de couvrir des applications allant de l'air ambiant à l'ultra haut vide (UHV). Parmi ces microscopies à champ proche, correspondant donc à des microscopies à balayage à l'échelle atomique, deux techniques sont particulièrement utilisées : La microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique. Leur principe est différent de la microscopie optique ou électronique. Elles nécessitent néanmoins des échantillons relativement plans, ce qui est fort heureusement le cas pour les matériaux issus de la tectonique moléculaire, qui se présentent sous la forme de cristaux de diverses formes mais dont les faces sont larges et bien définies.

Le microscope à effet tunnel, inventée en 1981<sup>33</sup>, fut le premier instrument à générer des images réelles des surfaces avec une résolution atomique et a valu le prix Nobel en physique à ses deux découvreurs, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer du centre IBM de Zurich. Elle peut être utilisée pour de nombreuses familles de matériaux, incluant les couches de silicium, les semi-conducteurs et les polymères. Les applications comprennent l'analyse des micro-défauts ou la morphologie de couches magnétiques ou de carbone. On peut examiner la topographie de la surface de couches de polymères et identifier les défauts structuraux sur des lentilles de contact. Cette technique utilise une des propriétés de la mécanique quantique selon laquelle il y a une probabilité non nulle pour les électrons de passer entre deux matériaux conducteurs séparés et placés à des potentiels électriques différents. Le courant tunnel dépend des propriétés électroniques des matériaux (propriétés électroniques locales) et décroît exponentiellement avec la distance, conduisant subséquemment à élaborer une véritable topographie de la surface analysée. Pour que l'effet tunnel se produise, il faut donc qu'à la fois l'échantillon et la pointe soient conducteurs ou semi-conducteurs. Cette technique n'est donc pas applicable à des matériaux isolants.

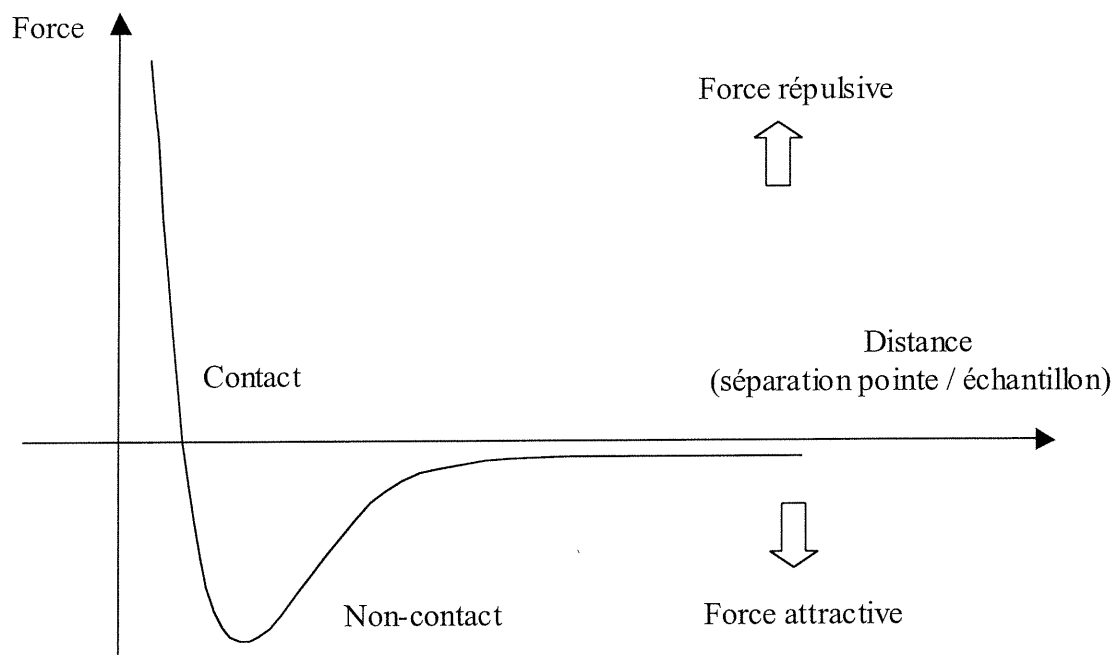
Les matériaux que nous utilisons étant des cristaux non-conducteurs, c'est à la microscopie à force atomique que nous avons du faire appel. L'information obtenue pour celle-ci est uniquement d'ordre topologique, les propriétés des atomes n'entrant pas en ligne de compte. La surface de l'échantillon est sondée à l'aide d'une pointe acérée d'une longueur de quelques  $\mu\text{m}$  et de moins de  $100 \text{ \AA}$  de diamètre. La pointe est localisée au bout d'un micro-levier d'environ  $100$  à  $200 \mu\text{m}$  de long. Les forces



entre la surface et la pointe de l'échantillon provoquent la déflexion du micro-levier. Un détecteur mesure cette déflexion durant le balayage de la pointe sur l'échantillon. La mesure de cette déflexion permet à l'ordinateur de générer une carte de la topographie de la surface. La microscopie à force atomique peut ainsi être utilisée pour l'étude d'isolants et de semi-conducteurs comme de conducteurs du courant électrique.

Plusieurs forces contribuent typiquement à la déflexion du micro-levier. La force la plus communément associée avec la microscopie à force atomique est la force de Van der Waals. La dépendance de cette force en fonction de la distance entre l'échantillon et la pointe est donnée à la Figure 10. On peut ainsi définir deux sortes de régimes :

- 1) En mode contact, la force inter-atomique entre le micro-levier et l'échantillon est répulsive et le micro-levier se trouve à quelques Å de la surface de l'échantillon.
- 2) En mode de non-contact, les interactions à longue distance de la force de Van der Waals font que la force inter-atomique entre le micro-levier et l'échantillon devient attractive. Dans ce cas-ci, le micro-levier se trouve de dix à plusieurs centaines d'Å de la surface de l'échantillon.



**Figure 10.** Force inter-atomique exprimée en fonction de la distance de séparation pointe / surface de l'échantillon.

#### **4.6 Résonance magnétique nucléaire quantitative**

Bien que la RMN soit une méthode utilisée pour l'analyse structurale des molécules individuelles, elle sert accessoirement à la détermination de la composition des mélanges. Cette application est possible lorsque les aires des signaux distincts en provenance de chaque constituant peuvent être mesurées séparément. La sensibilité et la précision varient suivant le type de noyau mais cette méthode est très intéressante dans la mesure où, contrairement par exemple à la chromatographie, il n'est pas nécessaire de procéder à une étape de normalisation préalable. Il n'y a de plus pas de risque de contamination de l'appareillage et cette technique est non-destructive.

## 5

## Techniques d'analyse physico-chimiques

### 5.1 Analyse thermo-gravimétrique

Les mesures ont été effectuées sur un appareil TGA7 de Perkin Elmer. Le matériau à étudier est placé dans une coupelle en platine, les quantités généralement utilisées étant de 20 à 40 mg. Le taux de chauffe standard est de 40 °C / min. On utilise un flux de gaz pour évacuer les composés formés en fonction de l'élévation de température afin d'éviter l'accumulation de produits de réaction. Ce gaz, dont le choix est fait à la discrétion de l'utilisateur, peut être seulement utilisé comme gaz porteur (azote ou argon) ou bien participer à l'expérience en elle-même pour observer des phénomènes d'oxydation par exemple.<sup>34</sup> L'utilisateur peut dans ce cas-ci composer son propre mélange gazeux dont il définit les fractions de chacun des éléments souhaités. Le débit de gaz est réglé grâce à une console. Le flux moyen est de 20 à 30 ml / min, et le gaz vecteur le plus couramment utilisé est l'azote. Celui-ci, pour des raisons de densité, de taille des molécules et de prix, est préféré à l'argon. Nous avons choisi un taux de chauffe de 10 °C / min afin de mieux observer les phénomènes thermiques. Cependant, nous avons effectué de nombreux tests à des taux de montées de 20, 40 et même 50 °C / min sur des tectons assez stables à l'air libre, sans toutefois noter de variation substantielle dans l'allure des courbes. Les échantillons ont été portés jusqu'à une température de 900 °C. Le gaz utilisé est l'azote.

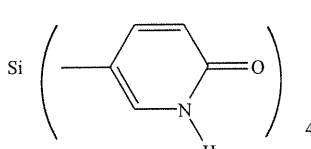
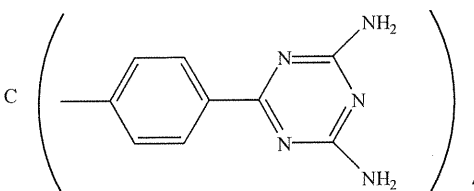
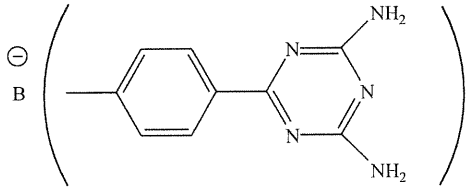
## **5.2 Analyse enthalpique différentielle**

Les mesures ont été effectuées sur deux types d'appareils : un DSC7 de Perkin Elmer et un DSC 2910 de TA Instruments. Le taux de montée en température a été fixé à 10 °C / min. La préparation des échantillons à analyser s'est faite en plaçant dans une coupelle hermétique en aluminium, préalablement percée pour nos expériences, une quantité allant de 0.56 à 2.3 mg du composé à étudier. Nous mesurons la variation des quantités de chaleur dégagées au cours de la montée en température qui était de 25 à 250 °C, en maintenant un courant d'azote à un débit de 30 ml / min.

## **5.3 Microscopie à force atomique**

Les images ont été prises à l'aide d'un appareil Nanoscope III<sub>a</sub> de Digital Instruments en opérant avec un mode utilisant une force constante d'application de la pointe sur l'échantillon. Le micro-levier utilisé était un modèle régulier (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et la constante de force était de 0.32 N / m.

## 5.4 Nomenclature des tectons utilisés en fonction du type de réseau

Formule	Molécules présentes dans le réseau	Nomenclature
$\text{Si} \left( \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right)_4$ 	Acide acétique Acide isovalérique Acide propionique Acide butyrique	$T_3$ $T_{3-1}$ $T_{3-2}$ $T_{3-3}$ $T_{3-4}$
$\text{C} \left( \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right)_4$ 	Acide formique Dioxane	$T_4$
$\text{B}^{\ominus} \left( \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right)_4$ 	Safranine DMSO	$T_5$

	DMSO	T <sub>6</sub>
	DMSO	
$R = P \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{NH}_2 \right)_3, 2\text{Cl}^-$	Toluène xylène	T <sub>7</sub>
$P \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me})_2 \text{---} \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{NH}_2 \right)_3$	DMSO	T <sub>8</sub>
	DMSO	T <sub>9</sub>
$\text{DAT} = \text{---} \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{NH}_2$		

Tableau 1. Nomenclature des tectons utilisés.<sup>35</sup>

## 6

## **Étude des réseaux tectoniques par analyse thermo-gravimétrique**

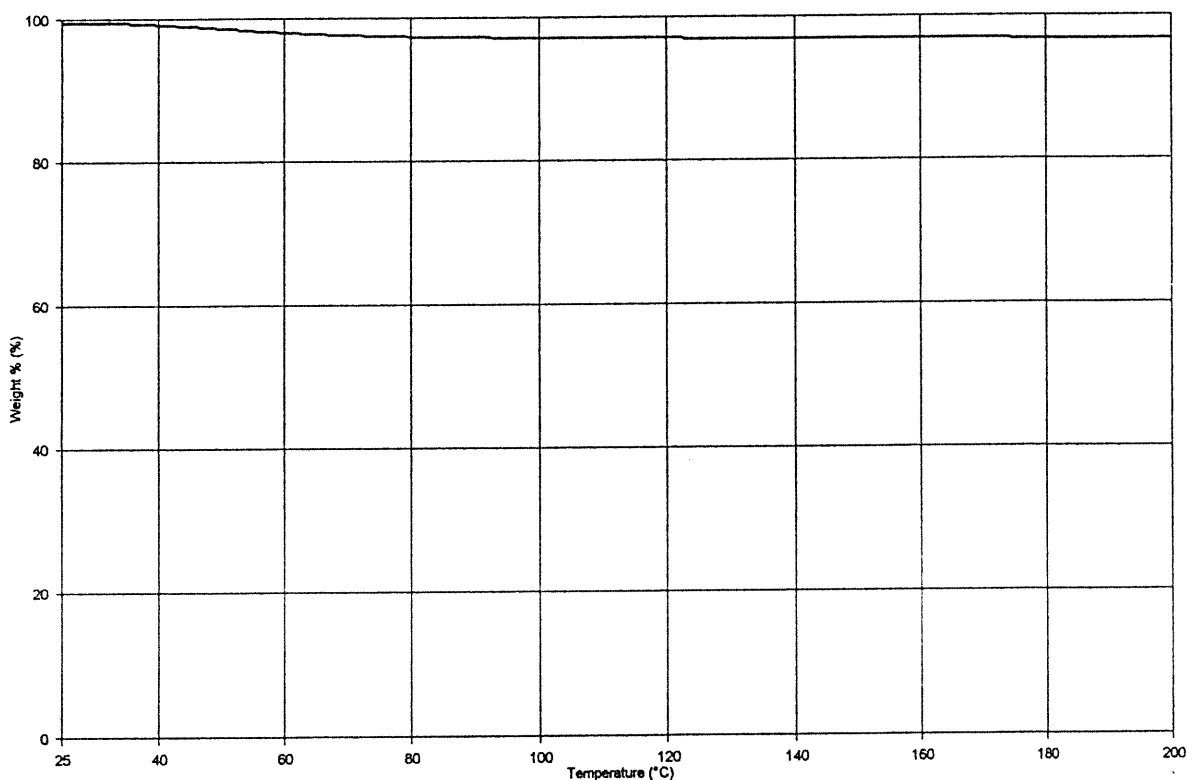
### **6.1 Allure générale des spectres et comparaison des structures amorphes et cristallines**

L'interprétation d'un spectre d'analyse thermo-gravimétrique peut quelque fois s'avérer assez subjective. Selon le type de matériau que l'on utilise, on peut assister à des phénomènes assez variés tels que l'oxydation, la perte de molécules invitées, la déshydratation ou la perte de certains groupements constituant le matériau. De plus la résistance des matériaux ou le type et la force des liens qui les relie peuvent considérablement varier.<sup>36</sup>

Nous sommes partis sur une hypothèse : la présence de molécules invitées en quantité assez importante, en regard des volumes disponibles calculés à l'aide des études de diffraction des rayons X sur des cristaux uniques, devrait somme toute se manifester dans une analyse de perte de masse en fonction de la température. Il se pourrait que le réseau soit suffisamment résistant pour contenir ses molécules invitées, les retenir jusqu'à un certain point et conserver, avant de se décomposer entièrement, une structure semi-rigide.

Bien entendu, afin d'extrapoler le résultat de la structure cristallisée, il fallait effectuer l'analyse de l'échantillon sous forme amorphe, c'est à dire sans la présence de molécules invitées et sans structure organisée. Cette étape est nécessaire bien sûr pour éviter d'interpréter certaines pertes de masse que nous pourrions observer lors de l'analyse de la structure cristalline comme étant due à la perte de molécules invitées alors que ces phénomènes seraient présents au sein de la structure amorphe.

Une étude systématique a été menée pour toutes les familles de tectons qui étaient susceptibles d'être étudiées de façon rigoureuse en ATG. Il en ressort que dans la zone que l'on attribue à la perte de molécules invitées, il n'y a strictement aucun phénomène qui intervient et une perte de masse négligeable pour les échantillons amorphes. Autrement dit, on assiste à la démonstration d'une très bonne stabilité thermique qui permet donc de s'intéresser de plus près et sans erreur d'interprétation au cas obtenu pour le matériau cristallisé, contenant des molécules invitées. La destruction thermique des composés amorphes se produit, identiquement aux composés cristallisés, à des températures avoisinants les 400 °C. Un exemple pour la structure amorphe du tecton  $T_3$  est donné à la Figure 11.



**Figure 11.** Courbe d'analyse thermo-gravimétrique d'un échantillon amorphe du tecton  $T_3$ .



## 6.2 Perte d'un seul type de molécule invitée

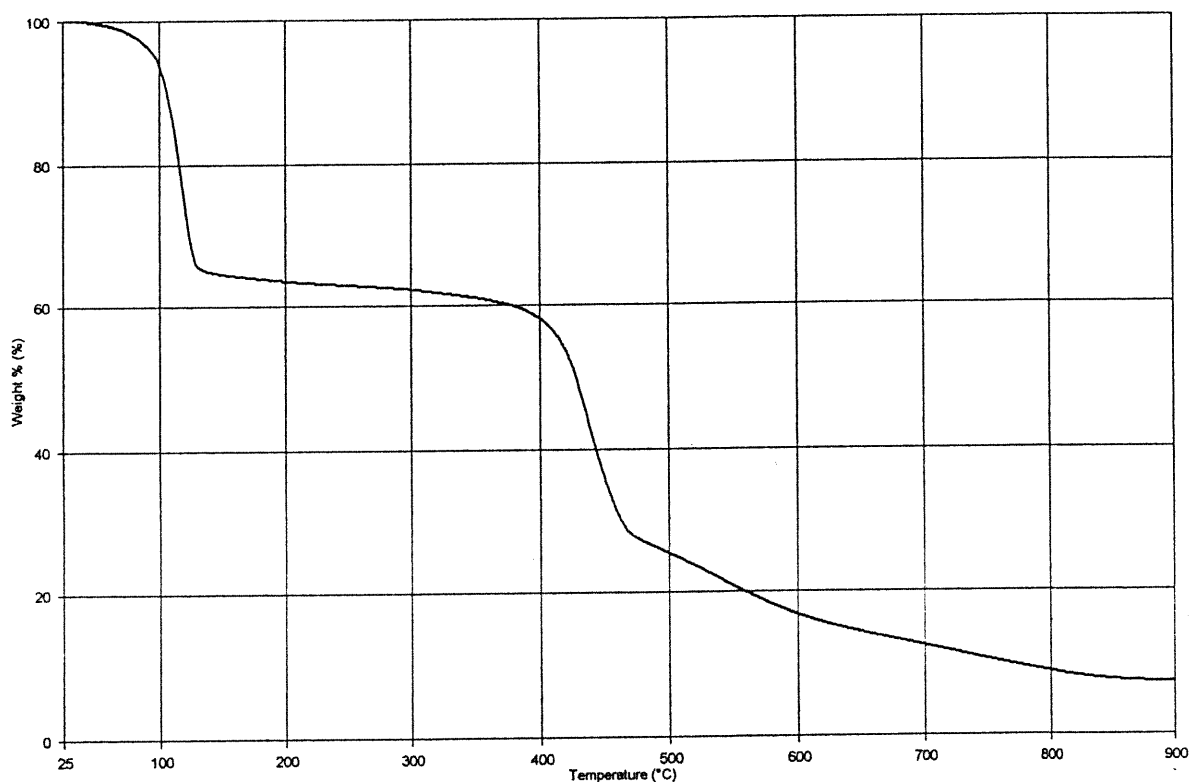
Selon le type de tecton, la cristallisation peut se faire dans un ou plusieurs solvants. De même, on peut inclure diverses molécules invitées dont le type et la taille dépendent assurément de la taille des cavités formées. L'étape de cristallisation est très complexe ; par conséquent, des quantités modestes pour chaque type de tecton sont donc disponibles sous forme cristallisée. Afin d'assurer une rigueur totale dans nos résultats, chaque expérience a été répétée à au moins deux reprises et sur des composés cristallisés de façon indépendante, pour l'ensemble des tectons. Il faut tout de même remarquer que les résultats sont chaque fois totalement reproductibles, ce qui reste assez inattendu en raison des très faibles masses de produit utilisées pour chaque analyse (0.5 à 2 mg) et des problèmes « structuraux » liés à certains types de tectons, comme cela sera expliqué ultérieurement.

Dans le cas d'un tecton contenant un seul type de molécule invitée (ex :  $T_3$ ), on observe en ATG une seule perte de masse dans la zone de 25 à 200 °C, suivi d'un palier qui s'étend jusqu'à environ 400 °C. Une perte finale se situe pour l'ensemble des tectons dans une zone allant de 400 °C à 500 °C, ce qui correspond à la décomposition du matériau et se suit visuellement lors de l'analyse, par une transformation en suie noire très rapide. Il faut remarquer qu'à ce point des études, le cristal semble conserver toute son intégrité physique jusqu'à cette zone de décomposition.

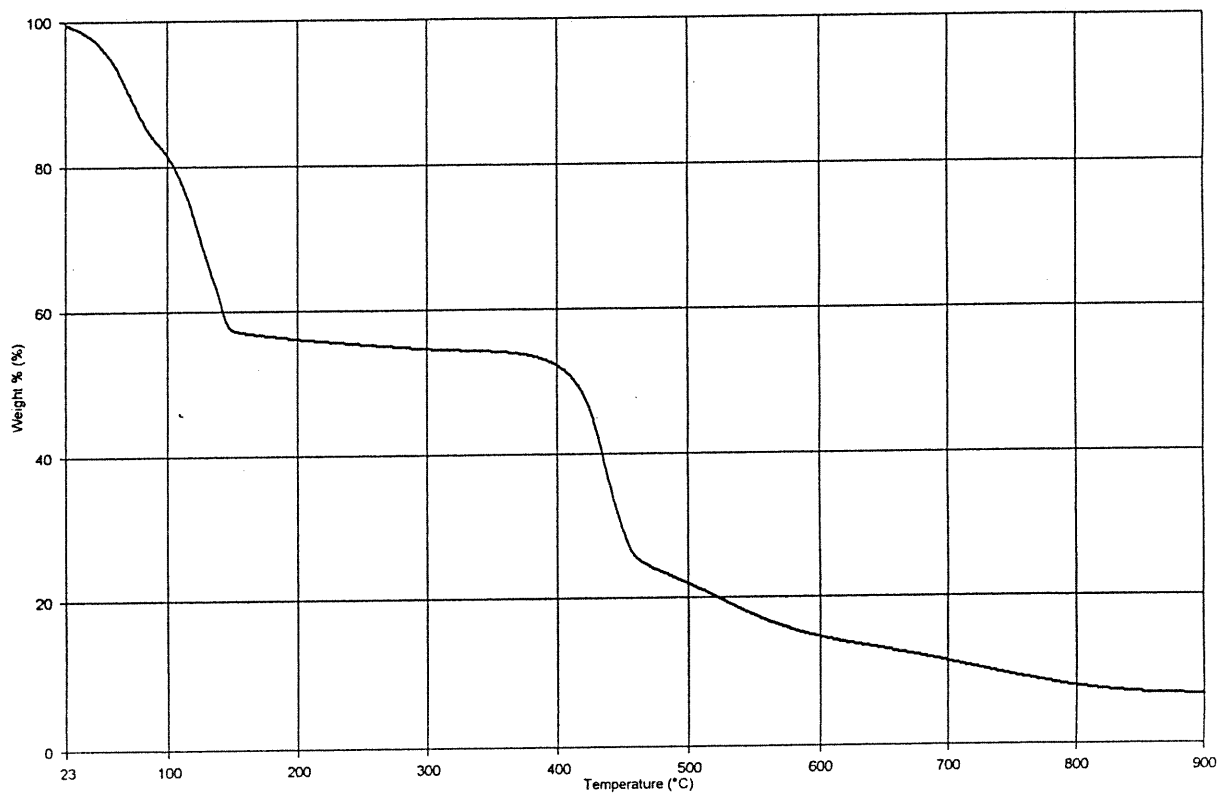
La présence d'un résidu carboné difficilement évacuable, et ce, même en augmentant de façon substantielle le flux d'azote jusqu'à 60 ml / min, suite à la destruction thermique du cristal, a pour conséquence le fait que la masse n'atteigne pas la valeur de zéro lorsque l'on atteint la température de 900 °C. Des expériences menées sous un flux d'oxygène permettraient bien évidemment de brûler ce résidu carboné.

Un spectre représentatif de l'allure générale obtenue pour cette catégorie de composé est donné à la Figure 12 et correspond au tecton  $T_{3-1}$ . Du fait de l'excellente reproductibilité des résultats, on peut alors essayer de comprendre certains phénomènes observés lors de la perte attribuée au départ des molécules invitées.

Prenons le cas du tecton  $T_3$ . Ce tecton peut être cristallisé directement dans différents acides. Si dans certains cas cette perte est franche et bien définie, lorsqu'on change de type d'acide à l'intérieur du réseau, il y a présence d'une perte en plusieurs étapes subtiles, comme si toutes les molécules d'acide n'étaient pas retenues de la même manière à l'intérieur des cavités : certaines, plus mobiles, partent les premières et les autres, retenues au réseau par des ponts hydrogène, ne sont évacuées qu'au moment où l'on approche du point d'ébullition de l'acide. Ce léger fléchissement dans la perte de masse est totalement reproductible. Il est à noter que l'expérience se faisant sous un flux d'azote, on obtient une sorte de petit effet de vide qui se manifeste par le départ des molécules invitées légèrement avant leurs points d'ébullition respectifs. Un exemple illustrant ce principe de rétention de molécules différemment liées au réseau tectonique est représenté à la Figure 13.



**Figure 12.** Courbe d'analyse thermo-gravimétrique de la structure cristalline d'un complexe d'inclusion (tecton  $T_{3-1}$ ). Allure générale d'un spectre correspondant à la perte d'un seul type de molécule invitée.

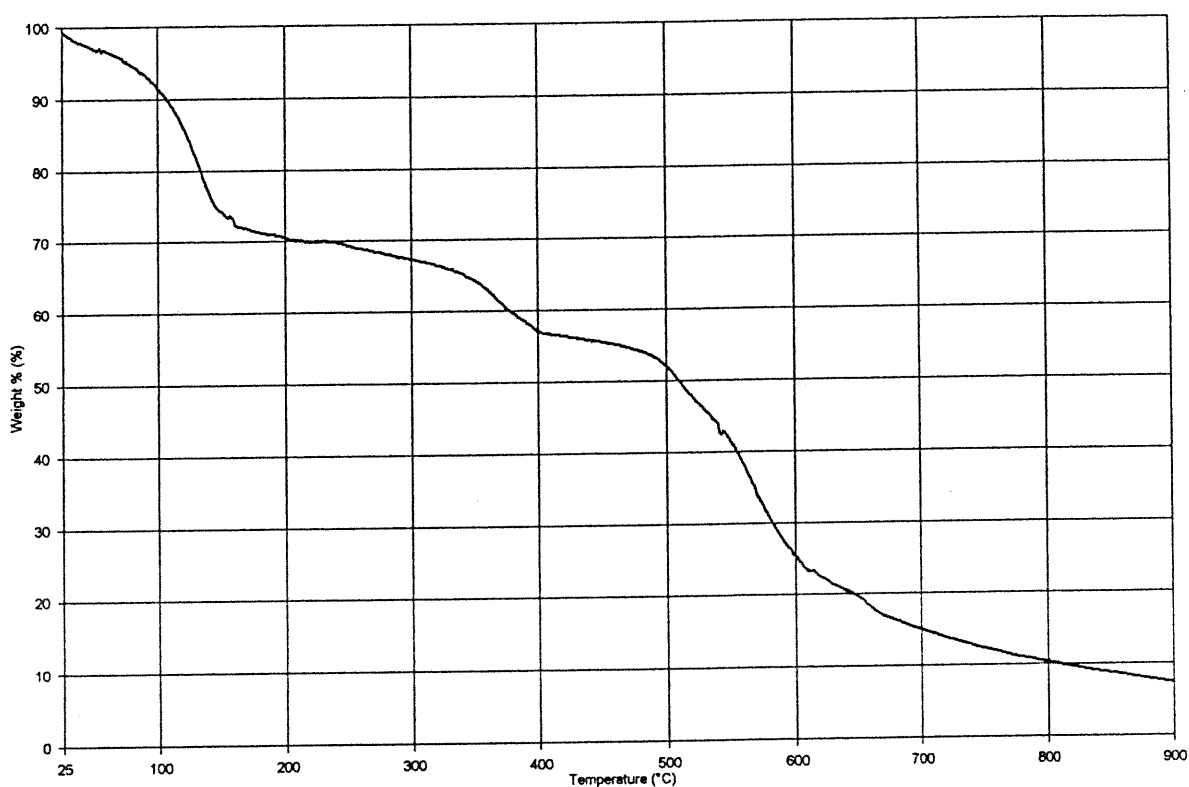


**Figure 13.** Courbe d'analyse thermo-gravimétrique de la structure cristalline d'un complexe d'inclusion (tecton  $T_{3.3}$ ), contenant de l'acide propionique. La perte massique correspond aux molécules d'un même acide retenues de manière différente dans le réseau.

### 6.3 Perte de plusieurs types de molécules invitées

Dans le cas par exemple du tecton  $T_4$  où l'on se trouve en présence de plusieurs solvants de co-cristallisation, il restait à savoir quelle serait l'allure du spectre.

On obtient en fait un résultat totalement similaire au cas précédent à ceci près que la perte massique attribuée au départ des molécules invitées se fait en plusieurs paliers bien définis, qui correspondent au départ de chaque type de solvant. Dans ce cas, certaines molécules invitées sont tellement fixées au réseau tectonique que leur départ aura lieu bien après le point d'ébullition de la molécule concernée, ce qui présente une grande similarité avec les zéolites. Un exemple pour le cas du tecton T<sub>4</sub> est présenté à la Figure 14.



**Figure 14.** Courbe d'analyse thermo-gravimétrique de la structure cristalline d'un complexe d'inclusion (tecton T<sub>4</sub>). Allure générale d'un spectre correspondant à la perte de plusieurs types de molécules invitées.

## 6.4 Corrélation entre RMN et ATG pour la quantification de la perte de molécules invitées

Afin de prouver que la perte massique observée lors des analyses d'ATG correspond bien au départ des molécules invitées, il s'offrait à nous une solution très simple : la comparaison avec la RMN quantitative en solution. Pour le cas, par exemple, du tecton T<sub>3</sub>, on a donc procédé à la mesure de la quantité d'acide présente dans le cristal. Chaque fois la RMN et l'ATG étaient effectuées à partir de la même source d'échantillon. Le Tableau 2 présente les résultats obtenus et l'extraordinaire similitude des mesures.

La technique de RMN a de plus été utilisée pour prouver la présence ou l'absence de molécules invitées et mesurer en quelque sorte la cinétique de départ de ces molécules. Ceci démontre sans équivoque l'hypothèse émise sur la cause du décalage du départ des molécules d'acide dans le cas du tecton T<sub>3</sub> (un seul type de molécule invitée mais plusieurs groupes d'acide interagissant de manière différente dans les cavités du réseau tectonique). On a ainsi prouvé l'hypothèse initiale qui attribuait la première perte massique au départ des molécules invitées puisqu'il n'y a plus aucune trace de l'acide dès la fin de cette perte.

**Tableau 2.** Comparaison des quantités d'acides présentes à l'intérieur du réseau formé par le tecton T<sub>3</sub> mesurées par ATG et RMN.

Type d'acide	Mesure obtenue en ATG	Mesure obtenue en RMN
Acétique	38 % ± 1 %	38 % ± 2 %
Isovalérique	40 % ± 1 %	40 % ± 2 %
Propionique	42 % ± 1 %	42 % ± 2 %
Butyrique	44 % ± 1 %	46 % ± 2 %

## **6.5 Analyse de la perte massique**

### **6.5.1 Est-elle le reflet réel de la quantité de molécules invitées piégée à l'intérieur du réseau tectonique ?**

#### **Analyse par isothermes**

Comme nous l'avons vu précédemment, la technique de RMN quantitative nous a montré que la perte massique observée en ATG correspond bien au départ des molécules invitées ; mais est-ce bien le cas pour toutes les familles de tectons ? Il se pourrait en effet que certaines molécules invitées soient fixées de manière très forte au réseau tectonique ou tout simplement coincées à l'intérieur des cavités par une modification de l'architecture de la structure cristalline résultant par exemple de l'élongation de la maille selon un ou plusieurs axes. Le résultat qui en découlerait serait la perte d'une partie seulement des molécules invitées avant la destruction thermique. Le matériau pourrait tout aussi bien devenir amorphe et bloquer dans sa structure totalement ou partiellement désordonnée une partie des molécules invitées.

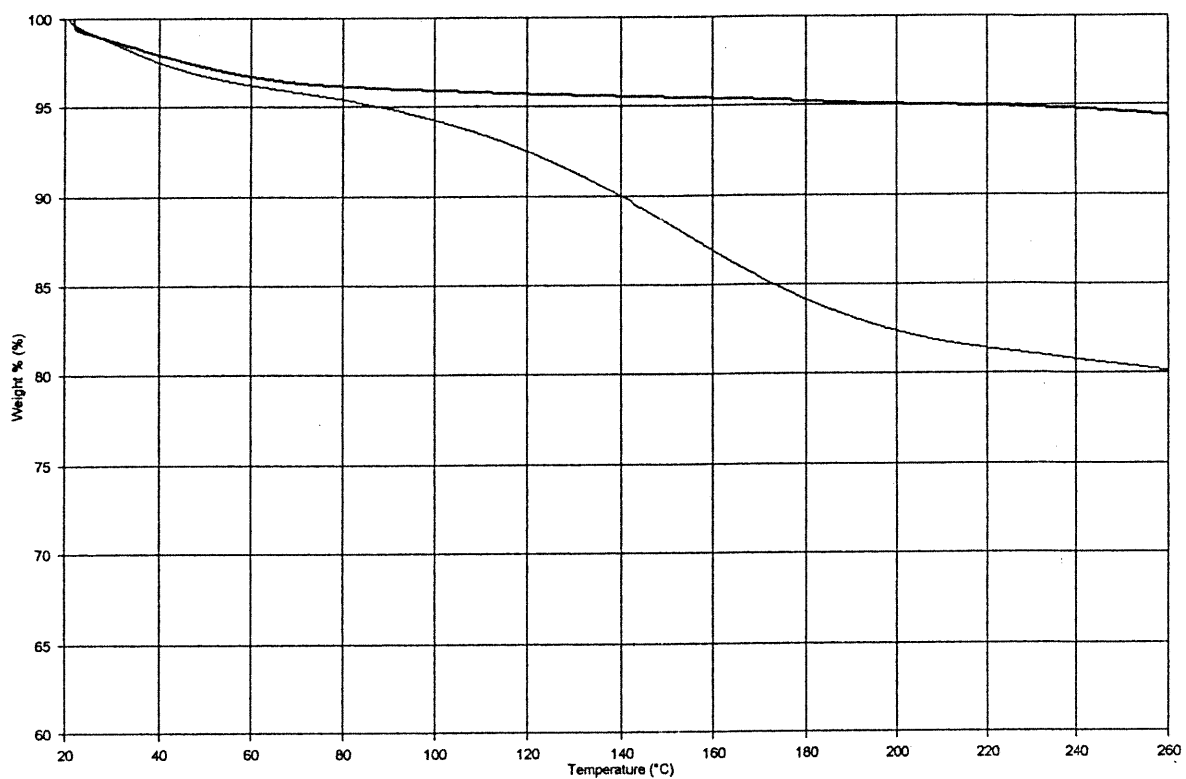
Face à cette question, une analyse par isotherme semble s'imposer car elle permettrait, en se fixant à certaines plages de température, de vérifier si la totalité des molécules invitées est partie. Bien que la montée en température soit assez faible (10 °C / min), si ces molécules sont très bien ancrées au réseau, nous aurons atteint la décomposition du matériau bien avant de les avoir complètement évacuées.

Pour des structures comme le tecton T<sub>3</sub>, les isothermes démontrent que la perte massique préalablement obtenue correspond bien à la totalité des molécules invitées. Il faut noter de plus qu'il n'y a pas de dégradation du matériau suite au départ de ces molécules et que l'on retombe sur le palier. On a procédé à des isothermes successives sur des température s'étalant de 25 °C à 250 °C couvrant ainsi toute la zone de la première perte de masse. Ces expériences ont été menées sur des périodes de 24 heures.

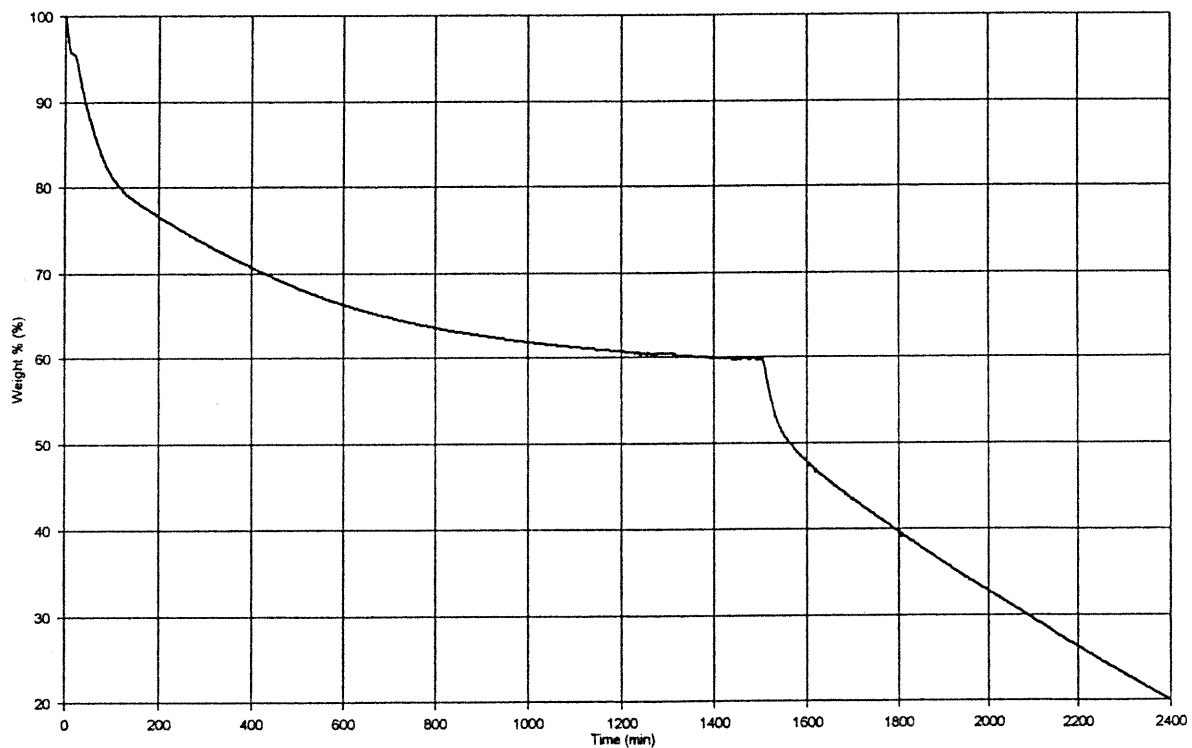
C'est le cas du tecton  $T_5$  qui posait un sérieux problème du fait qu'exceptionnellement, les résultats obtenus en RMN et ATG ne concordent pas : 20 % de perte en ATG contre près de 40 % prévu par la RMN et la diffraction des rayons X (calcul du type et du nombre de molécules invitées présents dans les cavités du réseau tectonique). L'isotherme effectuée sur le palier (à 250 °C donc antérieur au début de la perte correspondant à la décomposition du matériau) montre une perte massique de 40 %. Le DMSO présent en tant que molécule invitée est donc extrêmement bien ancré au réseau et son départ s'effectue seulement en partie avant la décomposition du matériau. Cette expérience s'est déroulée sur plus de 48 heures et montre donc la cinétique très lente de départ du solvant. La montée en température s'est faite de 25 °C à 250 °C à 10 °C / min, puis isotherme à 250 °C jusqu'à ce que nous obtenions un palier où il n'y ait plus aucune variation de masse, et enfin, montée en température à 300 °C là où la décomposition commence et isotherme à 300 °C. Les Figures 15 et 16 montrent respectivement les courbes ATG pour le tecton  $T_5$ , matériau amorphe et cristallin, puis la courbe d'isotherme. Il faut noter que dès que la décomposition est amorcée, le processus est irréversible.

### **6.5.2 Facteurs de risque pour l'analyse thermo-gravimétrique : comportement temporel**

Afin de confirmer la validité exacte de nos résultats, nous avons effectué des tests pour observer le comportement temporel des tectons. Il s'agit en effet de solides organiques poreux formant des réseaux, comparables à ceux des zéolithes dans le sens où ils sont capables de piéger des molécules invitées. Une partie de ces molécules est bien ancrée à l'intérieur des cavités. Une autre partie se situe juste à la surface du solide et s'évapore donc presque instantanément et de ce fait n'est pas prise en considération lors des analyses de RMN ou d'ATG. Une troisième partie se situe à l'interface des deux précédentes.



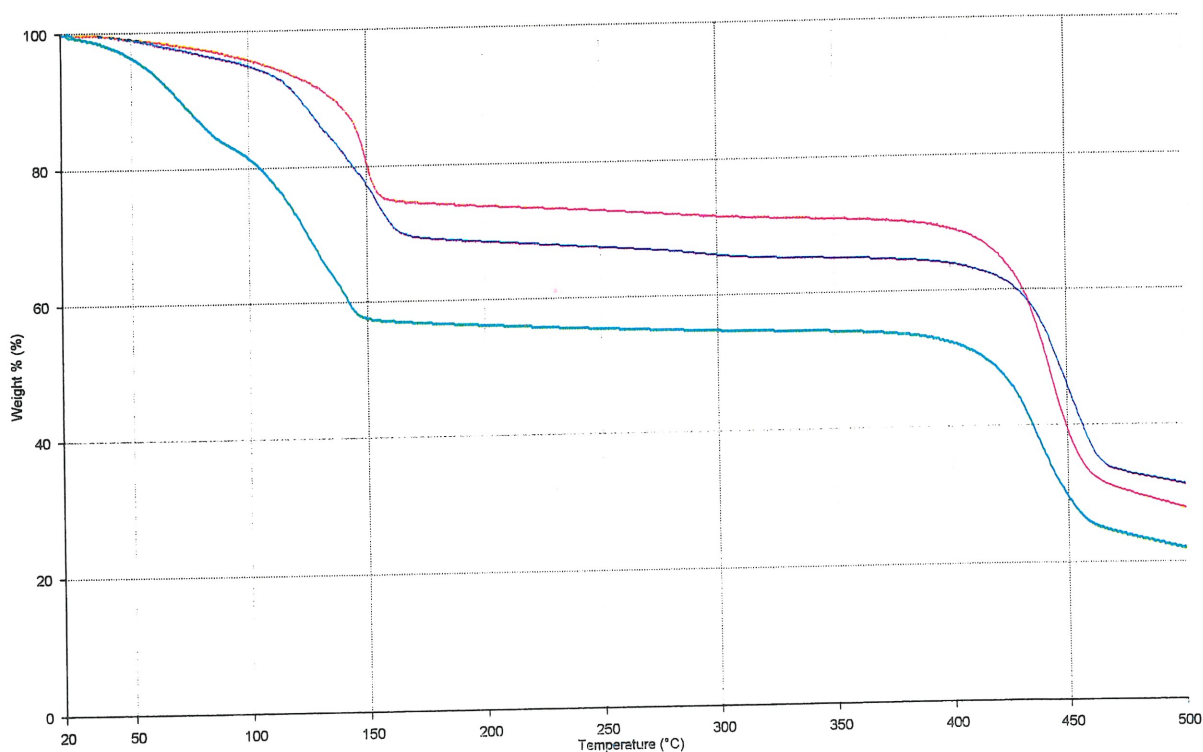
**Figure 15.** Courbes d'ATG obtenues pour le tecton T<sub>5</sub>, sous forme amorphe et cristalline.



**Figure 16.** Courbe d'isotherme obtenue en ATG pour le tecton T<sub>5</sub>. Se référer au texte pour les conditions de l'expérience.



C'est elle qui part généralement entre 25 °C et 90 °C. Nous avons donc effectué des expériences d'ATG sur divers tectons, en séparant de quelques jours à quelques semaines les mesures afin de déterminer si l'échantillon placé sec dans un flacon perdait par évaporation une partie de ses molécules invitées. Dans la majorité des cas nous observons une perte par évaporation effective qui tend vers une limite qui semble correspondre à la quantité de solvant bien ancrée au réseau. Un exemple de ce comportement temporel est donné à la Figure 17 pour le tecton  $T_{3-3}$  contenant de l'acide propionique. Il est donc indispensable d'effectuer les expériences dans les délais les plus brefs possibles après le séchage de l'échantillon (qui consiste à laver le cristal sorti des eaux de cristallisation à l'aide d'une faible quantité de pentane) avec cependant une nuance : l'évaporation ne devient tangible de manière décelable qu'après quelques heures. Des expériences ont été menées avec d'autres tectons, comme le  $T_{3-1}$  et elles ont donné des résultats totalement similaires.



**Figure 17.** Comportement temporel du tecton  $T_{3-3}$  contenant de l'acide propionique. Expériences effectuées immédiatement après séchage (—), puis après 3 (—) et 10 jours (—).

Certaines séries de tectons présentent des caractéristiques difficiles à gérer pour des caractérisations physiques : destruction de la structure cristalline dès que l'échantillon est sorti des eaux mères, comme c'est le cas pour les tectons T<sub>7</sub> et T<sub>8</sub>, ou mouillage permanent et important de la surface du cristal par l'un des solvants, ce qui fut le cas pour le tecton T<sub>6</sub>, cristallisé dans un mélange de DMSO / chlorobenzène. Son étude a pu être rendue possible grâce à un séchage « in situ » préalable au lancement de l'expérience durant 3 heures à 18.7 °C, afin d'être sûr de ne pas risquer d'évaporer une partie du solvant contenu dans le cristal. Le solvant qui mouillait la surface du cristal provoquait une importante perte massique dans la zone allant de 25 °C à 80 °C.

## **6.6 Analyse de la résistance des réseaux tectoniques : utilisation en couplage de RMN et ATG pour évaluer le piégeage d'un solvant dans un tecton amorphe**

L'analyse du tecton T<sub>9</sub> en ATG a permis d'élucider un phénomène unique dans la série des matériaux tectoniques : la rétention à l'intérieur d'un composé amorphe d'un solvant. La structure du solide comprendrait une organisation de base permettant le maintien en son sein de molécules invitées. Il faut noter que ce solide était sous forme de poudre totalement sèche, l'échantillon ayant été placé par précaution à l'air depuis plus d'un mois afin de limiter le risque d'une simple imbibation par l'un des solvants utilisés lors de la purification.

La courbe correspondant au composé amorphe non purifié est donnée à la Figure 18 et présente toutes les caractéristiques d'un composé amorphe pour la famille des solides issus de la tectonique moléculaire. Le solide cristallisé dans DMF/toluène est montré à la Figure 19. Si nous nous intéressons maintenant à ce même composé amorphe qui est cette fois purifié (dissous dans DMSO et précipité dans CHCl<sub>3</sub>) le spectre du produit, présenté à la Figure 20, encore une fois totalement sec, présente presque l'allure d'un composé cristallisé. Cette perte de masse pourrait correspondre à une certaine décomposition du solide mais elle conduit curieusement à un palier qui s'étend de 300 °C à 390 °C avant de complètement se décomposer. Il y a

également un court palier situé à 250 °C. L'allure de cette courbe s'est rigoureusement répétée lors des trois essais qui ont été effectués sur ce solide amorphe. Une isotherme a donc été effectuée à 45 °C, température qui élimine tout risque de voir apparaître le début d'une décomposition, qui pour l'ensemble des tectons commence pour les composés amorphes à partir d'au minimum 300 °C. Le résultat est présenté à la Figure 21. La perte qui à cette température était de 2.5 % est passé à plus de 17 %, semblant indiquer la perte d'un solvant. Comme cela a été auparavant mentionné, un suivi par RMN a été effectué en utilisant l'appareillage d'ATG pour préparer les échantillons aux températures souhaitées. Des mesures ont été pratiquées sur les composés chauffés à 45 °C pour un échantillon classique et pour celui issu de l'isotherme afin de vérifier s'il restait encore du solvant (ce que semblait indiquer la pente de la courbe, qui continuait de décroître), à 250 °C (milieu du petit palier) et à 300 °C, ce qui correspond à la fin du palier. On trouve du DMSO dans les trois premiers cas et plus de trace à 300 °C, ce qui tend à prouver la subsistance de ce solvant dans le tecton amorphe, qui plus est, à des températures excédant le point d'ébullition de ce solvant indiquant de ce fait la rétention de DMSO par un certain type d'interaction dans la structure amorphe de ce tecton.

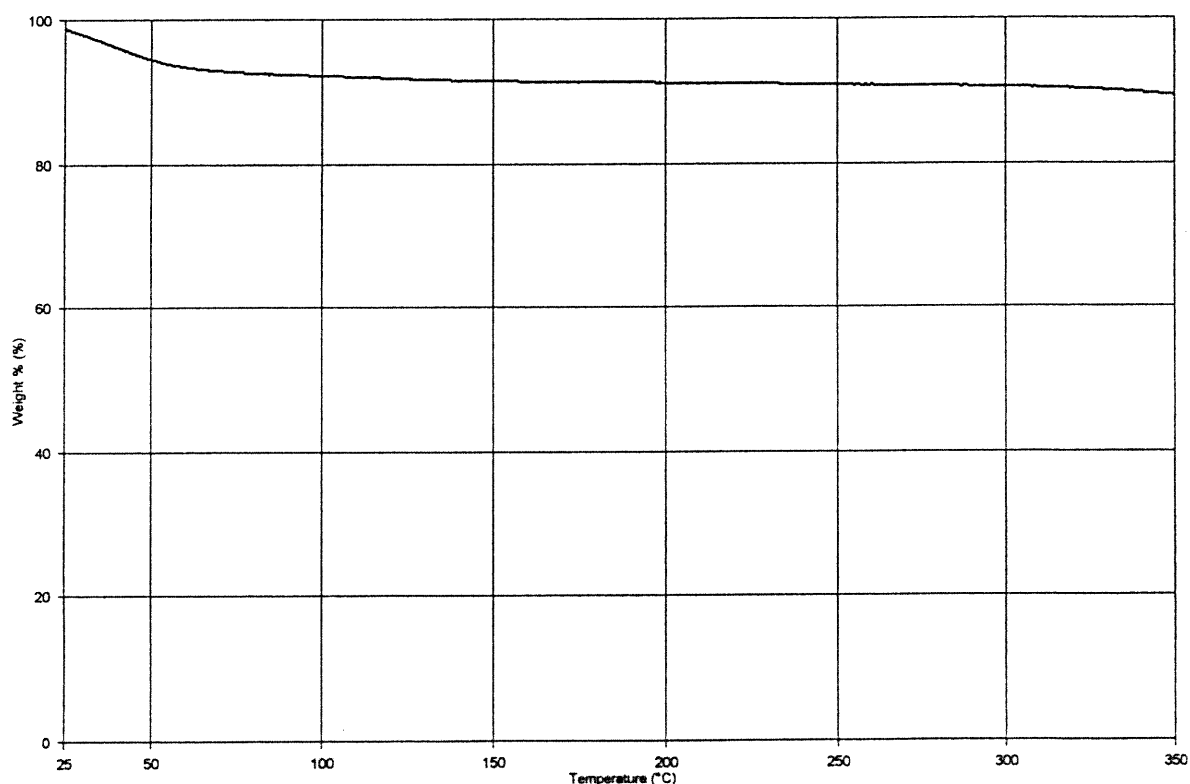


Figure 18. Courbe d'ATG du tecton T<sub>9</sub> sous forme amorphe et non purifiée.

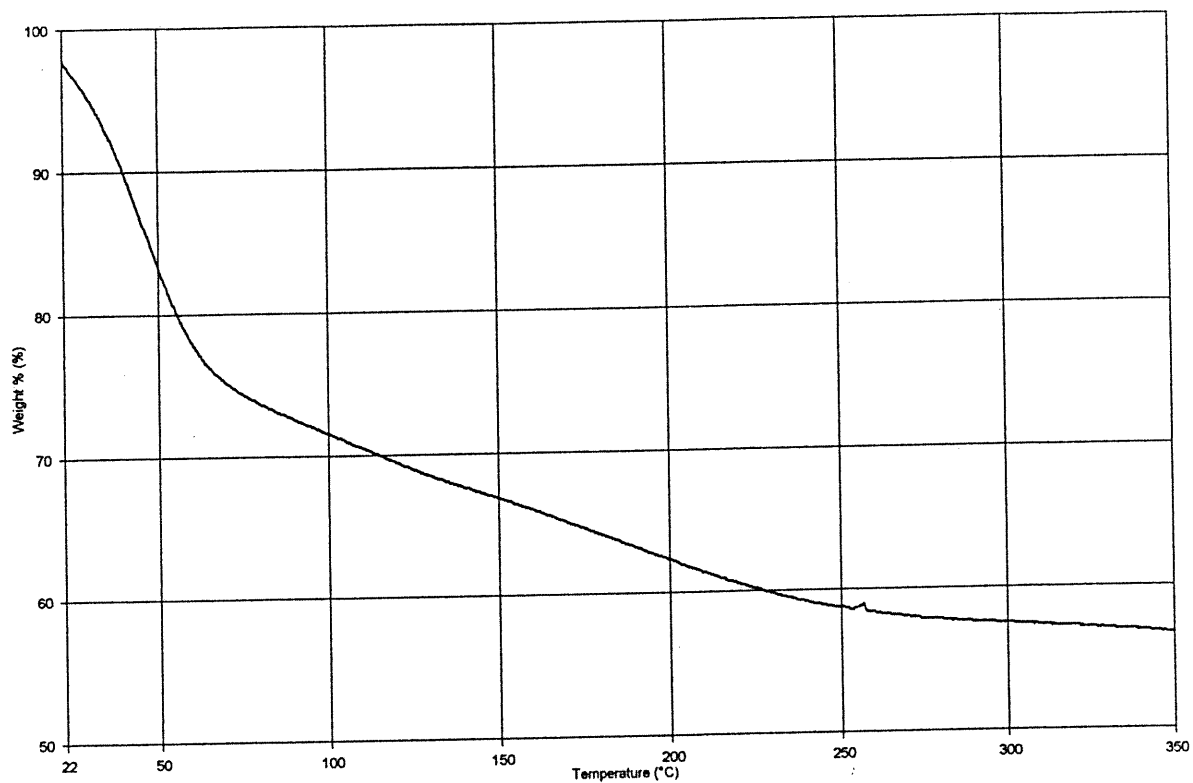


Figure 19. Courbe d'ATG du tecton T<sub>9</sub> cristallisé dans DMF / toluène.

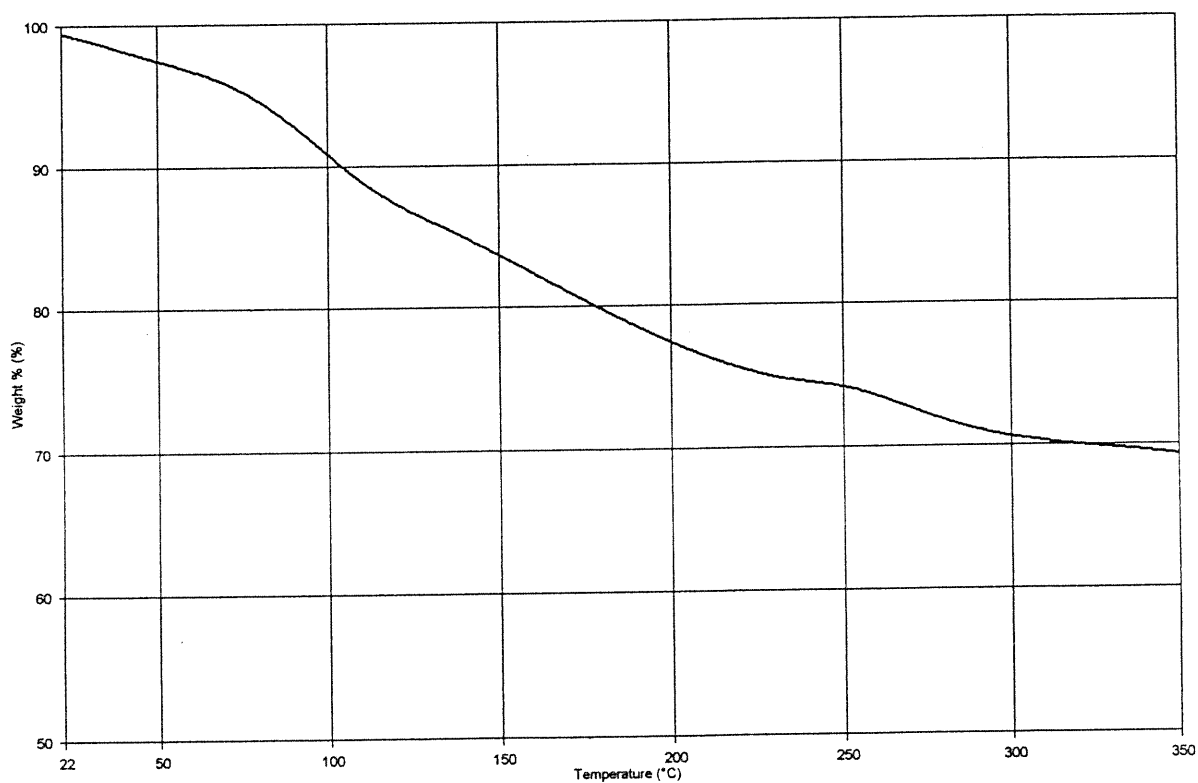
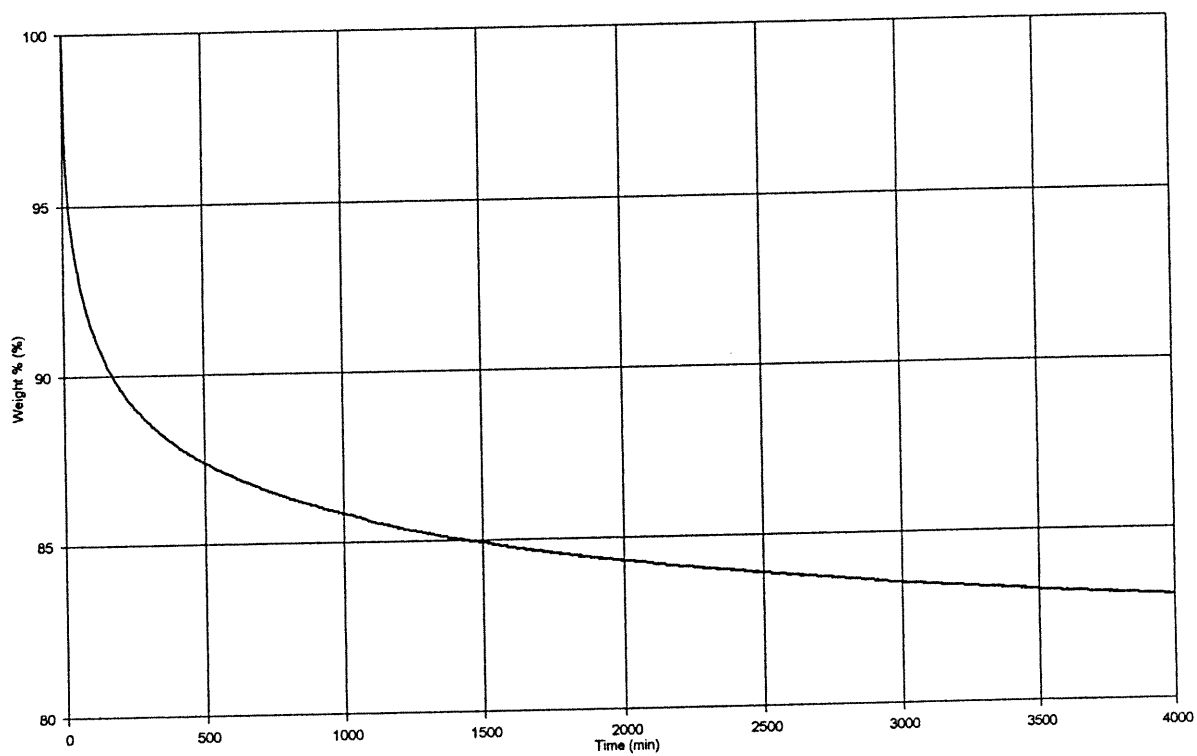


Figure 20. Courbe d'ATG du tecton T<sub>9</sub> sous forme amorphe mais purifiée (dissous dans DMSO et précipité dans CHCl<sub>3</sub>).



**Figure 21.** Courbe d'ATG de l'isotherme du tecton T<sub>9</sub> à 45 °C.

## 7

## **Étude des tectons par diffraction des rayons X et diagrammes de poudre**

### **7.1 Détermination de la cristallinité des tectons**

La totalité des renseignements structuraux sur un cristal de bonne qualité peut être obtenue par des études de structure classiques, qui permettent d'obtenir les informations tridimensionnelles du réseau. L'objectif de cette partie de notre étude était de déterminer le taux de cristallinité des échantillons lors du chauffage par ATG, la surface des cristaux s'opacifiant, rendant ainsi impossible une étude classique de diffraction des rayons X. Comme nous l'avons vu dans les études de thermogravimétrie, nous nous trouvons conséquemment au départ des molécules invitées, en présence d'un palier indiquant une bonne stabilité thermique. Encore eu-t-il fallu que nous fussions en mesure de déterminer la nature du solide durant cette phase qui mène à une rapide destruction du matériau. Celui-ci est initialement un cristal, formant un réseau qui comporte en son sein des molécules invitées. Sommes-nous en présence, suite à leur départ, d'un matériau dont la structure est amorphe, partiellement cristalline ou encore cristalline ? Cette dernière hypothèse, surprenante en raison de la fragilité des ponts hydrogène comparativement aux liaisons qui constituent l'ossature des zéolites, pourrait s'avérer exacte et donner lieu à l'apparition d'une nouvelle phase cristalline.

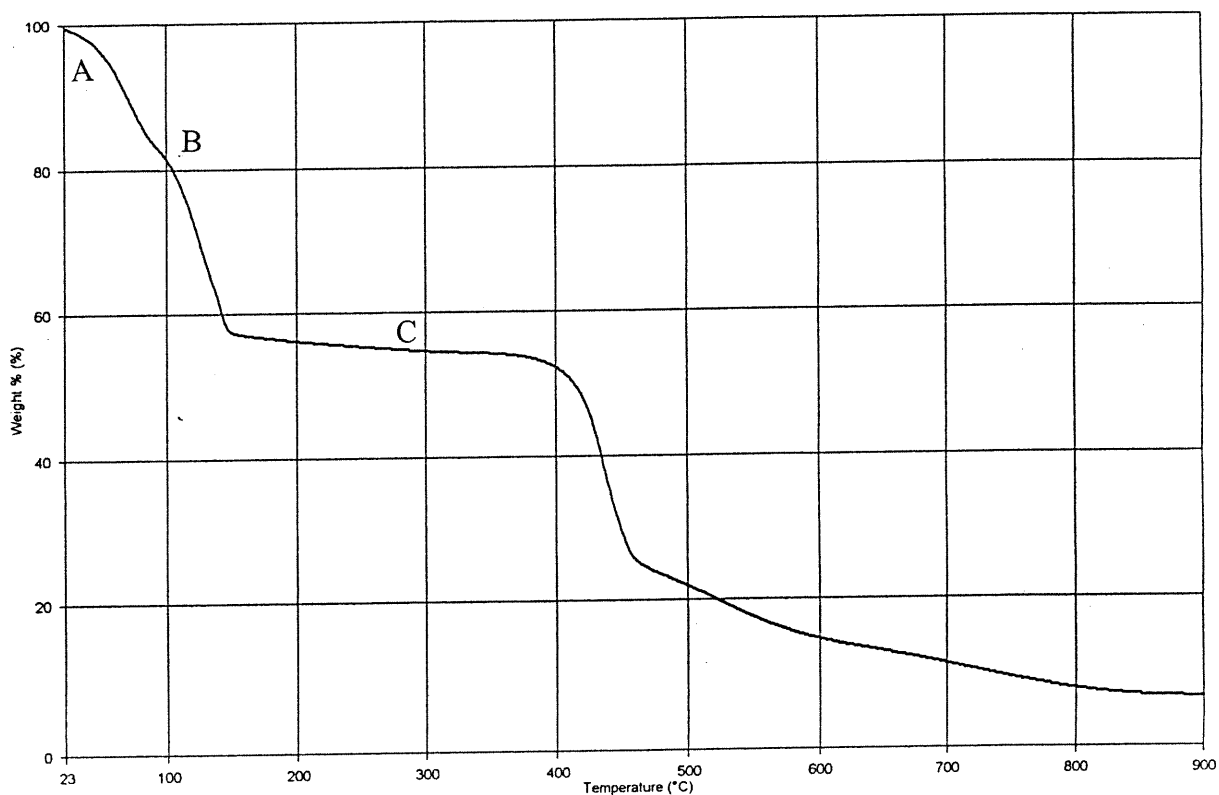
## **7.2 Suivi de l'évolution de la structure du réseau tectonique, préparé par l'appareillage d'ATG, par l'analyse des diagrammes de poudre**

Des diagrammes de poudre ont été pris pour le cristal correspondant au tecton T<sub>3.3</sub> à température ambiante, dans le milieu de la zone de perte de l'acide et au milieu du palier de stabilité thermique. Une présentation de ces zones est faite à la Figure 22.

Le diagramme de diffraction du produit chauffé à 120 °C a été enregistré sur film photographique en utilisant la radiation du cuivre filtrée au nickel. Le diagramme de diffraction, qui contient une dizaine d'anneaux, révèle un matériau très cristallin.

Le diagramme de diffraction du produit chauffé à 300 °C a été enregistré sur un diffractomètre de poudre en utilisant la radiation du cobalt et un filtre de fer. Le diagramme révèle un matériau encore plus cristallin que celui chauffé à 120 °C. Il contient plus de vingt pics de diffraction. En comparant les distances réticulaires et les intensités relatives, on peut conclure que la phase obtenue dès 120 °C est identique à celle résultant d'un chauffage à 300 °C .

Le diagramme de diffraction du matériau non chauffé a aussi été enregistré sur diffractomètre de poudre utilisant la radiation du cobalt. On obtient une bonne concordance en comparant les valeurs des distances réticulaires obtenues et celles calculées à partir de la maille tétragonale ( $a = b = 15.646 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.628 \text{ \AA}$ ) établie lors de la détermination de la structure sur cristal unique. Les produits chauffés à 120 °C et 300 °C présentent par contre une structure cristalline fort différente de celle du matériau initial.



**Figure 22.** Courbe d'ATG du tecton  $T_{3,3}$ . Zones d'analyse par diagramme de poudre.

Nous partons donc d'une phase uniformément cristalline, de maille tétragonale, et une fois arrivé au palier, la structure du solide demeure très cristalline et présente une phase totalement différente de la phase initiale. L'analyse pour le palier n'a pas été réalisée juste après le départ des molécules d'acide mais à une température bien plus élevée, à 300 °C, ce qui tend à prouver que cette nouvelle phase est représentative de toute la structure du matériau après le départ des molécules d'acides et jusqu'à la destruction thermique du matériau. Les diagrammes de poudre pour le solide initial à température ambiante et le solide chauffé à 300 °C sont présentés aux Figures 23 et 24.



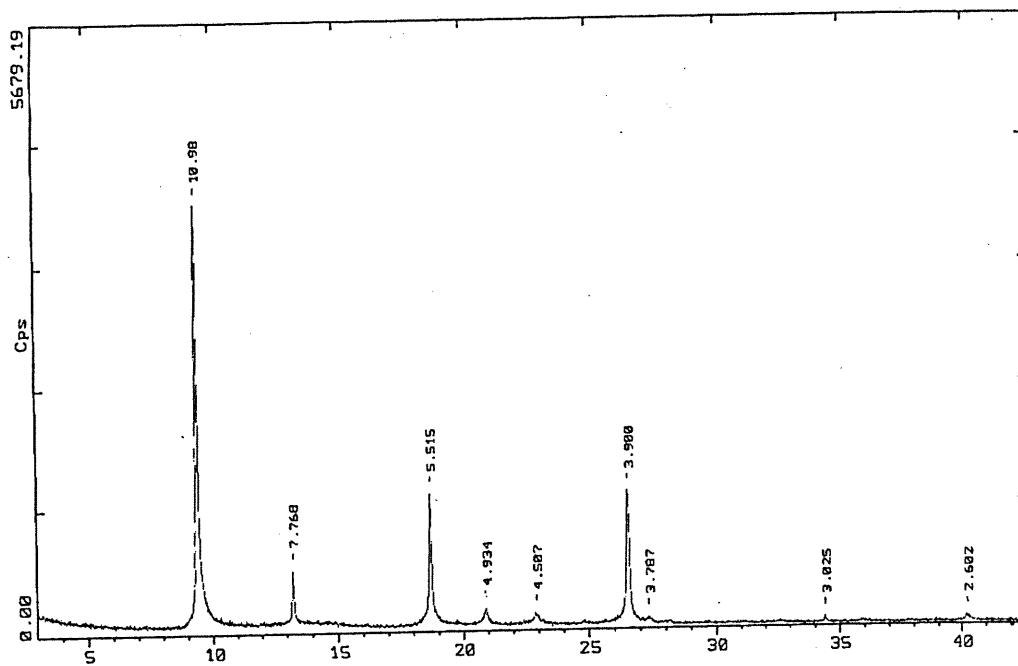


Figure 23. Diagramme de poudre pour le tecton  $T_{3.3}$  à température ambiante.

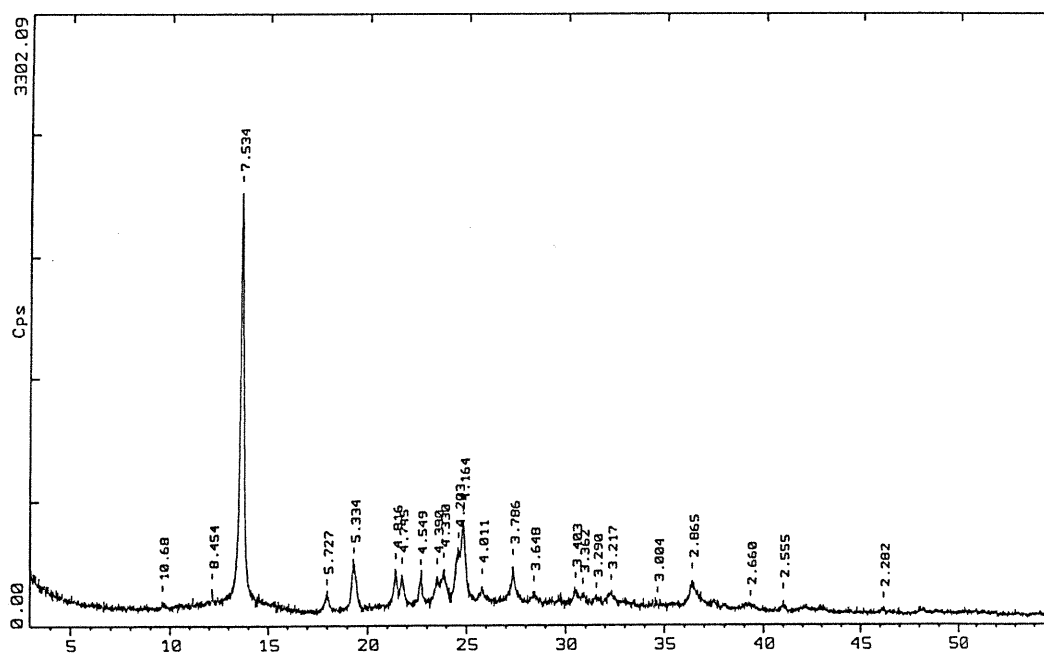


Figure 24. Diagramme de poudre pour le tecton  $T_{3.3}$  chauffé à 300 °C.

## 8

# Étude des tectons par DSC

### 8.1 Hypothèses sur les transitions observables

Étant donné la similitude des résultats obtenus jusqu'à présent entre la famille des zéolites et celle des matériaux issus de la stratégie de la tectonique moléculaire, la technique de l'analyse enthalpique différentielle devrait être en mesure de confirmer les précédentes observations faites en analyse thermo-gravimétrique et en diffraction des rayons X.

### 8.2 Analyse des transitions de phases : corrélation avec les résultats obtenus en ATG

Les conditions opératoires ont été maintenues identiques à celles de l'ATG afin de permettre une confrontation des phénomènes considérés puisque nous avons vu que la cinétique de départ des molécules invitées peut dans certains cas jouer un rôle majeur dans l'expérience.

La technique classique utilisée largement dans la littérature pour l'étude de matériaux hydratés ou plus généralement de complexes d'inclusion, consiste à percer la coupelle de DSC afin de permettre aux molécules piégées à l'intérieur du solide de s'échapper lors de l'évolution thermique et de pas interagir de nouveau avec le matériau, donnant ainsi l'expression de phénomènes parasites. Des expériences tests ont été tout de même menées sans perçage de la coupelle et elles démontrent très

clairement pour les solides issus de la série du tecton  $T_3$  une forte interaction, après leur départ, des molécules d'acide avec la structure cristalline.

C'est sur une série d'échantillons particulière que nous avons prouvé l'importance capitale des renseignements fournis par la technique d'analyse thermique différentielle. Il s'agissait de comparer le tecton  $T_{3-4}$  (cristallisé dans l'acide butyrique) avec le tecton  $T_{3-3}$  (cristallisé dans l'acide propionique), à partir duquel nous avons procédé à l'échange durant une période de 48 heures de l'acide propionique par de l'acide butyrique. Cet échange est total. Les spectres d'ATG des produits correspondants sont sensiblement différents, même si les deux échantillons sont composés du même tecton  $T_3$  et du même acide. Le fait que nous procédions à un échange plutôt qu'une cristallisation directe pour former le deuxième matériau fait que la composition est différente. La perte massique est plus faible pour le composé obtenu par échange. Cette observation est un fait général pour tous les tectons de la famille  $T_3$  issus de cette technique de préparation par échange, et se fera en deux étapes. Ces spectres sont présentés aux Figures 25 et 26.

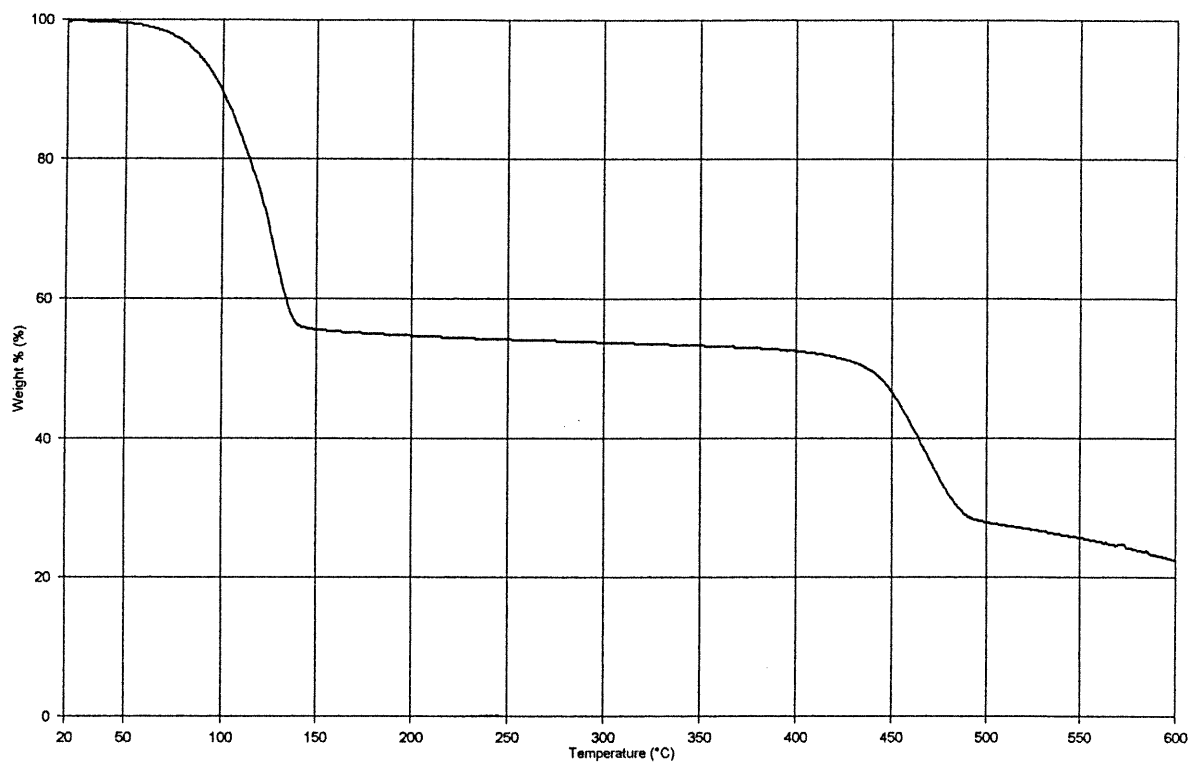
Les courbes de DSC démontrent de manière remarquable l'évolution du matériau en fonction du départ des molécules d'acide : une perte franche et bien définie due au départ des molécules d'acide butyrique, comme c'est le cas pour la courbe présentée à la Figure 27 donne lieu, du point de vue thermodynamique, à une transition endothermique de  $201.2 \text{ J/g}$  s'amorçant, comme ce qui peut s'observer en ATG aux alentours de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ce pic endothermique est étroit et permet donc de donner une idée de la force et de l'homogénéité de l'ancrage des molécules d'acide dans le réseau. Il est bien évident que plus le pic représentant cette transition de phase sera étroit et déplacé en terme d'échelle de température vers la fin de la perte massique observée en ATG, plus les molécules d'acide seront bien fixées au réseau tectonique.

Pour ce qui est de l'échantillon préparé par échange, la perte des molécules d'acide butyrique qui s'effectue en deux parties en ATG, se retrouve en analyse thermique différentielle avec deux pics endothermiques dont le premier est plus large et le second bien que plus ténu. Ce phénomène se produit à une température inférieure à celle correspondant à la transition de phase du composé directement

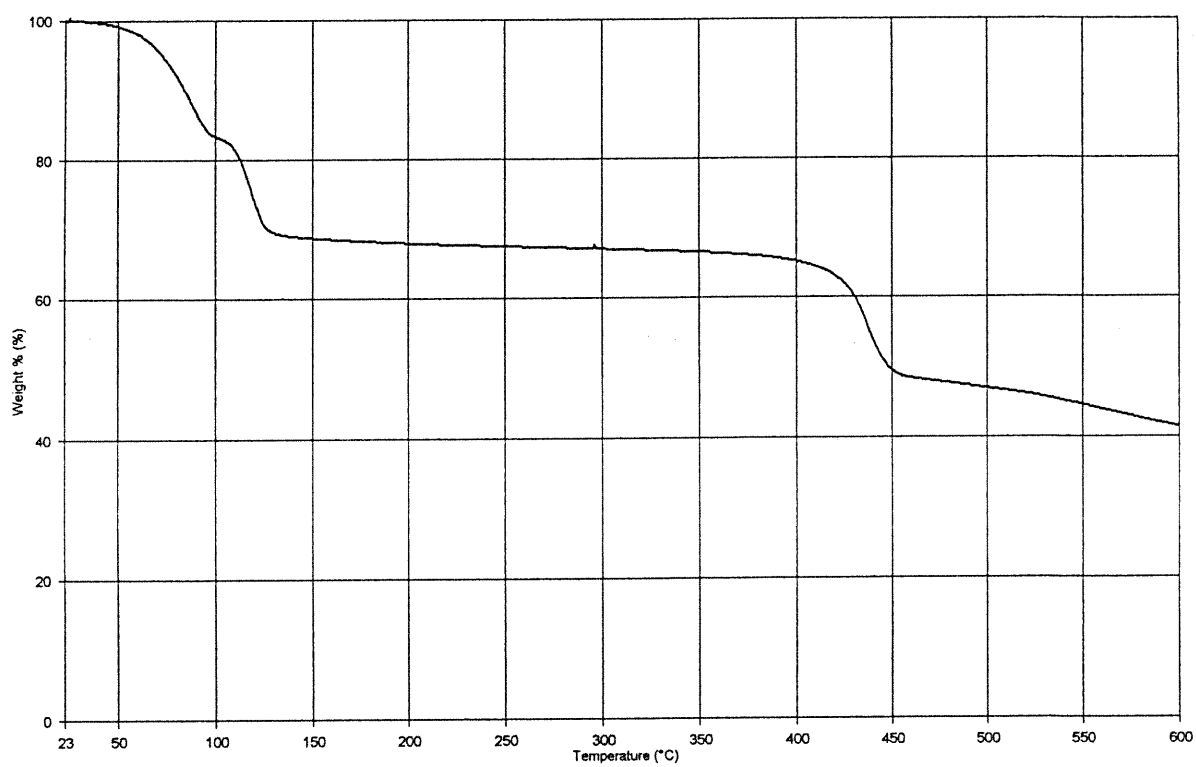
crystallisé dans l'acide butyrique et qui plus est, cette transition dans le composé obtenu par échange se clôt de manière beaucoup moins formelle. Les molécules d'acide pour ce dernier cas sont donc disposées à l'intérieur du réseau en deux catégories : une fraction plus mobile, qui va partir la première lors de la montée en température et une fraction mieux fixée, qui s'ensuit au voisinage de 120 °C. On retrouve après chacune de ces transitions de phase une adéquation parfaite avec la ligne de base. La courbe correspondante est donnée à la Figure 28.

La première fraction pourrait correspondre à des molécules libres à l'intérieur du réseau tectonique tandis que la suivante correspondrait aux molécules liées par ponts hydrogène dans les cavités.

Des études absolument similaires ont été menées pour le tecton incorporant de l'acide propionique et conduisent à des conclusions identiques quant à la corrélation des techniques d'ATG et de DSC. Les transitions de phase observées en analyse enthalpique différentielle correspondent en toute vraisemblance au changement de phase cristalline observé grâce aux spectres de poudre.



**Figure 25.** Courbe d'ATG pour le tecton  $T_{3.4}$  (cristallisé dans l'acide butyrique).



**Figure 26.** Courbe d'ATG pour le tecton  $T_{3.3}$  dans lequel l'acide propionique a été remplacé par de l'acide butyrique.

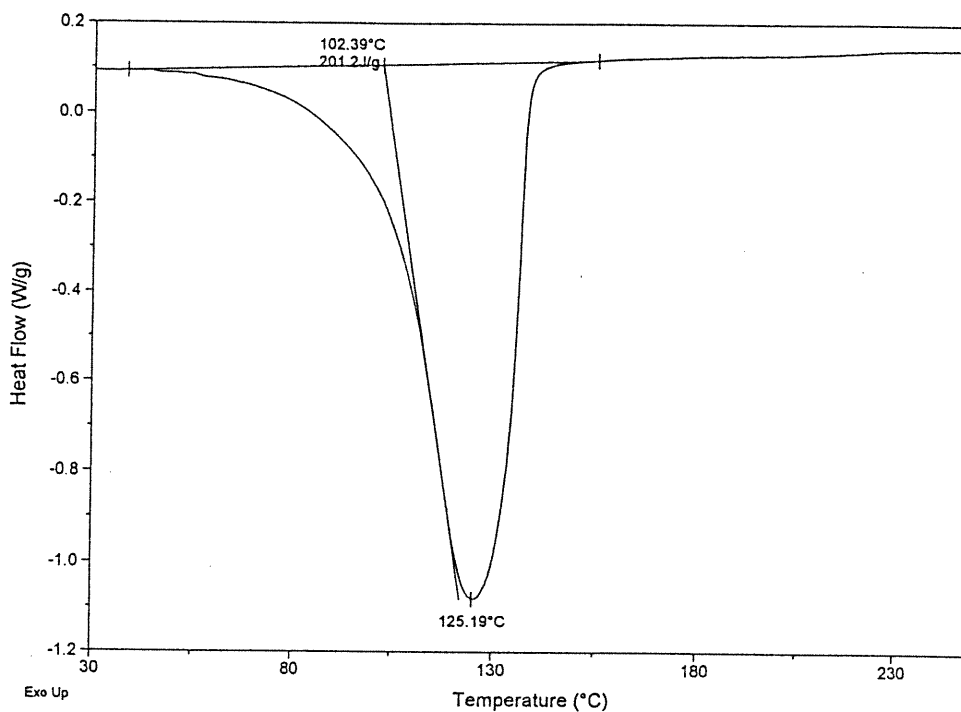


Figure 27. Courbe de DSC pour le tecton T<sub>3.4</sub> cristallisé dans l'acide butyrique.

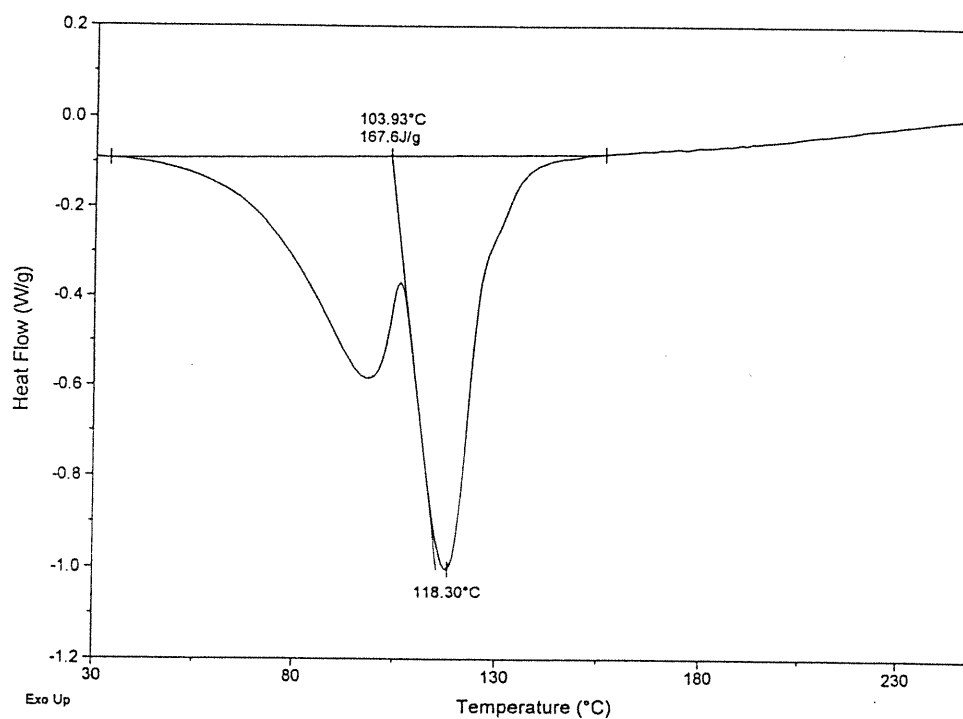


Figure 28. Courbe de DSC pour le tecton T<sub>3.3</sub> dans lequel l'acide propionique a été remplacé par de l'acide butyrique.

## 9

## Microscopie à force atomique

### 9.1 Microscopie à force atomique en mode contact

C'est le mode contact que nous avons utilisé pour ces études de microscopie. Étant donné que nous établissons un contact physique (relativement doux) avec la surface, le risque dans notre travail pouvait être d'assister à l'évaporation d'une certaine quantité de solvant ou de rencontrer une surface fortement escarpée à l'échelle microscopique, ce qui pourrait affecter la qualité de l'image dans le premier cas et empêcher sa capture dans le second, du fait de l'érosion rapide de la pointe ou de la présence d'énormes crevasses.

Les études de diffraction des rayons X ne nous donnent à priori aucun renseignement sur ce que nous pouvons observer sur la surface. Cependant la symétrie des cavités à l'intérieur des réseaux tectoniques, leur ordre et organisation sont autant d'indices pour faire une modeste projection de la physionomie de la surface.

Lors d'une expérience en mode contact, la pointe est attachée au bout d'un micro-levier avec une constance de force relativement faible. Elle doit être en tout cas plus faible que la constance de force qui relie les atomes de l'échantillon entre eux. Le scanner occasionne le déplacement de la pointe sur la surface et la force de contact provoque une tension au niveau du micro-levier pour s'accommoder aux variations de la topographie. L'approche de la pointe se fait tout d'abord à grande distance ; dès lors que les atomes de la pointe et de la surface se rapprochent, ils commencent à subir une faible attraction. Cette attraction augmente jusqu'à ce que les atomes soient suffisamment proches pour que leurs nuages d'électrons commencent mutuellement à se repousser électrostatiquement. Cette répulsion électrostatique affaiblit

progressivement la force attractive simultanément à la décroissance de la séparation inter-atomique. La force tombe à zéro quand la distance entre les atomes atteint quelques Å, soit environ la longueur d'un lien chimique. Quand la force de Van der Waals au total devient positive donc répulsive, les atomes sont en contact.

Nous avons généré les images d'AFM en opérant avec un mode utilisant une force constante d'application de la pointe sur l'échantillon. Ce mode est le plus couramment employé mais il démontre dans notre cas la stabilité des solides organiques poreux car la vitesse de balayage est plus lente que celle utilisée pour le mode utilisant une hauteur constante, et de ce fait si la surface subissait des modifications structurelles pendant la prise de l'image, aucun résultat n'aurait pu être obtenu.

## **9.2 Comportement temporel : cas du tecton T<sub>5</sub>**

Nous avons tout d'abord effectué un test sur un échantillon du tecton T<sub>5</sub> laissé durant six mois à l'air libre, afin d'observer un solide, qui est résistant à l'air libre dès qu'il est sorti de ses eaux mères. Le dessèchement de cet échantillon permet d'éviter tout risque d'évaporation de solvant qui aurait pu brouiller l'image.

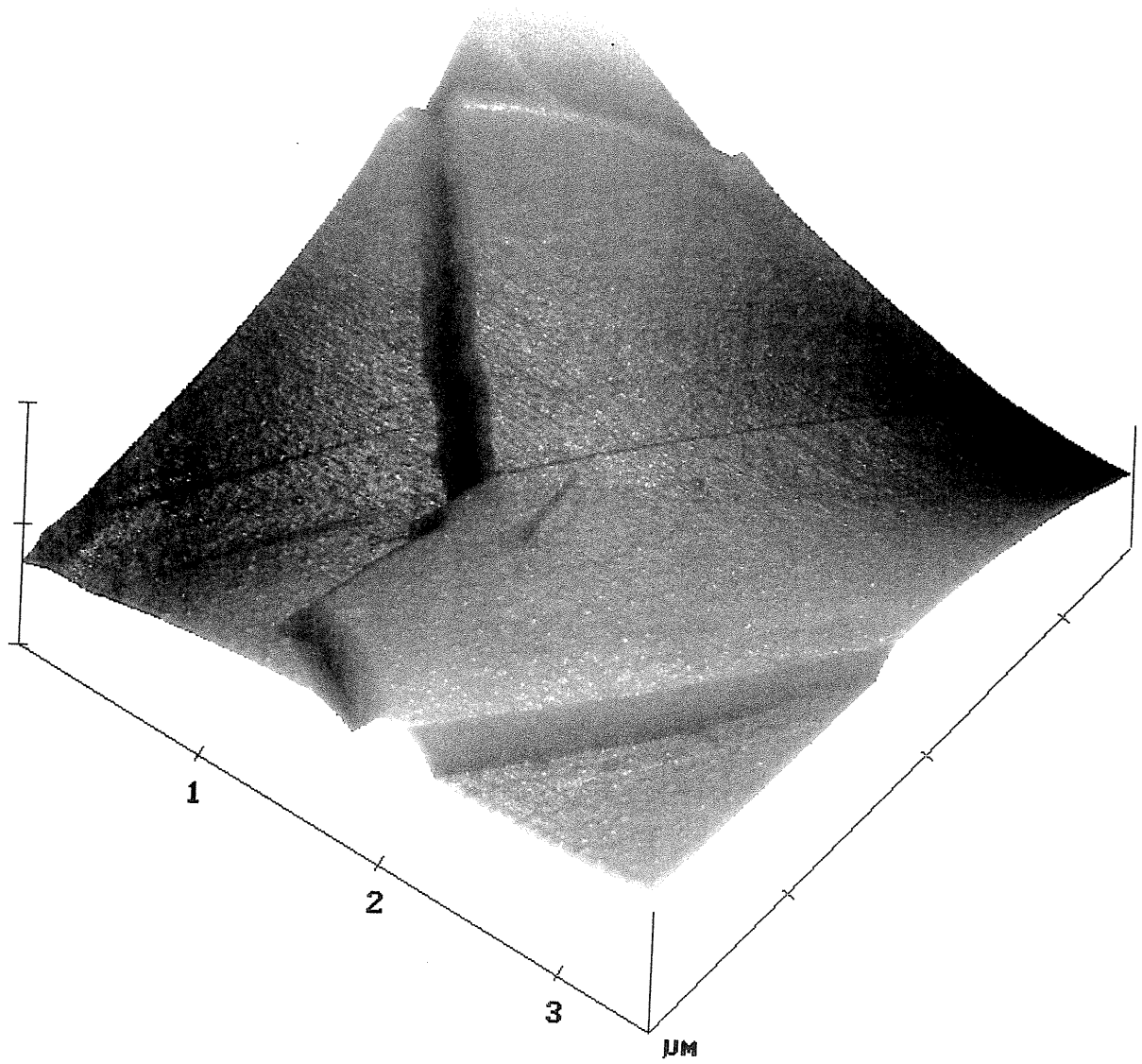
Cette étude permet aussi d'observer la surface d'un matériau totalement sec, dont la structure semble être restée parfaitement cristalline ce qui prouve sa résistance. Il n'y a eu en effet aucune décomposition. Nous pouvons de plus étudier grâce à cette technique les éventuelles reconstructions qui pourraient se produire à la surface de l'échantillon suite au départ des molécules invitées présentes dans le réseau tectonique. L'image est présentée à la Figure 29.



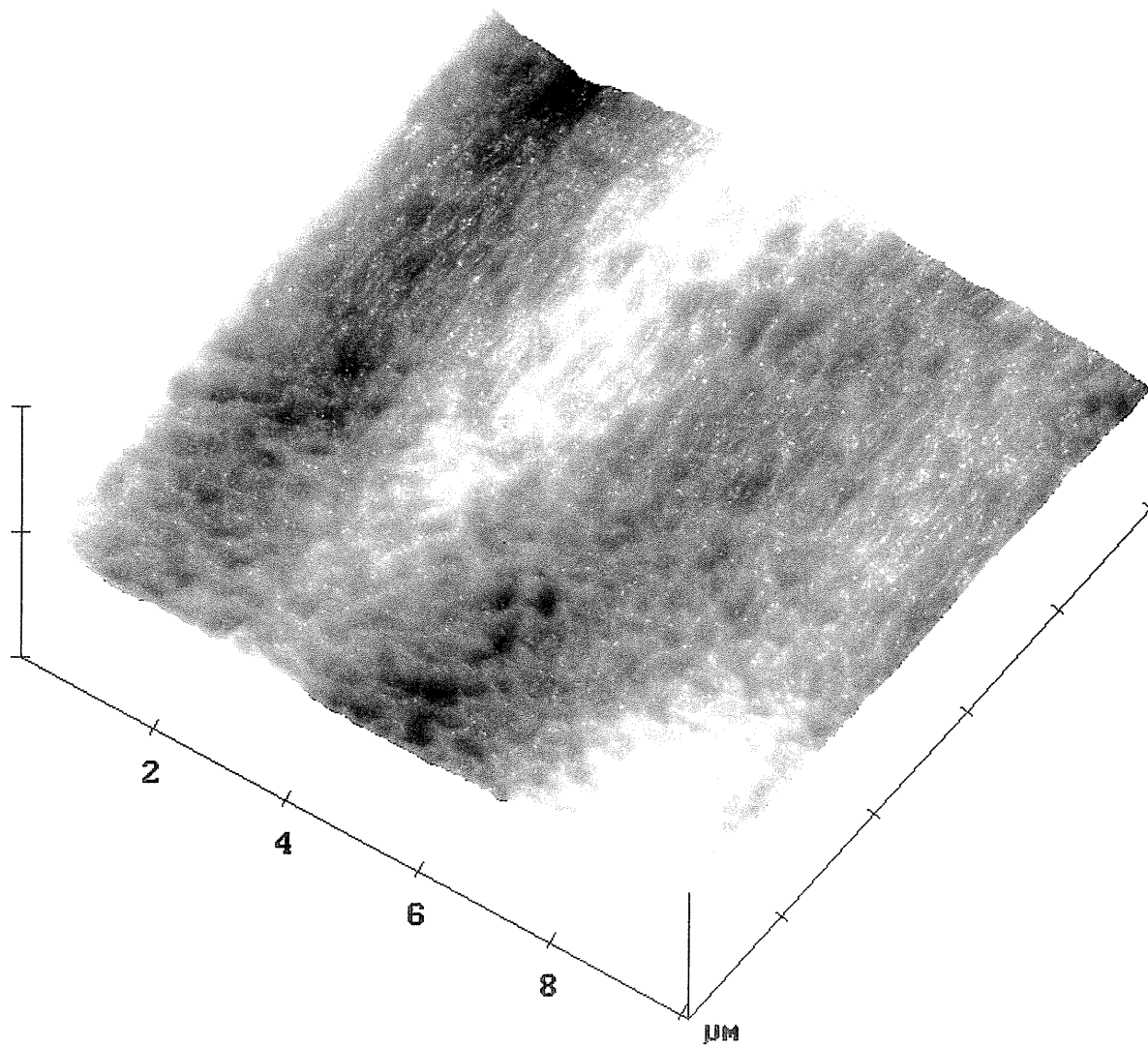
### **9.3 Tentative d'explication de la vitesse d'échange dans le cas du tecton T<sub>3</sub>**

D'autres types de renseignements peuvent être tirés de ces études. Nous nous sommes ensuite intéressés au tecton T<sub>3</sub>. Les tectons T<sub>3-3</sub> et T<sub>3-4</sub> se présentent sous une forme à l'échelle macroscopique totalement identique. Lorsque nous prenons le tecton T<sub>3-4</sub> et procédons à l'échange de l'acide butyrique par de l'acide propionique (grâce à un mélange d'acide propionique / hexane), l'échange est effectivement instantané. Si nous partons du tecton T<sub>3-3</sub> et procédons cette fois à l'échange de l'acide propionique par de l'acide butyrique (mélange acide butyrique / hexane), l'échange prend cette fois 48 heures. L'explication de cette différence de durée semble se trouver dans les images que nous avons obtenu. L'interprétation des études effectuées sur ces composés en diffraction des rayons X semble laisser croire que la surface du tecton T<sub>3-4</sub> est organisée de manière beaucoup plus anarchique que celle du tecton T<sub>3-3</sub>. Les images obtenues en microscopie à force atomique prouvent que les deux composés ont en effet une structure en surface très différente. Le tecton T<sub>3-3</sub> possède une structure beaucoup plus plane et de ce fait comporte une surface de contact beaucoup plus faible. La vitesse d'échange plus élevée observée pour le tecton T<sub>3-4</sub> pourrait s'expliquer conséquemment à sa surface de contact plus élevée. Il faut remarquer que la surface de ces deux échantillons est restée constante durant toute l'expérience. Il n'y a donc pas eu d'interférences dans l'image ou de dégradation superficielle qui aurait pu modifier la structure superficielle de l'extérieur du cristal pour l'un ou l'autre de ces composés. Les images correspondantes aux tecton T<sub>3-4</sub> et T<sub>3-3</sub> sont présentées aux Figures 30 et 31.

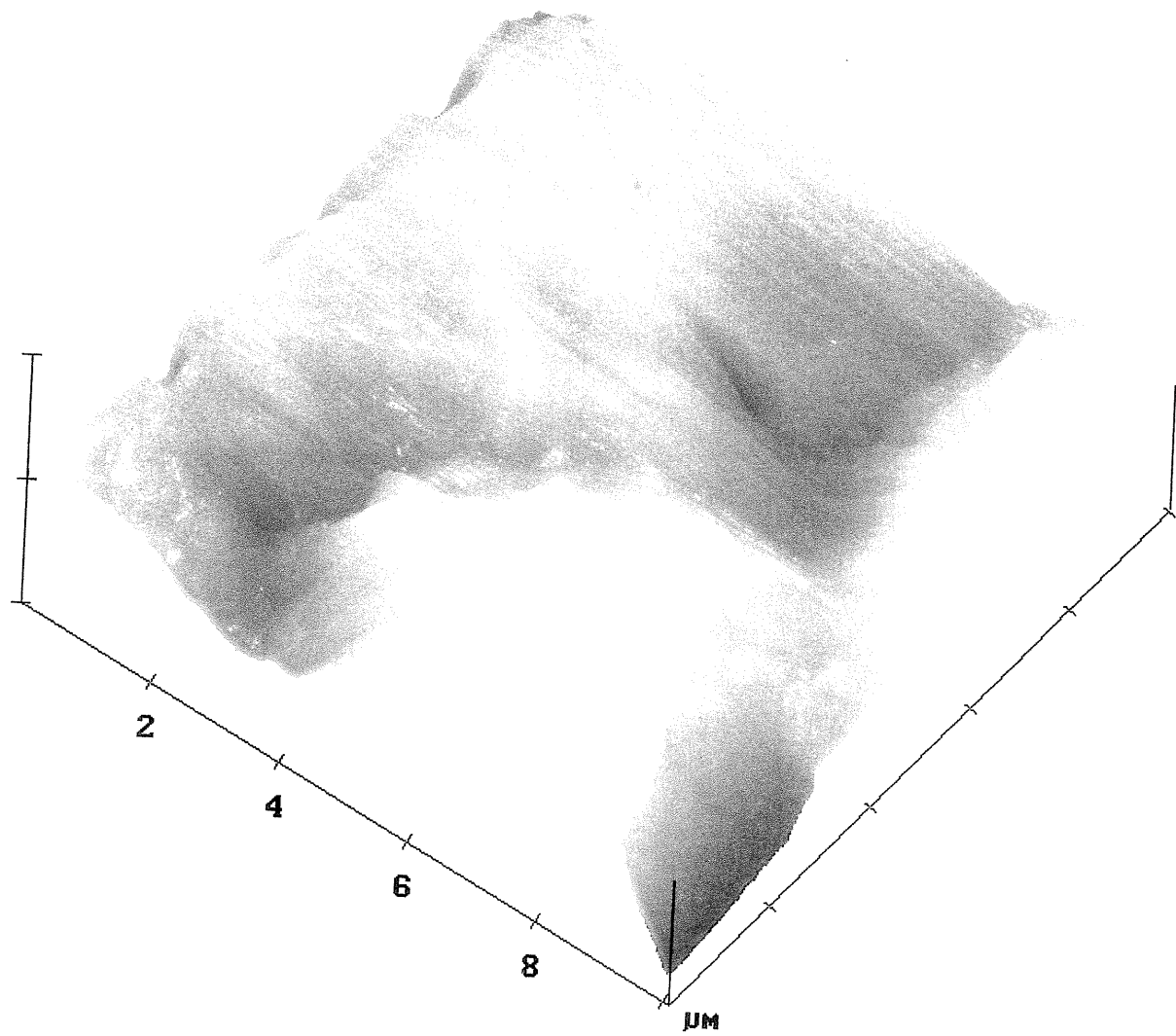
L'indexation des cristaux étudiés permettrait d'interpréter de manière totalement sûre les images obtenues. Ce travail est cependant extrêmement difficile et présente pour l'étude des zéolites en particulier un obstacle majeur pour la résolution atomique.<sup>37</sup> La question est en effet de savoir si nous nous trouvons sur la facette du cristal qui comporte l'axe de porosité ou non. Des images ont bien évidemment été prises sur de nombreuses zones de l'échantillon et semblaient toutes refléter les résultats présentés.



**Figure 29.** Image de microscopie à force atomique d'un échantillon sec du tecton T<sub>5</sub>.



**Figure 30.** Image de microscopie à force atomique du tecton T<sub>3.3</sub>.



**Figure 31.** Image de microscopie à force atomique du tecton T<sub>3.4</sub>.

## 10

### Conclusions

Si nous nous en tenons à la comparaison avec la famille des zéolites, les solides organiques poreux générés par la stratégie de la tectonique moléculaire présentent d'importantes similitudes. Bien qu'au premier abord beaucoup moins résistant, de part le type de liaisons mis en jeu (ponts hydrogène), les matériaux tectoniques montrent un comportement thermique très similaire. Nous nous devons d'ajouter immédiatement une nuance : alors qu'après un départ brutal de molécules invitées ( $H_2O$  dans le cas des zéolites) la structure de certaines zéolites est totalement détruite, le matériau perdant son caractère de réseau ordonné et devenant amorphe, la structure cristalline des tectons est conservée grâce à la formation d'une nouvelle phase cristalline. Le volume disponible à l'intérieur du réseau est de plus bien plus élevé pour les matériaux issus de la tectonique moléculaire que pour la famille des zéolites, jusqu'à 75 % contre un maximum de 50 % pour ces dernières.

La totalité des techniques qui ont été utilisées donne des résultats concordants. Nous avons pu mettre en évidence l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique comme technique de dosage de la quantité de molécules invitées, au même titre que la RMN en solution.

La résistance des tectons a été démontrée par l'ensemble des techniques :

- ✓ En ATG, la décomposition des matériaux se fait à haute température pour tous les tectons.
- ✓ En diffraction des rayons X, grâce à l'étude des spectres de poudre, nous obtenons la preuve de la rétention de la cristallinité après le départ des molécules invitées.

- ✓ En microscopie à force atomique, nous pouvons obtenir la preuve visuelle de la conservation d'une structure cristalline.

Certaines informations sur la cinétique de départ des molécules invitées ont pu nous être fournies par ATG et DSC et seront complétées ultérieurement par des études de RMN à l'état solide, de diffusion et de porosimétrie afin d'expliquer plus en détail le positionnement et le départ des molécules invitées contenues dans le réseau cristallin.

## Bibliographie

- (1) Desiraju, G. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- (2) Brunet, P. ; Simard, M. ; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.
- (3) Ermer, O. ; Lindenberg, L. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 825.
- (4) Venkataraman, D. ; Lee, S. ; Zhang, J. ; Moore, J. S. *Nature* **1995**, *371*, 591.  
Aoyama, Y. ; Endo, K. ; Anzai, T. ; Yamaguchi, Y. ; Sawaki, T. ; Koayashi, K. ; Kanehisa, N. ; Hashimoto, H. ; Kai, Y. ; Masuda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5562. Yaghi, O. M. ; Li, H. ; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096.
- (5) Wuest, J. D. In *Mesomolecules : From Molecules to Materials* ; Mendenhall, G. D. ; Greenberg, A. ; Liebman, J. F., Eds. ; Chapman & Hall : New York, 1995 ; p 107. Simard, M. ; Su, D. ; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- (6) Latimer, W. M. and Rodebush, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419.
- (7) Pimentel, G. C. and McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, 1960
- (8) Lynden-Bell, R. M. *Crystal Engineering : The design and Application of Functional Solids*, NATO ASI Series. Series C : Mathematical and physical Sciences – Vol.539, Kluwer Academic Publishers, 1999, p29.
- (9) Breck, D. W. *J. Chem. Ed.* **1964**, *41*, 678.

- (10) Gottardi, G. ; Galli, E. *Natural Zeolites, Minerals, Rocks and Inorganic Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- (11) Tsitsishvili, G. V. ; Andronikashvili, T. G. ; Kirov, G. N. ; Filizova, L. D. *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry, 1992.
- (12) Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons : New York, 1974.
- (13) Mumpton, F. A. *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, Mineralogical Society of America Short Course Notes, Vol. 4, 1977.
- (14) Beck, J. S. ; Vartulli, J. C. ; Roth, W. J. ; Leonowicz, M. E. ; Kresge, C. T. ; Schmitt, J. D. ; Chu, C. T.-W. ; Olson, D. H. ; Sheppard, E. W. ; McCullen, S. B. ; Higgins, J. B. ; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- (15) Beck, J. S. ; Vartulli, J. C. ; Kennedy, G. J. ; Kresge, C. T. ; Roth, W. J. ; Schramm, S. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1816.
- (16) Huo, Q. ; Margolese, D. I. ; Ciesla, U. ; Feng, P. ; Sieger, P. ; Leon, R. ; Petroff, P. ; Schüth, F. ; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, *368*, 317.
- (17) Scaiano, J. C. ; Hermenegildo, G. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 783.
- (18) Gould, F. R. *Molecular Sieve Zeolites-I*, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1971.
- (19) Wang, X. ; Simard, M. ; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119.



- (20) Groves, J. T. ; Bonchio, M. ; Carofiglio, T. ; Shalyaev, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8961.
- (21) Helzy, F. ; Wuest, J. D. résultats non publiés.
- (22) Dollimore, D. Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 147.
- (23) Mathot, B. F. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1994.
- (24) Haines, P. J. *Thermal Methods of Analysis*. Blackie Academic & Professional, London 1995.
- (25) Jorda, J. L. *Spectra 2000*, **1991**, *161*, 53.
- (26) Claudy, P. *Spectra Analyse*, **1999**, *210*, 17.
- (27) Höhne, G. ; Hemminger, W. ; Flammersheim, H. J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Verlag Berlin 1996.
- (28) Bershtein, V. A. ; Egorov, V. M. *Differential Scanning Calorimetry of polymers*. Ellis Horwood, New York 1994.
- (29) Hatta, I. *Thermochim. Acta* **1996**, *272*, 49.
- (30) Tanaka, S. *Thermochim. Acta* **1992**, *210*, 67.
- (31) Boersma, S. L. *J. Am. Cer. Soc.* **1955**, *38*, 281.

- (32) Weisenhorn, A. L. ; MacDougall, J. E. ; Gould, S. A. C. ; Cox, S. D. ; Wise, W. S. ; Massie, J. ; Maivald, P. ; Elings, V. B. ; Stucky, G. D. ; Hansma, P. K. *Science* **1990**, *247*, 1330. Krantzman, K. D. ; Rees, D. C. ; Farrelly, D. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9039. Anderson, M. W. ; Agger, J. R. ; Thornton, J. T. ; Forsyth, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1210. Sikes, H. D. ; Schwartz, D. K. *Science*, **1997**, *278*, 1604. Kuznetsov, Y. G. ; Malkin, A. J. ; Land, T. A. ; DeYoreo, J. J. ; Barba, A. P. ; Konnert, J. ; McPherson, A. *Biophys. J.* **1997**, *72*, 2357.
- (33) Binnig, G. ; Rohrer, H. ; Gerber, C. ; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- (34) Härkönen, S. ; Root, A. ; Peussa, M. ; Niinistö, L., Echard, M., Leglise, J. Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis Congress, Lyon, France, July 4-7 2000.
- (35) Pour la synthèse des tectons : Saïed, O. ; Malek, N. ; Helzy, F. ; Gonzalez Gonzalez, G. ; Dumas, L. ; Sauriat-Dorizon, H. ; Wuest, J. D. ; résultats non publiés.
- (36) He, J. ; Ba, Y. ; Ratcliffe, C. I. ; Ripmeester, J. A., Klug, D. D. ; Tse, J. S. ; Preston, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10701.
- (37) Agger, J. R. ; Pervaiz, N. ; Cheetham, A. K. ; Anderson, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10754.