

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
**L'ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE
MONTPELLIER**

Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences chimiques

Et de l'unité de recherche MACS – ICGM

Spécialité : **Chimie-Physique**

Présentée par : **Eddy DIB**

**ORDRE LOCAL DANS LE ZEOLITHES
ÉTUDIÉ PAR LA RMN DE L'AZOTE-14
UNE COMBINAISON D'APPROCHES
EXPERIMENTALE ET THEORIQUE**

Soutenue le 24 octobre 2014 devant le jury composé de

Mme Christel GERVAIS, Professeur, UPMC, Paris
M. Francis TAULELLE, DR CNRS, UVSQ, Versailles
M. Franck FAYON, CR CNRS, Orléans
M. Francesco DI-RENZO, DR CNRS, ENSCM, Montpellier
Mme Tzonka MINEVA, CR CNRS, ENSCM, Montpellier
M. Bruno ALONSO, CR CNRS, ENSCM, Montpellier

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, les matériaux à porosité contrôlée tels que les zéolithes représentent une part très importante des recherches en sciences des matériaux, avec des applications dans des domaines variés tels que l'environnement, la santé ou l'énergie. Une grande quantité de ces matériaux est élaborée par des procédés d'auto-assemblage ou de structuration de précurseurs inorganiques autour des molécules organiques, et notamment les cations tétraalkylammonium. Les interactions intermoléculaires entre groupements chimiques présents à l'interface formée par les phases organique et inorganique jouent un rôle majeur dans les mécanismes de formation de ces matériaux et affectent par la suite leurs propriétés finales. D'où l'intérêt de collecter des informations complémentaires sur les diverses interactions.

La RMN du solide a émergé dans les années 80 comme une technique incontournable pour la caractérisation structurale des zéolithes. Plusieurs développements sont apparus depuis dont l'utilisation de la RMN multidimensionnelle pour sonder la connectivité dans les cages des zéolithes, les techniques de haute résolution appliquées aux noyaux quadripolaires et les méthodes de double résonance permettant d'examiner les distances interatomiques. Ces méthodes se basent sur l'exploitation des interactions RMN – telles que l'anisotropie de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction quadripolaire et le couplage scalaire – qui fournissent d'importantes informations structurales ainsi que dynamiques.

L'interaction quadripolaire est caractéristique des noyaux atomiques dont le nombre quantique de spin est supérieur à $\frac{1}{2}$. Elle est due à l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique (GCE) dans son environnement. Cette interaction offre de très importantes informations structurales et dynamiques inaccessibles par l'intermédiaire d'autres interactions RMN. D'où l'intérêt de l'exploitation de la RMN de l'azote-14 ($I = 1$; *abondance naturelle* : 99,632%) présent dans les cations tétraalkylammonium par rapport à celle de l'azote-15, le second isotope actif en RMN de l'azote mais qui est à 0,368% d'abondance naturelle.

Avant le début de cette thèse en octobre de l'année 2011, les cations tétraalkylammonium présents dans des cristaux moléculaires ou dans des matériaux mésoporeux en tant que texturants ont été étudiés au sein du laboratoire. Les spectres RMN de l'azote-14 enregistrés ont montré une grande sensibilité vis-à-vis de l'ordre et du désordre local. Une grille d'analyse des paramètres de l'interaction quadripolaire au sein de l'azote-14 a été proposée. Elle englobe trois facteurs importants qui influencent les paramètres de l'interaction quadripolaire de l'azote-14 des cations tétraalkylammonium. Ces facteurs sont : la répartition des charges négatives, les distributions angulaires au niveau des angles CNC et la mobilité. Ce dernier facteur joue un rôle crucial dans le cas des matériaux mésoporeux et rend difficile l'extraction des informations concernant l'interface organique-inorganique dans ces matériaux.

L'objectif de ce travail consiste à étendre le domaine d'application de la RMN de l'azote-14 à d'autres systèmes et à déterminer les potentialités et les limites de cette spectroscopie pour l'étude de l'ordre local dans les matériaux.

Nous nous sommes intéressés aux zéolithes structurées par des cations R_4N^+ . Ceux-ci jouent le rôle d'agent structurant et présentent une compatibilité géométrique élevée par rapport à l'édifice minéral. Tout cela promet l'obtention de nouvelles informations structurales et dynamiques concernant l'ordre ou le désordre local à l'échelle de la maille élémentaire des zéolithes, lieu de l'interface organique-inorganique. Ainsi, en établissant des liens entre les paramètres structuraux et les paramètres spectroscopiques, nous espérons accéder à une meilleure compréhension des propriétés finales de ces matériaux qui sont modulées par le degré d'ordre local.

La démarche adoptée est la suivante :

- 1) La synthèse de différents types de zéolithes en utilisant les cations tétra-*n*-alkylammonium comme agents structurant.
- 2) La caractérisation de ces zéolithes par des techniques telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et les analyses thermogravimétriques et notamment la RMN de l'azote-14 afin d'extraire les paramètres de l'interaction quadripolaire.
- 3) La modélisation de ces zéolithes en utilisant des calculs de chimie théorique, notamment la DFT-D, pour pouvoir calculer les paramètres spectroscopiques et les lier aux paramètres structuraux en les comparant à ceux obtenus expérimentalement.

* * *

Le manuscrit se divise en quatre parties.

Pour commencer, nous présentons un préliminaire bibliographique qui englobe un bref historique ainsi que des généralités sur la RMN de l'azote-14 d'une part et sur les zéolithes d'autre part. Nous mettons l'accent sur l'intérêt de l'approche combinant le calcul théorique des grandeurs spectroscopiques de la RMN et leur détermination expérimentale.

Dans une deuxième partie, nous présentons notre travail sur des cristaux d'halogénures de tétraalkylammonium de forme $C_nH_{(2n+1)}N^+ X^-$ ($n=1-4$; $X = Br^-, I^-$). Ces cristaux sont des solides modèles étudiés dans l'objectif de bien comprendre la relation entre les paramètres spectroscopiques et les paramètres structuraux. Pour ce faire, des calculs théoriques ont été effectués en utilisant plusieurs méthodes dans le cadre d'une collaboration avec Mme Tzonka Mineva à l'équipe MACS de l'ICGM. Cela est effectué dans le but de trouver la meilleure méthode de calcul des paramètres de l'interaction quadripolaire pour ce genre de molécules.

Dans une troisième partie, les cations tétra-*n*-alkylammonium sont utilisés comme des agents structurants des zéolithes. Le premier système étudié est une zéolithe 100% silicique de topologie MFI – la silicalite-1 – où l'agent structurant utilisé est le tétrapropylammonium. Au début, notre étude est centrée sur l'effet des agents minéralisateurs (HO^- ou F^-) sur le degré de l'ordre local. Ensuite nous explorons l'effet des modifications chimiques au niveau de la charpente zéolithique (traitement hydrothermal, composition du gel de départ) comme au niveau des agents structurants (modification du tétrapropylammonium) sur l'ordre local et les paramètres spectroscopiques ^{14}N . En parallèle, les calculs théoriques des paramètres spectroscopiques (C_Q ; η_Q) sont effectués en suivant plusieurs stratégies (cluster vs. périodique et statique vs. dynamique). Ainsi, nous cherchons à corrélérer les paramètres spectroscopiques de l'azote avec l'ordre local de la charpente silicique et/ou de l'agent structurant.

Dans la dernière partie de la thèse, nous présentons les résultats obtenus sur la ZSM-5 : une zéolithe de topologie MFI où une partie de silicium est substitué par d'autres hétéro-éléments. La distribution des hétéro-éléments (Al, B) dans la charpente zéolithique reste un défi important qui peut avoir d'importants impacts environnementaux ainsi qu'économiques. Nous examinons l'effet de l'incorporation de ces hétéro-éléments sur le gradient de champ électrique au niveau de l'azote dans plusieurs séries d'échantillons possédant différentes compositions chimiques. Nous avons alors étudié ces solides conjointement en combinant les deux approches expérimentales et théoriques.

Résumé :

Nous avons exploré les potentialités de la RMN ^{14}N à l'état solide pour étudier l'ordre et le désordre local dans les zéolithes structurées à l'aide des cations de tétraalkylammoniums. Cette étude est effectuée en combinant les approches expérimentales et théoriques.

Les halogénures de tétraalkylammonium $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+\text{X}^-$ ($n : 1 - 4$; $\text{X} : \text{Br}, \text{I}$) considérés comme des cristaux modèles, sont étudiés dans une première partie. Nous avons pu corrélés des aspects structuraux spécifiques (distorsions des angles CNC, répartition spatiale des anions) aux paramètres spectroscopiques de l'interaction quadripolaire ^{14}N .

Dans une deuxième partie, nous décrivons l'ordre local dans la silicalite-1 (MFI), en nous basant notamment sur les paramètres de l'interaction quadripolaire ^{14}N . Des variations chimiques au niveau des agents minéralisateurs ou structurants ont des effets mesurés sur ces paramètres qui peuvent être corrélés à l'ordre local au niveau de l'agent structurant et de la charpente minérale. Des modélisations théoriques effectuées à $T = 0$ et 300 K ont permis de mieux comprendre ces systèmes. Enfin, dans une troisième partie nous avons démontré la sensibilité des paramètres RMN de l'azote-14 à la distribution des sites actifs (Al, B) dans la zéolithe ZSM-5 en utilisant une large palette d'expériences RMN et de calculs théoriques.

Ce travail a permis pour la première fois d'établir l'intérêt de la RMN ^{14}N pour l'étude de l'ordre local dans les zéolithes et de montrer les principales informations qui peuvent en être tirées.

Abstract :

We explored the ^{14}N solid-state NMR potential to study the local order and disorder in zeolites structured using tetraalkylammonium cations. This study is performed by combining experimental and theoretical approaches.

Tetraalkylammonium halides $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+\text{X}^-$ ($n: 1-4$, $\text{X}: \text{Br}, \text{I}$) considered as crystal models are studied in the first part. We were able to correlate specific structural aspects (CNC angles distortions, anions spatial distribution) to the ^{14}N NMR parameters.

In the second part, we describe the local order in the silicalite-1 (MFI), based in particular on the ^{14}N quadrupolar parameters. Chemical variations in mineralizing or structure directing agents have effects on these measured parameters which can be correlated to the organic and inorganic local orders. Theoretical modeling carried out at $T = 0$ and 300 K led to a better understanding of these systems.

Finally, in the third part we have demonstrated the sensitivity of ^{14}N NMR parameters to the distribution of active sites (Al, B) in ZSM-5 zeolites using a wide range of NMR experiments and theoretical calculations.

This work allowed to establish for the first time the interests of ^{14}N NMR to study the local order in zeolites and display key information that can be extracted.