(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
24 septembre 2009 (24.09.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/115683 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 20/26 (2006.01) *C07F 5/00* (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/000177

(22) Date de dépôt international :
17 février 2009 (17.02.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0801089 27 février 2008 (27.02.2008) FR
0805540 7 octobre 2008 (07.10.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **IFP** [FR/FR]; 1-4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **CHAPLAIS, Gèrald** [FR/FR]; Résidence Le Savoie, 32 B, rue des Grains, F-68200 Mulhouse (FR). **SIMON-MASSERON, Angélique** [FR/FR]; 3, rue du Vignoble, F-68350 Brunstatt (FR). **PATARIN, Joël** [FR/FR]; 10, rue des Merles, F-68720 Flaxlanden (FR). **BATS, Nicolas** [FR/FR]; 6, impasse Giuseppe Verdi, F-69320 Feysin (FR). **BAZER-BACHI, Delphine** [FR/FR]; 6, allée Raoul Follereau, F-69230 Saint-Genis Laval (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : NOVEL HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIAL IM-19 AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : NOUVEAU MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE IM-19 ET SON PROCEDE DE PREPARATION

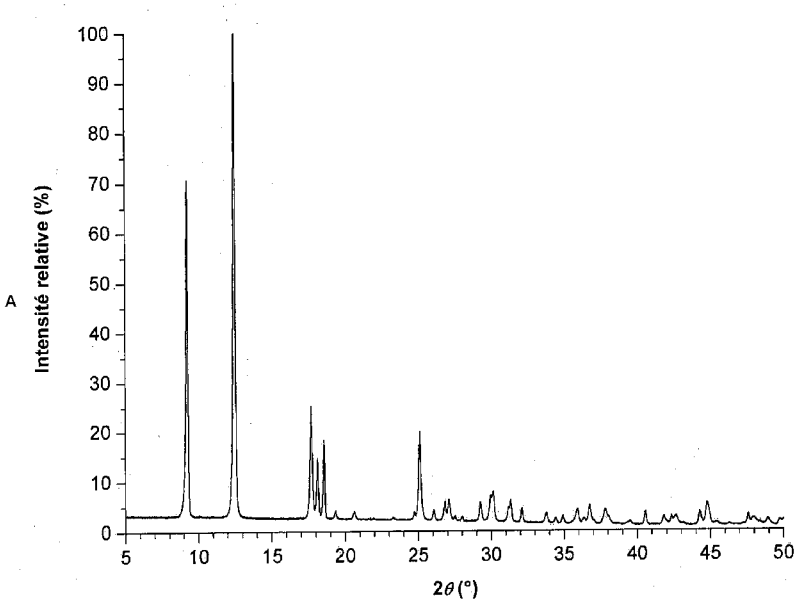


Figure 1

A Relative intensity (%)

(57) Abstract : The invention relates to a novel hybrid organic-inorganic material comprising an inorganic network of metal centres containing the element gallium and connected together by organic bridges, as well as to the preparation and the use thereof. The invention also relates to an intermediate solid obtained during the synthesis of said hybrid organic-inorganic material.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un nouveau matériau hybride organique-inorganique contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de l'élément gallium connectés entre eux par des ponts organiques, à sa préparation et à son utilisation. L'invention porte également sur un solide intermédiaire obtenu lors de la synthèse dudit matériau hybride organique-inorganique.

WO 2009/115683 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

NOUVEAU MATÉRIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE IM-19 ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne un nouveau matériau hydride à matrice mixte organique-inorganique cristallisé appelé ci-après IM-19, à son procédé de préparation, ainsi qu'à son utilisation comme catalyseur ou adsorbant.

Art antérieur

La famille des solides poreux, d'une importance incontestable autant dans des applications de la vie courante qu'industrielles, suscite encore et toujours un intérêt majeur dans les travaux de recherche réalisés dans le domaine des matériaux.

Les solides poreux inorganiques ont largement été étudiés afin d'accroître l'ouverture de leurs structures de façon à faciliter l'accès des réactifs vers le site actif ou le départ des produits depuis ce site actif.

Depuis les années 1990, un intérêt particulier s'est manifesté pour des composés hybrides à matrice mixte organique-inorganique, portant ainsi le nombre de groupes distinguant les types de matériaux poreux à 3 : les matériaux inorganiques, les matériaux carbonés et les matériaux hybrides aussi appelés polymères de coordination.

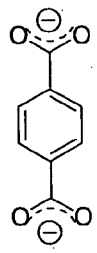
Ces polymères de coordination, dont les premiers ont été décrits dans les années 1960, font l'objet d'un nombre croissant de publications. En effet, l'effervescence autour de ces matériaux a permis d'atteindre une diversité structurale déjà avancée en peu de temps (Férey G., *l'actualité chimique*, janvier 2007, n°304). Conceptuellement, les solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique sont assez semblables aux solides poreux à squelette inorganique. Comme ces derniers, ils associent des entités chimiques en donnant naissance à une porosité. La principale différence réside dans la nature de ces entités. Cette différence est particulièrement avantageuse et donne toute leur versatilité à cette catégorie de solides. En effet, la taille des pores devient, par l'utilisation de ligands organiques, ajustable par le biais de la longueur de la chaîne carbonée. La charpente, qui dans le cas des matériaux poreux inorganiques, ne pouvait accepter que quelques éléments (Si, Al, Ge, Ga, éventuellement Zn) peut, dans ce cas, utiliser

tous les cations (sauf les alcalins). Pour ces matériaux, aucun agent structurant spécifique n'est requis, le solvant joue cet effet à lui seul.

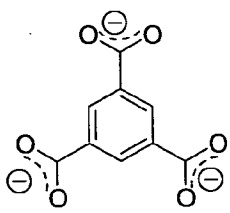
Il apparaît donc clairement que cette classe de matériaux permet une multiplicité de structures et par conséquent des solides finement adaptés aux applications qu'on leur destine.

Les polymères de coordination sont constitués de deux éléments appelés connecteurs et ligands dont l'orientation et le nombre des sites de liaisons sont déterminants dans la structure du matériau hybride. De la diversité de ces ligands et connecteurs naît, comme on l'a déjà précisé, une immense variété de matériaux hybrides. D'autres composés additionnels auxiliaires entrent également dans la synthèse : il s'agit des bloquants, contre-ions, par exemple.

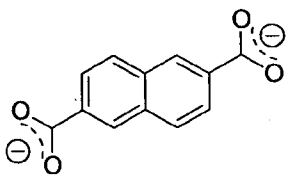
Par ligand, on désigne la partie organique du matériau hybride. Ces ligands sont, le plus souvent, des di- ou tri-carboxylates ou des dérivés de la pyridine. Quelques ligands organiques fréquemment rencontrés sont représentés ci-après : bdc = benzene-1,4-dicarboxylate, btc = benzene-1,3,5-tricarboxylate, ndc = naphtalene-2,6-dicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridine, hfipbb = 4,4'-(hexafluororisopropylidene)-bisbenzoate, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane.



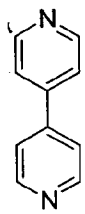
bdc



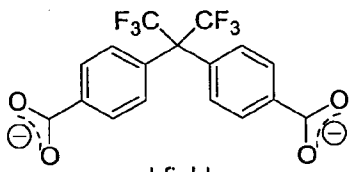
btc



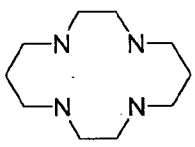
ndc



bpy



hfipbb



cyclam

L'entité inorganique jouant le rôle de connecteur est, quant à elle, un cation seul, un dimère, trimère ou tétramère ou encore une chaîne, un plan, voire un réseau tridimensionnel.

Les équipes de Yaghi et Férey ont ainsi décrit un nombre important de nouveaux matériaux (série des MOF et série des MIL, respectivement). De nombreuses autres équipes ont suivi cette voie et aujourd'hui le nombre de nouveaux matériaux décrits est en pleine expansion. Le plus souvent, les études visent à mettre au point des structures ordonnées, présentant des volumes poreux extrêmement importants, une bonne stabilité thermique et des fonctionnalités chimiques ajustables.

Par exemple, Yaghi *et al.* décrivent une série de structures à base de bore dans le brevet US2006/0154807 et indiquent leur intérêt dans le domaine du stockage des gaz. Le brevet US-7,202,385 de Mueller *et al.* propose un récapitulatif particulièrement complet des structures décrites dans la littérature et illustre parfaitement la multitude de matériaux existant déjà à ce jour.

T. Loiseau *et al.* (*Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1373-1382) décrit une phase MIL-53 à base d'atomes d'aluminium et du ligand bdc (benzène-1,4-dicarboxylate). Ce composé présente une structure tridimensionnelle dans laquelle les chaînes inorganiques unidimensionnelles à motif -Al-O(H)- sont liées entre elles par les connecteurs téréphtaliques déprotonnés (bdc = O_2C-C_6H_4-CO_2). Chaque atome d'aluminium est hexacoordiné, deux atomes d'oxygène des groupements hydroxyles se situant en position apicale et quatre atomes d'oxygène issus de quatre connecteurs téréphtaliques se localisant en position équatoriale. De plus, un ligand organique est relié à quatre atomes d'aluminium (deux couples d'atomes d'aluminium voisins). Des molécules d'acide téréphtalique libres (H_2bdc = HO_2C-C_6H_4-CO_2H) occupent « l'espace laissé vacant par la charpente » avec un ratio H_2bdc/Al de 0,7.

En mettant au point un mode de synthèse utilisant un autre type de précurseur métallique, à base de l'élément gallium, nous avons obtenu un nouveau matériau hybride à matrice mixte organique-inorganique.

Description de l'invention

La présente invention a pour objet un nouveau matériau cristallisé hybride, appelé IM-19 à matrice mixte organique-inorganique, contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de l'élément gallium connectés entre eux par des ligands organiques de type téréphtalate (ou bdc) et isostructural des matériaux MIL-53.

Le matériau hybride IM-19 selon la présente invention présente un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1. Ce diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique en utilisant la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre STOE STADI-P équipé d'un monochromateur avant Ge (111) et d'un détecteur PSD. Les analyses du matériau ont été enregistrées en mode Debye-Scherrer de 5 à 50° (2θ) avec une résolution de 0,01° (2θ) et un pas de 0,1° pendant 85 secondes.

A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ, on calcule, en appliquant la relation de Bragg, les distances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ. Une erreur absolue de $\Delta(2\theta)$ égale à ±0,02° est communément admise. L'intensité relative I/I_0 affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction de rayons X du matériau hybride IM-19 selon l'invention comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le tableau 1. Dans la colonne des d_{hkl}, on a indiqué les valeurs moyennes des distances inter-réticulaires en Angströms (Å). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre ±0.3 Å et ±0,01 Å.

Tableau 1 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du matériau hybride IM-19

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff
24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

où FF=très fort ; F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible ; ff=très faible. L'intensité I/I_0 est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85.

La Figure 1 correspond au diffractogramme de rayons X du solide hybride IM-19.

Le matériau hybride IM-19 s'indexe en système monoclinique, avec comme paramètres de maille a=19,187(3) Å; b=7,628(2) Å, c=6,669(1) Å et angles : $\alpha=\gamma=90°$, β=95,86(1)°.

La présente invention porte également sur un matériau hybride cristallisé sous sa forme brute de synthèse obtenu comme intermédiaire lors de la préparation du matériau hybride IM-19. Ce matériau hybride cristallisé se présentant sous sa forme brute de synthèse est un matériau hybride à matrice mixte organique-inorganique contenant un réseau de centres métalliques à base de gallium, connectés entre eux par des ligands organiques de type téréphtalate. Il présente un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 2.

Ce diagramme a été obtenu dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour le Tableau 1.

Tableau 2 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du matériau hybride intermédiaire sous sa forme brute de synthèse

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
8,88	9,95	FF	32,45	2,76	ff
10,15	8,71	FF	32,99	2,71	ff
12,50	7,08	ff	33,61	2,66	ff
14,58	6,07	f	33,93	2,64	ff
15,03	5,89	mf	34,21	2,62	ff
16,92	5,24	mf	35,02	2,56	ff
17,80	4,98	FF	36,04	2,49	ff
18,17	4,88	ff	39,95	2,25	ff
20,32	4,37	ff	40,48	2,23	ff
21,16	4,20	f	41,34	2,18	ff
21,66	4,10	ff	41,43	2,18	ff
22,54	3,94	ff	42,60	2,12	ff
24,23	3,67	f	43,08	2,10	ff
24,99	3,56	ff	43,52	2,08	ff
26,45	3,37	ff	43,74	2,07	ff
26,60	3,35	ff	44,16	2,05	ff
26,83	3,32	m	45,24	2,00	ff
27,95	3,19	ff	45,49	1,99	ff
28,39	3,14	ff	47,43	1,92	ff
30,32	2,95	ff	47,55	1,91	ff
31,56	2,83	ff	48,76	1,87	ff
32,07	2,79	f			

où FF=très fort ; F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible ; ff=très faible. L'intensité I/I_0 est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85.

La Figure 2 correspond au diffractogramme de rayons X du solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse obtenu lors de la préparation du matériau hybride IM-19.

Le matériau intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse s'indexe en système orthorhombique, avec comme paramètres de maille a=17,422(2) Å; b=12,146(2) Å, c=6,737(1) Å et angles : $\alpha=\beta=\gamma=90°$.

La présente invention décrit également le procédé de préparation du matériau hybride cristallisé IM-19 à matrice mixte organique-inorganique. Ce procédé comprend au moins les étapes suivantes :

i) la dissolution d'au moins un précurseur de gallium dans l'eau,

ii) l'ajout de l'acide téréphtalique (H_2bdc),

iii) éventuellement, l'ajout d'acide fluorhydrique,

iv) la cristallisation,

v) la filtration, le lavage, le séchage pour obtenir un solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse,

vi) l'activation dudit solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse comprenant successivement une première étape a) réalisée par voie solvothermale, à une température comprise entre 120 et 220°C, en présence d'un solvant polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF), une deuxième étape b) d'échange en présence d'un solvant alcoolique et une troisième étape c) consistant à chauffer à une température comprise entre 150 et 280°C le solide issu de ladite étape b) et

vii) le refroidissement du solide activé pour obtenir ledit matériau IM-19 et,

viii) éventuellement, le chauffage du matériau IM-19 obtenu à une température comprise entre 300 et 400°C pour obtenir un matériau déshydraté, poreux et dépourvu de tout solvant.

Le précurseur de gallium est choisi parmi les sels de gallium (III) tels que les chlorures, sulfates, acétates ou nitrates de gallium. Très préférentiellement, le précurseur utilisé est un nitrate de gallium.

La composition molaire du mélange obtenu lors de la préparation du matériau hybride IM-19 (étapes i) à iii)) peut varier de la façon suivante : 1 mole de précurseur de gallium : 0,5 à 3 moles d'acide téréphtalique : 0 à 1 mole d'acide fluorhydrique : 100 moles d'eau.

Le mélange obtenu à l'issue de l'étape iii) est soumis à un traitement hydrothermal jusqu'à ce que l'on obtienne la cristallisation du solide intermédiaire.

L'étape de cristallisation iv) se fait à une température comprise entre la température ambiante et 260°C, préférentiellement entre 150 et 230°C pendant 12 à 72 heures, dans des conditions de pression de réaction autogène.

Le séchage selon l'étape v) du procédé de préparation du matériau IM-19 est réalisé entre 20°C et jusqu'à une température de 200°C. Le plus souvent, le séchage est réalisé entre 20 et 100°C, de préférence entre 20 et 80°C, pendant une durée variant entre 1 et 24 heures, le plus souvent entre 4 et 10 heures.

De manière avantageuse, le solide obtenu à l'issue de l'étape du séchage selon l'étape v) est lavé, avantageusement à l'eau, avec une solution à chaud de diméthylformamide (DMF), puis avec de l'éthanol.

À l'issue de ladite étape v) du procédé de préparation du matériau IM-19, on obtient le solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse dans lequel l'acide téréphtalique est présent. Le diagramme de diffraction de rayons X de ce solide est celui représenté sur la figure 2 et correspondant aux valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées données dans le tableau 2.

Ledit solide intermédiaire cristallisé est ensuite activé conformément à l'étape vi) de manière à libérer sa porosité de l'acide téréphtalique et obtenir le matériau IM-19 d'abord sous une forme déshydratée à l'issue de l'étape c) d'activation puis sous une forme hydratée à l'issue de l'étape vii).

La première étape a) du traitement d'activation est mise en œuvre en utilisant le solide cristallisé sous sa forme brute de synthèse lequel est introduit dans un autoclave et est mis en présence d'un solvant polaire choisi parmi le diméthylsulfoxide (DMSO) et le diméthylformamide (DMF), préférentiellement le DMF, le rapport massique solvant polaire/solide cristallisé brut de synthèse, préférentiellement le rapport massique DMF/solide brut de synthèse est compris entre 20 et 200, préférentiellement entre 50 et 150. Ladite étape a) est avantageusement réalisée à une température comprise entre 150 et 180°C. Elle est avantageusement conduite pendant une durée comprise entre 1 et 10 jours, très avantageusement comprise entre 2 et 10 jours et de manière encore plus préférée entre 4 et 10 jours.

Ladite étape a) est préférentiellement suivie d'un refroidissement à une température comprise entre la température ambiante et 50°C, puis d'une filtration et d'un séchage de la suspension issue de ladite étape a). Le séchage est réalisé préférentiellement à une température comprise entre 20 et 50°C.

Il est avantageusement mené pendant une durée comprise entre 8 et 24 heures. On obtient un solide cristallisé comprenant des molécules de solvant polaire occluses.

La deuxième étape b) du traitement d'activation consiste à échanger le solvant polaire, préférentiellement le DMF, présent dans la porosité du solide issu de ladite première étape a) du traitement d'activation, par un solvant alcoolique préférentiellement choisi parmi le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. De manière très préférée, ledit solvant alcoolique est l'éthanol. Ladite deuxième étape consiste généralement à plonger le solide issu de ladite étape a) dans ledit solvant alcoolique, préférentiellement dans l'éthanol, selon un rapport massique solvant alcoolique/solide, préférentiellement éthanol/solide, compris entre 200 et 1000, de préférence entre 350 et 800. De manière très préférée, ladite deuxième étape est réalisée sans agitation. Elle est effectuée à une température comprise entre la température ambiante et 75°C, de préférence à température ambiante.

Il est obtenu une suspension à l'issue de ladite étape b) du traitement d'activation, ladite suspension étant préférentiellement filtrée puis séchée de manière à obtenir une poudre. Le séchage est opéré à une température comprise entre la température ambiante et 70°C, de préférence à température ambiante, pendant une durée comprise entre 2 et 12 heures.

La troisième étape c) du traitement d'activation consiste à chauffer le solide issu de ladite étape b) à une température comprise entre 150 et 280°C, préférentiellement pendant une durée comprise entre 8 heures et 3 jours. Le matériau issu de ladite troisième étape c) est déshydraté et est dépourvu de tout solvant.

Le matériau IM-19 est finalement obtenu par refroidissement du solide activé conformément à ladite étape vi), préférentiellement sous air. Il se présente sous une forme hydratée.

Cette étape de refroidissement peut éventuellement être suivie par une étape de chauffage sous air à une température comprise entre au moins 300 et 400°C, préférentiellement pendant une durée de 1 jour. Le matériau obtenu à l'issue de cette étape est déshydraté, dépourvu de tout solvant et poreux. Il s'agit d'un matériau hybride cristallisé présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 3.

Ce diagramme de diffraction des rayons X est obtenu par radiocristallographie en utilisant la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre PANALYTICAL X'PERT PRO MPD équipé d'un monochromateur avant, symétrique et courbe Ge (111) pour cuivre et d'un détecteur PSD X'Celerator avec une longueur active de 2,122 mm. L'enregistrement a été réalisé en géométrie Bragg-Brentano pour un domaine angulaire de 5,5000 à 50,0021° en 2θ pendant une durée totale de 36 minutes et 39 secondes.

Tableau 3 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du matériau obtenu à l'issue de la troisième étape du traitement d'activation

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
8,67	10,19	FF
10,78	8,20	ff
13,47	6,57	ff
14,89	5,94	ff
17,21	5,15	f
17,44	5,08	ff
18,35	4,83	ff
19,64	4,52	ff
20,87	4,25	ff
24,85	3,58	ff
25,84	3,44	ff
27,99	3,19	ff
31,79	2,81	ff
32,47	2,76	ff
33,78	2,65	ff
33,98	2,64	ff
34,63	2,59	ff
40,71	2,21	ff
42,53	2,12	ff
43,62	2,07	ff
46,53	1,95	ff

où FF=très fort ; F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible ; ff=très faible. L'intensité I/I_0 est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85.

Ce matériau poreux s'indexe en système orthorhombique, avec comme paramètres de maille a=16,734(3) Å; b=13,282(3) Å, c=6,741(2) Å et angles : $\alpha=\beta=\gamma=90°$.

Ce matériau poreux dont le diagramme de diffraction de rayons X comprend au moins les raies inscrites dans le tableau 3 peut éventuellement être obtenu en chauffant entre 150 et 350°C le solide obtenu à l'issue de l'étape a) du traitement d'activation.

La présente invention concerne également l'utilisation du matériau hybride IM-19 comme adsorbant ou comme catalyseur.

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne présentent, en aucun cas, un caractère limitatif.

Exemples

Exemple 1 : Préparation et caractérisation du matériau hybride IM-19 à matrice mixte organique-inorganique selon l'invention (voie fluorée)

18,33 g d'eau distillée sont placés dans un récipient en PTFE de 40 mL de volume intérieur. 2,66 g de nitrate de gallium hydraté (Alfa Aesar) sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Après homogénéisation, 0,52 g d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (40% massique, Riedel de Haën) est ajouté. La solution est agitée pendant 5 minutes. 1,74 g d'acide téréphtalique (Fluka) est alors ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes. La composition molaire du mélange obtenu est : 1 nitrate de gallium : 1 acide téréphtalique : 1 HF : 100 H_2O. Le récipient en PTFE est alors transvasé dans un autoclave puis chauffé sans agitation à 220°C pendant 3 jours. Après refroidissement, le solide cristallisé obtenu est lavé à l'eau, avec une solution à chaud de DMF et ensuite à l'éthanol. Après séchage sous l'air à 25°C pendant environ 6 heures, on obtient un solide intermédiaire cristallisé sous forme de poudre cristalline correspondant au solide sous sa forme brute de synthèse présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 2.

L'activation du solide cristallisé est réalisée tout d'abord en chauffant par voie solvothermale le solide cristallisé sous sa forme brute de synthèse dans une solution de DMF (taux de remplissage de l'autoclave : 50% ; rapport massique DMF/solide cristallisé = 75) à 160°C pendant 7 jours (agitation manuelle de l'autoclave 1 fois par jour). Après refroidissement, la suspension obtenue est filtrée et séchée à 25°C pendant 12 heures. On obtient un solide contenant le DMF au sein de sa porosité. Il est plongé dans une solution d'éthanol absolu pendant 24 heures sans agitation pour la mise en œuvre de la seconde phase d'activation (rapport massique EtOH/solide= 500). Après filtration et séchage à 25°C pendant 6 heures, la poudre obtenue est, dans une troisième étape, chauffée sous air à 220°C pendant 24 heures. Après refroidissement à l'air, on obtient un produit solide sous forme de poudre lequel est analysé par diffraction de rayons X et identifié comme étant constitué de cristaux de solide IM-19 présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

Exemple 2 : Préparation et caractérisation du matériau hybride IM-19 à matrice mixte organique-inorganique selon l'invention (voie sans acide fluorhydrique):

6,61 g d'eau distillée sont placés dans un récipient en PTFE de 20 mL de volume intérieur. 0,96 g de nitrate de gallium hydraté (Alfa Aesar) est ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. 0,61 g d'acide téréphtalique (Fluka) est alors ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes. La composition molaire du mélange obtenu est : 1 nitrate de gallium : 1 acide téréphtalique : 100 H_2O. Le récipient en PTFE est alors transvasé dans un autoclave puis chauffé sans agitation à 160°C pendant 1 jour. Après refroidissement, le solide cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'eau, puis avec une solution à chaud de DMF et ensuite à l'éthanol. Après séchage sous air à 25°C pendant environ 6 heures, on obtient un solide intermédiaire cristallisé sous forme de poudre cristalline correspondant au solide sous sa forme brute de synthèse présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 2.

L'activation du solide cristallisé est réalisée tout d'abord en chauffant par voie solvothermale le solide cristallisé sous sa forme brute de synthèse dans une solution de DMF (taux de remplissage de l'autoclave : 50% ; rapport massique DMF/solide

cristallisé = 75) à 160°C pendant 7 jours (agitation manuelle de l'autoclave 1 fois par jour). Après refroidissement, la suspension obtenue est filtrée et séchée à 25°C pendant 12 heures. On obtient un solide contenant le DMF au sein de sa porosité. Il est plongé dans une solution d'éthanol absolu pendant 24 heures sans agitation pour la mise en œuvre de la seconde phase d'activation (rapport massique EtOH/solide= 500). Après filtration et séchage à 25°C pendant 6 heures, la poudre obtenue est, dans une troisième étape, chauffée sous air à 220°C pendant 24 heures. Après refroidissement à l'air, on obtient un produit solide sous forme de poudre lequel est analysé par diffraction de rayons X et identifié comme étant constitué de cristaux de solide IM-19 présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

Exemple 3 : Préparation et caractérisation du matériau hybride IM-19, pour différentes compositions molaires du mélange réactionnel et températures de réaction.

Les exemples 1 (synthèses a-e) et 2 (synthèses f-h) sont reproduits, en faisant varier la composition molaire du mélange et/ou les températures de réaction, les autres conditions opératoires restant identiques. Ces différents paramètres sont décrits dans le tableau suivant :

N° de synthèse	Nitrate de gallium hydraté (mole)	Acide téréphtalique (mole)	Acide fluorhydrique (mole)	Eau (mole)	Température (°C)
a	1	0,5	0,5	100	180
b	1	0,5	1,0	100	180
c	1	1,0	1,0	100	180
d	1	1,0	1,0	100	200
e	1	2,0	1,0	100	220
f	1	1	-	100	160
g	1	2	-	100	160
h	1	3	-	100	160

Ces solides sont synthétisés en reproduisant les protocoles expérimentaux décrits dans les exemples 1 et 2 respectivement

A l'issue de l'étape d'activation et de refroidissement du solide activé, on obtient une poudre cristallisée constituée de cristaux de IM-19.

REVENDICATIONS

1. Matériau hybride cristallisé IM-19 à matrice mixte organique-inorganique contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de l'élément gallium, connectés entre eux par des ligands organiques de type téréphtalate, présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff
24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

où FF=très fort ; F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible ; ff=très faible. l'intensité I/I_0 étant donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85.

2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il s'indexe en système en système monoclinique, avec comme paramètres de maille a=19,187(3) Å; b=7,628(2) Å, c=6,669(1) Å et angles : $\alpha=\gamma=90°$, β=95,86(1)°.

3. Matériau hybride cristallisé, se présentant sous sa forme brute de synthèse, à matrice mixte organique-inorganique contenant un réseau de centres métalliques à base de gallium, connectés entre eux par des ligands organiques de type

téréphtalate, présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

2 Thêta (°)	d_{hkl}(Å)	I/I_0	2 Thêta (°)	d_{hkl}(Å)	I/I_0
8,88	9,95	FF	32,45	2,76	ff
10,15	8,71	FF	32,99	2,71	ff
12,50	7,08	ff	33,61	2,66	ff
14,58	6,07	f	33,93	2,64	ff
15,03	5,89	mf	34,21	2,62	ff
16,92	5,24	mf	35,02	2,56	ff
17,80	4,98	FF	36,04	2,49	ff
18,17	4,88	ff	39,95	2,25	ff
20,32	4,37	ff	40,48	2,23	ff
21,16	4,20	f	41,34	2,18	ff
21,66	4,10	ff	41,43	2,18	ff
22,54	3,94	ff	42,60	2,12	ff
24,23	3,67	f	43,08	2,10	ff
24,99	3,56	ff	43,52	2,08	ff
26,45	3,37	ff	43,74	2,07	ff
26,60	3,35	ff	44,16	2,05	ff
26,83	3,32	m	45,24	2,00	ff
27,95	3,19	ff	45,49	1,99	ff
28,39	3,14	ff	47,43	1,92	ff
30,32	2,95	ff	47,55	1,91	ff
31,56	2,83	ff	48,76	1,87	ff
32,07	2,79	f			
48,76	1,87	ff			

où FF=très fort ; F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible ; ff=très faible, l'intensité I/I_0 étant donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85.

4. Matériau hybride cristallisé se présentant sous sa forme brute de synthèse selon la revendication 3 caractérisé en ce qu'il s'indexe en système orthorhombique, avec comme paramètres de maille a=17,422(2) Å; b=12,146(2) Å, c=6,737(1) Å et angles : $\alpha=\beta=\gamma=90°$

5. Procédé de préparation d'un matériau hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique selon l'une des revendications 1 ou 2 comprenant au moins les étapes suivantes :

i) la dissolution d'au moins un précurseur de gallium dans l'eau,

ii) l'ajout de l'acide téréphtalique (H_2bdc),

iii) éventuellement, l'ajout d'acide fluorhydrique,

iv) la cristallisation,

v) la filtration, le lavage, le séchage pour obtenir un solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse défini dans la revendication 3,

vi) l'activation dudit solide sous sa forme brute de synthèse comprenant successivement une première étape a) réalisée par voie solvothermale, à une température comprise entre 120 et 220°C, en présence d'un solvant polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF), une deuxième étape b) d'échange en présence d'un solvant alcoolique et une troisième étape c) consistant à chauffer à une température comprise entre 150 et 280°C le solide issu de ladite étape b) et

vii) le refroidissement du solide activé pour obtenir ledit matériau IM-19 et,

viii) éventuellement, le chauffage du matériau obtenu IM-19 à une température comprise entre 300 et 400°C pour obtenir un matériau déshydraté, poreux et dépourvu de tout solvant.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le précurseur de gallium est choisi parmi les sels de gallium (III).

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le précurseur de gallium est le nitrate de gallium.

8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans lequel la composition molaire du mélange obtenu lors des étapes i) à iii) varie de la façon suivante : 1 mole de précurseur de gallium : 0,5 à 3 moles d'acide téréphtalique : 0 à 1 moles d'acide fluorhydrique : 100 moles d'eau.

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 dans lequel le mélange obtenu à l'issue de l'étape iii) est soumis un traitement hydrothermal jusqu'à ce qu'on obtienne la cristallisation du solide intermédiaire l'étape de cristallisation se faisant entre température ambiante et 260°C pendant 12 à 72 heures, dans des conditions de pression de réaction autogène.

10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9 dans lequel le séchage selon l'étape v) est réalisé entre 20 et 200°C, pendant une durée variant de 1 à 24 heures.

11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 10 dans lequel le rapport massique solvant polaire et le solide cristallisé brut de synthèse mis en jeu lors de la première étape a) du traitement d'activation est compris entre 20 et 200.

12. Procédé selon l'une des revendications 5 à 11 dans lequel l'étape a) est suivie d'un refroidissement à une température comprise entre la température ambiante et 50°C, puis d'une filtration et d'un séchage de la suspension issue de ladite étape a), le séchage étant réalisé préférentiellement à une température comprise entre 20 et 50°C.

13. Procédé selon l'une des revendications 5 à 12 dans lequel le rapport massique entre solvant alcoolique et le solide mis en jeu lors de l'étape b) du traitement d'activation est compris entre 200 et 1000.

14. Procédé selon l'une des revendications 5 à 13 dans lequel à l'issue de l'étape b) du traitement d'activation on obtient une suspension, qui est ensuite filtrée et séchée à une température comprise entre la température ambiante et 70°C.

15. Utilisation du matériau hybride selon l'une des revendications 1 ou 2 obtenu par le procédé selon l'une des revendications 5 à 14 comme adsorbant ou comme catalyseur.

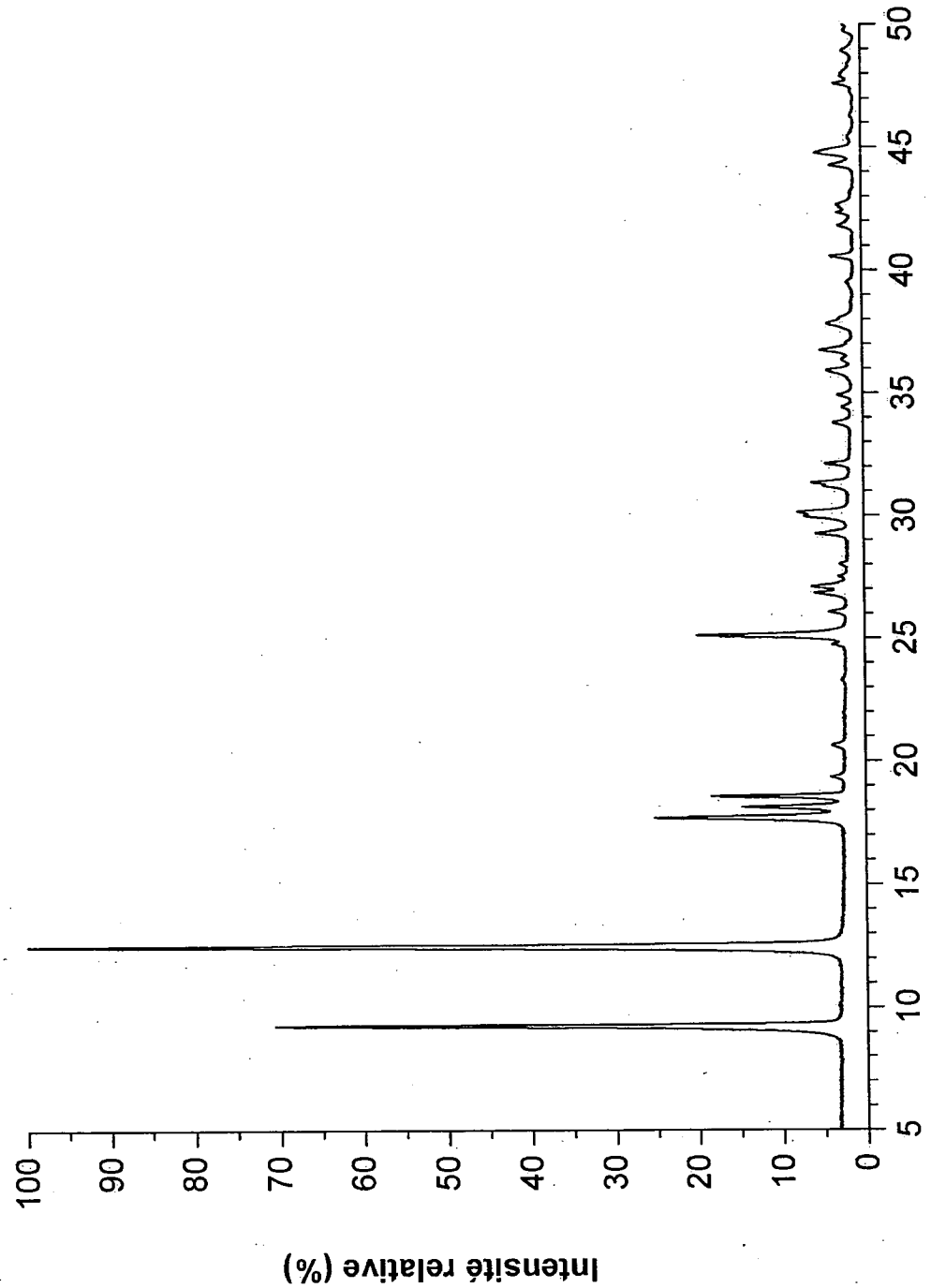

Intensité relative (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ(°)

Figure 1

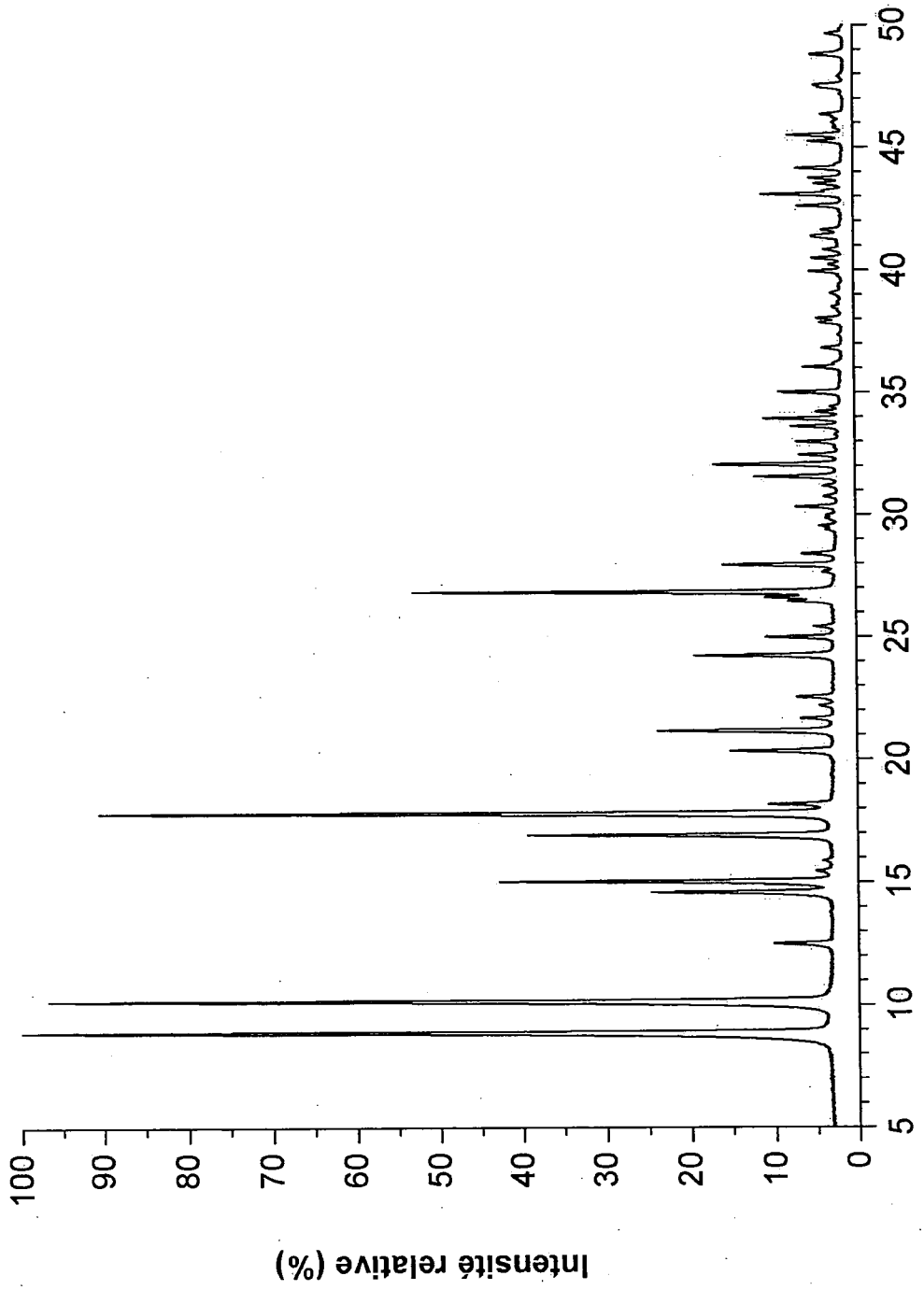

Intensité relative (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ(°)

Figure 2

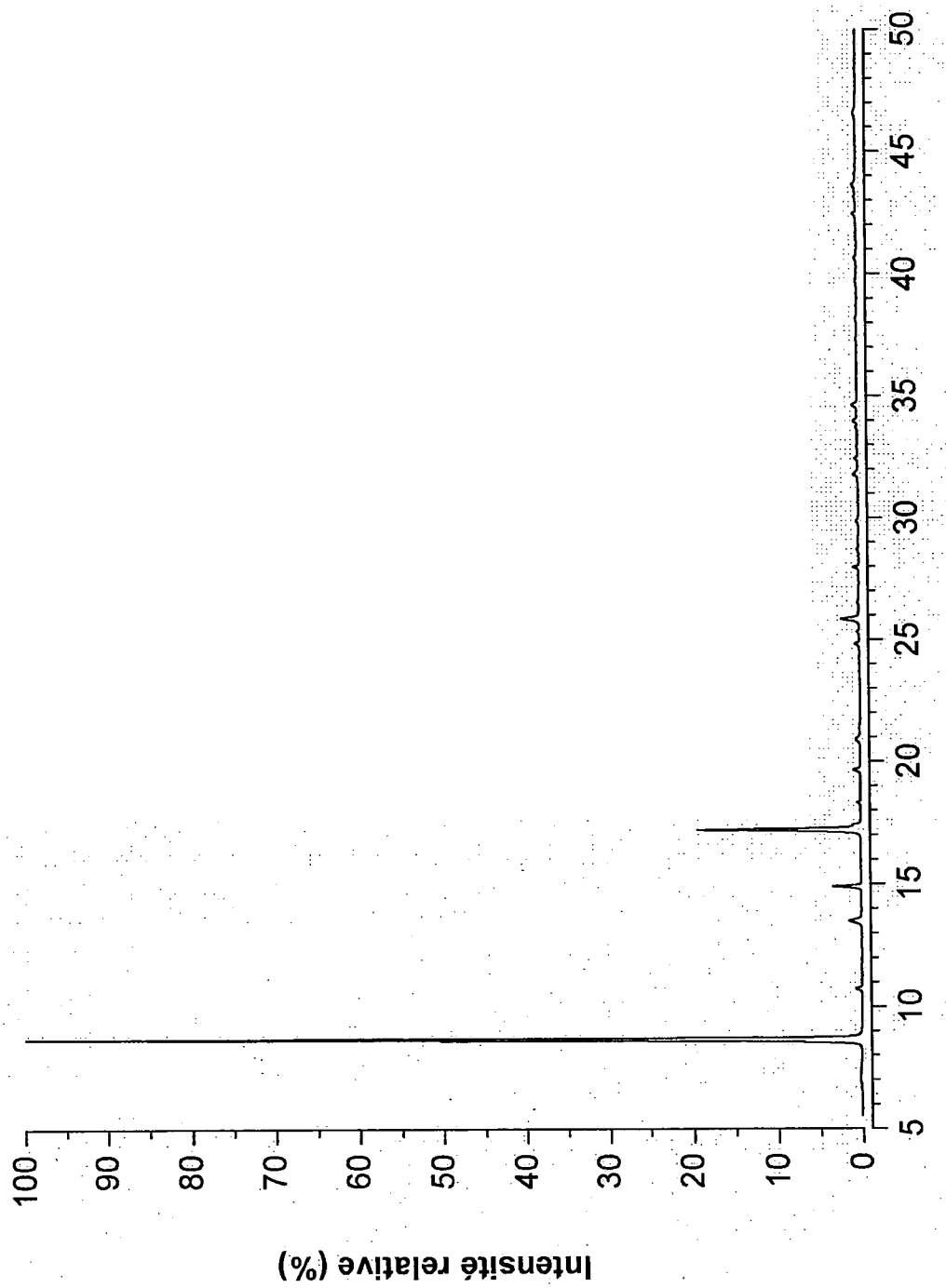

Intensité relative (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ(°)

Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/000177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J20/26 B01J31/04 B01J35/00 C07F5/00 B01J31/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VOLKRINGER ET AL: "Synthesis, crystal structure and <71>Ga solid state NMR of a MOF-type gallium trimesate (MIL-96) with mu3-oxo bridged trinuclear units and a hexagonal 18-ring network" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 105, no. 1-2, 7 September 2007 (2007-09-07), pages 111-117, XP022235373 ISSN: 1387-1811 the whole document	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 juillet 2009	30/07/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Besana, Sonia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/000177

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LOISEAU T ET AL: "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, WEINHEIM, DE, vol. 10, no. 6, 15 March 2004 (2004-03-15), pages 1373-1382, XP002456416 ISSN: 0947-6539 cited in the application the whole document	1-15
A	EP 1 674 555 A (BASF AG [DE]) 28 June 2006 (2006-06-28) the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/000177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1674555 A	28-06-2006	DE 102004061238 A1	22-06-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/000177

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J20/26 B01J31/04 B01J35/00 C07F5/00 B01J31/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01J C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	VOLKRINGER ET AL: "Synthesis, crystal structure and <71>Ga solid state NMR of a MOF-type gallium trimesate (MIL-96) with mu3-oxo bridged trinuclear units and a hexagonal 18-ring network" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 105, no. 1-2, 7 septembre 2007 (2007-09-07), pages 111-117, XP022235373 ISSN: 1387-1811 le document en entier ----- -/--	1-15

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 juillet 2009	30/07/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Besana, Sonia

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/000177

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	LOISEAU T ET AL: "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, WEINHEIM, DE, vol. 10, no. 6, 15 mars 2004 (2004-03-15), pages 1373-1382, XP002456416 ISSN: 0947-6539 cité dans la demande le document en entier	1-15
A	EP 1 674 555 A (BASF AG [DE]) 28 juin 2006 (2006-06-28) le document en entier	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2009/000177

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1674555 A	28-06-2006	DE 102004061238 A1	22-06-2006