



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/11/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2012/05/31
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2018/08/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2013/05/24
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2011/000616
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2012/069714
(30) Priorité/Priority: 2010/11/26 (FR10/04605)

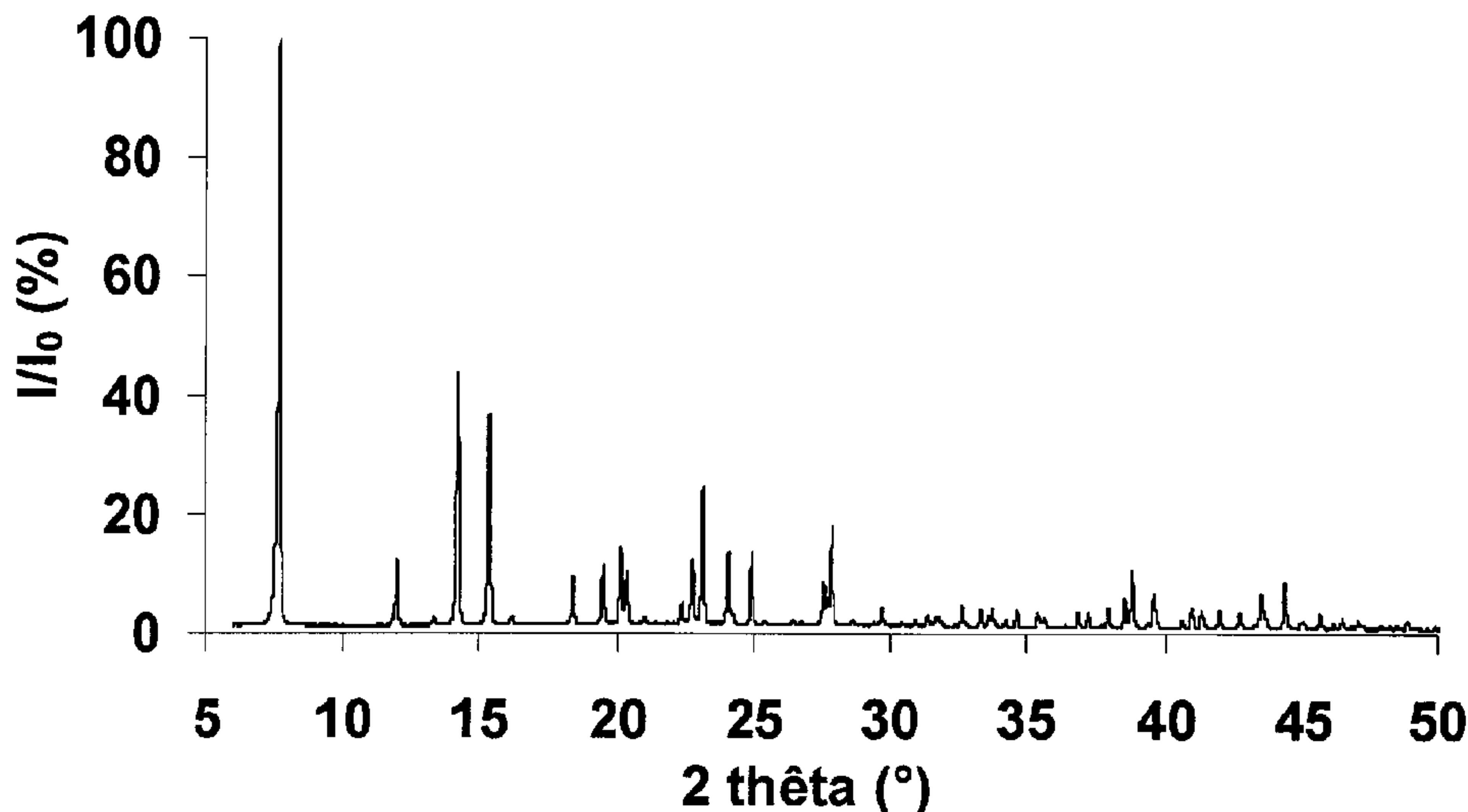
(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 31/22* (2006.01),
B01J 20/22 (2006.01), *B01J 20/28* (2006.01),
B01J 20/30 (2006.01), *B01J 35/00* (2006.01),
B01J 37/03 (2006.01), *B01J 37/10* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
PERALTA, DAVID, FR;
BARTHELET, KARIN, FR;
PIRNGRUBER, GERHARD, FR;
CHAPLAIS, GERALD, FR;
SIMON-MASSERON, ANGELIQUE, FR;
PATARIN, JOEL, FR

(73) Propriétaire/Owner:
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : NOUVEAU SOLIDE HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE IM-21 ET SON PROCEDE DE PREPARATION
(54) Title: NOVEL IM-21 ORGANIC-INORGANIC HYBRID SOLID AND PROCESS FOR PREPARING SAME



(57) **Abrégé/Abstract:**

On décrit un nouveau solide hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique présentant une structure tridimensionnelle contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de zinc connectés entre eux par des ligands organiques déprotonnés constitués par l'entité $-O_2C-C_6H_2-(O)_2-CO_2$. Ce nouveau solide est appelé IM-21 et présente un diagramme de diffraction des rayons X tel que donné ci-dessous.

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
31 mai 2012 (31.05.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/069714 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 31/22 (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2011/000616

(22) Date de dépôt international :

23 novembre 2011 (23.11.2011)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

10/04605 26 novembre 2010 (26.11.2010) FR

(71) **Déposants** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison cedex (FR). **CENTRE NATIONALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE HAUTE AL-SACE** [FR/FR]; 2, rue des Frères Lumière, F-68200 Mulhouse (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **PERALTA, David** [FR/FR]; 6, rue de la Guillotiere, F-69007 Lyon (FR). **BARTHELET, Karin** [FR/FR]; 44 GDE, rue de la guillotiere, F-69003 Lyon (FR). **PERNGRUBER, Gerthard** [FR/FR]; 80 All des chenes, F-69390 Charly (FR). **CHAPLAIS, Gérard** [FR/FR]; Résidence Le Savoie, 32 B, rue des Grains, F-68200 Mulhousse (FR). **SIMON-MASSERON, Angélique** [FR/FR]; 14b, rue des Grands Champs, F-68350 Brunstatt (FR). **PATARIN, Joël** [FR/FR]; 10 Rue des Merles, F-68720 Flaxlanden (FR).

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

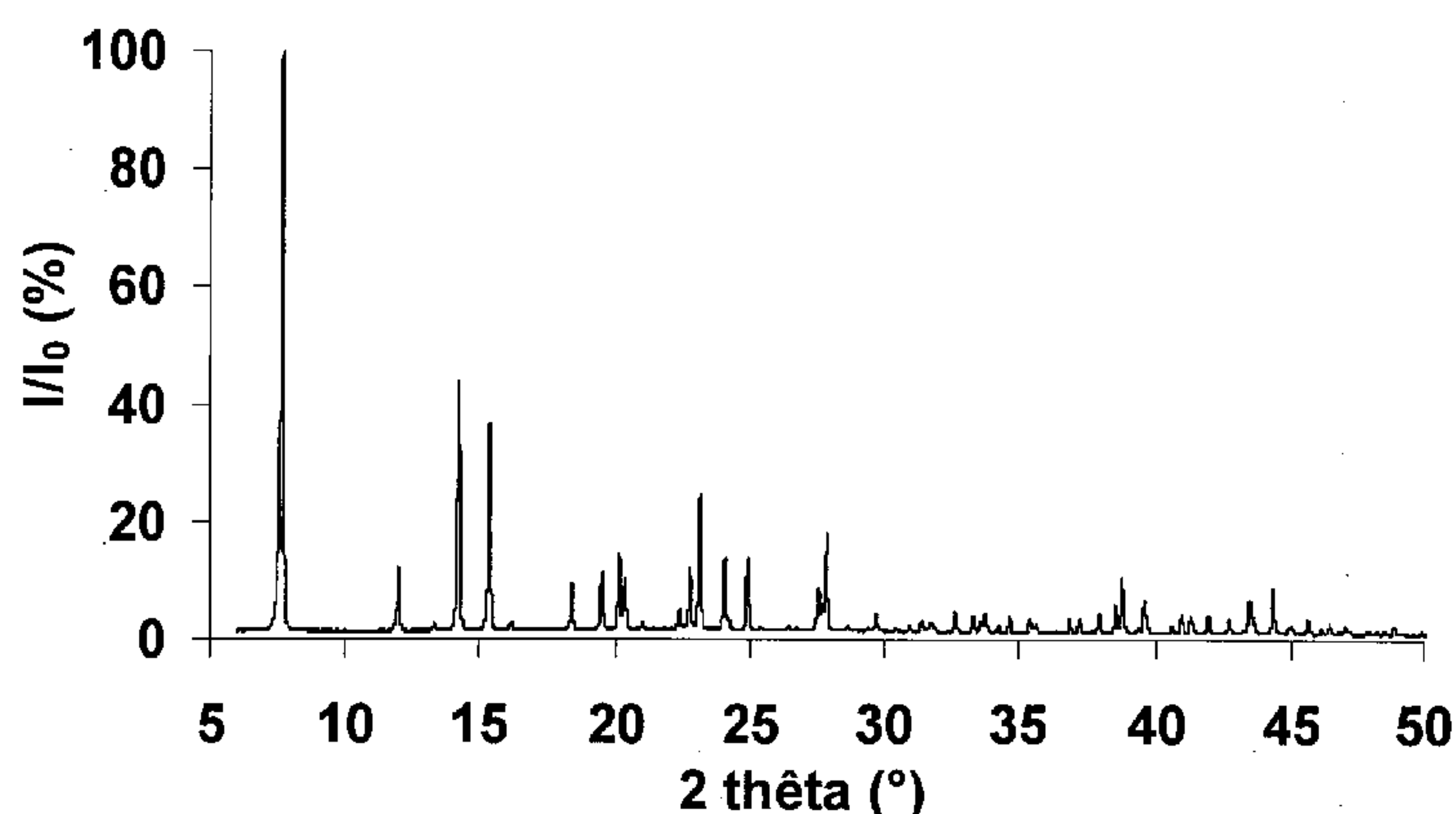
(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : NOVEL IM-21 ORGANIC-INORGANIC HYBRID SOLID AND PROCESS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : NOUVEAU SOLIDE HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE IM-21 ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

FIG.1



(57) **Abstract** : A novel crystallized hybrid solid with an organic-inorganic mixed matrix is described that has a three-dimensional structure containing an inorganic lattice of zinc-based metal centres connected together by deprotonated organic ligands constituted by the species $-O_2C-C_6H_2-(O)_2-CO_2$. This novel solid is called IM-21 and has an X-ray diffraction diagram as given below.

(57) **Abrégé** : On décrit un nouveau solide hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique présentant une structure tridimensionnelle contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de zinc connectés entre eux par des ligands organiques déprotonnés constitués par l'entité $-O_2C-C_6H_2-(O)_2-CO_2$. Ce nouveau solide est appelé IM-21 et présente un diagramme de diffraction des rayons X tel que donné ci-dessous.



WO 2012/069714 A1

WO 2012/069714 A1



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS,

SE, SI, SK, SM, TR), 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))

NOUVEAU SOLIDE HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE IM-21 ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

Domaine technique de l'invention

5 La présente invention se rapporte à un nouveau solide hydride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique, de structure tridimensionnelle, et à son procédé de préparation. Ledit nouveau solide, objet de la présente invention, est appelé IM-21 dans la suite de la description. La présente invention se rapporte également à l'utilisation dudit solide IM-21 comme catalyseur ou adsorbant.

10 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.

15 Depuis les années 1990, un intérêt particulier s'est manifesté pour des composés hybrides à matrice mixte organique-inorganique, aussi appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks) ou polymères de coordination. Les MOFs sont des solides cristallisés poreux dans lesquels les sous-réseaux de cations métalliques (dimères, trimères, tétramères, chaîne, plan) sont connectés entre eux par des molécules organiques servant de ligands multidentates pour former une structure bi- ou tridimensionnelle.

20 Grace à la diversité de combinaisons possibles entre le connecteur inorganique et le ligand organique, cette classe de matériaux permet de créer un nombre immense de nouvelles structures.

Néanmoins, parmi le grand nombre de structures qui ont déjà été synthétisées, seule une petite fraction possède une porosité accessible. Or, l'accessibilité des pores est une
25 propriété essentielle pour l'utilisation de ces matériaux en tant que catalyseur ou adsorbant. Différentes raisons peuvent expliquer l'absence de porosité accessible dans les matériaux hybrides : soit la structure du matériau hybride est trop dense, soit l'ouverture des pores est trop petite. A ces deux explications, il peut arriver que dans certains cas, la structure cristalline du matériau hybride qui devrait théoriquement avoir des pores accessibles,
30 possède des molécules de solvant et/ou des ligands organiques qui restent piégés dans la structure après la synthèse ce qui empêche la libération de la porosité.

Les matériaux hybrides connus et particulièrement intéressants sont le plus souvent à base de ligands organiques constitués de di- ou tricarboxylates ou des dérivés de la pyridine.

Quelques ligands organiques fréquemment rencontrés sont notamment : bdc = benzène-1,4-dicarboxylate, btc = benzène-1,3,5-tricarboxylate, ndc = naphthalène-2,6-dicarboxylate, H₄dhtp = acide-2,5-dihydroxytéréphtalique bpy = 4,4'-bipyridine, hfipbb = 4,4'-(hexafluororisopropylidene)-bisbenzoate, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane.

- 5 Dans le cadre de la présente invention, le composé utilisé comme précurseur du ligand présent dans le solide selon l'invention est l'acide-2,5-dihydroxytéréphtalique (H₄dhtp). L'entité inorganique jouant le rôle de connecteur est, quant à elle, le zinc.

Description de l'invention

- 10 La présente invention a pour objet un nouveau solide hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique présentant une structure tridimensionnelle. Ce nouveau solide est appelé IM-21. Il contient un réseau inorganique de centres métalliques à base de zinc connectés entre eux par des ligands organiques déprotonés constitués par l'entité $-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{O})_2-\text{CO}_2$. Les fonctions acides et hydroxydes de l'acide-2,5-dihydroxytéréphtalique de
15 formule $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{OH})_2-\text{CO}_2\text{H}$ sont déprotonées.

- Le solide hybride cristallisé IM-21 selon la présente invention présente un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1. Ce diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $\text{K}\alpha_1$ du
20 cuivre ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ , on calcule, en appliquant la relation de Bragg, les équidistances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ . Une erreur absolue de $\Delta(2\theta)$ égale à $\pm 0,2^\circ$ est communément admise. L'intensité relative I/I_0
25 affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide hybride cristallisé IM-21 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 ($\text{\AA}$). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$
30 comprise entre $\pm 0,3\text{\AA}$ et $\pm 0,01\text{\AA}$.

Tableau 1 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide hybride cristallisé IM-21.

2θ (°)	I/I_0	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	I/I_0	d_{hkl} (Å)
7,66	F	11,53	27,87	mf	3,20
11,96	f	7,39	29,70	f	3,01
13,29	f	6,66	32,66	f	2,74
14,22	m	6,23	33,75	f	2,65
15,35	m	5,77	34,65	f	2,59
18,39	f	4,82	36,89	f	2,44
19,50	f	4,55	37,26	f	2,41
20,15	f	4,40	37,97	f	2,37
20,36	f	4,36	38,55	f	2,33
22,36	f	3,97	38,79	f	2,32
22,75	f	3,91	39,60	f	2,28
23,11	mf	3,84	40,96	f	2,20
24,04	f	3,70	41,30	f	2,18
24,91	f	3,57	43,46	f	2,08
27,57	f	3,23	44,31	f	2,04

- 5 où F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible. L'intensité relative 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 : $f < 15$; $15 \leq mf < 30$; $30 \leq m < 85$; $F \geq 85$.

10 Le solide hybride cristallisé IM-21 s'indexe en système hexagonal P, avec comme paramètres de maille $a = b = 23,0688$ Å, $c = 15,9260$ Å, $V = 7339,4$ Å³ et les angles $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Le solide hybride cristallisé IM-21 selon l'invention présente une structure cristalline de base ou topologie qui est caractérisée par son diagramme de diffraction X donné par la figure 1. Ledit solide présente une composition chimique ayant pour motif de base $Zn_2(-O_2C-C_6H_2(O)_2-CO_2-)$. Ce motif est répété n fois avec généralement supérieur à 100.

- 15 Le solide hybride cristallisé IM-21 selon l'invention présente une structure tridimensionnelle dans laquelle le réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} jouant le rôle de connecteurs sont liés entre eux par des ligands téréphtaliques déprotonés portant deux fonctions hydroxydes déprotonées sur le cycle aromatique en position 2 et 5 ($-O_2C-C_6H_2(O)_2-CO_2-$).

- 20 La présente invention a également pour objet un procédé de préparation dudit solide hybride cristallisé IM-21 à matrice mixte organique-inorganique. Ce procédé comprend au moins les étapes suivantes :

- i) la préparation, en milieu aqueux, d'un mélange réactionnel contenant au moins un précurseur de zinc et de l'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique (noté H₄dhtp) présents dans un mélange de solvants comprenant au moins du N,N-diméthylformamide (DMF) et du propanol (C₃H₇OH) dans une proportion telle que ledit mélange réactionnel présente la composition molaire suivante, basée sur un équivalent molaire de l'élément zinc :

1 Zn : 0,1 – 2 H₄dhtp : 1 – 50 H₂O : 3 -10 C₃H₇OH : 50 – 300 DMF

- ii) le traitement solvothermal dudit mélange réactionnel à une température comprise entre 150°C et 290°C pour obtenir ledit solide hybride cristallisé IM-21 sous sa forme brute de synthèse,
- iii) la filtration, le lavage et le séchage dudit solide hybride cristallisé IM-21,
- iv) le traitement thermique dudit solide hybride cristallisé IM-21 issu de ladite étape iii).

Conformément à ladite étape i) du procédé de préparation du solide hybride cristallisé IM-21 selon l'invention, le précurseur de zinc est avantageusement choisi parmi les sels de zinc (II) tels que les chlorures, sulfates, acétates ou nitrates de zinc. Très préférentiellement, ledit précurseur utilisé est un nitrate de zinc. L'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique (HO₂C-C₆H₂-(OH)₂-CO₂H), le diméthylformamide et le propanol, préférentiellement le propan-1-ol, sont des composés disponibles commercialement.

Conformément à ladite étape i) du procédé de préparation selon l'invention, le mélange réactionnel présente préférentiellement la composition molaire suivante, basée sur un équivalent molaire de l'élément zinc :

1 Zn : 0,2 – 0,7 H₄dhtp : 10 – 40 H₂O : 5 -9 C₃H₇OH : 100 – 150 DMF

Le traitement solvothermal conformément à ladite étape ii) du procédé de préparation selon l'invention est mis en œuvre dans des conditions de pression de réaction autogène. Ledit traitement solvothermal est préférentiellement réalisé à une température comprise entre 160 et 190°C. La durée dudit traitement est comprise entre 8 et 72 heures, de préférence entre 10 et 30 heures. Le solide obtenu à l'issue de ladite étape ii) est un solide hybride cristallisé IM-21 présentant un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

Le solide hybride cristallisé IM-21 obtenu à l'issue de ladite étape ii) est filtré, lavé avec un ou des solvants appropriés, notamment le N,N-diméthylformamide (DMF) et l'éthanol. Puis, conformément à ladite étape iii), ledit solide est séché à une température comprise entre

20°C et 200°C, de préférence entre 20 et 100°C, de manière encore plus préférée entre 20 et 80°C, pendant une durée variant entre 1 et 24 heures, le plus souvent entre 4 et 10 heures. Le solide hybride cristallisé IM-21 obtenu à l'issue de ladite étape iii) se présente sous sa forme brute de synthèse, c'est-à-dire sous une forme dans laquelle la porosité dudit solide n'est pas libérée de la présence de solvants. Ledit solide obtenu sous sa forme brute de synthèse présente un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

De manière à libérer la porosité dudit solide IM-21 issu de ladite étape iii), celui-ci est soumis à un traitement thermique réalisé à une température comprise entre 150 et 500°C. La durée dudit traitement thermique est préférentiellement comprise entre 1 heure et 3 jours, de préférence entre 5 et 24 heures. Le solide obtenu à l'issue de ladite étape iv) du procédé de préparation selon l'invention est un solide poreux : il est dépourvu de tout solvant et est déshydraté.

Selon un mode de réalisation préférée du procédé selon l'invention, ladite étape iv) est précédée d'une étape d'échange consistant à échanger au moins un solvant utilisé pour la mise en œuvre de ladite étape i), préférentiellement le DMF, présent dans la porosité du solide IM-21 sous sa forme brute de synthèse, par un solvant préférentiellement choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et l'acétonitrile. De manière très préférée, ledit solvant est le méthanol. Ladite étape d'échange consiste généralement à plonger ledit solide sous sa forme brute de synthèse, issu de ladite étape iii), dans ledit solvant, préférentiellement dans le méthanol. L'échange est effectué à une température comprise entre la température ambiante et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C pendant 1 à 15 jours. Le solvant permettant l'échange est préférentiellement régulièrement renouvelé. A l'issue de ladite étape d'échange, la suspension contenant le solide IM-21 échangé dans le solvant, préférentiellement dans le méthanol, est filtrée puis avantageusement séchée. Le séchage est opéré à une température comprise entre la température ambiante et 100°C, de préférence à température ambiante, pendant une durée comprise entre 2 et 12 heures.

La présente invention a également pour objet l'utilisation dudit solide hybride IM-21 comme adsorbant ou catalyseur. En particulier, utilisé en tant qu'adsorbant, ledit solide hybride IM-21 selon l'invention est avantageusement mis en œuvre dans un procédé de séparation de dioxyde de carbone présent dans un mélange gazeux à purifier, tel que le gaz de synthèse, le gaz naturel ou les fumées de combustion.

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

Exemple 1 (invention) : Préparation du solide hybride IM-21 à matrice mixte organique-inorganique

9,73 g (133,1 mmol) de N,N-diméthylformamide (DMF) et 0,51 g (28,5 mmol) d'eau distillée sont placés dans un récipient en PTFE de 22,58 mL de volume intérieur. 0,29 g (1 mmol) de nitrate de zinc hexahydraté (Sigma Aldrich) est ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. 0,10 g (0,5 mmol) d'acide 2,5-dihydroxytéraphthalique (H₄dhtp) (Sigma Aldrich) est alors ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes. Après homogénéisation, 0,41 g (6,9 mmol) de propan-1-ol (Alfa Aesar) est ajouté. La composition molaire du mélange obtenu est : 1,00 nitrate de zinc : 0,5 H₄dhtp : 133,1 DMF : 34,5 H₂O : 6,9 propan-1-ol. Le récipient en PTFE est alors transvasé dans un autoclave puis est chauffé sans agitation à 160°C pendant 24 heures. Après refroidissement, le solide cristallisé obtenu est filtré, lavé au DMF puis à l'éthanol. Après séchage sous air à 50°C pendant environ 6 heures, un solide cristallisé sous forme de poudre cristalline, correspondant au solide sous sa forme brute de synthèse, est obtenu et présente un diagramme de diffraction de rayons X incluant les raies inscrites dans le tableau 1. Ce solide est noté IM-21_{brut}.

Les exemples 1.1 à 1.4 suivants illustrent différents protocoles d'obtention du solide hybride IM-21 poreux.

Exemple 1.1 : Le solide IM-21 sous sa forme brute de synthèse (IM-21_{brut}) est chauffé 12 heures à 300 °C sous vide. On obtient le solide IM-21 poreux. Il présente une surface spécifique évaluée par adsorption d'azote à 77 K et calculée par la méthode BET égale à 326 m²/g.

Exemple 1.2 : Le solide IM-21 sous sa forme brute de synthèse (IM-21_{brut}) est immergé dans du méthanol à 70°C pour une durée de dix jours. Le solide est filtré puis chauffé 12 heures à 180°C sous vide. On obtient le solide IM-21 poreux. Il présente une surface spécifique évaluée par adsorption d'azote à 77 K et calculée par la méthode BET égale à 354 m²/g.

Exemple 1.3 : Le solide IM-21 sous sa forme brute de synthèse (IM-21_{brut}) est immergé dans du méthanol à 70°C pour une durée de dix jours. Le solide est filtré puis chauffé 12 heures à 350°C sous vide. On obtient le solide IM-21 poreux. Il présente une surface spécifique évaluée par adsorption d'azote à 77 K et calculée par la méthode BET égale à 489 m²/g.

Exemple 1.4 : Le solide IM-21 sous sa forme brute de synthèse (IM-21_{brut}) est immergé dans du méthanol à 70°C pour une durée de dix jours. Le solide est filtré puis chauffé 12 heures à 450°C sous vide. On obtient le solide IM-21 poreux. Il présente une surface spécifique évaluée par adsorption d'azote à 77 K et calculée par la méthode BET égale à 1030 m²/g.

Exemple 2

Trois lots de solides sont préparés selon le protocole suivant :

9,73 g (133,1 mmol) de N,N-diméthylformamide (DMF) et 0,51 g (28,5 mmol) d'eau distillée sont placés dans un récipient en PTFE de 22,58 mL de volume intérieur. 0,29 g (1 mmol) de
5 nitrate de zinc hexahydraté (Sigma Aldrich) est ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. 0,10 g (0,5 mmol) d'acide 2,5-dihydroxytéraphthalique (H4dhtp) (Sigma Aldrich) est alors ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes. Après homogénéisation, 0,41 g (6,9 mmol) de propan-1-ol (Alfa Aesar) est ajouté. La composition molaire du mélange obtenu est : 1,00 nitrate de zinc : 0,5 H4dhtp :
10 133,1 DMF : 34,5 H₂O : 6,9 propan-1-ol.

Le récipient en PTFE contenant le premier lot est alors transvasé dans un autoclave puis est chauffé sans agitation à 110°C pendant 24 heures.

Le récipient en PTFE contenant le deuxième lot est alors transvasé dans un autoclave puis est chauffé sans agitation à 120°C pendant 24 heures.

15 Le récipient en PTFE contenant le deuxième lot est alors transvasé dans un autoclave puis est chauffé sans agitation à 140°C pendant 24 heures.

Le récipient en PTFE contenant le deuxième lot est alors transvasé dans un autoclave puis est chauffé sans agitation à 160°C pendant 24 heures.

Après refroidissement de chaque lot, le solide cristallisé obtenu est filtré, lavé au DMF puis à
20 l'éthanol. Après séchage sous air à 50°C pendant environ 6 heures, un solide cristallisé sous forme de poudre cristalline, correspondant au solide sous sa forme brute de synthèse, est obtenu. Les diagrammes de diffraction de rayons X sont présentés Fig.2. Le diagramme de diffraction X simulé de la CPO-27 est également représenté pour référence.

On voit clairement sur la Fig.2 que pour une température de traitement solvothermale
25 comprise entre 110°C et 140°C, les solides obtenus sont un mélange de CPO-27 et de IM-21. A 160°C, le solide IM-21 est obtenu pur.

REVENDICATIONS

1. Solide hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique IM-21, de structure tridimensionnelle, contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de zinc
5 connectés entre eux par des ligands organiques déprotonés constitués par l'entité $-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{O})_2-\text{CO}_2$, ledit solide présentant un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

2θ (°)	I/I_0	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	I/I_0	d_{hkl} (Å)
7,66	F	11,53	27,87	mf	3,20
11,96	f	7,39	29,70	f	3,01
13,29	f	6,66	32,66	f	2,74
14,22	m	6,23	33,75	f	2,65
15,35	m	5,77	34,65	f	2,59
18,39	f	4,82	36,89	f	2,44
19,50	f	4,55	37,26	f	2,41
20,15	f	4,40	37,97	f	2,37
20,36	f	4,36	38,55	f	2,33
22,36	f	3,97	38,79	f	2,32
22,75	f	3,91	39,60	f	2,28
23,11	mf	3,84	40,96	f	2,20
24,04	f	3,70	41,30	f	2,18
24,91	f	3,57	43,46	f	2,08
27,57	f	3,23	44,31	f	2,04

10 où F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible, l'intensité relative 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 : $f < 15$; $15 \leq mf < 30$; $30 \leq m < 85$; $F \geq 85$.

2. Solide hybride cristallisé IM-21 selon la revendication 1 tel qu'il s'indexe en système hexagonal P, avec comme paramètres de maille $a = b = 23,0688$ Å, $c = 15,9260$ Å, $V = 7339,4$ Å³ et les angles $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

- 15 3. Solide hybride cristallisé IM-21 selon la revendication 1 ou la revendication 2 tel qu'il présente une composition chimique ayant pour motif de base $\text{Zn}_2(-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})_2-\text{CO}_2-)$.

4. Procédé de préparation d'un solide hybride cristallisé IM-21 à matrice mixte organique-inorganique comprenant au moins les étapes suivantes :

- 20 i) la préparation, en milieu aqueux, d'un mélange réactionnel contenant au moins un précurseur de zinc et de l'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique (H_4dhtp) présents dans un mélange de solvants comprenant au moins du N,N-diméthylformamide (DMF) et du propanol

(C₃H₇OH) dans une proportion telle que ledit mélange réactionnel présente la composition molaire suivante, basée sur un équivalent molaire de l'élément zinc :

1 Zn : 0,1 – 2 H₄dhtp : 1 – 50 H₂O : 3 -10 C₃H₇OH : 50 – 300 DMF

ii) le traitement solvothermal dudit mélange réactionnel à une température comprise entre 150°C et 290°C pour obtenir ledit solide hybride cristallisé IM-21 sous sa forme brute de synthèse,

iii) la filtration, le lavage et le séchage dudit solide hybride cristallisé IM-21,

iv) le traitement thermique dudit solide hybride cristallisé IM-21 issu de ladite étape iii).

5. Procédé de préparation selon la revendication 4 tel que ledit mélange réactionnel présente la composition molaire suivante, basée sur un équivalent molaire de l'élément zinc :

1 Zn : 0,2 – 0,7 H₄dhtp : 10 – 40 H₂O : 5 -9 C₃H₇OH : 100 – 150 DMF

6. Procédé de préparation selon la revendication 4 ou la revendication 5 tel que ledit traitement solvothermal est réalisé à une température comprise entre 160 et 190°C.

7. Procédé de préparation selon l'une des revendications 4 à 6 tel que la durée dudit traitement solvothermal est comprise entre 8 et 72 heures.

8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 4 à 7 tel que ledit traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 150 et 500°C.

9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 4 à 8 tel que la durée dudit traitement thermique est comprise entre 1 heure et 3 jours.

10. Procédé de préparation selon l'une des revendications 4 à 9 tel que le solide obtenu à l'issue de ladite étape iv) est un solide poreux.

11. Procédé de préparation selon l'une des revendications 4 à 10 tel que ladite étape iv) est précédée d'une étape d'échange consistant à échanger au moins un solvant utilisé pour la mise en œuvre de ladite étape i), présent dans la porosité du solide IM-21 sous sa forme brute de synthèse, par un solvant choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et l'acétonitrile.

12. Procédé de préparation selon la revendication 11 tel que ladite étape d'échange est effectuée à une température comprise entre la température ambiante et 110°C pendant 1 à 15 jours.

13. Utilisation du solide hybride cristallisé IM-21 selon l'une des revendications 1 à 3 ou préparé selon le procédé selon l'une des revendications 4 à 12 comme adsorbant ou catalyseur.

FIG.1

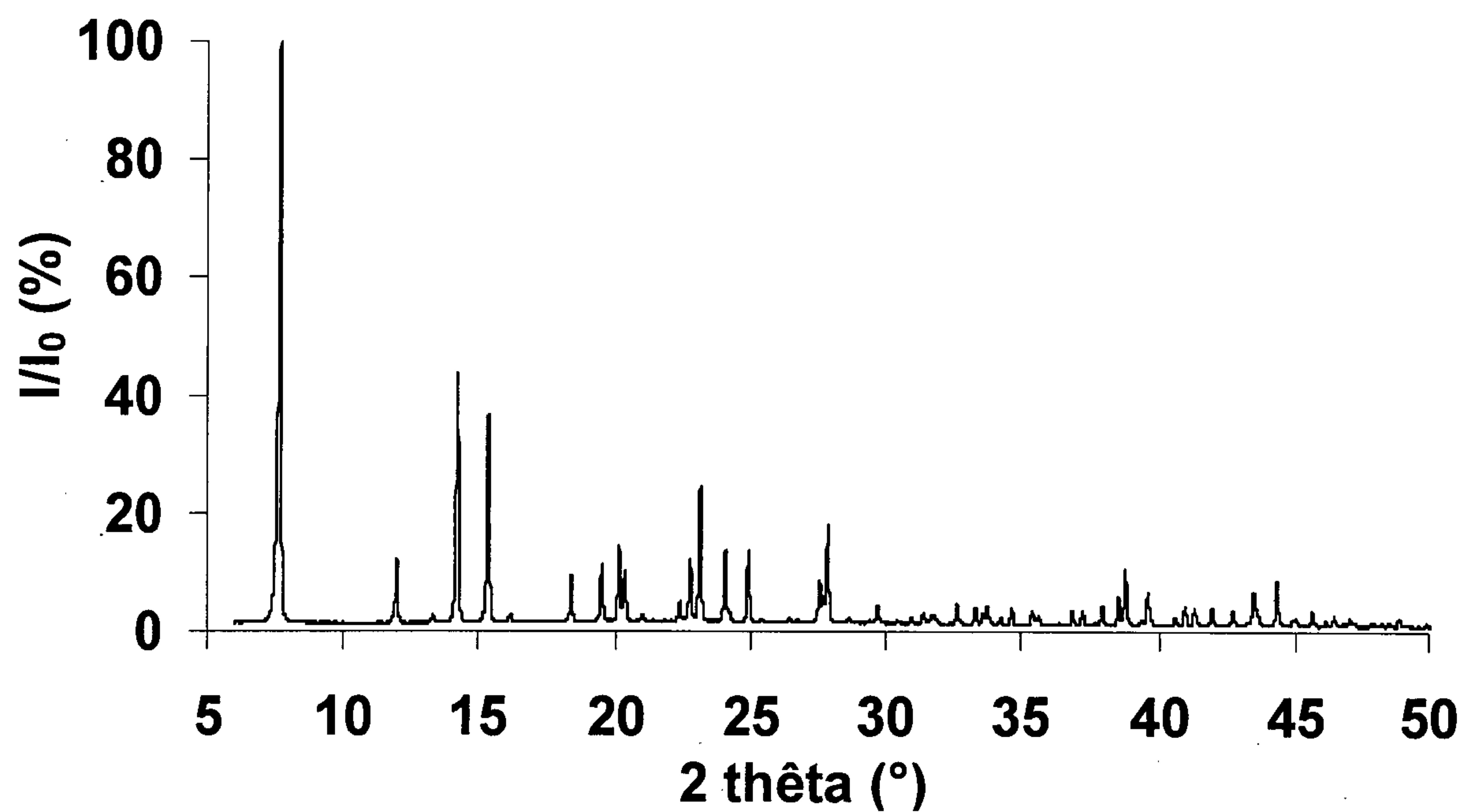


FIG.2

