

L'utilisation du fluor dans l'élaboration de solides microporeux cristallisés

Thierry Loiseau et Gérard Férey

Résumé

La voie fluorure constitue l'une des méthodes de synthèse pour l'élaboration de matériaux microporeux cristallisés de type zéolithe (silicates, phosphates, germanates...). On attribue plusieurs rôles joués par les ions fluorures au cours du traitement hydrothermal, utilisé pour la formation de ces composés. Le fluor est un agent minéralisateur bien connu et contribue à la formation de phases pures bien cristallisées. Il permet aussi d'abaisser le pH de réaction et facilite ainsi l'insertion d'autres cations métalliques sur le réseau minéral. Mais très souvent, les atomes de fluor sont localisés dans des petites cavités de la structure et interagissent avec des éléments métalliques en modifiant leur coordinence. Plusieurs configurations sont alors observées. Le fluor est inséré dans de petites cages sans modifier le type structural. Il peut favoriser la formation d'unités de construction cubiques spécifiques de type D4R dans laquelle il se trouve piégé, ou encore participer à la formation d'unités de construction spécifiques dans lesquelles les atomes de fluor appartiennent à la sphère de coordination du métal. Ils se trouvent alors en position pontante (sommets et/ou arêtes communs). Dans ce cas, des types structuraux inédits avec des charpentes tridimensionnelles à larges pores ont été obtenus.

Mots-clés

Composés microporeux, charpente ouverte, fluor, zéolithes, phosphates.

Abstract

The use of fluorine for the synthesis of crystalline microporous compounds

The fluoride route is a synthesis method used for the formation of crystalline zeolite-like microporous materials (silicates, phosphates, germanates...). Several roles are assigned to the fluoride anions during the hydrothermal treatment. Fluorine is a well known mineralizing agent and contributes to the formation of well crystallized pure phases. Lower pH values can be obtained and this makes easier to incorporate other metal cations on the mineral network. However, the fluorine atoms are often located in small cavities of the framework and interact directly with metals with a coordination change. Several configurations are observed. Fluorine is inserted within small cages without any modification of the structural type. It may favor the formation of specific cubic building units (D4R type) in which it is trapped, or participates to the formation of building bricks for which fluorine atoms belong to the coordination sphere of the metal. They can be in bridging position (corner- or/and edge-sharing). In this case, new original structural types with extra-large open frameworks have been obtained.

Keywords

Microporous compounds, open-framework, fluorine, zeolites, metal phosphates.

La famille des solides microporeux

Les matériaux microporeux [1] font l'objet de nombreuses études en raison de leurs innombrables applications dans des domaines aussi variés que ceux de la catalyse, l'adsorption sélective des gaz, la filtration et les échangeurs d'ions. Parmi ces solides, on trouve la famille des aluminosilicates de type zéolithe qui sont connus depuis le XVIII^e siècle sous leurs formes naturelles (découverte du minéral stilbite par Cronstedt en 1756). Ces composés cristallisés ont la particularité de présenter des structures atomiques tridimensionnelles constituées de cavités avec différentes géométries (cages, tunnels...) et des tailles de pores bien définies pouvant aller jusqu'à 15 Å environ. D'un point de vue structural [2], le réseau inorganique est organisé à partir de la connexion d'entités tétraédriques TO_4 ($T = Si$ ou Al) partageant tous leurs sommets entre eux, qui génère des architectures très ouvertes avec des fenêtres délimitées par 8, 10, 12, 14 atomes T (voire 18, 20 ou 24 dans d'autres familles de composés). Ces solides sont obtenus par voie hydrothermale (pression autogène, $T < 250$ °C) dans des conditions de pH basiques, requises pour la réactivité de la

silice dans les systèmes aqueux. Bien que ces matériaux soient considérés comme des phases métastables des formes denses de type quartz SiO_2 , leur stabilité thermique peut atteindre 1 000 °C. L'association de ces différentes propriétés (porosité, stabilité thermique, large variété chimique) présente donc un grand intérêt pour l'industrie.

La recherche de nouveaux édifices tridimensionnels est une quête continue et de nouveaux systèmes chimiques sont sans cesse explorés. Au cours des cinquante dernières années, plusieurs révolutions se sont ainsi opérées. Les cations alcalins (NaOH, KOH, etc.), employés habituellement par les chimistes lors du traitement hydrothermal pour reproduire les formes naturelles des zéolithes, ont été remplacés progressivement par des molécules organiques basiques (amines) appelées généralement agents structurants organiques ou « template », qui permettent l'organisation des pores. Cette substitution a permis non seulement l'élaboration de nouveaux réseaux inorganiques en raison de leurs configurations géométriques très variées, mais aussi de diminuer la quantité d'aluminium sur le réseau inorganique jusqu'à parvenir à des formes microporeuses purement siliciques (silicalite-1 ou ZSM-5⁽¹⁾, de type MFI⁽²⁾). Puis à

partir du début des années 80, Flanigen et ses collaborateurs de l'Union Carbide Corporation ont développé de nouvelles générations de matériaux microporeux, les aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$, n se référant à un type structural), à partir de l'analogie structurale des formes denses de la silice (quartz) et des aluminophosphates (berlinite). Ces études ont ensuite été étendues aux autres éléments du tableau périodique en commençant par les atomes métalliques de la colonne IIIA, puis les métaux de transition. Plus récemment, les familles des germanates et des composés hybrides mixtes organiques-inorganiques à base de carboxylates métalliques (MOF pour « metal-organic frameworks ») ont vu le jour [3].

Ces matériaux microporeux sont constitués principalement à partir d'une matrice oxyde et l'utilisation de l'élément fluor dans la préparation de ces matériaux est assez récente. Elle est mentionnée une première fois en 1978, dans un brevet de Flanigen et Patton [4] décrivant la formation hydrothermale de la silicalite-1 (MFI) dans un milieu réactionnel légèrement basique. Le but était d'étudier la possibilité d'introduire des ions minéralisateurs tels que les anions fluorures, qui se substituent aux ions hydroxydes afin de diminuer le pH des réactions. Depuis cette date, différents groupes ont repris l'idée et développé diverses techniques de travail dans le but de modifier les conditions de synthèse ou d'obtenir des solides présentant de nouvelles architectures tridimensionnelles spécifiques incorporant le fluor [5-6].

Les silicates

L'utilisation des anions fluorures a fait l'objet d'une méthode de synthèse originale, développée par Guth et Kessler à Mulhouse dans les années 80 [7]. Avec son rôle de minéralisateur, l'ion fluorure contribue à la formation de phases plus homogènes et mieux cristallisées. Il semble que la vitesse de cristallisation et le taux de nucléation soient plus faibles ; ceci permet probablement de diminuer le taux de défauts cristallographiques et par conséquent d'améliorer la qualité des cristaux obtenus. Dans certains cas, on observe une augmentation considérable de la taille des cristallites qui peuvent atteindre des dimensions de l'ordre du millimètre dans des systèmes réactionnels incluant également des solvants organiques (mélange pyridine/HF) [8]. Cependant, l'addition du fluor dans le milieu hydrothermal modifie considérablement le pH de la solution qui peut être neutre ou légèrement acide. Dans ces conditions, la silice et l'alumine sont normalement très peu solubles. Mais Guth et Kessler ont suggéré que les ions fluorures contribuent à la mise en solution de ces oxydes par l'intermédiaire des complexes fluorés (SiF_6^{2-}), permettant la cristallisation des zéolithes à des pH moins élevés (pH 5-9). De plus, la relative instabilité des complexes fluorés du silicium favorise son incorporation et conduit à des phases plus riches en silicium. Cette méthode facilite ainsi l'insertion d'autres métaux (B, Fe, Ga, Ge, Ti...) qui forment des espèces peu solubles (précipitation d'hydroxydes) ou qui condensent difficilement à des pH très élevés.

La zéolithe silicique de type MFI [5] obtenue en milieu fluoré fut particulièrement étudiée et la localisation des anions fluorures dans le réseau inorganique a été établie avec précision. Ils sont présents dans des positions assez inhabituelles, au sein de petites cavités de la charpente, dans des cycles comprenant quatre unités TO_4 (figure 1), en interaction préférentielle avec quelques atomes de silicium qui voient leur coordinence augmentée à V (bipyramide

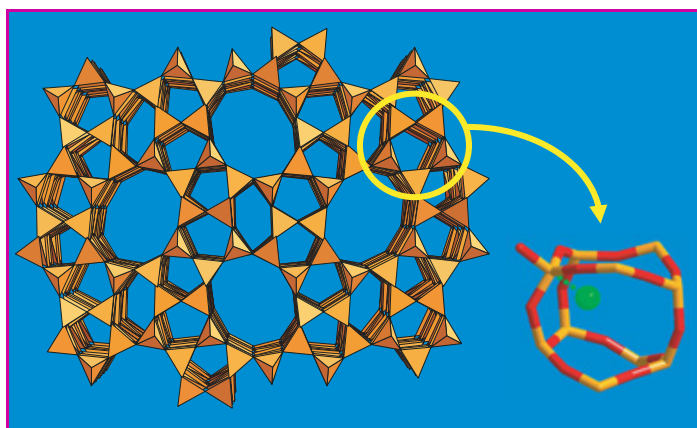


Figure 1 - Vue de la zéolithe silicalite-1 (forme silicique de la ZSM-5 - MFI) avec le détail de la position du fluor piégé dans des petites cavités $[4^1 5^2 6^2]$ définies par les fenêtres pentagonales.

Le fluor interagit préférentiellement avec des atomes de silicium ($d_{\text{Si-F}} = 1,915(3) \text{ \AA}$) en induisant localement une modification de sa coordinence (bipyramide trigonale SiO_4F au lieu de tétraédrique SiO_4).

trigonale, SiO_4F) au lieu de IV (tétraédrique, SiO_4). Une distance caractéristique Si-F de $1,915(3) \text{ \AA}$ est alors observée par diffraction des rayons X, corroborée par des résultats RMN qui indiquent une distance légèrement supérieure ($2,08(3) \text{ \AA}$). Cette situation se retrouve dans de nombreux aluminosilicates [5] tels que la ferrierite (FER), la mordénite (MOR) ou la chabazite (CHA), avec des distances Si-F variant de $1,7$ à $2,1 \text{ \AA}$. Cette configuration particulière du fluor induit des signatures RMN caractéristiques avec des déplacements chimiques qui varient entre -140 et -150 ppm pour ^{29}Si et entre -56 et -78 ppm pour ^{19}F . De plus, la présence du fluor dans la synthèse oriente la formation spécifique de nouveaux réseaux de zéolithes tels que ITQ-4 ou SSZ-42 (IFR) et ITQ-3 (ITE)⁽³⁾ préparés par Corma [9] à Valence ou Zones [6] à Richmond (Chevron-Texaco) à la fin des années 90. Enfin, dans d'autres topologies (octadecasil type $\text{AST}^{(4)}$, ITQ-12 et ITQ-13), le fluor se retrouve piégé au centre de petites cages cubiques type D4R, comprenant huit unités TO_4 au sommet d'un cube T_8O_{20} (figure 2). Il est alors caractérisé par une valeur plus élevée du déplacement chimique RMN, aux alentours de -38 ppm (^{19}F). Il est à noter qu'en l'absence du fluor, ces zéolithes ne peuvent pas être élaborées. Le fluor offre donc un rôle de stabilisateur pour certaines charpentes, et une fonction de « template » ou structurant lui a été attribuée, au même titre que celle jouée par les molécules organiques. Le plus souvent, les solides obtenus sont exempts de défauts

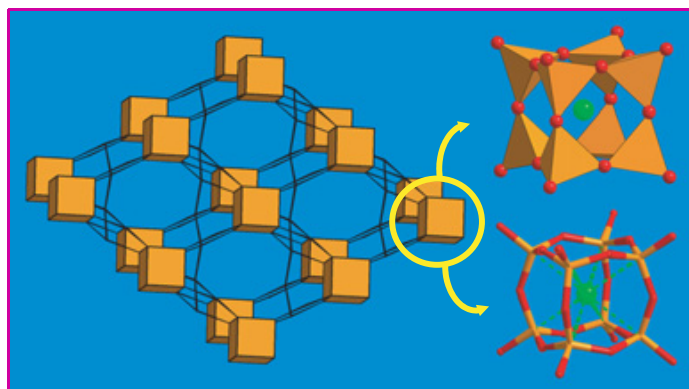


Figure 2 - Vue de la zéolithe ITQ-12 (ITW) montrant l'assemblage des unités cubiques de construction type D4R $[4^6]$ piégeant un atome de fluor (en vert).

cristallographiques. Ce phénomène aurait pour origine le piégeage des anions fluorures dans la charpente minérale, qui compenseraient en partie les charges positives du structurant organique. Cela aurait pour effet de diminuer la concentration des espèces Si-O^- au sein du cristal qui éviterait la stabilisation de défauts du type Si-OH , empêchant ainsi la formation de liaisons $\text{Si-O}\cdots\text{HO-Si}$ [10].

Les phosphates métalliques

La méthode des fluorures a également été étendue par Kessler à la synthèse des phosphates microporeux à base d'aluminium ou de gallium. Puis cette voie de synthèse a été très largement employée par notre groupe et ceux de Cheetham (Santa Barbara, États-Unis), Morris (St Andrews, Écosse) ou Nenoff (Albuquerque, États-Unis) pour la formation de nouveaux solides poreux oxyfluorés. Les premières tentatives ont porté sur l'élaboration d'aluminophosphates et des types structuraux connus ont ainsi été reproduits. Cependant, l'aluminium offre une plus grande variété de coordinence (tétraédrique, bipyramide trigonale ou octaédrique) que le silicium et très souvent, le fluor est directement incorporé dans la charpente. On observe une augmentation de la coordinence de l'aluminium qui peut être V (AlO_4F) ou VI (AlO_4F_2). C'est le cas des formes chabazite (CHA) et gismondine (GIS) [5] pour lesquels il existe des unités de construction comprenant deux atomes d'aluminium en coordinence octaédrique (au lieu de tétraédrique dans les formes aluminosilicates) et partageant une arête commune de fluor. Il peut également adopter une deuxième configuration (dans $\text{AlPO}_4\text{-16}$ de type $\text{AST}^{(4)}$) dans laquelle il se retrouve piégé dans une cavité cubique D4R comme précédemment décrit dans les silicates.

Mais les efforts de recherche ont surtout concerné la famille des phosphates de gallium, pour lesquels de nouvelles phases inédites à charpentes très ouvertes ont été découvertes. Le gallium possède les mêmes caractéristiques cristallographiques que l'aluminium, avec néanmoins une flexibilité plus aisée pour le changement de coordinence, et il en résulte la formation de nouveaux réseaux beaucoup plus complexes avec plusieurs types d'environnements pour le gallium. L'origine de cet engouement fut la découverte du gallophosphate clovélite par Kessler en 1991 (figure 3) [11]. Ce matériau possède l'une des plus grandes porosités connues jusqu'à ce jour dans le domaine des zéolithes à

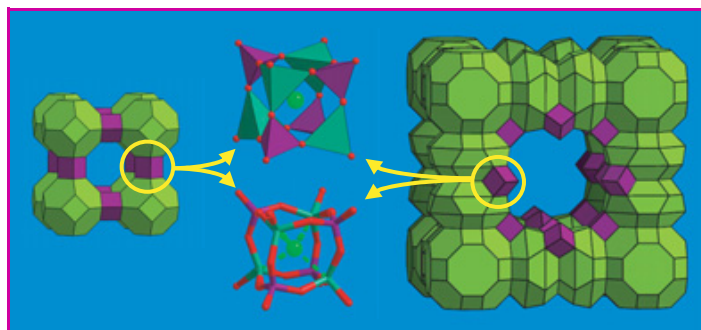


Figure 3 - Représentation des structures de gallophosphates de type LTA (gauche) et clovélite (droite).

Ces deux topologies sont décrites à partir de l'unité cubique D4R comprenant quatre groupements phosphates et quatre groupements GaO_4 en stricte alternance. Un atome de fluor se trouve présent au centre de la cavité cubique.

base d'unités tétraédriques. Sa structure cubique est construite à partir de l'assemblage des modules D4R (piégeant un atome de fluor) exclusivement qui s'arrangent pour former un système tridimensionnel de tunnels en forme de trèfle à quatre feuilles (« clover » en anglais), avec un diamètre de pore de 13,2 Å. La forme GaPO-LTA ou le $\text{GaPO Mu-2}^{(5)}$, incluant des unités D4R, ont également été synthétisés par la même équipe et ces observations avaient permis d'avancer l'hypothèse d'un rôle structurant ou « template » du fluor qui stabiliserait des configurations cubiques du type D4R. Cet atome est facilement caractérisable par RMN ^{19}F avec un déplacement chimique proche de - 70 ppm (- 90 ppm pour les AlPO s). Un examen attentif de la configuration du fluor dans les D4R montre que cet atome est souvent décentré et interagit préférentiellement avec un, deux ou trois des atomes de gallium, induisant ainsi une distorsion géométrique de polyèdre de coordination du métal concerné (sa coordinence devient alors une bipyramide trigonale). Il est à noter que certaines études mentionnent également l'existence d'une molécule « HF » [12] et non un anion fluorure au centre du cube D4R.

D'autre part, le fluor peut participer plus directement à la sphère de coordination du gallium qui possède alors une coordinence V (GaO_4F) ou VI (GaO_4F_2). La famille de composés ($\text{ULM-n}^{(6)}$ et $\text{MIL-n}^{(7)}$) que nous avons synthétisés peut se décrire à partir d'un petit nombre de briques de construction, contenant quatre (tétramère : Ga_2P_2), six (hexamère : Ga_3P_3) ou huit centres métalliques (octamère : D4R ou Ga_4P_4). Dans cette série, on observe la formation de ponts μ_2 fluor (ou fluor/hydroxyl) entre les atomes de gallium qui ont une coordinence V et VI [13-14]. Par exemple, la brique hexamérique contient trois groupements phosphate connectés à un atome de gallium central en coordinence octaédrique lié à deux atomes de gallium en coordinence bipyramide trigonale (figure 4). Ces motifs peuvent être utilisés à la manière d'un jeu de Lego pour générer de nouvelles structures poreuses ; leur assemblage se retrouve dans de nombreuses charpentes qui sont obtenues en modulant l'orientation des briques de construction et/ou ajoutant d'autres types d'unités (ex : D4R), permettant ainsi d'augmenter la taille des tunnels. Des charpentes délimitant des tunnels à 10 (ULM-3 et ULM-4), 12 ($\text{TREN-GaPO}^{(8)}$), 16 (ULM-5 et ULM-16) ou 18 polyèdres (MIL-31 , MIL-46 et MIL-50) ont été synthétisées avec ces briques de construction hexamériques. Enfin, comme dans les silicates, le fluor est susceptible d'adopter une configuration terminale, caractérisée par des distances Ga-F plus courtes ($\text{GaPO}_4\text{-CJ2}$: 1,903(2) Å ; $\text{TMP-GaPO}^{(9)}$: 1,79(2) Å ; Mu-3 : 1,824(1)-1,862(1) Å). L'autre caractéristique de ces phosphates oxyfluorés est l'existence de liaisons hydrogène fortes entre les fluorures et les groupements ammonium des molécules organiques utilisées comme agent structurant. Les ions fluorures agissent ici comme des points d'ancrage préférentiel du structurant organique sur la charpente minérale. Il en résulte des distances M-F plus longues que les distances M-O (ex : $\text{Ga-F} \approx 2,0$ Å et $\text{Ga-O} \approx 1,90$ Å) en raison des interactions fluor \cdots ammonium. Si le fluor permet d'orienter et stabiliser la formation de certains types structuraux de phosphates métalliques lors de la synthèse, il constitue cependant un inconvénient majeur puisqu'il diminue la stabilité thermique de ces phases. Cela est probablement dû à l'existence des liaisons hydrogène fortes fluor-ammonium, qui une fois rompues, déstabilisent la charpente minérale, entraînant des distorsions trop importantes dans les briques de construction lors du départ du fluor. Ces

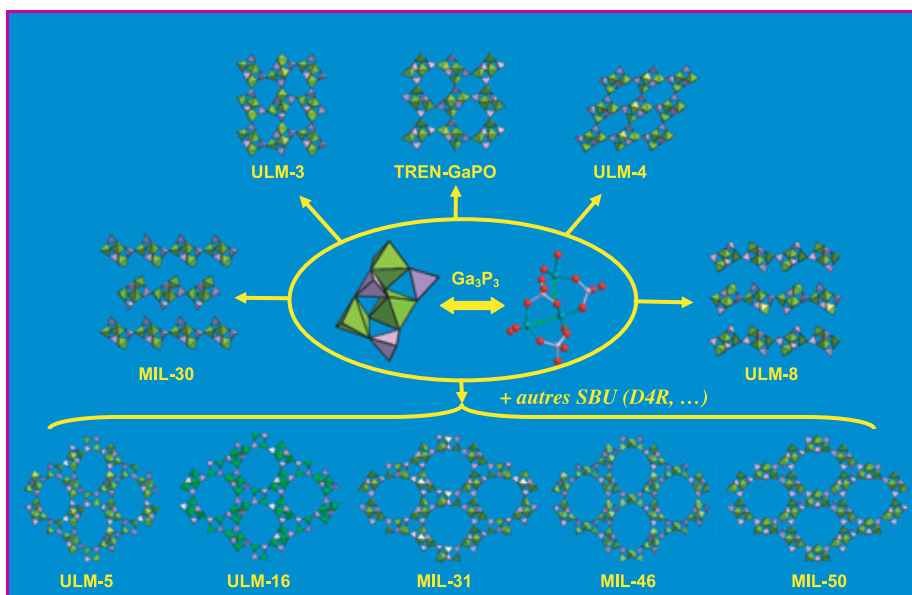


Figure 4 - Liste des phosphates de gallium fluorés à charpente ouverte construits à partir de l'unité de construction (SBU) hexamérique Ga_3P_3 .

Le fluor est en situation pontante entre deux atomes de gallium qui sont en coordinences V (bipyramide trigonale) et VI (octaèdre).

solides se décomposent généralement au cours du retrait du structurant organique lors de l'étape de la calcination [15].

Les germanates

Malgré sa position dans le tableau périodique, le germanium a très peu été étudié, en comparaison avec l'élément parent, le silicium. Cependant, il offre des propriétés cristallographiques proches de celui-ci (formes quartz GeO_2 et SiO_2 identiques), et présente aussi des types différents de coordinence (tétraédrique, bipyramide trigonale et octaédrique) en raison d'un rayon atomique plus grand (distances associées Ge-O $\approx 1,76 \text{ \AA}$ et Si-O $\approx 1,61 \text{ \AA}$). L'élaboration de solides poreux à base de germanium date de 1991 avec les travaux de Ruren Xu [16] (Changchun, Chine), mais il fallu attendre la fin des années 90 pour voir apparaître les résultats les plus remarquables dans ce domaine. En présence de fluor, les caractéristiques spécifiques au germanium sont assez proches de celles observées dans la cristallographie de phosphates de gallium ou d'aluminium fluorés. En effet, les trois types d'environnements coexistent également dans ces composés. Au regard des structures déjà analysées dans ce système, il semble que l'on peut définir trois types de briques de construction qui caractérisent la cristallographie. On observe ainsi des unités du type $\text{Ge}_9\text{O}_{22}\text{X}_4$, $\text{Ge}_8\text{O}_{20}\text{X}$ (de type D4R) et $\text{Ge}_7\text{O}_{18}\text{X}$ (avec X = OH ou F) pour lesquelles les trois types de coordinence IV, V et VI sont présents (figure 5) ; cela permet une plus grande flexibilité pour la

formation de réseaux tridimensionnels. En 2001, le germanate ASU-16⁽¹⁰⁾ a ainsi été caractérisé avec une charpente ouverte à base de briques $\text{Ge}_7\text{O}_{18}\text{F}$, constituée par des tunnels limités par 24 polyèdres [17].

L'existence des unités cubiques de type D4R présente un intérêt significatif pour les germanates et fait l'objet de nombreuses études récentes. En effet, une nouvelle série de composés mixtes silicium-germanium a été décrite par les équipes de Corma [18] (Valence, Espagne) et Patarin [19] (Mulhouse) ; elle présente des systèmes inédits de réseaux croisés de tunnels délimités par 10, 12 ou 14 unités TO_4 , offrant ainsi de nouvelles perspectives quant aux applications en catalyse. Il s'avère que de nombreuses structures nouvelles obtenues sont décrites à partir de l'unité D4R (un atome de fluor est situé au centre de cette cage et est caractérisé par un signal RMN ^{19}F à $\approx -10 \text{ ppm}$). Il semble que l'addition de germanium en présence

des ions fluorures stabilise la formation de ces nouvelles charpentes à base de D4R, alors que leurs équivalents purement siliciques ne sont pas synthétisés (ASU-7 ou ASU-9). Une analyse géométrique des différentes structures, réalisées aux États-Unis par O'Keeffe (Tempe) et Yaghi (Ann Arbor), révèle une différence notable des angles T-O-T dans ces structures [20]. En effet, les angles Si-O-Si sont habituellement de l'ordre de $145\text{-}150^\circ$ dans les zéolithes, alors que les angles Ge-O-Ge peuvent varier de 150 à 130° . Ce cas est particulièrement vérifié dans la structure d'ASU-9 dans laquelle les angles Ge-O-Ge sont de $130\text{-}133^\circ$. Cette

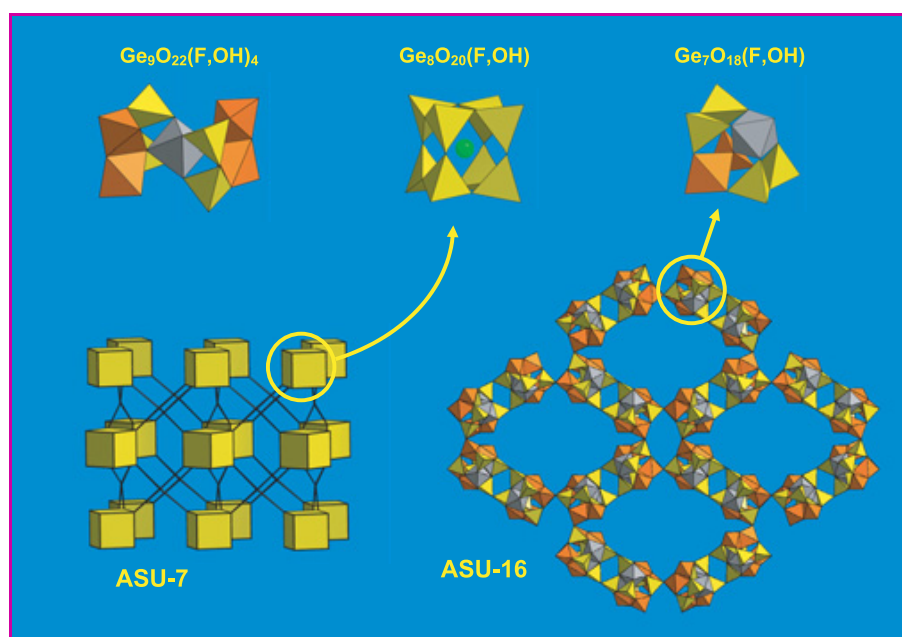


Figure 5 - Les germanates fluorés : représentation des principales briques de construction $\text{Ge}_9\text{O}_{22}(\text{F},\text{OH})_4$, $\text{Ge}_8\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})$ ou D4R et $\text{Ge}_7\text{O}_{18}(\text{F},\text{OH})$.

Le composé ASU-7 est construit uniquement à partir de la connexion de briques D4R (insérant un anions F^- ou OH^- au centre de la cage cubique). ASU-16 présente une charpente à larges pores (délimités par 24 polyèdres) se décrivant à partir de la connexion de briques $\text{Ge}_7\text{O}_{18}(\text{F},\text{OH})$.

topologie n'existe pas pour les silicates. Il semble donc que le paramètre géométrique des angles T-O-T soit à l'origine de la stabilisation d'un réseau donné et que le nombre de phases à base de D4R soit plus important dans la famille des germanates que dans celles des silicates en raison de contraintes angulaires moins fortes pour le germanium.

Conclusion

A l'origine utilisé comme agent minéralisateur pour la synthèse de matériaux microporeux, le fluor a permis d'accroître le nombre de possibilités d'arrangements atomiques dans les réseaux tridimensionnels à larges pores et de nouveaux édifices poreux ont ainsi été découverts dans les différents systèmes de type zéolithes (silicates, germanates, phosphates d'aluminium ou de gallium). Outre son rôle classique de ligand d'un élément métallique T (T = Al, Ga, Si, Ge...), il présente la particularité de stabiliser une entité de construction spécifique, constituée par une cavité cubique octaédrique T_8O_{20} (D4R) dont il occupe le centre. Cette unité est présente dans les différentes familles énumérées précédemment et constitue assez souvent l'une des conditions géométriques pour la formation de nouvelles charpentes poreuses offrant potentiellement des applications dans le domaine de la catalyse, notamment pour la pétrochimie.

Notes

Les différents types structuraux de zéolithes et leurs dérivés phosphates sont désignés par un code de trois lettres ; ex : MFI pour Mobil number Five (nom commercial : ZSM-5). Dans cette classification, les structures sont décrites à partir d'unités de construction secondaires (« Secondary Building Unit » ou SBU) avec une désignation spécifique : par exemple, le motif D4R (« Double 4-Ring ») constitue une brique de type cubane (voir [2]).

- (1) ZSM : Zeolite Socony Mobil (États-Unis).
- (2) MFI : Mobil number Five (nom commercial : ZSM-5).
- (3) ITQ-n : Institute of Technologia and Quimica (Valence, Espagne) ; SSZ : « standard oil synthetic zeolite » ; IFR : ITQ-4, MCM-48, SSZ-42 ; ITE : ITQ-3.
- (4) AST : octadecasil.
- (5) GaPO-LTA : phosphate de gallium, Linde Type A ; Mu-n : Mulhouse.
- (6) ULM-n : Université Le Mans.
- (7) MIL-n : Materials of Institut Lavoisier (Versailles).
- (8) TREN : tris(2-aminoéthyl)amine.
- (9) TMP : tétraméthyl 1,3-diaminopropane.
- (10) ASU-n : Arizona State University (États-Unis).

Références

- [1] Cheetham A.K., Férey G., Loiseau T., Open-framework inorganic materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 3268.
- [2] Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite framework types, 5th revised ed., Elsevier, Amsterdam, **2001** ; accès internet : <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [3] Férey G., Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3084.
- [4] Flanigen E.M., Patton R.L., US Patent n° 4073865, **1978**.
- [5] Caullet P., Paillaud J.-L., Simon-Masseron A., Souliard M., Patarin J., The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials, *C.R. Chimie*, **2005**, *8*, p. 245.
- [6] Zones S.I., Hwang S.-J., Elomari S., Ogino I., Davis M.E., Burton A.W., The fluoride-based route to all silica molecular sieves; a strategy for synthesis of new materials based upon close-packing of guest-host products, *C.R. Chimie*, **2005**, *8*, p. 267.

- [7] Guth J.L., Kessler H., Wey R., New route to pentasil-type zeolites using a non alkaline medium in the presence of fluoride ions, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, *28*, p. 121.
- [8] Kuperman A., Nadimi S., Oliver S., Ozin G.A., Garcès J.M., Olken M.M., Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves, *Nature*, **1993**, *365*, p. 239.
- [9] Corma A., Towards a rationalization of zeolite and zeolitic materials synthesis, Proceedings of the 14th Int. Zeolite Conf., E. Van Steen, L. Callanan, M. Claeys (eds), Cape Town, South Africa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, *154*, p. 25.
- [10] Koller H., Wölker A., Villaescusa L.A., Diaz-Cabañas M.J., Valencia S., Cambor M.A., Five-coordinated silicon in high-silica zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 3368.
- [11] Estermann M., McCusker L.B., Baerlocher C., Merrouche A., Kessler H., A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening, *Nature*, **1991**, *352*, p. 320.
- [12] Taulelle F., Samoson A., Loiseau T., Férey G., ULM-18, a fluorinated gallium phosphate with perforated layers : XRD and NMR structure determination and HF localization in a D4R, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 8588.
- [13] Sassoie C., Marrot J., Loiseau T., Férey G., Utilization of cyclopentylamine as structure-directing agent for the formation of fluorinated gallium phosphates exhibiting extra-large pore open frameworks with 16-ring (ULM-16) and 18-ring channels (MIL-46), *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 1340.
- [14] Beitone L., Marrot J., Loiseau T., Férey G., Henry M., Huguenard C., Gansmüller A., Taulelle F., MIL-50, an open-framework GaPO with a periodic pattern of small water ponds and dry rubidium atoms: a combined XRD, NMR and computational study, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 1912.
- [15] Girard S., Gale J.D., Mellot-Draznieks C., Férey G., Framework stability on nanoporous inorganic structures upon template extraction and calcination: a theoretical study of gallophosphate polymorphs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 1040.
- [16] Cheng J., Xu R., Syntheses and characterization of two novel germanium dioxide frameworks with occluded ethylenediamine (EDA) and 1,3-propylenediamine (1,3-PDA), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, p. 483.
- [17] Plévert J., Gentz T.M., Laine A., Li H., Young V.G., Yaghi O.M., O'Keeffe M., A flexible germanate structure containing 24-ring channels and with very low framework density, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 12706.
- [18] Corma A., Diaz-Cabañas M.J., Martinez-Triguero J., Rey F., Rius J., A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst, *Nature*, **2002**, *418*, p. 514.
- [19] Paillaud J.L., Harbuzaru B., Patarin J., Bats N., Extra-large-pore zeolites with two-dimensional channels formed by 14 and 12 rings, *Science*, **2004**, *304*, p. 990.
- [20] O'Keeffe M., Yaghi O.M., Germanate zeolites: contrasting the behavior of germanate and silicate structures built from cubic T_8O_{20} units (T = Ge or Si), *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, p. 2796.



T. Loiseau

Thierry Loiseau

est directeur de recherche CNRS à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles*.

Gérard Férey

est professeur à l'Université de Versailles* et membre de l'Institut de France.



G. Férey

* Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.

Tél. : 01 39 25 43 73. Fax : 01 39 25 43 58.

Courriels : loiseau@chimie.uvsq.fr, ferey@chimie.uvsq.fr