

Le « laboratoire intra-cristallin » et la chimie dans les nano-espaces confinés

Mardi 18 Octobre 2011 à 17 h

Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky

Institut des Sciences des Matériaux de Madrid, CSIC, Espagne

Résumé

Certains solides microcristallins nanoporeux proposent des espaces où l'accès moléculaire est contrôlé par différents facteurs, principalement du type stérique et topochimique. En effet la taille et la forme, ainsi que la nature chimique des molécules hôtes sont déterminants pour permettre leur passage à travers des *nanofenêtres*, pour l'agencement des molécules à l'intérieur de ces solides, et dans certains cas pour subir des transformations chimiques inusitées.

Les cavités dans des solides à organisation tridimensionnelle (3D), typiquement des zéolites et matériaux apparentés, ainsi que les espaces interlamellaires des solides à organisation bidimensionnelle (2D) ou les tunnels des solides du type monodimensionnel (1D), comme les silices mésoporeuses et les argiles fibreuses, constituent une région à l'échelle nanométrique offrant une chimie différente de celle des milieux homogènes conventionnels. On peut parler de véritables *Laboratoires Intra-cristallins*, où par exemple les molécules d'eau peuvent se trouver dans un état anomal de dissociation, typiquement 1000 fois plus élevé que dans l'eau à l'état normal, ce qui fait que l'acidité de ces environnements soit assez élevée pour induire des transformations catalytiques inattendues à la surface externe de ces solides.

Au cours de cette conférence, seront illustrés quelques exemples d'adsorption et de transformation sélective dans des solides ayant des topologies variées. On considèrera le cas de l'interaction de la zéolite ZSM-5 avec le toluène en présence de méthanol. Cette zéolite MFI est très utilisée dans le domaine de la pétrochimie à cause de la dimension de ses canaux structuraux, et à la forte sélectivité stérique qui dans ce cas amène à la formation de p-xylène.

Une autre famille d'aluminosilicates, cette fois-ci montrant une organisation cristalline du type lamellaire est constituée par les phyllosilicates argileux. Parmi ces solides, les smectites peuvent intercaler, c.à.d. adsorber dans leur espace interlamellaire des espèces organiques très variées et dans certains cas, de pouvoir transformer ces espèces d'une manière extraordinairement sélective. Par exemple, on sait que des réactions de réarrangement ou de transposition moléculaire, comme celle du pinacol, se déroulent d'une manière spéciale dans les espaces confinés. La capacité migratoire des atomes ou des groupes d'atomes peut changer profondément en raison des contraintes stériques dans l'espace confiné et le résultat des transformations chimiques peut être fortement modifié. Tel est le cas du réarrangement du glycol 2,3-diphényl-2,3-butanol dans l'espace interlamellaire des smectites échangées avec des cations acides tels que l'aluminium. En effet, il se forme du 1,2-diphényl-2-méthyl-1-

propanone au lieu de 3,3-diphényl-2-butanone comme dans des milieux homogènes conventionnels.

D'autre part, la modification de l'intérieur des tunnels d'une silice mésoporeuse permet l'accès moléculaire sélectif de différentes espèces chimiques. De même, on peut développer des matériaux hybrides fonctionnels par des réactions de greffage intra-cristallin de silices lamellaires qui deviennent ainsi actives du point de vue de l'adsorption discriminative.

Finalement, des solides à organisation nanoporeuse monodimensionnelle ont aussi vocation à accommoder des espèces moléculaires de telle manière que leur réactivité soit fortement modifiée. Un exemple intéressant, c'est le pigment connu sous le nom de *bleu maya*, qui était fabriqué par les civilisations précolombiennes de Mésoamérique, comme les Mayas et les Aztèques. Il était utilisé dans les peintures murales et la céramique. C'est le résultat de la Nanotechnologie développée il y a une dizaine de siècles ! En réalité le colorant indigo était encapsulé au niveau moléculaire dans les nanotunnels structuraux de la palygorskite, une argile microfibreuse. De cette manière la couleur caractéristique a persisté pendant des siècles puisque l'indigo restait protégé dans des espaces confinés évitant son altération microbologique et par les agents atmosphériques. Le génie cristallin et moléculaire permet aujourd'hui de reproduire ces systèmes pour des applications avancées.