



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou Bakr Belkaid

- TLEMCEM –

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire de :

MASTER

En Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

***Synthèse et Caractérisation de MOFs
dérives de Zr (IV)/Ti(IV) fumarate***

Présenté par:

M^{elle} BENALLAL KHALIDA

M^{elle} HAMMADI AMINA

Soutenu le 18 juin 2017 devant le jury composé de:

Présidente : Mme LOUHIBI SAMIRA

Professeure Université de Tlemcen

Examinatrice : Mme BEFILALI IMANE

Maitre de conférences Université de Tlemcen

Rapporteur : Mme BOUKLI HACENE LEILA

Professeure Université de Tlemcen

Année universitaire: 2016-2017

Remerciements

Nous remercions « dieu » tout puissant de nous avoir donné la patience et la force pour terminer ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à *Melle MOKHTARI Malika, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen , directrice du laboratoire LCIE, et Responsable de master Chimie Inorganique et Environnement, de m'avoir permis, de suivre cette formation, pour ses encouragements et sa sympathie.*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de *Chimie Inorganique et Environnement LCIE* de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Madame **BOUKLI-HACENE Leila, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen**, qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la formation scientifique qu'elle nous a donné pour leur compréhensions, ses encouragements et ses orientations accordés tout au long de ce travail.

Nos remerciements :

A Mme **LOUHIBI Samira** Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence de ce jury.

A Mme **BEFILALI Imen** Maître assistance à l'Université de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.

A Mme **MERGHACHE Salima** Professeur à l'université de Tlemcen et leur étudiantes.

Ainsi que tous les enseignants depuis le cycle primaire jusqu'aux études supérieures. Car si nous soutenons aujourd'hui, c'est grâce à leurs fonctions éminentes dans notre réussite, la transmission de leurs connaissances et leur savoir-faire.

Je ne pourrais oublier d'exprimer notre reconnaissance la plus sincère à chacun des membres de laboratoire **LCIE** de l'Université de Tlemcen.

Enfin, nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce Modeste travail :

A la mémoire de mon PERE «رحمة الله عليه», à qui ce modeste travail aurait fait beaucoup plaisir. Repose en paix et que dieu est pitié de ton âme.

A ma Mère

Je n'oublie pas ses sacrifices : l'amour qui m'a donné, Pour leur encouragement : je vous souhaite la joie et de bonne santé

A mes frères ; que Dieu vous garde, vous protège et vous offre une vie pleine de joie et je vous souhaite la réussite.

A mes sœurs. Je vous souhaite une bonne santé, une vie pleine de Plaisir et de réussite.

A tous mes nièces et mes neveux

A Tous mes Amies et mes collègues surtout ma binôme AMINA Pour tous les moments inoubliables qu'on a passé ensemble, Je vous souhaite le succès dans leurs vie ; la joie et de bonne santé.

Et à tous les Membres de la famille « BenAllal »

Merci à vous tous...

Khalida

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mon cher père qui m'a beaucoup soutenu.

A ma chère mère qui est toujours présente dans mon cœur et qui m'a beaucoup encouragée.

Que dieu les préserve et leur accorde santé et bonheur

A mes frères et ma sœur.

A tous mes Amies et mes collègues surtout ma binôme KHALIDA pour tous les moments inoubliables qu'on a passé ensemble, je vous souhaite le succès dans leurs vie; la joie et de bonne santé.

Amina

ABREVIATIONS

ATG: Analyse Thermogravimétrique.

BET: Brunauer–Emmet–Teller.

COFs: Covalent Organique Frameworks.

COV: Composés Organique Volatiles.

DMF : N,N- Diméthyl formamide.

DRX : Diffraction des rayons x.

FAU: Faujasite ($\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$).

FUM: Acide Fumarique.

IR: Spectroscopie Infra Rouge.

IUPAC: Internationale Union of Pure and Applied Chemistry.

LTA: 5A ($\text{Ca}_2\text{Na}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$).

MIL: Matériaux de l'Institut Lavoisier.

MOFs: Métal Organique Frameworks.

NTU: Nanyang Technological University.

PIZOF: Porous Interpenetrated Zr-Organic Frameworks.

POMs: Polyoxometalates.

SBU: Secondary Building Unit.

THT: Tétrahydrithiophène.

TTIP: Isopropoxide de titane.

UCLA: Université de California Los Angeles.

UV-visible : Spectrophotomètre UV-visible.

UIO: University of Oslo.

ZIFs: Zéolitic Imidazolate Frameworks

Liste des illustrations

Figure

Figure 1 : La porosité au sein d'un matériau poreux.....	05
Figure 2 : Nomenclatures relatives au diamètre des pores (l'IUPAC).....	06
Figure 3 : Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes :(a) un matériau microporeux,(b) un matériau mésoporeux et(c) un matériau macroporeux.....	06
Figure 4 : Deux zéolithes de topologie différente : la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU).....	07
Figure 5 : Deux structures de MOFs : à gauche, la MOF-5, et à droite, la MIL-53(Cr).....	08
Figure 6 : Analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes.....	09
Figure 7 : Représentation de la ZIF-8, la ZIF-10 et la ZIF-11.....	09
Figure 8 : La structure cubique de MOF-5 formée par des unités secondaires octaédriques.....	10
Figure 9 : Les différentes synthèses utilisées pour la préparation de MOFs.....	11
Figure 10 : Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation.....	11
Figure 11 : Comparaison des capacités de stockage du méthane de différents systèmes poreux: MOF Cu-BTC (en bleu), MOF-177 (en rouge) et le charbon actif (en vert)	12
Figure 12 : Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés POMs dans la $Cu_3(btc)_2$	13
Figure 13 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut: la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas: représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme.....	14
Figure 14 : (a): Représentation des MOFs (UiO-66, UiO-67, UiO-68)[36], (b): Exemple de MOF (PIZOF -2).....	15
Figure 15 : (a): Le mode de coordination de l'atome de Ti dans NTU-9. Couleur: rouge, O; Gris, C; Bleu, Ti .Les atomes de H sont éliminés pour plus de clarté [37], (b): Structure de la COK-69 synthétisé, canaux hexagonaux 1D sont construites par l'empilement de cages trigonales-bipyramidales	16

Figure 16: Acide fumarique.....	17
Figure 17: a) La structure du fumarate de liaison non linéaire; (b) et (c): Modèle structurale pour le MOF Zr-Fum. Dans (b), la cellule cubique est décrite. (c) représentation de l'octaèdre central d'une cellule unitaire avec les doubles liaisons des ligands fumarates représentés en vert.....	18
Figure 18: (a) stockage de N ₂ , (b) stockage de H ₂ a différentes conditions de synthèse de Zr-Fum MOF.....	19
Figure19: Image représentant les composants de l'autoclave.....	25
Figure20: Modèle structural pour Zr-fum MOF.....	26
Figure 21: Spectre IR de l'acide fumarique.....	27
Figure 22: Spectre IR de Zr-fum MOF littérature.....	27
Figure 23: Spectre IR de Zr-fum MOF température ambiante.....	27
Figure 24: Spectre IR de MOF-801.....	29
Figure 25: Spectre IR de Zr-fum MOF.....	30
Figure 26: Diagramme DRX de Zr-fum MOF littérature.....	31
Figure 27: Diagramme de Zr-fum MOF obtenu.....	31
Figure 28: Spectre IR de Zr-fum MOF.....	32
Figure 29: Spectre IR de MOF-801.....	33
Figure 30: Spectre IR de MOF-801 poudre.....	34
Figure 31: Spectre DRX de Zr-fum MOF littérature.....	35
Figure 32: Le spectre DRX de MOF-801 poudre.....	35
Figure 33: Isotherme de Zr-fum MOF.....	36
Figure 34: Thermogramme de produit Zr-fum MOF.....	37
Figure 35: Spectre IR de produit obtenu par synthèse avec TiO ₂	39
Figure 36: Spectre IR de produit obtenu par synthèse avec TiCl ₄	40
Figure 37: Thermogramme de produit Ti-fum.....	42

Tableaux

Tableau 01: les propriétés de Zr –Fum MOF.....	18
Tableau02: les propriétés des produits.....	24
Tableau 03: caractéristique de Zr –Fum MOF.....	26
Tableau 04: Tableau récapitulatif des principales bandes de vibrations.....	28
Tableau05: caractérisations de Zr-MOF.....	36

Tableau 06: Les synthèses réalisées.....	41
Tableau07 : résultats de l'adsorption.....	43

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des illustrations (abréviations)

Sommaire

Introduction générale.....	02
-----------------------------------	-----------

Partie I Etude bibliographique

Introduction.....	05
--------------------------	-----------

I.1. Matériaux poreux et porosité.....	05
---	-----------

I.1.1.Exemple les Zéolithe.....	07
---------------------------------	-----------

I.2. Les matériaux poreux de types MOFs.....	07
---	-----------

I.2.1. Définition et historique de MOFs.....	07
--	-----------

I.2.2. Les ZIF	08
----------------------	-----------

I.2.3. Concept d'unité secondaire SBUs.....	09
---	-----------

I.3. Synthèse des MOFs.....	10
------------------------------------	-----------

I.4. Les application.....	11
----------------------------------	-----------

I.4.1. Purification, séparation et stockage de gaz.....	12
---	-----------

I.4.2. Catalyse hétérogène.....	12
---------------------------------	-----------

I.4.3. Application biomédicale.....	13
-------------------------------------	-----------

I.4.4. Capteur.....	14
---------------------	-----------

I.5. Zr/Ti fumarate MOFs	14
---------------------------------------	-----------

I.5.1. Historique.....	14
------------------------	-----------

I.5.1.1.Zr –MOFs.....	14
-----------------------	-----------

I.5.1.2. Ti- MOFs.....	15
------------------------	-----------

I.5.2. Synthèses de Zr /Ti Fumarate MOFs.....	16
---	-----------

I.5.2.1.Zr-fumarate MOFs.....	16
-------------------------------	-----------

I.5.2.1.1. Solvothermale.....	17
I.5.2.1.2. Temperature ambiante.....	17
I.5.2.2. Application Zr /Ti fum MOF.....	18
I.5.3. Ti-fumarate MOF.....	19

Partie II Etude expérimentale

Introduction.....	21
II.1. Techniques d’analyse et caractérisation.....	21
II.1.1. Spectroscopie Infra Rouge.....	22
II.1.2. Diffraction des rayons X.....	22
II.1.3 .L’Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	23
II.1.4. Manométrie d’adsorption/désorption d’azote (BET).....	23
II.1.5 Spectrophotomètre UV-visible.....	23
II.2. Matériel et produits utilisés.....	24
II.2.1. Les produits	24
II.2.2. Matériel.....	25
II.3. Synthèses et caractérisations des MOFs.....	26
II.3.1.Synthèse et caractérisation de Zr-fum MOF.....	26
II.3.1.1. Synthèse à température ambiante.....	26
i) Spectroscopie infrarouge IR.....	26
II.3.1.2 Micro-onde.....	28
II.3.1.2.1. Solvant: DMF.....	28
i) Spectroscopie infrarouge IR	29
II.3.1.2.2. Solvant: eau.....	29
i) Spectroscopie infrarouge IR	30
ii) Diffraction des rayons DRX	31
II.3.1.3. Solvothermale.....	32
II.3.1.3.1 Solvant : eau.....	32
i) Spectroscopie infrarouge I.....	32

II.3.1.3.2.Solvant : DMF	33
a) Monocristaux.....	33
i) Spectroscopie infrarouge IR.....	33
b) Poudre.....	34
i) Spectroscopie infrarouge IR.....	34
ii) Diffraction des rayons DRX.....	35
iii) Caractérisation par BET.....	36
iv) L'analyse thermogravimétrique.....	37
II.3.2. Synthèse et caractérisation de Ti-fum MOF.....	37
II.3.2.1. Synthèse post-synthétique.....	39
II.3.2.2. Synthèse solvothermale.....	39
II.3.2.2.1. Par TiO ₂	39
i) Spectroscopie infrarouge IR.....	39
II.3.2.2.2. Par TiCl ₄	39
i) Spectroscopie infrarouge IR.....	40
II.3.2.2.3. Par TTIP.....	40
i) L'analyse thermogravimétrique.....	42
II.4. Essai d'application sur le Zr –fum MOF.....	42
Conclusion générale.....	44
Référence.....	46
Annexe	



Introduction

générale

Introduction générale:

Les matériaux poreux possèdent un très grand intérêt économique pour l'industrie pétrochimique. Ils sont couramment utilisés pour la purification, isolation, catalyse, purification, stockage de fluides, et la séparation des hydrocarbures. La rentabilité d'un procédé de séparation basé sur l'adsorption est très dépendante de l'adsorbant qui est utilisé. C'est pour cela que de nombreuses recherches sont menées dans le but d'optimiser les performances des adsorbants actuels ou pour les remplacer par des matériaux plus performants.

Ces applications sont essentiellement effectuées en utilisant des matériaux inorganiques de type zéolithique, les plus connus et les plus utilisés étant certainement les zéolithes faujasite (type structural **FAU**) et les zéolithes A (type structural **LTA**). Ces matériaux présentent des stabilités thermiques élevées et sont très résistants chimiquement. Leur réseau de pores bien défini et leur faible teneur en défauts cristallins permettent d'exploiter la porosité de ces matériaux en séparation de molécules. A l'heure actuelle, il existe 194 topologies zéolithiques recensées par l'association internationale des zéolithes. Ce nombre est important mais reste néanmoins limité au même type de matériau. Il pourrait donc être intéressant de s'orienter vers de nouvelles familles de matériaux pour pouvoir diversifier les adsorbants. Depuis les derniers années, les matériaux hybrides et poreux de type Metal-Organic Frameworks (MOFs) connaissent un essor incroyable aussi bien du point de vue du nombre de structures synthétisées que du point de vue du nombre d'études menées pour trouver de nouvelles applications à ces matériaux [1]:le stockage et la capture des molécules gazeuses (CO₂ pour sa reconversion [2], H₂ pour les piles a combustible [3], alcanes de faibles masses molaires pour leur séparation [4-5]...), mais aussi la catalyse [6,7] (MOFs a sites métalliques 'ouverts', ligands organiques a propriétés catalytiques...), la délivrance de substances médicamenteuses [8], la détection [9], l'optique non linéaire [10], la luminescence [11].

Ceux-ci regroupent de nombreuses qualités qui justifient l'intérêt qui leur est porté. Tout comme les zéolithes, les MOFs peuvent présenter des stabilités thermiques suffisamment élevées pour envisager leur utilisation dans des procédés classiques de séparation. De la même manière que leurs homologues inorganiques, certains MOFs possèdent une porosité bien hiérarchisée dont la structure peut être obtenue avec très peu de défauts cristallins. Mais le principal avantage des MOFs réside dans la nature hybride de ces composés : l'assemblage d'entités métalliques avec des ligands organiques permet la synthèse de centaines de

structures différentes dont les formes et les diamètres d'ouverture des pores peuvent être très différents de ceux observés avec les zéolithes [1].

Ce manuscrit est organisé en deux parties. La première présente la partie bibliographie qui décrira de manière générale les MOFs (Métal Organique Frameworks) dans l'ordre suivant: les matériaux poreux et la porosité, définition des MOFs, résumé des synthèses, leurs applications et les MOFs spécifiques Zr/Ti-Fum MOFs.

La deuxième partie sera dédiée à deux principaux volets à savoir:

- Différentes synthèses du Zr - fum MOFs, à la caractérisation des produits obtenus par différentes méthodes d'analyse (IR, DRX, ATG, BET) et à l'interprétation des résultats obtenus.
- Différentes synthèses du Ti - fum MOFs, à la caractérisation des produits obtenus par différentes méthodes d'analyse (IR,, ATG) et l'interprétation des différents résultats obtenus.

Puis nous avons particulièrement appliqué l'adsorption d'un colorant organique (methyl violet 2B) sur le Zr-fum MOF obtenu.

Enfin, nous avons donné la conclusion générale de nos travaux de thèse.



Partie

Bibliographique

Introduction:

Les réseaux métallo-organiques (MOFs) sont une nouvelle classe des matériaux microporeux cristallins qui montrent des fonctionnalités modulables, de grandes surfaces spécifiques, la flexibilité de réseaux et de nombreuses applications [13]: catalytiques, adsorptions, stockages de gaz et biomédicales.

Cette recherche synoptique décrira les MOFs (Métal Organique Frameworks) dans l'ordre suivant: les matériaux poreux et la porosité, définition des MOFs, résumé des synthèses, leurs applications et les MOFs spécifiques Zr/Ti-Fum MOFs.

I. partie bibliographique:

I.1. Les matériaux poreux et la porosité:

Un matériau est dit « poreux » lorsque sa proportion en pores, c'est-à-dire lorsque son taux de porosité est supérieur à 15-20 % de son volume total. La porosité peut se présenter sous différentes formes et selon deux catégories de pores :

- les pores dits « ouverts » qui présentent des connexions avec l'extérieur du matériau.
- les pores « fermés » qualifiés ainsi car isolés et emprisonnés dans le matériau.

La porosité ouverte peut être pénétrante si elle relie au moins deux faces du matériau poreux. Enfin la connectivité de deux pores sur le plan thermique est un aspect important. Toutes ces particularités sont illustrées (figure 1) [14].

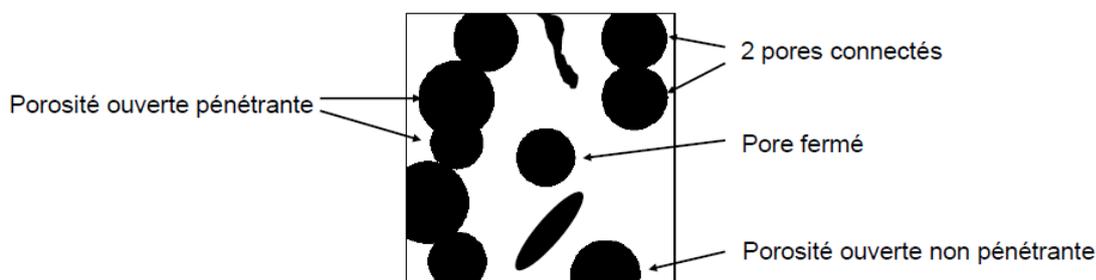


Figure 1 : La porosité au sein d'un matériau poreux

L'IUPAC recommande pour la chimie, en fonction de la taille des pores, la délimitation reportée à la figure 2 selon le type de porosité [15].

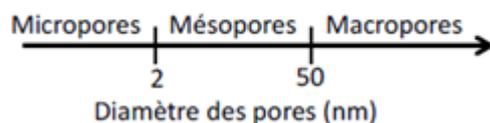


Figure 2 : Nomenclatures relatives au diamètre des pores (l’IUPAC) .

Le terme de “matériaux nanoporeux” regroupe les deux premières catégories (figure 3).

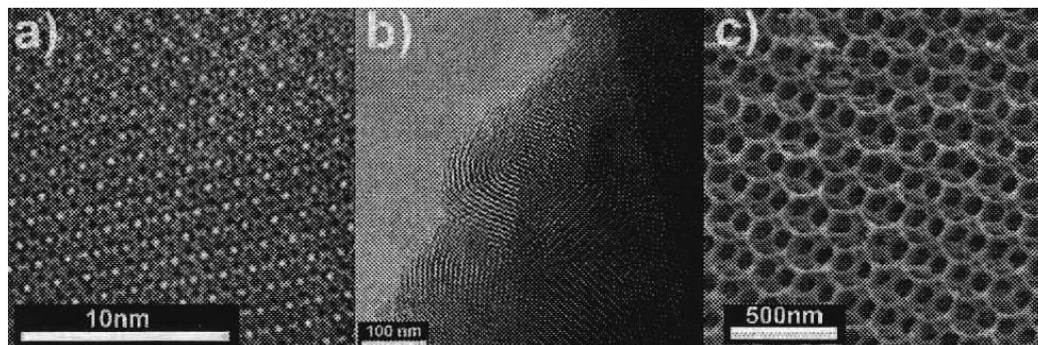


Figure 3: Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : (a) un matériau microporeux, (b) un matériau mésoporeux et (c) un matériau macroporeux.

Les matériaux nanoporeux peuvent être également classés sur la base de leur géométrie, ou plus exactement de la régularité de leur structure. On peut ainsi distinguer :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOFs, présentant un arrangement régulier d’atomes, et dont le système poreux est donc ordonné et périodique ;
- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone, dont les pores présentent des caractéristiques bien définies bien que n’ayant pas de caractère cristallin ;
- les matériaux amorphes, comme les charbons actifs, les verres de silice et les aérogels. Ils sont les plus nombreux et ils présentent une grande polydispersité dans la taille des pores dont la forme est irrégulière.

Enfin, on peut également classer les matériaux nanoporeux d’après leur composition chimique. On distingue alors les systèmes organiques et inorganiques, ces derniers étant les plus nombreux. Dans la première catégorie, on trouvera les structures à base de carbone, notamment des polymères tels que les COFs, ou *Covalent Organic Frameworks*. Parmi les nanoporeux inorganiques, on classera les matériaux de type oxyde (à base de silice, titane ou zircon), des composés binaires comme les sulfures et les phosphate ($AlPO_4$) et les matériaux constitués par un seul élément tels que les métaux ou semi-conducteurs (notamment le silicium). Enfin, depuis une dizaine d’années se développent des familles de matériaux mixtes

organiques–inorganiques comme par exemples les MOFs (*Metal–Organic Frameworks*) et les organo–siliciques [16].

I.1.1. Exemple les zéolithes:

On doit le nom zéolithe (du grec *zeo*: bouillir et *lithos*: pierre) à la curiosité du minéralogiste Suédois Baron Crönstedt [17]. En 1756, afin d'étudier la stabilité en température d'un minéral naturel, la stilbite, il chauffa le matériau et observa que, vers 150 °C, la pierre se couvrait de bulles comme si elle se mettait à bouillir. Il baptisa alors cette famille de matériaux les zéolithes.

Dans les décennies suivantes, une vingtaine de zéolithes naturelles furent découvertes. Il fallut néanmoins attendre environ un siècle pour que des applications prometteuses de ces matériaux se développent tirant ainsi avantage des propriétés très particulières de ces matériaux (structure poreuse et grande surface spécifique). En 1862, le chimiste Henry Sainte-Claire Deville prépara pour la première fois un homologue synthétique des zéolithes naturelles, la levinyte, ouvrant ainsi la voie à la synthèse de nouvelles zéolithes n'existant pas à l'état naturel. Aujourd'hui on dénombre 206 types de structures zéolithiques dont 62 sont d'origine naturelle et 144 sont purement artificielles.

L'*International Zeolite Association* attribue à chacune de ces différentes structures zéolithiques un code à trois lettres comme FAU ou LTA. La (figure 4) présente deux types de structure cristalline parmi les plus étudiées, la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU) [17].

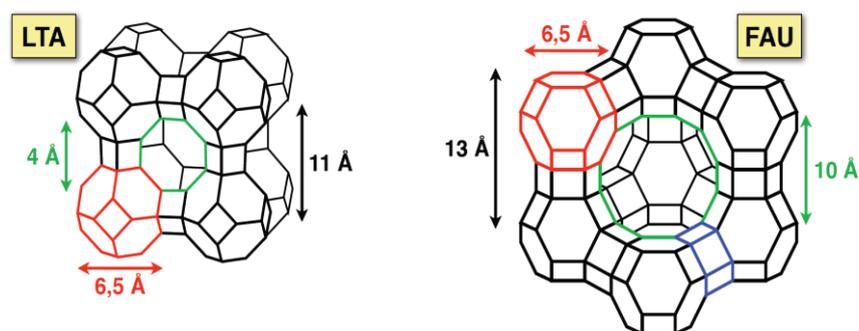


Figure 4: Deux zéolithes de topologie différente : la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU).

I.2. Les Matériaux poreux de type MOF:

II.2.1. Définition et historique des MOFs : *Metal–Organic Frameworks*

Le terme MOFs (acronyme de *Metal–Organic Frameworks*) désigne une classe de matériaux poreux cristallins, qui sont des solides hybrides organiques–inorganiques. Le

premier MOF a été synthétisé en 1999 par Omar M. Yaghi et ses collaborateurs à l'Université de California Los Angeles (UCLA), et nommée MOF-5 [18]. La figure 5 montre deux structures de MOFs très étudiées, à titre d'exemple : MOF-5 (à gauche), et MIL-53(Cr) (à droite). La publication de la première structure de MOF a marqué le début d'un nouveau domaine de recherche qui s'est développé à grande vitesse à partir des années 2000, l'article d'origine [19] ayant été cité 1400 fois dans les dix ans qui ont suivi son apparition [20]. Dans cette période, l'augmentation du nombre d'articles publiés sur la chimie des MOFs a été exponentielle, atteignant jusqu'à 1000 publications par an [21]. Cette croissance témoigne de l'engouement suscité par ces matériaux et de leur intérêt, sur un plan académique comme un point de vue industriel. Par bien des côtés, les MOFs constituent une "génération" de matériaux qui succède à celle des zéolithes, également poreuses et cristallines mais purement inorganiques.

Les MOFs sont caractérisées par des stabilités thermiques et mécaniques importantes, bien qu'inférieures à celles des zéolithes en raison de la présence des ligands organiques qui se dégradent à trop haute température. Un bon nombre de MOFs sont donc stables jusqu'à des températures de 300°C à 400°C, quand les zéolithes peuvent supporter des températures qui dépassent les 1000°C.

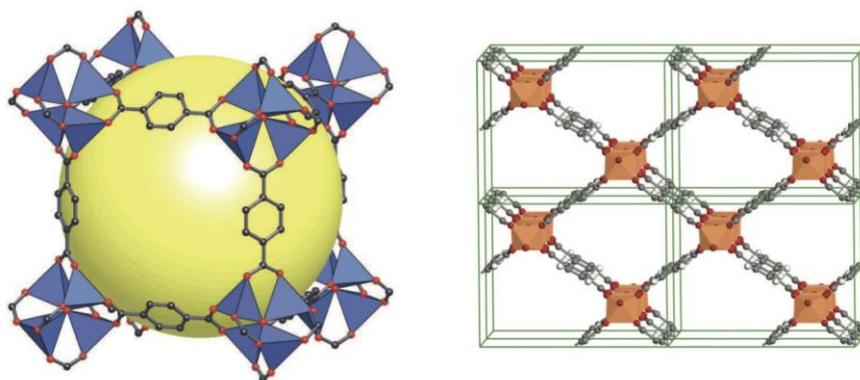


Figure 5 : Deux structures de MOFs : à gauche, la MOF-5, et à droite, la MIL-53(Cr).

I.2.2. Exemple les ZIFs : *Zeolitic Imidazolate Frameworks*

Le terme de ZIF, ou *Zeolitic Imidazolate Frameworks*, désigne une sous-famille de MOFs découverte indépendamment par les équipes de O. Yaghi et X.-M. Chen en 2006 [22, 23]. Ces matériaux topologiquement isomorphes aux zéolithes sont composés de métaux de transition divalents de coordinence tétraédrique (M^{2+}), typiquement le zinc ou le cobalt, liés entre eux par des ligands imidazolates (Im^-). La valeur d'équilibre de l'angle M-Im-M de

145° est très proche de celle prise par l'angle Si-O-Si des zéolithes, expliquant ainsi la grande similarité structurale de ces deux classes de matériaux (figure 6). Comme la plupart des MOFs, les ZIFs présentent une grande variété structurale : on dénombre aujourd'hui plus de 100 ZIFs de structures et de topologies très variées. La figure 7 illustre trois exemples de matériaux de topologies différentes: la ZIF-8, la ZIF-10, et la ZIF-11. La fonctionnalisation des ligands imidazolates permet également la modulation de leurs propriétés physico-chimiques et de leur porosité [24, 25]. De plus, par leur nature chimique et la force de la liaison de coordination Zn-Im, les ZIFs possèdent une exceptionnelle stabilité thermique et chimique [26]. Les applications industrielles des ZIFs sont très prometteuses en raison de leurs remarquables propriétés notamment pour la capture du CO₂ [27] et la séparation de fluides.

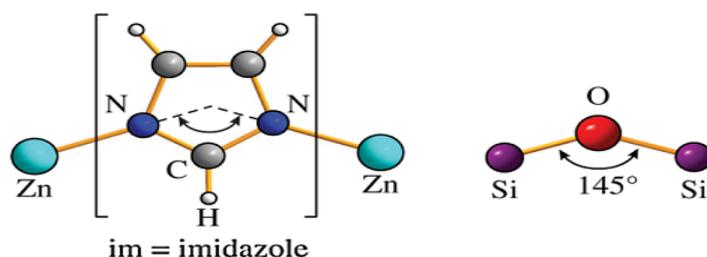


Figure 6 : Analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes [28].

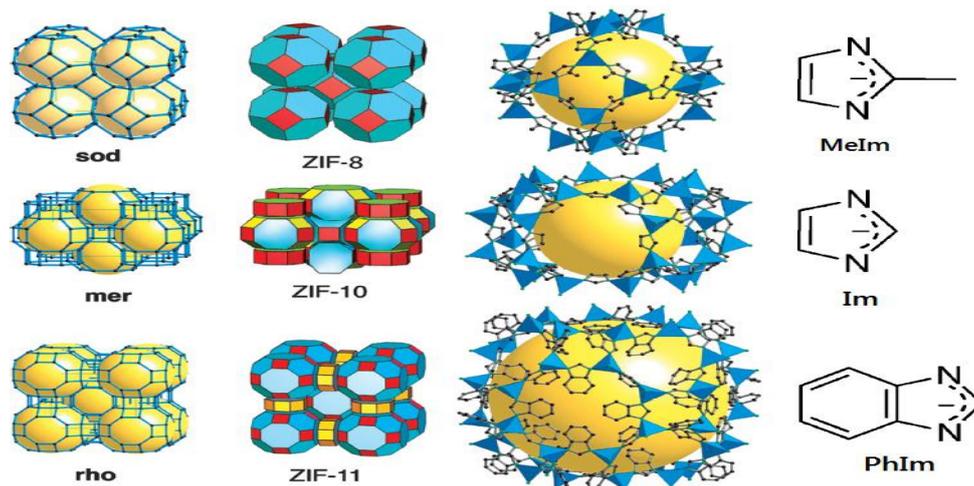


Figure 7 : Représentation de la ZIF-8, la ZIF-10 et la ZIF-11.

I.2.3. Concept d'unité secondaire:

Le concept d'unité secondaire (*Secondary Building Units* ou SBU) permet de rationaliser les structures des MOFs [29]. Chacune des unités secondaires répertoriées fait référence à la forme géométrique définie par les points d'accroche entre les clusters métalliques et les ligands organiques. Actuellement, on distingue dans la littérature 131 unités secondaires de

géométrie plus ou moins complexe. Les unités secondaires de la MOF-5 sont les briques $Zn_4O(CO_2)_6$ contenant quatre tétraèdres ZnO_4 centrés sur l'atome de zinc partageant un sommet (atome d'oxygène), et six groupements carboxylates définissant ainsi des SBUs octaédriques [30,31]. Ces SBUs octaédriques sont liées entre elles par des ligands benzéniques pour former une structure cristalline cubique d'une grande porosité et stabilité en l'absence des molécules adsorbées dans les pores (figure 8). Cette approche basée sur le concept de SBUs a non seulement permis de rationaliser les topologies des MOFs mais aussi d'orienter.

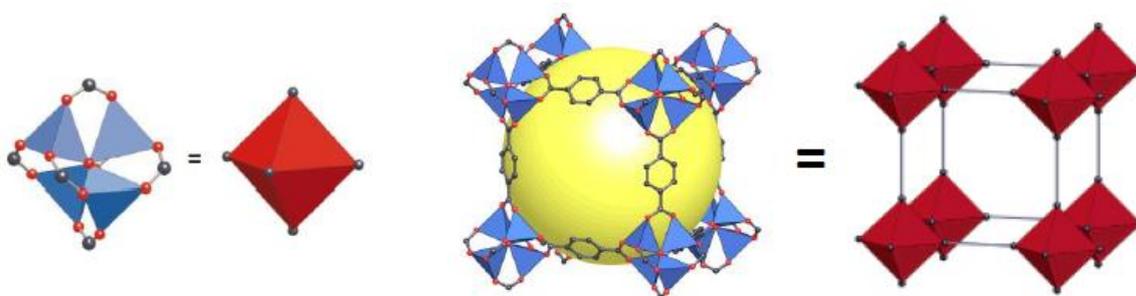


Figure 8 : La structure cubique de MOF-5 formée par des unités secondaires octaédriques [32].

I.3. Synthèses des MOFs:

Un résumé des diverses approches pour la préparation de MOF est illustré dans (figure 9). La plupart des synthèses de MOF sont des synthèses en phase liquide, où les solutions de sel et de ligand sont mélangées ou bien le solvant est ajouté à un mélange de sel et ligand dans une fiole de réaction. Le choix de solvant pour ces réactions phase liquide peut être basé sur différents aspects tels comme: réactivité, solubilité, potentiel redox, constante de la stabilité etc. joue également un rôle important en déterminant l'énergie thermodynamique et d'activation pour une réaction particulière. Indépendamment de la synthèse en phase liquide, des synthèses de MOFs en phase solide ont été essayées, car ce sont des synthèses plus faciles et plus rapides, mais présentent des difficultés pour l'obtention de monocristaux qui sont déterminant pour connaître la structure de produit, chose qui est tout à fait facile dans des réactions en phase liquide.

La méthode lente d'évaporation est un processus de cristallisation qui a été appliqué lors des dernières décennies pour préparer des cristaux de MOFs. Bien qu'actuellement la synthèse des MOFs implique des méthodes solvothermale, d'autres méthodes telles que la

synthèse micro-onde, électrochimique, sonochimique et mécanochemie ont été appliquées comme solutions de rechange pour la synthèse de MOFs [33].

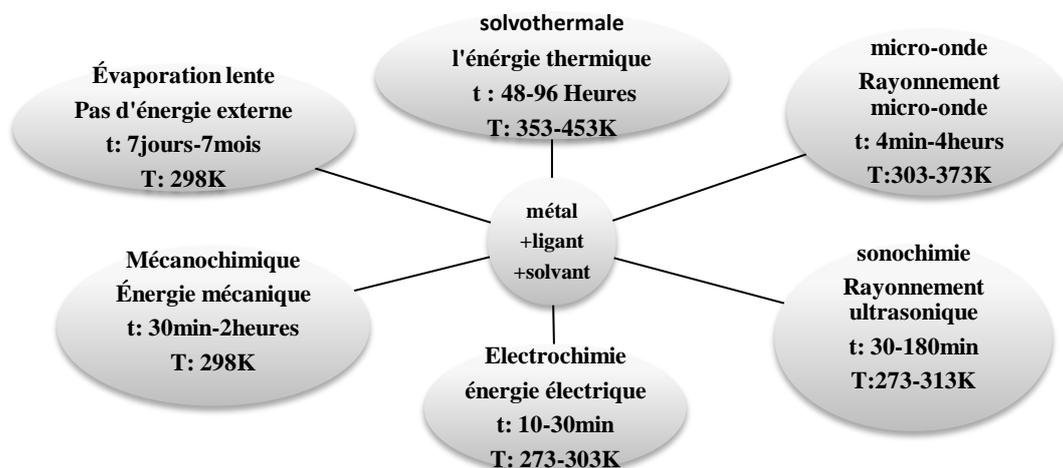


Figure 9: Les différentes synthèses utilisées pour la préparation de MOFs.

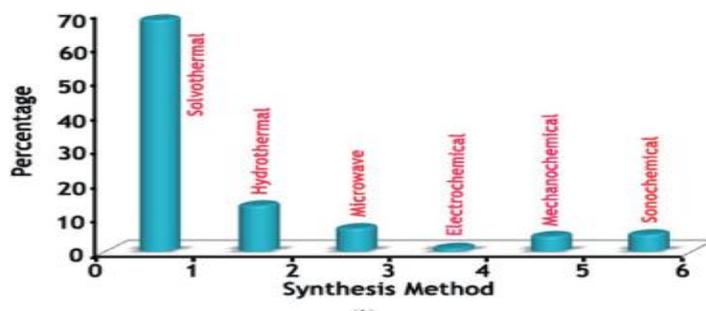


Figure 10: Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation.

I.4. Les applications:

Au cours des dernières années, les MOFs ont attiré une attention considérable pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines:

I.4.1. Purification, séparation et stockage de gaz:

Les MOFs peuvent être utilisées pour enlever dans des flux gazeux des traces de polluants, comme par exemple les amines, les phosphines, les alcools, les sulfures ou l'eau. On parle ici de traces pour des quantités qui sont de l'ordre de quelques ppm, soit 10^{-6} à 10^{-5} . À cette fin, les structures présentant des sites métalliques facilement accessibles, par exemple des cations sous-coordonnés, sont particulièrement adaptées car elles peuvent piéger ces molécules soit par chimisorption, c'est-à-dire avec une liaison chimique d'énergie supérieure

à 20 kJ/mol. En particulier, le matériau Cu-BTC-EMOF est utilisé pour éliminer à température ambiante les traces de tétrahydrothiophène (THT) dans le gaz naturel.

Contrairement à la purification, où le mélange gazeux présente un composé largement majoritaire et les autres constituants sous forme de traces, les procédés de séparation concernent des mélanges dans lesquels les concentrations sont toutes du même ordre de grandeur. Alors que de nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des MOFs pour la séparation gazeuse (ainsi qu'en phase liquide, d'ailleurs), peu d'études sont allées jusqu'à l'échelle du procédé ou du pilote industriel.

Les MOFs, en raison de leurs structures et de l'accessibilité à tout leur volume, ont permis d'atteindre des volumes spécifiques de gaz stockés. Ces capacités dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du matériau (structure, porosité) [34].

La figure 11 compare les capacités d'adsorption du méthane des deux différents MOFs,

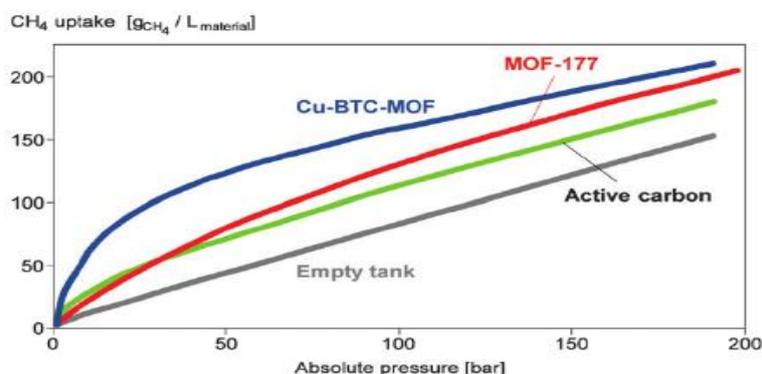


Figure 11: Comparaison des capacités de stockage du méthane de différents systèmes poreux: MOF Cu-BTC (en bleu), MOF-177 (en rouge) et le charbon actif (en vert) [35].

I.4.2. Catalyse hétérogène:

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux procédés industriels. La sélectivité de ces procédés catalytiques est souvent basée sur la forme et la taille des réactifs d'où l'importance d'utiliser un catalyseur présentant une porosité régulière et uniforme. Les MOFs qui possèdent une régularité cristalline de leur structure apparaissent donc comme des matériaux à fort potentiel. De plus, la plupart des MOFs présentent un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique, propriété particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse.

Une première approche consiste à utiliser les centres métalliques de la MOF comme site catalytique. Par exemple, MIL-100(Fe) et MIL-100(Cr) présentent une activité catalytique

très intéressante pour la réaction de benzylation de Friedel-Crafts qui intervient dans la production d'alkyl benzène linéaire (3 millions de tonnes par an) [36]. La dernière stratégie consiste à encapsuler des espèces catalytiques telles que les polyoxometalates (POMs) ou des nano-particules métalliques (Au, Pd, Pt,...). Par exemple, l'introduction des polyanions $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ dans la charpente de la $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ permet de catalyser efficacement la réaction d'hydrolyse des esters (figure 12) [37].

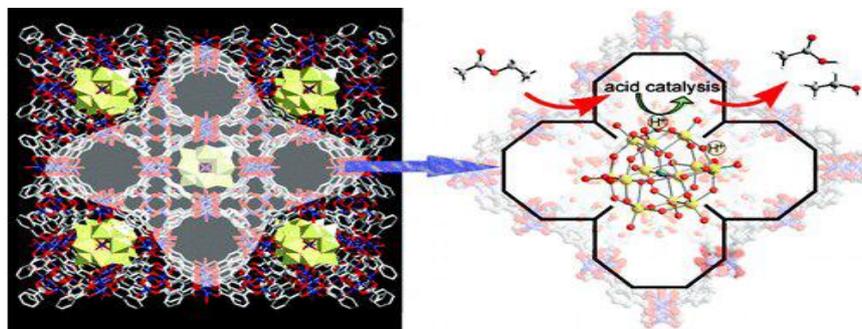


Figure 12 : Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés POMs dans la $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$.

I.4.3. Applications biomédicales:

Le développement de nouveaux modes de vectorisation basés sur les MOFs est un domaine de recherche qui a émergé ces dernières années. La grande variété structurale et chimique qu'offrent les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical [38-40]. La stabilité en milieu biologique des MOFs varie généralement de quelques heures à quelques semaines, permettant ainsi de réduire l'accumulation dans le corps du patient. De plus, la possibilité de moduler les propriétés chimiques et le caractère hydrophile / hydrophobe du matériau, combinée à la grande capacité de chargement en principe actif, en font des vecteurs thérapeutiques très intéressants. La capacité de chargement et la vitesse de délivrance des molécules cargo dépendent de la porosité de la structure et de l'interaction de celles-ci avec la MOF. Les propriétés de flexibilité des MIL-53(Cr,Fe) se sont révélées très intéressantes pour l'encapsulation et la libération de principe actif tel que l'ibuprofène (figure 13 en haut) [41]. Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque. Le ligand organique peut être une molécule bioactive qui sera relarguée dans l'organisme lors de la dégradation du matériau comme illustré par la bio-MIL-1, MOF bioactive, formée à partir de l'acide nicotinique, principe actif libéré en milieu physiologique (figure 13, en bas) [42]. Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale.

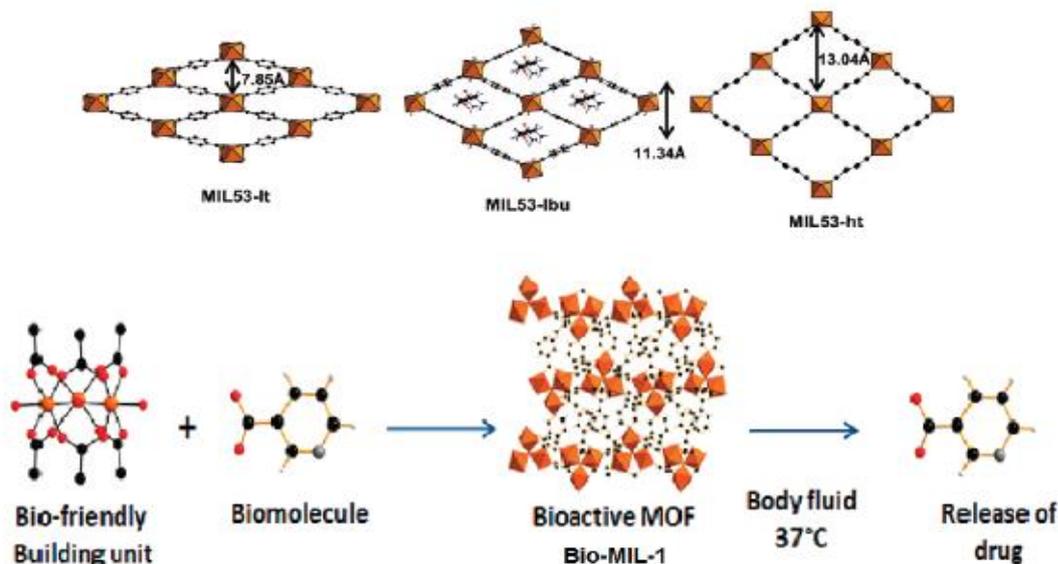


Figure 13 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut: la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas: représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme.

I.4.4. Capteur:

Les composés organiques volatils (COV) posent un danger dans le monde d'aujourd'hui en raison de leur toxicité et de leur utilisation fréquente.

Les MOFs montrent une sensibilité et une intensité faible de changements à l'état solide, leur fluorescence en conjonction avec d'autres MOFs crée des spectres de type empreinte digitale pouvant détecter et identifier un analyte en particulier. Avec le grand nombre de régions spectrales tirées de la littérature (MOF luminescente), un large éventail de choix existe pour un mélange MOFs. De plus, cette étude montre la viabilité de l'utilisation des MOFs comme capteurs et représente une étape importante vers les applications industrielles [43].

I.5. Zr /Ti fumarate MOFs:

I.5. 1. Historique:

I.5.1.1. Zr -MOFs:

Parmi la grande famille de (MOF), les MOFs à base de Zr présentent une grande variété de structure, une stabilité exceptionnelle, des propriétés et des fonctions intrigantes. Bien que ce type spécifique de MOF soit encore à ses débuts, ils sont parmi les MOFs les plus prometteurs pour de nombreuses applications pratiques [44].

Des MOFs plus stables ont été décrits avec le cation Zr^{4+} [45]. Les premiers membres de cette classe étaient la série UiO-66 (avec du téréphtalate comme ligand), d'une surface spécifique (1187 m^2/g) [45, 46], UiO-67 (avec le biphenyle dicarboxylate) d'une surface spécifique (3000 m^2/g) et UiO-68 (avec terphényl dicarboxylate) d'une surface spécifique (4170 m^2/g) [45] (figure 14, a). Ces composés sont iso structuraux et présentent un agencement d'unités de bâtiments secondaires (SBU) qui est topologiquement équivalent à un emballage compact cubique. De même, les SBUs sont douze fois reliés les uns aux autres par les acides dicarboxyliques. Un SBU lui-même est construit de six cations de zirconium formant un octaèdre. Chaque ion Zr est coordonné dans un carré-anti prismatique géométrie par pontage des groupes $\mu-O$, $\mu-OH$ et carboxylate.

Une nouvelle famille de MOF à base de Zr contenant des ligands très longs a été étudiée [47]. La structure de cette famille correspond à des réseaux interpénétrés de la topologie de type UiO. Cela peut être compris par rapport aux très longs ligands utilisés dans leur construction. Malgré l'interpénétration, ces composés possèdent de grandes surfaces et volumes de pores, et ont donc été nommés «Porous Interpenetrated Zr-Organic Frameworks» (PIZOF) [47] (figure 14, b). UiO-66 et les PIZOF sont très résistants aux températures et à l'humidité atmosphérique [45,46].

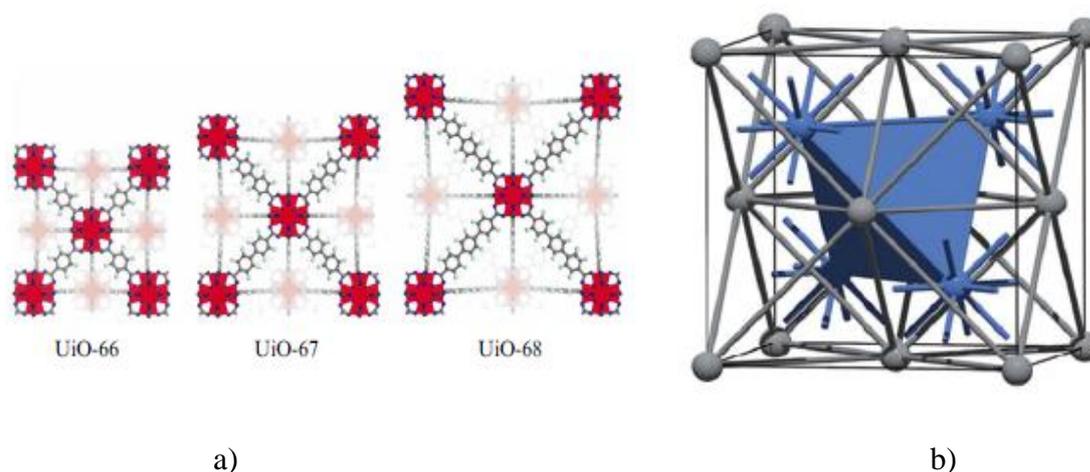


Figure14: (a): Représentation des MOFs (UiO-66, UiO-67, UiO-68)[48], (b): Exemple de MOF (PIZOF -2) [47].

I.5.1.2. Ti- MOFs:

Le dichlorure de titanocène a été utilisé pour synthétiser le Ti MOF : COK -69 (figure 15, a), le 1^{er} MOF à base de Ti qui présente le phénomène de respiration. COK-69 est

construit à partir du trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate et d'un nouveau cluster $[Ti(IV)_3(\mu_3-O)(O)_2(COO)_6]$ [49].

Une nouvelle structure MOF poreuse à base de Ti (IV) (NTU-9) (figure 15, b), qui se comporte comme un semi-conducteur. NTU-9 a été obtenu par la réaction de $Ti(i-OPr)_4$ (titane isopropoxyde) avec H_4DOBDC (acide 2,5-dihydroxytéthéphthalique) dans l'acide acétique [50].

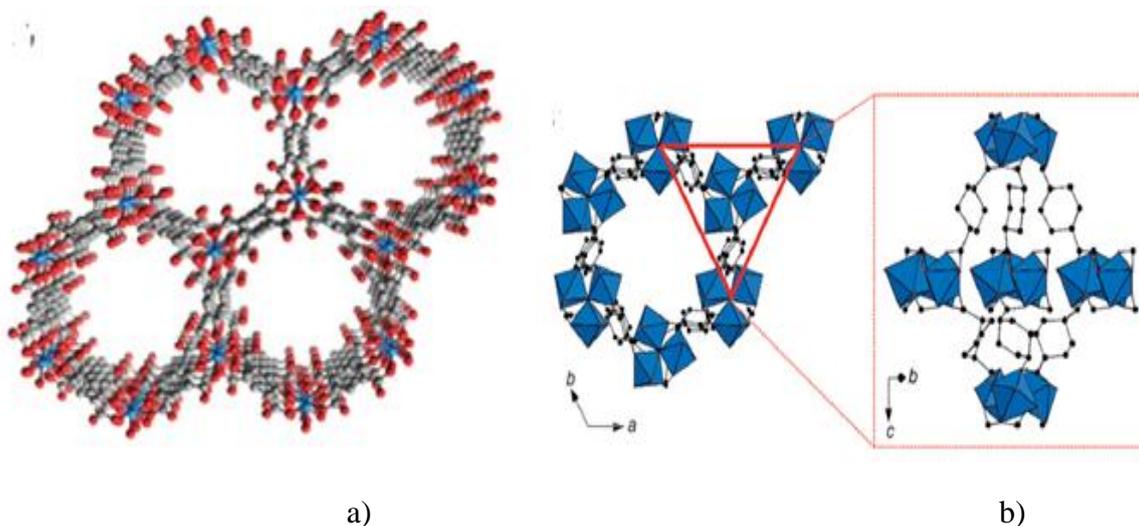


Figure 15:(a): Le mode de coordination de l'atome de Ti dans NTU-9. Couleur: rouge, O; Gris, C; Bleu, Ti. Les atomes de H sont éliminés pour plus de clarté [49], (b): Structure de la COK-69 synthétisé, canaux hexagonaux 1D sont construites par l'empilement de cages trigonales-bipyramidales [50].

I.5.2. Synthèses et application de Zr /Ti fumarate MOFs :

I.5.2.1. Synthèses Zr-fumarate MOFs:

- **Acide fumarique:**

L'acide trans-butène-1,4-dicarboxylique: $HO_2C-CH=CH-CO_2H$; (H_2 -fum) est un acide dicarboxylique insaturé non ramifié. Ce ligand a été choisi pour sa constitution simple et en raison du fait qu'il s'agit d'une molécule biologique et utilisée comme additif alimentaire (E297) de sorte que les MOFs construits à partir de celle-ci puissent présenter des applications biomédicales potentielles [51,52].

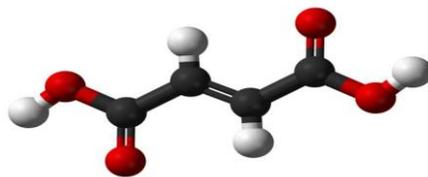


Figure 16: Acide fumarique.

I.5.2.1.1. Solvothermale:

Le Zr-Fum est synthétisé, d'après Wißmann et al [53], un mélange de tétrachlorure de zirconium $ZrCl_4$ et un ligand organique tel que des diacides carboxyliques est dissous dans un réacteur de Teflon sans fuite dans du N, N-diméthyl formamide (DMF). Ensuite le mélange est mis dans un autoclave du type métallique et chauffé dans un four à $120^\circ C$ pendant 24 h. Le produit résultant est rincé avec DMF avant d'être séchée sur un papier filtre.

L'acide formique, agissant comme agent modulateur [53], a été ajouté afin de diminuer la vitesse de nucléation des cristaux de Zr-Fum et par conséquent pour augmenter leur taille.

I.5.2.1.2. Température ambiante:

La synthèse standard du MOF Zr-Fum (figure 16) a été réalisée en dissolvant $ZrCl_4$ et de l'acide fumarique dans le DMF à température ambiante. Pour étudier l'influence du modulateur, 0 à 100 éq d'acide formique ont été ajoutés. Les flacons en verre au téflon et chauffé dans un four à $120^\circ C$ pendant 24 h. Après refroidissement, le précipité blanc a été lavé avec le DMF et l'éthanol, respectivement. Le lavage a été effectué par centrifugation et la poudre blanche, a été alors séchées à température ambiante. Une purification supplémentaire des échantillons a été effectuée par extracteur Soxhlet dans l'éthanol pendant 24 h et séchage à température ambiante.

L'activation avant mesure de la porosité, diffraction des rayons X sur poudre et l'analyse thermique a été effectuée en chauffant l'échantillon à $120^\circ C$ dans une étuve sous vide pendant au moins 8 h.

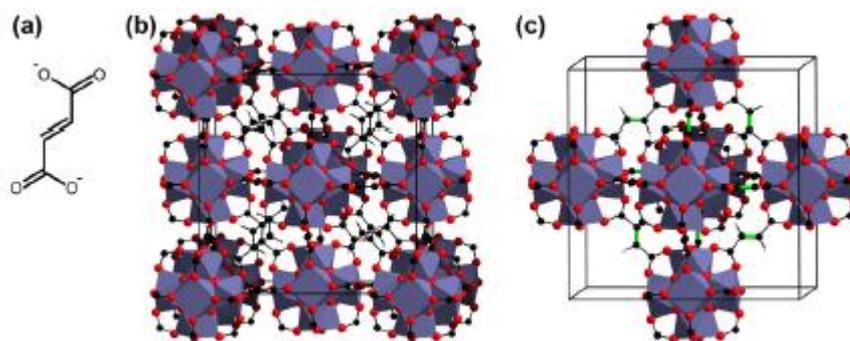


Figure 17: a) La structure du fumarate de liaison non linéaire; (b) et (c): Modèle structurale pour le MOF Zr-Fum. Dans (b), la cellule cubique est décrite. (c) représentation de l'octaèdre central d'une cellule unitaire avec les doubles liaisons des ligands fumarates représentés en vert [54].

Propriétés:

	Sel	Ligand	Nomenclature de ligand	Solvant	Groupe d'espace	Paramètre
Zr-FUM	ZrCl ₄	Acide fumarique	H ₂ FUM	DMF	P-3n	17.909 Å°

Tableau 1: les propriétés de Zr –Fum MOF

I.5.2.2 .Applications Zr – fumarate MOFs:

Parmi les applications de Zr/fum nous avons:

- *Stockage de gaz: H₂, N₂.*

Capacité d'absorption H₂ de Zr-Fum MOF (120 ° C, 24 h) était de 1,38% en poids à 77 K et 1 bar qui est synthétisé par le groupe de Behrens [55].

La surface BET (948 m² /g) et le volume poreux total (0,43 cm³ / g) de Zr-Fum MOF (120 ° C, 24 h) sont en bon accord pour l'adsorption de N₂ . Le Zr -Fum MOF synthétisé par le groupe Zahn et al [56].

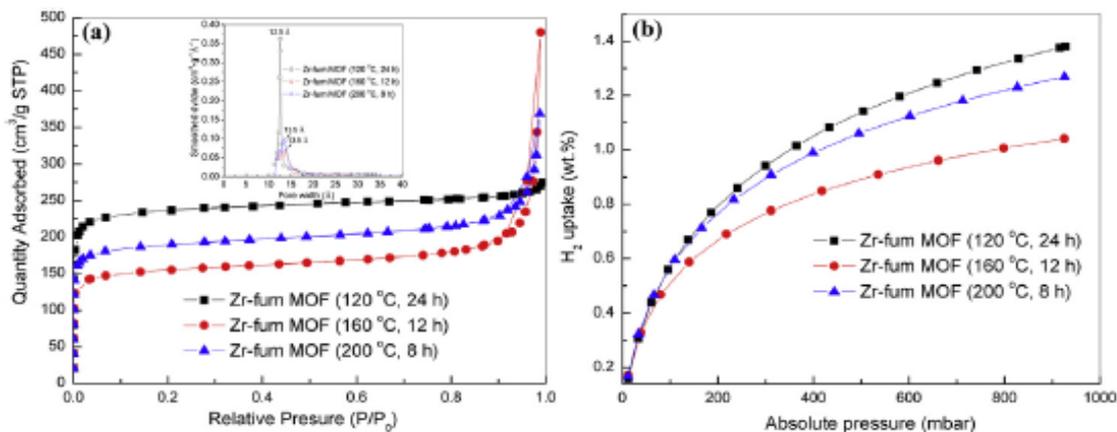


Figure 18: (a) stockage de N₂, (b) stockage de H₂ a différentes conditions de synthèse de Zr-Fum MOF.

- *Adsorption de CO₂*

Les propriétés d'adsorption de CO₂ du Zr-Fum MOF ont indiqué une prise de 8 % poids à la température ambiante (25°C) et pression atmosphérique. L'étude cyclique de sorption de CO₂ a montré le recyclage complet du matériel synthétisé, suggérant que le matériel ait le potentiel pour l'usage dans la sorption et la séparation de gaz [57].

I.5.3. Ti-fumarate MOF:

Aucun MOF à base de Ti / fumarate n'a été trouvé dans la littérature. Donc nous allons nous inspirer de la présente recherche bibliographique pour synthétiser Ti-Fum MOF



Partie

Expériment

Introduction :

Depuis le début des années 2000, une nouvelle classe de matériaux cristallins poreux hybrides organiques-inorganiques, *Metal-Organic Frameworks* ou MOFs, suscite un grand intérêt de la communauté scientifique.

La grande diversité structurale (taille et géométrie des pores) combinée à la variété des propriétés physico-chimiques de ces nouveaux matériaux (fonctionnalisation de la surface interne...) offre de nombreuses possibilités d'applications très prometteuses. [58]

L'objectif de notre travail de recherche est divisé en deux grands volets :

- La premier volet est consacré aux différentes synthèses du Zr - fum MOF, a ses caractérisations par différents méthodes d'analyse (IR, DRX, ATG, BET) et l'interprétation des différents résultats obtenus.
- La deuxième volet est réservé aux différentes synthèses du Ti - fum MOF, a ses caractérisations
- par différents méthodes d'analyse (IR, ATG) et l'interprétation des différents résultats obtenus.
- A fin de ce travail nous avons testé Zr-fum MOF synthétisé comme un adsorbant du colorant (méthyle violet 2B), et enfin une conclusion générale terminera cette partie.

II. Partie expérimentale:

II.1. Techniques d'analyse et caractérisation:

Les méthodes de caractérisations utilisées dans notre présent travail sont :

La spectroscopie Infra-Rouge (**IR**), la diffraction des rayons X (**DRX**), l'analyse thermogravimétrique (**ATG**), la manométrie d'adsorption/désorption d'azote (**BET**) et la spectrophotométrie **UV-visible**.

II.1.1. Spectroscopie Infra Rouge:

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par une substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relie. La technique d'échantillonnage que nous avons utilisé (technique de pastillage), la pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux et dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Nous avons utilisé un appareil Infrarouge de type PerkinElmer, du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).

Les spectres enregistrés $A = f(\nu)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes [59].

II.1.2. Diffraction des rayons X :

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 nm et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés pénétrantes, les rayons X sont utilisés dans divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux.

Le principe d'analyse par diffraction des rayons X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. Il s'agit d'interactions corpusculaires photons X électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [60].

Un faisceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires (Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud). Lorsque l'angle d'incidence correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixe, on enregistre un pic de diffraction. La méthode de poudre fournit une série de couple (θ, I) . On peut donc calculer la distance interreticulaire par la relation de Bragg.

$$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin \theta$$

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction.

n : Ordre de réflexion.

d_{hkl} : distance interreticulaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller h, k, l . [61]

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque (MiniFlex600) du Département de Chimie l'université de Tlemcen, lié à un microordinateur et un autre diffractomètre à Oran. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, en utilisant la radiation $K\alpha$ dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 1° à 60° [59].

II.1.3 L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

Généralement, l'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon à des températures variables et contrôlées.

L'analyse ATG de nos produits a été effectuée au laboratoire LAEPO, avec un appareil de marque TA SDTQ600. [62]

II.1.4 Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET) :

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique importante pour l'étude des composés poreux. Les isothermes obtenues renseignent sur les caractéristiques texturales, à savoir :

- La surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface totale (interne et externe) accessible à la molécule d'azote, rapportée à l'unité de masse (m^2/g), par la méthode énoncée par Brunauer, Emmett et Teller dite BET.
- Le volume poreux, c'est-à-dire le volume des pores accessibles, rapporté à l'unité de masse (cm^3/g).
- Le diamètre des pores et leur répartition.

La détermination des isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K sur nos composés a été effectuée sur un appareil de marque Quntachrome au laboratoire de chimie catalyse et de synthèse en chimie organique LCSCO [63].

II.1.5 Spectrophotomètre UV-visible:

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance A des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert [64].

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C \quad (I.1)$$

Où:

A: Absorbance

l: longueur du trajet d'absorption

C: concentration molaire

ϵ : coefficient d'extinction molaire

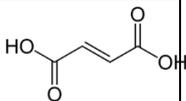
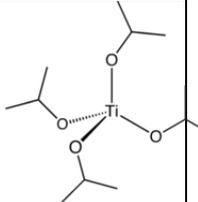
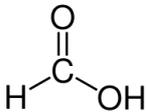
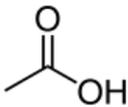
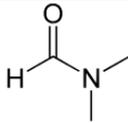
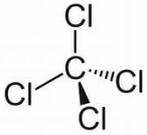
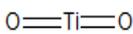
L'analyse UV-Visible a été enregistrés dans un spectrophotomètre de type PerkinElmer (UV-Vis spectrometer lambda 25 spectrum two), au laboratoire de chimie inorganique et environnement.

II.2 Matériel et produits utilisés :

II.2.1. Les produits:

Le tableau suivant résume quelques propriétés des produits utilisées dans notre travail

Tableau 02: les propriétés des produits

Produits	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Densité g/cm ³	Formule chimique
Zirconium(IV)oxychloride octahydrate	ZrOCl ₂ 8H ₂ O	321			
Acide fumarique	C ₄ H ₄ O ₄	116.07	200	1.64	
Isopropoxide de Titane	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284 .215	232	0.96	
Acide formique	HCOOH	46	101	1.22	
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60.052	117.9	1.0492	
N, N diméthylformamide	C ₃ H ₇ NO	73,0938	153	944	
Tétrachlorure de Titane	TiCl ₄	189 .679	136.4	1.726	
Dioxyde de Titane	TiO ₂	79.866	2500	3.9-4.3	

II.2.2. Matériel:

- **Autoclave:**

Un autoclave est un récipient à parois épaisse et à fermeture hermétique ($V_{\max} = 45\text{ml}$). Il se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon

(Figure 19)



Figure 19: image représentant les composants de l'autoclave

II.3. Synthèses et caractérisations des MOFs:

Nous avons effectués plusieurs synthèses et la caractérisation de différents MOFs à base de Zr/Ti comme ions métalliques et l'acide fumarique comme linker organique.

II.3.1. Synthèse et caractérisation de Zr-fum MOF:

Le Zr-fum MOF (MOF-801) est constitué par des ions de Zr^{4+} et des ligands d'acide fumarique, qui forme des clusters octaédriques positionnés au sommet d'un réseau cubique.

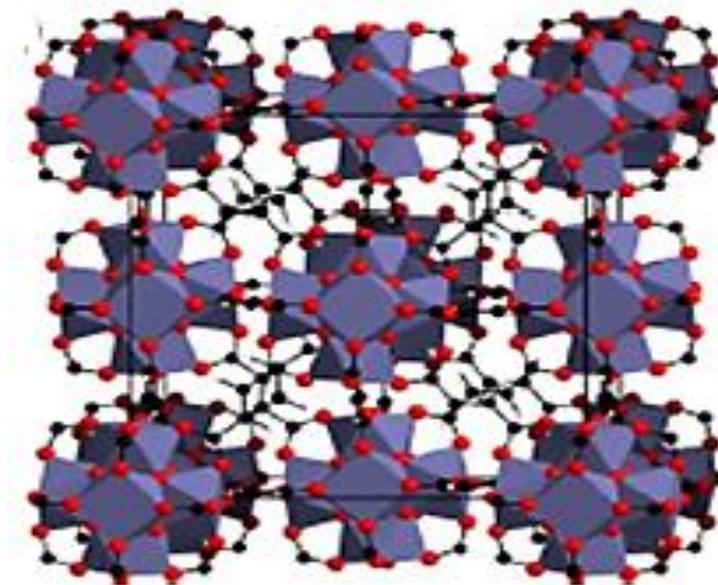


Figure 20: Modèle structural pour Zr-fum MOF [42].

Le tableau suivant présente les caractéristiques de Zr-fum MOF :

Tableau 03: caractéristiques de Zr –Fum MOF

Formule chimique	$Zr_6O_4(OH)_4(\text{fumarate})_6$ [65]
Groupe d'espace	P-3n [55]
Paramètre :	17.909 Å [55]
Nomenclature de ligand:	H ₂ fum

II.3.1.1. Synthèse à température ambiante:

Un mélange de 1.7g d'acide fumarique, 1,4 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, de l'eau (100ml) et de l'acide formique (19.4ml) sous agitation pendant 7 jours à température ambiante. Le mélange a été centrifugé (5 000 tr / min, 20 min), et lavé par l'eau et l'éthanol [56].

i) Spectroscopie infrarouge IR :

Le spectre IR de l'acide fumarique [66], de Zr-fum MOF de la littérature [57] et de Zr-fum MOF synthétisé température ambiante, sont donnés respectivement dans les figures suivantes :

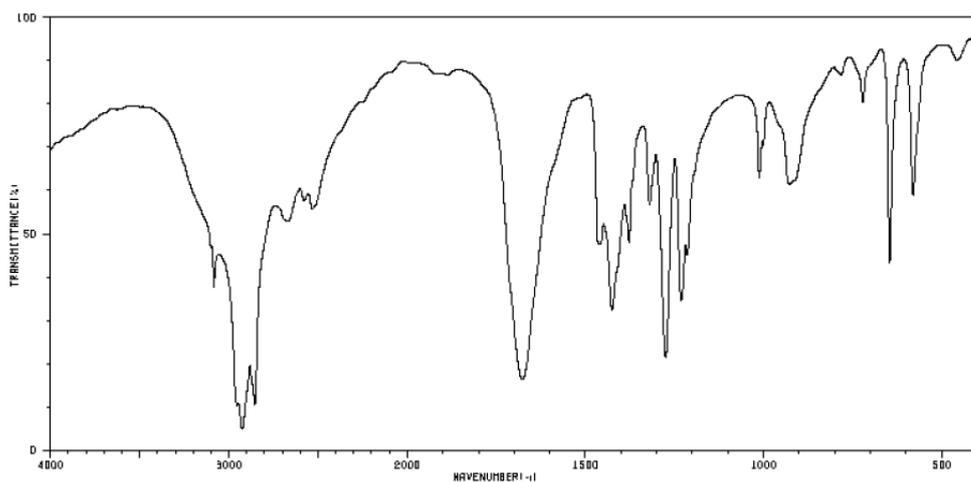


Figure 21 : Spectre IR de l'acide fumarique.

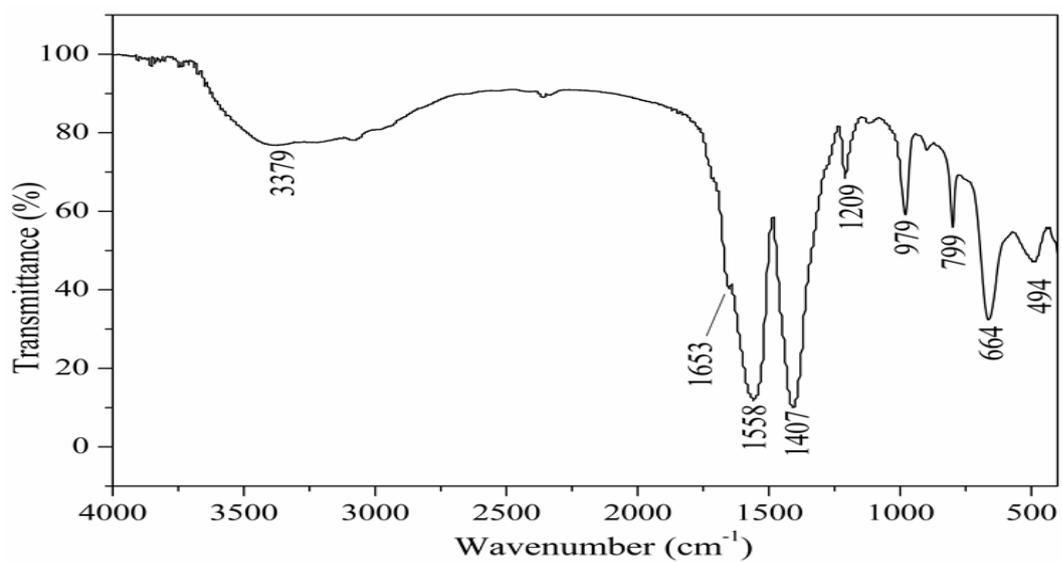


Figure 22 : Spectre IR de Zr-fum MOF littérature.

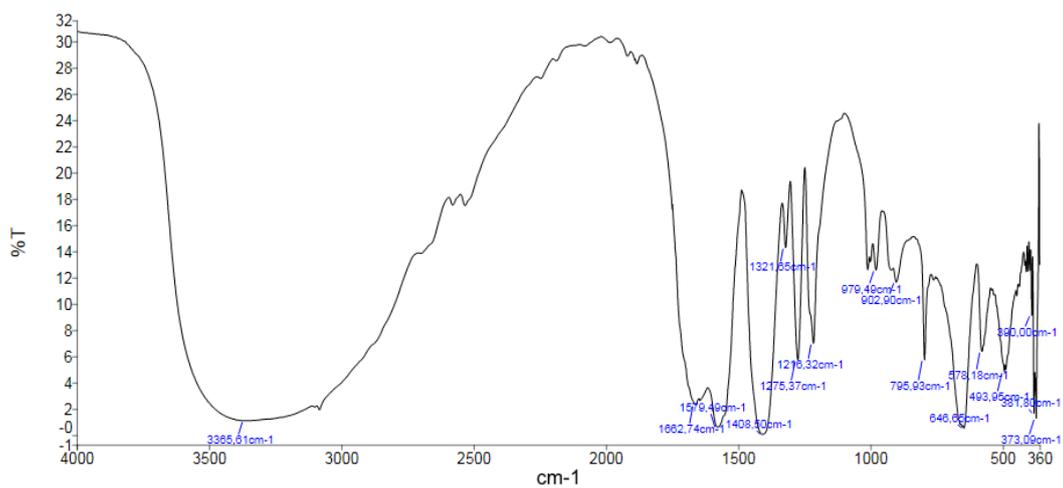


Figure 23 : Spectre IR de Zr-fum MOF température ambiante.

Les spectres infrarouges (IR) du Zr-MOF ont été enregistrés dans le domaine (400 – 4000) cm^{-1} à l'état solide.

Tableau 04 : Tableau récapitulatif des principales bandes de vibrations

Liaisons	Nombre de vibrations
COO- (V_s et V_{as})	1300 et 1600 cm^{-1} [57]
C-O sym	1410 cm^{-1} [55]
C-O asym	1590 cm^{-1} [55]
Zr-O	494 cm^{-1} [57]
C=C	1509 cm^{-1}

La comparaison de spectre de Zr-fum MOF température ambiante avec celui du ligand montre un déplacement des principales bandes caractéristiques qui confirme la présence du métal, et la disparition de l'acide fumarique (disparition de la bande $\text{VC}=\text{O}$ à 1700 cm^{-1}).

Le spectre IR présente deux bandes d'absorption à 1579.49 et à 1408.50 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration de valence asymétrique et symétrique du groupement COO^- .

La bande qui se situe à 493.95 cm^{-1} correspond à Zr –O [57].

II.3.1.2 Micro-onde :

II.3.1.2.1. Solvant : DMF

Le MOF-801 est synthétisé, d'après le groupe d'Omar M. Yaghi [65], en associant le $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.23g, 0.7 mmol) et l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (0.081g, 0.70 mmol) en présence d'un mélange constitué diméthyleformamide DMF (35 ml) et l'acide formique (5.3 ml) comme modulateur sous agitation magnétique, et la synthèse se fait dans des tubes on

micro-onde pendant 1 minute. Cette synthèse produit des cristaux blancs qui sont lavés par DMF et méthanol.

i) **Spectroscopie infrarouge IR :**

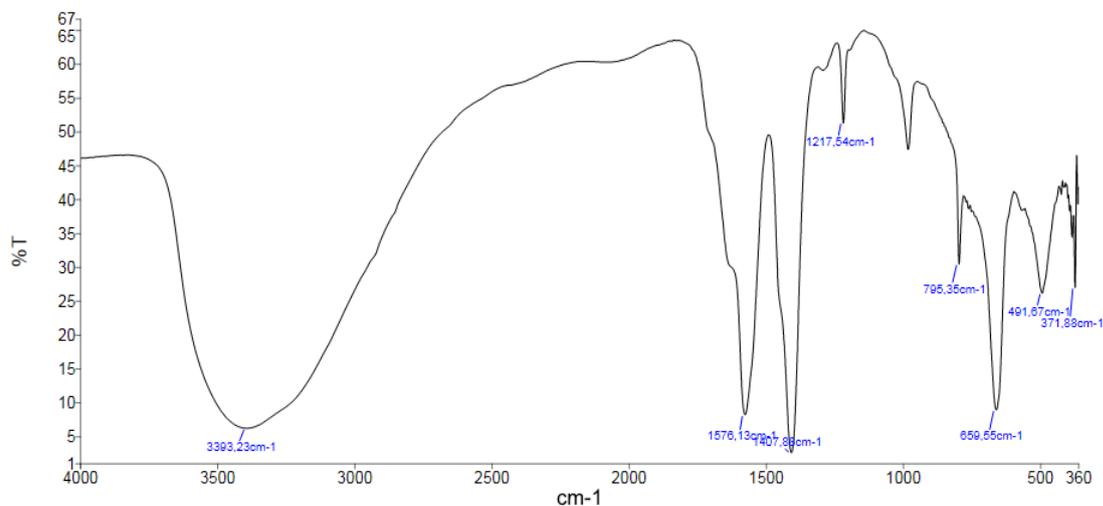


Figure 24 : Spectre IR de MOF-801.

De la même façon, nous observons :

La comparaison de spectre de Zr-fum MOF température ambiante avec celui du ligand montre un déplacement des principales bandes caractéristiques qui confirme la coordination du ligand avec le métal, et la disparition de l'acide fumarique.

Le spectre IR présente deux bandes d'absorption à 1579.49 et à 1408.50 cm⁻¹ attribuées respectivement à la vibration de valence asymétrique et symétrique du groupement COO⁻. La bande qui se situe à 493.95 cm⁻¹ correspond à Zr-O [57].

II.3.1.2.2. Solvant: eau

Un mélange de 0.464 g (4 mmoles) d'acide fumarique, 1,288 g (4 mmol) de ZrOCl₂·8H₂O, de l'eau (10 ml) et de l'acide acétique (10 ml) sous agitation sonochimique a été chauffé à la micro-onde pendant 1 minute. Le mélange a été centrifugée (5 000 tr / min, 30 min), et finalement séché à l'air pendant une nuit [67].

i) Spectroscopie infrarouge IR :

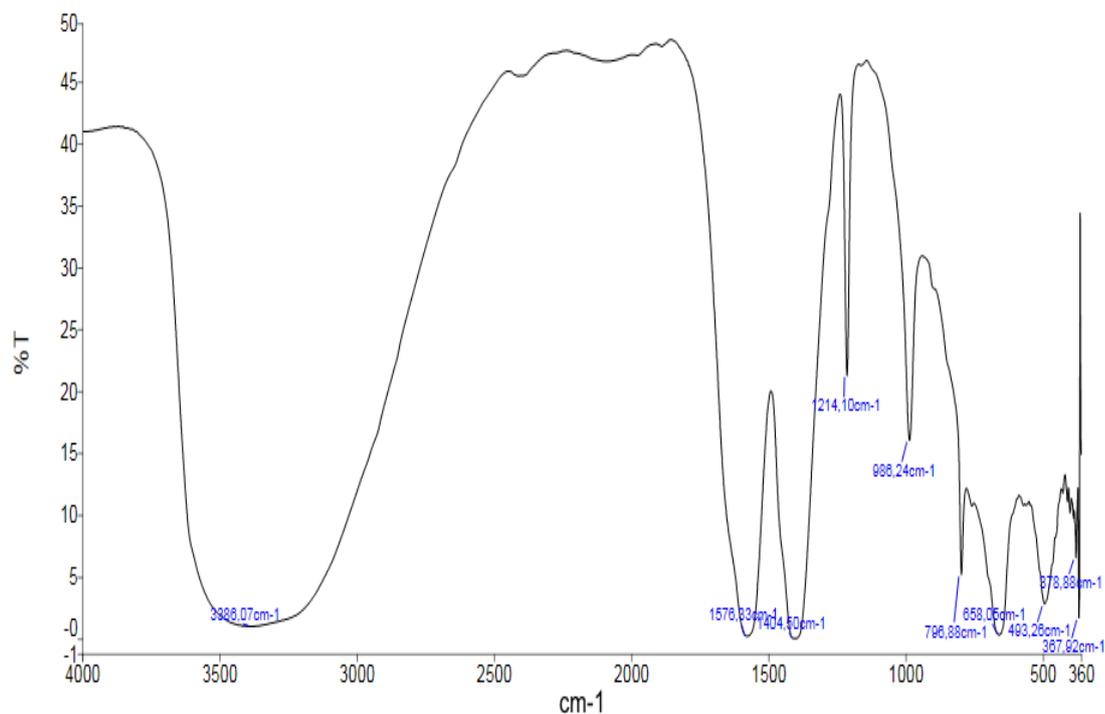


Figure 25 : Spectre IR de Zr-fum MOF.

Les spectres IR de MOF-801 (figure 23) et Zr-fum MOF sont quasi identiques au spectre de la littérature.

Le spectre IR présente deux bandes d'absorption à 1579.49 et à 1408.50 cm⁻¹. La première étant intense, elle est attribuée à COO⁻, la deuxième correspond à C-O.

La bande qui se situe à 493.95 cm⁻¹ correspond à Zr-O [57].

ii) Diffraction des rayons X :

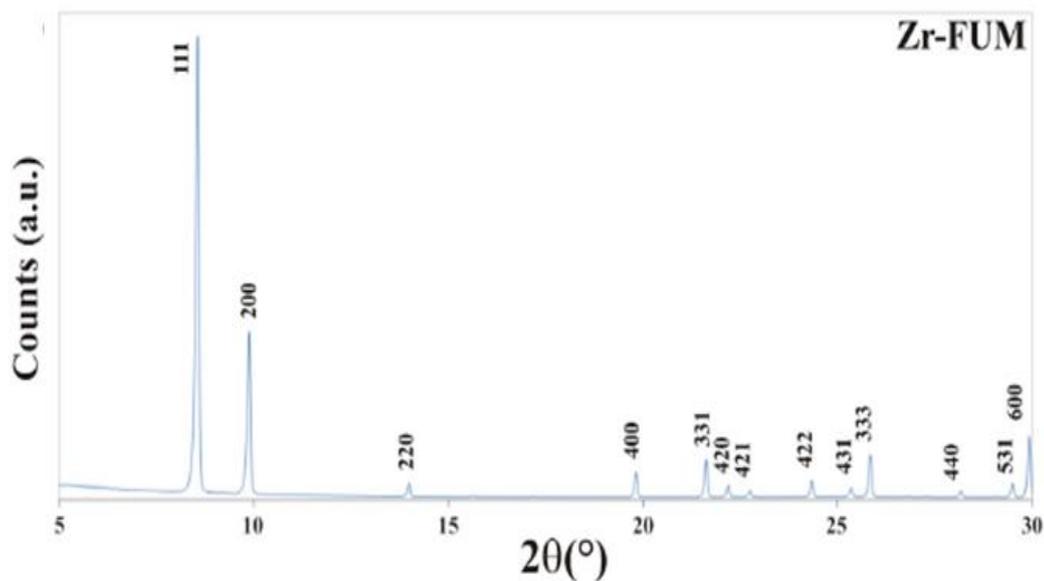


Figure 26 : Spectre DRX de Zr-fum MOF littérature [68].

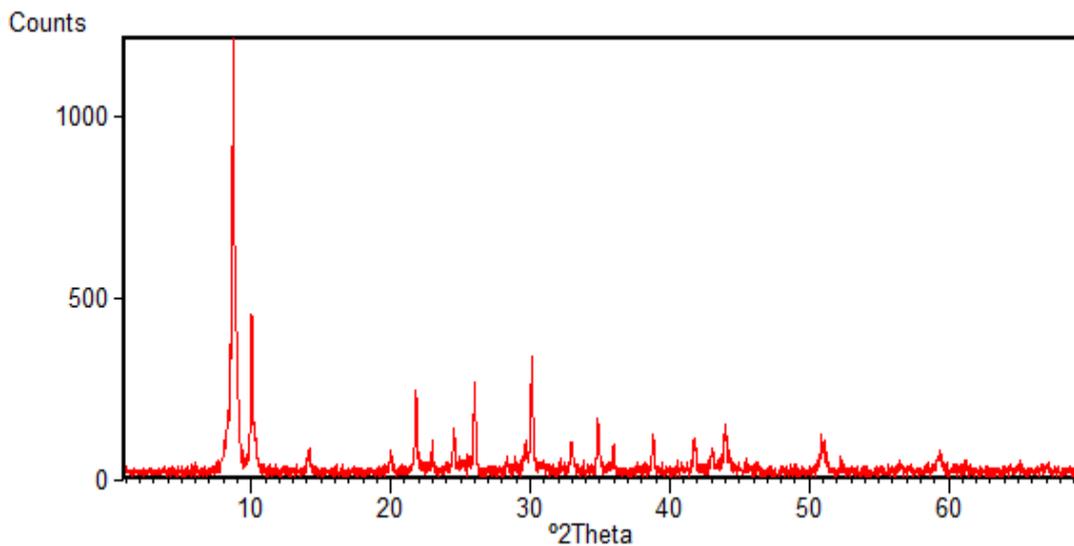


Figure 27 : spectre de Zr-fum MOF obtenu.

En comparant le spectre de Zr-fum MOF obtenu et celui de la littérature, nous remarquons que les spectres sont identiques, ce qui montre que nous avons bien synthétisé le MOF-801.

La présence des pics nets et intenses est caractéristique d'une haute cristallinité du produit synthétisé.

Les pics entre 5-10 ° (2 θ) ont été observés dans le spectre montre le caractère poreux de composé obtenu [57].

II.3.1.3. Solvothermale :

II.3.1.3.1 Solvant : eau

Le Zr –fum a été préparé selon l'équipe de Zahn [66], utilisant comme produit de départ le $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ (0.140 g, 0.517 mmol) et l'acide fumarique $C_4H_4O_4$ (0.17g, 1.550 mmol) et 10 ml de H_2O en présence d'un modulateur acide formique (1.90 ml) sous agitation magnétique pendant 1 h. la synthèse se fait dans un autoclave à une température de 100° C pendant 24h.

Le matériau attendu a été obtenu sous la forme d'un solide qui a été récupéré par centrifugation, lavé 1 fois par l'eau et 1 fois par éthanol.

i) Spectroscopie infrarouge IR :

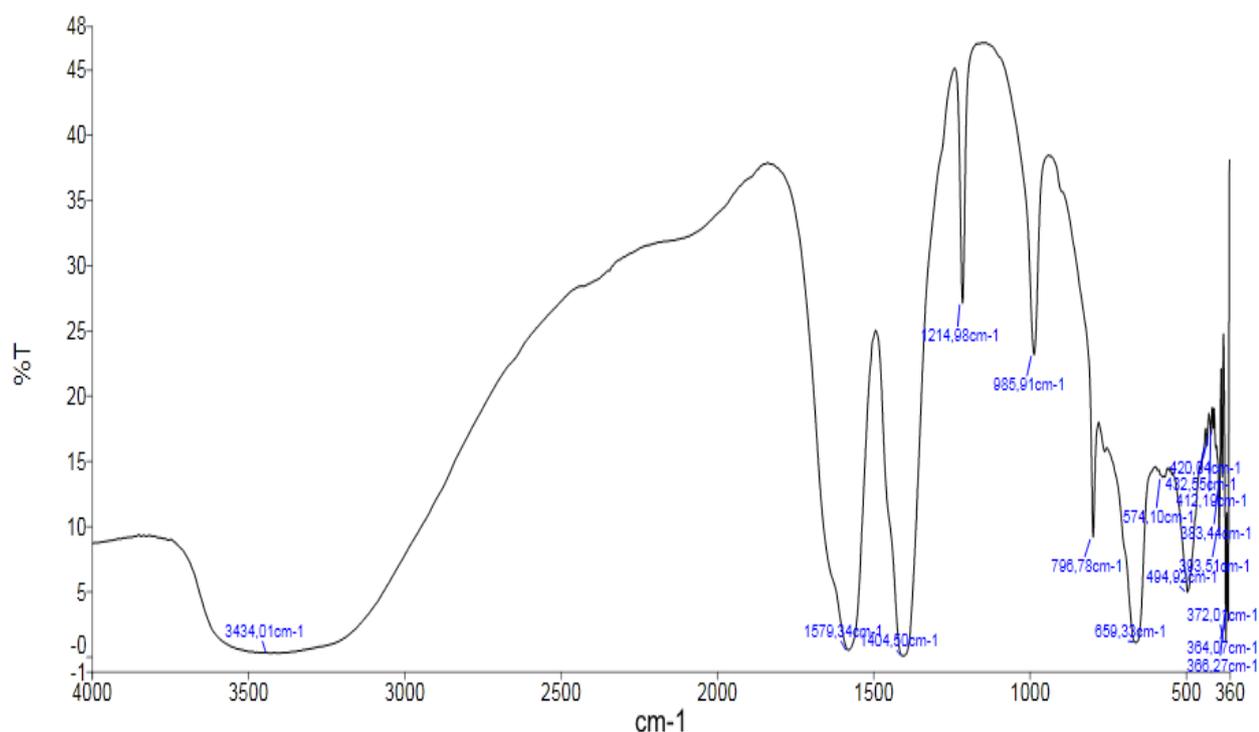


Figure 28: Spectre IR de Zr-fum MOF.

Le spectre IR de Zr-fum MOF est quasi identique au spectre de la littérature [57], notamment les bandes de vibrations caractéristiques du groupement COO^- et $Zr-O$.

II.3.1.3.2.Solvant: DMF

a) Monocristaux:

Le MOF-801 est synthétisé, d'après le groupe de Omar M. Yaghi [65], en associant le $ZrOCl_2(8H_2O)$ (0.23g, 0.70 mmol) et l'acide fumarique $C_4H_4O_4$ (0.081g,0.70 mmol) en présence d'un mélange constitué diméthyleformamide DMF(35 ml) et l'acide formique (5.3 ml) sous agitation magnétique. La synthèse se fait dans des tubes à une température de $120^\circ C$ pendant 24h. Cette synthèse produit des cristaux blancs qui sont lavés par DMF et méthanol, qui malheureusement n'ont pas diffracté.

i) Spectroscopie infrarouge IR :

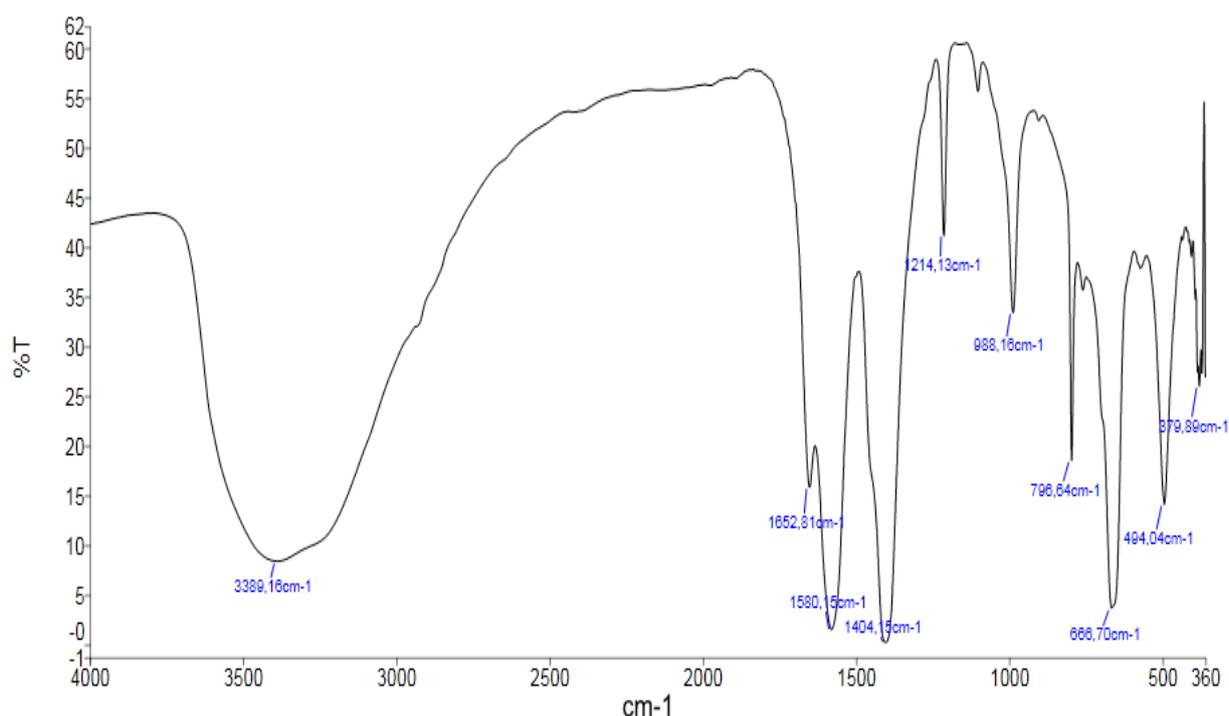


Figure 29 : Spectre IR de MOF-801.

Le spectre IR de Zr-fum MOF est quasi identique au spectre de la littérature [57], notamment les bandes de vibrations caractéristiques du groupement COO^- et Zr-O.

b) Poudre:

Le MOF-801 est synthétisé, d'après le groupe de Omar M. Yaghi [65], en associant le $ZrOCl_2 (8H_2O)$ (1.6g, 0.5 mmol) et l'acide fumarique $C_4H_4O_4$ (0.58g, 0.5 mmol) en présence d'un mélange constitué diméthyleformamide DMF(20 ml) et l'acide formique (7 ml) sous agitation magnétique. La synthèse se fait dans un autoclave à une température de $130^\circ C$ pendant 6h. Cette synthèse produit une poudre blanche qui est lavée par DMF et méthanol.

i) Spectroscopie infrarouge IR :

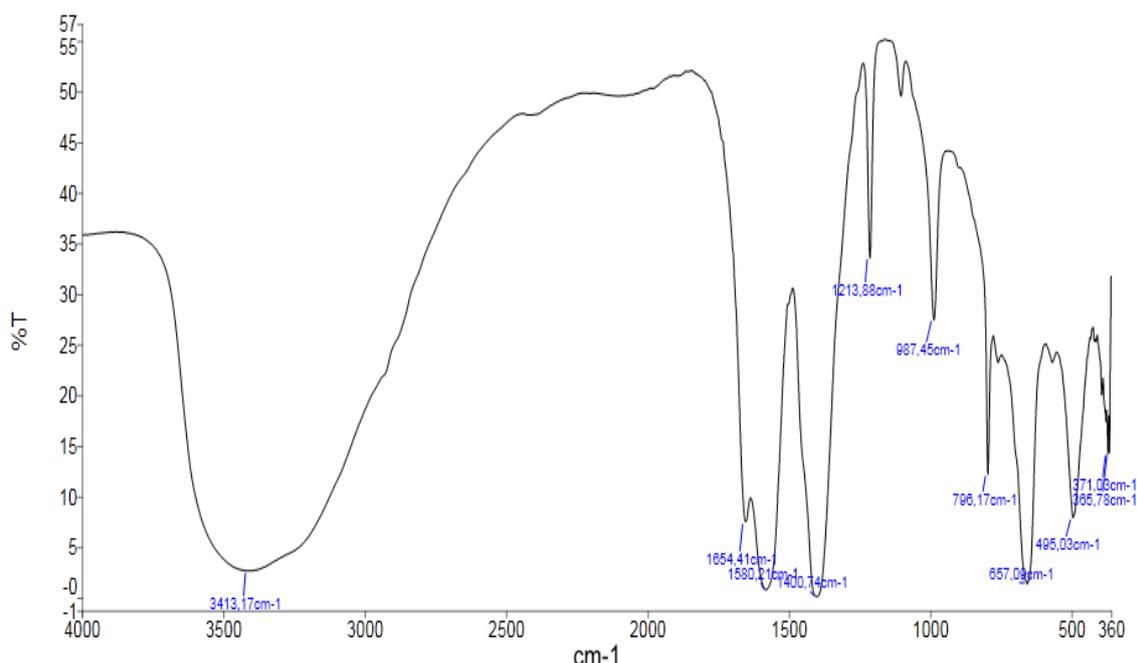


Figure 30 : Spectre IR de MOF-801 poudre.

Le spectre IR de Zr-fum MOF est quasi identique au spectre de la littérature [57], notamment les bandes de vibrations caractéristiques du groupement COO^- et Zr-O.

i) Diffraction des rayons X:

Les spectres DRX de MOF-801 de la littérature [68] et de MOF-801 solvothermale poudre sont donnés respectivement dans les figures suivantes :

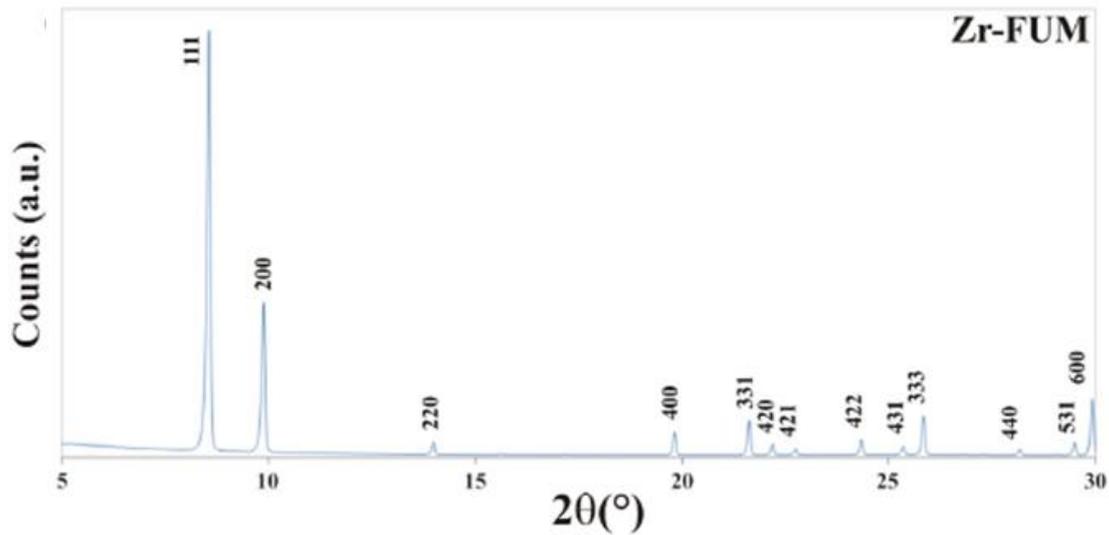


Figure 31 : Spectre DRX de Zr-fum MOF (ou MOF-801) de la littérature.

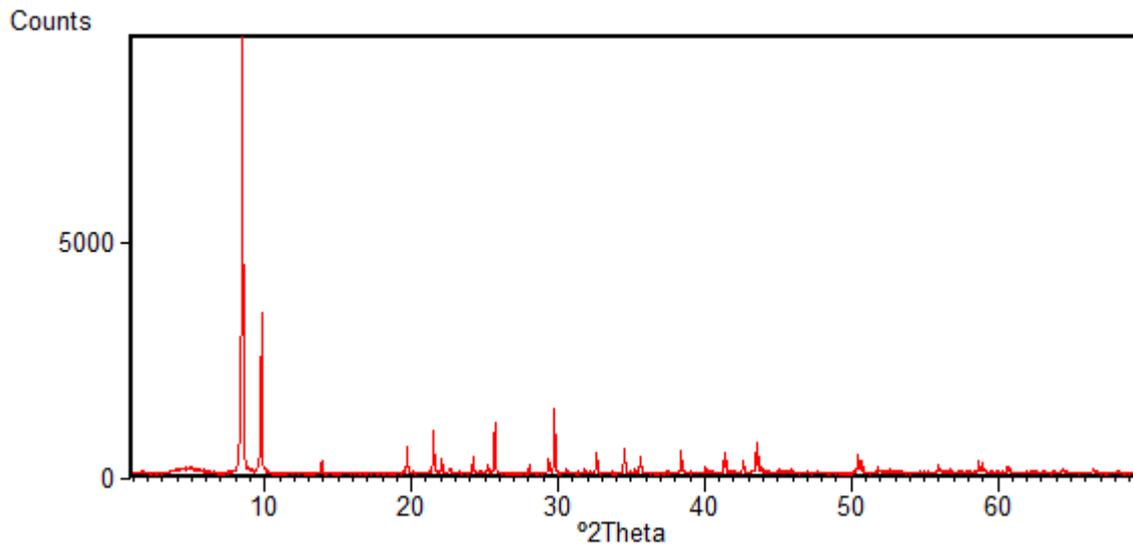


Figure 32 : Le spectre DRX de MOF-801 poudre.

Le spectre DRX du produit synthétisé est identique à celui de la littérature. Nous pouvons conclure que le produit a été obtenu à l'état pur.

La présence des pics intenses est une preuve de la bonne cristallinité du MOF synthétisé.

Les pics entre 5-10 ° (2θ) observés dans le spectre montrent le caractère poreux de composé obtenu.

ii) Caractérisation par BET:

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de notre échantillon Zr-MOF chauffé à 100°C sous vide avec un palier de 1 heure et mesuré à 77 K est représentée sur la figure 34.

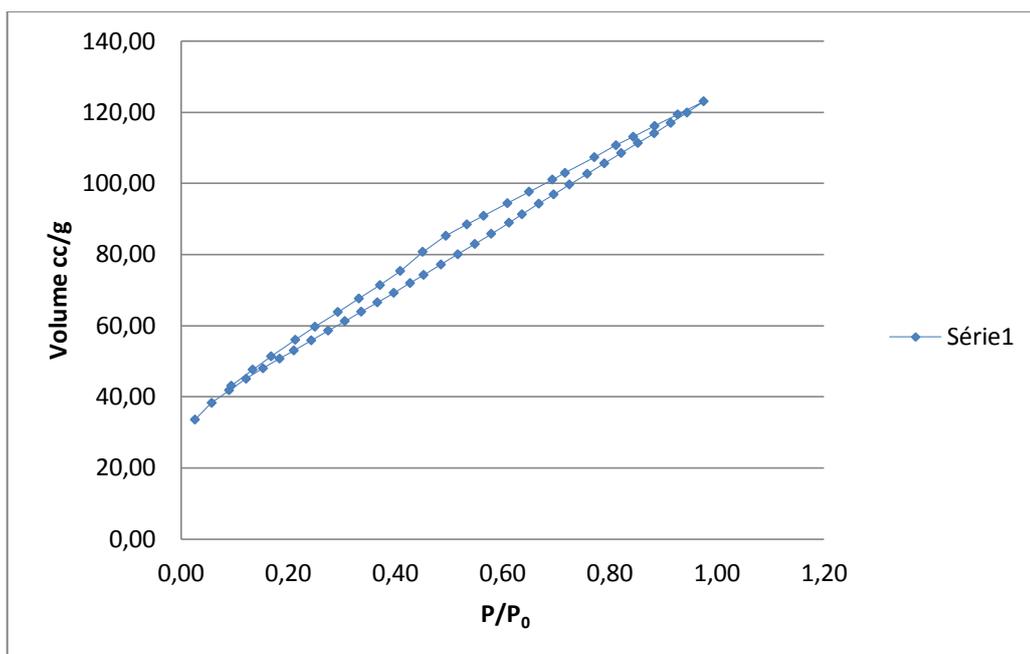


Figure 33 : Isotherme de Zr-fum MOF.

Les caractéristiques texturales de Zr-MOF sont regroupées dans le tableau 04:

Tableau 05: caractérisation de Zr-MOF.

	Zr-MOF
La surface spécifique S_{BET} (m^2/g)	190.838
Volume poreux (BJH) (cc/g)	0.129
Rayon poreux (BJH) (Å)	15.477

L'isotherme est de type IV caractéristique de composés mésoporeux. Les valeurs exprimées dans le tableau montrent une surface spécifique considérable ainsi qu'un volume poreux bien défini.

iii) L'analyse thermogravimétrique :

Le thermogramme du Zr-fum MOF obtenu est donné dans la figure 35. L'analyse est effectuée entre 50°C et 800°C avec une vitesse de chauffage 10° /min.

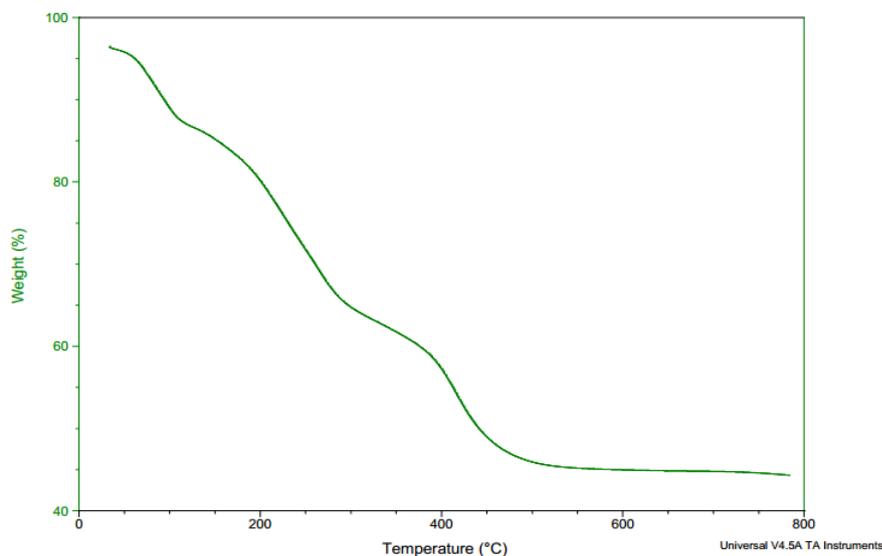


Figure34 : Thermogramme de produit Zr-fum MOF.

Le thermogramme présente 3 principales étapes :

- une perte de masse aux alentours de 100°C due à l'élimination des molécules d'eau.
- une perte de masse progressive aux alentours de 200°C due l'évaporation des molécules invitées des pores (comme les solvants DMF).
- une perte de masse aux alentours de 400°C jusqu'à 475°C. Cette perte de masse s'accorde bien avec la décomposition connue de l'acide fumarique pur qui se produit entre 290 et 400 ° C. [69].

II.3.2. Synthèse et caractérisation de Ti-fum MOF :

Seulement quelques MOFs à base de Ti ont été synthétisés jusqu'à présent et qui sont: MIL-91[70], MIL-125 [71], NTU-9[72], PCN-2[73], Ti-MIL-101[74], et COK-69[75].

Trois raisons majeures peuvent expliquer les difficultés à synthétiser les Ti-MOF:

(a) la valeur de charge élevée par rapport au rayon (Z/r). Ti^{4+} entraîne de solides liens de coordination avec les ligands, en conséquence, une faible réversibilité du processus d'association / dissociation des liaisons métal-ligand ce qui empêche les formations de produits cristallins [76].

(b) la plupart des réactifs à base de Titane souffrent d'une hydrolyse sévère, ce qui limite considérablement la formation de Ti-MOFs.

(c) La plupart des carboxylates de titane connu présentent une faible symétrie ou une connectivité défavorable, ce qui entrave la formation facile de réseaux périodiques avec les linkers organiques [77].

Aucune MOF à base de Ti-fum n'a été répertorié dans la littérature. Nous nous sommes donc inspirés de notre recherche bibliographique afin de tenter de synthétiser les MOFs à base de Ti-fum.

II.3.2.1. Synthèse post-synthétique:

La synthèse post-synthétique est apparue comme une synthèse alternative stratégique en raison de sa capacité exceptionnelle à obtenir certains MOF qui ne peuvent être réalisés directement [78]. A l'aide de cette méthode nous avons effectué plusieurs essais :

- 0.03g de Zr-fum MOF ont été immergé dans un mélange de 0.5ml de TTIP et 4 ml de DMF sous agitation et chauffage pendant 30 minutes.
- Un autre essai a été tenté de en immergeant 0.03g de Zr-fum MOF dans 0.5ml de TTIP, 2 ml de DMF et 2 ml de méthanol sous agitation et chauffage pendant 30 minutes.
- Nous avons refait les 2 essais en changeant les conditions (agitation sans chauffage, sans agitation et sans chauffage).

Les spectres IR respectifs sont représentées on annexe (annexes D, E, F, G, H, I).

Discussion :

Nous avons observé un changement dans les spectres infrarouges de nos produits obtenu (voir l'annexe) par rapport au spectre IR d'acide fumarique (annexe A), Zr-fum MOF (annexe B) et TTIP (annexe C), mais seulement un essai (sans chauffage et sans agitation avec DMF et méthanol) présente un spectre acceptable. Nous en concluons que de plus amples analyses doivent être effectuées.

II.3.2.2. Synthèse solvothermale :

II.3.2.2.1. Par TiO_2 :

Nous avons utilisé comme sel métallique le TiO_2 (0.28 g) et l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (0.17g) et 10 ml de H_2O en présence d'un modulateur acide formique (1.90 ml) sous agitation magnétique pendant 1 h. la synthèse se fait dans un tube à une température de 100°C pendant 12h.

Le matériau a été obtenu sous la forme d'un solide qui a été récupéré par centrifugation et lavé 1 fois par l'eau.

i) **Spectroscopie infrarouge IR :**

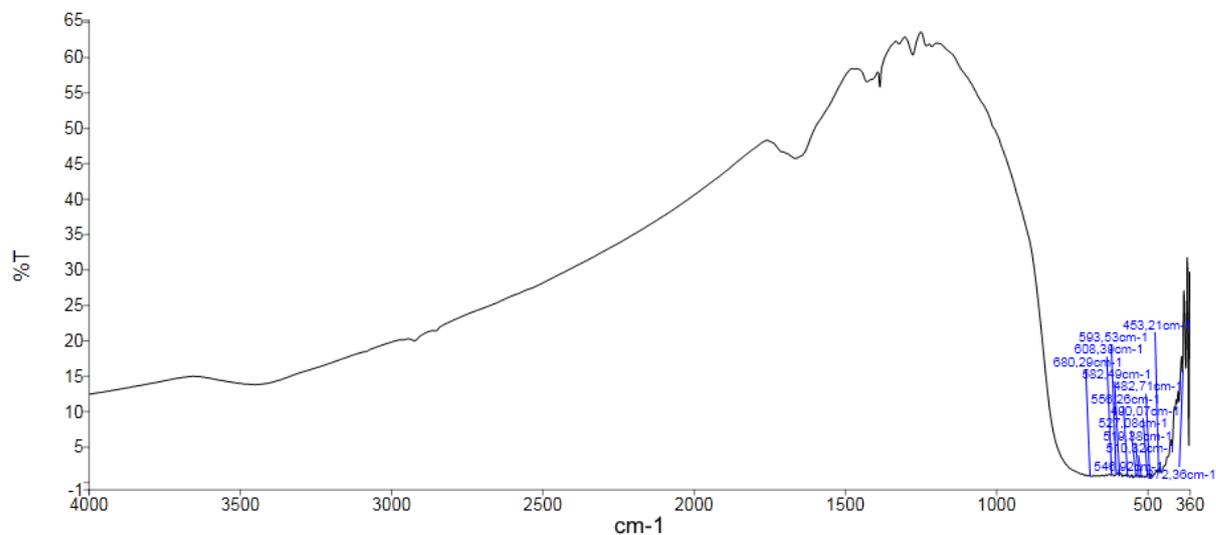


Figure 35 : Spectre IR de produit obtenu par synthèse avec TiO_2 .

II.3.2.2.2. Par TiCl_4 :

Nous avons utilisé sel métallique le TiCl_4 (0.6 ml) et l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (0.99g) dans un mélange de 10 ml de DMF et 10 ml d'éthanol sous agitation magnétique pendant 30min. la synthèse se fait dans un autoclave à une température de 150°C pendant 24h.

Le produit final a été obtenu sous la forme gel qui a été récupéré et immergé dans le DMF puis séchée à l'air libre.

i) Spectroscopie infrarouge IR :

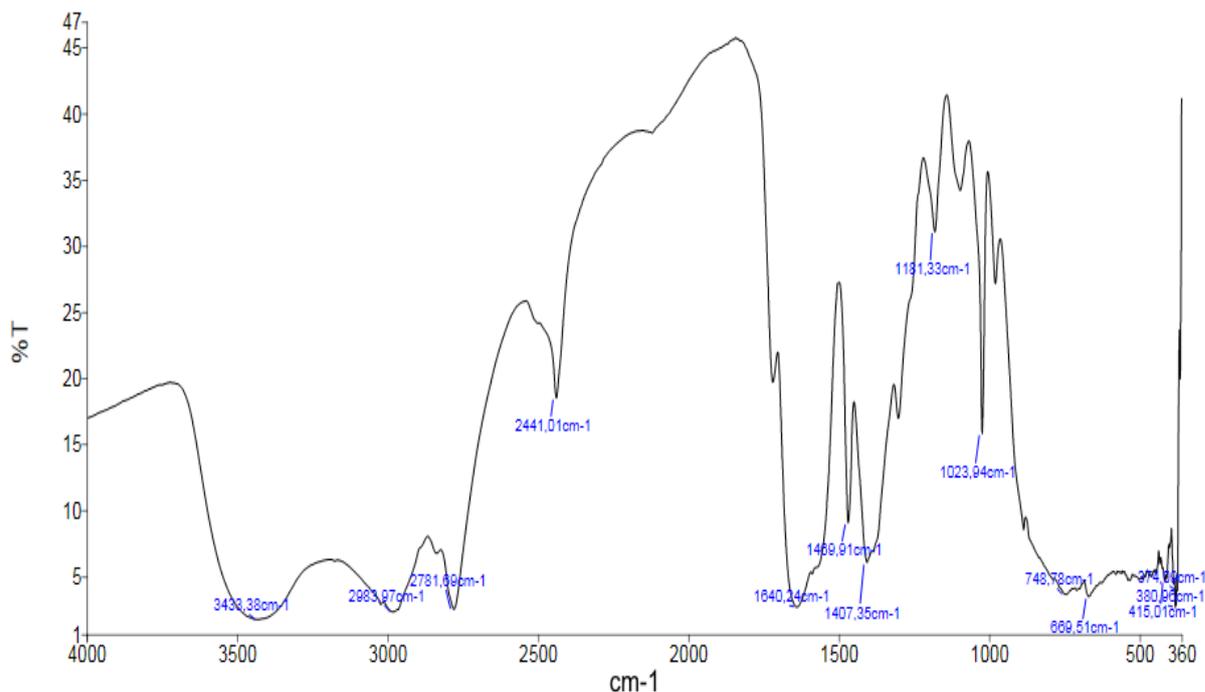


Figure 36 : Spectre IR de produit obtenu par synthèse avec TiCl₄.

Discussion :

Bien que le spectre IR soit différent de ceux des produits de départ et que les bandes caractéristiques au groupement COO⁻ soient visibles, il faudrait néanmoins effectuer des analyses supplémentaires.

II.3.2.2.3. Par TTIP :

Le tableau résume les synthèses réalisées on utilisant le même sel TTIP avec différents solvants, différents temps et différents température. Les spectres IR de ces essais sont respectivement présents en annexe.

Tableau 06: Les synthèses réalisées.

Essais	Solvants (ml)	Ligands $C_4H_4O_4$	Modulateurs	Conditions	Annexe
N°1	DMF+methanol (16mL ;8 ml)	0.58g		140°C 48H	J
N°2	DMF + éthanol (10 ml ; 10ml)	0.33g		150°C 24H	K
N°3	DMF + éthanol (10 ml ; 10ml)	0.192g	Acide Formique	130°C 48H	Produit dissout
N°4	H ₂ O (20ml)	0.232g		130°C 48H	L
N°5	H ₂ O (20ml)	0.232g		130°C 4jours	M
N°6	H ₂ O (10ml)	0.232g	Acide acétique	130°C 4 jours	N
N°7	Acide Acétique	0.232g		130°C 4 jours	O

Discussion

L'analyse des spectres IR (annexes) montre que seulement l'essai N°7 (avec l'acide acétique comme solvant) semble prometteur. En effet, on note la disparition de la bande C=O de l'acide fumarique et l'apparition des bandes caractéristiques de COO⁻. Pour cette partie, d'autres essais sont indispensables et des caractérisations plus approfondies sont nécessaires pour analyser les produit obtenus (DRX, analyse élémentaires, etc..).

i) L'analyse thermogravimétrique :

Le thermogramme du Ti- fum obtenu dans l'essai N°7 est donné dans la figure 35. L'analyse est effectuée entre 50°C et 800°C avec une vitesse de chauffage 10° /min.

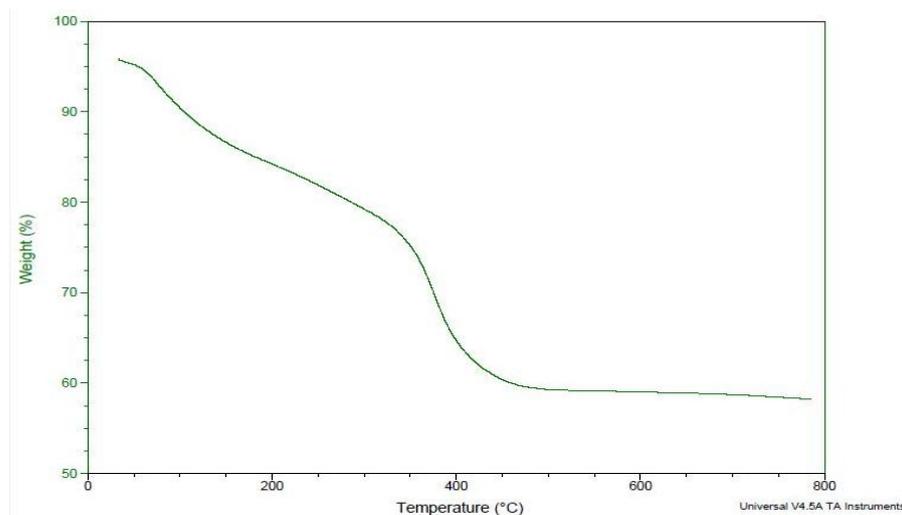


Figure 37 : Thermogramme de produit Ti-fum

Nous observons une perte de masse progressive sans plateaux et avec 2 étapes :

- une perte de masse aux alentours de 100°C due à l'élimination des molécules de solvant.
- une perte de masse aux alentours de 400°C qui correspond à la décomposition connue de l'acide fumarique pur qui se produit entre 290 et 400 ° C. [69].

II.4. Essai d'application du Zr –fum MOF :

Les MOFs constituent une classe émergente des matériaux avec un grand potentiel pour l'industrie chimique. Les caractéristiques exceptionnelles de Zr fum MOF en termes de volume poreux, surface spécifique et taille de pores favorisera différentes applications potentielles telles que le stockage, purification, séparation de gaz, catalyse hétérogène ainsi que l'adsorption des colorants.

Nous avons testé notre produit Zr-MOF comme adsorbant pour le colorant méthyl violet 2B.

L'application de l'adsorption du colorant organique a été réalisée à température ambiante (30 °C) avec des paramètres optimums pour le charbon actif.

Partie Expérimentale

La procédure était la suivante: 0.15 g d'échantillon (Zr-fum MOF) a été dispersé dans 7.5 ml de méthyl violet (MV2B) solutions aqueuses (20pp et, 10 ppm). Le mélange a été agité pendant 4 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La procédure a été effectuée pour le produit sans et avec activation dans un four sous vide.

Les solutions ont été retirées et analysés par spectrophotomètre UV-Vis et les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 07 : résultats de l'adsorption.

Concentration du colorant	Zr-fum MOF sans activation		Zr-fum MOF avec activation		Charbon actif *	
	10ppm	20ppm	10ppm	20ppm	10ppm	20ppm
Adsorption (A)	0.116	3.07	0.099	1.00		
Rendement R%	90.58	3.76	91.96	68.65	95.9	95.84

* Valeurs fournies par l'équipe de Pr Merghache

Pour les calculs nous avons utilisé la formule suivante :

$$R\% = ((A_0 - A) / A_0) * 100$$

Avec:

$$A_{0(10ppm)} = 1.232$$

$$A_{0(20ppm)} = 3.19$$

Des résultats obtenus à partir de cet essai d'application, nous pouvons dire que nous avons obtenu un rendement plus qu'acceptable en particulier pour l'échantillon après activation, ce qui montre bien que nous pouvons envisager l'adsorption du méthyle violet comme application potentielle.



Conclusion

générale

Conclusion générale :

Les travaux réalisés entrent dans le cadre de la synthèse et caractérisation de MOFs dérivés de Zr (IV) /Ti(IV) fumarate.

Ce travail est divisé en deux parties.

Dans la première partie bibliographique nous avons décrit les MOFs de manière générale et nous avons donné un résumé de leurs synthèses et de leurs applications et enfin les MOFs Zr/Ti-Fum MOFs en particulier.

Quant à la deuxième partie, expérimentale, est constituée de deux principaux volets :

Dans le premier volet nous avons effectué différentes synthèses de Zr-fum MOF. Ces matériaux préparés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse (IR, DRX, ATG, BET)

A l'aide de ces techniques, nous avons montré que le Zr –fum MOF (ou MOF-801) a pu être obtenu à l'état pur par la méthode micro-onde et la méthode solvothermale.

Le Zr-fum MOF peut être synthétisé avec le DMF comme solvant aussi bien que dans les systèmes à base d'eau. Dans les deux cas, sa formation exige la présence d'un modulateur, à savoir un acide monocarboxylique.

Après la caractérisation, nous avons appliqué le Zr-fum MOF comme adsorbant sur le méthyle violet 2B. Les résultats d'adsorption ont été très concluants ce qui permet d'envisager d'autres applications en perspectives.

Le deuxième volet de cette étude comprend les différents essais pour synthétiser Ti-fum MOF.

Bien que les synthèses de MOFs à base de Ti soient rares à cause des difficultés de solubilisation du sel métallique, les différentes tentatives de synthèses de MOF à base de Ti-fum que nous avons effectuées sont encourageantes et montrent que d'autres synthèses doivent être effectuées et surtout que les analyses et les caractérisations doivent être plus complètes et systématiques.

En conclusion, ce travail interdisciplinaire nous a permis de maîtriser différentes méthodes de synthèse des MOFs en général, et l'exploitation des spectres des différentes technique d'analyse spectrale comme : l'infrarouge (IR), Diffraction des Rayon X (DRX), ATG et la BET.

Référence:

- [1] D.Peralta, «Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures». Université de Haute Alsace - Mulhouse, France. 2011.
- [2] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* 2012, 112, 724–781.
- [3] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W. *Chem. Rev.* 2012, 112, 782–835.
- [4] Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* 2012, 112, 869–932.
- [5] Getman, R. B.; Bae, Y. S.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. *Chem. Rev.* 2012, 112, 703–723.
- [6] Wu, H.; Gong, Q.; Olson, D. H.; Li, J. *Chem. Rev.* 2012, 112, 836–868.
- [7] Corma, A.; Garcia, H.; Llabres i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* 2010, 110, 4606–4655.
- [8] Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1196–1231.
- [9] Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1232–1268.
- [10] Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1105–1125.
- [11] Wang, C.; Zhang, T.; Lin, W. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1084–1104.
- [12] Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1126–1162.
- [13] Lee, J.; Farha, O.K.; Roberts, J.; Scheidt, K.A.; Nguyen, S.T.; Hupp, J.T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1450–1459.
- [14] J. ABSI Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée, Paris, 2012.
- [15] H. Jaffel, Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre, Thèse de doctorat, Paris, 2006.
- [16] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna et O. Terasaki, « An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure », *Nature*. 2002, 416, 304–307.
- [17] G. Férey, « Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks... Ecumenism in Chemistry », *Chem. Mater.* 2001, 13, 3084–3098.
- [18] A. Ortiz Etude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux : propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques, Paris, 2014.
- [19] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework », *Nature*. 1999, 402, 276–279.

- [20] S. G. Telfer, « What Are These Things called MOFs? », *Chemistry in new Zealand*.2010, 74, 9–14.
- [21] S. Kitagawa, R. Kitaura et S. Noro, « Functional Porous Coordination Polymers », *Angew. Chem.* 2004,43, 2334–2375.
- [22] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe et O. Yaghi, « Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks », *PNAS* .2006,103, 10186–10191.
- [23] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang et X.-M. Chen, « Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies », *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1557–1559.
- [24] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks », *Acc. Chem. Res.* 2010, 43, 58–67.
- [25] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties », *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3875–3877.
- [26] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, R. F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks », *PNAS*. 2006, 103, 10186–10191.
- [27] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « High- Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO2 Capture », *Science* . 2008,319, 939–943.
- [28] T. D. Bennett, A. L. Goodwin, M. T. Dove, D. A. Keen, M. G. Tucker, E. R. Barney, A. K. Soper, E. G. Bithell, J.-C. Tan et A. K. Cheetham, « Structure and Properties of an Amorphous Metal-Organic Framework », *Phys. Rev. Lett.* 2010,104, 115503–1–115503–4.
- [29] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe et A. M. Yaghi, « Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1257–1283.
- [30] M. Eddaoudi, H. Li et O. M. Yaghi, « Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties », *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1391–1397.
- [31] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi et J. Kim, « Reticular synthesis and the design of new materials », *Nature*.2003, 423, 705–713.

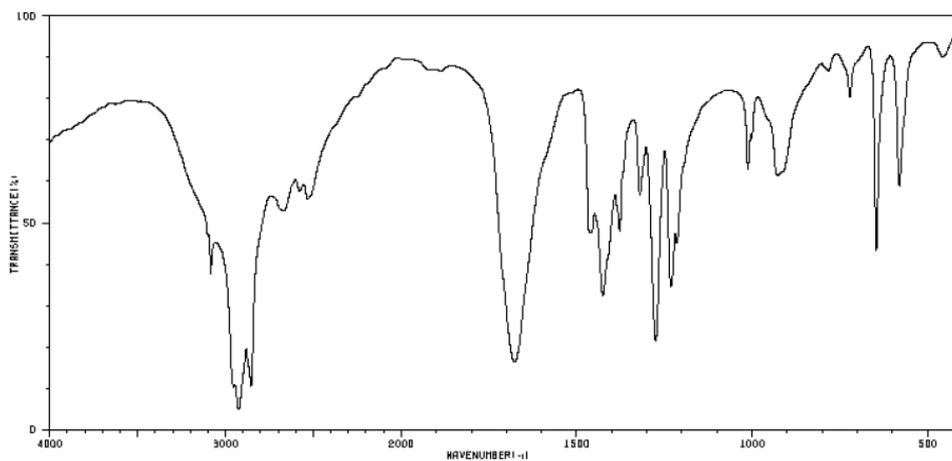
- [32] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keefe, et O. M. Yaghi, « Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units », *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1504–1518.
- [33] C. Dey, T. Kundu, B. Biswal, A. Mallick et R. Banerjee, « Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function », *Structural Science, Crystal Engineering and Material*. ISSN.2013, 2052-5206.
- [34] M. Toni, *Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs*. Paris, 2009.
- [35] A. Czaja, N. Trukhan et U. Müller, « Industrial applications of metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1284–1293.
- [36] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Greneche, I. Margiolaki et G. Férey, « Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores », *Chem. Commun.* 2007, pages 2820–2822.
- [37] C.-Y. Sun, S.-X. Liu, D.-D. Liang, K.-Z. Shao, Y.-H. Ren et Z.-M. Su, « Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic frameworks and polyoxometalates », *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 1883–1888.
- [38] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur et R. Gref, « Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging », *Nature Materials* .2010,9, 172–178.
- [39] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur et C. Serre, « BioMOFs: Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications », *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010,49, 6260–6266.
- [40] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris et C. Serre, « Metal-Organic Frameworks in Biomedicine », *Chem. Rev.* 2012, 112, 1232–1268.
- [41] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, Maria Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle et G. Férey, « Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery », *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6774–6780.
- [42] S. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.-M. Grenèche et C. Serre, « Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules », *Chem. Commun.* 2010,46, 4526–4528.

- [43] C. Balzer, M. Armstrong, B. Shan, B. Mu, Composite MOF mixture as volatile organic compound sensor – A new approach to LMOF sensors.2017, *Materials Letters* 190.
- [44] Y. Bai, Y. Dou, L. Xie, W. Rutledge, J. Li et H. Zhou, Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 2016.
- [45] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 120, 325–330.
- [46] S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan, I. Martens, G. K. H. Shimizu, T. D. Daff, M. Z. Aghaji, S. Yeganegi and T. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20048–20051.
- [47] D. Ma, Y. Li and Z. Li, *Chem. Commun.* 2011, 47, 7377–7379.
- [48] V. Butova, A. Soldatov, A. Guda, K. Lomachenko, C. Lamberti, *Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, Russian Chemical Reviews.* 2016, 85 (3) 280 ± 307.
- [49] B. Bueken, F. Vermoortele, D. Vanpoucke, H. Reinsch, C. Tsou, P. Valvekens, T. Baerdemaeker, R. Ameloot, C. Kirschhock, V. Speybroeck, J. Mayer et D. Vos, *A Flexible Photoactive Titanium Metal–Organic Framework Based on a [TiIV3(m3-O)(O)2(COO)6] Cluster*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015.
- [50] J. Gao, J. Miao, P. Li, W. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu et Q. Zhang, *A p-type Ti(IV)-based metal–organic framework with visible-light photo-response*, *The Royal Society of Chemistry*, 2014.
- [51] S. Keskin, S. Kızılel, *Ind. Eng. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks* *Chem. Res.* 2011, 50. 1799–18.
- [52] A.C. McKinlay, R.E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *Angew. BioMOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications.* *Chem. Int. Ed.* 2010, 49 6260–6266.
- [53] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A.M. Schneider, P. Behrens, *Mic. Modulated Synthesis of Zr-fumarate MOF*, *Microporous Mesoporous Mes. Mater.* 2012, 152 64.
- [54] J. David, G. Trolliard, C. Volkringer, T. Loiseau, O. Masson, A. Maître, *Study of the reaction mechanisms involved in the formation of zirconium oxycarbide from Metal-Organic Frameworks (MOFs) precursors*, *Journal of Alloys and Compounds.* 2016, 680.
- [55] Wißmann G, Schaate A, Lilienthal S, Bremer I, Schnerder AM, Behrens P. *Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF.* *Micropor Mesopor Mater.* 2012, 152:64-70.

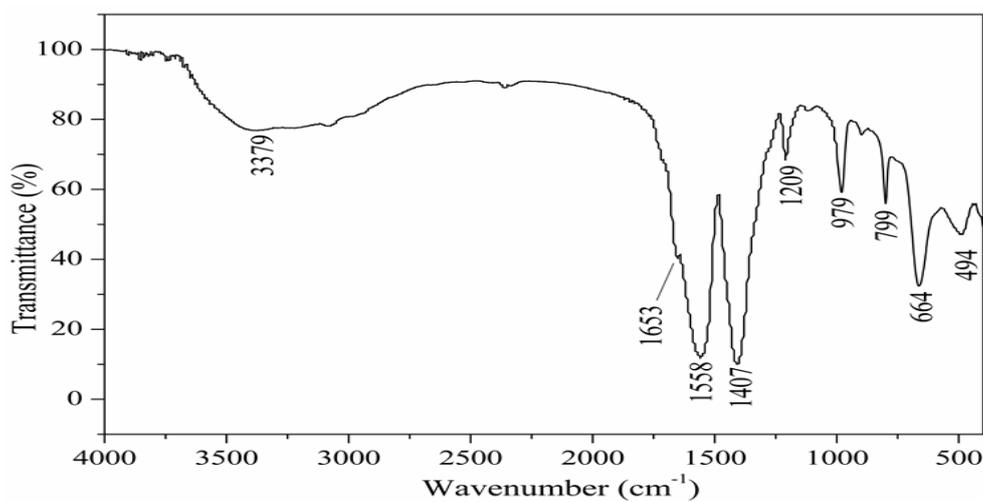
- [56] Zahn G, Schulze HA, Lippke J, König S, Sazama U, Froba M, et al. A water-born Zr-based porous coordination polymer: modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Micropor Mesopor Mater* , 2015.203:186-94.
- [57] M. Ganesh, P. Hemalatha, M. Peng, W. Cha, H. Jang, Zr-Fumarate MOF a Novel CO₂-Adsorbing Material: Synthesis and Characterization, *Aerosol and Air Quality Research*. 2014,14: 1605–1612.
- [58] A. Ortiz Etude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux : propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques, Paris, 2014.
- [59] D. Kamel, « Etude des caractéristiques structurales et optique des nanoparticules de ZnS engagées dans la Zeolithe Y », Université Mentouri- Constantine. 2011
- [60] D. W. Breck, Zeolite Molecular sieves-Structure chemistry and use, Ed. Wiley Interscience, New York .1974
- [61] Z. Loiza, « Synthèse et caractérisations physico-chimique de nouveaux matériaux hybrides », Université Kasdi Merbah-Ouargla .2010.
- [62] Soraya. Belkaid, « Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite –Application à la rétention des polluants organiques », Université Abou-Bakr Belkaide .Tlemcen. 2013
- [63] M. Karaki, « Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : Synthèse, Caractérisation, Etude des propriétés catalytiques », Université Libanaise et Université de Haute Alsace.2013
- [64] A. Skoog, F. Holler, A. Nieman. Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris 2003
- [65] H. Furukawa, F. Gandara, Y. Zhang, J. Jiang, W. Queen, M. Hudson, et O. Yaghi , «Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials», *pubs.acs.org/JACS J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4369–4381
- [66] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi_bin/direct_frame_top.cgi
- [67] H. Reinsch, S. Waitschat, S. Chavan, K. Lillerud, et N. Stock. « A Facile “Green” Route for Scalable Batch Production and Continuous Synthesis of Zirconium MOFs », *Eur. J. Inorg. Chem.* 0000.2016
- [68] J. David, G. Trolliard, C. Volkringer, T. Loiseau , O. Masson, A. Maître. « Study of the reaction mechanisms involved in the formation of zirconium oxycarbide from Metal-Organic Frameworks (MOFs) precursors », *Journal of Alloys and Compounds* 680 .2016, 571-585.
- [69] P. Roy, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Chem. Eur. J.* submitted for publication

- [70] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle and G. Férey, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 1451–1457
- [71] P. George, N. Dhabarde, P. Chowdhury. Rapid synthesis of Titanium based Metal Organic framework (MIL-125) via Microwave route and its performance evaluation in photocatalysis *Materials Letters*, matlet. 2016.09-099
- [72] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu and Q. Zhang, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 3786–3788
- [73] S. Yuan, T.-F. Liu, D. Feng, J. Tian, K. Wang, J. Qin, Q. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, L. Zou, S. J. Teat, S. J. Dalgarno and H.-C. Zhou, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 3926–3930.
- [74] J. A. Mason, L. E. Darago, W. W. Lukens and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 10096–10104.
- [75] J. A. Mason, L. E. Darago, W. W. Lukens and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 10096–10104
- [76] B. Bueken, F. Vermoortele, D. E. P. Vanpoucke, H. Reinsch, C.-C. Tsou, P. Valvekens, T. De Baerdemaeker, R. Ameloot, C. E. A. Kirschhock, V. Van Speybroeck, J. M. Mayer and D. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015. 05512.
- [77] D. Feng, K. Wang, Z. Wei, Y.-P. Chen, C. M. Simon, R. K. Arvapally, R. L. Martin, M. Bosch, T.-F. Liu, S. Fordham, D. Yuan, M. A. Omary, M. Haranczyk, B. Smit and H.-C. Zhou, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 6723
- [78] S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 970-1000; C. K. Brozek and M. Dinca, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5456-5467; K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 498-519; C. K. Brozek, V. K. Michaelis, T.-C. Ong, L. Bellarosa, N. López, R. G. Griffin and M. Dincă, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **1**, 252- 260.

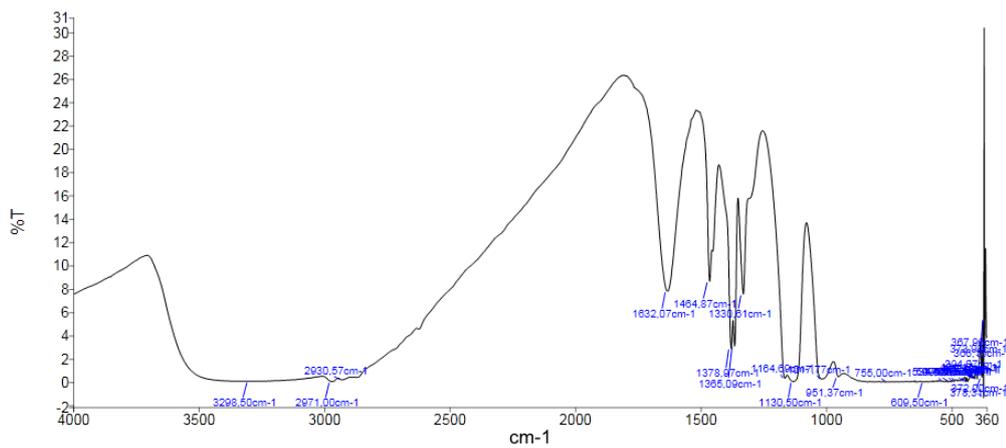
Annexe



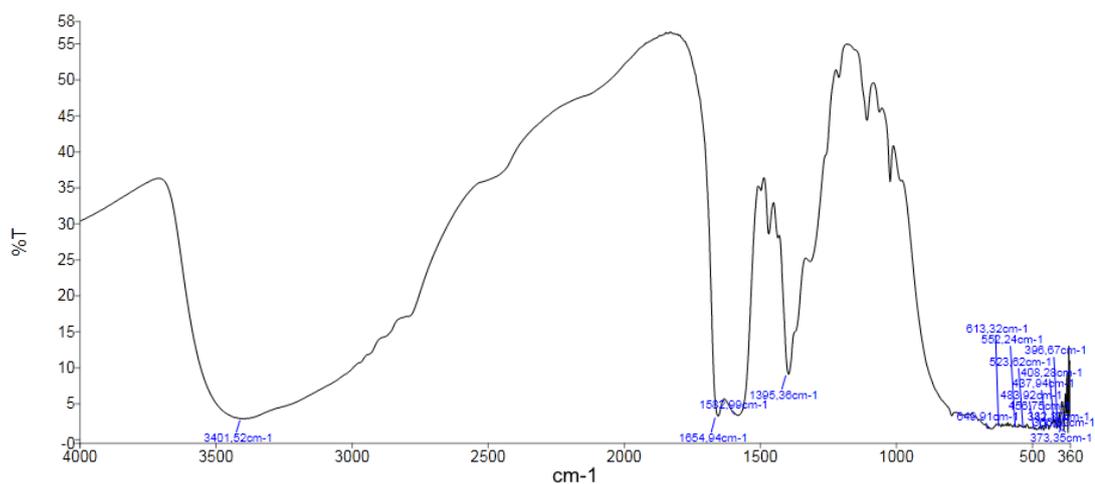
Annexe A : Spectre IR d'acide fumarique.



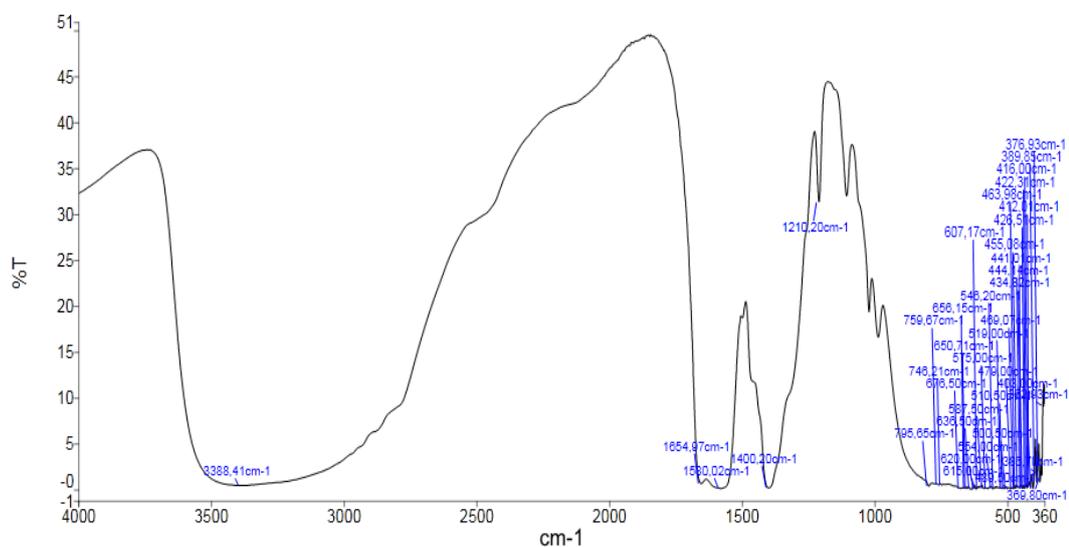
Annexe B : Spectre IR de Zr-fum MOF.



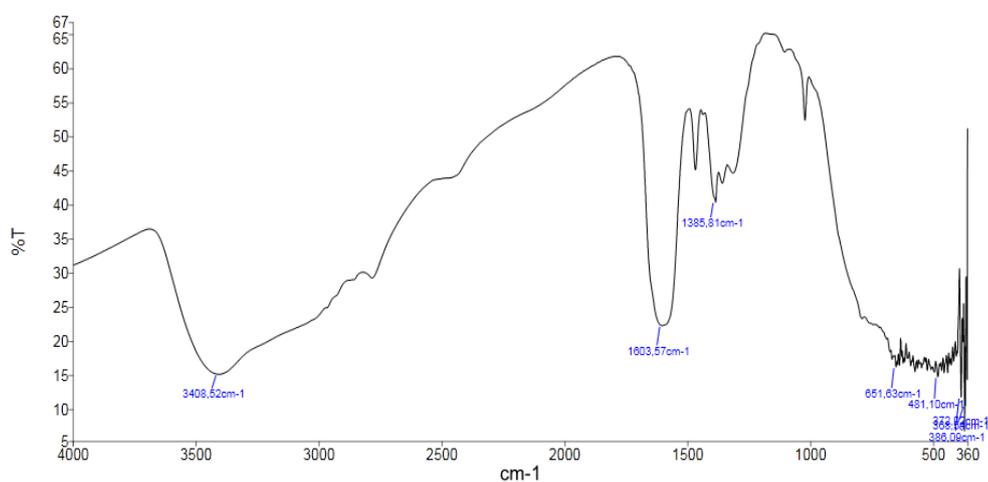
Annexe C: Spectre IR de TTIP.



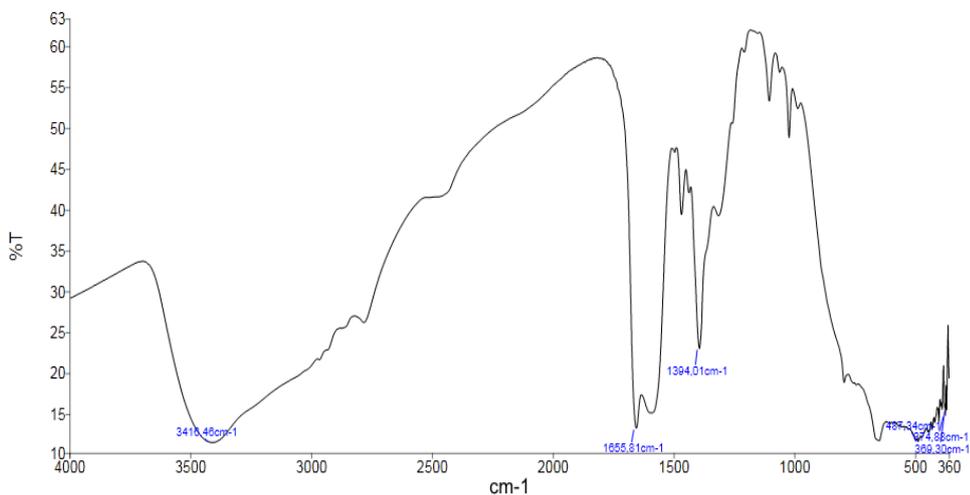
Annexe D : Spectre IR d'essai poste synthétique avec agitation et chauffage (DMF).



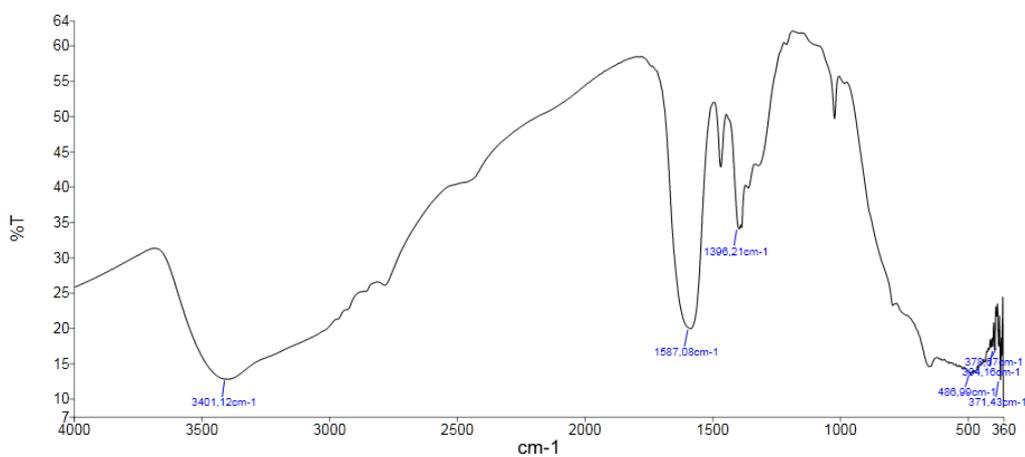
Annexe E : Spectre IR d'essai poste synthétique avec agitation et chauffage (DMF+méthanol).



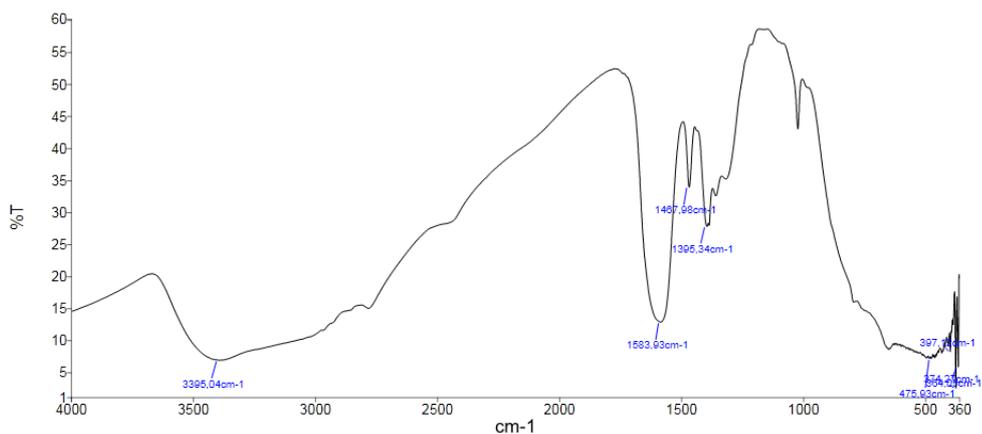
Annexe F : Spectre IR d'essai poste synthétique agitation et sons chauffage (DMF).



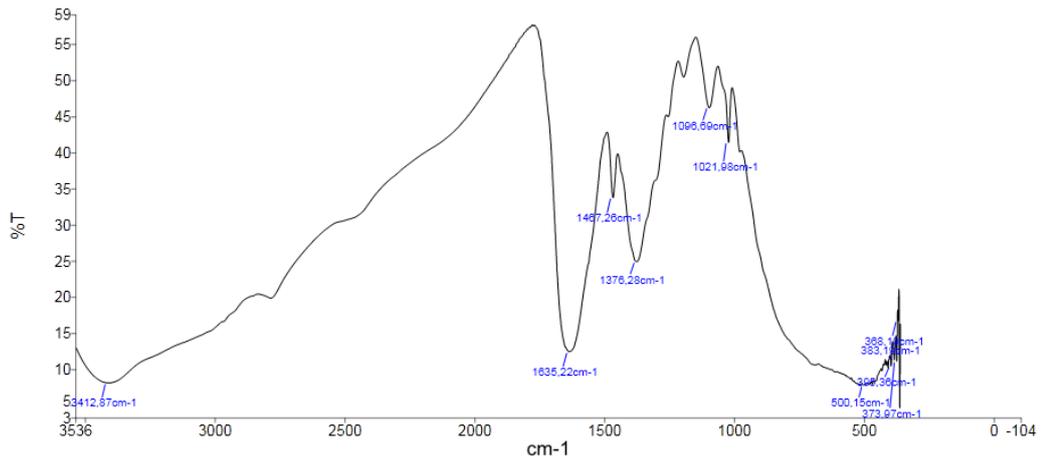
Annexe G : Spectre IR d'essai poste synthétique agitation et sons chauffage (DMF+méthanol).



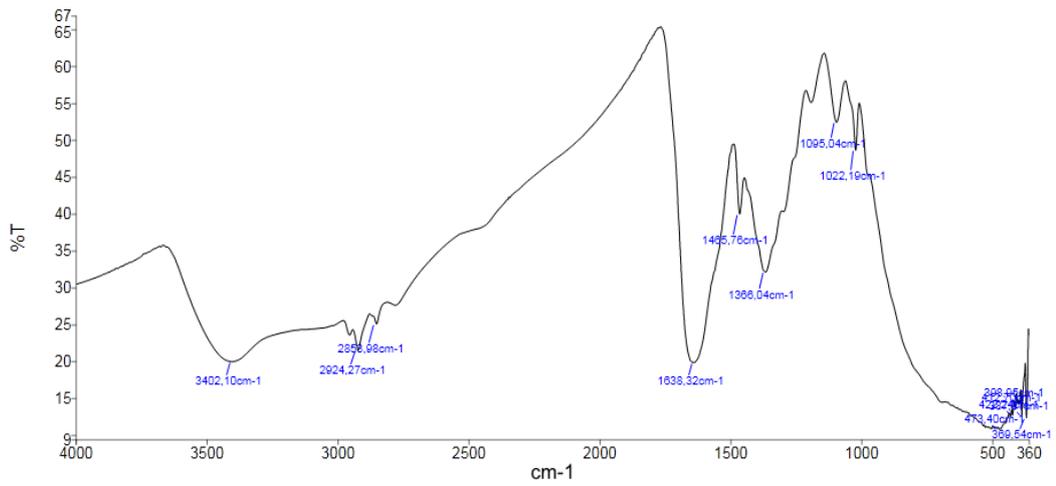
Annexe H : Spectre IR d'essai poste synthétique sons agitation et sons chauffage (DMF).



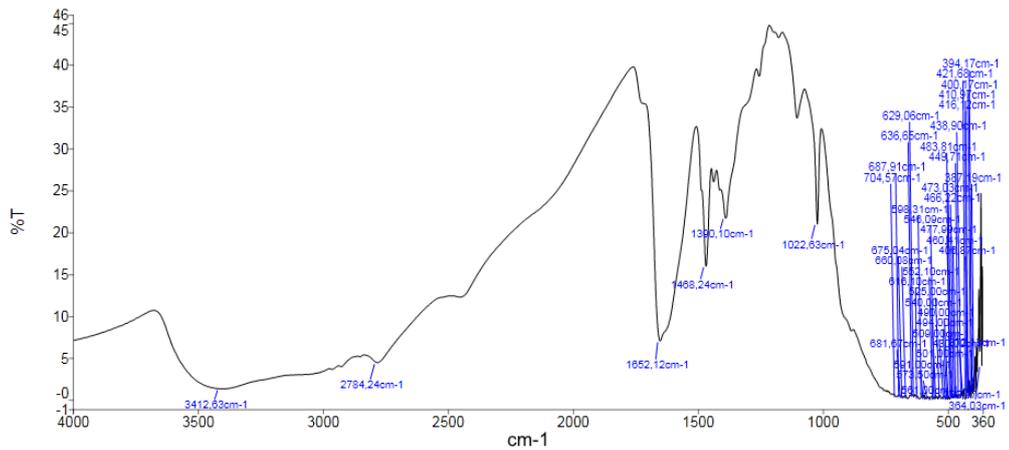
Annexe I : Spectre IR d'essai poste synthétique sons agitation et sons chauffage (DMF+méthanol)



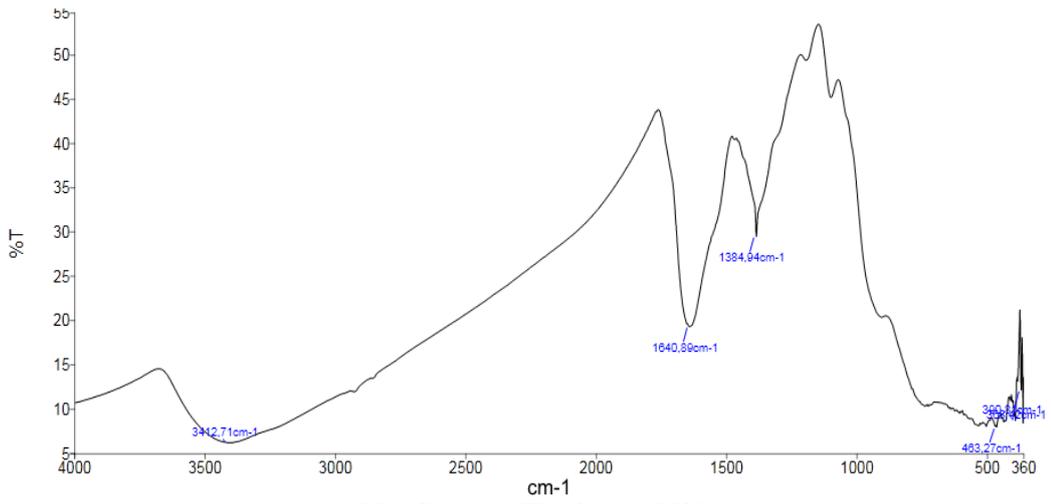
Annexe j: Spectre IR d'essai N°1.



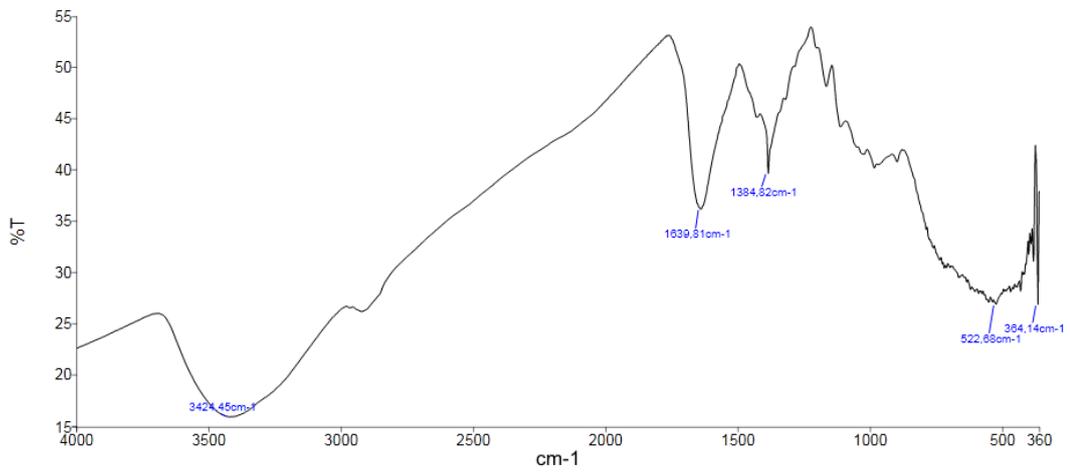
Annexe K: Spectre IR d'essai N°2.



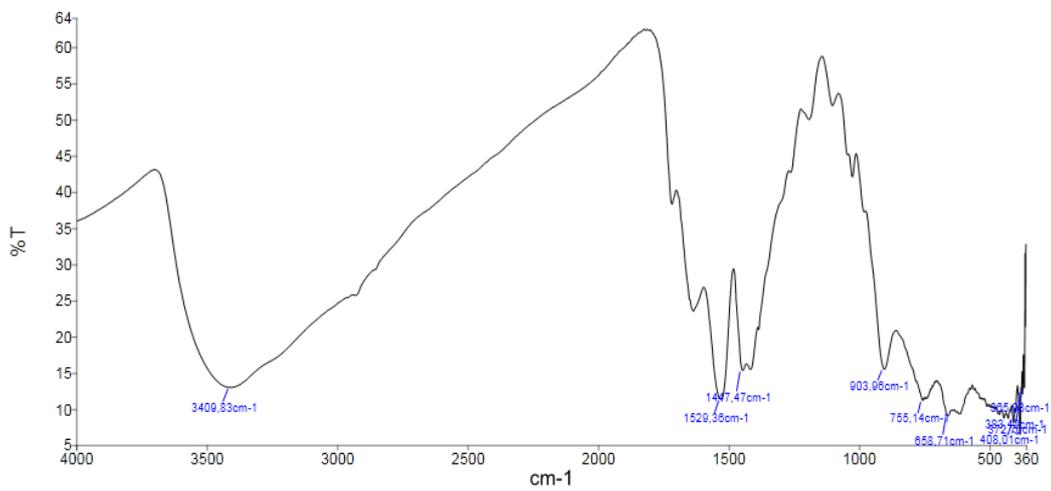
Annexe L: Spectre IR d'essai N°4.



Annexe M : Spectre IR d'essai N°5.



Annexe N: Spectre IR d'essai N°6.



Annexe O : Spectre IR d'essai N°7

Résumé

Notre travail a été basé sur la synthèse et la caractérisation de MOFs (MetalOrganicFrameworks) formés à partir de Zr(IV)/Ti (IV) comme ions métallique et l'acide fumarique comme ligand organique.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par différents méthodes d'analyse (IR, DRX, ATG, BET).A l'aide de ces techniques, nous avons montré que le Zr –fum MOF a pu être obtenu à l'état pur par deux méthodes de synthèse différentes (micro-onde et solvothermale).

Un essai d'application de Zr-fum MOF comme adsorbant du méthyle violet 2B a été très concluant, ce qui permet d'envisager d'autres applications en perspectives.

Les différentes tentatives de synthèses de MOF à base de Ti –fum sont encourageantes et doivent être poursuivies, notamment par des méthodes d'analyse plus poussées.

Mots clés : Metal Organic Frameworks, adsorption.

Abstract

Our work is based on the synthesis and characterization of MOFs (Metal Organic Frameworks) formed byZr (IV) / Ti (IV) as metal ions and fumaric acid as organic ligand.The synthesizedcompounds were characterized by different analysismethods (IR, DRX, ATG, BET). Characterization results confirmed phase purity of Zr-fum MOF,obtained by both microwave and solvothermal methods. In addition, an experiment ofZr-fum MOF as a methyl violet 2B adsorbent was very promising for further applications.

Various attempts of synthesis of Ti-fum-based MOF are encouraging and need to be proceeded, in particular through more sophisticated analytical methods.

Keywords: Metal Organic Frameworks, adsorption.

المخلص

تتكون اطروحتنا من تركيب و توصيف اطار فلزي عضوي يعتمد على ايونات معدنية Zr (IV)/Ti(IV) و رابط عضوي حمض الفورماريك .

قمنا بتوصيف المواد المحضرة عن طريق عدة طرق منها DRX, IR, ATG, BET و بمساعدة هذه التقنيات توصلنا الى ان Zr –fum MOF يمكن التحصل عليه بطريقتين: الفرن الكهربائي و Solvothermale و بعد التوصيف قمنا بتطبيقه كمادة امتزاز على ملون المسمى ب متيل البنفسجي (ب2) و النتيجة الجيدة لهذا الامتزاز نتيج لنا النظر لعدة تطبيقات اخرى.

اما مختلف محاولات تركيب Ti-fum MOF نعطينا تشجيع و تبين ان هناك توصيفات كيميائية اخرى يجب القيام بها ليتم توصيفه بصورة مكتملة

الكلمات المفتاحية: اطار فلزي عضوي، امتزاز