

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abou Bekr 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 dérivés d'Al (III) et Fe (III) benzendicarboxylate

Présenté par :

M^{elle} Amina MOULAY MELIANI

A Tlemcen le : 16-6-2015

Devant le jury composé de :

Présidente : M^{me} MERIAH Salima

Professeur à l'université de Tlemcen

Examineur : M^{me} LOUHIBI Samira

Maître de Conférences à l'université de Tlemcen

Rapporteur : M^{me} BOUKLI HACENE Leila

Professeur à l'université de Tlemcen

Année Universitaire 2014-2015

Remerciements :

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M^{me} **BOUKLI HACENE Leila** Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger ce mémoire.

Je remercie M^{me} **MERIAH Salima**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à M^{me} **LOUHIBI Samira**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire LCIE, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace :

A mes parents,

Toute ma famille,

Et tous mes amis.

Sommaire

Remerciements :	
Dédicace :	
Sommaire	
Liste des illustrations :	
Liste des abréviations	
Introduction générale :	1
I) Partie bibliographique	
I-1) Historique :	2
I-2) Les matériaux poreux :	3
I-3) Les zéolithes :	5
I-4) Les MOFs: Metal Organic Frameworks	5
I-4-1) Mode de coordination :	6
I-4-2) La taille de pores et porosité des MOFs :	9
I-4-3) La flexibilité structurale :	11
I-5) Synthèse des MOFs :	13
I-6) La caractérisation :	13
I-7) Les applications industrielles :	14
I-7-1) Séparation, purification et stockage gazeux :	14
I-7-2) Catalyse hétérogène :	15
I-7-3) Capteurs chimiques :	16
I-7-4) Applications biomédicales :	16
I-8) MIL-53 (Fe, Al) :	17
I-8-1) Description des structures et propriétés de flexibilité :	18
I-8-2) Les propriétés cristallographiques de MIL-53 (Al) et (Fe) :	19
I-8-3) Les applications de MIL-53 (Al) et MIL-53 (Fe) :	19
I-9) MIL-101(Fe) :	20
I-9-1) Description des structures :	20
I-9-2) Propriété cristallographique de MIL-101(Fe) :	20
I-9-3) Les applications :	21
I-10) MIL-88B(Fe) :	21
I-10-1) Description de structure :	21
I-10-2) Propriété cristallographique de MIL-88B(Fe):	22

I-10-3) Les applications :	22
II) Partie Expérimentale (Synthèse et caractérisation des MOFs)	
II-1) Produit chimiques utilisés :	23
II-2) Mode opératoire :	24
II-3) Techniques d'analyses :	24
II-3-1) Spectrophotométrie Infra-Rouge :	24
II-3-2) Diffraction des rayons X :	25
II-4) Synthèse :	25
II-4-1) Principes de synthèse :	25
II-5) MIL -53 (Al) :	26
II-5-1) Synthèse :	26
II-5-2) Caractérisation :	26
II-5-2-1) Spectroscopie infrarouge :	26
II-5-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :	29
II-6) MIL -53 -(Fe) :	30
II-6-1) Synthèse :	30
II-6-2) Caractérisation :	30
II-6-2-1) Spectroscopie infrarouge :	30
II-6-2-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :	32
II-7) MIL -101 (Fe) :	33
II-7-1) La synthèse :	33
II-7-2) Caractérisation :	33
II-7-2-1) Spectroscopie infrarouge :	33
II-7-2-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :	35
II-8) MIL -88B- (Fe) :	36
II-8-1) Synthèse :	36
II-8-2) Caractérisation :	36
II-8-2-1) Spectroscopie infrarouge :	36
II-8-2-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :	38
Conclusion général et perspectives :	39
References:	40

Liste des illustrations :

Figures :

Figure I 1: Nombre de publication et de citations par an de 1995 à 2012 pour des articles ayant pour sujet « coordination polymères » ou « metal-organic-frameworks » (12).	2
Figure I 2 : Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).	4
Figure I 3 : Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes.	4
Figure I 4 : Représentation schématique de la structure des zéolithes, qui sont constituées d'un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace de tétraèdres SiO ₄ , accompagnée de trois photographies de systèmes réels.	5
Figure I 5 : Structure type d'un réseau de MOF (11), les ligands organiques en bleu relient entre eux les ions métalliques ou cluster en vert (partie inorganique).	5
Figure I 6 : Ligands organiques fréquemment utilisés pour la synthèse des MOFs (19).	7
Figure I 7: Les différents modes de connections de l'acide carboxylique (11).	7
Figure I 8 : Exemples de deux MOFs constituées d'un cluster d'oxyde de zinc de même géométrie de coordination. a) Structure de la MOF-5, formée avec un ligand carboxylate linéaire. b) Structure de la MOF-177 formée un ligand carboxylate trigonal (20).	7
Figure I 9 : La structure cubique de la MOF-5 formée par des unités secondaires octaédriques (21).	8
Figure I 10 : Structure des IRMOFs-n (n=1-8, 10, 12,14 et 16). Les IRMOFs (n=9, 11,13 et 15) possédant un réseau interpénétré n'ont pas été représentées. Les polyèdres métalliques de zinc sont représentés en bleu, les atomes de carbone en noir, les atomes d'oxygène en rouge, le brome en vert (IRMOF-2) et les groupements amino en bleu (IRMOF-3). La sphère jaune représente le volume poreux de chaque structure (28).	9
Figure I 11 : Structure de le MIL-100(Cr) et de le MIL-101(Cr). La brique inorganique constituée d'octaèdres de chrome et les ligands organiques (1, 3,5-BTC pour le MIL-100 et 1,4-BDC pour le MIL-101), les "super tétraèdres" formés, les deux mésopores du MIL-100 et du MIL-101 et la topologie du réseau ainsi formé (30).	10
Figure I 12 : Les trois catégories de MOFs dans la classification proposée par Kitagawa (5).	11
Figure I 13 : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration (41).	12
Figure I 14 : Comparaison des capacités de stockage du méthane de différents systèmes	15
Figure I 15 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut : le MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de le bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme.	17
Figure I 16 : Représentation de la chaîne d'octaèdres métalliques MO ₄ (a) et du ligand téréphtalate (b) qui constituent la structure (c) du MIL-53(M=Al, Fe). En vert les octaèdres métalliques et en rouge les atomes d'oxygène permettant de les lier entre eux pour former des chaînes infinies.	17

Figure I 17 : Transition de phase LP/NP observée par hydratation (à 20°C) du MIL-53(Al). La transition inverse NP/LP Est obtenue par chauffage à 200°C.	18
Figure I 18 : Les différentes phases identifiées pour le MIL-53(Fe). En présence d'eau dans ses pores la phase INT1 est observée qui se transforme en CP par chauffage à 150°C. En présence de molécules hôtes les phases LP, INT2 (ou NP) sont observées.	19
Figure I 19 : MIL-101 avec en vert les trimères de fer reliés par les atomes d'oxygène des ligands BDC. A: Vue schématique du MIL-101 et de ses 2 types de cages; B: en violet cage de 34 Å; C: en bleu cage de 29 Å; D: en violet fenêtre hexagonale; E: en bleu fenêtre pentagonale	20
La figure I 20: Structure de MIL-88B (Fe).....	21
La figure I 21 : Représente un schéma explicatif de la flexibilité dans les phases hybrides MIL-53 (a) et MIL-88 (b et c).....	21
Figure II 1 : (a) Représentation schématique d'un autoclave, (b) un autoclave.....	24
Figure II 2 : (a) La structure de MIL -53(Al), (b) la poudre cristalline obtenue de MIL -53(Al).	26
Figure II 3 : Spectre IR de H ₂ BDC expérimental.....	27
Figure II 4 : Spectre IR de MIL-53(Al) expérimental.	27
Figure II 5 : Spectre IR de MIL-53(Al) de la littérature(73).....	27
Figure II 6 : Spectre DRX de MIL-53(Al) expérimental.....	29
Figure II 7 : Diagramme DRX de MIL-53(Al) de la littérature (85).....	29
Figure II 8 : La poudre cristalline obtenue de MIL-53-(Fe).....	30
Figure II 9 : Spectre IR de MIL-53(Fe) expérimental.	30
Figure II 10 : Spectre IR de MIL-53(Fe) de la littérature	31
Figure II 11 : Diagramme DRX de MIL-53(Fe) expérimental.....	32
Figure II 12 : Diagramme DRX de MIL-53(Fe) de la littérature (88).....	32
Figure II 13 : (a) Présente la structure de MIL-101-(Fe), (b) la poudre cristalline obtenue de MIL-101-(Fe).	33
Figure II 14 : Spectre IR de MIL-101 (Fe) expérimental.	33
Figure II 15 : Spectre IR de MIL-101 (Fe) de la littérature (87).	34
Figure II 16: Diagramme DRX de MIL-101 (Fe) expérimental.....	35
Figure II 17: Diagramme DRX de MIL-101 (Fe) de la littérature (88).....	35
Figure II 18 : (a) La structure de MIL-88B (Fe) rouge : O, bleu : Fe, gris : C, (b) la poudre cristalline de MIL-88B (Fe).	36
Figure II 19 : Spectre IR de MIL-88B (Fe) expérimental.	36
Figure II 20 : Spectre IR de MIL-88B (Fe) de la littérature (91).	37
Figure II 21: Diagramme DRX de MIL-88B (Fe) expérimental.	38
Figure II 22: Diagramme DRX de MIL-88B (Fe) de la littérature (91).	38

Tableaux :

Tableau I 1 : Les propriétés cristallographiques de MIL-53 (Al) et (Fe) (73,77).	19
Tableau I 2 : Les Propriétés cristallographiques de MIL-101(Fe) (78).....	20
Tableau I 3 : Les Propriétés cristallographiques de MIL-88B (Fe) (84).	22
Tableau II 1 : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53 (Al).....	28
Tableau II 2 : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53 (Fe).....	31
Tableau II 3: Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101 (Fe).....	34
Tableau II 4: Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-88B (Fe).....	37

Liste des abréviations

BDC : benzenedicarboxylate.

CP : Closed Pore.

DMF : N, N-diméthylformamide.

DMNB : 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane.

DNT : 2,4-dinitrotoluène.

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

INT : intermédiaire.

IRMOFs : isorecticular MOFs.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

LP : Large Pore.

MIL : Matériaux de l'Institut Lavoisier.

MOFs : Métal-Organic-Frameworks.

NP : Narrow Pore.

PCP : acronyme de Porous Coordination Polymères.

SBU : Secondary Building Units.

SPCs : Les Soft Porous Crystals.

TNT : 2, 4,6-trinitrotoluène.

XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure.

XPS : X-Ray photoelectron spectrometry.

Introduction générale :

Les matériaux nanoporeux présentent des cavités de taille nanométrique ce qui engendre une grande surface spécifique. Ils sont largement utilisés pour diverses applications notamment dans les domaines des technologies de séparation, purification et stockage de fluides et de la catalyse. Les zéolithes constituent la classe de matériaux poreux la plus utilisée à l'échelle industrielle et principalement dans l'industrie pétrolière et pétrochimique. Depuis le début des années 2000, une nouvelle classe de matériaux cristallins nanoporeux hybrides organique-inorganique, 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. Contrairement aux matériaux zéolitiques dont la structure cristalline relativement rigide est formée à partir de liaisons Si-O fortes, les MOFs présentent un réseau basé sur des liaisons fortes (liaisons covalentes des ligands organiques) et des liaisons plus faibles (liaisons de coordination, liaisons hydrogène ...). Les MOFs possèdent ainsi une flexibilité structurale intrinsèque liée à leur nature chimique. La dynamique de leur structure peut être soit local soit étendue à l'ensemble du matériau. Les Soft Porous Crystals (SPCs) regroupent les matériaux hybrides organiques inorganiques présentant une extraordinaire flexibilité structurale de grande amplitude en réponse à des stimuli externes tels que la température, la pression ou l'adsorption.

Les propriétés physico-chimiques très variées des MOFs laissent entrevoir de nombreuses applications notamment pour la séparation gazeuse ou la catalyse. Néanmoins, l'utilisation à l'échelle industrielle de ces matériaux aux propriétés fascinantes reste limitée par le manque de connaissances que l'on a notamment sur leur stabilité et leur vieillissement en conditions réelles d'utilisation. Ceci est en contraste avec les zéolithes, qui sont d'une exceptionnelle stabilité chimique, mécanique et hydrothermale de par leur nature inorganique et la force de leurs liaisons interatomiques. Bien qu'aujourd'hui, leurs propriétés d'adsorption de molécules d'intérêt industriel ou environnemental (méthane, dioxyde de carbone ou dihydrogène) aient été largement étudiées dans la littérature, il reste de nombreux domaines à explorer pour aller vers une compréhension complète des relations liant les propriétés d'adsorption, la stabilité chimique, mécanique et hydrothermale et les propriétés structurales (topologie, géométrie de la porosité...) de ces nouveaux matériaux hybrides.

Dans le présent travail, nous tenterons de reproduire la synthèse de quelques MOFs dérivés de Al(III) et Fe(III) benzdicarboxylate, en l'occurrence : **Al-MIL-53**, **Fe-MIL-53**, **Fe-MIL-101** et **Fe-MIL-88B** par voie solvothermale.

L'ensemble des composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie IR et par diffraction sur poudres DRX. La discussion qui s'en suivra nous permettra de savoir dans quelle mesure les synthèses effectuées au sein de notre laboratoire ont été fructueuses et nous éclairera sur le côté qualitatif des composés obtenus.

I) Partie Bibliographique

I-1) Historique :

Les solides poreux hybrides désignent une classe de matériau dont le réseau cristallin est composé d'une partie organique et d'une partie inorganique.

Le développement de ces matériaux qui sont donc issus de l'association de la chimie de coordination à celle du solide combinée à la richesse de la chimie organique a commencé très lentement. Le terme de polymère de coordination a été proposé en 1964(1) pour désigner ces matériaux hybrides dont la porosité a été démontrée dans les années 1970. Ce n'est qu'à partir de 1989 que renait l'intérêt pour ces composés avec notamment les travaux de Hoskins et Robson (2) qui démontrent la possibilité de générer des structures tridimensionnelles par coordination à partir de l'association de ces deux entités organiques et inorganiques. Le développement dans les années 90 (3) des solides hybrides a été possible grâce aux efforts conjugués de divers groupes à travers le monde dont ceux de Yaghi et O'keeffe (4), Kitagawa (5) et Ferey (6). A partir de cette période, le terme de MOF (acronyme de Metal Organique Framework) (7,8) désigne ces solides hybrides poreux qui sont également appelés PCP (acronyme de Porous Coordination Polymères). La synthèse de la première structure portant la terminologie MOF, nommé MOF-5 a été synthétisée par Yaghi et publiée en 1999 (9). L'engouement aussi bien sur le plan académique qu'industriel pour ces matériaux est matérialisé par la croissance exponentielle depuis les années 90 des publications au sujet de ces adsorbants. Ces travaux mettent en avant aussi bien la synthèse de nouvelles structures que les propriétés d'adsorption de molécules d'intérêt industriel (10). Il faut également souligner que dans la littérature, ces matériaux hybrides poreux portent les noms du laboratoire de conception. Les plus connus d'entre eux sont les MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier (11,6).

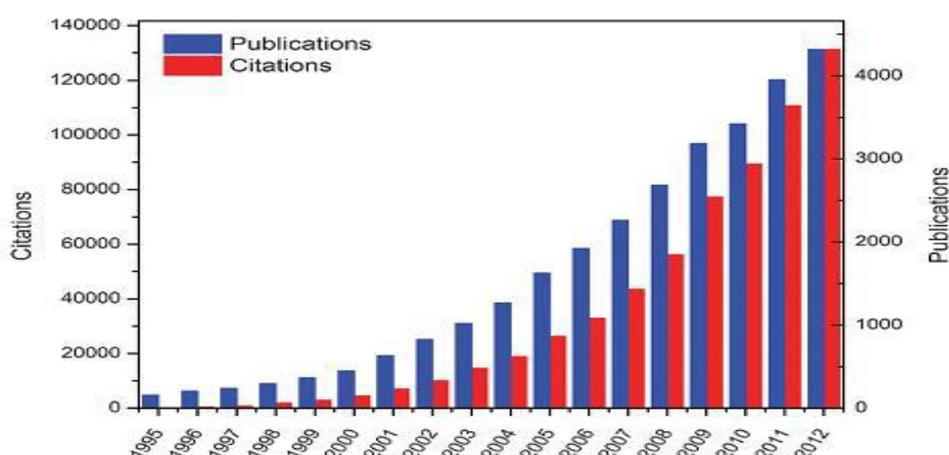


Figure I 1: Nombre de publication et de citations par an de 1995 à 2012 pour des articles ayant pour sujet « coordination polymères » ou « metal-organic-frameworks » (12).

En 2012 une discussion a été menée afin de définir clairement les termes utilisés pour nommer ces matériaux (13). Finalement un rapport a été publié dans le journal officiel de l'IUPAC (14) (International Union of Pure and Applied Chemistry) définissant le terme Metal-Organic Framework comme un réseau de coordination avec des ligands organiques et contenant du vide potentiel, ceci incluant les polymères de coordination possédant une porosité potentielle qui n'étaient pas considérés comme des MOFs avant cette nouvelle définition. Si le composé ne peut être considéré comme un MOF, il sera défini comme polymère de coordination : un composé avec des entités de coordination se répétant dans 1, 2 ou 3 dimensions (il est possible d'ajouter un préfixe 1D-, 2D- ou 3D- pour indiquer les degrés d'extension du composé). On peut noter qu'il n'est pas nécessaire que le polymère de coordination soit cristallin.

I-2) Les matériaux poreux :

Les matériaux poreux sont ainsi dénommés car ils présentent de nombreuses cavités dans leur structure tridimensionnelle. Ces pores peuvent être de forme régulière comme irrégulière, et être répartis de manière homogène comme inhomogène. En raison de leur porosité, ces matériaux présentent une très grande surface spécifique, qui est la surface interne accessible par unité de masse (ou, plus rarement, de volume) du matériau. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide ou gazeuse, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Ces interfaces confèrent aux matériaux poreux, et notamment à ceux dont les pores ont une taille de quelques diamètres moléculaires, des propriétés d'adsorption et de catalyse qui font leur intérêt, sur le plan industriel comme académique. Leurs applications industrielles sont en effet très nombreuses, et couvrent plusieurs domaines différents. Les matériaux poreux sont utilisés notamment dans les procédés de séparation, de purification et de stockage de gaz, en catalyse hétérogène, comme supports pour l'échange ionique, comme agents déshydratants ou en tant que revêtements diélectriques. Pour citer quelques exemples spécifiques d'utilisations très répandues, les charbons actifs interviennent dans les procédés de séparation de l'azote et l'oxygène de l'air, ainsi que dans la séparation de l'hydrogène lors du recyclage du gaz produit dans les fours à coke. Les zéolithes sont employées en tant que capteurs de gaz polluants de l'atmosphère comme le SO₂, pour sécher des gaz réfrigérants, et dans des membranes échangeuses d'ions. Elles ont un rôle aussi dans la récupération des ions radioactifs lourds des eaux polluées.

À l'intérieur de la gamme extrêmement large des matériaux poreux, on peut rassembler les matériaux en familles selon trois grands types de classifications. On peut tout d'abord distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC (15):

- les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm.
- les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm.
- les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de "matériaux nanoporeux" regroupe les deux premières catégories (figure I 2)

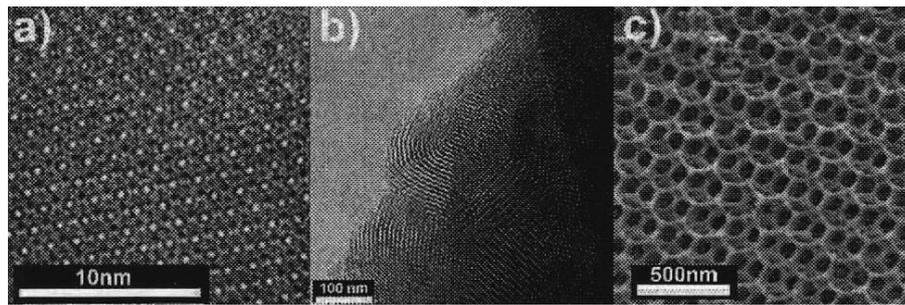


Figure I 2: Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).

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, le Vycor, les aérogels et les xerogels. Ils sont les plus nombreux et ils présentent une grande polydispersité dans la taille des pores dont la forme est irrégulière (figure I 3).

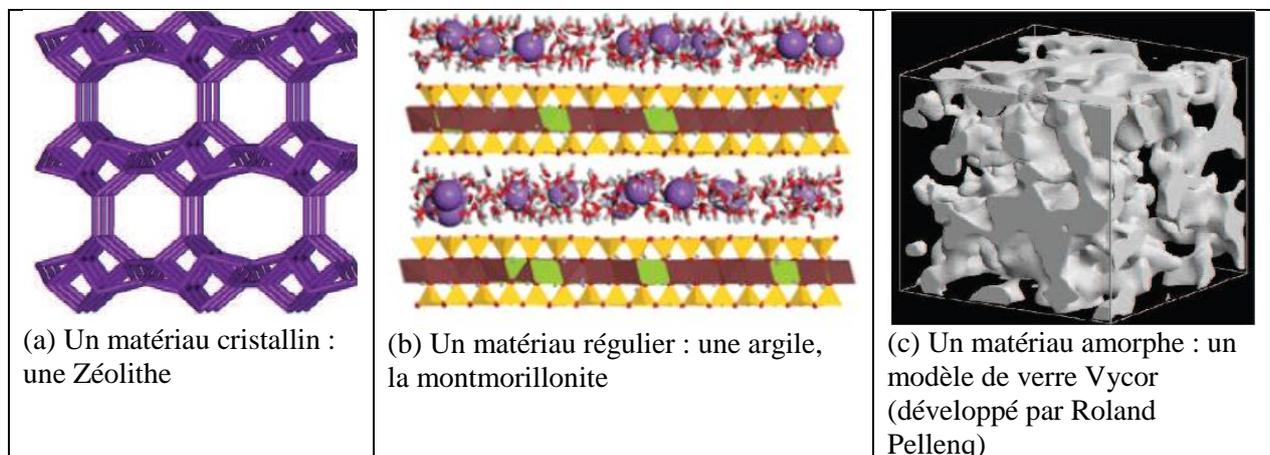


Figure I 3: Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes.

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 (AlPO₄) 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.

I-3) Les zéolithes :

Découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois A.F.Cronstedt (16) dans des roches basaltiques, Le terme zéolithe vient du grec zeo et lithos, qui signifient littéralement bouillir et pierre.

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallins appartenant à la classe des solides nanoporeux (dimension des pores inférieure à 5 nm). Parce que ce sont des matériaux cristallins, la forme et la taille de leurs cavités sont régulières. Elles sont constituées d'un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace de tétraèdres TO_4 (où T est un atome de silicium ou d'aluminium) connectés entre eux par leurs sommets (figure I 4).

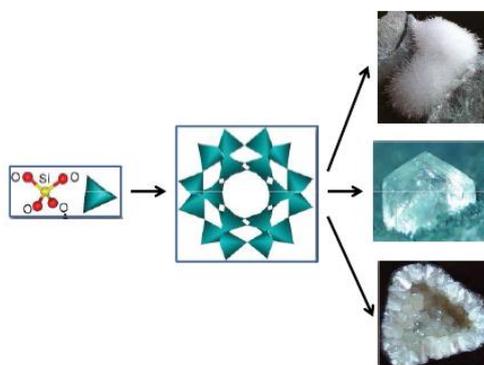


Figure I 4 : Représentation schématique de la structure des zéolithes, qui sont constituées d'un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace de tétraèdres SiO_4 , accompagnée de trois photographies de systèmes réels.

I-4) Les MOFs: Metal Organic Frameworks

Depuis une dizaine d'année, de nouveaux matériaux hybrides connaissent un intérêt croissant. Ces solides communément appelés Metal-Organic Frameworks ou MOFs sont construits par l'assemblage d'unités de construction inorganiques (composées de cations métalliques) et d'entités organiques également appelées ligands (Figure I 5).

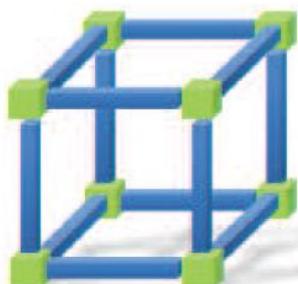


Figure I 5: Structure type d'un réseau de MOF (11), les ligands organiques en bleu relient entre eux les ions métalliques ou cluster en vert (partie inorganique).

Afin d'assurer des liaisons fortes avec la composante inorganique, le ligand organique doit posséder une charge ou un doublet d'électrons non liants (utilisation d'acides carboxyliques, d'acides phosphoniques, d'acides sulfoniques, d'imidazoles ou de composés mixtes...).

La grande diversité de cations et de ligands pouvant être utilisés conduit à une large gamme de matériaux aux topologies et aux diamètres de pores variés. Un changement de cation métallique permettra de modifier le nombre de coordinence, le mode de complexation et par conséquent, la structure du MOF. Le changement de la nature ou de la taille du ligand organique va permettre de changer le mode de connectivité avec le cluster inorganique et/ou la taille des pores. Ainsi, Yaghi et al. Montrent qu'il est possible de moduler la taille des pores sans changer la topologie de la structure (chimie isoréticulaire) (17). Cette caractéristique permettrait donc d'ajuster finement la taille des pores et la composition du matériau afin de trouver l'adsorbant idéal.

Les MOFs présentent également d'autres avantages tels qu'une stabilité thermique suffisante pour certaines applications en adsorption et la possibilité d'être fonctionnalisés (ajout d'un groupement fonctionnel sur le ligand organique).

I-4-1) Mode de coordination :

Les MOFs présentent une grande variété de structures. En effet, ces matériaux hybrides sont constitués de centres métalliques, auto-assemblés par des molécules organiques chélatantes, typiquement des ligands bis-, tri-, ou tétradentates tels que les carboxylates, les amines ou les phosphonates. Contrairement aux matériaux poreux purement inorganiques comme les zéolithes, les MOFs peuvent être synthétisés à partir d'une large gamme d'espèces métalliques. Généralement, les clusters inorganiques sont formés par des cations de métaux de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ...). Ainsi, en fonction du métal utilisé et de son degré d'oxydation le nombre de coordination peut varier de deux à sept conduisant à la formation de complexes métalliques de géométrie très différente qui peut être linéaire, tétraédrique, octaédrique ou encore pyramidale à base carrée notamment. Les lanthanides sont également utilisés car ils offrent une coordinence plus élevée que les métaux de transition permettant la formation de complexes de coordination où le cation lanthanide est entouré de sept à dix atomes donneurs.

Les molécules organiques utilisées comme ligands contribuent également, de par leur mode de coordination et leur nature chimique, à la grande richesse structurale des MOFs. Généralement, les ligands utilisés pour la synthèse des MOFs sont des polycarboxylates ou des molécules polyazotés (figure I 6). Les atomes d'oxygène de terminaison (atomes donneurs) du groupement carboxylate peuvent se coordonner à un cation métallique de différentes manières représentées sur la (figure I 7) conduisant ainsi pour un même couple métal/ligand à la formation de matériaux de structures très variées. Par exemple, le ligand organique 1,4-benzènedicarboxylate peut se coordonner de manière pontant ou bidenté au cation métallique Zn^{2+} conduisant ainsi à la formation de deux MOFs différentes, respectivement le MOF-2 (18) et le MOF-5.

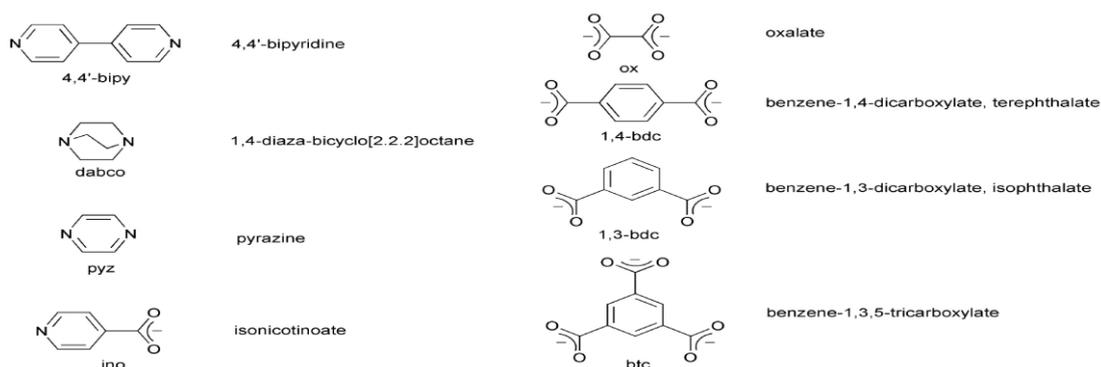


Figure I 6: Ligands organiques fréquemment utilisés pour la synthèse des MOFs (19).

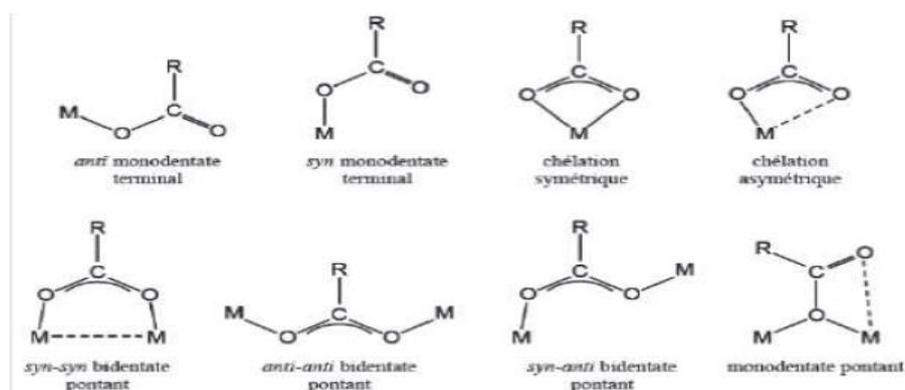


Figure I 7: Les différents modes de connections de l'acide carboxylique (11).

Il est également possible d'obtenir, à partir d'un même cluster inorganique et de deux ligands organiques de nature différente, des matériaux de structures cristallines (taille de pores et géométrie) et de propriétés d'adsorption très différentes comme illustré par le MOF-5 et le MOF-177 (figure I 8). Ainsi, en exploitant la grande richesse de la chimie organique associée à la versatilité de la chimie de coordination, une infinité de structures peut être imaginée, la seule limite étant la stabilité thermodynamique des phases obtenues.

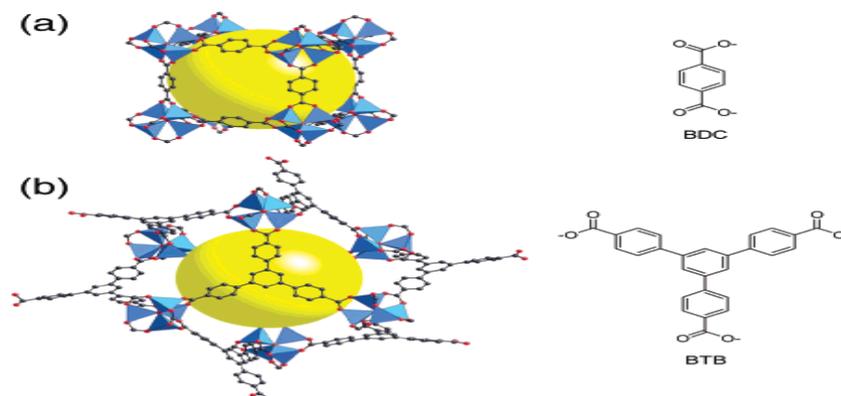


Figure I 8: Exemples de deux MOFs constituées d'un cluster d'oxyde de zinc de même géométrie de coordination. a) Structure de le MOF-5, formée avec un ligand carboxylate linéaire. b) Structure de le MOF-177 formée un ligand carboxylate trigonal (20).

Le concept d'unité secondaire (Secondary Building Units ou SBU) permet de rationaliser les structures des MOFs. (21- 26) 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. (La figure I 9) : présente La structure cubique de le MOF-5 formée par des unités secondaires octaédriques.

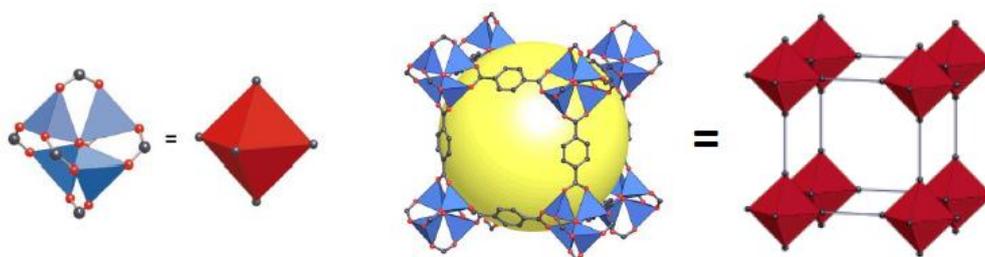


Figure I 9 : La structure cubique de le MOF-5 formée par des unités secondaires octaédriques (21).

Cette approche basée sur le concept de SBUs a non seulement permis de rationaliser les topologies des MOFs mais aussi d'orienter la synthèse de ces matériaux. En effet, dans la plupart des cas l'identification des conditions de synthèse conduisant à la formation d'une unité secondaire inorganique de géométrie spécifique permet de contrôler et de moduler la structure et les propriétés de le MOF formée par réaction d'auto-assemblage avec une unité organique donnée. Il est alors possible de prédire la structure et les propriétés d'adsorption par exemple des matériaux formés par combinaison de différentes SBUs inorganiques et de connecteurs organiques de forme variée. Une méthode numérique suivant l'approche combinatoire a été récemment développée par Snurr et coll. (27) Elle permet de générer informatiquement un grand nombre de MOFs à partir d'une bibliothèque répertoriant l'ensemble des unités moléculaires connues. Les propriétés physico-chimiques de ces MOFs hypothétiques sont ensuite étudiées par simulation moléculaire afin de prédire celle qui sera la meilleure candidate pour une application spécifique. Cette méthode a notamment permis d'identifier le NOTT-107, possédant une capacité d'adsorption du méthane importante.

En 2002, à partir de le MOF-5 une famille de 16 MOFs isoréticulaires (isorecticular MOFs, IRMOFs) possédant la même structure de réseau et dont la taille de pores et les propriétés varient en fonction du ligand organique utilisé a été développée par Yaghi et coll (28). La (figure I 10) présente les structures de cette première famille de MOFs isoréticulaires. Les IRMOFs-1 à -7 diffèrent par la fonctionnalisation du ligand benzénique utilisé tandis que pour les IRMOF-8 à -16 c'est la taille de pore des matériaux qui a été modulée par l'utilisation de ligands organiques de longueurs différentes. Cette famille de MOFs isoréticulaires illustre bien les deux principaux facteurs à l'origine de l'exceptionnelle variété structurale des MOFs qui sont la fonctionnalisation et le contrôle de la taille des pores.

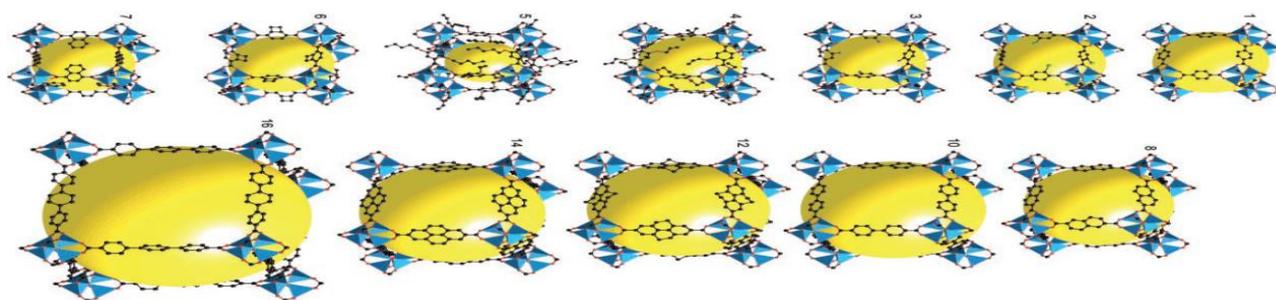


Figure I 10: Structure des IRMOFs-n (n=1-8, 10, 12, 14 et 16). Les IRMOFs (n=9, 11, 13 et 15) possédant un réseau interpénétré n'ont pas été représentées. Les polyèdres métalliques de zinc sont représentés en bleu, les atomes de carbone en noir, les atomes d'oxygène en rouge, le brome en vert (IRMOF-2) et les groupements amino en bleu (IRMOF-3). La sphère jaune représente le volume poreux de chaque structure (28).

I-4-2) La taille de pores et porosité des MOFs :

La possibilité de moduler la taille des pores des MOFs est un grand avantage par rapport aux matériaux poreux classiques. En effet, une large gamme de matériaux de taille de pore variable allant de quelques angströms, réseau poreux proche de celui des zéolithes, à plusieurs dizaines d'angströms (mésoporeux à petits pores) peut être obtenue.

Ces matériaux hybrides permettent alors de combler le vide existant entre les matériaux zéolithiques et les matériaux mésoporeux offrant ainsi de nouvelles opportunités d'applications comme par exemple les transformations catalytiques de grosses molécules (polyaromatiques, glycérides ...) ou bien l'encapsulation de systèmes moléculaires de grande taille tels que les protéines, principes actifs ou nano-particules, ou encore d'augmenter la capacité de stockage de gaz. Un nouveau champ de recherche portant sur la modulation et le contrôle de la taille des pores des MOFs a donc naturellement émergé.

La première intuition du chimiste fut d'utiliser des ligands organiques de longueurs de chaîne différentes de manière à obtenir des matériaux de nature chimique et de structure proches mais de taille de pore variable. La famille des IRMOFs présentée précédemment est la plus connue et la première publiée (figure I 10). Cette série de MOFs isoréticulaires est constituée de matériaux microporeux et mésoporeux dont la taille de pores varie de 4 Å à 19 Å (diamètre accessible = diamètre maximal de la molécule qui peut diffuser dans les pores).

On peut également citer l'exemple de le mesoMOF-1 qui possède un réseau non-interpénétré et une grande porosité avec une distribution de taille de pore homogène de 39 Å. (29) Néanmoins, la grande difficulté de cette stratégie réside dans la synthèse de matériaux stables et de porosité importante. En effet, l'utilisation de ligand de grande taille entraîne souvent la formation de matériaux possédant un réseau interpénétré (faible porosité) ou de porosité non permanente (instable sous activation).

Les solides possédant une porosité hiérarchique, micropores et mésopores, sont également très intéressants en vue d'améliorer les processus catalytiques souvent limités par la diffusion des molécules dans les sites actifs. En effet, l'accès au site actif (situé dans les micropores) peut alors se faire via les mésopores, permettant ainsi de réduire le temps de diffusion tout en gardant l'effet du confinement et la sélectivité des sites actifs. Une démarche expérimentale combinée à la simulation moléculaire (prédiction de structure cristalline) a permis d'isoler deux matériaux remarquables qui sont le MIL-100(Cr) et le MIL-101(Cr). (30, 31, 32, 33). Ces matériaux constituent deux exemples de solides hybrides présentant une porosité dite hiérarchique en raison de la présence de deux types de pores de dimension différente (figure I 11).

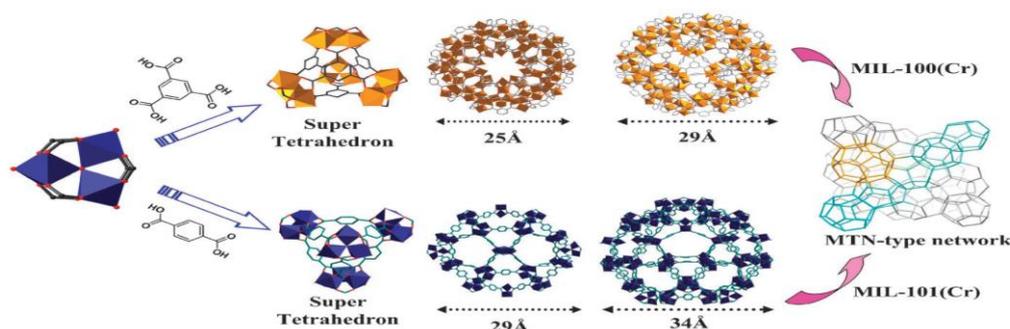


Figure I 2 : Structure du MIL-100 (Cr) et du MIL-101 (Cr). La brique inorganique constituée d'octaèdres de chrome et les ligands organiques (1, 3,5-BTC pour le MIL-100 et 1,4-BDC pour le MIL-101), les "super tétraèdres" formés, les deux mésopores du MIL-100 et du MIL-101 et la topologie du réseau ainsi formé (30).

Les unités secondaires inorganiques constituées par des octaèdres métalliques de chrome liés entre eux par les ligands organiques forment des micropores appelés "super tétraèdres" (8.7 Å pour le MIL-101 et 6.6 Å pour le MIL-100). Ces super tétraèdres s'auto-assemblent pour former un réseau poreux de topologie MTN par analogie avec les zéolithes et constitué de deux types de mésopores. La taille des mésopores varie respectivement pour le MIL-100(Cr) et le MIL-101(Cr) de 25 Å à 29 Å pour les petites cages et de 29 Å à 34 Å pour les grandes cages. Pour donner une idée de la taille de ces pores, la grande cage de le MIL-101(Cr) pourrait accueillir jusqu'à 64 fullerènes.

La porosité des MOFs à l'issue de l'étape de synthèse peut être occupée par les molécules de solvants, des réactifs de départ ou des produits de la synthèse. L'accès aux pores se fait en éliminant par activation thermique sous atmosphère contrôlée ces molécules. Cependant, tous les matériaux ne réagissent pas de façon analogue à ce retrait. Ces différences de comportement des MOFs au cours de l'élimination de ces molécules hôtes est la base de la classification des MOFs proposé par Kitagawa (5).

Outre les solvants résiduels et l'eau non liée éliminés lors de l'activation, les pores de certains MOFs (34, 35) contiennent de l'eau coordonnée aux cations métalliques. L'élimination de ces molécules entraîne la création de sites métalliques insaturés (Unsaturated Métal Sites) accessibles pour l'adsorption. Ce paramètre est l'un des plus étudié de la littérature car L'instauration du centre métallique insaturé fournit des sites d'adsorption où les interactions spécifiques sont favorisées.

I-4-3) La flexibilité structurale :

En 1998, Kitagawa (5) proposa de classer les matériaux hybrides organiques-inorganiques en trois catégories en fonction de leur comportement vis-à-vis de l'adsorption et de la désorption de molécules (figure I 12).

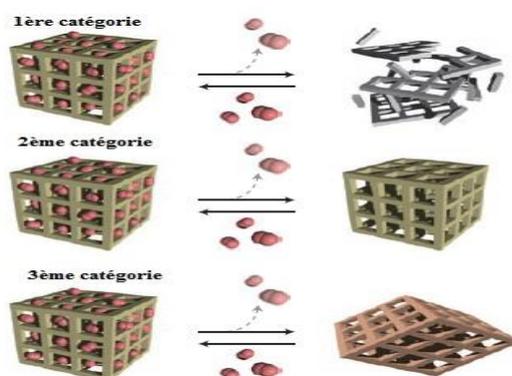


Figure I 12 : Les trois catégories de MOFs dans la classification proposée par Kitagawa (5).

Les matériaux de la première catégorie possèdent une porosité dite non permanente dans le sens où lors de la désorption des molécules de solvant présentes dans les pores à l'issue de la synthèse, le matériau s'effondre. La seconde catégorie regroupe des matériaux dont la structure cristalline est assez stable et qui garde la même porosité lors de l'adsorption et de la désorption de molécules. Ces matériaux sont considérés comme essentiellement rigides (analogues des zéolithes) et présentent généralement une bonne stabilité thermique et mécanique. La dernière catégorie est sans doute la plus intéressante puisque les Soft Pore Crystals présentent une structure poreuse flexible (ou "dynamique") qui répond de manière réversible à des stimuli externes tels que la température (36), la pression mécanique (37), l'adsorption de gaz ou de liquides (38, 39), ou la lumière (40).

Par contraste avec les zéolithes dont le réseau cristallin est formé par des liaisons covalentes fortes Si-O et qui par conséquent présentent une flexibilité très limitée, les MOFs présentent une large flexibilité intrinsèque inhérente à leur nature hybride organique-inorganique. (41) En effet, leur structure cristalline est formée à la fois par des liaisons covalentes fortes (liaisons chimiques des ligands organiques) et des liaisons de nature plus faibles (liaisons de coordination, π -stacking, liaisons hydrogène ...) à l'origine de la flexibilité du matériau. Cette variation de la structure cristalline peut se manifester localement ou être étendue à l'ensemble du réseau cristallin. La (figure I 13) présente différents modes possibles de flexibilité des MOFs ainsi qu'un exemple de matériau présentant chaque type de flexibilité.

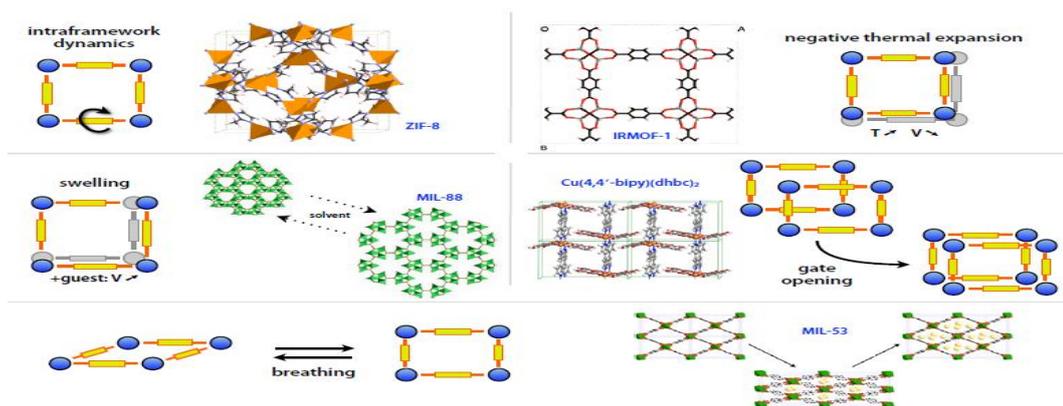


Figure I 13 : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration (41).

Un grand nombre de MOFs présentent une flexibilité locale de leur charpente cristalline sans modification notable de la structure. Cette flexibilité est due au degré de liberté de mouvement des ligands organiques, comme par exemple les mouvements de torsion et de flexion de la chaîne carbonée. C'est notamment le cas des ligands dicarboxylates qui entrent dans la composition d'un certain nombre de MOFs. Les ZIFs présentent également une structure dynamique intrinsèque induite par la libre rotation des ligands imidazolates autour de leur position d'équilibre tout en maintenant l'angle métal-imidazolate-métal fixé à une valeur d'environ 145° (42).

D'autres matériaux tels que les IRMOFs présentent une contraction homogène de leur volume en réponse à une augmentation de la température, phénomène connu sous le nom de dilatation thermique négative (43).

Les Soft Porous Crystals présentent quant à eux une extraordinaire flexibilité qui implique non plus des déformations locales mais une modification structurale de grande amplitude sous l'effet d'une contrainte extérieure(39). Ils regroupent les trois catégories suivantes :

Pour certains matériaux on observe en présence de certaines molécules de solvant un "gonflement" continu de la structure. Par exemple, le volume des matériaux de la famille MIL-88 peut atteindre jusqu'à 270% du volume initial en présence de lutidine (44, 45). La flexibilité de certaines MOFs peut se manifester sous la forme d'une bi- ou multi stabilité. On observe alors en réponse à un stimulus externe des transitions structurales entre ces différentes structures métastables du matériau. Certains matériaux présentent un phénomène dit de gate opening, qui implique une transition structurale entre une structure initialement non poreuse, et une structure plus ouverte (poreuse) en présence d'une certaine pression de gaz (46). Ce type de flexibilité est souvent due aux mouvements des ligands organiques ou au déplacement d'un sous-réseau dans le cas de matériaux présentant un réseau interpénétré.

— Sous l'adsorption de certains gaz dans une gamme limitée de température, les matériaux de la famille MIL-53 présentent quant à eux une double transition structurale caractéristique d'un phénomène de

"respiration", le matériau passe alors d'une structure ouverte à une structure fermée puis à nouveau à la structure ouverte initiale (47). La transition structurale est accompagnée d'une forte diminution du volume du matériau qui peut atteindre jusqu'à 40% en fonction de l'espèce adsorbée.

I-5) Synthèse des MOFs :

Ces matériaux hybrides sont synthétisés à partir d'un précurseur métallique (sels métalliques généralement) dissout en solution en présence de la forme acide du ligand. Cette synthèse est obtenue par chauffage progressif, sous pression autogène de ces réactifs. Dans ces conditions, si le milieu réactionnel contient de l'eau la synthèse est dite hydrothermale ou solvothermale dans le cas contraire. En milieu non aqueux, différents solvants tels que le DMF, le THF sont utilisés. Les réactifs sont introduits dans un insert en téflon (autoclave).

Différents paramètres tels que la température et le temps de chauffage, la concentration, les quantités de solvant, la nature du précurseur, le pH sont à faire varier pour obtenir le matériau désiré. Après la cristallisation, les étapes de filtration et de séchage sont mises en œuvre pour obtenir le produit final avec le moins d'impuretés résiduelles. Généralement le temps nécessaire à l'obtention de MOFs par ces méthodes solvothermales ou hydrothermales est de l'ordre de 4 jours pour certains matériaux.

D'autres méthodes de synthèse se sont développées ces dernières années telles que la synthèse assistée par micro-onde (48) permettant de réduire la durée de chauffage et également d'augmenter le rendement. La synthèse par voie électrochimique (49) a pour avantage l'absence de contre-ions, elle permet d'obtenir des MOFs avec très peu d'impuretés. Plus récemment est apparue la synthèse par broyage mécanique (50).

I-6) La caractérisation :

En raison de la nature cristalline des MOFs, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité des MOFs est la diffraction de rayons X, que ce soit sur monocristal si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante, ou sur poudre. La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille. Des mesures d'adsorption d'azote à 77 K, selon la méthode BET (51), sont également effectuées systématiquement après synthèse pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon. Des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment CO₂ et CH₄) à basse pression (inférieure à 1 bar) font également partie des techniques classiques de caractérisation. Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons (52), sont souvent plus rares car elles nécessitent des équipements moins courants.

Enfin, si les techniques de spectroscopie plus avancées (EXAFS, XANES et XPS) sont fort utiles pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques, des spectroscopies plus classiques (UV-visible, IR et Raman) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau (53).

I-7) Les applications industrielles :

Les MOFs constituent une nouvelle classe de matériaux dont les propriétés physico-chimiques exceptionnelles en termes de porosité (volume et surface accessibles, taille et forme de pores), de chimie de surface interne et de flexibilité offrent un large panel d'applications potentielles très prometteur. Certaines MOFs présentent par exemple des propriétés de luminescence très intéressantes permettant d'envisager une application de ces matériaux comme capteurs chimiques.

Les MOFs apparaissent comme des matériaux capables de relever les nouveaux défis de l'industrie chimique dans des domaines très variés tels que la séparation, la purification et le stockage de gaz (54), La catalyse (55,56) ou la médecine (57). Au vu de ces nombreuses applications potentielles, BASF a récemment commence la production à l'échelle industrielle de certaines MOFs commercialisés sous le nom de Basolite. Aujourd'hui, les recherches se concentrent sur le développement de procédés efficaces tirant parti des remarquables propriétés des MOFs pour aller vers une utilisation à l'échelle du procédé.

I-7-1) Séparation, purification et stockage gazeux :

Si aujourd'hui, les matériaux poreux inorganiques tels que les charbons actifs, les gels de silice ou les zéolithes sont très largement utilisés comme adsorbants dans ces procédés industriels, les MOFs apparaissent comme des matériaux très prometteurs pour leur succéder. En effet, les procédés de séparation par adsorption sont souvent basés sur la différence d'interaction entre les molécules d'adsorbat et le matériau poreux adsorbant, ce sont donc les propriétés physico-chimiques du matériau qui vont déterminer les performances du procédé. Ainsi, les propriétés uniques qu'offrent les MOFs (modulation de la taille et de la nature chimique des pores, flexibilité structurale) combinées à leur grande surface spécifique en font des candidates idéales pour la séparation, la purification et le stockage de gaz.

Les MOFs peuvent être utilisés pour purifier des mélanges gazeux, c'est-à-dire 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 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. Sa capacité d'adsorption étant de 70 g de THT par litre d'adsorbat, elle dépasse d'un ordre de grandeur celle des charbons actifs actuellement utilisés dans l'industrie. (58) les MOFs

peuvent être utilisés pour stocker les gaz, en raison de leurs structures et de l'accessibilité à tout leur volume. Ils ont permis d'atteindre des volumes spécifiques de gaz stockés jamais atteints jusque-là. Ces capacités dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du matériau (structure, porosité). La figure I 14 compare les capacités d'adsorption du méthane des deux différents MOFs, la CuBTC et le MOF-177, à celles d'un charbon actif et d'une simple bouteille à température ambiante et jusqu'à 200 bar. Les matériaux poreux présentent un comportement non linéaire et à $P = 150$ bar la capacité de la Cu-BTC dépasse celle du charbon actif de 35% environ.

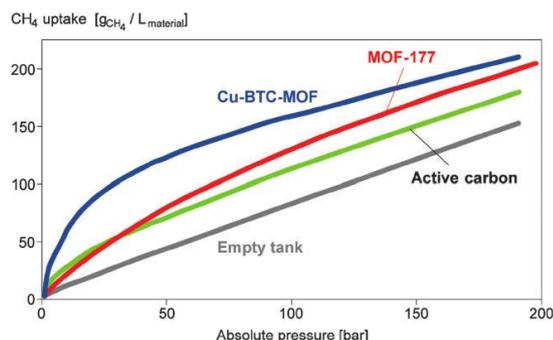


Figure I 14 : Comparaison des capacités de stockage du méthane de différents systèmes poreux : le MOF Cu-BTC (en bleu), le MOF-177 (en rouge) et le charbon actif (en vert).

(59).

I-7-2) Catalyse hétérogène :

La catalyse hétérogène joue un rôle fondamental dans l'industrie de nos jours : il est estimé qu'elle intervient dans environ 9 procédés chimiques sur 10 (60). Les catalyseurs à base de MOFs, en raison de leur surface spécifique élevée, présentent une densité importante de sites actifs par volume de matériau (61) qui devrait se traduire par une meilleure efficacité catalytique par rapport aux catalyseurs traditionnels.

Les MOFs peuvent être utilisés en catalyse hétérogène de trois manières différentes. Tout d'abord, certaines structures sont simplement utilisées comme des matrices dans lesquelles on insère un site actif qui n'appartient pas à le MOF. Par exemple, de l'argent inséré dans les pores du MOF-5 est utilisé comme catalyseur de la réaction d'époxydation du propylène (à partir de propylène et dioxygène), et le platine dans le même matériau permet la synthèse du peroxyde d'hydrogène (à partir de dioxygène et dihydrogène) selon deux brevets déposés par BASF (62 ,63). Toujours dans le MOF-5, le groupe de Roland Fisher à Bochum utilise le cuivre et le palladium respectivement dans les réactions de synthèse de méthanol en utilisant le gaz de synthèse et de réduction du cyclooctène en présence d'hydrogène (64).

Une autre approche consiste à utiliser un centre métallique de le MOF comment site catalytique, auquel cas le MOF directement issue de la synthèse est le catalyseur, sans modification de structure. Cette approche est plus compliquée, car elle nécessite en amont une bonne connaissance de l'activité catalytique du métal utilisé et peut se heurter aux difficultés de synthèse qui feront que le site catalytique souhaité peut être dur à intégrer dans un MOF.

À titre d'exemple, le système $Rh_2(M^{2+}TCPP)_2$ avec $M^{2+} = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ et Pd^{2+} est utilisé dans la réaction d'hydrogénation à partir de propène et hydrogène (65) ou de but-1-ène et hydrogène (66).

Enfin, le site catalytique peut être créé à l'intérieur d'un MOF ex novo. Dans le cas de le MOF CuBTC, par exemple, les unités $Cu_3(BTC)_2$ peuvent être activées en éliminant une molécule d'eau apicale par chauffage du matériau issue de la synthèse. Le cation Cu^{2+} devenu sous-coordonné forme un pont avec un oxygène donneur d'une sous-unité voisine. Sur ce site fortement réactif se font les réactions d'isomérisation de l'oxyde de pinène et de la cyclisation du limonène (67).

I-7-3) Capteurs chimiques :

Les propriétés de luminescence des MOFs peuvent être liées soit à la présence de ligands aromatiques ou fonctionnalisés par un groupement conjugué, soit à la présence de cations lanthanides.

Ces propriétés de luminescence combinées à la flexibilité de certaines MOF ouvrent des nouvelles perspectives d'applications très intéressantes. En effet, la transition structurale d'un matériau induite par l'adsorption d'une molécule cible modifierait sensiblement les propriétés d'émission du matériau, et permettrait sa détection. Ces propriétés de luminescence sont particulièrement intéressantes pour la détection d'explosifs. Par exemple, le $Zn_2(bpdc)_2(bpee)$ est capable de détecter à la fois le 2,4-dinitrotoluène (DNT) (un indicateur volatile du 2,4,6-trinitrotoluène-TNT) et le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane (DMNB), molécules entrant dans la composition des explosifs. En effet, cette MOF luminescente adsorbe rapidement (environ 10 secondes) et de manière efficace et réversible ces deux molécules cibles. L'adsorption induit alors un changement des propriétés d'émission de la MOF et permet la détection (68).

Le MOF luminescent $[Zn_2(oba)_2(bpy)]_{3,DMA}$ s'est également révélé être un matériau très efficace pour la détection de molécules explosives et aromatiques par un phénomène de quenching de fluorescence (69).

I-7-4) 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 (71).

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 le 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 I 15 en haut) (71).

Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque. Le ligand organique peut être une molécule bioactive qui sera reléguée dans l'organisme lors de la dégradation du matériau comme illustré par le bio-MIL-1, MOF bioactive, formée à partir de l'acide nicotinique, principe actif libéré en milieu

physiologique (figure I 15, en bas) (72). Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale.

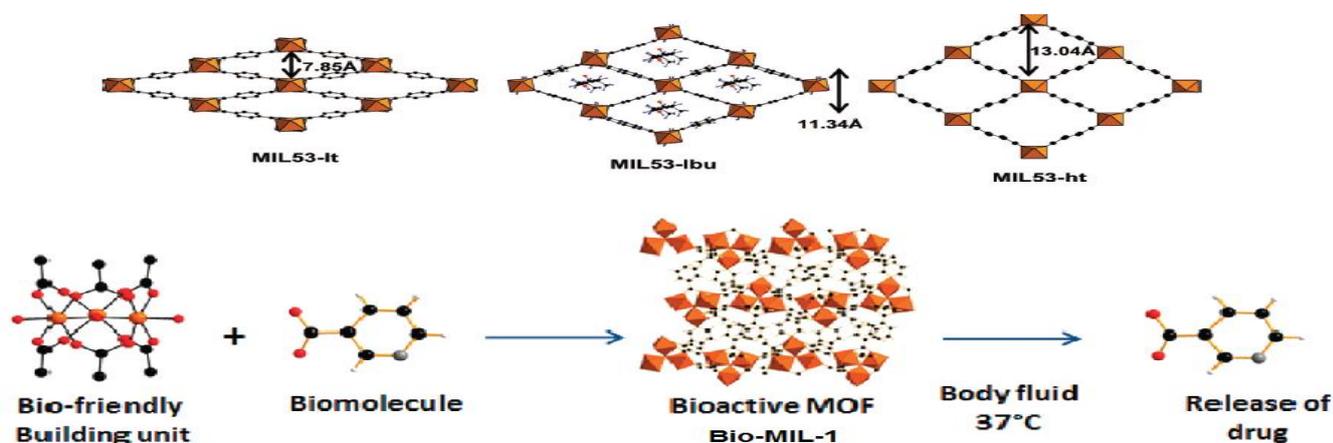


Figure I 15 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut : le MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de le bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme.

I-8) MIL-53 (Fe, Al) :

Le MIL-53(Al) (73) a été synthétisé en 2004, et le MIL-53(Fe) (74) a été synthétisé en 2005, les deux sont synthétisé par G.Férey.

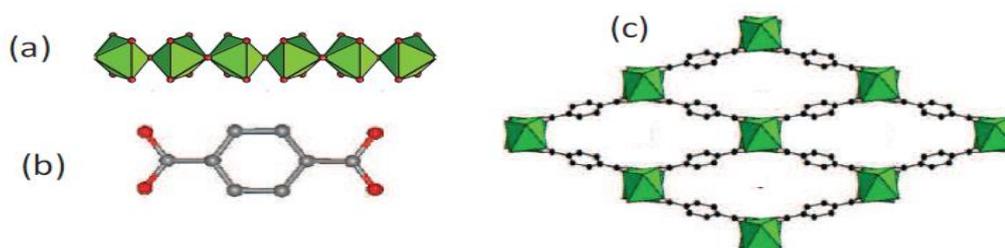


Figure I 16 : Représentations de la chaîne d'octaèdres métalliques MO₄(a) et du ligand téréphtalate (b) qui constituent la structure(c) du MIL-53 (M=Al, Fe). En vert les octaèdres métalliques et en rouge les atomes d'oxygène permettant de les lier entre eux pour former des chaines infinies.

I-8-1) Description des structures et propriétés de flexibilité :

Ces matériaux développés à l'institut Lavoisier présentent des structures identiques et sont considérés comme des isotopes avec la même topologie structurale. Dans cette structure, les chaînes inorganiques d'octaèdres de cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} pour les MIL-53 sont reliées entre elles par des ligands téréphtalates. Ces parties inorganiques et organiques sont liées entre elles par des liaisons fortes formant ainsi une charpente tridimensionnelle qui fait apparaître des pores (canaux) à une dimension. Par leurs sommets adjacents, les octaèdres $\text{M}^{3+}\text{O}_4(\text{OH})_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}$) mettent en commun leurs groupements hydroxyles ($\mu_2\text{OH}$) permettant de former des chaînes infinies. Cette différence notable au niveau de la connexion des octaèdres entre eux est à l'origine de la différence au niveau de la rigidité ou non de la structure.

Les MIL-53 présentent des propriétés de flexibilité structurale qui permettent de modifier réversiblement la taille et donc le volume des pores en fonction des molécules adsorbées. Ce phénomène aussi appelé "respiration" est notamment observé sur la structure du MIL-53 avec l'eau lors du processus de déshydratation/hydratation de ce matériau. Ce phénomène de transition de structure est observé pour les différents MIL-53 quel que soit le cation métallique. Cependant, selon le cation métallique les structures mises en jeu seront différentes. En effet, pour une même molécule hôte donnée (par exemple eau), cette contraction/expansion réversible des pores ne suit pas la même évolution d'ouverture et fermeture pour le MIL-53(Al) et le MIL-53(Fe) (figure I 17).

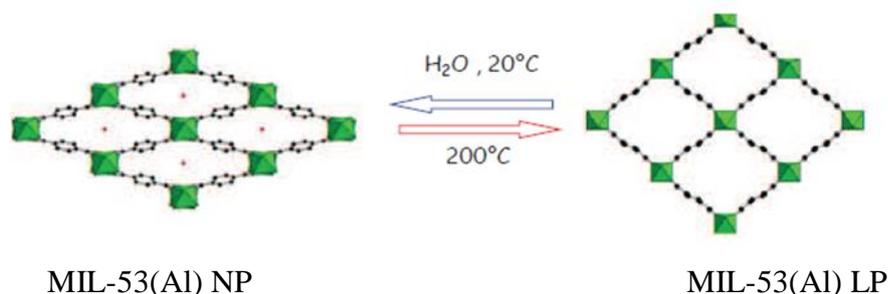


Figure I 17 : Transition de phase LP/NP observée par hydratation (à 20°C) du MIL-53(Al). La transition inverse NP/LP est obtenue par chauffage à 200°C.

Après activation par traitement thermique, le MIL-53(Al) est parfaitement anhydre, sa structure est ouverte. Lors de l'adsorption sur ce solide, les molécules adsorbées interagissent avec le solide dont les pores adoptent une forme plus fermée la phase dite Narrow Pore (notée NP). Lorsque la phase est saturée avec l'adsorbable, la phase obtenue est la phase « Large Pore » (notée LP).

D'après l'étude de Liu et al (75) a montré que la transition structurale entre la forme LP et NP peut être observée pour le MIL-53(Al) sans la présence d'un adsorbat, mais simplement en faisant varier la température.

D'après (76) On s'attend à ce que la transition de la phase LP à la phase NP se produit si on applique une pression suffisamment élevée au MOF. Ainsi ils ont utilisé un appareil de prosimètre au mercure pour créer

une pression isostatique autour des particules du MIL-53(Al). La variation du volume en fonction de la pression présente une marche pouvant être assimilée à la transition de la phase LP à la phase NP sous l'effet de la pression. Cette transition due à la pression est réversible mais présente une hystérésis, comme dans le cas de la transition induite sous l'effet de la température. De plus, la phase NP pore est toujours la plus stable thermodynamiquement à basse température, tandis que la phase large pore est stabilisée à haute température.

En revanche, l'analogue MIL-53(Fe) présente un comportement différent avec au contraire une contraction des pores lorsque le solide est déshydraté, il se trouve dans une phase fermée appelée « Closed Pore » (notée CP). Cette phase n'est pas observée pour le MIL-53(Al). En fonction des molécules adsorbées différentes formes peuvent être adoptées: intermédiaire I et II (notée INT 1 et 2), la seconde correspondant à la forme NP des analogues MIL-53(Al). La forme la plus ouverte observée est la phase LP (figure I 18).



Figure I 18: Les différentes phases identifiées pour le MIL-53(Fe). En présence d'eau dans ses pores la phase INT1 est observée qui se transforme en CP par chauffage à 150°C. En présence de molécules hôtes les phases LP, INT2(ou NP) sont observées.

I-8-2) Les propriétés cristallographiques de MIL-53 (Al) et (Fe) :

La formule	Al(OH) (BDC)	Fe(OH) (BDC)
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	P_{nma}	C_{2c}
a (Å)	17.129	21.26
b (Å)	6.628	6.57
c (Å)	12.182	6.84
Diamètres de pores (Å)	7.3 x 7.7	6.759

Tableau I 1 : Les propriétés cristallographiques de MIL-53(Al) et (Fe) (73,77).

I-8-3) Les applications de MIL-53 (Al) et MIL-53 (Fe) :

Les principales applications des MIL-53(Al) et MIL-53(Fe) c'est l'adsorption, Par exemple adsorption des isomères du xylène et de l'éthylbenzene, Adsorption de n-alcans (76) pour les MIL-53(Al) et MIL-53 (Fe). Pour MIL -53(Al) adsorption du Xenon, CO₂ et CH₄.

I-9) MIL-101(Fe) :

Le MIL-101 a été synthétisé en 2005 par Férey et al. (78), et le MIL-101(Fe) a été synthétisé en 2009 par Taylor-Pashowet al (79).

I-9-1) Description des structures :

Fe MIL-101 peut avoir une structure cristalline de zéotype rigide, C'est un MOF mésoporeux constitué de fer téréphtalate présentant de très grands pores et une surface spécifique exceptionnelle pouvant atteindre les 3200 à 3400 m²/g. Il se présente sous la forme de supers tétraèdres qui s'assemblent pour édifier deux types de cages (figure I 19). Le super tétraèdre lui-même présente un caractère microporeux puisqu'il possède des pores de 8.7 Å de diamètre édifié à partir de trois trimères de fers reliés via les atomes d'oxygène pontant des ligands téréphtalates. La première cage de 29 Å de diamètre est bâtie à partir de l'assemblage de fenêtres pentagonales de 12 x 12 Å. La seconde cage, plus grande de 34 Å de diamètre, est constituée par l'arrangement alternatif de ces mêmes fenêtres pentagonales (12 x 12 Å) et d'autres hexagonales (14,7 x 16 Å). Fe-MIL-101 est stable jusqu'à 180 C°, MIL-101(Fe) est dégradé rapidement en présence d'eau à température ambiante.

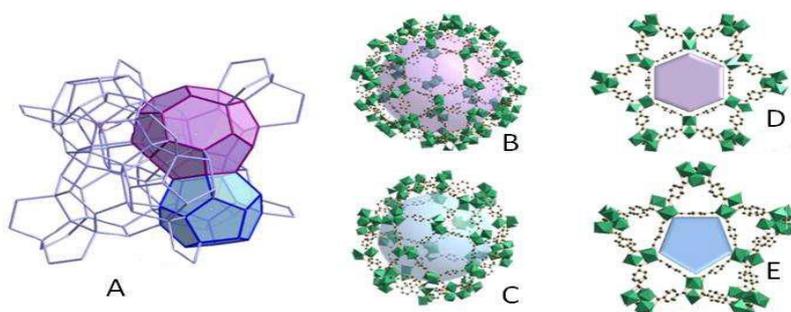


Figure I 19 : MIL-101 avec en vert les trimères de fer reliés par les atomes d'oxygène des ligands BDC. A: Vue schématique du MIL-101 et de ses 2 types de cages; B : en violet cage de 34 Å; C : en bleu cage de 29 Å; D : en violet fenêtre hexagonale; E : en bleu fenêtre pentagonale.

I-9-2) Propriété cristallographique de MIL-101(Fe) :

Formule	Système cristallin	Groupe d'espace	a (Å°)	Taille des pores (Å°)
Fe ₃ O [C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂] ₃ .X.nH ₂ O (X=Cl)	Cubique	F _{d-3m}	89	29-34

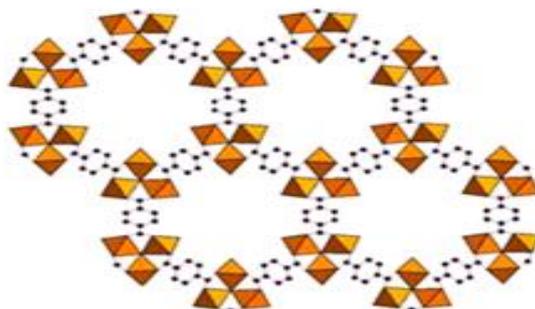
Tableau I 2 : Les propriétés cristallographiques de MIL-101 (Fe) (78).

I-9-3) Les applications :

La principale application de MIL-101(Fe) est la catalyse : Oxydation de Cyclohexane (80), Oxydation d'Anthracène (80) et oxydation d'alcènes (81).

I-10) MIL-88B(Fe) :

Le MIL-88B-(Fe) a été synthétisé en 2004 par Serre et al (Figure I 20).



La figure I 20 : Structure de MIL-88B(Fe).

I-10-1) Description de structure :

Ces composés sont typiquement construits à partir de trimères d'octaèdres de fer, c'est-à-dire trois atomes de fer connectés par un oxygène centrale et par six fonctions carboxylates connectant deux à deux les atomes de fer ; une molécule d'eau terminale, coordonnée à chaque atome de fer vient ensuite compléter la coordinence octaédrique du métal. Ces trimères sont ensuite reliés entre eux par l'acide téréphtalique pour former les solides MIL-88B, (82) près l'arrangement entre les trimères constitutifs de la structure, chaque trimère est relié à six autres trimères, trois en dessous et trois au-dessus, par les dicarboxylates ce qui conduit à la formation de cages bipyramidales de trimères. Au sein de ces cages, la connexion entre trimères s'effectue uniquement selon l'axe c et l'absence de tout lien dans le plan (ab) est à l'origine de la flexibilité (figure I 21).

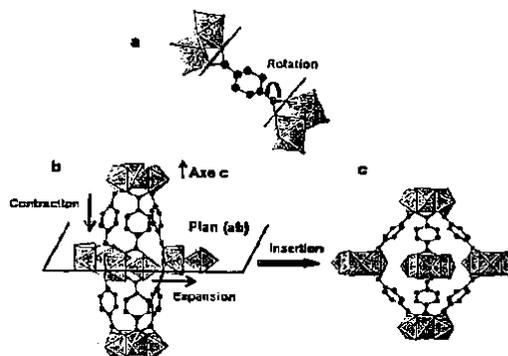


Figure 58

La figure I 21: Représente un schéma explicatif de la flexibilité dans les phases hybrides MIL-53 (a) et MIL-88 (b et c).

I-10-2) Propriété cristallographique de MIL-88B(Fe):

Formule	Système cristallin	Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	Taille de pores (Å)
$\text{Fe}_3\text{O} [\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CO}_2)_2]_3 \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X=Cl)	Hexagonal	p-62c	9.6	19.1	< 3

Tableau I 3 : Les propriétés cristallographiques de MIL-88B (Fe) (83).

I-10-3) Les applications :

La principale application est l'adsorption des gaz tels que, l'adsorption de NO, CO₂ et CH₄ (84).

II) Partie Expérimentale

Synthèse et caractérisation des MOFs

II-1) Produit chimiques utilisés :

Le nitrate d'aluminium :

Formule brute : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Masse moléculaire : 375.134 (nanohydrate) g/mol.

Température d'ébullition : nanohydrate 135°C.

Acide 1,4-benzenedicarboxylique (L'acide téréphtalique) (H_2BDC):

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$

Masse moléculaire : 166.1308 g/mol.

Température de fusion : 402°C.

Chlorure de fer :

Formule brute : FeCl_3 .

Masse moléculaire : 162.204 g/mol.

Température d'ébullition : 315°C.

Le *N, N*-diméthylformamide (DMF) :

Formule brute : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

Masse moléculaire : 73.093 g/mol.

Température d'ébullition : 153°C.

Tous les produits ont été utilisés sans purification.

II-2) Mode opératoire :

Pour les différentes synthèses hydrothermales et solvothermale des MOFs (MIL-53(Al) et MIL-53(Fe) et MIL-101(Fe) et MIL-88B(Fe)) sont effectuées dans l'autoclave représenté sur la figure (II 1) avec un volume maximal de 45 ml, L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales et solvothermale.

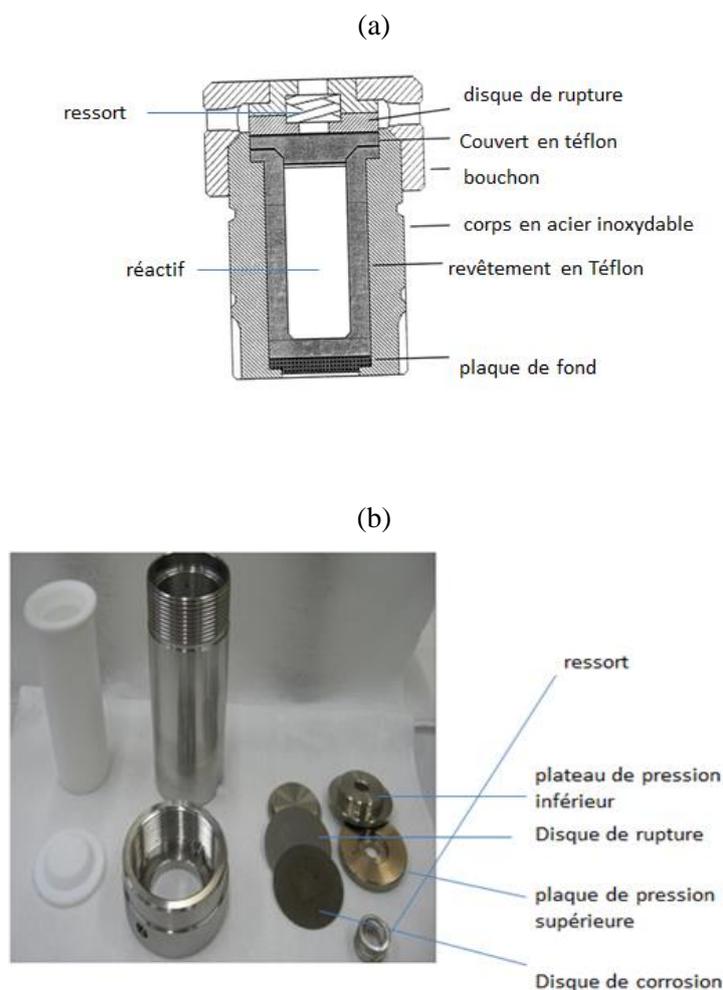


Figure II 1 : (a) Représentation schématique d'un autoclave, (b) un autoclave.

II-3) Techniques d'analyses :

II-3-1) Spectrophotométrie Infra-Rouge :

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présente dans une molécule, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations sur leur conformation et leur éventuelle interaction.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} et sur un spectrophotomètre Matison Genes sur pastilles de KBr, disponible au laboratoire LCIE

II-3-2) Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes, d'établir la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon, et de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à l'empilement de plans atomiques identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance est nommée distance réticulaire d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal.

Les spectres DRX des différents MOFs ont été enregistrés dans un domaine de 2θ entre 1° et 70° , le pas est de 0.02, le temps est de 0.25 s. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil de diffraction de rayon X, du laboratoire de chimie des polymères (université d'El-Sénia département de chimie) à Oran.

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus sur un diffractomètre AXS D8 ADVANCE BRUKER travaillant avec une longueur d'onde $\lambda=1.5418\text{\AA}$ avec une anticathode au cuivre, disponible au laboratoire Chimie des Polymères (Es-Senia Oran).

II-4) Synthèse :

Les nanoréseaux métallo-organiques sont habituellement synthétisés par la réaction des précurseurs des parties devant le constituer. En général, pour la partie inorganique, on choisit le nitrate ou le chlorure du métal désiré. Pour la partie organique, il s'agit plutôt de la forme acide du ligand ou du ligand lui-même. Par exemple, dans le cas où on voudrait faire un réseau métallo-organique à base d'aluminium (Al^{3+}) et de téréphtalate, on pourrait opter pour du nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et de l'acide téréphtalique (H_2BDC).

II-4-1) Principes de synthèse :

La synthèse des MOFs à ceci de particulier est que leur insolubilité dans les solvants, quels qu'ils soient, oblige la présence d'une seule étape. Il est donc crucial de bien choisir les précurseurs de façon à ce qu'ils contiennent déjà tous les attributs nécessaires à l'assemblage de la structure voulue. On nomme ce type de synthèse la «synthèse réticulaire » Elle se base sur la chimie donneur-accepteur.

L'objectif de notre travail est de synthétiser des MOFs dérivés d'aluminium et de fer benzendicarboxylate. L'étude bibliographique sur ce type de MOF a révélé l'existence de nombreux composés distincts obtenus par les mêmes réactifs selon des conditions opératoires différentes.

II-5) MIL -53 (Al) :

II-5-1) Synthèse :

Le MIL-53(Al), ou Al(OH) (BDC), a été synthétisé selon la littérature (73) en mélangeant du nitrate d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.375g, 1 mmol) et de l'acide téréphtalique H_2BDC (0.083 g, 0.5mmol) et de l'eau distillée (7.5 ml, 80 mmol) dans une bombe réactionnelle en acier, sous pression autogène pendant 3 jours à 220°C . La poudre blanche obtenue a été filtrée et rincée avec de l'eau distillée, puis séchée à l'air. (figure II 2 (b)).

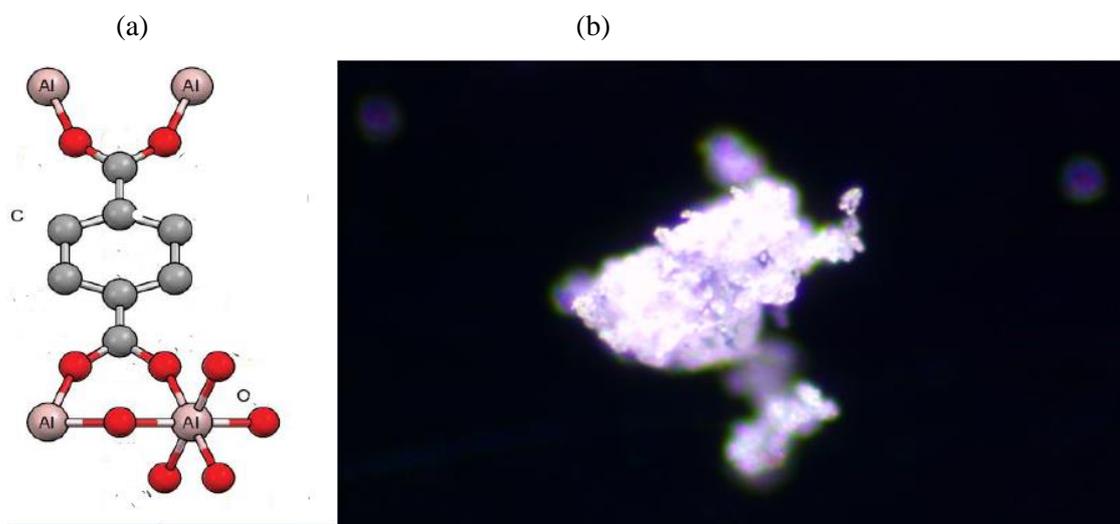


Figure II 2 : (a) La structure de MIL -53-(Al), (b) la poudre cristalline obtenue.

II-5-2) Caractérisation :

II-5-2-1) Spectroscopie infrarouge :

La figure II 3 montre le spectre IR d'acide téréphtalique. La figure II 4 montre le spectre IR du composé synthétisé et la figure II 5 montre le spectre de littérature.

On comparant les spectres des MOFs avec celui du ligand nous remarquons un déplacement bathochrome des principales bandes caractéristiques qui confirme la présence du métal.

Le spectre de MIL-53(Al) de la littérature et expérimental sont quasiment identiques.

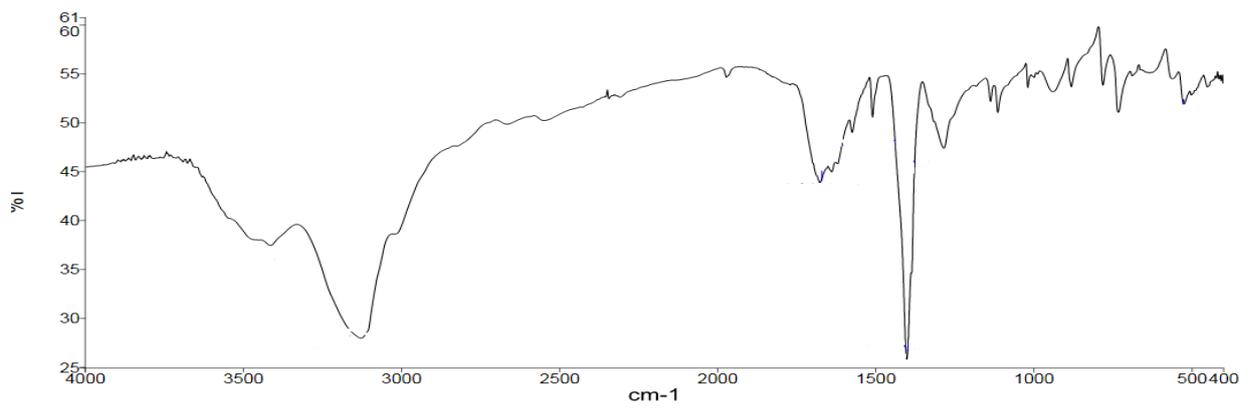


Figure II 3 : Spectre IR de H₂BDC expérimental.

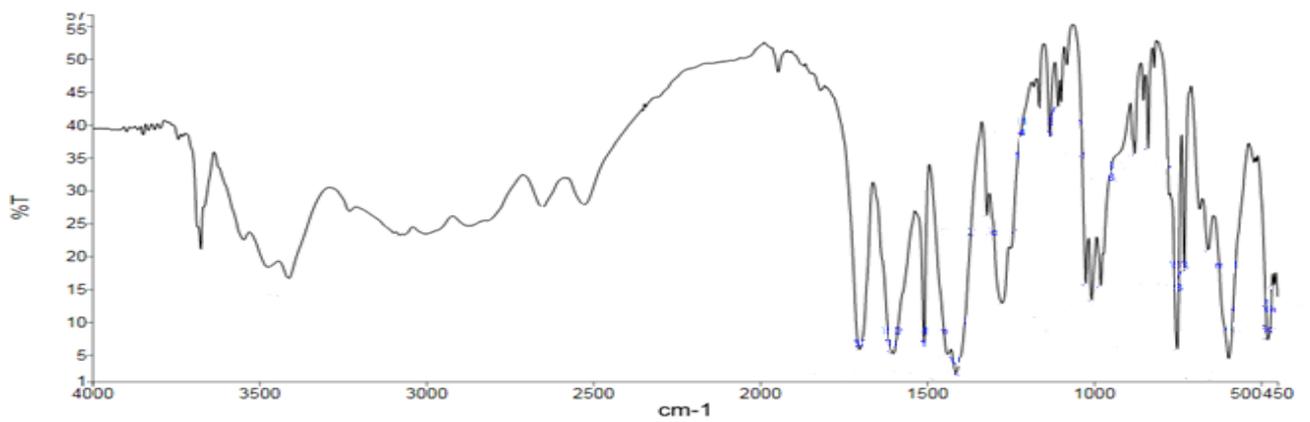


Figure II 4 : Spectre IR de MIL-53(Al) expérimental.

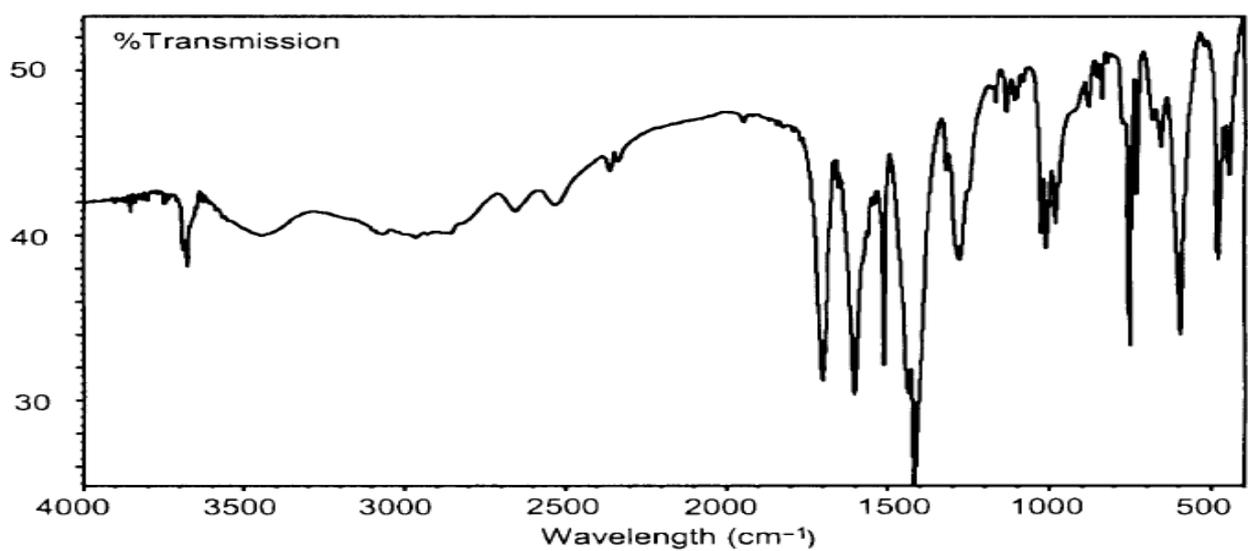


Figure II 5 : Spectre IR de MIL-53(Al) de la littérature (73).

- **Interprétation de spectre IR de MIL-53(Al) :**

Liaison	Nombre d'onde de MIL -53-(Al) (cm^{-1})
C=O	1764
C=C	1509
C-O	1276
C-H	750
COO ⁻ asymétrique	1602
COO ⁻ symétrique	1414
O-H	3500

Tableau II 1 : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53(Al).

Le spectre IR de MIL-53(Al) montre des bandes de vibration à 1602 et 1414 cm^{-1} qui caractérisent la vibration d'élongations asymétriques et symétriques de COO⁻ de la BDC qui est coordonnée a un centre métallique Al. (73)

La bande à 1509 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation aromatique de liaison C=C. (73)

La bande à 1764 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison de C=O. (73)

La bande à 750 cm^{-1} est assignée à la vibration déformation dans le plan de liaison C-H, aromatique para disubstitué. (73)

La bande à 3500 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de liaison O-H qui peut être attribuée à des molécules d'acide téréphtaliques ou des molécules d'eau subsistant dans les pores de MIL-53-(Al). (73)

II-5-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :

La figure II 6 montre le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de MIL-53(Al) et la figure II 7 de la littérature.

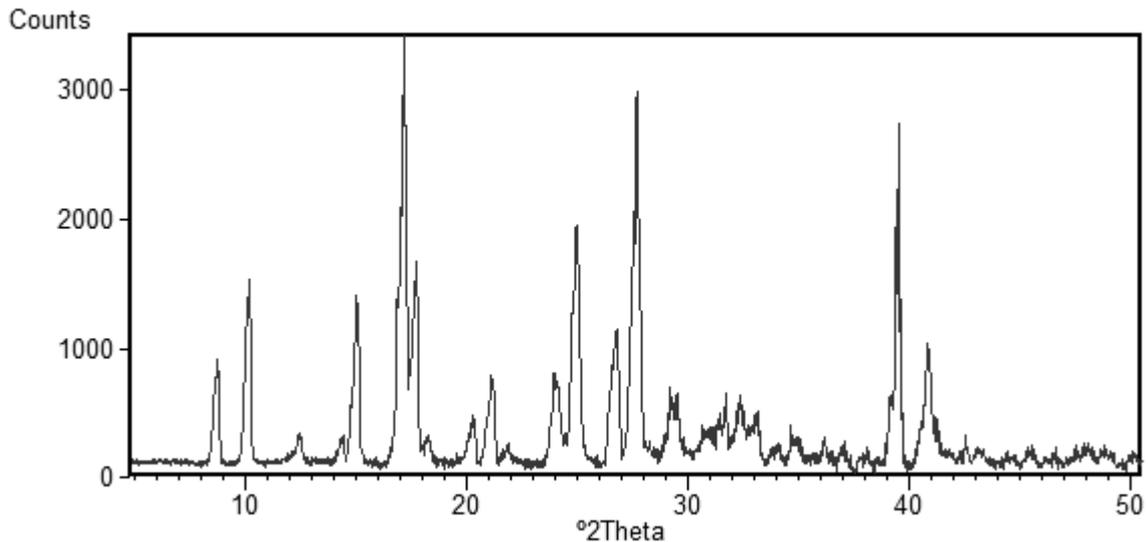


Figure II 6 : Diagramme DRX de MIL-53(Al) expérimental.

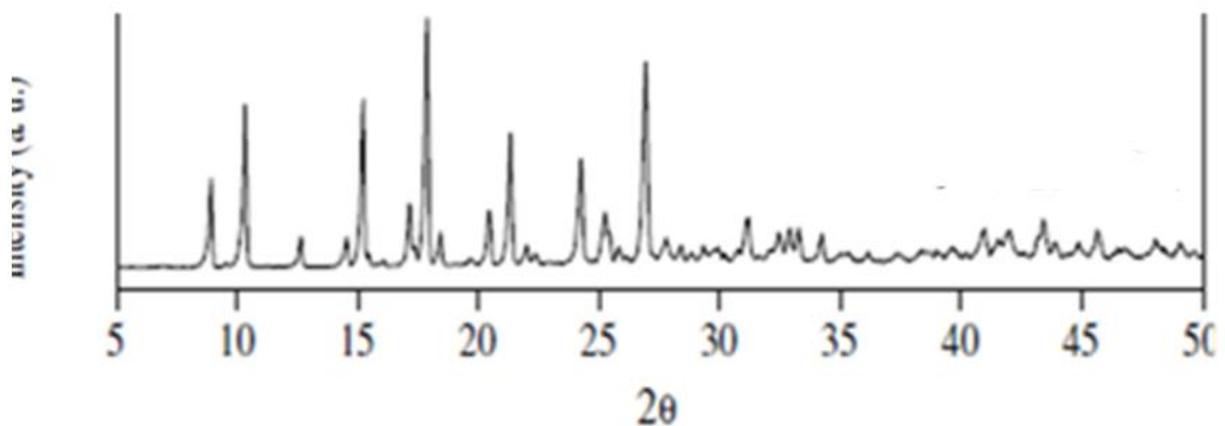


Figure II 7 : Diagramme DRX de MIL-53(Al) de la littérature (85).

- La netteté et l'intensité des pics indiquent une cristallinité acceptable des produits synthétisés.
- La présence de pics au-dessous de 10° suggère le caractère relativement poreux du composé synthétisé.
- l'allure du spectrogramme enregistré est quasi identique à celui de la littérature avec uniquement deux pics supplémentaires à $2\theta > 35^\circ$ ce qui confirme l'obtention du composé en question avec probablement des molécules qui subsistent dans les pores.

II-6) MIL -53 -(Fe) :

II-6-1) Synthèse :

Le MIL-53(Fe), ou Fe (OH) (BDC), a été synthétisé selon la littérature (86) en mélangeant du chlorure de fer hexahydrate $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ (0.270 g, 1 mmol), de l'acide téréphtalique H_2BDC (0.166 g, 1 mmol) et DMF (5mL, 280 mmol) dans une bombe réactionnelle en acier inoxydable, sous pression autogène pendant une journée à 150°C . La poudre orange obtenue a été filtrée et rincée avec de l'eau distillée (figure II 8), DMF, acétone, puis séchée à l'air (figure II 8).

D'après (87) Le solide obtenu noté MIL-53-(Fe) (DMF) contient du DMF dans les pores et sa formule $\text{Fe}(\text{OH}) (\text{BDC}) (\text{DMF})_{0.8}$.

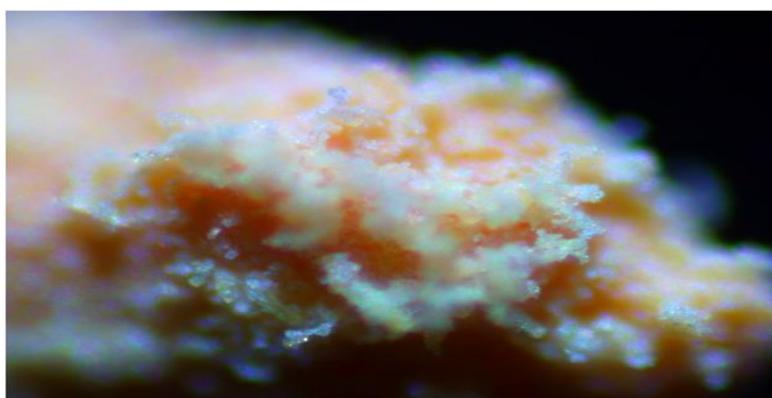


Figure II 8 : La poudre cristalline obtenue de MIL-53 (Fe).

II-6-2) Caractérisation :

II-6-2-1) Spectroscopie infrarouge :

La figure II 9 montre le spectre IR de MIL-53(Fe) et la figure II 10 de la littérature.

L'allure de spectre expérimental et de la littérature sont relativement identiques.

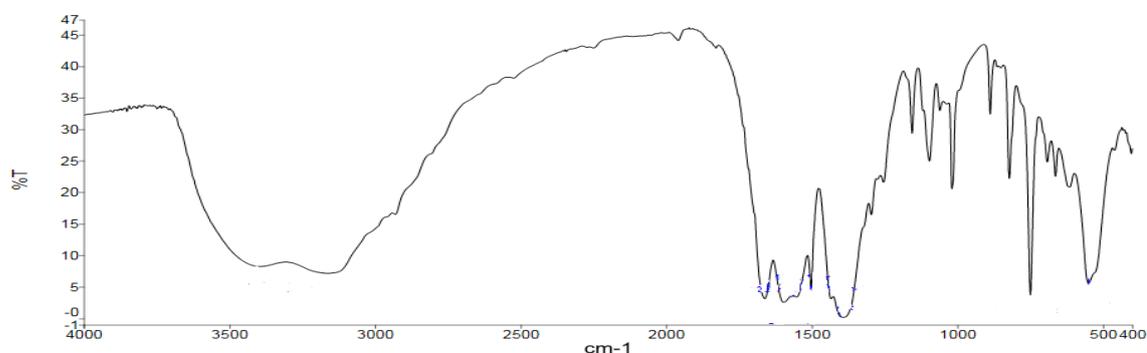


Figure II 9 : Spectre IR de MIL-53(Fe) expérimental.

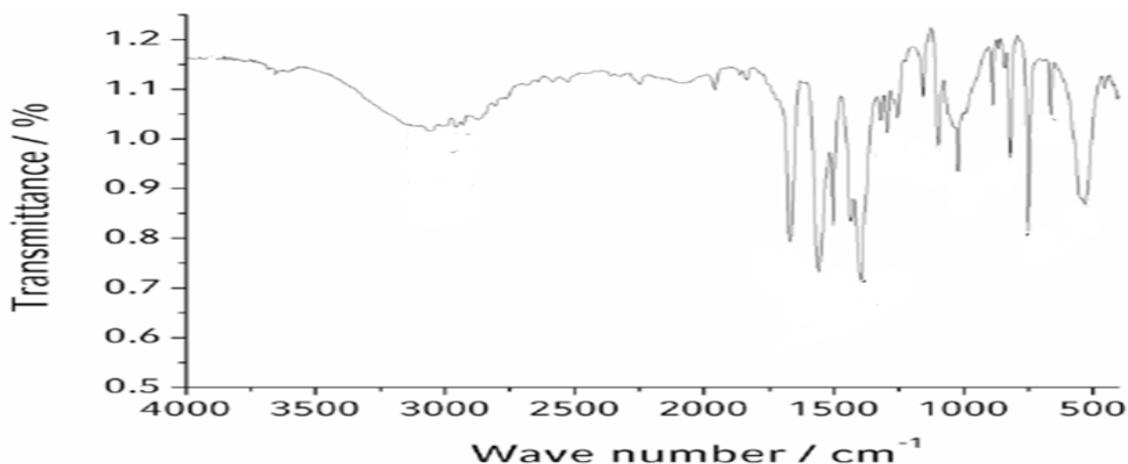


Figure II 10 : Spectre IR de MIL-53(Fe) de la littérature (87).

- **Interprétation de spectre IR de MIL-53(Fe) :**

Liaison	Nombre d'onde de MIL -53-(Fe) cm^{-1}
C=O	1664
C=C	1504
C-H	749
COO ⁻ symétrique	1392
COO ⁻ a symétrique	1553
O-H	3395
C-N	1020

Tableau II 2 : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53-(Fe).

Le spectre IR de MIL-53(Fe) montre des bandes de vibration à 1553 et 1392 cm^{-1} qui caractérisent la vibration d'élongations asymétriques et symétriques de COO⁻ de la BDC qui est coordonnée à un centre métallique Fe. (87)

La bande 1504 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation aromatique de liaison C=C. (87)

La bande 749 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation dans le plan de liaison C-H de cycle aromatique para disubstitué. (87)

La bande 3395 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison O-H qui peut être attribuée à des molécules d'acide téréphtaliques ou des molécules d'eau subsistant dans les pores de MIL-53(Fe). (87)

La bande 1664 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison de C=O qui caractérise le DMF qui reste dans les pores. (87)

La bande à 1020 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison de C-N de DMF qui reste dans les pores. (87)

II-6-2-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :

La figure II 11 montre le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de MIL-53(Fe) et la figure II 12 celui de la littérature.

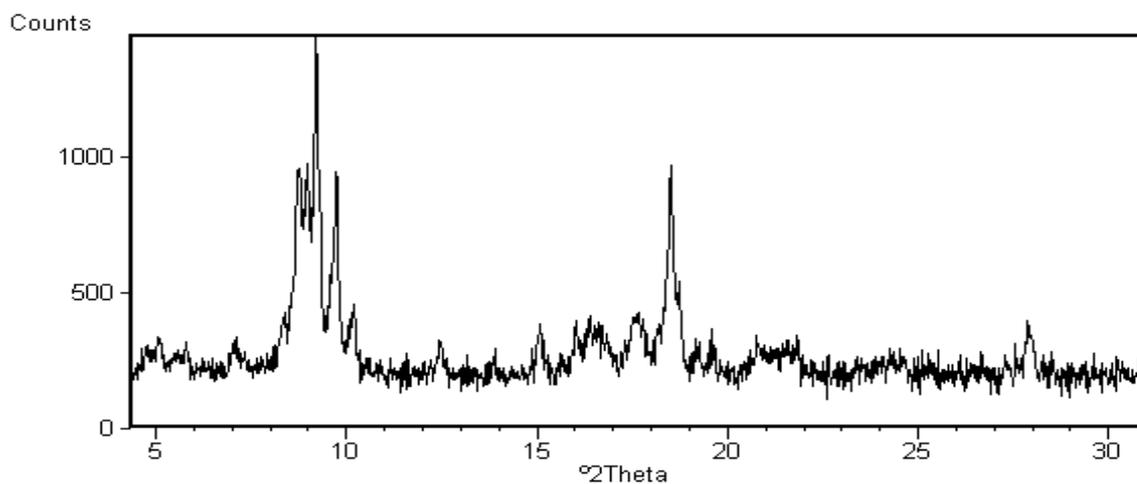


Figure II 11 : Diagramme DRX de MIL-53(Fe) expérimental.

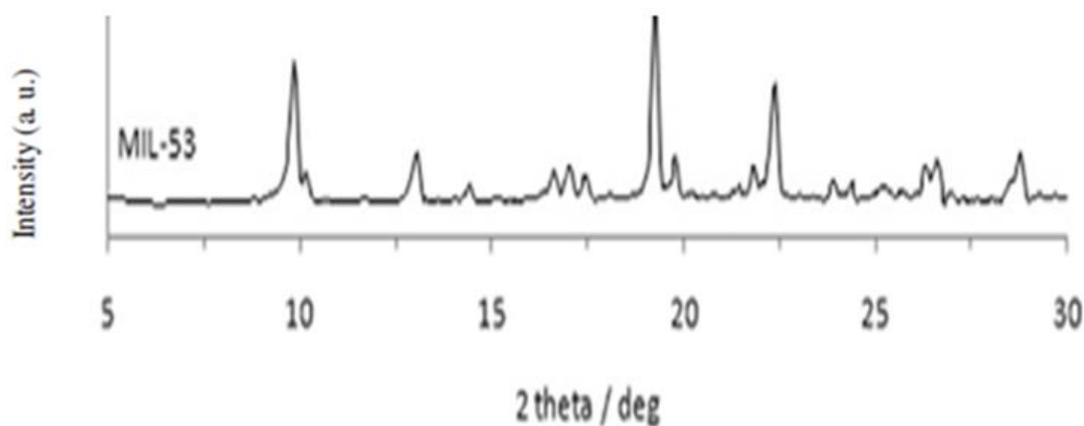


Figure II 12 : Diagramme DRX de MIL-53(Fe) de la littérature (88).

Bien que la cristallinité du produit obtenu soit moindre, l'allure du spectrogramme enregistré est comparable à celui de la littérature. La différence au niveau du nombre et la position des pics additionnels enregistrés sur le diagramme expérimental suggère la formation d'une ou plusieurs phases supplémentaires.

II-7) MIL -101 (Fe) :

II-7-1) La synthèse :

Nous avons tenté de synthétiser le MIL-101(Fe), selon le procédé de la littérature (89) en mélangeant du chlorure de fer hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (0.48 g, 1.8 mmol), de l'acide téréphtalique H_2BDC (0.166g,1mmol) et DMF (10 ml,137 mmol) dans une bombe réactionnelle en acier inoxydable, sous pression autogène pendant une journée à 110°C . La poudre orange obtenue a été filtrée et rincée avec de l'eau distillée, DMF, puis séchée à l'air.

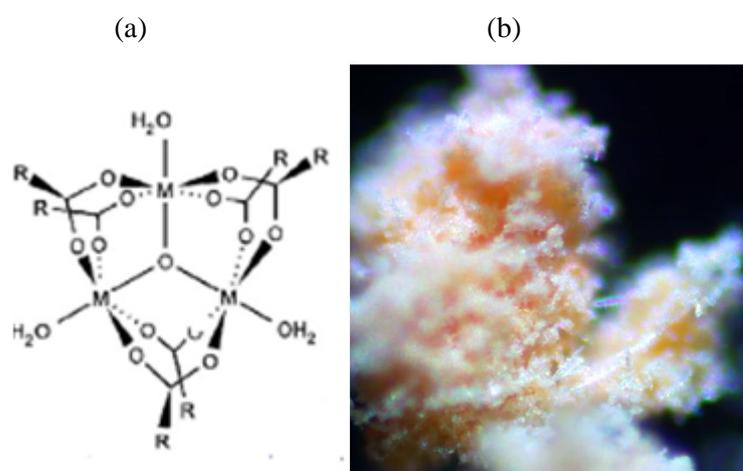


Figure II 13 : (a) Présente la structure de MIL-101(Fe), (b) la poudre cristalline obtenue de MIL-101(Fe).

II-7-2) Caractérisation :

II-7-2-1) Spectroscopie infrarouge :

La figure II 14 montre le spectre IR de MIL-101(Fe) et la figure II 15 celui de la littérature.

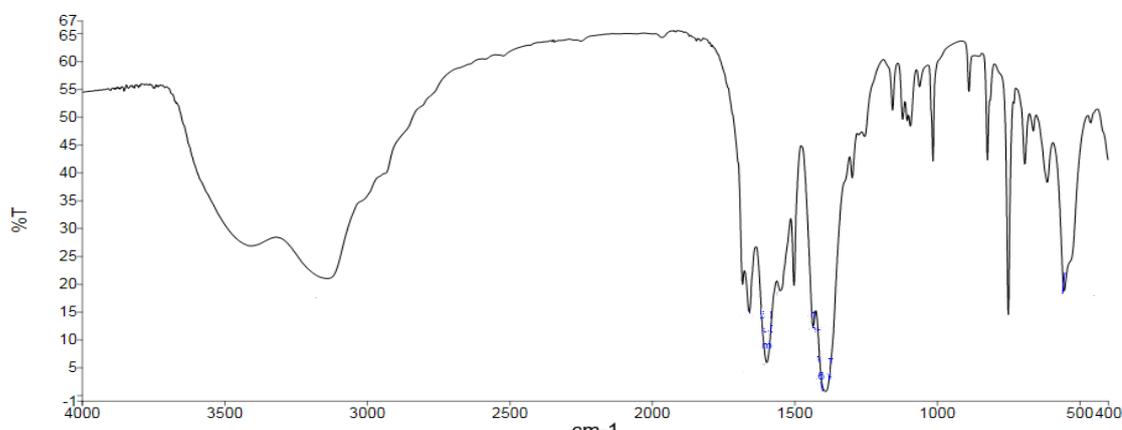


Figure II 14 : Spectre IR de MIL-101 (Fe) expérimental.

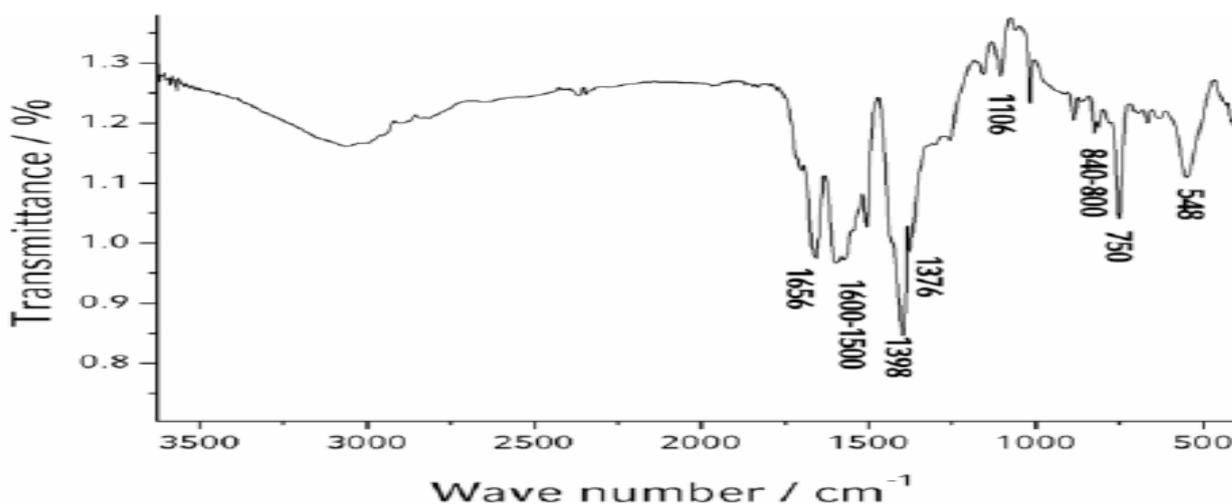


Figure II 15 : Spectre IR de MIL-101 (Fe) de la littérature(87).

Interprétation de spectre IR de MIL-101(Fe) :

Liaison	Nombre d'onde de MIL -101-(Fe) cm^{-1}
C=O	1660
C=C	1598
C-H	750
COO ⁻ symétrique	1435
COO ⁻ a symétrique	1680
O-H	3395
C-N	1020

Tableau II 3: les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101(Fe).

Le spectre IR de MIL-101(Fe) montre des bandes de vibration à 1680 et 1435 cm^{-1} qui caractérisent la vibration d'élongations asymétriques et symétriques de COO⁻ de la BDC qui est coordonnée à un centre métallique Fe. (87)

La bande 1598 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation aromatique de liaison C=C. (87)

La bande 750 cm^{-1} est assignée à la vibration déformation dans le plan de liaison C-H de cycle aromatique para disubstituée. (87)

La bande 3395 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation de liaison O-H qui peuvent être attribuée à des molécules d'acide téréphtaliques qui reste dans les pores de MIL-101-(Fe). (87)

La bande 1660 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison de C=O qui caractérisé le DMF qui reste dans les pores. (87)

La bande à 1020 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison de C-N de DMF qui reste dans les pores. (87)

II-7-2-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :

La figure II 16 montre le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de MIL-101(Fe) et la figure II 17 de la littérature.

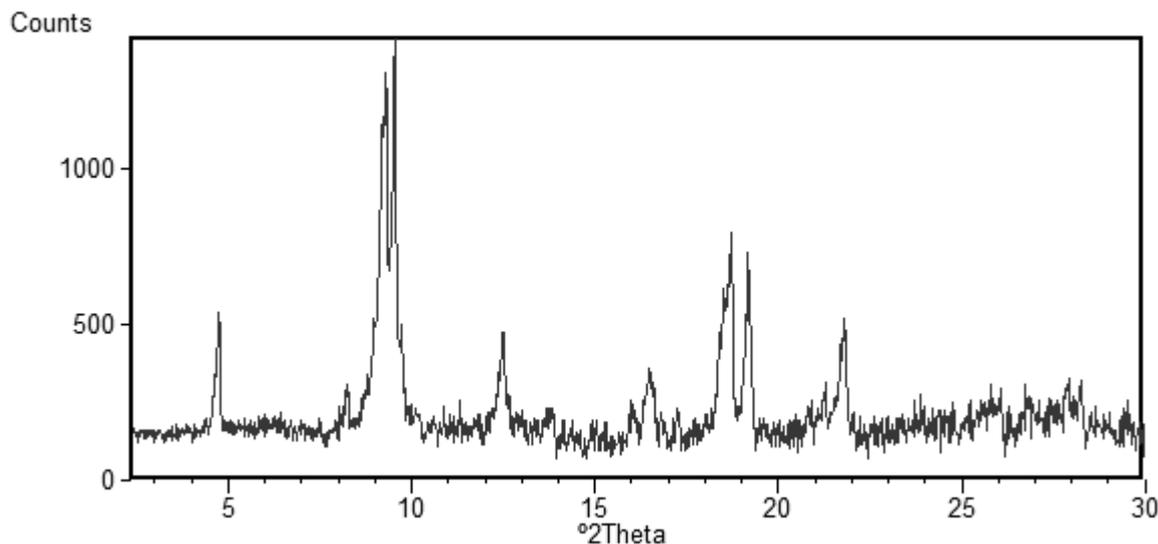


Figure II 16 : Diagramme DRX de MIL-101(Fe) expérimental.

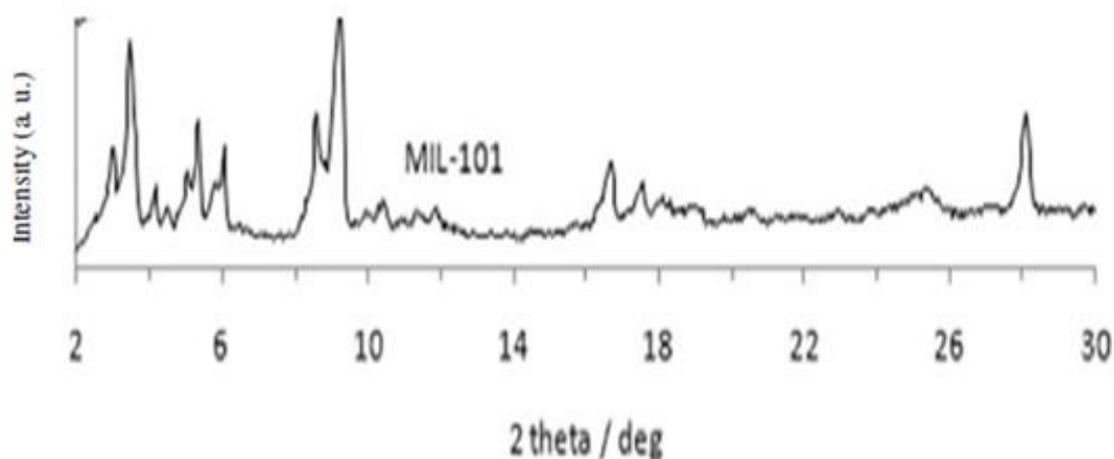


Figure II 17 : Diagramme DRX de MIL-101-(Fe) de la littérature (88).

A partir du diffractogramme du produit obtenu, on peut remarquer que la cristallinité est moindre et la porosité moins conséquente. Bien que les principaux pics soient présents, on ne peut discuter de la pureté du produit obtenu. Ces conclusions impliquent la nécessité d'une recherche plus approfondie (consultation banques de données, identification de phases, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).

II-8) MIL -88B- (Fe) :

II-8-1) Synthèse :

Le MIL-88B-(Fe), a été synthétisé selon la littérature (90) en mélangeant du chlorure de fer hexahydraté $\text{FeCl}_3 (\text{H}_2\text{O})_6$ (0.27g, 1 mmol) et de l'acide téréphtalique H_2BDC (0.166 g, 1 mmol) et DMF (5 ml) et NaOH (0.4 ml, 2 M) dans une bombe réactionnelle en acier inoxydable, sous pression autogène pendant 16h à 100°C . La poudre orange obtenue a été filtrée et rincée avec de l'eau distillée, puis acétone, puis séchée à l'air (figure II 18 (b)).

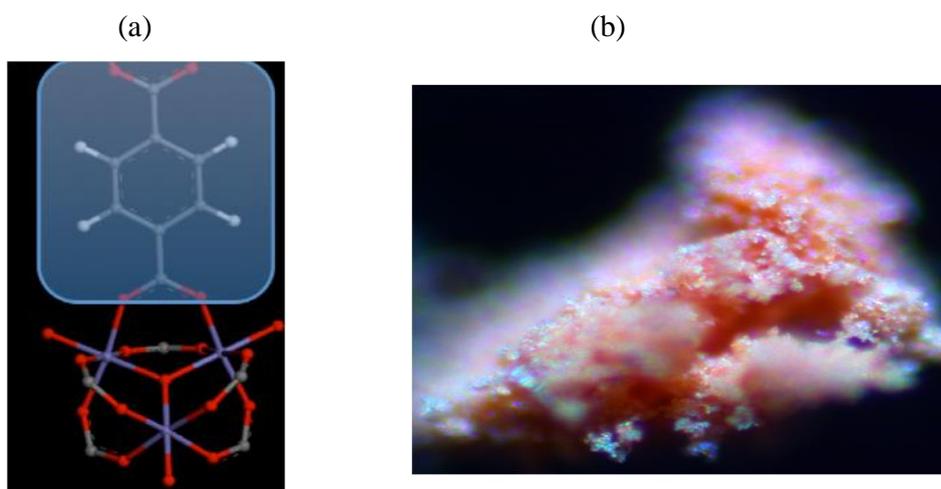


Figure II 18 : (a) La structure de MIL-88B(Fe) rouge : O, bleu : Fe, gris : C, (b) la poudre cristalline de obtenue

II-8-2) Caractérisation :

II-8-2-1) Spectroscopie infrarouge :

La figure II 19 montre le spectre IR de MIL-88B(Fe) et la figure II 20 de la littérature.

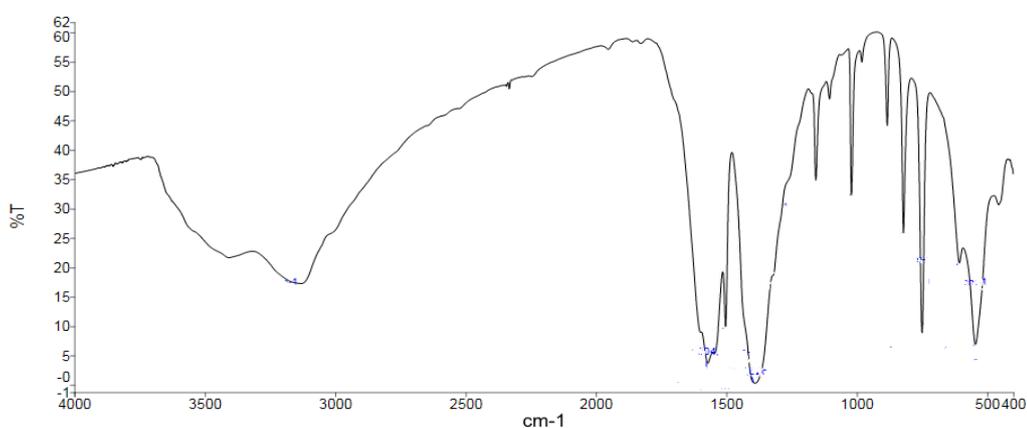


Figure II 19 : Spectre IR de MIL-88B (Fe) expérimental.

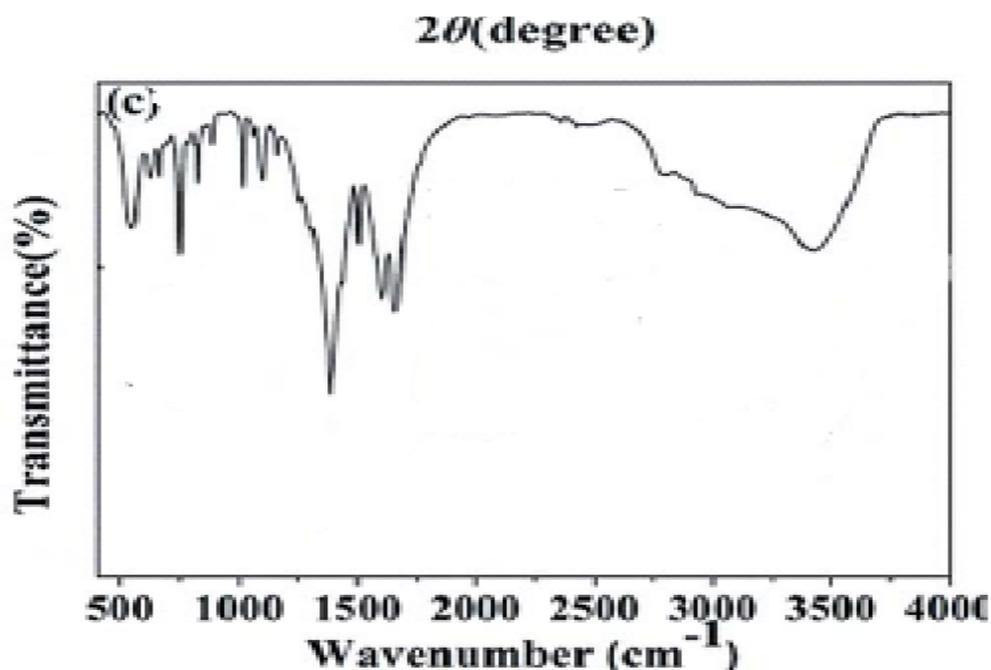


Figure II 20: Spectre IR de MIL-88B(Fe) de la littérature (91).

Interprétation de spectre IR de MIL-88B(Fe) :

Liaison	Nombre d'onde de MIL -101-(Fe) cm^{-1}
C-O	1020
C=C	1566
C-H	821
COO ⁻ symétrique	1387
COO ⁻ a symétrique	1504
C-N	1020

Tableau II 4 : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-88B (Fe).

Le spectre IR de MIL-101(Fe) montre des bandes de vibration à 1504 et 1387 cm^{-1} qui caractérisent la vibration d'élongations asymétriques et symétriques de COO⁻ de la BDC qui est coordonnée a un centre métallique Fe. (91)

La bande 1566 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation aromatique de liaison C=C. (91)

La bande 821 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation dans le plan de liaison C-H du cycle aromatique para disubstitué. (91)

La bande à 1020 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison de C-N de DMF qui reste dans les pores. (91)

II-8-2-2) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :

La figure II 21 montre le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du produit obtenu et la figure II 22 celui de la littérature.

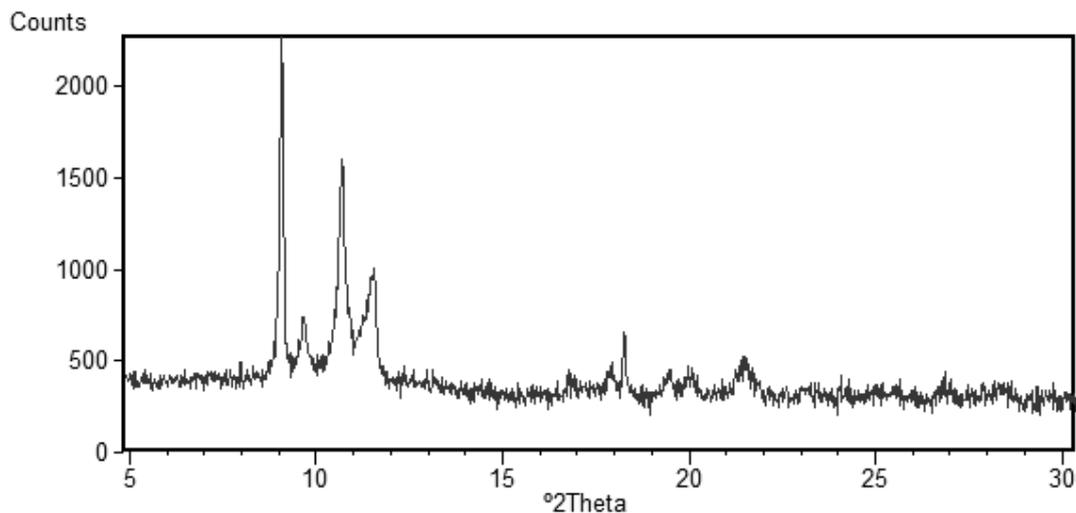


Figure II 21 : Diagramme DRX de MIL-88B(Fe) expérimental.

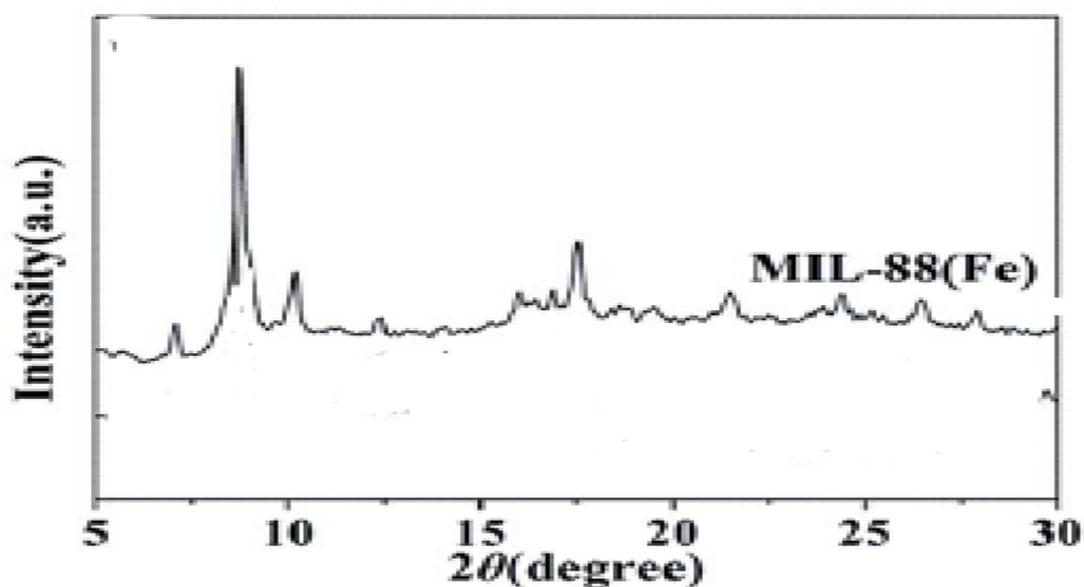


Figure II 22 : Diagramme DRX de MIL-88B-(Fe) de la littérature (91).

Les spectres (expérimental et celui de la littérature) bien que présentant tous les deux une cristallinité faible et une porosité moins conséquente, sont comparables. La différence au niveau du nombre et la position des pics additionnels enregistrés sur le diagramme expérimentale suggère la formation d'une ou plusieurs phases supplémentaires. Ceci implique une investigation plus poussée (consultation de banques de données, identification de phases, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).

Conclusion général et perspectives :

Les travaux réalisés dans ce mémoire entrent dans le cadre de l'élaboration et la caractérisation de plusieurs matériaux hybrides (Metal-Organic-Framework) dérivés d'Al(III) et Fe(III) benzendicarboxylate. Les MOFs en question sont: **MIL-53(Al)**, **MIL-53(Fe)**, **MIL-101(Fe)** et **MIL-88B(Fe)**.

L'ensemble des composés synthétisés par voie solvothermale ou hydrothermale ont été caractérisés par spectroscopie IR et par diffraction sur poudres DRX. L'exploitation des différents spectres et diagrammes obtenus a été fructueuse dans le sens où cela nous a permis d'affirmer l'obtention de produit pour MIL-53(Al) et la proposition d'hypothèses structurales pour les composés MIL-53(Fe), MIL-88(Fe) et MIL-101(Fe).

- MIL-53(Al): l'allure du spectrogramme enregistré est quasi identique à celui de la littérature avec uniquement deux pics supplémentaires à $2\theta > 35^\circ$ ce qui confirme l'obtention du composé en question avec probablement des molécules qui subsistent dans les pores.
- MIL-53(Fe): l'allure du spectrogramme enregistré est comparable à celui de la littérature. La différence au niveau du nombre et la position des pics additionnels enregistrés sur le diagramme expérimentale suggère la formation d'une ou plusieurs phases supplémentaires.
- MIL-101(Fe): Etant donné la cristallinité moindre pour ce composé et bien que quelques pics significatifs soient présents dans le spectre de diffraction, la discussion autour d'une proposition structurale semble délicate. Ces conclusions impliquent la nécessité d'une recherche plus approfondie (consultation banques de données, identification de phases, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).
- MIL-88(Fe): Les spectres (expérimental et celui de la littérature) bien que présentant tous les deux une cristallinité faible, sont comparables. La différence au niveau du nombre et la position des pics additionnels enregistrés sur le diagramme expérimentale suggère la formation d'une ou plusieurs phases supplémentaires.

Ce travail interdisciplinaire nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse des MOFs en général, et l'exploitation des spectres des différentes technique d'analyse spectrale comme : l'infrarouge (IR) et diffraction des Rayon X (DRX) en particulier.

Il est important de souligner l'apport original de ce travail qui consiste en la possibilité de l'élaboration de composés purs à partir de réactifs non purifiés, alors qu'il est connu que pour la synthèse de MOFs, il est indispensable d'utiliser des réactifs extrêmement purs (sels minéraux, ligands, solvant..).

La caractérisation par diffraction sur poudres nous a permis de confirmer la formation des composés purs MIL-53 (Al), de même qu'une étude plus approfondie des autres composés obtenus nous permettra d'identifier les phases supplémentaires ou les nouvelles structures éventuelles.

References:

- 1) Bailar.J.C, Coordination Polymers. Inorganic Chemicals and Reactions (section 14) 1964.
- 2) Hoskins, B. F.; Robson, R.; Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''''\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$; J American Chemical Society (1990); 112; 1546-1554.
- 3) Rosseinsky, M. J; Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. ;Microporous and Mesoporous Materials (2004); 73; 15-30.
- 4) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.; Metal–organic frameworks: a new class of porous materials.Microporous and Mesoporous Materials (2004); 73; 3-14.
- 5) Kitagawa, S.; Kondo, M.; Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex- Assembled Compounds. ; Bulletin of the Chemical Society of Japan (1998); 71; 1739-1753.
- 6) Ferey, G.; Hybrid porous solids: past, present, future; Chemical Society Reviews (2008); 37; 191-214.
- 7) Telfer.S.G.; What Are These Things called MOFs? ; Chemistry in new Zealand (2010); 74; 9–14.
- 8) Yaghi, O. M.; Li, H.; Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. J American Chemical Society (1995); 41), 10401-10402.
- 9) Eddaoudi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature (1999); 6759; 276.
- 10) Mueller, U.; Schubert; Metal-organic frameworks-prospective industrial applications; Journal of Materials Chemistry (2006); 7; 626-636.
- 11) Guillerm, V., SYNTHESE, FONCTIONNALISATION ET PROPRIETES D'ADSORPTION DE NOUVEAUX SOLIDES HYBRIDES POREUX, Manuscrit de thèse In 2011.
- 12) Zhang, S.-Y.; Zhang, Z.; J Chemical Communications, (2013); 49, 9700.
- 13) Batten, S. R.; Champness, N. R.; CrystEngComm, (2012); 14; 3001.
- 14) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Pure and Applied Chemistry, (2013); 85; 1715.
- 15) J. Rouquerol ; D. Avnir ;Recommendations for the characterization of porous solids ; Pured and Applied Chemistry (1994); 66; 1739–1758.
- 16) Cronstedt A.F.; Kongl. Vetenskaps, Acad. Handl. Stockh. ; (1756); 17; 120.
- 17) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Science, (2002); 295, 469.
- 18) H. Li, M. Eddaoudi; Establishing Microporosity in Open Metal- Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for $Zn(BDC)(BDC)$ (1,4-Benzenedicarboxylate); J. American Chemical Society. (1998); 120; 8571–8572.
- 19) C. Janiak; Engineering coordination polymers towards applications; Dalton Trans. (2003); 2781–2804.
- 20) J. L. C. Rowsell; O. M. Yaghi ; Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks », J. American Chemical Society (2004); 126; 5666–5667.

- 21) N. L. Rosi ; M. Eddaoudi ; Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units ; J. American Chemical Society (2005) ; 127 ; 1504–1518.
- 22) O. M. Yaghi; M. O’Keeffe; Reticular synthesis and the design of new materials ; Nature (2003) ; 423 ; 705–713.
- 23) D. J. Tranchemontagne ; J. L. Mendoza-Cortés ; Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks ; Chem. Soc. Rev. (2009) ; 38 ; 1257–1283.
- 24) N. W. Ockwig; O. Delgado-Friedrichs ; Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks : Acc. Chem. Res. (2005); 38; 176–182.
- 25) M. Eddaoudi; D. B. Moler; Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks; Acc. Chem. Res. (2001) ; 34 ; 319–330.
- 26) Caroline Mellot-Draznieks; Role of computer simulations in structure prediction and structure determination: from molecular compounds to hybrid frameworks; J. Mater. Chem. (2007); 17; 4348– 4358.
- 27) C. E. Wilmer; M. Leaf; Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks; Nature Chemistry (2011); 4; 83–89.
- 28) M. Eddaoudi; J. Kim; Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage; Science (2002); 295; 469–472.
- 29) X.-S. Wang; S. Ma; A Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity; J. American Chemical Society (2006); 128; 16474–16475.
- 30) P. L. Llewellyn ; S. Bourrelly ; High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metals Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 ; Langmuir (2008) ; 24 ; 7245–7250.
- 31) M. Latroche ; S. Surblé ; Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 ; Angew. Chem. Int. Ed. (2006); 45; 8227–8231.
- 32) G. Férey ; C. Mellot-Draznieks ; A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area ; Science (2005) ; 309 ; 2040–2042.
- 33) G. Férey; C. Serre; A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction; Angew. Chem. Int. Ed. (2004); 43; 6296–6301.
- 34) Férey, G.; Serre, C ; Infrared study of the influence of reducible iron(III) metal sites on the adsorption of CO, CO₂, propane, propene and propyne in the mesoporous metal-organic framework MIL-100 ;Physical Chemistry Chemical Physics (2011) ; 24 ; 11748-11756.
- 35) Yoon, J. W.; Seo, Y.-K.; Controlled Reducibility of a Metal–Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption; Angewandte Chemie International Edition (2010); 34; 5949-5952.
- 36) Y. Liu; J.-H. Her; Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis; J. American Chemical Society (2008); 13; 11813–11818.
- 37) I. Beurroies; G. Férey; Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal-Organic Frameworks; Angew. Chem. Int. Ed. (2010); 49; 7526–7529.

- 38) S. Kitagawa ; K. Uemura ; Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds ; *Chem. Soc. Rev.* (2005) ; 34 ; 109–119.
- 39) G. Férey; C. Serre; Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences; *Chem. Soc. Rev.* (2009); 38; 1380–1399.
- 40) K. S. Murray; C. J. Kepert; Cooperativity In Spin Crossover Systems: Memory, Magnetism And Microporosity ; *Top. Curr. Chem* (2004); 233, 195–228.
- 41) F.-X. Coudert; A. Boutin, M. Jeffroy; Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal-Organic Frameworks; *Chem. Phys. Chem.* (2011); 12; 247–258.
- 42) T. D. Bennett; A. L. Goodwin; Structure and Properties of an Amorphous Metal-Organic Framework; *Phys. Rev. Lett.* (2010); 104; 115503–115503.
- 43) D. Dubbeldam; K. S. Walton; Exceptional Negative Thermal Expansion in Isoreticular Metal-Organic Frameworks; *Angew. Chem.* (2007); 119; 4580–4583.
- 44) C. Mellot-Draznieks; G. Férey; Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction Study; *J. American Chemical Society* (2005); 127; 16273–16278.
- 45) C. Serre ; G. Férey ; Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks ; *Science* (2007) ; 315 ; 1828–1831.
- 46) R. Kitaura; S. Kitagawa; Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2003); 42; 428–430.
- 47) C. Serre; F. Millange; Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids: MIL-53; *J. American Chemical Society* (2002) ; 124 ; 13519–13526.
- 48) Jhung; Chang; Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate; *Bulletin of the Korean Chemical Society* (2005); 6; 880-881.
- 49) Mueller, U.; Schubert; Metal-organic frameworks-prospective industrial applications; *Journal of Materials Chemistry* (2006); 7; 626-636.
- 50) Braga, D.; Giuffreda; Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks; *Dalton Transactions* (2006); 10; 1249-1263.
- 51) S. Brunauer, *The adsorption of gases and vapours*, Princeton Univ. Press, Princeton (1943).
- 52) N. L. Rosi ; J. Eckert ; Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks ; *Science* ; (2003) ; 300 ; 1127–1129.
- 53) H. K. Chae; D. Y. Siberio-Pérez; A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals (2004); 427; 523–527.
- 54) K. Sumida; D. L. Rogow ; Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks ; *Chem. Rev.* (2012) 112; 724–781.
- 55) D. Farrusseng; S. Aguado; Metal-Organic Frameworks Opportunities for Catalysis; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2009); 48; 7502–7512.
- 56) J. Y. Lee; O. K. Farha ; Metal-organic framework materials as catalysts ; *Chem. Soc. Rev.* (2009) ; 38 ; 1450–1459.

- 57) A. C. McKinlay; R. E. Morris; BioMOFs: Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010); 49; 6260–6266.
- 58) U. Mueller; M. Schubert; Metal-organic frameworks-prospective industrial applications; *J. Mater. Chem.* (2006); 16; 626–636.
- 59) A. U. Czaja ; N. Trukhan ; Industrial applications of metal-organic frameworks ; *Chem. Soc. Rev.* ; (2009) ; 38 ; 1284–1293.
- 60) National Research Council; *Catalysis Looks to the Future*; National Academy Press, Washington DC (1992).
- 61) T. Mueller ; G. Ceder ; A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF- 5 ; *J. Phys. Chem. B*, (2005) ; 109 ; 17974–17983.
- 62) U. Mueller, L. Lobree; Brevet WO 101975 (2003).
- 63) U. Mueller; O. Metelkina; Brevet US 081611 (2004).
- 64) S. Hermes, M.-K. Schröter; Metall@MOF: Beladung hoch poröser Koordinationspolymere Gitter durch Metallorganische Chemische Dampfabcheidung; *Angew. Chem.* (2005); 117; 6394–6397.
- 65) W. Mori; T. Sato; Functional microporous materials of metal carboxylate: Gas-occlusion properties and catalytic activities Original Research Article; *J. Solid State Chem.* (2005); 178; 2555–2573.
- 66) T. Sato, W. Mori; Novel microporous rhodium (II) carboxylate polymer complexes containing metalloporphyrin: syntheses and catalytic performances in hydrogenation of olefins; *J. Catal.* (2005); 232; 186–198.
- 67) L. Alaerts ; E. Séguin ; Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal-Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzen-1, 3,5-tricarboxylate) ; *J. Chem. Eur.* (2006); 12; 7353–7363.
- 68) A. J. Lan, D. H. Olson; A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2009); 48; 2334–2338.
- 69) S. Pramanik ; C. Zheng ; New Microporous Metal-Organic Framework Demonstrating Unique Selectivity for Detection of High Explosives and Aromatic Compounds ; *J. American Chemical Society* (2011) ; 133 ; 4153–4155.
- 70) P. Horcajada, T. Chalati ; Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging ; *Nature Materials* (2010) ; 9 ; 172–178.
- 71) P. Horcajada ; G. Férey, ; Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery ; *J. American Chemical Society* (2008) ; 130 ; 6774–6780.
- 72) S. R. Miller; D. Heurtaux; Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules; *J. Chem. Commun.* (2010); 46; 4526–4528.
- 73) Loiseau, T.; Serre, C; A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chemistry-a European Journal* (2004); 6; 1373-1382.
- 74) Liu, L. M.; Jacobson, A. J. ; Metal-organic frameworks based on iron oxide octahedral chains connected by benzenedicarboxylate dianions ; *Solid State Sciences*(2005) ; 9 ; 1096-1103.

- 75) Neumann, D. A.; Brown, C. M. ; Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis ; J American Chemical Society (2008) ; 130 ; 11813-11818
- 76) Mohammed BOULHOUT ; Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework(MOF) ;(2012).
- 77) F. Millange ; N. Guillou ; Chem. Commun., (2008).
- 78) G. Férey ; C. Mellot-Draznieks ; J. Dutour, S. Surblé, I. Mar-giolaki, Science 309 (2005) 4732.
- 79) K.M.L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, J. Am. Chem. Soc.131 (2009).
- 80) Oxana A; Kholdeeva ; Hydrocarbon oxidation over Fe- and Cr-containing metal-organicframeworks MIL-100 and MIL-101—a comparative study ; J Catalysis Today 238 (2014) 54–61.
- 81) Igor Y; Skobelev ; Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O₂ mediated by Fe- and Cr-MIL-101; Journal of Catalysis, February (2013). 61–69
- 82) Serre et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6286
- 83) Suzy Surblé,a Christian Serre,a Caroline Mellot-Draznieksb Franck Millange,a Gérard Féreya, c , The Royal Society of Chemistry (2005).
- 84) A. C. McKinlay ; J. F. Eubank ; Nitric Oxide Adsorption and Delivery in Flexible MIL-88(Fe) Metal–Organic Frameworks; J American Chemical Society (2013).
- 85) Phani Rallapalli ; K. P. Prasanth ; Sorption studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53(Al)] ; J Springer (2010).
- 86) G. Férey, F. Millange, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, J.-M. Tarascon, Angew. Chem. Int. Ed., 2007
- 87) Camilla Catharina Scherb ; UNIVERSITE Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks ; universite München (2009).
- 88) Jeff Gordon; Hossein Kazemian ; MIL-53(Fe), MIL-101, and SBA-15 porous materials: Potential platforms for drug delivery ; MILMaterials Science and Engineering C 47 (2015) ; 172 -179.
- 89) S. Bauer ; G. Férey ; Inorg. Chem. ;(2008); **47**; 7568-7576.
- 90) A. C. McKinlay; J.F. Eubank; Nitric Oxide Adsorption and Delivery in Flexible MIL-88(Fe) Metal–Organic Frameworks; J American Chemical Society (2013) ; 25 ; 1592–1599.
- 91) Yan Wu; Hanjin Luo; Synthesis of iron (III)-based metal–organic framework/graphene oxide composites with increased photocatalytic performance for dye degradation; J The Royal Society of Chemistry (2014).