



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

**Université Abou Bakr Belkaid**

**- TLEMCEM -**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

**Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement**

**Mémoire de :**

**MASTER**

**En Chimie**

**Option : Chimie Inorganique et Environnement**

**Synthèse et Caractérisation de MOFs dérivés de Zn (II) et  
de Cr(III) benzendicarboxylate**

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup> RIAHI Hanane**

**A Tlemcen le : 16-05-2015**

**Devant le jury composé de :**

**Présidente :**

**M<sup>me</sup>. S. KARA SLIMANE**

**Maître de conférences à l'université de Tlemcen**

**Examinatrice :**

**M<sup>me</sup>. Samira LOUHIBI**

**Maître de conférences à l'université de Tlemcen**

**Rapporteur :**

**M<sup>me</sup>. BOUKLI HACENE Leila**

**Professeur à l'université de Tlemcen**

## Remerciements

*«Nous ne savons rien. Le seul espoir de savoir, c'est de savoir tous ensemble, c'est de fondre toutes les classes dans le savoir et la science.»* Léon Tolstoï

*Je remercie tout d'abord **DIEU** le tout puissant qui m'éclaire le bon chemin.*

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.

Tout d'abord, je voudrais exprimer une sincère gratitude au professeur **M<sup>me</sup> BOUKLI HACENE Leila**, Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer un mémoire sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ce projet, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à M<sup>me</sup>. **KARA SLIMANE Sofia**. Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, qui me fait l'honneur de

présider ce jury et en examinant ce mémoire.

J'adresse aussi toute ma gratitude à **M<sup>me</sup>. LOUHIBI Samira**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, qui est acceptée de juger ce travail en tant qu'examinatrice.

Je voudrais exprimer une sincère gratitude au professeur **M<sup>me</sup>. MOKHTARI Malika**, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe.

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*



*J'offre ce modeste travail :*  
*À ceux qui m'ont mis au monde, que je respecte et qui*  
*m'honorent, ma mère et mon père*  
*À mes chers frères et sœurs,*  
*À tous mes amis, ils sont nombreux ils se reconnaîtront*  
*sûrement*  
*À tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes*  
*études.*

## ***Liste des illustrations***

### ***Figure***

<b>Figure 1 :</b> Différentes familles de solides moléculaires poreux cristallins. A- covalent Organic Frameworks (COFs) basés sur la formation de liaisons covalentes. <sup>(20)</sup> B-Metal Organic Frameworks (MOFs) basés sur la formation de liaisons de coordination. <sup>(21)</sup> C- matériaux fondés sur la liaison hydrogène. <sup>(19)</sup> .....	3
<b>Figure 2 :</b> Nombre de publications et de citations par an de 1995 à 2012 pour des articles ayant pour sujet « coordination polymers » ou « metal-organic frameworks » d'après Zhang et al. <sup>(31)</sup> .....	7
<b>Figure 3 :</b> Assemblage des SBU organiques et inorganiques d'après Yaghi et al. <sup>(32)</sup> .....	8

<b>Figure 4</b> : Représentation de la structure des IRMOFS en fonction de la taille du ligand utilisé d'après Eddaoudi et al. <sup>(10)</sup> .....	8
<b>Figure 5</b> : La topologie de la zéolithe MTN du MIL-101 .....	9
<b>Figure 6</b> : Représentation des « super tétraèdres » du MIL-101 et du MIL-101_NDC (d'après Moreau1). .....	9
<b>Figure 7</b> : Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus).....	11
<b>Figure 8</b> : 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). .....	12
<b>Figure 9</b> : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration.....	14
<b>Figure 10</b> : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut : la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme. <sup>(55)</sup> .....	17
<b>Figure 11</b> : Structure du MOF-5 <sup>(60)</sup> où les atomes de carbone sont noirs, ceux d'oxygène rouges, et ceux de zinc bleus. Le jaune représente le vide disponible.....	18
<b>Figure 12</b> : La structure de MOF-5.....	18
<b>Figure 13</b> : MIL-53(Cr), structure bidimensionnelle a) avant évacuation, b) après évacuation, où les atomes de Chrome sont verts, ceux d'oxygène rouges. ....	20
<b>Figure 14</b> : Le MIL 53 capture de l'hydrogène dans les réseaux de sa structure formant des tunnels. ....	21
<b>Figure 15</b> : La structure de MIL101 ; a) le zinc (bleu), oxygène (rouge), carbone (orange).....	22
<b>Figure 16</b> : MIL-101. En vert les trimères de chrome 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. <sup>(66)</sup> .....	22
<b>Figure 17</b> : Représentation d'une roue à aube et de sa simplification topologique plan carré. Zn (vert) ; .....	23
<b>Figure 18</b> : La structure de MOF-2.....	24
<b>Figure 19</b> : Représentation d'une grille bidimensionnelle dans Zn (1,4-BDC) (DMF) (H <sub>2</sub> O). <sup>(63)</sup> .....	24
<b>Figure 20</b> : La structure de MOF-2.....	25
<b>Figure 21</b> : a) Représente le schéma d'un autoclave, b) Représente un autoclave locale de 45ml. <sup>(71)</sup> .....	28
<b>Figure 22</b> : Synthèse de MOF-5 .....	29
<b>Figure 23</b> : Les cristaux de MOF-5 solvothermale .....	30
<b>Figure 24</b> : La poudre cristalline obtenue de MOF-5 à température ambiante. ....	30
<b>Figure 25</b> : Spectre IR de l'acide téréphtalique. ....	31
<b>Figure 26</b> : Spectre IR MOF-5 solvothermale.....	31
<b>Figure 27</b> : Spectre IR de MOF-5 à température ambiante. ....	32
<b>Figure 28</b> : Spectre IR de MOF-5 de la littérature. <sup>(74)</sup> .....	32
<b>Figure 29</b> : Le spectre DRX de MOF-5 de la littérature. <sup>(74)</sup> .....	34
<b>Figure 30</b> : Spectre DRX de MOF-5 à température ambiante de la littérature, <sup>(73)</sup> le spectre bleu et rouge correspondent à la synthèse de MOF-5 avec Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O respectivement. ....	35
<b>Figure 31</b> : Spectre DRX de MOF-5 synthétisé solvothermale. ....	35
<b>Figure 32</b> : Spectre DRX de MOF-5 à T° ambiante. ....	36
<b>Figure 33</b> : Les cristaux obtenus de MOF-2 solvothermale. ....	37
<b>Figure 34</b> : La poudre cristalline obtenue de MOF-2 à température ambiante. ....	37
<b>Figure 35</b> : Spectre IR de MOF-2 de la littérature. <sup>(77)</sup> .....	38

<b>Figure 36</b> : Spectre IR de MOF-2 solvothermale. ....	38
<b>Figure 37</b> : Spectre IR de MOF-2 à T° ambiante. ....	38
<b>Figure 38</b> : Spectre IR de MOF-2 de la littérature. <sup>(78)</sup> .....	40
<b>Figure 39</b> : Spectre DRX de MOF-2 synthétisé solvothermale. ....	40
<b>Figure 40</b> : Spectre DRX de MOF-2 à T° ambiante. ....	41
<b>Figure 41</b> : Les cristaux Marron obtenues de MIL-53 (Cr). ....	42
<b>Figure 42</b> : Spectre IR de MIL-53 synthétisé hydrothermale. ....	42
<b>Figure 43</b> : Spectre DRX de MIL-53 (Cr) de la littérature. <sup>(80)</sup> .....	44
<b>Figure 44</b> : Spectre DRX de MIL-53 (Cr) synthétisé solvothermale. ....	44
<b>Figure 45</b> : La poudre cristalline verte obtenue de MIL-101(Cr). ....	45
<b>Figure 46</b> : Spectre IR de MIL-101 (Cr) de la littérature. <sup>(81)</sup> .....	45
<b>Figure 47</b> : Spectre IR de MIL-101 (Cr) synthétisé solvothermale. ....	46
<b>Figure 48</b> : Spectre DRX de MIL-101 de la littérature. <sup>(82)</sup> .....	47
<b>Figure 49</b> : Spectre DRX de MIL-101 de la littérature. <sup>(82)</sup> .....	47
<b>Figure 50</b> : Spectre DRX de MIL-101 synthétisé solvothermale. ....	48

## Tableaux

<b>Tableau 1</b> : Les applications du MOF-5.....	19
<b>Tableau 2</b> : Les propriétés de MIL-53(Cr).....	20
<b>Tableau 3</b> : Propriété de la structure du MOF-2 .....	25
<b>Tableau 4</b> : Quelques propriétés des produits utilisés.....	29
<b>Tableau 5</b> : Les fréquences des groupements caractéristiques de l'acide téréphtalique, MOF-5, MOF-5 à T° ambiante. F (forte), f (faible). ....	33
<b>Tableau 6</b> : Les fréquences des groupements caractéristiques de MOF-2 à T° ambiante. ....	39
<b>Tableau 7</b> : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53.....	43
<b>Tableau 8</b> : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101 (Cr).....	46

## Sommaire

**Remerciements**

**Dédicace**

**Liste des illustrations**

**Sommaire**

**Partie I Etude bibliographique**

**Introduction générale.....** 2

**Introduction .....** 5

<i>I- Les différents types de composés adsorbants connus</i> .....	5
<b>II-Un nouveau type de matériau poreux : les réseaux métallo organique MOFs</b> .....	<b>6</b>
<b>III- Le concept de MOF</b> .....	<b>7</b>
<i>III-1 Les unités de constructions secondaires</i> .....	7
<b>IV- Synthèse des MOFs</b> .....	<b>10</b>
<b>V- Structure et caractéristiques générales</b> .....	<b>10</b>
<i>V-1 Architecture</i> .....	10
<i>V-2 Porosité</i> .....	12
<i>V-3 Flexibilité</i> .....	13
<i>V-4 Autres caractéristiques</i> .....	14
<b>VI- Les applications de MOFs</b> .....	<b>15</b>
<i>VI- 1 Séparation, purification et stockage gazeux</i> .....	15
<i>VI-2 catalyse</i> .....	16
<i>VI-3 Applications biomédicales</i> .....	16
<b>VII- Caractérisation des MOFs</b> .....	<b>17</b>
<b>VIII- MOF-5</b> .....	<b>18</b>
<i>VIII-1 Les Propriétés</i> .....	19
<i>VIII-2 Les applications</i> .....	19
<b>IX-MIL53(Cr)</b> .....	<b>19</b>
<i>IX- 1 Les propriétés</i> .....	20
<i>IX- 2 Les applications</i> .....	21
<b>X- MIL101(Cr)</b> .....	<b>21</b>
<i>X- 1 Les propriétés</i> .....	23
<i>X- 2 Les applications</i> .....	23
<b>XI- MOF-2</b> .....	<b>23</b>
<i>XI- 1 Les propriétés</i> :.....	25
<i>XI- 2 Les applications</i> .....	25
<b>Partie II Etude expérimentale: Synthèse et Caractérisation des MOFs</b>	
<b>I-Techniques d'analyses des MOFs synthétisés</b> .....	<b>27</b>
<i>I-1 Spectroscopie Infrarouge</i> .....	27
<i>I-2 Diffraction des rayons X</i> .....	27
<b>II- Matériel utilisé</b> :	<b>28</b>
<b>III-Produits utilisés</b> :	<b>28</b>

<b>IV- Synthèse et caractérisation des MOFs .....</b>	<b>29</b>
<i>IV-1 Synthèse et caractérisation de MOF-5.....</i>	29
a) Synthèse .....	29
i) Solvothermale .....	29
ii) Température ambiante .....	30
b) Caractérisation de MOF-5 solvothermale et à T° ambiante .....	31
i) Spectroscopie Infrarouge IR .....	31
ii) Diffraction des rayons X.....	34
<i>IV-2 Synthèse et caractérisation de MOF-2.....</i>	37
a) Synthèse .....	37
i) Solvothermale .....	37
ii) T° ambiante.....	37
b) Caractérisation de MOF-2 solvothermale et à T° ambiante. ....	38
i) Spectroscopie Infrarouge IR : .....	38
ii) Diffraction des rayons X.....	39
<i>IV-3 Synthèse et caractérisation de MIL-53 (Cr).....</i>	41
a) Synthèse .....	41
b) Caractérisation de MIL-53 .....	42
i) Spectroscopie Infrarouge IR .....	42
ii) Diffraction des rayons X.....	43
<i>IV-3 Synthèse et caractérisation de MIL-101 (Cr).....</i>	44
a) Synthèse .....	44
b) Caractérisation de MOF-101 .....	45
i) Spectroscopie Infrarouge IR.....	45
ii) Diffraction des rayons X.....	47
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>50</b>
<b>Références.....</b>	<b>52</b>

# **Introduction**

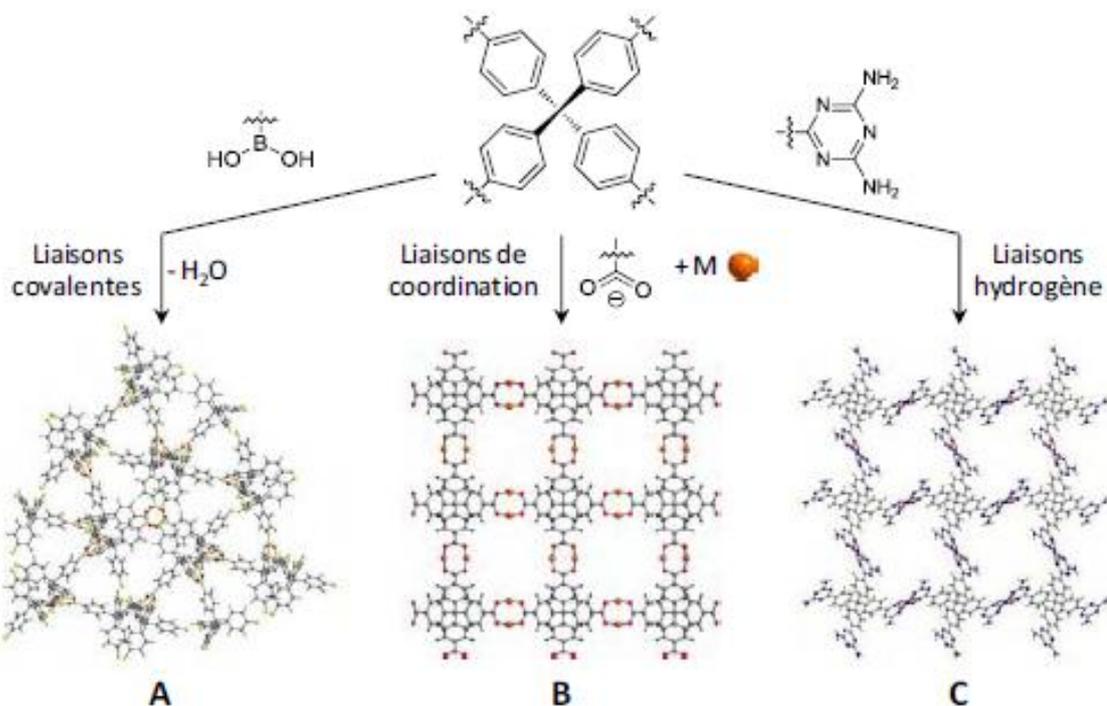
## **Générale**

### Introduction générale

C'est parce qu'ils trouvent les applications avérées ou potentielles dans des domaines aussi variés que la catalyse, <sup>(1)</sup> le stockage et la capture de gaz, <sup>(2-4)</sup> la détection, <sup>(5,6)</sup> les matériaux multifonctions. <sup>(7,8)</sup> Que les matériaux moléculaires poreux ont connu un essor considérable au cours de ces vingt dernières années. Ces solides sont obtenus suivant une approche moléculaire. Celle-ci tire avantage de l'utilisation conjointe de la chimie moléculaire, de la chimie de coordination et de la chimie supramoléculaire pour concevoir des briques moléculaires (molécules et/ou entités métal-organiques) et contrôler leur assemblage afin de générer des architectures cristallines poreuses.

Alors que les solides poreux traditionnels comme les zéolithes <sup>(9)</sup> résultent de l'interconnexion de briques inorganiques aux caractéristiques immuables, l'approche moléculaire autorise une quasi-infinité de combinaisons entre des entités organiques et/ou inorganiques dont les caractéristiques et les propriétés physiques sont ajustables à dessein. <sup>(10)</sup> En conséquence, quand les zéolithes présentent au maximum des diamètres de pores de l'ordre de 1 nm et des surfaces spécifiques voisines de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, les solides moléculaires les plus performants montrent des diamètres de pores de l'ordre de 10 nm, <sup>(11, 12, 13)</sup> et certains de ces matériaux peuvent atteindre des surfaces spécifiques supérieures à 6000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. <sup>(14,15)</sup> En plus de la possibilité de préparer des solides dont les propriétés de sorption sont accrues par rapport aux solides poreux existants, la flexibilité de l'approche moléculaire offre l'accès à des architectures poreuses qui peuvent être le siège de propriétés physiques forme/taille/propriété des pores sont modulables. <sup>(16, 17)</sup>

Ces potentialités énormes et les applications qui leur sont associées sont certainement à l'origine de l'engouement extraordinaire dont fait preuve la communauté scientifique pour cette famille des solides moléculaires. <sup>(18)</sup> Ces matériaux peuvent être classés en trois grandes catégories, si l'on considère la nature et la force des liaisons chimiques utilisées pour assembler les entités moléculaires entrant dans leur composition et former l'architecture poreuse. Ces trois familles et les approches utilisées pour les obtenir sont illustrées dans la figure ci-dessous, à partir de molécules présentant un cœur tétraphénylméthane. <sup>(19 - 21)</sup>



**Figure 1 :** Différentes familles de solides moléculaires poreux cristallins. A- covalent Organic Frameworks (COFs) basés sur la formation de liaisons covalentes.<sup>(20)</sup> B-Metal Organic Frameworks (MOFs) basés sur la formation de liaisons de coordination.<sup>(21)</sup> C- matériaux fondés sur la liaison hydrogène.<sup>(19)</sup>

Les matériaux moléculaires poreux les plus étudiés sont les polymères de coordination poreux (PCPs, pour Porous Coordination Polymers), aussi décrits dans la littérature par les acronymes MOFs (pour Metal Organic Frameworks), MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), ou encore ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks), selon leur laboratoire d'origine ou leur composition chimique (approche **B** dans la figure 1). Ces solides résultent de l'association, par le biais de liaisons de coordination, de molécules organiques jouant le rôle de ligand pontant (au travers de fonctions carboxylate, phosphonate, imidazolate et/ou pyridyl....) et d'ions de métal de transition ou de terre rare, isolés ou sous la forme d'entité polynucléaire, qui jouent le rôle de nœuds et gouvernent la topologie du réseau.

Selon que les liaisons de coordination se propagent dans une seule direction de l'espace (pour former des chaînes), dans deux directions de l'espace (pour former des plans) ou dans trois directions de l'espace (pour former des architectures tridimensionnelles), on parlera de polymère de coordination mono-, bi-ou tridimensionnel, respectivement (1D, 2D et 3D, dans la suite de ce manuscrit).

Les solides moléculaires décrits par l'acronyme COFs (pour Covalent Organic Frameworks, approche **A** dans la figure) correspondent à des polymères purement organiques présentant une structure poreuse cristalline. Les premiers exemples de ces solides moléculaires ont été décrits en 2005, et résultent de réactions de polycondensation opérant sous contrôle thermodynamique.

La troisième classe de matériaux moléculaires poreux cristallins correspond aux architectures construites en utilisant comme “ciment“ des interactions plus faibles que la liaison covalente (COFs) ou que la liaison de coordination (MOFs). Ces solides moléculaires résultent de l’association de molécules et /ou de complexes métal-organiques, neutres ou chargés, par le biais de liaisons hydrogène (liaisons –H dans la suite de ce document, approche **C** dans la figure), d’interactions  $\pi\cdots\pi$  et/ou d’interactions de van der Waals, ...S’ils sont de loin les moins étudiés, des résultats récents démontrent pourtant que ces matériaux peuvent présenter des propriétés de porosité comparables à celles des MOFs et des COFs. <sup>(22)</sup>

Le développement du domaine, des polymères de coordination poreux (PCPs) ou des metal organic frameworks (MOFs) connaît un très grand engouement aujourd’hui motivé par l’opportunité de créer des solides moléculaires organisés et robustes. Christoph Janiak <sup>(23)</sup> définit le polymère de coordination comme un composé constitué de métaux et de ligands qui s’étend à l’infini dans une, deux ou trois directions de l’espace. Ces composés souffrent souvent d’un manque de solubilité et possèdent une forme prédéfinie. Cela pose des difficultés pour les utiliser sous forme de films minces ou de fibres à la différence des polymères organiques ou organométalliques. Leur synthèse repose sur l’utilisation de la complexation. Par ailleurs, ces matériaux à la frontière entre l’organique et l’inorganique sont souvent multifonctionnels car ils profitent à la fois des propriétés physiques du métal et du ligand organique, ce qui leur donne une importance toute particulière dans de nombreux domaines d’investigation comme le stockage de gaz,<sup>(10)</sup> la catalyse,<sup>(24)</sup> la chiralité,<sup>(25)</sup> la conductivité,<sup>(26)</sup> la luminescence (LEDs),<sup>(27)</sup> le magnétisme,<sup>(28)</sup> l’étude des transitions de spin <sup>(29)</sup> ou encore l’optique non linéaire (ONL). <sup>(30)</sup>

Dans le présent travail, nous tenterons de reproduire la synthèse de quelques MOFs dérivés de Zn(II) et Cr(III) benzendicarboxylate, en l’occurrence **MOF-5**, **MOF2**, **MIL-53** et **MIL-101** à partir de deux voies de synthèse différentes: la synthèse solvothermale et la synthèse classique à température ambiante.

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 sont fructueuses et nous éclairera sur le côté qualitatif des composés obtenus.

## Introduction

Dans cette partie bibliographique, nous proposons un état des lieux des matériaux poreux en général. Nous nous intéresseront plus particulièrement aux édifices poreux fondés sur des polymères de coordination. Nous examinerons brièvement les réseaux métallo-organiques dans la bibliographie d'un point de vue de leur synthèse, leurs structures mais aussi de leurs propriétés.

## I- Les différents types de composés adsorbants connus

Les adsorbants industriels sont généralement des composés microporeux (diamètres de pores inférieurs à 2 nm) ou mésoporeux (diamètres de pores compris entre 2 nm et 50 nm) possédant des surfaces spécifiques supérieures à 100 m<sup>2</sup>/g. Parmi les adsorbants les plus utilisés, il est possible de retenir les quatre familles suivantes : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées.

### I-1 Les charbons actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus par carbonisation puis activation d'un grand nombre de matériaux carbonés tels que le bois, le charbon, les noix de coco, les résidus pétroliers... Les charbons actifs sont constitués d'un assemblage aléatoire de cristallites de graphite dont l'espace interstitiel constitue la porosité du matériau. La grande distribution de taille de pore et l'absence polarité de cette famille de matériau induisent une faible sélectivité pour l'adsorption de molécules spécifiques et sont généralement utilisés pour la récupération de vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, l'élimination d'odeurs, la purification de l'eau... Pour augmenter les sélectivités, il est possible de préparer des charbons actifs possédant une distribution détaillée de pore très étroite par des processus d'activation spécifique en post-traitement tels que le craquage ou la polymérisation de benzène ou d'acétylène sur leur surface.

Ces matériaux sont notamment utilisés pour la séparation de N<sub>2</sub> à partir de l'air avec un procédé de séparation basé sur des sélectivités cinétiques.

### I-2 Les alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux, qui sont généralement préparés par déshydratation et recristallisation de la bauxite à température élevée. La surface de ces composés est polaire et possède un caractère à la fois acide et basique dû à la nature amphotère du métal. Les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage de gaz ou de liquides.

### I-3 Les gels de silice

Les gels de silice de formule  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  peuvent être obtenus par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide. L'acide silicique obtenu polymérise pour former des chaînes  $\text{SiO}_4$  puis des agrégats de particules. En séchant, les particules s'agglomèrent pour former une structure microporeuse avec des pores dont la taille est principalement déterminée par la taille des particules initiales. La présence de groupes hydroxyles rend le matériau polaire et permet l'utilisation des gels de silice pour le séchage de gaz ou de liquides, la séparation de composés aromatiques, le traitement du gaz naturel.

### I-4 Les zéolithes

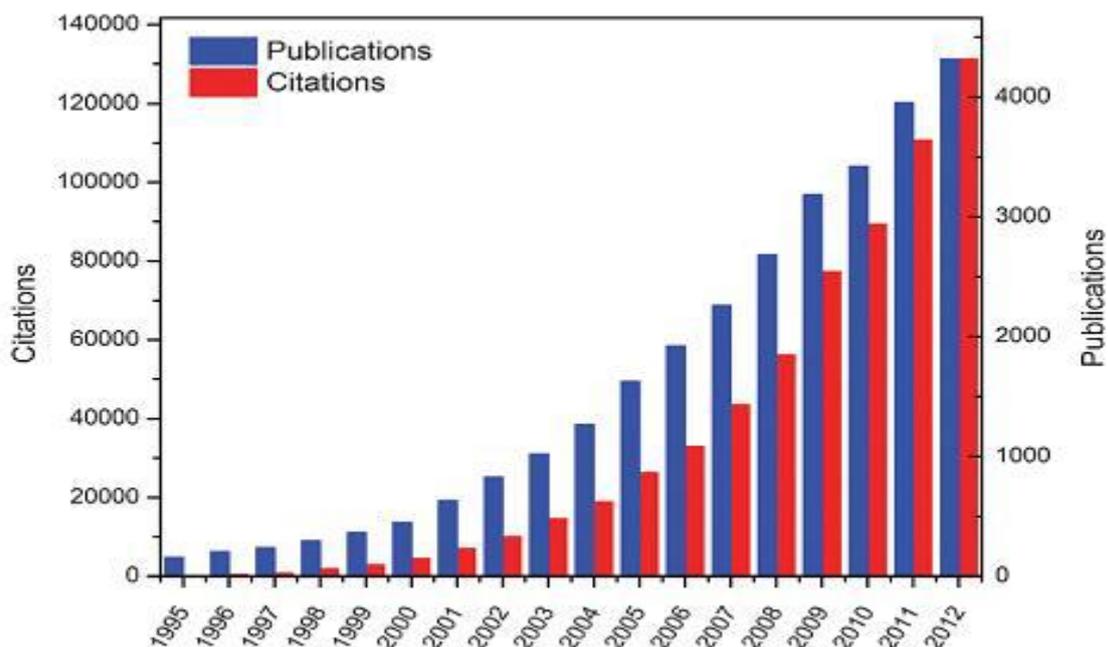
Les zéolithes sont des matériaux inorganiques microporeux. Leur surface spécifique élevée et leur grande stabilité thermique en font des matériaux de choix pour les applications industrielles telles que l'adsorption et la séparation. Plus de 194 structures zéolithiques naturelles ou synthétiques sont recensées.

D'une manière générale, ces matériaux sont constitués d'atomes de silicium et d'aluminium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Ils ont pour formule générale

$M_{x/n} [\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}] \cdot z \text{H}_2\text{O}$  où  $n$  est la valence du cation  $M$ ,  $x+y$  le nombre total de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  par maille élémentaire. La maille élémentaire est donc un assemblage d'oxydes d'aluminium  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  et d'oxydes de silicium  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Chaque atome d'aluminium présent dans la structure génère une charge négative qui est neutralisée par un cation, appelé cation de compensation (souvent des alcalins ou des alcalino-terreux tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...).

## II-Un nouveau type de matériau poreux : les réseaux métallo organique MOFs

Les MOF forment une famille de matériaux cristallins microporeux plus récente. L'utilisation du terme « metal-organic framework » remonte à 1995, et l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière au début des années 2000. Les MOF sont constituées de centres métalliques liés entre eux par des ligands organiques, de manière à former des réseaux cristallins poreux. Le nombre de MOF découverts a explosé au cours des dix dernières années (figure 2). En effet, leur nature hybride permet de synthétiser un nombre très important de matériaux de structure et de chimie différentes, en jouant à la fois sur la chimie de coordination métal – ligand (modes de coordination, nature du métal, ...etc.) et sur la fonctionnalisation des ligands. Cette versatilité permet de rêver à la création de matériaux « sur mesure », ajustés aux propriétés physico-chimiques désirées (affinité pour une molécule, activité catalytique,...), et de proposer l'utilisation de MOF dans de nombreux procédés industriels ou sont aujourd'hui utilisées les zéolithes.

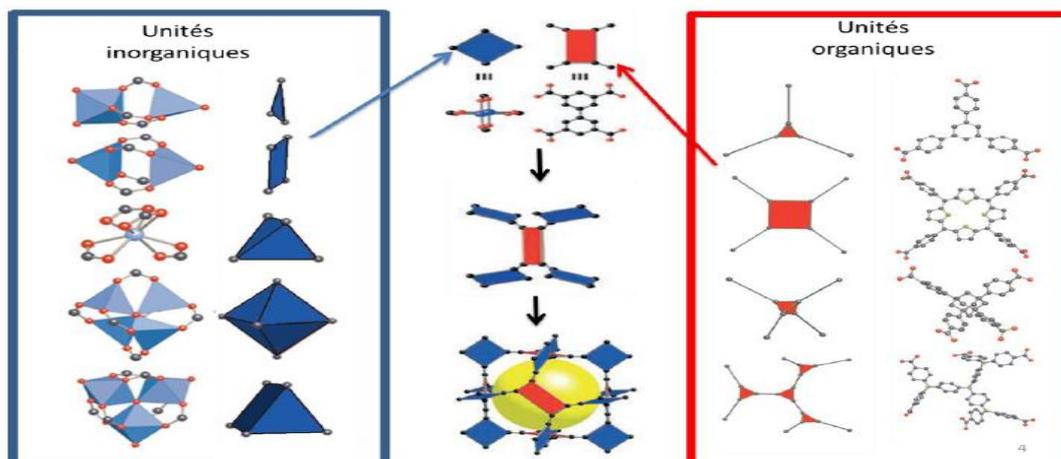


**Figure 2** : Nombre de publications et de citations par an de 1995 à 2012 pour des articles ayant pour sujet « coordination polymers » ou « metal-organic frameworks » d'après Zhang et al. <sup>(31)</sup>

### III- Le concept de MOF

#### III-1 Les unités de constructions secondaires

Les unités de construction secondaires ou *Secondary Building Units* notées SBUs sont les briques à partir desquelles la structure du MOF est construite. Les « briques » inorganiques des MOFs sont considérées comme des briques de construction réduites à un nœud du réseau. Seul le nombre de points d'extension de ces unités et l'orientation de ceux-ci seront considérés et constituent le sommet des SBUs inorganiques, organiques ou hybrides. La combinaison des géométries des unités de construction secondaires inorganiques et organiques permet dans certains cas de prévoir la topologie résultante des futurs MOFs (Figure 3). <sup>(32)</sup>

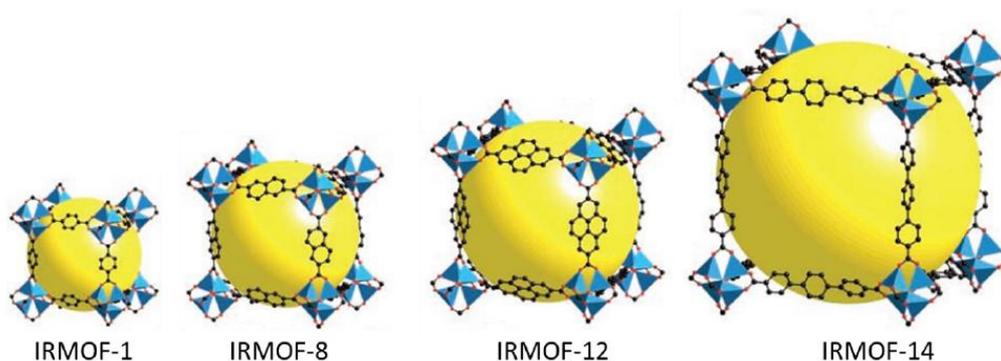


**Figure 3** : Assemblage des SBU organiques et inorganiques d'après Yaghi et al. <sup>(32)</sup>

### III-2 Les MOFs et la chimie d'échelle (chimie réticulaire)

Comme nous venons de le voir, la décomposition des structures des MOFs en SBUs simplifie beaucoup leurs descriptions. La chimie d'échelle vise à accroître la taille de ces unités de construction afin de générer des cavités de plus en plus grandes.

La série des IRMOFs (Isorecticular Metal-Organic Frameworks) rapportée par le groupe de Yaghi en 2002 <sup>(10)</sup> est l'illustration même de ce concept. Ils possèdent tous la topologie cubique du MOF-5 (IRMOF-1). Les SBUs inorganiques au sommet du cube restent inchangées alors que la taille des ligands augmente, augmentant la taille des cubes (Figure 4).



**Figure 4** : Représentation de la structure des IRMOFS en fonction de la taille du ligand utilisé d'après Eddaoudi et al. <sup>(10)</sup>

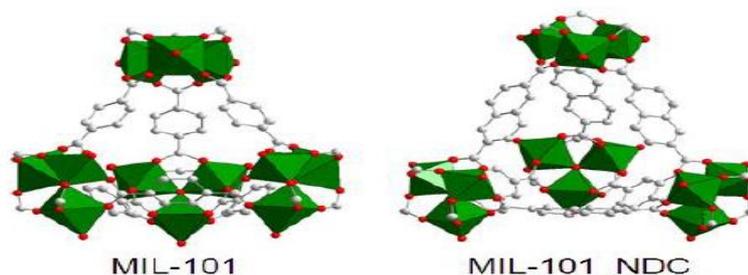
Dans la série des MIL du groupe de Férey puis Serre, nous pouvons nous pencher sur le cas du MIL-101<sup>(14)</sup> et MIL-101\_NDC (2,6 Naphthalène dicarboxylate). <sup>(33)</sup> L'emploi d'un ligand naphthalène

dicarboxylate (MIL-101\_NDC) par rapport au téréphtalate (MIL-101) permet une augmentation de la taille des « super-tétraèdres » tout en conservant la topologie de la zéolithe MTN du MIL-101

(Figure 5). Les cavités mésoporeuses résultant de l'assemblage de ces SBUs voient leur volume augmenter (Figure 6).



**Figure 5 :** La topologie de la zéolithe MTN du MIL-101



**Figure 6:** Représentation des « super tétraèdres » du MIL-101 et du MIL-101\_NDC (d'après Moreau1).

La chimie d'échelle permet donc de contrôler la taille des pores des MOFs. Cependant cette stratégie a rapidement trouvé ses limites et amène de nouvelles problématiques. La première est une perte de la stabilité de la structure lorsque l'on retire les solvants de cristallisation présents dans les pores du matériau. La seconde est l'apparition du phénomène d'interpénétration avec l'accroissement de la taille des ligands. Ce phénomène conduit à une diminution du volume poreux accessible mais peut aussi contribuer à la stabilité du réseau.

## IV- Synthèse des MOFs

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.

La synthèse des MOFs est habituellement effectuée de façon solvothermale, c'est-à-dire dans un solvant organique à haute température (jusqu'à 200°C) et haute pression.<sup>(34)</sup> Certaines synthèses sont plutôt effectuées à la température ambiante par diffusion lente d'un deuxième solvant, mais dans ce cas la synthèse peut durer plusieurs semaines.<sup>(34, 35)</sup> Cependant, de plus en plus de synthèses sont effectuées en utilisant l'eau comme solvant. Dans ce cas, à cause de l'insolubilité du précurseur organique dans l'eau, les températures utilisées peuvent être plus élevées. Les solvants aqueux ont l'avantage d'être moins coûteux, mais surtout d'amener moins de produits secondaires. En effet, dans les solvants organiques, le moindre changement des conditions de solubilité des deux précurseurs, de la polarité du solvant, de la force ionique du milieu, de la température ou de la pression peut changer le produit obtenu.<sup>(36)</sup> Si cette situation occasionne des problèmes de reproductibilité, elle permet néanmoins d'obtenir une très grande variété de produits. Récemment, une synthèse de MOF par voie électrochimique a aussi été proposée.<sup>(37)</sup> Ce type de synthèse offrirait les avantages de créer des MOFs avec moins de défauts et de ne pas laisser de résidus de contre-ion comme les nitrates. Finalement, quelques analogues de nanoréseaux ont été préparés par synthèse mécano-chimique.<sup>(38)</sup>

Une fois le nanoréseau synthétisé, ses cavités internes sont inévitablement remplies d'un invité. Cet invité peut être constitué de molécules de solvant ou d'un des réactifs de départ. Des analyses thermogravimétriques peuvent être utilisées pour déterminer la température à laquelle l'invité est libéré sans altérer la stabilité de la structure. L'activation de la structure est souvent effectuée par chauffage pour évaporer l'invité, mais dans certaines situations il est préférable d'échanger préalablement l'invité avec un autre plus volatil afin d'utiliser des températures moins élevées. Cette étape d'activation est cruciale pour l'obtention de la surface spécifique maximale du MOFs.<sup>(39)</sup> Elle doit donc être optimisée et reproduite avec rigueur.

## V- Structure et caractéristiques générales

### V-1 Architecture

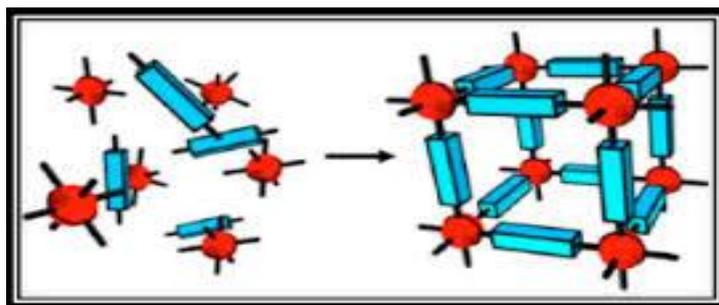
Les MOFs pourraient être décrits de façon simple comme étant l'assemblage de deux types de constituants: les parties inorganiques (incluant les ions métalliques) et les parties organiques. Sur la figure I.3, on voit que ces deux entités se coordonnent pour former un réseau, laissant un vide à

l'intérieur des cavités. Les ions métalliques ou clusters inorganiques (partie rouge) sont les sommets de ces réseaux.

Il s'agit le plus souvent de métaux de transition ou de terres rares sous forme cationique. Les arêtes les reliant entre eux sont constituées de ligands organiques rigides (partie bleu), habituellement de type polydenté ce qui assure plus de stabilité au réseau.

En effet, un ligand simple n'a qu'un ou deux points de liaison au métal alors qu'un ligand polydenté en a plusieurs, ce qui fait que si un des liens est défait momentanément, la présence des autres augmente la probabilité que ce lien se refasse, améliorant d'autant la stabilité du complexe métal-ligand. <sup>(40)</sup>

Les ligands les plus souvent rencontrés dans la littérature sont ceux où le lien est formé par l'oxygène ou l'azote, comme les carboxylates et les bipyridyls. Le développement de la chimie organique permet d'accroître constamment le nombre de ligands qu'il est possible d'utiliser, multipliant les nanoréseaux possibles. Récemment, des ligands métallo-organiques, aussi appelés métallo-ligands, ont même été utilisés pour construire des MOFs, accroissant ainsi le nombre de sites métalliques. <sup>(41)</sup> (figure 7)



**Figure 7 :** Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges).

Le lien entre les métaux et les ligands est un lien de coordination, parfois additionné de liens hydrogène ou d'autres interactions. Dans le lien de coordination, le ligand cède de la densité électronique dans les orbitales vides de plus basse énergie de l'ion métallique. Celui-ci répond habituellement en rétrodonnant de la densité électronique de ses couches de valence dans les orbitales anti-liantes du ligand, renforçant ainsi le lien créé. <sup>(40)</sup> Les réseaux formés peuvent avoir plusieurs architectures, dépendamment de la géométrie des couches de valence de l'ion et de la forme et la longueur des ligands.

Les MOFs sont caractérisés par une cristallinité très élevée. Pour porter le nom de nanoréseaux, ils doivent répondre à trois critères: des liens forts, des ligands pouvant être modifiés par la synthèse organique et une géométrie bien définie. <sup>(35)</sup>

## V-2 Porosité

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<sup>(42)</sup> :

- 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 8).



**Figure 8** : 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).

Lorsque les MOFs sont synthétisés, leur cavité interne est inévitablement remplie de molécules de solvant, voire de réactifs de départ. Pour obtenir des réseaux microporeux, il faut donc libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide afin d'évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant trop faible pour supporter l'évacuation (première génération). Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOFs synthétisés démontre une porosité permanente. La structure rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOFs assez de solidité pour résister au vide.

Les nanoréseaux microporeux ont été classés en quatre groupes selon leur structure poreuse. Les points, à 0 dimension, sont formés de cavités isolées les unes des autres, soit parce qu'elles n'ont pas de fenêtres, ou parce que celles-ci sont trop petites par rapport à la taille des invités qui voudraient y pénétrer. Les tunnels, à 1 dimension, sont fréquemment observés. Ils se présentent sous plusieurs formes et largeurs. Les réseaux en couches séparées par des piliers se retrouvent dans cette catégorie. Les couches, à 2 dimensions, ont rarement été observées comme pouvant échanger beaucoup d'invités.

Certaines démontrent par contre un espace intercalaire assez flexible. Les structures poreuses en 3 dimensions sont plutôt rares, à cause de l'instabilité intrinsèque due à leurs cavités souvent spacieuses. Cette grande porosité les rend intéressantes pour de nombreuses applications.

Il arrive aussi que les MOFs se révèlent caténés, c'est-à-dire que deux ou plusieurs réseaux croissent l'un dans l'autre.<sup>(35)</sup> Cela peut se produire sous deux formes: l'interpénétration, où le déplacement des réseaux l'un par rapport à l'autre est maximal, et l'inter tissage, où le déplacement est minimal.

Dans le cas de l'interpénétration, il va sans dire que la porosité interne en est beaucoup diminuée. Certaines méthodes de synthèse ont été développées afin d'éviter ces structures.<sup>(10)</sup>

Les nanoréseaux métallo-organiques poreux se caractérisent habituellement par un fort volume microporeux et un large diamètre de fenêtre, qui excèdent tous deux largement ceux qu'on peut trouver dans les zéolites.<sup>(34)</sup> Ces matériaux ont donné lieu à l'observation des plus hautes surfaces spécifiques observées à ce jour, jusqu'à  $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>(43)</sup> Cette surface excède même la plus haute surface possible théoriquement pour les charbons activés,  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  si l'on considère la somme des deux surfaces des plans de graphite.<sup>(41)</sup> Cela peut être dû à des effets de remplissage ou encore au fait que ce ne sont pas des murs, mais plutôt des piliers de largeur moléculaire, qui soutiennent ce vide interne. L'absence de murs amène aussi une diffusion plus aisée des molécules gazeuses. Cela facilite la cinétique et la réversibilité de l'adsorption.

De plus, la structure cristalline régulière des MOFs leur confère une distribution de dimension des pores remarquablement uniforme. La forme et la largeur des pores sont entièrement déterminées par l'arrangement régulier du réseau, ce qui donne lieu à des formes particulières comme les rectangles, les triangles ou les carrés. Cette particularité peut leur conférer une sélectivité élevée, les pores ou leurs fenêtres pouvant être choisis de façon à exclure certaines molécules. Cette uniformité des pores déterminée par leur structure permet aussi d'adapter les cavités à leur usage visé, par exemple en synthétisant des pores avec une largeur parfaitement adaptée pour le stockage d'un gaz particulier.<sup>(41, 44)</sup> Elle donne aussi parfois lieu à des profils d'adsorption très particulier. Toutes ces propriétés inédites obligent une révision des modèles d'adsorption existants, qui ont été conçus pour les charbons activés et les zéolites.

### V-3 Flexibilité

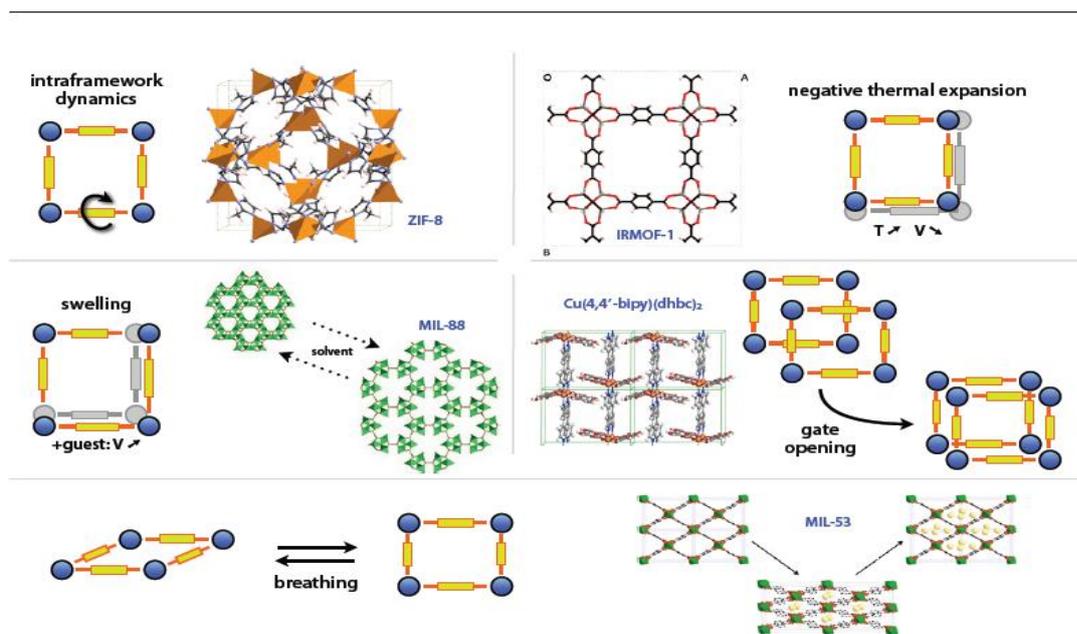
Les nanoréseaux métallo-organiques de troisième génération ont la particularité d'exhiber une certaine flexibilité. Ils présentent une propension à adapter leur structure en fonction du type et de la géométrie de la molécule pénétrant à l'intérieur de leur cavité. Cette propriété qui semble entrer en contradiction avec la robustesse nécessaire pour maintenir le vide à l'intérieur des cavités est caractéristique des MOFs. La flexibilité se manifeste sous diverses formes: extension, rotation,

respiration (figure 9). Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liens, des rotations de liens, des glissements, etc. <sup>(41)</sup> Ces transformations changent la structure du réseau mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières: transformations cristal à amorphe ou cristal à cristal.

La flexibilité du réseau est habituellement due à une réponse à l'inclusion d'un invité dans les cavités. D'un invité à l'autre, le réseau adapte sa structure à celle de l'invité. Il va sans dire que cette particularité est très intéressante pour des applications comme les capteurs.

Durant l'adsorption, il se produit aussi parfois un processus de barrière, où le MOF passe de non-poreux à poreux par un changement de configuration. <sup>(46, 45)</sup> Ce processus se produit habituellement à une pression précise, appelée pression «barrière» ou pression d'ouverture, et donne lieu à une hystérésis en désorption. Cela ouvre la porte à des matériaux qui pourraient adsorber un gaz à haute pression pour ensuite le stocker à plus basse pression, car il serait emprisonné à l'intérieur des cavités. Les changements de conformation face à un stimulus physique, comme la lumière, la chaleur et les champs électrique ou magnétique, ont été rarement observés mais sont anticipés dans un futur proche.

(45)



**Figure 9** : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration.

#### V-4 Autres caractéristiques

Le design ciblé de structures ouvre la porte à plusieurs possibilités qui n'avaient pu être envisagées avec des matériaux plus conventionnels comme les charbons activés ou les zéolites. D'abord, il est possible de prévoir le positionnement de groupes fonctionnels spécifiques ou de sites insaturés sur les piliers des cavités.

Les MOFs pourraient donc être synthétisés de façon à favoriser la catalyse de réactions industrielles ou à maximiser les interactions avec des molécules stockées.

Par exemple, pour l'adsorption d'hydrogène, la présence à la fois de parties métalliques et organiques fait miroiter la possibilité de former des liens MOF hydrogène plus forts que dans les charbons activés mais moins que dans les hydrures métalliques.

Plusieurs MOFs chiraux ont été synthétisés afin de remplir des fonctions de séparation ou de catalyse énantiosélective.<sup>(46)</sup> Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers d'autres applications qui semblaient jusque-là hors de portée<sup>(41, 46)</sup>, comme le design d'«enzymes artificielles» ou la nano-ingénierie, où les cavités des MOFs serviraient de moules.

## VI- Les applications de MOFs

Depuis les vingt dernières années le nombre de publications et de citations sur le sujet des polymères de coordination ou « metal-organic frameworks » est en constante augmentation et le sujet donne souvent lieu à des éditions spéciales de revues<sup>(47)</sup> et d'ouvrages<sup>(48)</sup>. Les applications dans lesquelles les polymères de coordination sont les plus étudiés sont le stockage de gaz<sup>(49)</sup> (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ...), la catalyse hétérogène<sup>(50)</sup> et la séparation de molécules d'intérêt.<sup>(51)</sup> Les propriétés optiques<sup>(52)</sup> et de magnétisme<sup>(53)</sup> de certains MOFs sont également étudiés. Certains groupes les ont aussi testées pour des applications biomédicales.<sup>(54)</sup>

### VI- 1 Séparation, purification et stockage gazeux

Les procédés de séparation et purification de gaz occupent une place importante dans l'industrie chimique notamment pour la production de gaz de grande pureté utilisés dans les secteurs de la santé et de l'électronique. Le développement de procédés optimisés de séparation et de stockage du CO<sub>2</sub> d'origine anthropique constitue également une préoccupation majeure de l'industrie chimique afin de répondre aux problématiques environnementales actuelles visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre contribuant au réchauffement climatique. Il existe pour ce faire de nombreux procédés de séparation gazeuse basés sur la distillation (séparation cryogénique), l'absorption en phase liquide (amines notamment) ou l'adsorption. 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.

Tout d'abord, les MOFs peuvent être utilisées pour purifier des mélanges gazeux. Dans ce cas, le gaz à purifier est en quantité majoritaire, le matériau adsorbant doit être sélectif et stable en présence des différentes impuretés présentes dans le mélange telles que l'eau ou les composés soufrés. Les matériaux de la famille des MILs (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*) tels que la MIL-53(Al), la MIL-47(V), la MIL-100(Cr) et la MIL-101(Cr) se sont montrés être assez stables sous l'adsorption de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), principal polluant présent dans le gaz naturel. La présence de centres métalliques sous-coordinés entraîne également la séparation et la purification de certains fluides. Par exemple, l'élimination des traces de polluants (quelques ppm) tels que les amines, l'ammoniac ou les sulfures peut se faire par chimisorption.

Chacun des trois procédés implique la séparation d'un mélange de gaz différent et nécessite donc le développement d'un matériau adsorbant spécifiquement optimisé. <sup>(55)</sup>

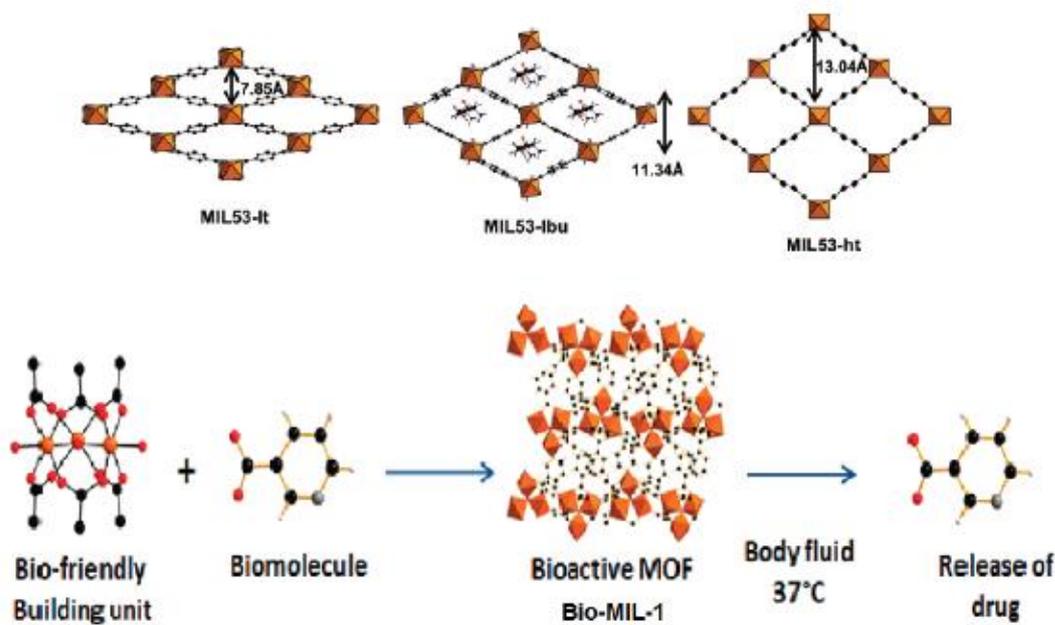
## VI-2 catalyse

Les récents travaux portant sur l'utilisation des MOFs comme catalyseurs ont montré qu'elles possèdent une grande activité catalytique et une grande sélectivité pour de nombreuses réactions d'intérêt industriel. De plus, dans la plupart des cas les catalyseurs à base de MOF peuvent être régénérés sans entraîner ni la modification de son activité catalytique ni la détérioration de sa structure cristalline. La possibilité de moduler non seulement la nature des sites actifs mais aussi la taille et la chiralité des pores des MOFs ouvre des perspectives d'applications très prometteuses dans le domaine de la catalyse hétérogène. <sup>(55)</sup>

## VI-3 Applications biomédicales

Le développement de nouveaux modes de vectorisation basés sur les MOFs est un domaine de recherche qui a émergé ces dernières années. La grande variété structurale et chimique qu'offrent les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical. La stabilité en milieu biologique des MOFs varie généralement de quelques heures à quelques semaines, permettant ainsi de réduire l'accumulation dans le corps du patient. De plus, la possibilité de moduler les propriétés chimiques et le caractère hydrophile / hydrophobe du matériau, combinée à la grande capacité de chargement en principe actif, en font des vecteurs thérapeutiques très intéressants. La capacité de chargement et la vitesse de délivrance des molécules cargo dépendent de la porosité de la structure et de l'interaction de celles-ci avec la MOF. Les propriétés de flexibilité des MIL-53(Cr, Fe) se sont révélées très intéressantes pour l'encapsulation et la libération de principe actif tel que l'ibuprofène. Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque.

Le ligand organique peut être une molécule bioactive qui sera relarguée dans l'organisme lors de la dégradation du matériau comme illustré par la bio-MIL-1, MOF bioactive, formée à partir de l'acide nicotinique, principe actif libéré en milieu physiologique (figure 10). Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale.



**Figure 10** : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut : la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme. <sup>(55)</sup>

## VII- Caractérisation des MOFs

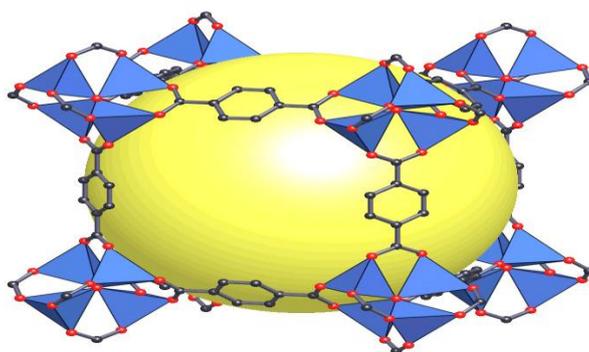
En raison de la nature cristalline des MOFs, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité des MOFs est la diffraction de rayons X, que ce soit sur monocristal si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante, ou sur poudre sinon. 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 <sup>(56)</sup> 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 CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) 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, <sup>(57)</sup> sont souvent plus rares car elles nécessitent des équipements moins courants.

Enfin, si les techniques de spectroscopie plus avancées sont fort utiles pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques, des spectroscopies plus classiques (UV-

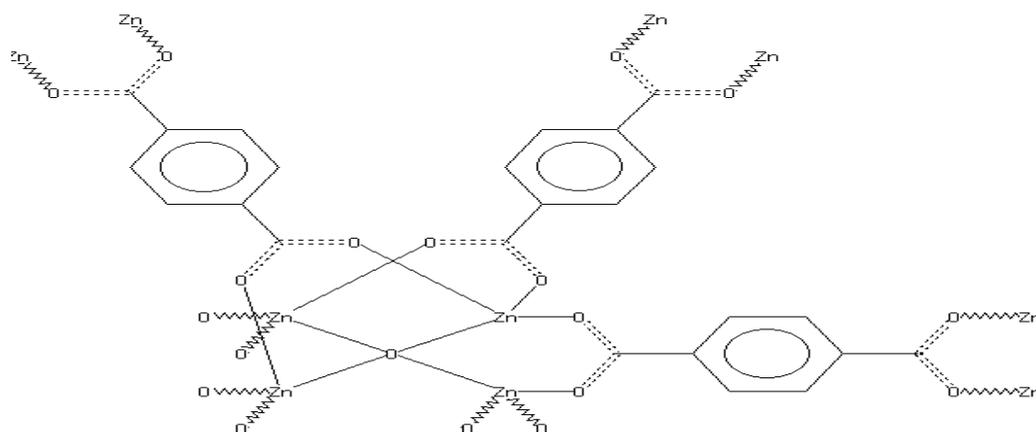
visible, IR et Raman) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau <sup>(58)</sup>.

## VIII- MOF-5

Le MOF-5, aussi appelé IRMOF-1 a été synthétisé par l'équipe du professeur Yaghi à l'Université du Michigan <sup>(59)</sup>. Sa composition, une fois tout invité libéré, est  $Zn_4O(BDC)_3$ , où BDC représente l'anion 1, 4-benzènedicarboxylate,  $(O_2C-C_6H_4-CO_2)^{2-}$ , aussi appelé téréphtalate. La structure en trois dimensions du MOF-5 est présentée à la (figure 11, 12). On y voit que les cations de zinc (bleus) sont arrangés de façon tétraédrique autour d'un atome d'oxygène (rouge) formant le centre des sommets du réseau. Les clusters de zinc ainsi formés sont reliés entre eux par des ligands téréphtalates. Cette structure cubique peut être légèrement modifiée par la présence d'un invité à l'intérieur du nanoréseau.



**Figure 11:** Structure du MOF-5 <sup>(60)</sup> où les atomes de carbone sont noirs, ceux d'oxygène rouges, et ceux de zinc bleus. Le jaune représente le vide disponible.



**Figure 12:** La structure de MOF-5

### VIII-1 Les Propriétés

Les propriétés de MOF-5 sont résumées dans le tableau suivant :

Groupe d'espace	paramètre	Surface spécifiques BET (surface de Langmuir)
F m -3 m	a =25.6690	4400 m <sup>2</sup> /g

Tableau 1 : Les applications du MOF-5

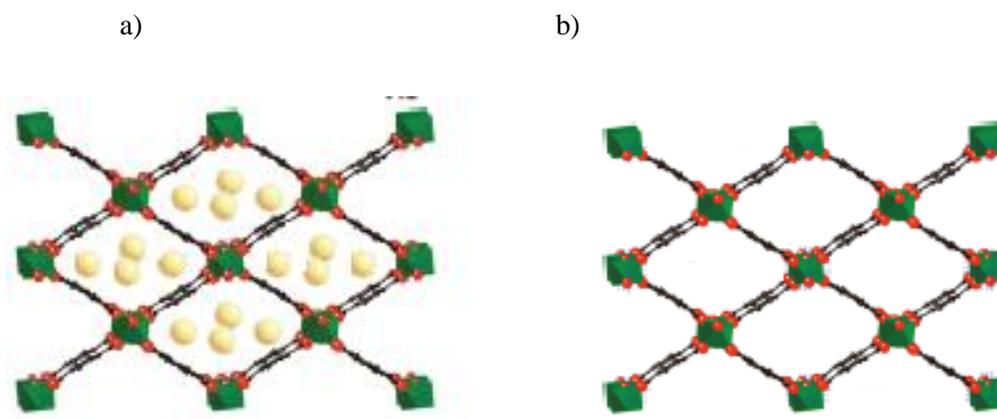
### VIII-2 Les applications

- ✓ Stockage des gaz : Hydrogène ; Nitrogène, par exemple, les cavités de la MOF-5 peuvent contenir environ 30 atomes d'Argons, comme absorbant, la MOF-5 peut aussi piéger sept molécules de tétrachlorure de carbone. <sup>(62)</sup>
- ✓ Catalyse : Les récents travaux portant sur l'utilisation de MOF-5 comme catalyseur ont montré qu'ils possèdent une grande activité catalytique et une grande sélectivité pour de nombreuses réactions d'intérêt industriel. <sup>(63)</sup>

### IX-MIL53(Cr)

Un autre nanoréseau qui a soulevé notre intérêt est le MIL-53(Cr), qui présente la stœchiométrie Cr(OH) (BDC) et où MIL signifie Matériau de l'Institut Lavoisier (France). Même si ce nanoréseau est formé à partir du même précurseur que MOF-5, soit l'acide téréphtalique H<sub>2</sub>BDC, et en remplaçant le nitrate de zinc par le nitrate de chrome, sa structure est relativement différente. La structure est orthorhombique plutôt que cubique. L'un des grands avantages de MIL-53 est que sa synthèse s'effectue dans l'eau, et qu'elle démontre une excellente reproductibilité.

Le MIL53(Cr) est constitués par des chaînes d'octaèdres CrO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> qui reliés par un pont μ(OH). Après sa synthèse, le MIL-53 comprend à l'intérieur de ses cavités un des produits de départ, l'acide téréphtalique, ce qui donne la stœchiométrie Cr(OH) (BDC) (H<sub>2</sub>BDC)<sub>0,75</sub>, ainsi qu'on peut le voir à la (figure 13).



**Figure 13** : MIL-53(Cr), structure bidimensionnelle a) avant évacuation, b) après évacuation, où les atomes de Chrome sont verts, ceux d'oxygène rouges.

Une fois cet invité évacué, on obtient la structure vide du Cr(OH) (BDC), où chacun des coins est composé de chrome, reliés entre eux par le ligand tétréphthalate (BDC), tel qu'on peut le voir sur la (figure 13b). Les plans ainsi formés se superposent par la présence des ligands OH, qui relient les atomes du chrome de chaque plan.

Le MIL-53 (Cr) a aussi la particularité de présenter un phénomène de « respiration », c'est-à-dire que sa structure s'adapte en fonction de l'invité à l'intérieur. Ainsi, lorsqu'il est exposé à l'air, il adsorbe facilement une molécule d'eau pour donner la stoechiométrie Cr(OH) (BDC) (H<sub>2</sub>O). Ce faisant, sa cavité se resserre autour de la molécule d'eau. Ce phénomène est illustré aux (figures 13b et 13c).<sup>(63)</sup>

## IX- 1 Les propriétés

Le tableau suivant résume quelque propriété de la structure du MIL-53(Cr)

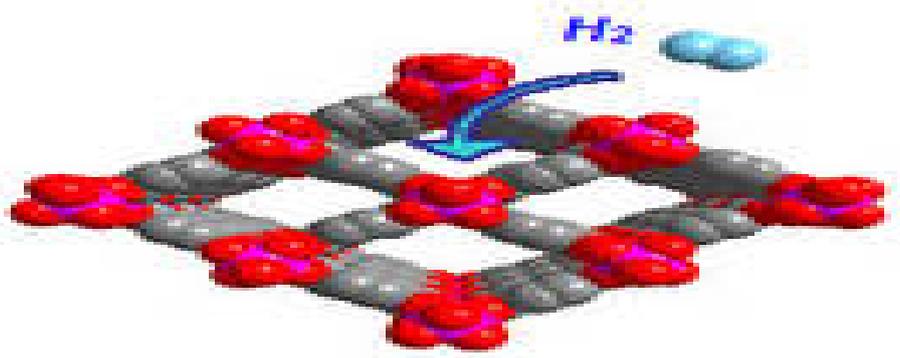
Système cristallin	Paramètre	volume	Groupe d'espace	Diamètre de canal (Å <sup>3</sup> )	Surface spécifique (m <sup>3</sup> /g)
Orthorhombique	a =17.34	1440.6	P <sub>n a m</sub>	8	1400 (Langmuir)
	b=12.178				
	c=6.822				

**Tableau 2:** Les propriétés de MIL-53(Cr)

## IX- 2 Les applications

- ✓ Adsorption des molécules polaires ( $\text{CO}_2$ ;  $\text{CH}_4$ ) et des hydrocarbures linéaires ( $\text{CH}_4$ )
- ✓ Stockage des gaz :  $\text{H}_2$

Le MIL53 s'est révélé un excellent candidat pour le stockage de l'hydrogène, surtout grâce à sa forte capacité obtenue à température ambiante. Sa structure ménage des cavités en forme de tunnels dans lesquelles peuvent s'engager les molécules d'hydrogène (figure14).<sup>(64)</sup>



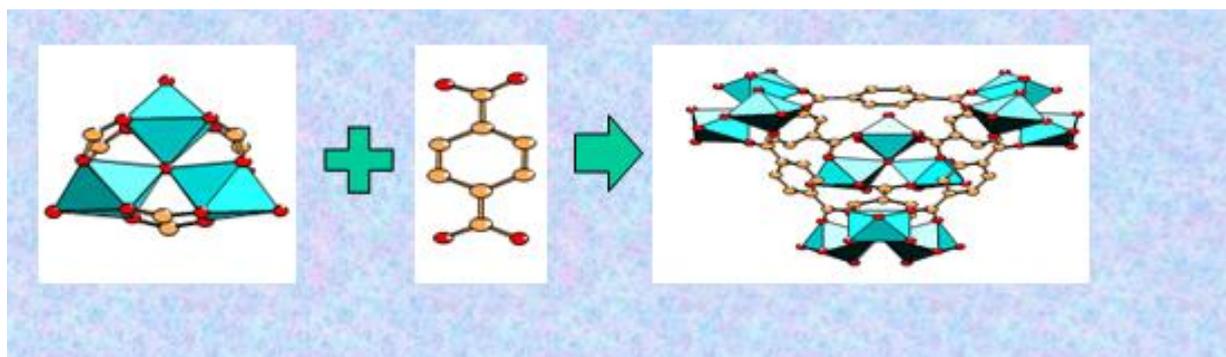
**Figure 14 :** Le MIL 53 capture de l'hydrogène dans les réseaux de sa structure formant des tunnels.

## X- MIL101(Cr)

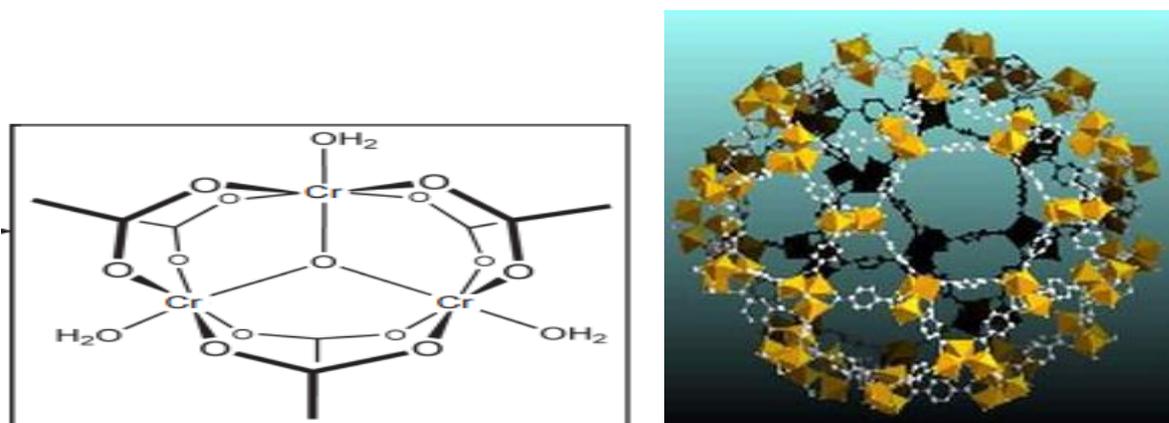
Le MIL-101 est composé de parties organiques et inorganiques reliées entre elles par des liaisons fortes. C'est donc un MOF mésoporeux constitué de chrome téréphtalate présentant de très grands pores et une surface spécifique exceptionnelle<sup>(65)</sup> pouvant atteindre les  $4230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Il se présente sous la forme de supers tétraèdres (figure 15) qui s'assemblent pour édifier deux types de cages (figure 16). Le super tétraèdre lui-même présente un caractère microporeux puisqu'il possède des pores de  $8.7 \text{ \AA}$  de diamètre édifié à partir de trois trimères de chromes reliés via les atomes d'oxygène pontant des ligands téréphtalates. La première cage de  $29 \text{ \AA}$  de diamètre est bâtie à partir de l'assemblage de fenêtres pentagonales de  $12 \times 12 \text{ \AA}$ . La seconde cage, plus grande de  $34 \text{ \AA}$  de diamètre, est constitué par l'arrangement alternatif de ces mêmes fenêtres pentagonales ( $12 \times 12 \text{ \AA}$ ) et d'autres hexagonales ( $14,7 \times 16 \text{ \AA}$ ).<sup>(66)</sup>

a)

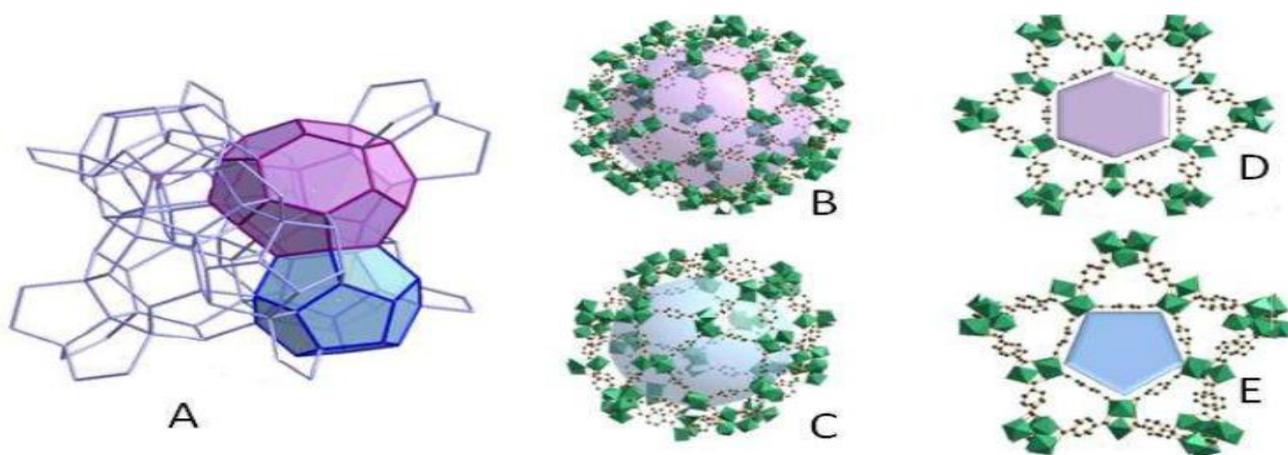


b)



**Figure 15 :** La structure de MIL101 ; a) le zinc (bleu), oxygène (rouge), carbone (orange).

b) La structure de MIL101 en trois dimensions. <sup>(66)</sup>



**Figure 16 :** MIL-101. En vert les trimères de chrome 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. <sup>(66)</sup>

## X- 1 Les propriétés

Le MIL-101 est caractérisé par :

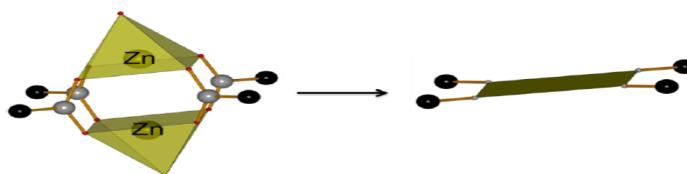
- ✓ de très grands pores, facilement accessibles, de taille modulable (pour la capture de grandes quantités d'espèces) et assorties de grandes surfaces spécifiques (pour d'éventuelles utilisations catalytiques) ;
- ✓ des solides chimiquement et thermiquement stables, à la fois non-toxiques et biodégradables ;
- ✓ des produits faciles à préparer en grande quantité, y compris à l'échelle industrielle et, dans cette éventualité, à faible prix de revient.
- ✓ volume de la maille =  $702\ 000\ \text{Å}^3$
- ✓ volume de cage =  $20\ 000\ \text{Å}^3$
- ✓ groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$
- ✓  $a = 88.9\ \text{Å}$

## X- 2 Les applications

- ✓ Le MIL-101, capable de stocker de grandes quantités de  $\text{CO}_2$ . Un mètre cube de cette poudre miracle peut stocker  $400\ \text{m}^3$  de dioxyde de carbone. Cette capacité, double de la meilleure connue jusqu'alors, laisse entrevoir des pistes pour le stockage du  $\text{CO}_2$  pour lutter contre les gaz à effet de serre. <sup>(67)</sup>
- ✓ Il est capable de stocker de grandes quantités suffisamment importantes d'hydrogène (6,1% en poids d'hydrogène) à 77 kelvins pour être utilisé comme réservoir dans les futurs véhicules automobiles d'après les normes du Department of Energy aux États-Unis. <sup>(68)</sup>

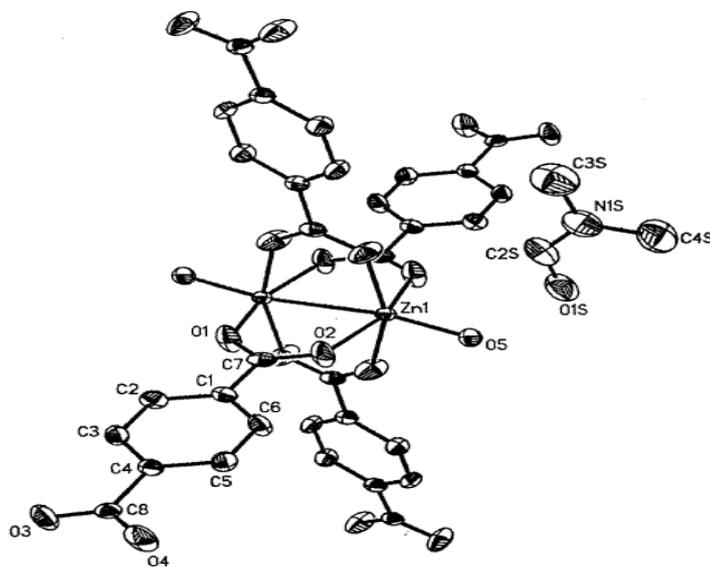
## XI- MOF-2

Le premier exemple de MOF carboxylate présentant une porosité permanente est Zn (1,4-BDC), (DMF) ( $\text{H}_2\text{O}$ ), aussi appelé MOF-2, décrit par le groupe de Yaghi en 1998. <sup>(59)</sup> Ce composé est formé d'atomes de zinc qui sont en coordination cinq (pyramide à base carrée). Les quatre sommets de la base de la pyramide sont occupés par les atomes d'oxygène appartenant à quatre fonctions carboxylate bis-monodentate pontant les deux atomes de zinc et les sommets apicaux sont occupés par des molécules d'eau. Cette SBU contenant deux métaux et quatre fonctions carboxylates est appelée roue à aubes ou paddlewheel. Sa simplification topologique est un plan carré à quatre points d'extension représentés par les atomes en noir dans la (Figure 17). <sup>(63)</sup>



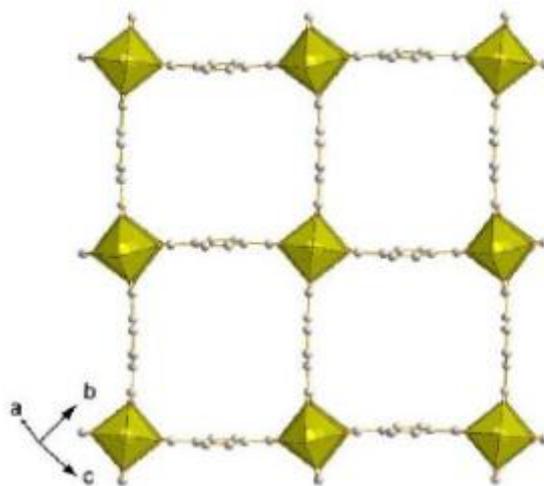
**Figure 17:** Représentation d'une roue à aube et de sa simplification topologique plan carré. Zn (vert) ;

C (gris), O (rouge), H (noir). <sup>(63)</sup>



**Figure 18** : La structure de MOF-2

Chaque roue à aube est ainsi reliée à quatre autres par un ligand téréphtalate, formant un réseau bidimensionnel (Figure 19) et la (Figure 20) présente la structure de MOF-2.



**Figure 19** : Représentation d'une grille bidimensionnelle dans Zn (1,4-BDC) (DMF) (H<sub>2</sub>O).<sup>(63)</sup>

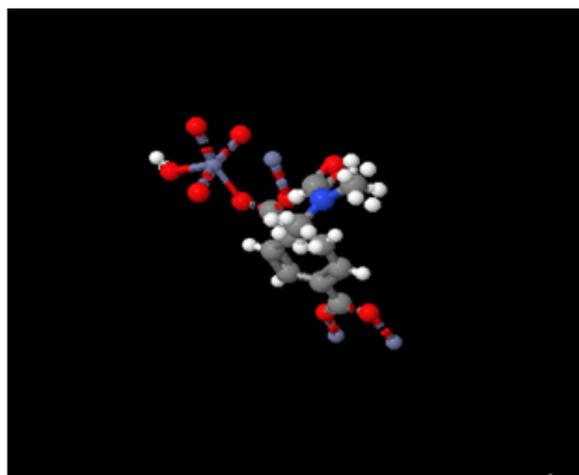
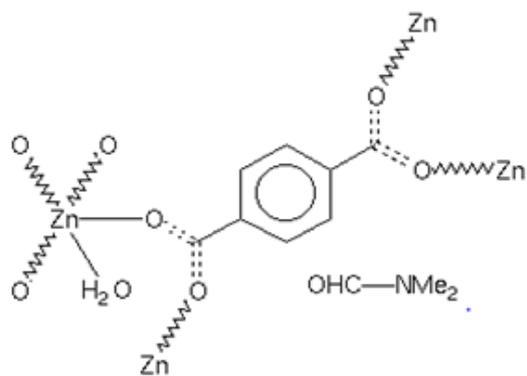


Figure 20 : La structure de MOF-2

### XI- 1 Les propriétés :

Le tableau suivant résume quelque propriété de la structure du MOF-2

La formule	Système cristallin	paramètres	Groupe d'espace	Densité (mg/m <sup>3</sup> )	Volume (Å <sup>3</sup> )	Superficie spécifique (m <sup>3</sup> /g)	Diamètre de pore (Å°)	Z
C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>6</sub> Zn	monoclinique	a =6.718	P2 <sub>1</sub> /n	1.689	1261.03	270	7	4
		b=15.488						
		c=12.430						
		α=γ=90° β=102.83°						

Tableau 3: Propriété de la structure du MOF-2

### XI- 2 Les applications

- La principale application au MOF-2 est l'adsorption d'amines. <sup>(59)</sup>

**Partie**  
**Expérimentale**  
**Synthèse et caractérisation**

## I-Techniques d'analyses des MOFs synthétisés

Il y a deux méthodes de caractérisation qui ont été utilisées pour la détermination des propriétés structurales des différents composés synthétisés pendant ce travail. Les deux techniques sont la spectroscopie Infrarouge et la diffraction des rayons X sur poudre.

### I-1 Spectroscopie Infrarouge

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques et donc c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).<sup>(69)</sup>

Les spectres infrarouges des différents MOFs ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infrarouge de type Matison Genes, du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE), avec une pastille de bromure de potassium.

### I-2 Diffraction des rayons X

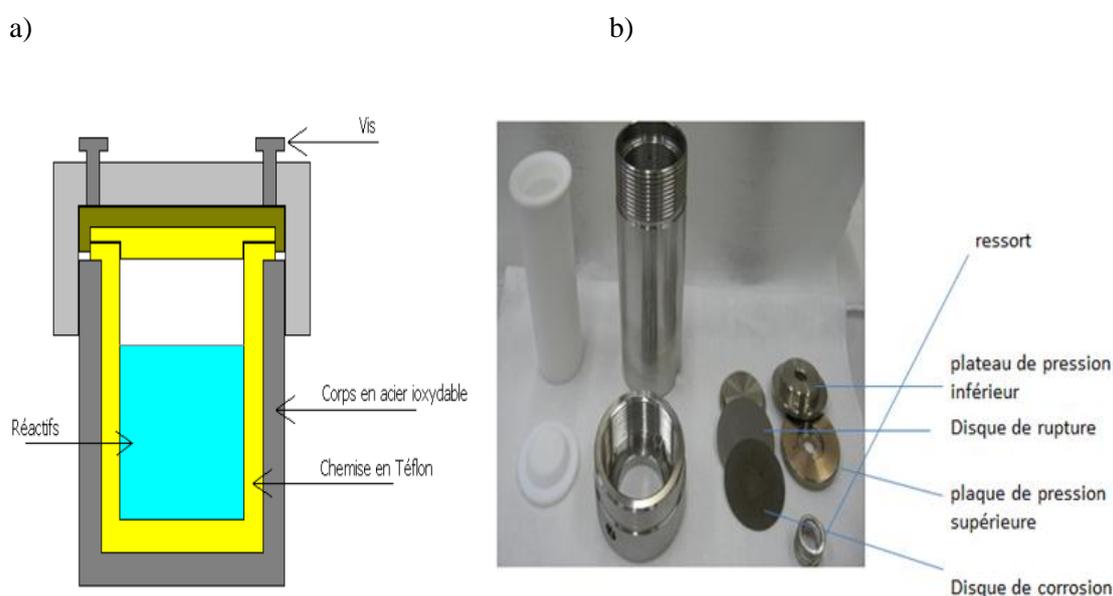
La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet d'identifier les phases présentes, d'établir la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon, et de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à l'empilement des 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.

Selon la loi de Bragg  $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$  et pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) les intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles  $2\theta_{hkl}$  bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident. L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Afin de pouvoir comparer des diffractogrammes obtenus à partir de différentes radiations ( $\lambda$ ), on utilise, au lieu des angles  $2\theta_{hkl}$ , les valeurs  $d_{hkl}$ , qui sont une propriété caractéristique du cristal.<sup>(70)</sup>

Les spectres de DRX ont été réalisés au sein de Laboratoire de Chimie des Polymères à Oran. Les données DRX ont été collectées sur un diffractomètre AXS D8 ADVANCE BRUKER avec une anticathode au cuivre (raie  $K_{\alpha}$  ;  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) à une tension de 40kV et intensité de 40 mA. Le balayage est effectué entre  $1^{\circ}$  et  $69.99^{\circ}$  de  $2\theta$ , avec un pas de  $0.02^{\circ}$ , le temps est de 0.25 s.

## II- Matériel utilisé :

Les MOFs (MOF-5, MOF-2, MIL-53, MIL-101) sont synthétisés dans un autoclave à téflon ( $V_{\max}=45\text{ml}$ ). Un autoclave est un récipient à parois épaisse et à fermeture hermétique. Il se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon (Figure 21).<sup>(3)</sup>



**Figure 21** : a) Représente le schéma d'un autoclave, b) Représente un autoclave locale de 45ml.<sup>(71)</sup>

## III-Produits utilisés :

Les produits utilisés sont résumés dans le tableau suivant (tableau 4), tous les produits ont été utilisés sans purification.

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Densité g/cm <sup>3</sup>
triéthylamine	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101.19	89.8	0.7255
Nitrate de zinc hexahydraté	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297.49	125	2.065
Acétate de zinc dihydraté	ZnC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	219.5	Se décompose	1.735
Nitrate de chrome nanohydraté	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	400.21	>100 se décompose	1.85
Acide téréphthalique	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166.1308	Se décompose	1.522
N, N diméthylformamide	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,0938	153	944

Tableau 4 : Quelques propriétés des produits utilisés.

## IV- Synthèse et caractérisation des MOFs

Nous avons effectués la synthèse et caractérisation d'une série des MOFs (MOF-5, MOF-2, MIL-101, MIL-53).

### IV-1 Synthèse et caractérisation de MOF-5

#### a) Synthèse

##### i) Solvothermale

Le MOF-5 est synthétisé, d'après la méthode de YAGHI, <sup>(72)</sup> en associant le nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.156 g, 0.6 mmol) et l'acide téréphthalique H<sub>2</sub>BDC (0.033g, 0.2 mmol) en présence du diméthyleformamide DMF (24ml) sous agitation magnétique pendant 10 min, et la synthèse se fait dans un autoclave à une température de 100° C pendant 20h, (Figure 22) Cette synthèse produit des cristaux blancs larges qui sont lavés par DMF (Figure 23).

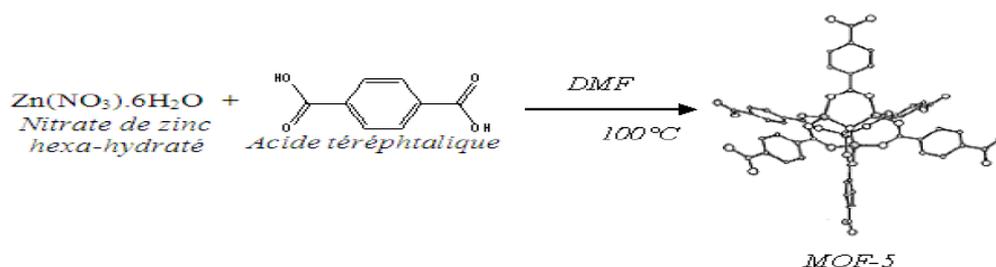
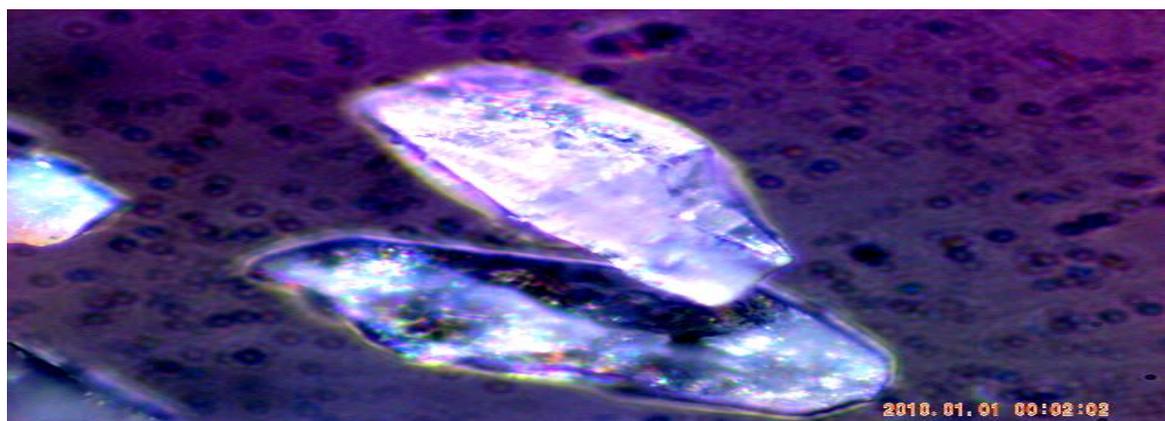


Figure 22 : Synthèse de MOF-5



**Figure 23 :** Les cristaux de MOF-5 solvothermale

### ii) Température ambiante

Le MOF-5 à température ambiante a été synthétisé selon la littérature.<sup>(73)</sup> Une quantité d'acide téréphtalique (0.506g,  $30.5 \cdot 10^{-4}$  mol) et triméthylamine (3 ml) ont été dissout dans 40 ml DMF. Acétate de zinc (1.69g,  $77.4 \cdot 10^{-4}$  mol) a été dissout dans 50 ml DMF, et ajouté à la solution organique sous agitation pendant 15 min et le mélange a été agité pendant 2.5h. Le précipité a été filtré et immergé dans DMF (25 ml) durant la nuit, Il a été alors filtré encore et immergé dans  $\text{CHCl}_3$  (35 ml). Le solvant a été échangé 3 fois pendant de 7 jours : après 2 jours, 3 jours, et 7 jours.

Cette synthèse produit une poudre cristalline blanche (Figure 24).



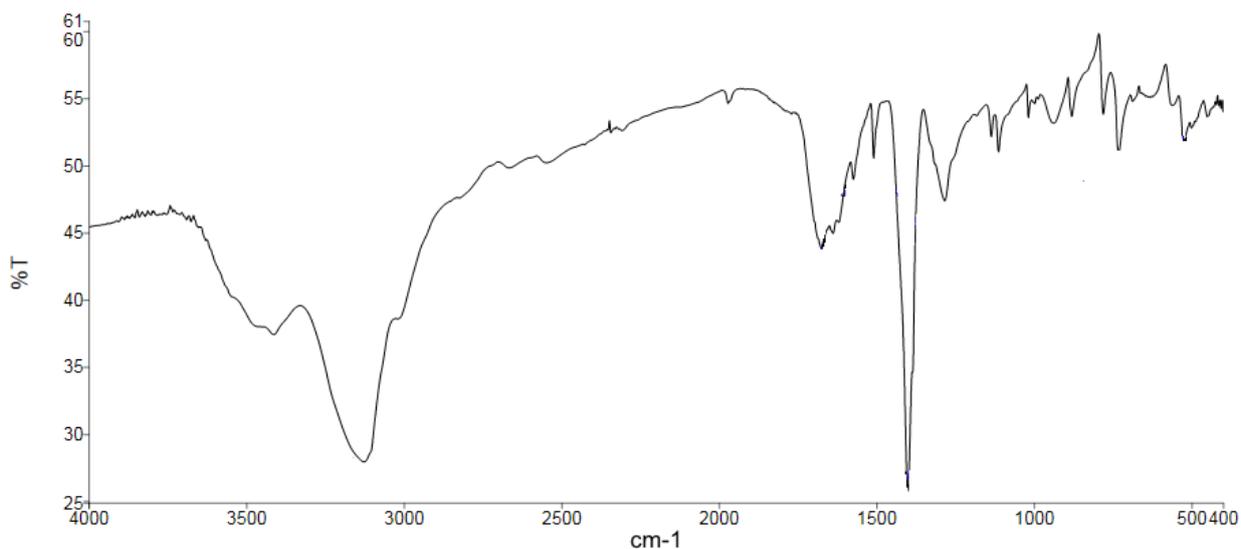
**Figure 24 :** La poudre cristalline obtenue de MOF-5 à température ambiante.

La caractérisation du MOF-5 et MOF-5 à T° ambiante a été réalisée à l'aide de la spectroscopie Infrarouge IR et de la diffraction des rayons DRX.

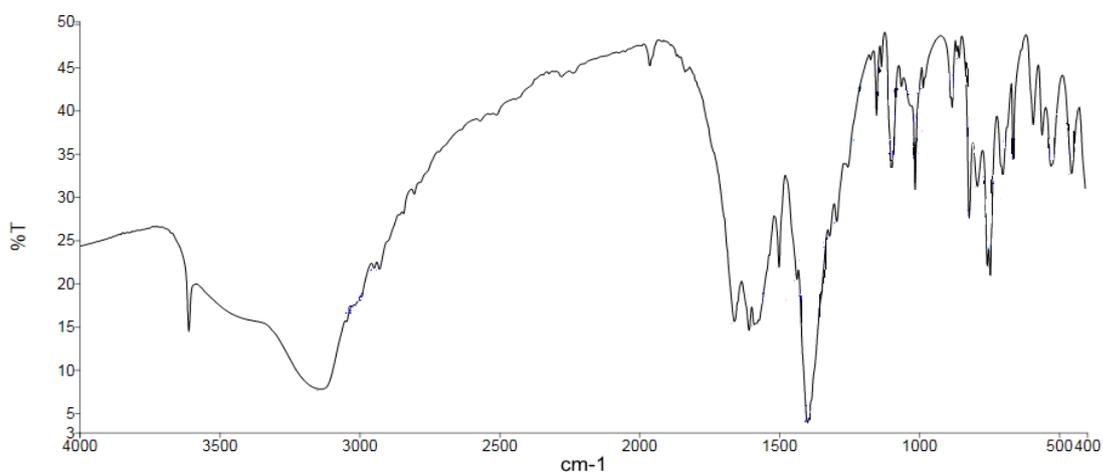
## b) Caractérisation de MOF-5 solvothermale et à T° ambiante

### i) Spectroscopie Infrarouge IR

Le spectre IR de l'acide téréphtalique, de MOF-5 solvothermale, MOF-5 à température ambiante, et de la littérature, <sup>(74)</sup> sont donnés respectivement dans les figures 25, 26, 27, 28.



**Figure 25** : Spectre IR de l'acide téréphtalique.



**Figure 26** : Spectre IR MOF-5 solvothermale.

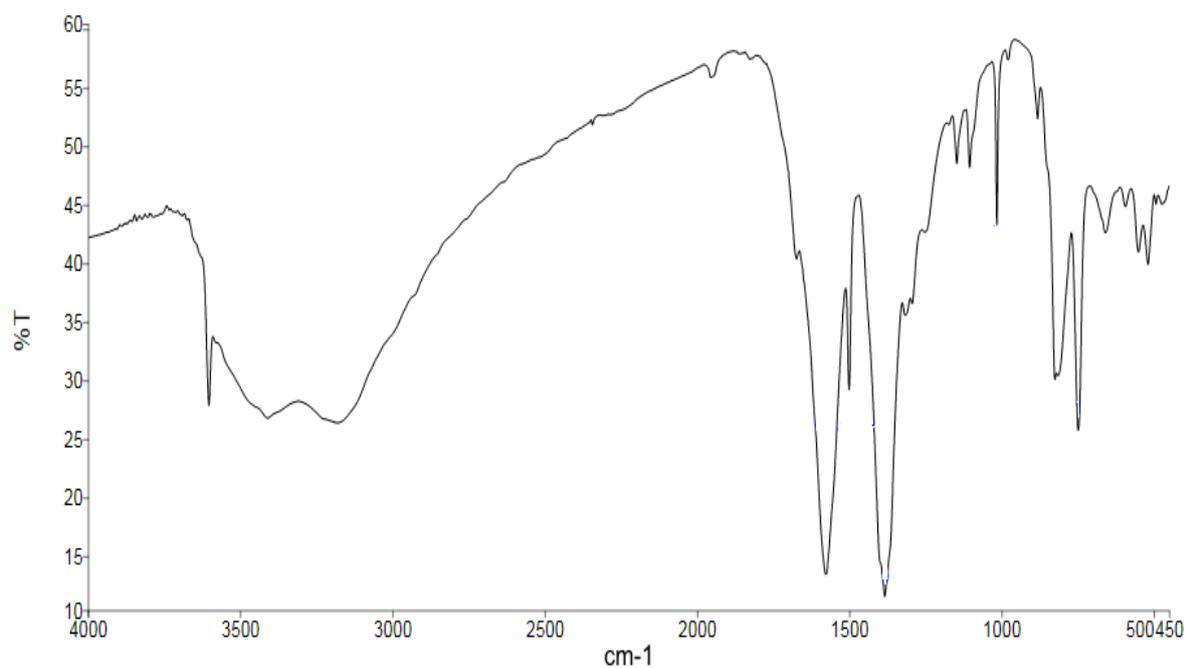


Figure 27 : Spectre IR de MOF-5 à température ambiante.

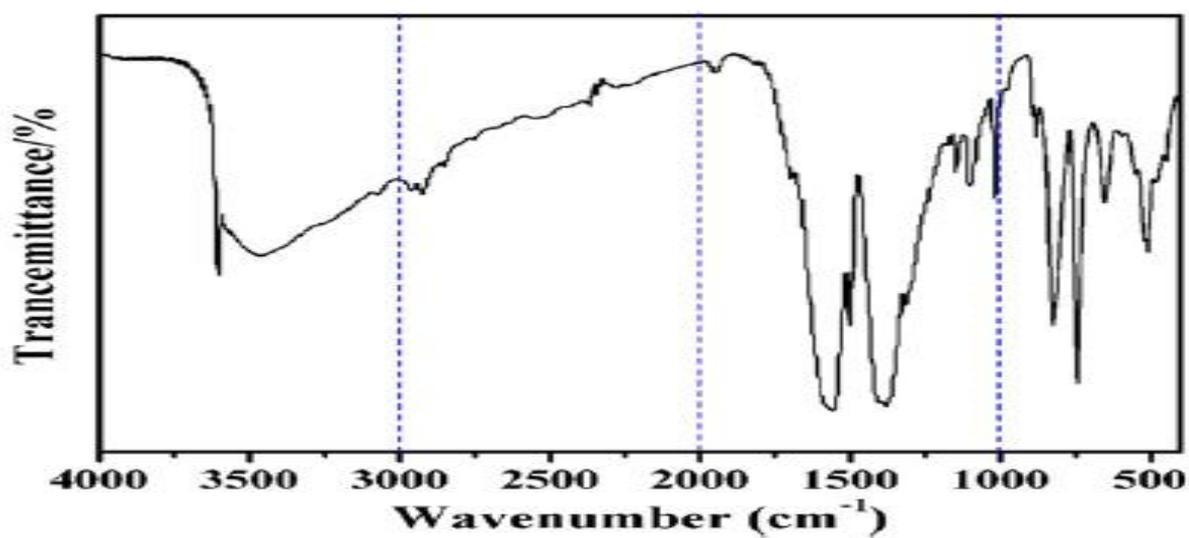


Figure 28: Spectre IR de MOF-5 de la littérature. <sup>(74)</sup>

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques de l'acide téréphtalique, MOF-5, MOF-5 à température ambiante sont résumées dans le tableau suivant (tableau 5).

Liaison	H <sub>2</sub> BDC	MOF-5	MOF-5 à T° ambiante
O-H	Entre 3300-2500 « 3151.18 » (élongation, F et large)	3014.24/ 3612.71	3181.76/ 3606.01
O=C-O <sup>-</sup> (asymétrique)	-	1600 (élongation, F)	1604.50 (élongation, F)
C-O (acide)	Entre 1300-1200 « 1288 » (élongation, m)	1099.69 (élongation, m)	1099 (élongation, m)
C-C (aromatique)	Entre 1000-1250 « 1112.4 » (élongation, m)	1016.67 (élongation, m)	1015.97 (élongation, m)
C-H (aromatique)	Entre 900-700 « 938.39/729.69 » (déformation, f)	824,13/749.57 (déformation, m)	824.96/748.44 (déformation, m)
O=C-O <sup>-</sup> (Symétrique)	-	1399.76 (élongation, F)	1385.21 (élongation, F)
C-N	-	Entre « 1020-1220 » 1064.33 (élongation, m)	1070 (élongation, m)

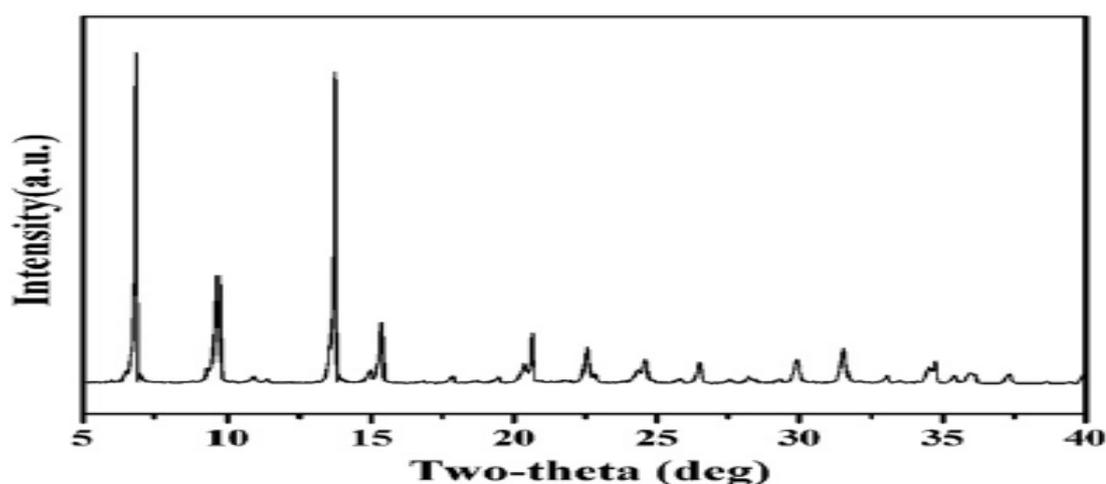
**Tableau 5 :** Les fréquences des groupements caractéristiques de l'acide téréphtalique, MOF-5, MOF-5 à T° ambiante. F (forte), f (faible).

- Les spectres de MOF-5 et MOF-5 à température ambiante sont presque identique avec le spectre de la littérature.

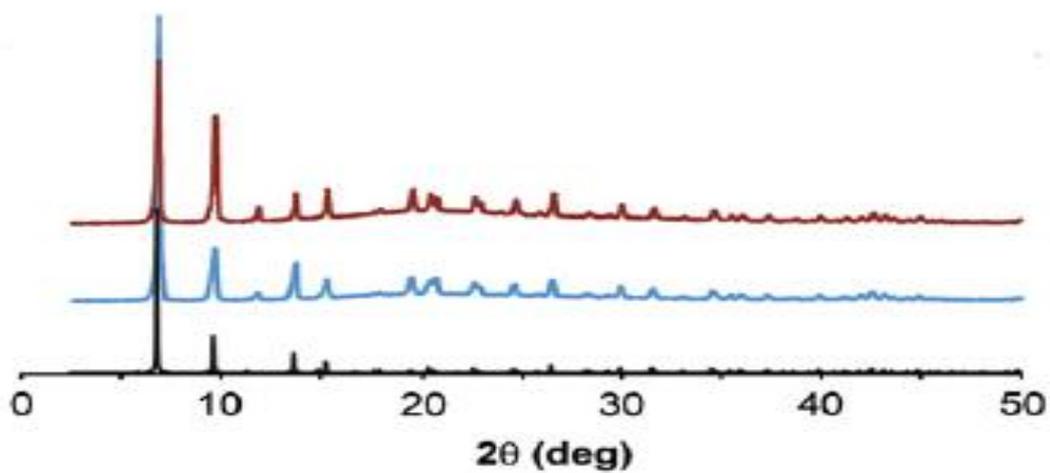
- En comparant les spectres des MOF-5 solvothermale et à température ambiante avec celui du ligand, nous remarquons un déplacement bathochrome des principales bandes caractéristiques qui confirme la présence du métal, et qui montre que l'acide téréphthalique a été complexé.
- Les deux bandes qui se situent à  $3014.24\text{ cm}^{-1}$  et  $3612.71\text{ cm}^{-1}$  pour le MOF-5; à  $3181.76$  et  $3606.01\text{ cm}^{-1}$  pour le MOF-5 à  $T^\circ$  ambiante sont probablement dues à la présence l'eau. <sup>(74)</sup>
- Dans la région entre  $3100$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$ , plusieurs bandes peuvent être assignées à la vibration de valence du C-H aromatique et aliphatique de benzène <sup>(75)</sup>.
- Les bandes qui se situent à  $1504.77\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour MOF-5 et à  $1604.50\text{ cm}^{-1}$  pour MOF-5 à  $T^\circ$  ambiante sont attribuées à la vibration de valence asymétrique de  $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$  de carboxylate dans BDC, Tandis que la crête à  $1399.76\text{ cm}^{-1}$  pour le MOF-5 et à  $1385.21\text{ cm}^{-1}$  pour le MOF-5 à  $T^\circ$  ambiante sont dues à la vibration de valence symétrique du groupement  $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$  de carboxylate dans BDC. <sup>(75)</sup>
- L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à  $1064.33\text{ cm}^{-1}$  pour le MOF-5 et à  $1070\text{ cm}^{-1}$  pour le MOF-5 à  $T^\circ$  ambiante due à la présence de solvant DMF dans les pores.
- Dans la région entre  $1300$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ , on observe plusieurs bandes qui peuvent être assignées aux vibrations de C-H dehors de plans de BDC. <sup>(76)</sup>

## ii) Diffraction des rayons X

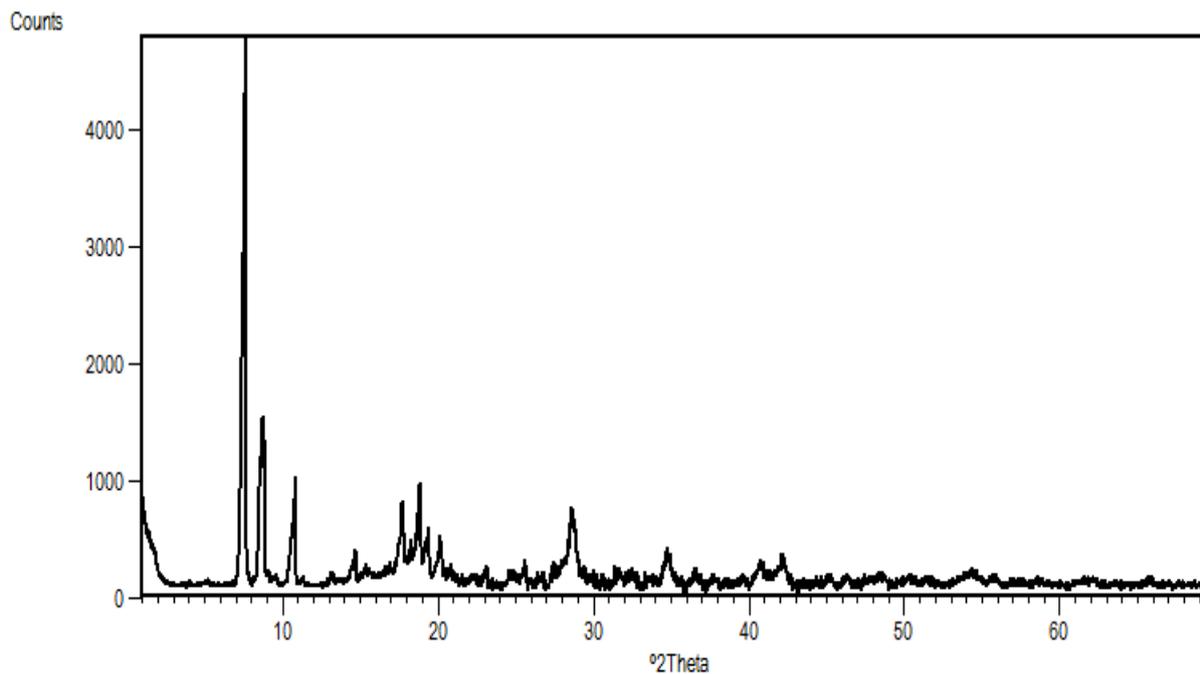
La figure (29) représente le spectre DRX de MOF-5 synthétisé par Yafei Feng. <sup>(74)</sup> et la figure(30) représente le spectre DRX de MOF-5 à température ambiante synthétisé par Omar M. Yaghi <sup>(73)</sup> Le spectre DRX de MOF-5 et MOF-5 à  $T^\circ$  ambiante synthétisés dans notre laboratoire sont présentés dans la figure 31, 32.



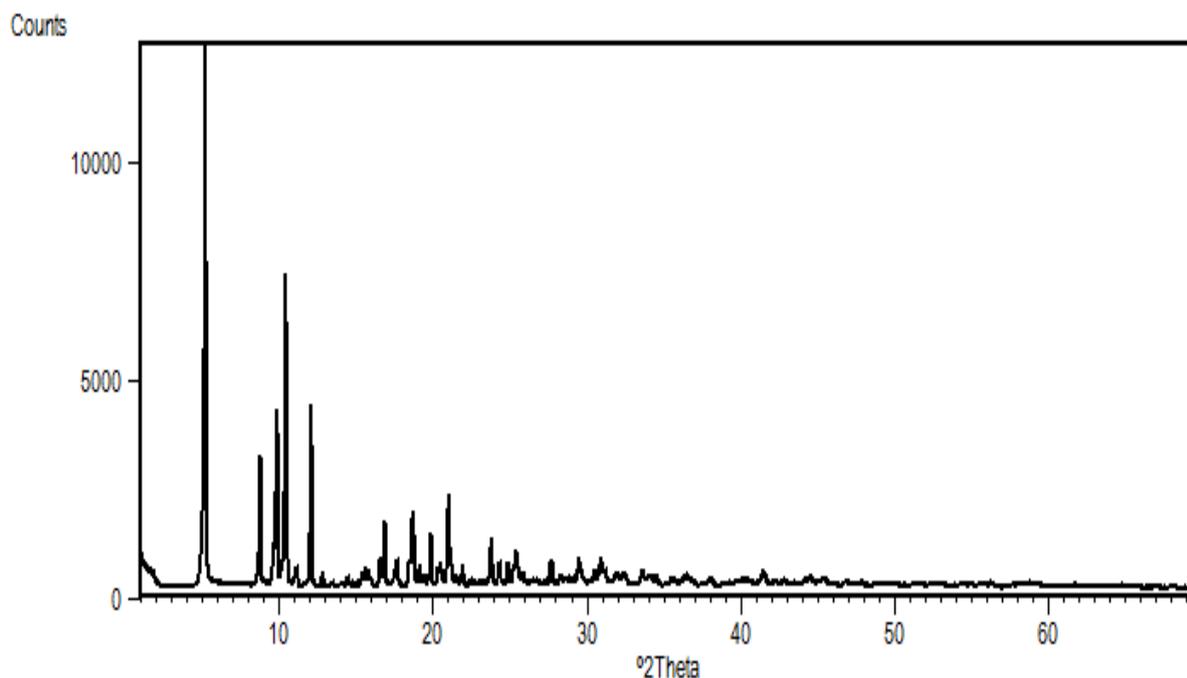
**Figure 29 :** Le spectre DRX de MOF-5 de la littérature. <sup>(74)</sup> (réseau caténé)



**Figure 30:** Spectre DRX de MOF-5 à température ambiante de la littérature,<sup>(73)</sup> le spectre bleu et rouge correspondent à la synthèse de MOF-5 avec Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O respectivement.



**Figure 31 :** Spectre DRX de MOF-5 synthétisé solvothermale.



**Figure 32** : Spectre DRX de MOF-5 à T° ambiante.

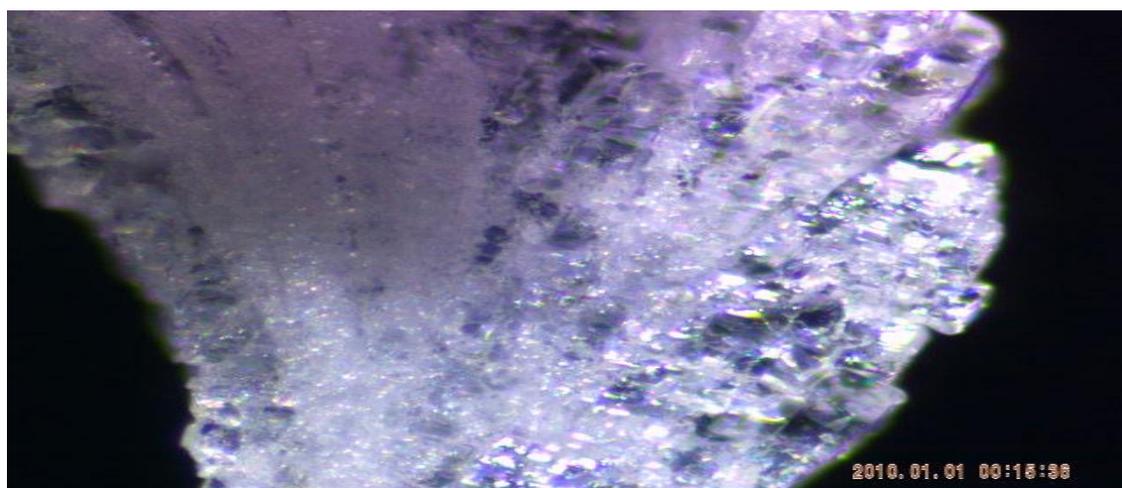
- La netteté et l'intensité des pics indiquent une cristallinité élevée des produits synthésés.
- La présence de pics intenses au-dessous de 10° suggère le caractère poreux des composés obtenus.
- La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la littérature en ce qui concerne MOF-5 solvothermale (figure 30 et figure 31) montre une nette ressemblance au niveau de l'allure du spectrogramme avec un léger décalage au niveau des positions des pics. Ce décalage peut être dû à une quantité insuffisante du produit (hauteur de l'échantillon) ou à un défaut de pureté du produit.
- La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la littérature en ce qui concerne MOF-5 à température ambiante (figure 29 et figure 32) suggère une interpénétration de réseaux.

## IV-2 Synthèse et caractérisation de MOF-2

### a) Synthèse

#### i) Solvothermale

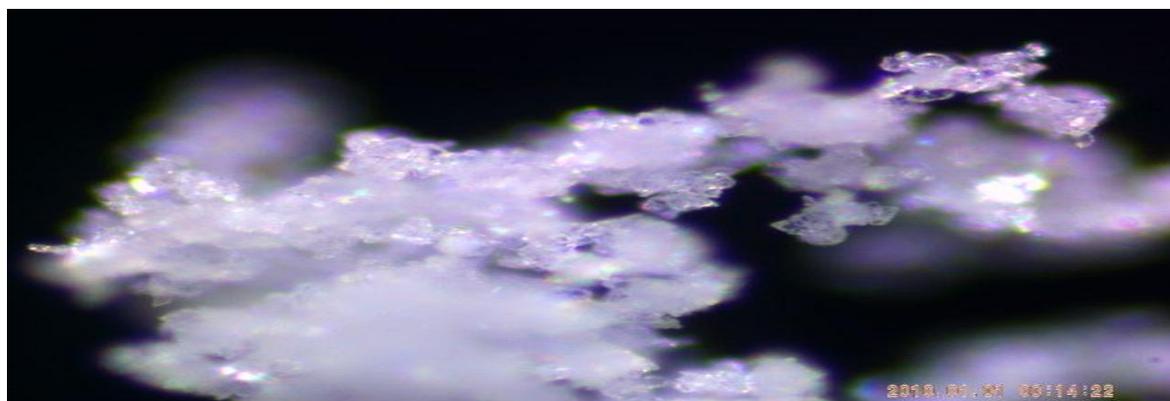
Le MOF-2 a été synthétisé selon la littérature.<sup>(77)</sup> 0.2929 g de nitrate de zinc hexahydraté (1 mmol) et 0.166 g de ligand H<sub>2</sub>BDC (0.98 mmol) ont été dissout dans 10 ml DMF. La réaction a été effectuée dans un autoclave de 45 ml à 105°C. Après filtration et lavage avec de DMF, ont obtient des cristaux blancs. (Figure 33)



**Figure 33** : Les cristaux obtenus de MOF-2 solvothermale.

#### ii) T° ambiante

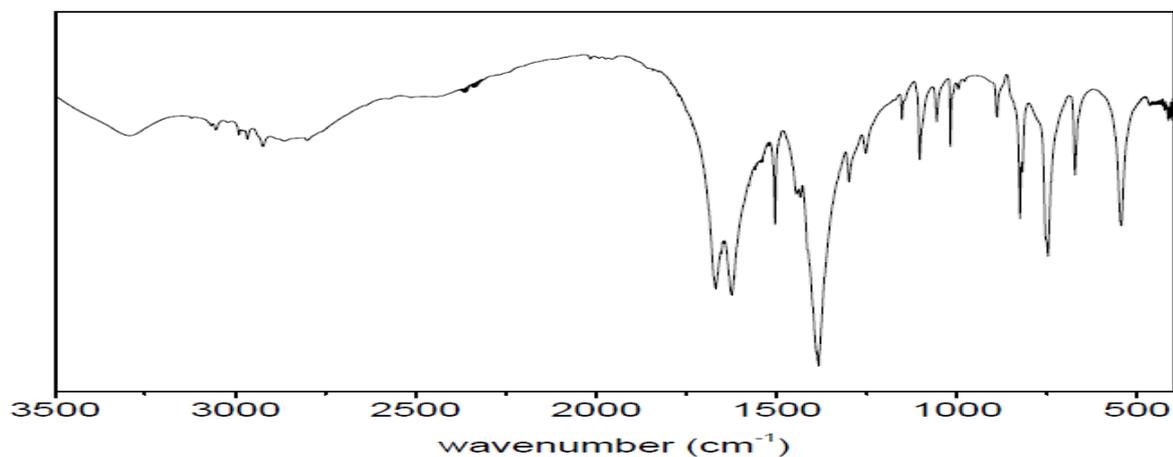
Le MOF-2 a été synthétisé selon la littérature.<sup>(78)</sup> 0.68g (4.1 mmol) de H<sub>2</sub>BDC ont été dissout dans 14.96 g (0.2 mmol) de DMF. 1.56g (7.24 mmol) d'acétate de zinc ont été dissout dans 11.04 g (0.61 mol) de H<sub>2</sub>O. La solution de zinc a été ajoutée à la solution organique sous agitation à la température ambiante pendant à 24 h. Le précipité blanc a été alors filtré et lavé par DMF et séché durant la nuit, (Figure 34).



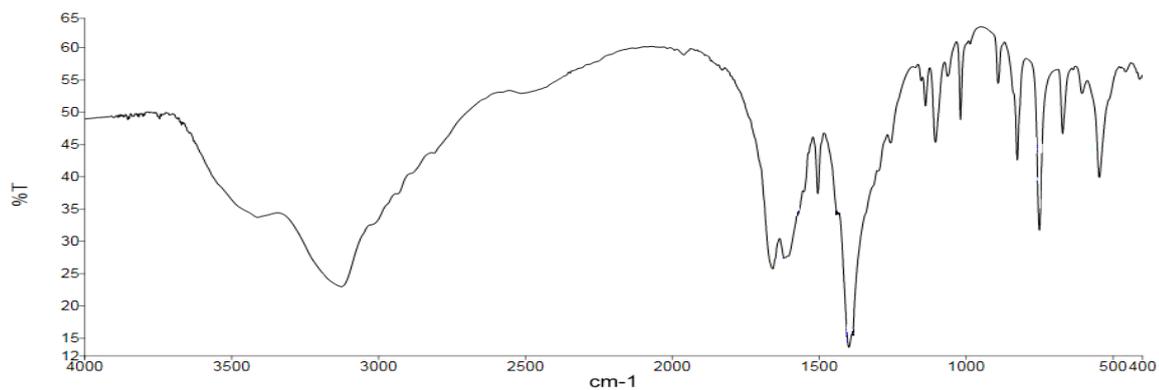
**Figure 34** : La poudre cristalline obtenue de MOF-2 à température ambiante.

**b) Caractérisation de MOF-2 solvothermale et à T° ambiante.****i) Spectroscopie Infrarouge IR :**

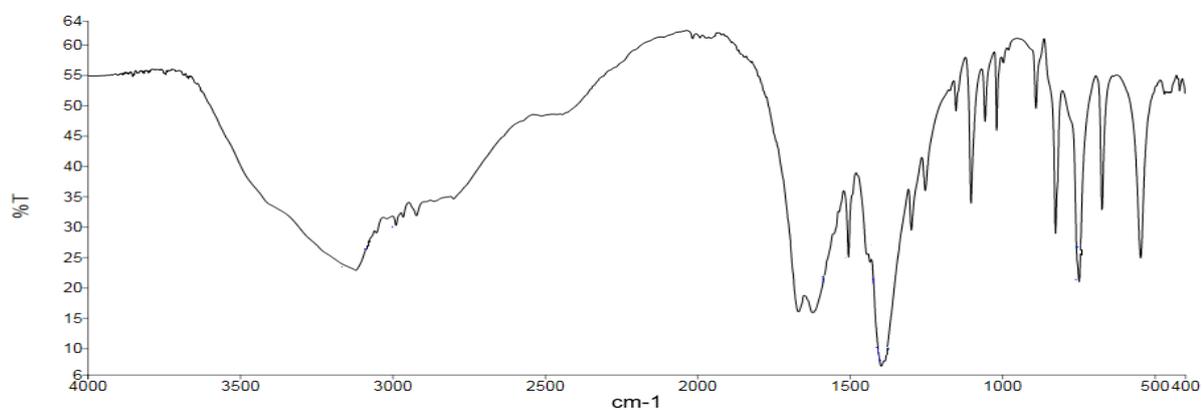
Le spectre IR de la littérature, <sup>(77)</sup> MOF-2 et de MOF-2 à température ambiante sont présentés respectivement dans les Figures 35, 36, 37.



**Figure 35 :** Spectre IR de MOF-2 de la littérature. <sup>(77)</sup>



**Figure 36:** Spectre IR de MOF-2 solvothermale.



**Figure 37 :** Spectre IR de MOF-2 à T° ambiante.

- Les différentes fréquences des groupements caractéristiques de MOF-2 solvothermale, MOF-2 à température ambiante sont résumées dans le tableau suivant (tableau 6).

Liaison	MOF-2	MOF-2 à T° ambiante
O=C-O <sup>-</sup> (asymétrique)	1504,33/1612,73 (élongation, m)	1505,17/1621 (élongation, m)
O=C-O <sup>-</sup> (symétrique)	1394,25 (élongation, F)	1390,72 (élongation, F)
C-O	1102,84 (élongation, m)	1298,42 (élongation, m)
C-H (aromatique)	824.95/749 (déformation, m)	824,25/749,52 (déformation, m)
C-N	1200 (élongation, m)	1201 (élongation, m)

**Tableau 6:** Les fréquences des groupements caractéristiques de MOF-2 à T° ambiante.

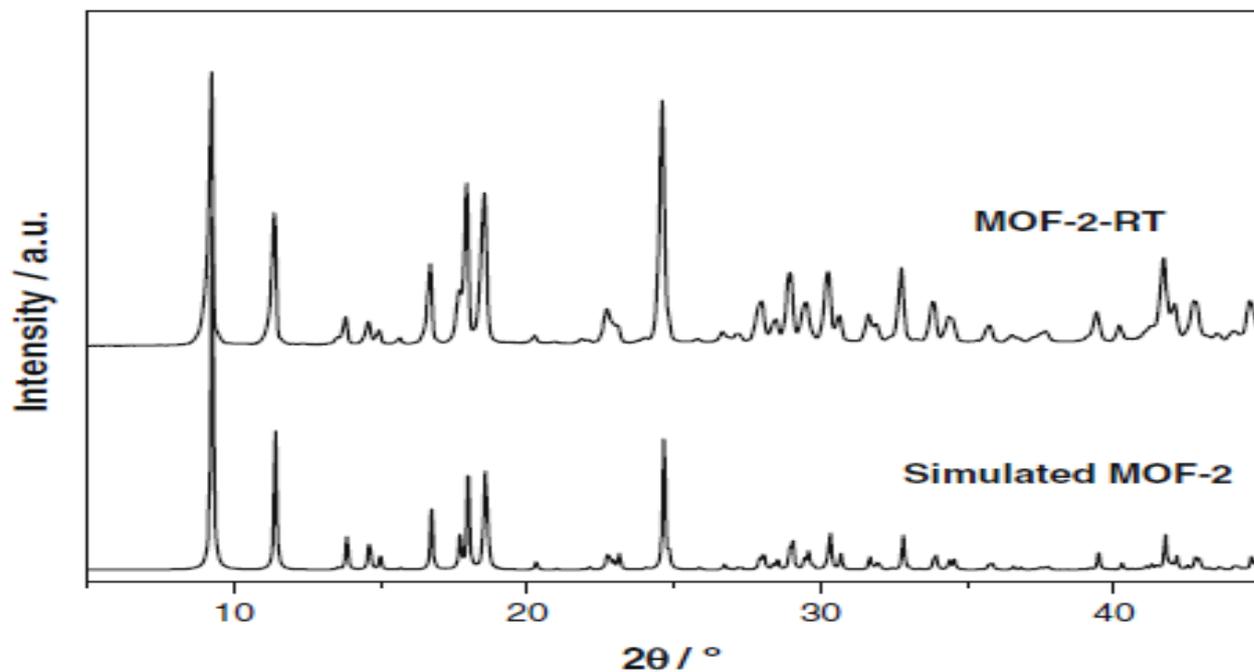
Le spectre de MOF-2, MOF-2 à température ambiante sont quasi identiques au spectre de la littérature.<sup>(77)</sup>

- Comme pour les composés précédents, en comparant les spectres des MOF-2 solvothermale et à température ambiante avec celui du ligand, nous remarquons un déplacement bathochrome des principales bandes caractéristiques qui confirme la présence du métal, et qui montre que l'acide téréphtalique a été complexé.
- On note la présence d'une bande intense d'adsorption à 1394,25 cm<sup>-1</sup> pour le MOF-2, et à 1390,70 cm<sup>-1</sup> pour le MOF-2 à température ambiante. Cette bande due à l'élongation symétrique du groupe de carboxylate dans BDC.<sup>(77)</sup>
- Les bandes qui se situent à 1504,33 cm<sup>-1</sup> et 1612,73 cm<sup>-1</sup> pour MOF-2 et à 1505,17 cm<sup>-1</sup> et 1621 cm<sup>-1</sup> pour MOF-2 à T° ambiante sont attribuées à la vibration de valence asymétrique de O=C-O<sup>-</sup> de carboxylate dans BDC.
- La bande qui se situé à 1102,84 cm<sup>-1</sup> pour le MOF-2 et à 1298,42 cm<sup>-1</sup> pour le MOF-2 à T° ambiante correspond à la vibration de valence de C-O du groupement carboxylate.
- L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à 1200 cm<sup>-1</sup> pour le MOF-2 et à 1201 cm<sup>-1</sup> pour le MOF-2 à T° ambiante due à la présence le solvant DMF dans les pores.
- Dans la région entre 1300 et 700 cm<sup>-1</sup>, on observe plusieurs bandes qui peuvent être assignées aux vibrations du groupement C-H dehors de plan de BDC.<sup>(76)</sup>

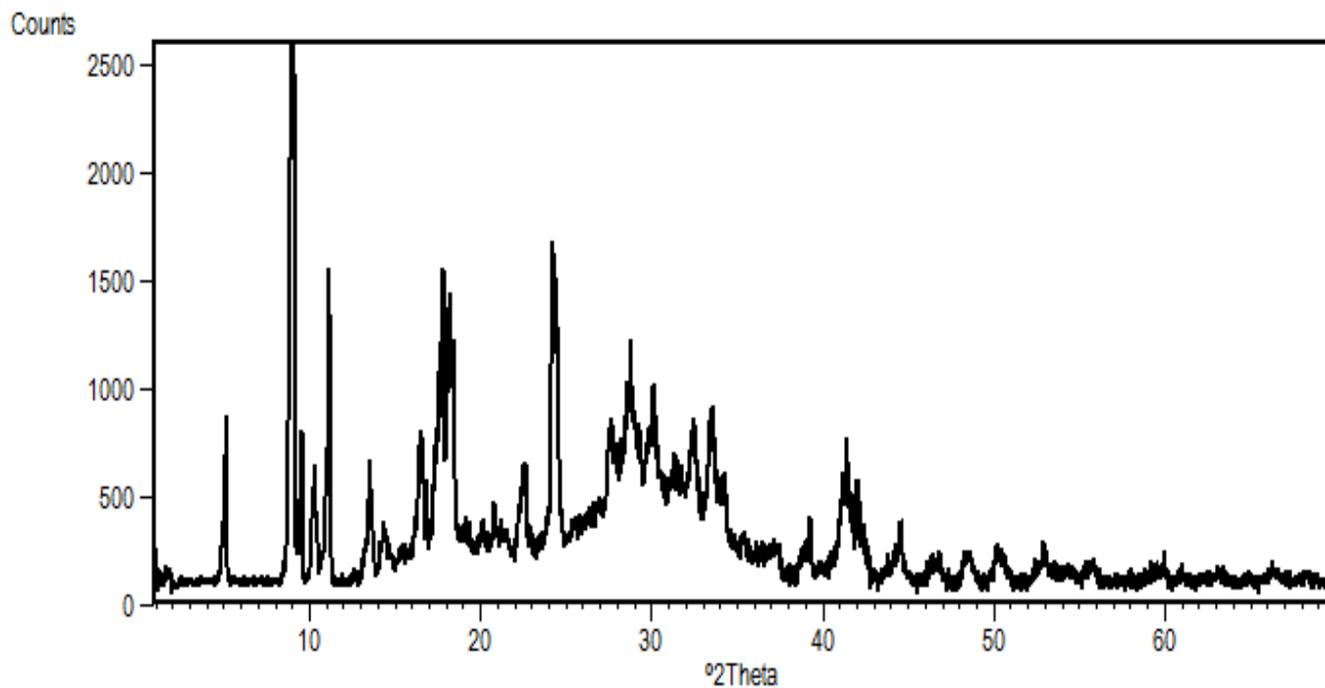
## ii) Diffraction des rayons X

La figure (38) représente le spectre DRX de MOF-2 et MOF-2 à température ambiante synthétisés par Yonas Chebude.<sup>(78)</sup>

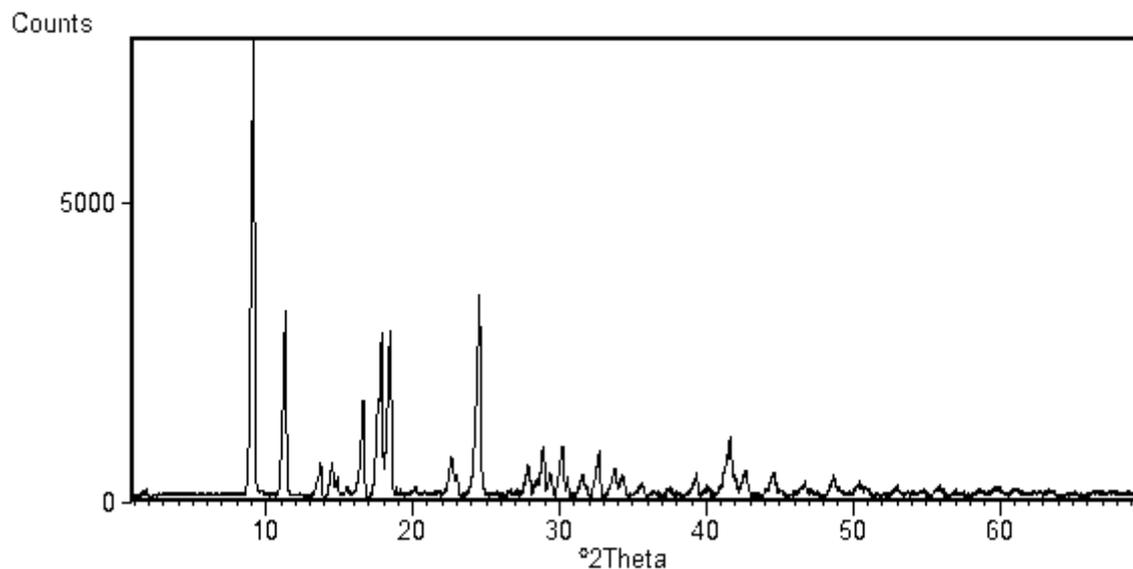
Le spectre de MOF-2 et de MOF-2 à température ambiante synthétisés dans notre laboratoire sont présentés dans la figure 39, 40.



**Figure 38:** Spectre DRX de MOF-2 de la littérature. <sup>(78)</sup>



**Figure 39 :** Spectre DRX de MOF-2 synthétisé solvothermale.



**Figure 40:** Spectre DRX de MOF-2 à T° ambiante.

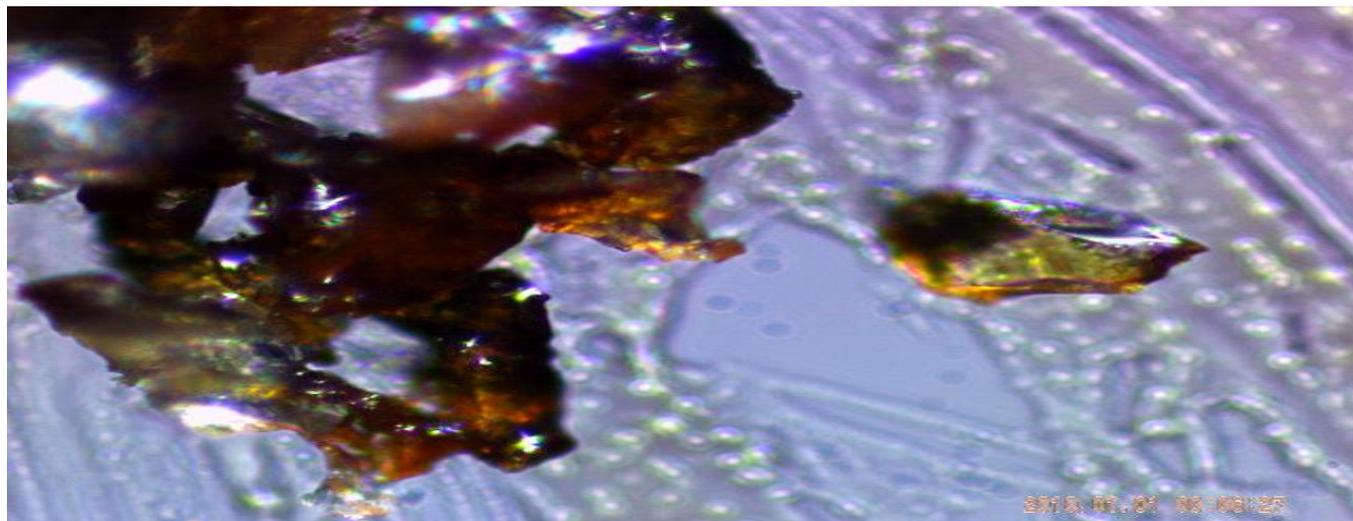
- Le spectre DRX de MOF-2 à température ambiante est identique au spectre de la littérature. Ceci confirme que le MOF-2 pur a été obtenu.
- La netteté et de l'intensité des pics indique une cristallinité élevée des produits synthétisés en particulier pour MOF-2 (température ambiante).
- Le spectre correspondant au MOF-2 préparé à partir d'une synthèse solvothermale présente une cristallinité moindre, mais néanmoins il révèle exactement la même allure que le spectre (MOF-2 à température ambiante) sauf quelques pics supplémentaires. Leur position (bas angles de diffractions) suggère une porosité plus spécifique.

### IV-3 Synthèse et caractérisation de MIL-53 (Cr)

#### a) Synthèse

Le MIL-53 (Cr) a été synthétisé de façon hydrothermale <sup>(79)</sup> par la réaction du nitrate de chrome nanohydraté  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$  (0.4g,  $10^{-3}$  mol) avec l'acide téréphtalique  $\text{H}_2\text{BDC}$  (0.083g,  $0.5 \cdot 10^{-3}$  mol) dans l'eau distillée (1.44g,  $80 \cdot 10^{-3}$  mol), la réaction a été effectuée dans un autoclave de 45ml.

Après filtration et lavage avec de DMF, on obtient des cristaux Marron (filtrat), (Figure 41).

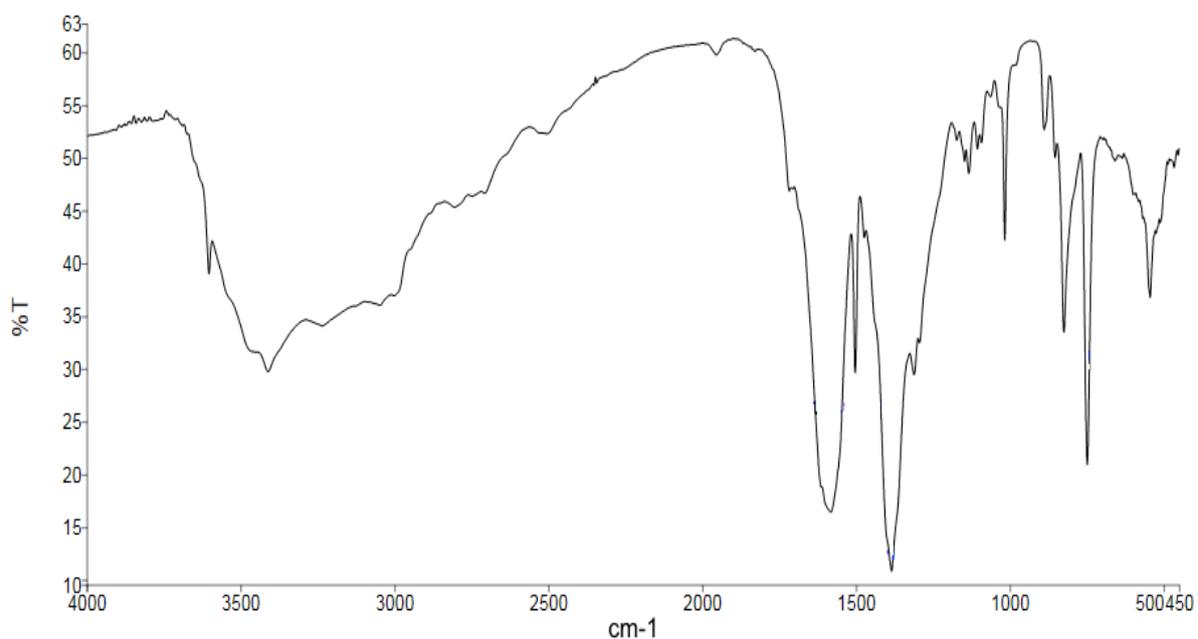


**Figure 41** : Les cristaux Marron obtenues de MIL-53 (Cr).

## b) Caractérisation de MIL-53

### i) Spectroscopie Infrarouge IR

Le spectre IR de MIL-53 synthétisé est donné dans la figure 42.



**Figure 42** : Spectre IR de MIL-53 synthétisé hydrothermale.

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53 sont résumées dans le tableau suivant (tableau 7).

Liaison	MIL-53
O-H	3413,99 (élongation, intense et large)
O=C-O <sup>-</sup> (asymétrique)	1503,95/1582,86 (élongation, m et F)
O=C-O <sup>-</sup> (symétrique)	1384,39 (élongation, F)
C-C (aromatique)	1017,09 (élongation, m)
C-H (aromatique)	824,73/748,65 (déformation, m)
C-N	1020 (élongation, f)

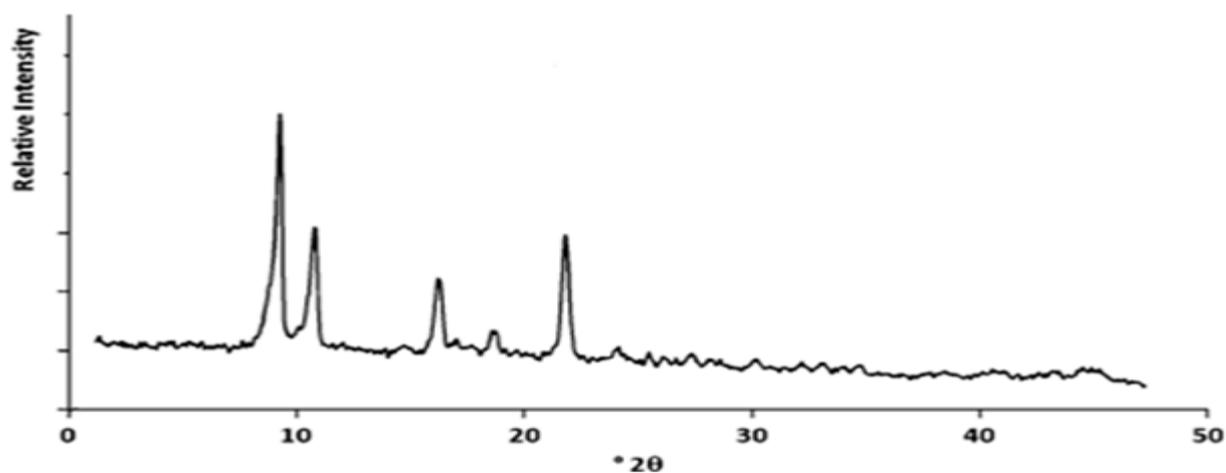
**Tableau 7** : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53.

- En comparant le spectre IR de H<sub>2</sub>BDC et le spectre de MIL-53 (Cr), on observe qu'ils sont différents ce qui montre le ligand H<sub>2</sub>BDC a été complexé.
- L'absorption caractéristique du groupement O=C-O<sup>-</sup> est observée à 1384,39 (élongation, F) qui correspond de groupement carboxylate de BDC. <sup>(71)</sup>
- L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à 1020 cm<sup>-1</sup> due à la présence de solvant DMF dans les pores.
- Les deux bandes moyennes sont observées à 1503,95 cm<sup>-1</sup> et 1582,86 correspondent à la vibration de valence du groupement O=C-O<sup>-</sup> de l'acide benzendicarboxylate de le BDC.
- On note la présence plusieurs bandes qui peuvent être assignées aux vibrations du groupement C-H dehors de plans de BDC dans la région 1300 et 700 cm<sup>-1</sup>. <sup>(71)</sup>

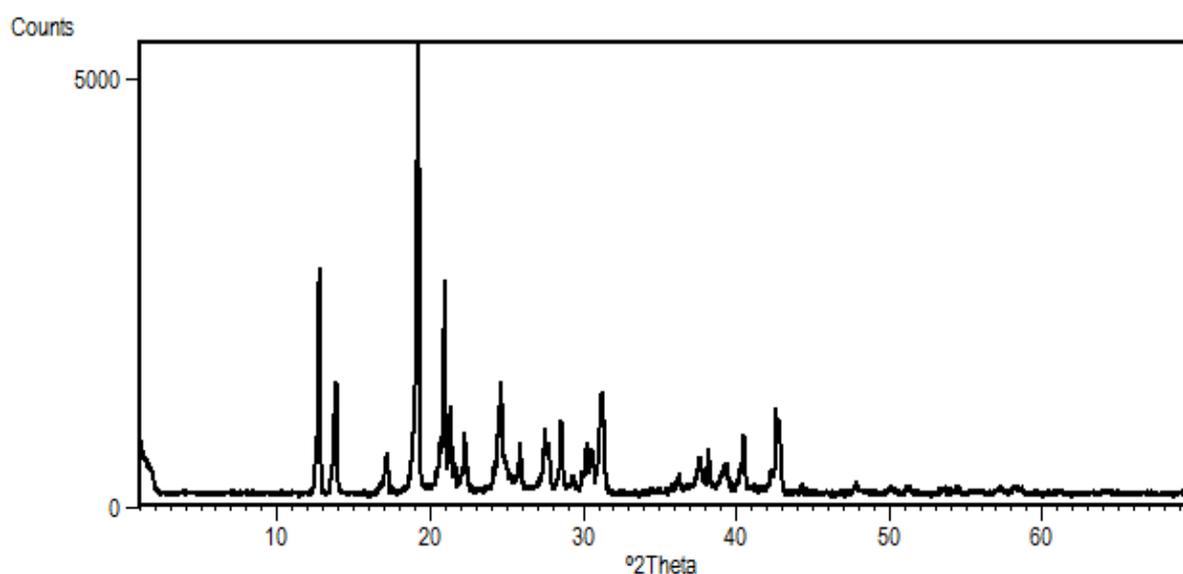
## ii) Diffraction des rayons X

La Figure (43) représente le spectre DRX de MIL-53 de la littérature. <sup>(80)</sup>

Le spectre DRX du MIL-53 synthétisé dans notre laboratoire est présenté dans la figure (44).



**Figure 43** : Spectre DRX de MIL-53 (Cr) de la littérature. <sup>(80)</sup>



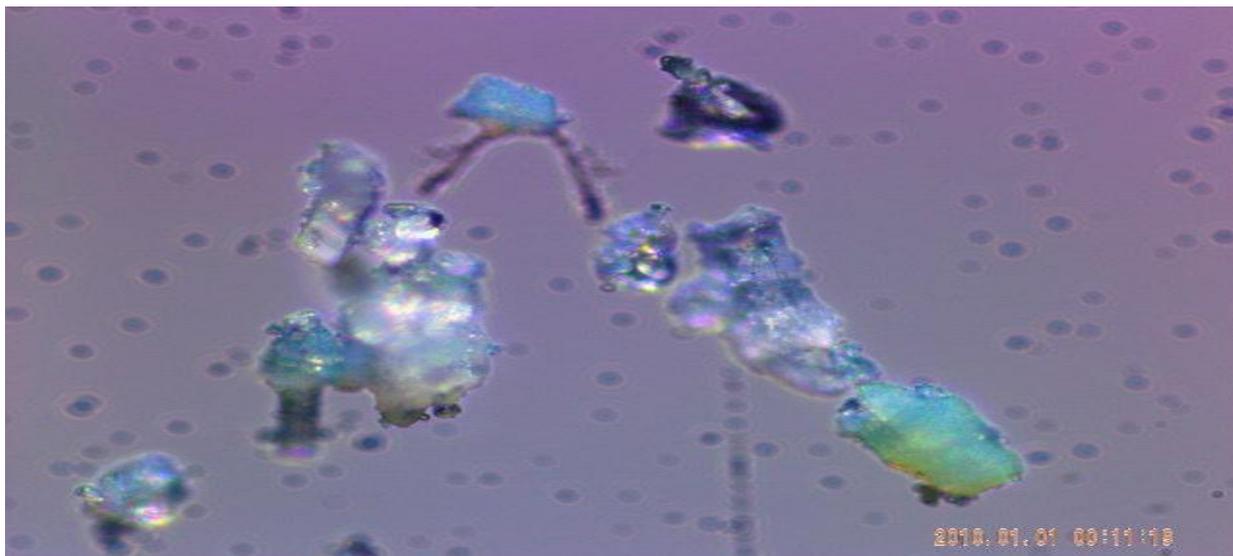
**Figure 44** : Spectre DRX de MIL-53 (Cr) synthétisé solvothermale.

- La présence de pics supplémentaires par rapport au diffractomètre de référence, suggère une structure totalement différente sinon la présence d'une ou plusieurs phases supplémentaires. Ces résultats requièrent une investigation subséquente (consultation banques de données, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).

### IV-3 Synthèse et caractérisation de MIL-101 (Cr)

#### a) Synthèse

Le MOF-101 a été synthétisé selon la littérature. <sup>(81)</sup> 0.166 g de H<sub>2</sub>BDC (1 mmol) et 0.4 g de nitrate de chrome nanohydraté (1mmol) ont été dissout dans 14.4 ml de H<sub>2</sub>O sous agitation pendant 10 min. La réaction a été effectuée dans un autoclave de 45ml. Après filtration et lavage avec de DMF et l'éthanol, on obtient une poudre Verte, figure 45.

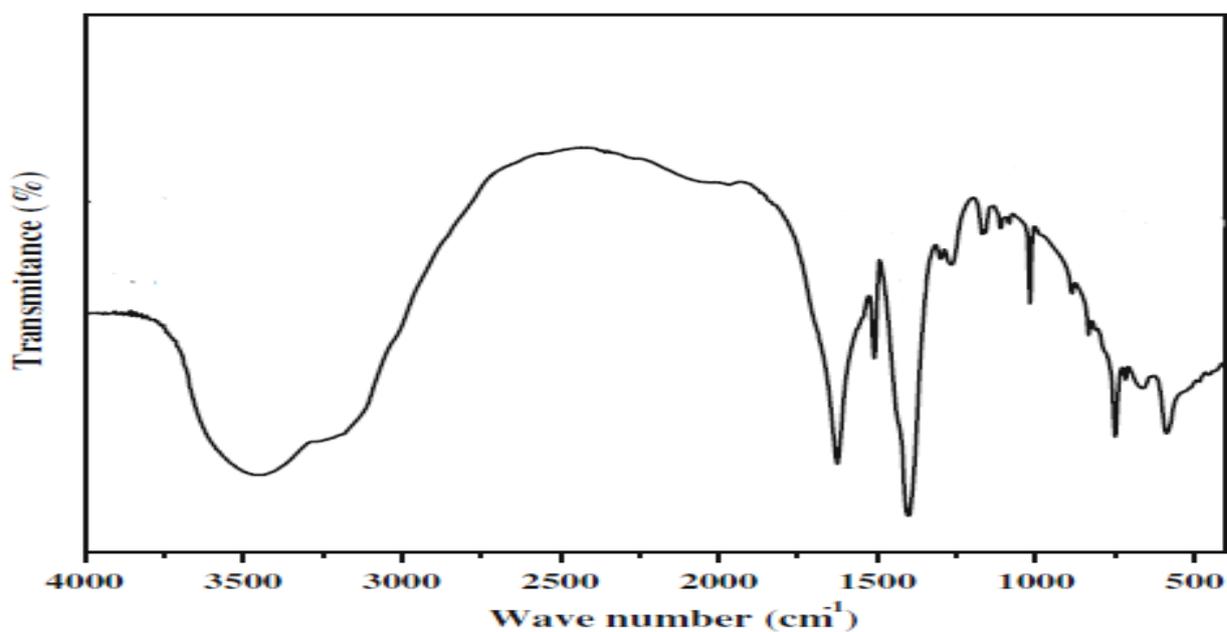


**Figure 45** : La poudre cristalline verte obtenue de MIL-101(Cr).

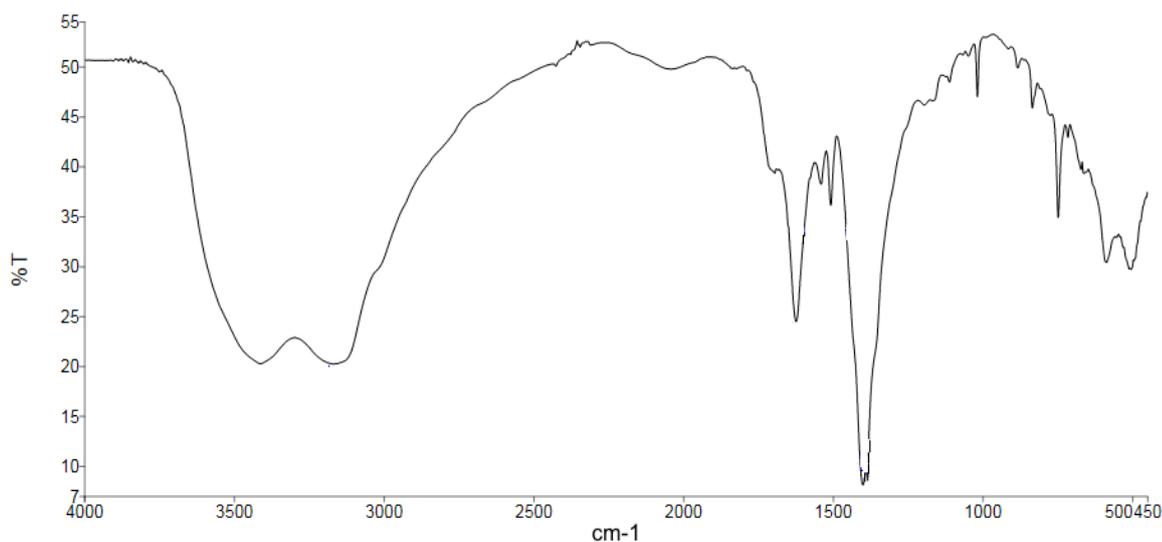
## b) Caractérisation de MOF-101

### i) Spectroscopie Infrarouge IR

Le spectre IR de la littérature <sup>(81)</sup> et MIL-101(Cr) sont donnés respectivement (Figures 46, 47).



**Figure 46** : Spectre IR de MIL-101 (Cr) de la littérature. <sup>(81)</sup>



**Figure 47** : Spectre IR de MIL-101 (Cr) synthétisé solvothermale.

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101 (Cr) sont résumées dans le tableau suivant (tableau 8).

Liaison	MIL-101
O=C-O <sup>-</sup> (symétrique)	1384,83 (élongation, F)
O=C-O <sup>-</sup> (asymétrique)	1619,17 (élongation, m)
O-H	3415,77 (élongation, F et large)
C-H (aromatique)	880 (déformation, f)
C-N	1020 (élongation, f)
C-C (aromatique)	1100 (élongation, f)
C-O	1220(élongation, f)

**Tableau 8** : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101 (Cr).

- Le spectre MIL-101 (Cr) est quasiment identique avec le spectre de la littérature. <sup>(81)</sup>
- La bande qui se situe à 3415,77 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration de valence du groupement OH de l'eau qui est liée au chrome.
- On note la présence d'une bande intense d'adsorption à 1384,83 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration de valence symétrique du O=C-O<sup>-</sup> de ligand BDC. <sup>(81)</sup>

- L'absorption caractéristique du groupement  $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$  asymétrique est observée à  $1619.17\text{cm}^{-1}$ .
- L'absorption caractéristique du groupement  $\text{C}-\text{N}$  est observée à  $1020\text{cm}^{-1}$  due à la présence de solvant DMF dans les pores.
- La bande qui se situe à  $1220\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de  $\text{C}-\text{O}$  du groupement carboxylate.
- On note la présence d'une bande à  $880\text{cm}^{-1}$  (déformation, f) est due à déformation de  $\text{C}-\text{H}$  aromatique de benzène. <sup>(81)</sup>

## ii) Diffraction des rayons X

La Figure (48) représente le spectre DRX de MIL-101(Cr) synthétisés par M SURESHAJ. <sup>(81)</sup>

La figure (49) représente le spectre DRX de MIL-101(Cr) synthétisé par MANSOOR ANBIA. <sup>(82)</sup>

Le spectre DRX de MIL-101 synthétisé dans notre laboratoire est présenté dans la (Figure 50).

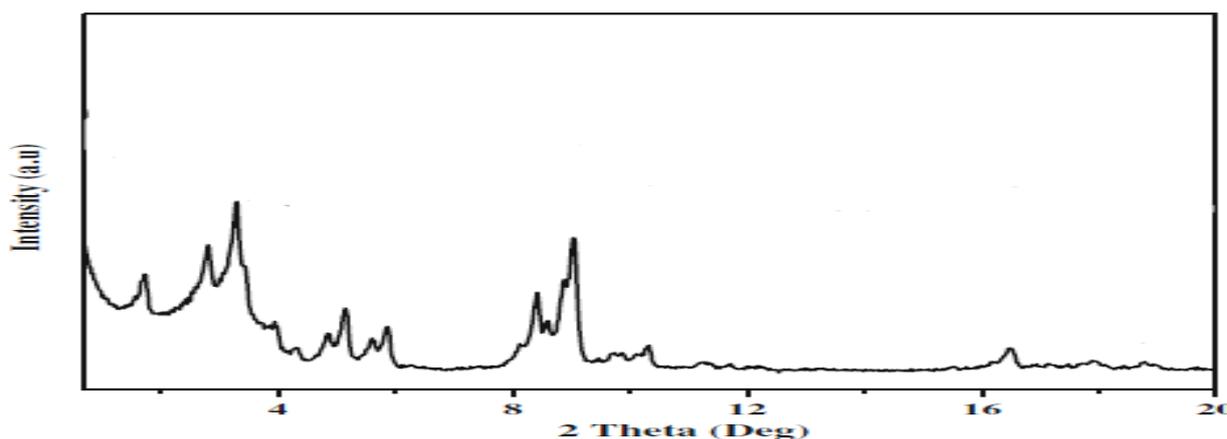


Figure 48 : Spectre DRX de MIL-101 de la littérature. <sup>(82)</sup>

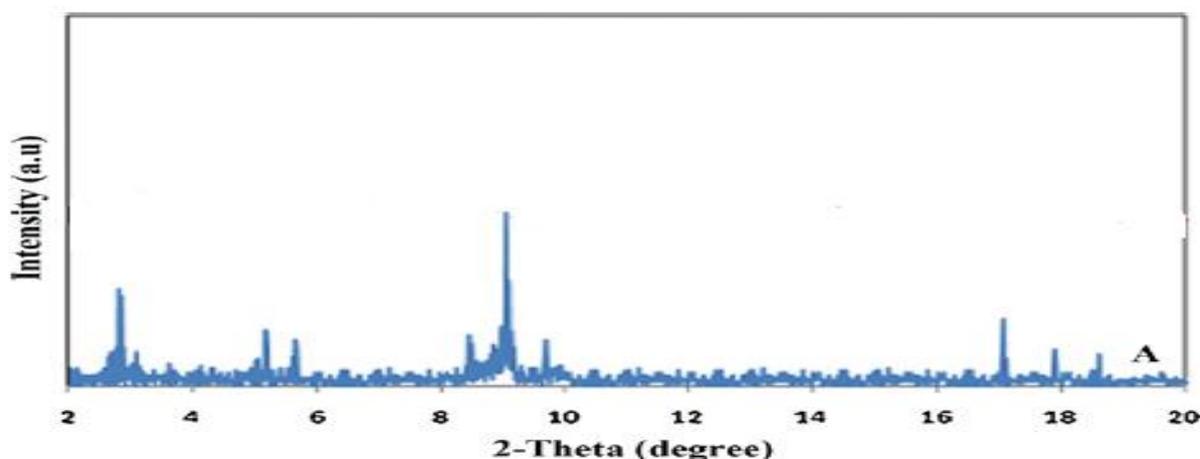
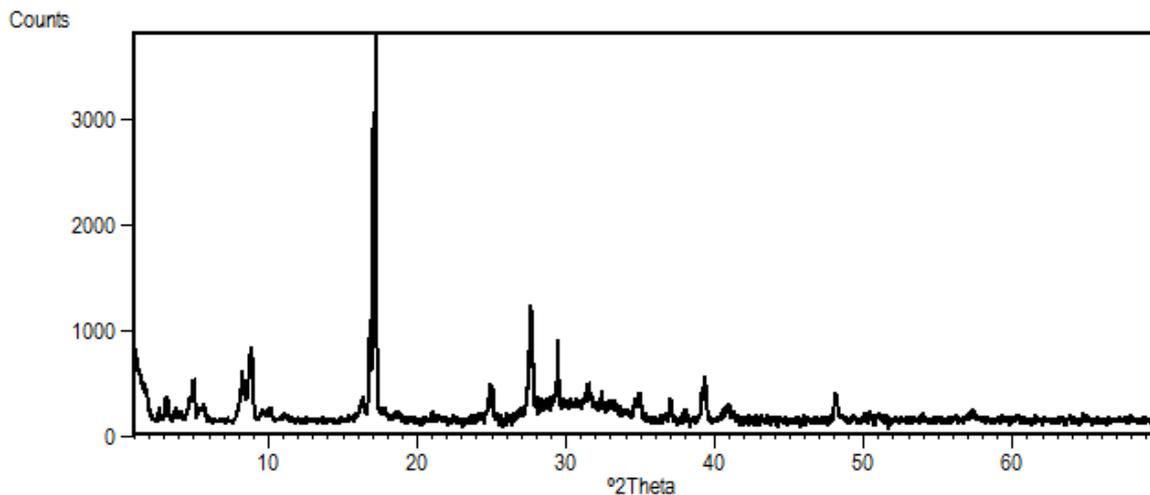


Figure 49 : Spectre DRX de MIL-101 de la littérature. <sup>(82)</sup>



**Figure 50:** Spectre DRX de MIL-101 synthétisé solvothermale.

- La présence de plusieurs pics au-dessous de  $10^\circ$  suggère une porosité conséquente.
- la présence de pics supplémentaires par rapport aux diffractomètres de référence, bien qu'ils soient limités à  $20^\circ$ , suggère une structure totalement différente sinon la présence d'une ou plusieurs phases supplémentaires. Ces conclusions impliquent la nécessité d'une recherche plus approfondie (consultation banques de données, identification de phases, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).

***Conclusion***

***Générale***

## Conclusion générale

Les travaux réalisés entrent dans le cadre de l'élaboration et la caractérisation de plusieurs MOFs dérivés de Zn(II) et Cr(III) benzendicarboxylate. Les MOFs en question sont: le **MOF-5** (synthèse solvothermale et à température ambiante), le **MOF-2** (solvothermale et à température ambiante), le **Cr-MIL-53** (hydrothermale) et le **Cr-MIL-101** (hydrothermale).

L'ensemble des composés synthétisés 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 sans ambiguïté l'obtention d'un produit pur (MOF-2) et de poser des hypothèses structurales pour les autres produits:

- **MOF-5: Synthèse solvothermale :** l'allure du spectrogramme est très comparable à celui de la littérature avec un léger décalage au niveau des positions des pics.
  - Le diffractogramme du MOF-5 à température ambiante suggère la formation de réseaux interpénétrés.
- **MOF-2 :** Le spectre DRX de MOF-2 à température ambiante est identique au spectre de la littérature. Ceci confirme que le MOF-2 pur a été obtenu.
  - Le spectre correspondant au MOF-2 préparé à partir d'une synthèse solvothermale présente une cristallinité moindre, mais néanmoins il révèle exactement la même allure que le spectre (MOF-2 à température ambiante) sauf quelques pics supplémentaires. Leur position (bas angles de diffractions) suggère une porosité plus spécifique.
- **CR-MIL(53) :** La présence de pics supplémentaires par rapport au diffractomètre de référence, suggère une structure totalement différente sinon la présence d'une ou plusieurs phases supplémentaires.
- **Cr-MIL 101:** Bien que la comparaison avec les spectres de la littérature soit limitée, on peut relever la présence de plusieurs pics au-dessous de  $10^\circ$  qui suggère une porosité conséquente. La présence de nombreux pics supplémentaires par rapport aux diffractomètres de référence suggère une structure totalement différente sinon la présence d'une ou plusieurs phases supplémentaires.

Ces remarques impliquent la nécessité d'une recherche plus approfondie (consultation banques de données, identification de phases, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).

Ce travail interdisciplinaire nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse des MOFs en général, et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale comme : l'infrarouge (IR), 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 du composé pur MOF-2, de même qu'une étude plus approfondie des autres composés obtenus nous permettra d'identifier les phases supplémentaires ou les nouvelles structures éventuelles.

# Références

## Références

- 1- U.Ravon, M. E. Domine, C. Gaudillere, A. Desmartin-Chomel, et D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2008, 32, 937-940.
- 2- P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, et R. Blom, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 7362-7370.
- 3- J. R. Li, R. J. Kuppler, et H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1477-1504.
- 4- M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, et D. W Lim, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 782-835.
- 5- Z. Zhang, S. X. Rao, Q. Zheng, F. R. Fronczek, G. Qian, et B. Chen, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7205-7207.
- 6- M. M. Wanderley, C. Wang, C. D. Wu, et W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 9050-9053.
- 7- D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, et J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 770-818.
- 8- N. Roques, V. Mugnaini, et J. Veciana, in "Functional Metal- Organic Frameworks: Gas Storage. Separation And Catalysis ", *Top. Curr. Chem.*, 2010, 293, 207-258.
- 9- [Http: //WWW.iza-structure.org/](http://WWW.iza-structure.org/).
- 10- M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, et O. M. Yaghi, *Science.*, 2002, 295, 469-472.
- 11- D. H. Jung, S. H. Choi, G. H. Kim, S. S. Cha, Y. H. Jhon, J. K. Yang, et j. Kim, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 2007, 46, 8230-8233.
- 12- L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, et W. Lin , *Nat. Chem.*, 2010, 2, 838-846.
- 13- H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, et O. M. Yaghi, *Science.*, 2012, 336, 1018-1023.
- 14- G. Férey, C. Mellot - Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, et I. Margiolaki, *Science.*, 2005, 309, 2040-2042.
- 15- H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, et O. M. Yaghi, *Science.*, 2010, 329, 424-428.
- 16- J. Canivet, S. Aguado, G. Bergeret, et D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 11650-11652.
- 17- J. Canivet, S. Aguado, C. Daniel, et D. Farrusseng, *Chem Cat Chem.*, 2011, 3, 675-678.
- 18- G. Férey, *Le Dossier de l'Actualité Chimique.*, 2007, 304, III-XV
- 19- P. Brunet, M. Simard, et J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 2737-2738.
- 20- H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, et O. M. Yaghi, *Science.*, 2007, 316, 268-272.
- 21- L. Ma, A. Jin, Z. Xie, et W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 9905-9908.
- 22- Georges MOUCHAHAM, " Architectures Supramoléculaires à structures Ouvertes Fondées sur la liaison Hydrogène : Elaboration, caractérisation Structurale et propriétés de sorption ", université de TOULOUSE ,2012.
- 23- C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 22, 2781-2804.
- 24- U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle Arndt, et J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 626.
- 25- C. Janiak, *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 1431.

- 26- H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40, 2574.
- 27- Y. B. Dong, G. X. Jin, M. D. Smith, R. Q. Huang, B. Tang, et H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 4909.
- 28- C. T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 128, 293.
- 29- M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, et S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 1-6.
- 30- M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 73, 15-30.
- 31- S. Y. Zhang, Z. Zhang, M. J. Zaworotko, *Chemical Communications.*, 2013, 49, 9700.
- 32- O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, et J. Kim, *Nature.*, 2003, 423, 705.
- 33- A. Sonnauer, F. Hoffmann, F. Fröba, M. Kienle, L. Duppel, V. Thommes, M. Serre, C. Férey, G. Stock, *Angewandte Chemie International Edition.*, 2009, 48, 3791.
- 34- M. J. Rosseinsky, "Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility". *Microp. & Mesop. Mat.*, 2004, 73, 15-30.
- 35- J. L. C. Rowsell, et O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, Microporous and Mesoporous Materials". *Microp. & Mesop. Mat.*, 2004, 73, 3- 14.
- 36- N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, et O. M. Yaghi, "Advances in the chemistry of metal-organic frameworks", *CstEng Comm.*, 2002, 68, 401-404.
- 37- U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, et J. Pastré, "Metal-organic frameworks-prospective industrial applications". *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 626-636.
- 38- D. Braga, S. L. Giuffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, et M. Polito, "Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks". *Dalton Transactions.*, 2006, 1249-1263.
- 39- B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, et O. M. Yaghi, "High H<sub>2</sub> Adsorption in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 4745-4749.
- 40- F. A. Cotton, G. Wilkinson, et P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*. 3e ed., New York: John Wiley & Sons, inc., 1995, 838.2369-2381.
- 41- S. Kitawaga, R. Kitaura, et S. Noro, "Functional Porous Coordination Polymers". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 2334-2375.
- 42- J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing et K. K. Unger, « Recommendations for the characterization of porous solids », *Pure and Applied Chemistry.*, 1994, 66, 1739-1758.
- 43- H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keefe, et O. M. Yaghi, "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals". *Nature.*, 2004, 427, 523-527.
- 44- T. Mueller, et G. Ceder, « A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5 », *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109, 17974-17983.
- 45- A. J. Fletcher, K. M. Thomas, et M. J. Rosseinsky, "Flexibility in metal organic framework materials: Impact on sorption properties", *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 2491-2510.
- 46- M. J. Rosseinsky, "Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility", *Microp. & Mesop. Mat.*, 2004, 73, 15-30.

- 47- S. Horike, S. Shimomura et S. Kitagawa, « Soft porous crystals », *Nature Chemistry.*, 2009, 1, 695–704.
- 48- M. Schröder, « Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage; Separation and Catalysis », Springer., 2010.
- 49- S. Yang, X. Lin, A. Dailly, A. J. Blake, P. Hubberstey, N.R. Champness, et M. Schröder, *Chemistry.*, 2009, 15, 4829.
- 50- D. Farrusseng, et S. Aguado, C. Pinel, *Angewandte Chemie International Edition in English.*, 2009, 48, 7502.
- 51- E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, et J. R. Long, *Science.*, 2012, 335, 1606.
- 52- M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, et R. J. T. Houk, *Chemical Society Reviews.*, 2009, 38, 1330.
- 53- F. H. Zhao, Y. X. Che, et J. M. Zheng, *Crystal Growth & Design.*, 2012, 12, 4712.
- 54- P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, et G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition.*, 2006, 45, 5974.
- 55- Aurélie Ortiz, « Étude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux : propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques », 2014, 18, 23-24.
- 56- S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309–319.
- 57- T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, S. Aguado et D. Farrusseng, « Homogeneity of flexible metal-organic frameworks containing mixed linkers », *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 10287–10293.
- 58- H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals », *Nature.*, 2004, 427, 523–527.
- 59- H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, et O. M. Yaghi, « Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn (BDC) (BDC= 1, 4-Benzenedicarboxylate) ». *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8571-8572.
- 60- J. L. C. Rowsell, et O. M. Yaghi, « Strategies for Hydrogen Storage in Metal- Organic Frameworks ». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 4670-4679.
- 61- S. Kaye, A. Dailly, et O. Yaghi, J. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 14176-14177.
- 62- L. Wang, B. Xiao, et G. Wang, J. Wu, *Sci. China Chem.*, 2011, 54, 1468-1473.
- 63- Geneviève Doval-Douville, L’université du QUEBEC a trois rivières, « Adsorption d’hydrogène et d’azote dans les nanoréseaux métallo-organiques », 2006, 41.
- 64- C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, et G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13519-13526.
- 65- P. L. Lewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De weireld, S. Chang, D. Hong, S. Hwa hung, et G. Férey, *Langmuir.*, 2008, 24, 7245.
- 66- Estelle, Soubeyrand lenoir, Université d’AIX-MARSEILLE, « Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides », 2012.
- 67- Y.Chen, R. Babarao, S. Sandler, et J. Jiang, *Langmuir.*, 2010, 11, 8743-8750.
- 68- F. Cirujano, F. Lladrés, I Xamena, et A. Corma, *Dalton Transactions.*, 2012, 41, 4249-4254.

- 69- Cour PDF : Techniques spectrométriques Spectrométrie d'adsorption infrarouge.
- 70- M. LIFA SAID « Synthèse, caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2 [\frac{1}{2} (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)] \text{C}_2\text{HO}_4^- (\text{H}_3\text{O}^+)_2 (\text{H}_2\text{O})$  ». 2009. 59, 5421-5430.
- 71- Mr BOUDRAA. ISSAM « Synthèse et Etude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V », 2010.
- 72- H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe et O.M Yaghi, « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework », *Nature.*, 1999, 402, 276-279.
- 73- J. David Tranchemontagne, R. Joseph Hunt et M. O. Yaghi, « Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 », *Tetrahedron.*, 2008, 64, 8553–8557.
- 74- Yafei Feng, Heng Jiang, Meng Chen et Yuren Wang, « Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure », *Powder Technology.*, 2013, 249, 38-42.
- 75- S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, L. Regli, D. Cocina, A. Zecchina, B. Arstad, M. Bjørgen, J. Hafizovic et K. P. Lillerud, « Interaction of hydrogen with MOF-5 », *J. Phys. Chem.*, 2005, 109, 18237–18242.
- 76- M. Jahan, Q. Bao, J. X. Yang et K.P. Loh, « Structure-directing role of graphene in the synthesis of metal-organic framework nanowire », *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 14487–14495.
- 77- Pei-Zhou Li, Yasushi Maeda et Qiang Xu, « Top-down fabrication of crystalline metal-organic framework nanosheets », *Royal Society of Chemistry.*, 2011, 24, 569-571.
- 78- Negash Getachew, Yonas Chebude, Isabel Diaz, et Manuel Sanchez-Sanchez, « Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2 », *J Porous Mater.*, 2014, 21, 769–773.
- 79- F. Millange, C. Serre, et F. Férey, « Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first CrIII hybrid inorganic-organic microporous solids:  $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x$  », *Chem. Comm.*, 2002, 822-823.
- 80- Michael Maes, Stijn Schouteden, Luc Alaerts, Diederik Depla et Dirk E. De Vos, « Extracting organic contaminants from water using the metal-organic-framework  $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}$  », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 5587–5589.
- 81- M. Suresh, B. David Raju et K. S. Rama Rao, « Metal organic framework MIL-101(Cr) for dehydration reactions », *J. Chem. Sci.*, 2014, 527–532.
- 82- Xuejiao Sun, Jinpeng Miao, Jing Xiao, Qibin Xia, et Zhenxia Zhao, « Heterogeneity of Adsorption Sites and Adsorption Kinetics of n-Hexane on Metal–Organic Framework MIL-101(Cr) », *Chinese Journal of Chemical Engineering* ., 2014, 962–967.