



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Departement De Chimie-

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Chimie

Option: Chimie Inorganique et environnement

Présenté par:

Fardeheb djewed

Ghomari walid

Thème

Synthèse et caractérisation des MOFs dérivés de Fe(III)
et Cd(II) fumarate

Soutenu le 18 /06/ 2017 , Devant le jury composé de :

Présidente :	M ^{me} LOUHIBI Samira	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice :	M ^{me} BELFILALI Imane	Maitre de Conférences	Université de Tlemcen
Rapporteur :	M ^{me} BOUKLI HACENE Leila	Professeur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2016/2017.

Remerciements

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire de chimie inorganique et environnement LCIE de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur M^{me} : **BOUKLI HACENE Leila**, pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance et son aide durant toute la période.

Nous tenons à témoigner ici ma reconnaissance à M^{me}. **LOUHIBI Samira**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui nous fait l'honneur de présider ce jury et en examinant ce mémoire.

Nous adressons aussi toutes nos gratitude à M^{me}. **BELFILALI Imane**, Maître de conférence à l'Université de Tlemcen, qui est acceptée de juger ce travail en tant qu'examinatrice.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Dédicace

Nos mères, sources de tendresse et d'amours pour leurs soutiens tout
le long de notre vie scolaire.

Nos pères, qui nous ont toujours soutenus et qui ont fait tout possible
pour nous aider.

Nos frères et nos sœurs, que nous aimons beaucoup.

Notre grande famille.

Nos cher ami (e) s, et enseignants.

Tout qu'on collaboré de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Que dieu leur accorde santé et prospérité.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Partie I: Etude bibliographie

Introduction.....	2
I. Système poreux-généralités.....	3
II. Matériaux hybrides organiques-inorganiques.....	4
III. Mode de coordinations et ligands.....	5
IV. Caractérisations.....	8
IV.1. Flexibilité.....	8
V. Synthèses.....	9
VI. Caractérisations.....	10
VII. Applications.....	10
VIII. Fe-fumarate MOF.....	13
VIII.1. Acide fumarique.....	13
VIII.2. MIL-88A.....	14
VIII.3. Propriétés.....	15
VIII.4. Synthèses.....	15

VIII.4.a) Synthèse solvothermale.....	15
VIII.4.b) Synthèse hydrothermale.....	15
VIII.5. Les applications.....	16
IX. Cd-fumarate MOF.....	16
IX.1.Synthèse.....	16
IX.2.Applications.....	16
 Partie II: Partie expérimentale	
I.Techniques d'analyses.....	18
I.1. Spectroscopie infrarouge.....	18
I.2. Diffraction des rayons X.....	18
I.3.BET.....	19
I.4.L'analyse thermogravimétrique.....	19
II. Produits chimiques.....	20
II.1. Matériels utilisés pour la synthèse solvothermale.....	20
III. Synthèse et caractérisation des MOFs.....	20
III.A. MIL-88A.....	20
III.A.1. Synthèse microonde.....	21
a. Synthèse.....	21
b. Caractérisation.....	21
i. Spectroscopie infrarouge IR.....	21
III.A.2. Température ambiante.....	22

a. Synthèse.....	22
b. Caractérisation.....	22
i) Spectroscopie infrarouge.....	22
ii) Diffraction des rayons X.....	23
III.A.3. Syntheses sovothermale.....	24
a.1. Synthese 24h/100°C/DMF.....	24
b.1. Caractérisation.....	24
i) Spectroscopie infrarouge.....	24
ii) Diffraction des rayons X.....	25
a.2. Synthese 24h/100°C/DMF/nouveau réactifs.....	25
b.2. Caractérisation.....	25
i) Spectroscopie infrarouge.....	26
ii) Diffraction des rayons X.....	26
a.3. Synthese 12h/65°C/DMF.....	26
b.3. Caractérisation.....	26
i) Spectroscopie infrarouge.....	27
ii) Diffraction des rayons X.....	27
a.4. Synthèse 24h/100°C/DMF/réactif séché.....	27
b.4.Caractérisations.....	28
i) Spectroscopie infrarouge.....	28
ii) Diffraction des rayons X.....	28
iii) Analyse thermogravimétrique.....	29
vi) BET.....	30
v) Test photocatalitique.....	31
III.B) Cd/fumarate MOFs.....	32
III.B.1) Synthèse à température ambiante.....	32
a.1) Synthèse 24h/H ₂ O.....	32

b.1) Caractérisation.....	32
i) Spectroscopie infrarouge.....	32
a.2) Synthèse 24h/H ₂ O/H ₂ O ₂	33
b.2) Caractérisation.....	33
i) Spectroscopie infrarouge.....	33
III.B.2) Syntheses solvothermale.....	34
a.1) Synthèses 60h/90°C/acide terephthalique.....	34
b.1) Caractérisation.....	34
i) Spectroscopie infrarouge.....	34
a.2) Synthèse 60h/90°C.....	34
b.2) Caractérisation.....	35
i) Spectroscopie infrarouge.....	35
ii) Analyse thermogravimétrique.....	37
Conclusion générale.....	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des abréviations.....	
Références.....	

Partie I:

Etude bibliographique

Introduction générale:

Les matériaux nanoporeux présentent des cavités de taille nanométrique ce qui engendre une grande surface spécifique. Ils sont largement utilisés pour diverses applications notamment dans les domaines des technologies de séparation, purification et stockage de (gaz et fluides) et de la catalyse.

Les zéolithes constituent la classe de matériaux poreux la plus utilisée à l'échelle industrielle et principalement dans l'industrie pétrolière et pétrochimique.

Depuis le début des années 2000, une nouvelle classe de matériaux cristallins nanoporeux hybrides organiques-inorganiques, Metal-Organic Frameworks ou MOFs, suscite un grand intérêt de la communauté scientifique. La grande diversité structurale (taille et géométrie des pores) combinée à la variété des propriétés physico-chimiques de ces nouveaux matériaux (fonctionnalisation de la surface interne...) offre de nombreuses possibilités d'applications très prometteuses.

Contrairement aux matériaux zéolithiques dont la structure cristalline relativement rigide est formée à partir de liaisons Si-O fortes, les MOFs présentent un réseau basé sur des liaisons fortes (liaisons covalentes des ligands organiques) et des liaisons plus faibles (liaisons de coordination, liaisons hydrogène...).

Les MOFs possèdent ainsi une flexibilité structurale intrinsèque liée à leur nature chimique. La dynamique de leur structure peut être soit locale soit étendue à l'ensemble du matériau. Les Soft Porous Crystals (SPCs) regroupent les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentant une extraordinaire flexibilité structurale de grande amplitude en réponse à des stimuli externes tels que la température, la pression, ou l'adsorption.

Les propriétés physico-chimiques très variées des MOFs laissent entrevoir de nombreuses applications notamment pour la séparation gazeuse ou la catalyse. Néanmoins, l'utilisation à l'échelle industrielle de ces matériaux aux propriétés fascinantes reste limitée par le manque de connaissances que l'on a notamment sur leur stabilité et leur vieillissement en conditions réelles d'utilisation. Ceci est en contraste avec les zéolithes, qui sont d'une exceptionnelle stabilité chimique, mécanique et hydrothermale de par leur nature inorganique et la force de leurs liaisons interatomiques.

Bien qu'aujourd'hui, leurs propriétés d'adsorption de molécules d'intérêt industriel ou environnemental (méthane, dioxyde de carbone ou dihydrogène) aient été largement étudiées dans la littérature, il reste de nombreux domaines à explorer pour aller vers une compréhension complète des relations liant les propriétés d'adsorption, la stabilité chimique, mécanique et hydrothermale et les propriétés structurales (topologie, géométrie de la porosité, ...) de ces nouveaux matériaux hybrides.

Dans ce travail, nous tenterons de reproduire la synthèse des MOFs dérivés de Fe(III) et Cd(II) fumarate par différentes voies: Solvothermale, microonde, température ambiante.

Notre travail sera divisé en deux parties:

La première partie fait l'objet d'une analyse bibliographique sur la synthèse et la caractérisation des MOFs dérivées de fer (III) et cadmium (II) fumarate.

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale.

L'ensemble des composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie IR, certains d'entre eux par diffraction des rayons X (poudre), ATG et BET. 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.

I. Système poreux-généralités:

Les solides poreux présentent, par définition, un certain nombre de cavités dans leur structure. Cette porosité leur confère une très grande surface spécifique, c'est-à-dire l'existence d'une large surface interne accessible par masse de solide. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Les propriétés d'adsorption de fluide dans les matériaux poreux sont de ce fait la superposition d'effets d'interface et de confinement, et se révèlent prometteurs en vue d'applications industrielles (catalyse, séparations de gaz, stockage, ...).

Il existe une très grande variété de solides poreux, présentant des caractéristiques et des propriétés bien distinctes. On peut par exemple distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores. L'IUPAC recommande la classification suivante [1] :

- 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.

L'intérêt pour les matériaux poreux résulte de leurs propriétés exceptionnelles et de leurs applications diverses. Les zéolites étant une classe importante de composés poreux cristallins sont généralement appliquées comme catalyseurs [2] dans l'industrie pétrochimique, échangeurs ioniques dans les détergents[3] et en tant que tamis moléculaires en technologie de séparation[4].

Pendant les dernières décennies, plusieurs nouvelles classes des matériaux poreux ont été découvertes et beaucoup de travail de recherches est concentré sur l'exploration de nouveaux composés et de leurs propriétés.

Le terme de “matériaux nanoporeux” regroupe les deux premières catégories (les solides microporeux les solides mésoporeux). On peut également classer les matériaux selon leur structure, et plus spécifiquement leur régularité. (figure1).

- Les matériaux cristallins, tel que les zéolithes, ou les matériaux hybrides organique-inorganiques (Metal Organic Frameworks ou MOFs). Ils présentent un arrangement régulier et ordonné de leur structure et de leur réseau poreux,

- Les matériaux réguliers, tels que les argiles, les nanotubes de carbone... Les caractéristiques de leurs pores sont géométriquement bien définies, mais le matériau ne présente en général pas de caractère cristallin,

- Les matériaux amorphes, tel que les charbons actifs, les verres, les aérogels. Ils présentent une large polydispersité de la taille des cavités. La forme de leurs pores est en outre irrégulière.

On peut aussi classer les matériaux poreux selon leur composition chimique.

On distingue ainsi plusieurs grandes classes :

- Les systèmes organiques, parmi lesquels on trouve notamment les solutions de polymères,

- Les systèmes inorganiques, très nombreux. On peut citer les matériaux de type oxyde (à base de silice, de titane...), les composés binaires (sulfures, phosphates, ...) ou encore certaines phases métalliques poreuses,

- Les systèmes hybrides organiques inorganiques, et en particulier les Metal–Organic Frameworks, ou MOFs

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés principalement aux matériaux hybrides organique-inorganiques.

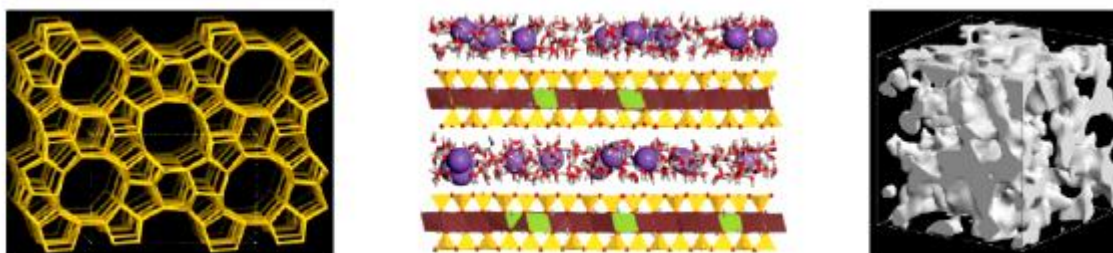


Figure 1: Exemples de trois matériaux poreux ayant un réseau poreux de nature très différente. A gauche un matériau cristallin : une zéolithe [5], au milieu un matériau régulier : une argile (la montmorillonite) [6], à droite un matériau amorphe : un type de verre Vycor[7].

II. Matériaux hybrides organiques-inorganiques:

Depuis une dizaine d’années, une classe de matériaux poreux attire l’attention de nombreuses équipes de recherche et offre un grand nombre possibilités et applications potentielles. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques, ou Metal-Organic Frameworks

(MOFs) désignent ainsi une classe de matériau poreux cristallins constitués de centres métalliques reliés entre eux par des ligands organiques. L'IUPAC définit plus spécifiquement la notion de MOF comme un polymère de coordination dont la structure contient potentiellement des cavités.

Le développement de ces matériaux qui sont donc issus de l'association de la chimie de coordination à celle du solide combinée à la richesse de la chimie organique a commencé très lentement. Le terme de polymère de coordination a été proposé en 1964 [8] pour désigner ces matériaux hybrides dont la porosité a été démontrée dans les années 1970.

Alors que des synthèses de matériaux hybrides organiques– inorganiques existent depuis longtemps dans la littérature, les premières synthèses systématiques de MOFs sont attribuées à l'équipe d'Omar Yaghi en 1999 [9].

Ce domaine de recherche se développe de manière exponentielle, avec un très grand nombre de nouveaux matériaux synthétisés et d'articles publiés sur ce sujet [10], ainsi que l'augmentation du nombre d'articles publiés sur la chimie des MOFs a été exponentielle, atteignant jusqu'à 1000 publications par an [11]. Ces matériaux proposent en effet des comportements et des propriétés souvent inédites, attisant la curiosité et l'intérêt du monde académique. Ainsi, une grande partie de la communauté de recherche étudiant auparavant les zéolithes a recentré son activité autour des MOFs. Du point de vue de l'adsorption, elles sont la référence industrielle à battre pour les nouveaux matériaux comme les MOFs.

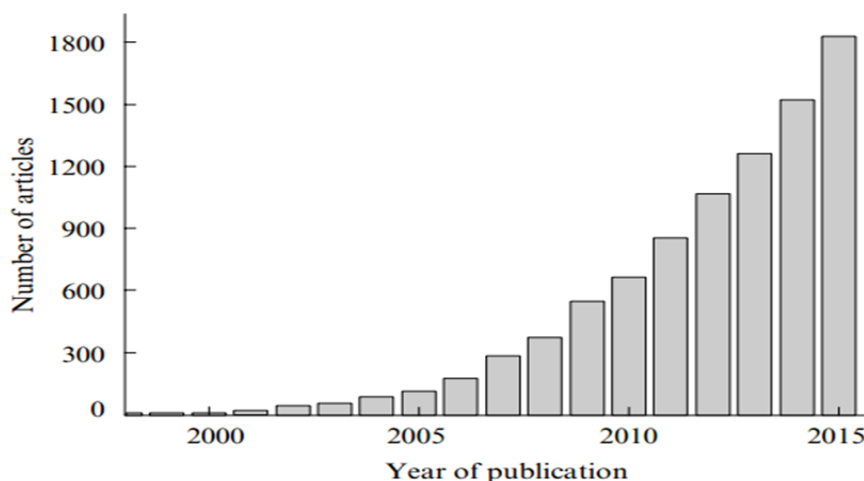


Figure 2: Diagramme illustrant l'évolution des publications sur les MOFs (selon le Web de la base de données de la Science).

III. Modes de coordination et ligands:

La plupart des ligands organiques utilisés pour la synthèse des MOFs peuvent être regroupés en deux catégories: les polycarboxylates et les polyazotés (figure 3).

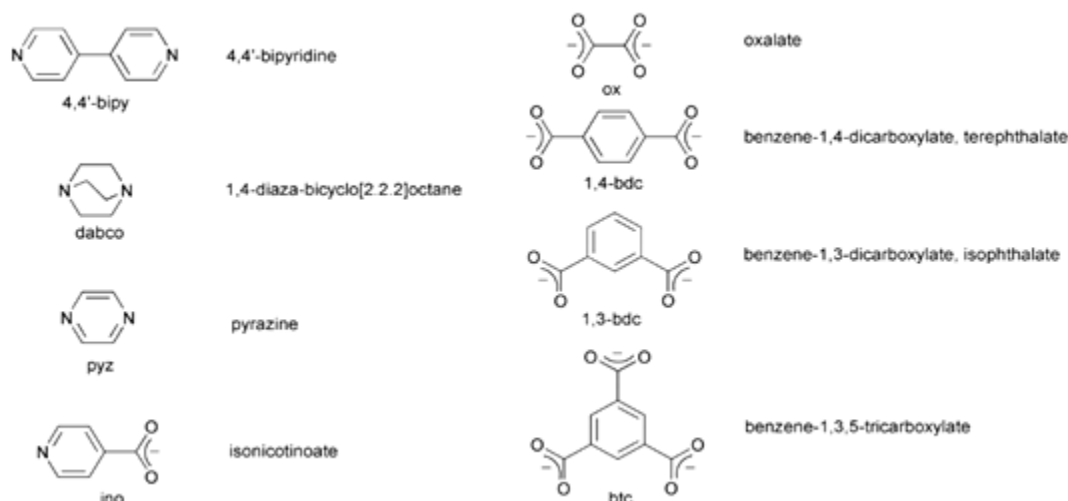


Figure 3: Ligands organiques fréquemment utilisés pour la synthèse des MOFs. Image adaptée de la référence [12].

Le groupe carboxylate pouvant se coordonner à un cation de différentes manières, comme il est montré en (figure 4), de nombreuses structures peuvent être obtenues pour un même couple cation/ligand.

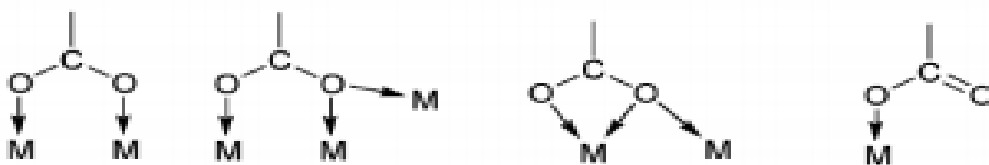


Figure 4 : Les différents modes de coordination des ligands à terminaison carboxylate: bidentate (à gauche), pontant (les deux du milieu) et monodentate (à droite). Image issue de la référence [13].

Par exemple, Dans la famille des IRMOFs, développée à partir de la MOF-5, les ligands ont un mode de coordination bidentate[14-17]. Si l'on essaye de rationaliser un peu ces modes de coordination, on peut prendre comme unité de base (ou Secondary Building Units, SBU) les clusters inorganiques contenant les cations métalliques d'une part, et les squelettes des ligands organiques d'autre part. Chacune de ces unités secondaires est assimilée, selon le nombre de points d'accroche qu'elle possède, à une forme géométrique simple. À l'heure actuelle, 131 de ces unités ont été répertoriées, et elles peuvent aller d'un simple triangle à un prisme trigonal, au cuboctaèdre ou même à des géométries extrêmement compliquées avec 22 points d'accroche [18]. La figure 5 illustre trois exemples de ces unités.

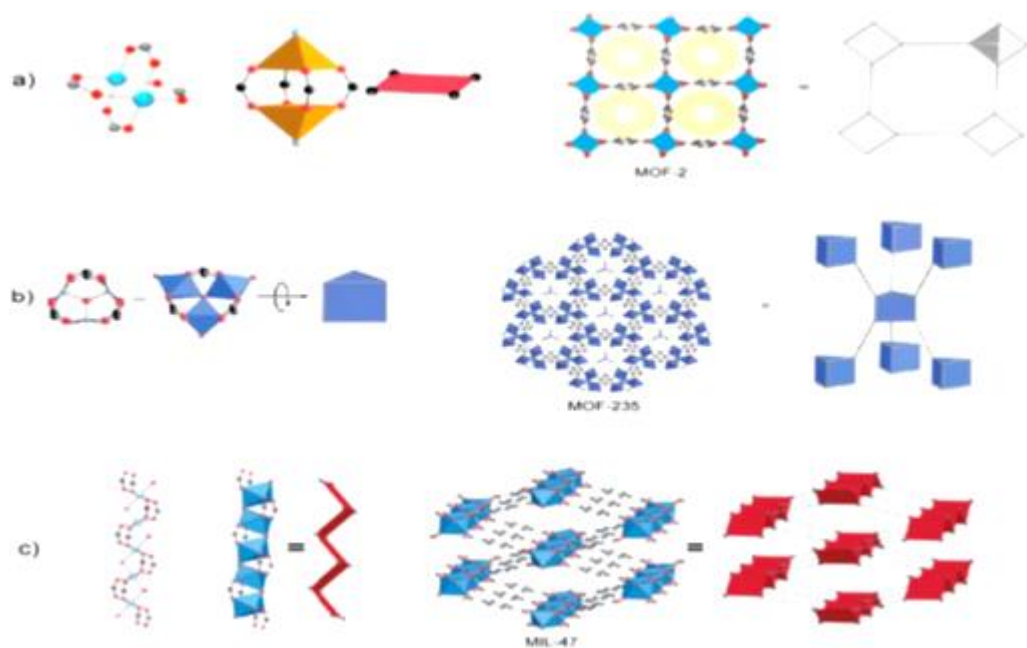


Figure 5: Trois matériaux construits à partir d'unités secondaires (SBU) différentes et avec des modes de coordination différents: (a) la MOF-2 à base de Zn(II) avec des unités pyramidales à base carrée ; (b) la MOF-235 à base de Fe(III) avec des unités prismatiques trigonales; (c) la MIL-47 à base de Cr(III) avec des unités en forme de parallélogramme. Figure tirée à partir des références [18, 20, 21].

Comme mentionné précédemment, les MOFs peuvent inclure également des ligands polyazotés. Dans ces structures, le doublet libre porté par les atomes d'azote établit une liaison dative avec le cation. Dans la majorité des cas, les azotes occupant des positions diamétralement opposées dans la sphère de coordination du métal, et le ligand établit un pont simple entre deux clusters métalliques. C'est notamment le cas des ligands bipyridines que l'on retrouve dans plusieurs matériaux synthétisés et étudiés par l'équipe du professeur Kitagawa à l'université de Kyoto [19]. Un autre exemple de ligand azoté est la famille des ligands imidazolates, qui sont utilisés comme base de la famille des ZIFs, ou Zeolitic Imidazolate Framework (figure 6). Les ZIFs sont nommées ainsi en raison de leur proximité structurale avec les zéolithes.

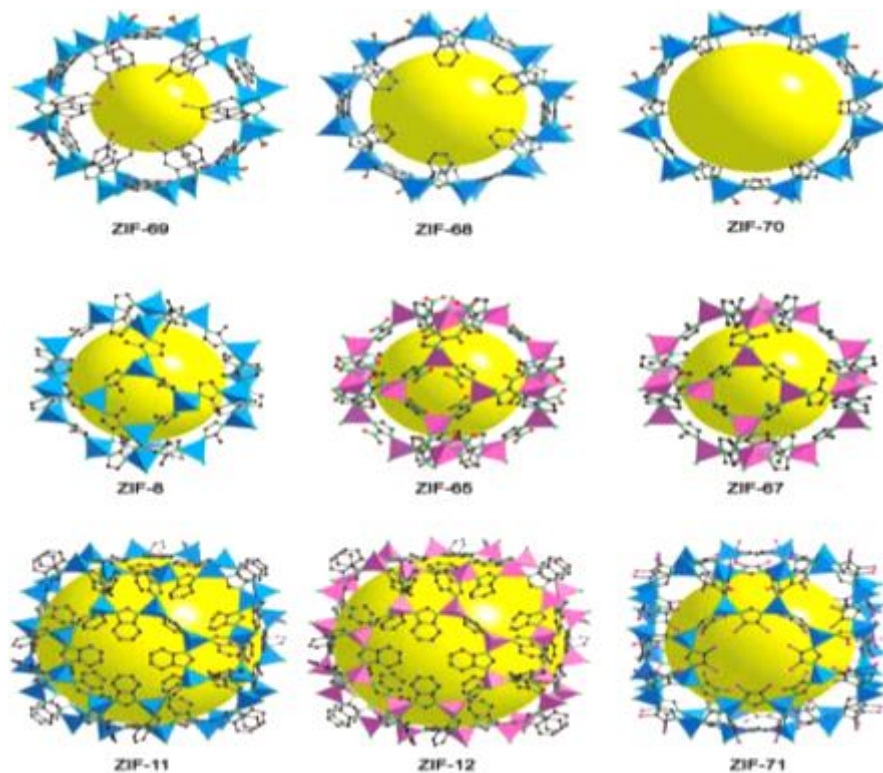


Figure 6: Exemples de matériaux de la famille des ZIFs (Zéolite Imidazolate Frameworks). Figure tirée de [22].

IV/ Caractéristiques:

Les entités organiques/inorganiques ainsi coordonnées forment un réseau avec un vide à l'intérieur, ce sont les cavités formant la porosité du matériau avec différentes géométries (tunnels, cages,...) [23]. La possibilité de varier la taille des ligands permet d'obtenir des matériaux de grandes surfaces spécifiques et de tailles de pores variables et contrôlées. La modulation de la taille des pores est matérialisée par la synthèse de matériau dit iso réticulaire (concept de la chimie d'échelle).

IV.1. flexibilité:

Comme tous les systèmes moléculaires, et notamment les matériaux poreux, les MOFs présentent un certain degré de flexibilité. Mais la nature de leur structure, fondée sur des interactions relativement faibles (chimie de coordination, π -stacking, interactions de dispersion, liaisons hydrogènes, ...), peut conduire à une flexibilité de la charpente plus importante que dans les matériaux inorganiques comme les zéolithes, qui reposent sur des liaisons Si-O très fortes. Une classification de ces matériaux hybrides organiques-inorganiques flexibles, ou Soft Porous Crystals[24], est possible en fonction de leur réponse à la désorption et à l'adsorption [25] :

- Les matériaux qui s'effondrent irréversiblement lorsque l'on retire les molécules qui remplissent les pores à l'issue de la synthèse, comme mentionné précédemment,

- Les matériaux dont la structure n'évolue que très peu lors de cette activation (matériaux rigides),
- Les matériaux qui présentent une transformation structurale d'amplitude importante mais néanmoins réversible lors de la désorption/adsorption de molécules

Il existe un très grand nombre de mode de flexibilité des MOFs dont certains sont présentés dans la figure ci-dessous.

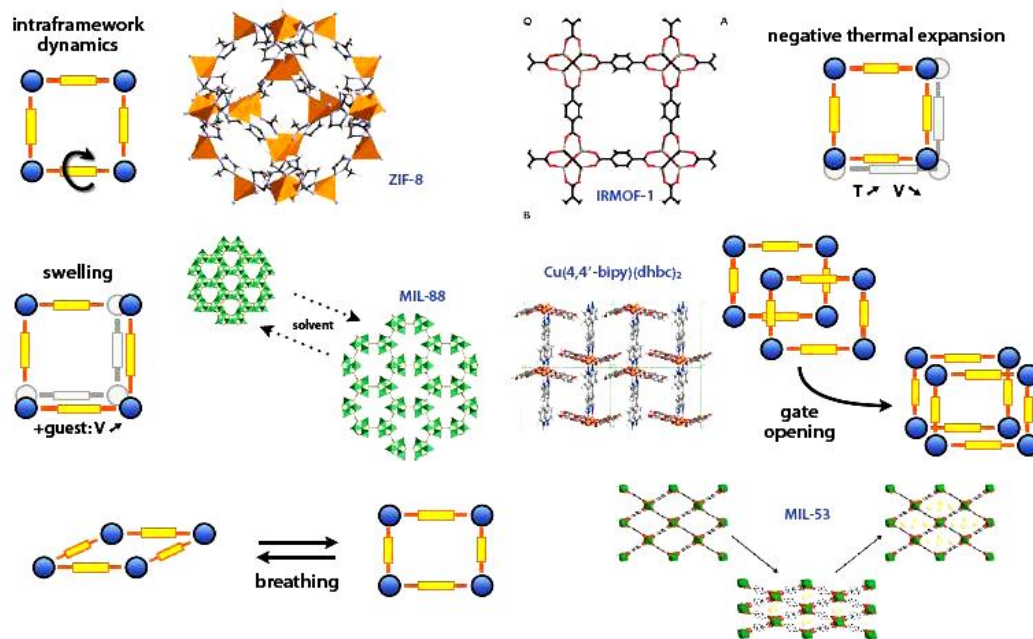


Figure 7: Exemples de mode de flexibilité de certains MOFs (figure issue de la référence [26]).

V. Synthèses:

Les MOFs sont un des produits de la chimie supramoléculaire et la plupart d'entre eux sont synthétisées en solution par voie solvothermale[18,27]. Cette synthèse se fait généralement directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire.

Cette synthèse est obtenue par chauffage progressif, sous pression autogène de ces réactifs. Dans ces conditions, si le milieu réactionnel contient de l'eau la synthèse est dite hydrothermale ou solvothermale dans le cas contraire. En milieu non aqueux, différents solvants tels que le DMF, le THF sont utilisés. Les réactifs sont introduits dans un autoclave en téflon. Différents paramètres tels que la température et le temps de chauffage, la concentration, les quantités de solvant, la nature du précurseur, le pH sont à faire varier pour obtenir le matériau désiré. Après la cristallisation, les étapes de filtration et de séchage sont mises en œuvre pour obtenir le produit final avec le moins d'impuretés résiduelles.

Généralement le temps nécessaire à l'obtention de MOFs par ces méthodes solvothermales ou hydrothermales est de l'ordre de 4 jours pour certains matériaux.

D'autres méthodes de synthèse se sont développées ces dernières années telles que la synthèse assistée par micro-onde [28] permettant de réduire la durée de chauffage et également d'augmenter le rendement. La synthèse par voie électrochimique [29] a pour avantage l'absence de contre-ions, elle permet d'obtenir des MOFs avec très peu d'impuretés. Plus récemment est apparue la synthèse par broyage mécanique [30].

VI. 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 monocristaux, ou sur poudre (PDRX). 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 [31,32], sont également effectuées systématiquement après synthèse pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon. Des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment CO₂ et CH₄) à basse pression (inférieure à 1 bar) font également partie des techniques classiques de caractérisation. Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons [33], sont plus rares car elles nécessitent des équipements moins courants. Enfin, si les techniques de spectroscopie plus avancées (EXAFS, XANES et XPS) sont fort utiles pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques, des spectroscopies plus classiques (UV-visible, IR et Raman) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [34].

VII. Applications:

Les MOFs constituent une classe émergente des matériaux avec un grand potentiel pour l'industrie chimique. Leurs caractéristiques exceptionnelles en termes de volume poreux, surface spécifique, taille de pores et variété de chimie de surface interne en font des candidats potentiels pour des applications de stockage, purification, séparation de gaz et de catalyse hétérogène.

VII.1 stockage de gaz:

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

Un exemple parmi d'autres est l'adsorption de gaz explosif, en particulier d'acétylène, dans le CPL-2 [35,36]. La molécule d'acétylène interagit avec le ligand provoquant une transition structurale. Chaque molécule est ainsi isolée dans chaque cavité, réduisant les interactions entre molécules d'acétylène, stabilisant ainsi le système.

VII.2. Purification de gaz:

Les MOFs peuvent être utilisées pour enlever dans des flux gazeux des traces de polluants, comme par exemple les amines, les phosphines, les alcools, les sulfures ou l'eau. On parle ici de traces pour des quantités qui sont de l'ordre de quelques ppm, soit 10^{-6} à 10^{-5} .

VII.3. Séparation gazeuse:

De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des MOFs pour la séparation gazeuse (ainsi qu'en phase liquide, d'ailleurs), peu d'études sont allées jusqu'à l'échelle du procédé ou du pilote industriel. Récemment, des MOFs ont été utilisées pour la séparation par adsorption dans des procédés de type PSA (Pressure Swing Adsorption) pour deux types de mélanges gazeux: les gaz rares (notamment le mélange Kr/Xe) et le méthane dans le gaz naturel [37,38]. Des tentatives ont également été faites pour utiliser les MOFs dans des procédés de séparation du CO_2 , notamment dans les gaz de combustion produits par les implantations industrielles [39,40].

Actuellement l'élimination du CO_2 à basse pression (entre 60 et 130 mbar) se fait de manière efficace par gasscrubbing, ou épuration de gaz. Ainsi, dans des MOFs dont la taille de pore est faible, on pourra séparer des molécules de diamètres proches, laissant adsorber par exemple l'eau dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$ comme l'air [41-43]. En figure 8, on peut voir les isothermes d'adsorption du dihydrogène et du diazote dans la Mg-MOF (Basolite M050).

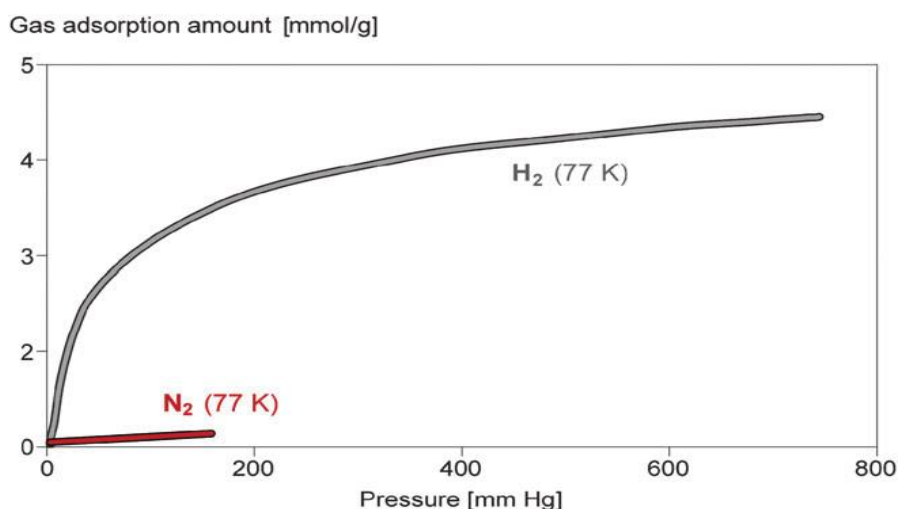


Figure 8 : Isothermes d'adsorption de N_2 et H_2 dans la Mg-MOF (Basolite M050). Figure tirée de la référence [59].

VII.4. Catalyse hétérogène:

La catalyse hétérogène joue un rôle fondamental dans l'industrie de nos jours : il est estimé qu'elle intervient dans environ 9 procédés chimiques sur 10 [44]. Les catalyseurs à base de MOFs, en raison de leur surface spécifique élevée, présentent une densité importante de sites actifs par volume de matériau [45] qui devrait se traduire par une meilleure efficacité catalytique par rapport aux catalyseurs traditionnels.

VII.5. Capteurs chimiques:

Les propriétés de luminescence des MOFs peuvent être liées soit à la présence de ligands aromatiques ou fonctionnalisés par un groupement conjugué, soit à la présence de cations lanthanides. Ces propriétés de luminescence combinées à la flexibilité de certaines MOF ouvrent des nouvelles perspectives d'applications très intéressantes. En effet, la transition structurale d'un matériau induite par l'adsorption d'une molécule cible modifierait sensiblement les propriétés d'émission du matériau, et permettrait sa détection. Ces propriétés de luminescence sont particulièrement intéressantes pour la détection d'explosifs. Par exemple, la $\text{Zn}_2(\text{bpdca})_2(\text{bpee})$ est capable de détecter à la fois le 2,4-dinitrotoluène (DNT)(un indicateur volatile du 2,4,6-trinitrotoluène - TNT) et le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane (DMNB), molécules entrant dans la composition des explosifs. En effet, ce MOF luminescent adsorbe rapidement (environ 10 secondes) et de manière efficace et réversible ces deux molécules cibles. L'adsorption induit alors un changement des propriétés d'émission de la MOF et permet la détection [46]. Le MOF luminescent $[\text{Zn}_2(\text{oba})_2(\text{bpy})]_3.\text{DMA}$ s'est également révélé être un matériau très efficace pour la détection de molécules explosives et aromatiques par un phénomène de quenching de fluorescence [47].

VII.6. 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'offre les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical [48-50]. 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[51]. 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 9, en bas)[52]. Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale.

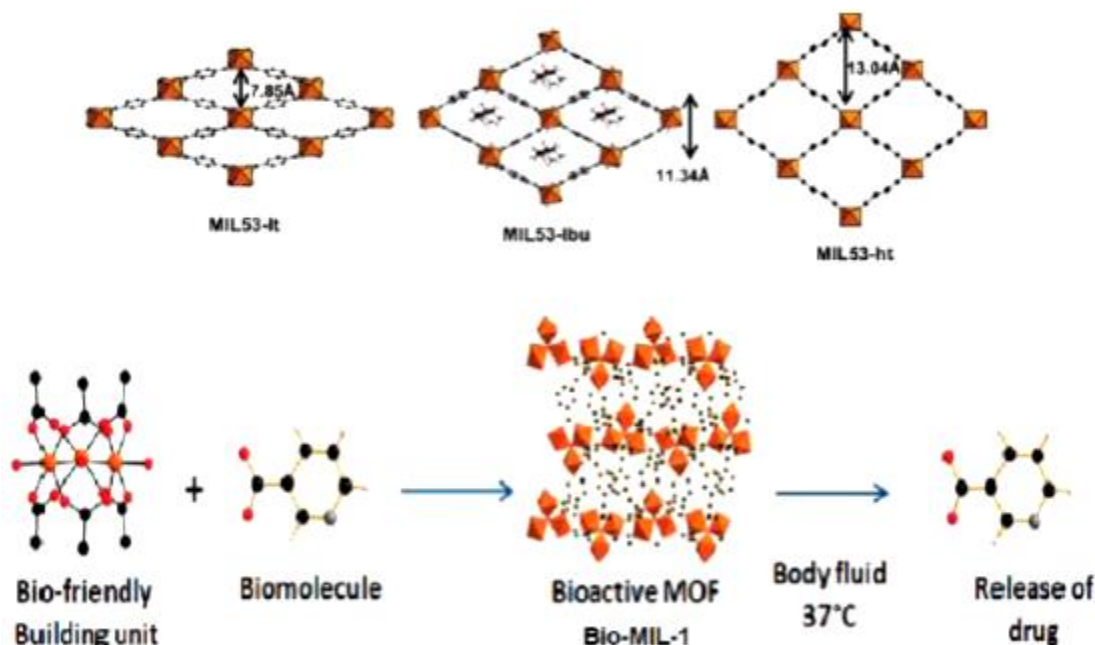


Figure 9 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut: la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme. Image adaptée des références [51] et [50].

VIII. Fe-fumarate MOF:

VIII.1. Acide fumarique:

L'acide fumarique, ou acide trans-butènedioïque, est un acide dicarboxylique insaturé de formule chimique $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (figure 10). Il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée et inodore, combustible mais faiblement inflammable et faiblement soluble dans l'eau. Il est notamment présent dans la plupart des fruits et dans de nombreux légumes.

L'acide fumarique est utilisé dans la fabrication de résines polyester ainsi que dans la fixation de certaines teintures.

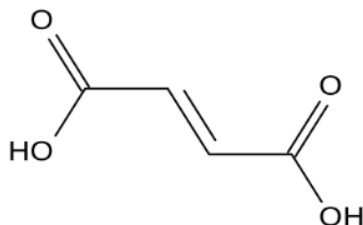


Figure 10: Formule du l'acide fumarique.

VIII.2. MIL-88A:

MIL-88A est un réseau 3D bâti de trimères de fer(III) octaédrique liés aux di anion de fumarate présentant ainsi des cages et des canaux ouverts le long de l'axe c.[53](figure ci-dessous).

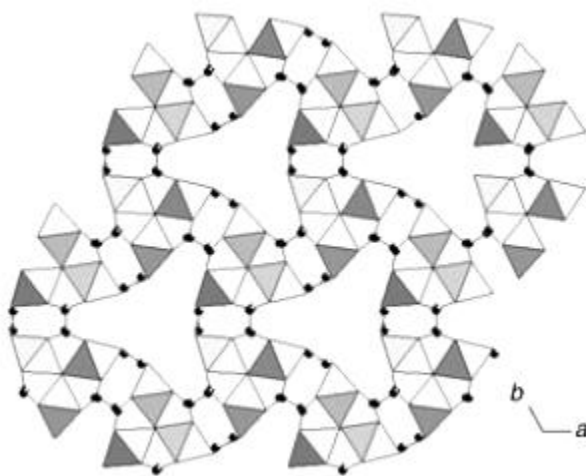


Figure 11: Vue de la structure de MIL-88le long de l'axe c.

En comparaison des MOFs utilisés comme photocatalyseurs, le MIL-88A possède un gonflement de volume très large au moment de son exposition aux solvants polaires. Par exemple, MIL-88A hydraté exhibe un gonflement réversible (doublant presque de son volume (85%)) tout en maintenant entièrement son réseau [54]. Le grand effet de gonflement du MIL-88A est très favorable pour le transport de masse dans des réactions photocatalytiques. Il peut représenter ainsi un bon candidat pour la dégradation de polluants organiques.

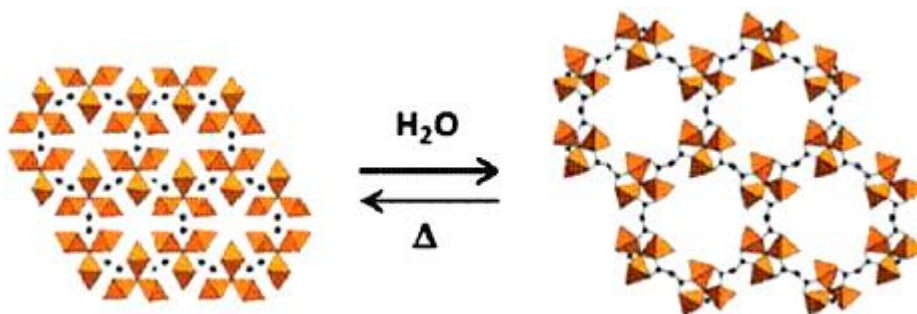


Figure 12: Le gonflement du MIL88-A hydraté.

VIII.3. Propriétés:

Le tableau suivant rassemble les principales caractéristiques du MIL-88A.

Phase	a(Å)	c(Å)	Volume de maille (Å ³)	Taille de pores(Å)	Groupe d'espace
MIL-88ASec	9.25	15.30	1135	-	P-62c
MIL-88A Hydrate(H ₂ O)	13.9	12.66	2110	6-7	P-62c

VIII.4. Synthèse:

VIII.4.a. Synthèse solvothermale:

Le procédé solvothermale est le terme générique utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothermale ou non aqueux = solvothermale) dans un milieu confiné à une température plus élevée que la température d'ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante. En fonction de la valeur des paramètres pression et température, il est possible de moduler les propriétés physico-chimiques du fluide afin notamment de modifier la réactivité et les phénomènes de dissolution / re-précipitation.

VIII.4.b. Synthèse hydrothermale:

La synthèse hydrothermale est une technique très utilisée dans la synthèse de simples cristaux et d'autres matériaux chimiques qui dépend de l'hydrosolubilité avec la haute température sous pression au-dessus de 1.0 atm.

La préparation du MIL-88A peut être illustrée dans la figure ci-dessous. 0.5g de FeCl₃.H₂O et 5g de l'acide fumarique ont été ajoutés à 50 mL d'eau ionisée. Le mélange résultant a été agité pendant 1 heure pour dissoudre complètement ces deux réactifs dans l'eau. Par la suite, la solution homogène a été couverte dans un autoclave et chauffée dans un four classique à 85 ° C pendant 24 heures.

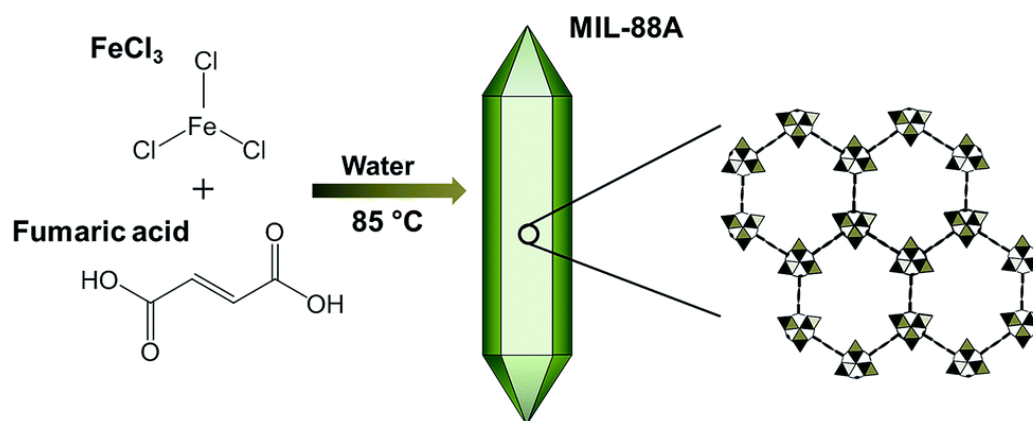


Figure 13: Synthèse hydrothermale du MIL-88A.

VIII.5. Les applications:

- ❖ *Comme catalyseur hétérogène de persulfate pour Décoloration de la rhodamine B dans l'eau:*

Les métaux - organic frameworks ont été intensivement étudiés comme photocatalyseur pour éliminer les polluants toxiques dans l'eau, le MOF basé sur le fer (MIL-88A) a été préparé utilisant Fe^{3+} avec l'acide fumarique juste dans l'eau. Il est évalué comme catalyseur hétérogène pour activer le persulfate pour la décoloration de colorant de la rhodamine B.

- ❖ *Comme nouveau photocatalyseur efficace pour la décoloration de colorant bleu de méthylène:*

La photocatalyse montre une activité performante pour la décoloration de colorant bleu de méthylène utilisant la lumière visible. Elle suit la cinétique de premier ordre, l'addition d'un accepteur de l'électron H_2O_2 peut nettement augmenter la représentation photocatalytique de décoloration bleu de méthylène.

X. Cd-fumarate MOF:

Nous avons trouvé dans la littérature un seul article sur le cadmium-fumarate MOF. Dans les travaux récents ils ont décrit la structure cristalline et les propriétés photochimiques d'un Cd-fum MOF. Cette structure contient un centre de symétrie formé d'une paire de cation de Cd (II) reliés avec quatre ligands de fumarate voisins (figure 14).

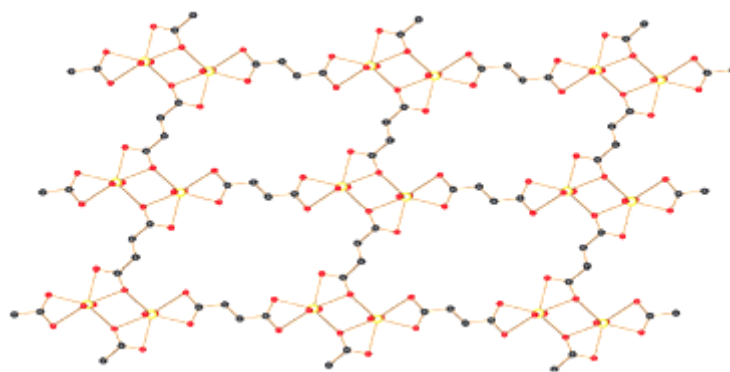


Figure 14: Vue au long de l'axe a: Jaune Cd, rouge d'O, gris de C

IX.1. Synthèse:

La réaction a été effectuée hydrothermiquement à 90°C par le mélange des volumes égaux de la solution aqueuse de $\text{CdNO}_3(0.1\text{M})$ et l'acide fumarique(0.1M) à pH 6 et à température ambiante. Le précipité a été filtré et des cristaux sans couleur ont été formés dans quelques jours.

IX.2. Applications:

L'étude de Cd-MOFs a évolué énormément[55] dans les secteurs tels que la luminescence, [56]adsorption de gaz, [57]détection, et mémoire optique[58], mais rien n'a été trouvé en ce qui concerne les applications de Cd/fumarate MOFs.

Partie II:

Partie expérimentale

I. Techniques d'analyses des MOFs synthétisés:

I.1. Spectroscopie Infrarouge:

Cette technique consiste à irradier un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraînant une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident [60].

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée afin d'identifier les fonctions de molécules présentes dans un échantillon

Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln 1/A$) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde.

Chaque bande (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

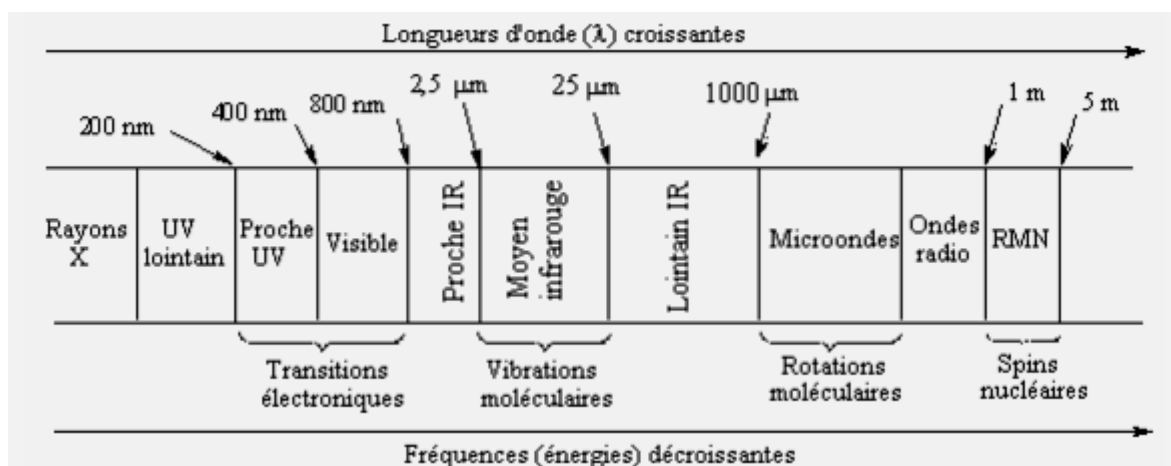


Figure 15: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

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

I.2. Diffraction des rayons X:

La diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglosaxonne XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion.

Cette technique consiste à la diffraction des rayons x émis sur la surface d'un échantillon et la collecte d'un signal à partir des interférences des ondes diffusées par les plans atomiques pour nous informer sur la qualité et structure cristalline du matériau. L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg: $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ (figure 34) [60].

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre au sein de département de chimie Tlemcen et au 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 Ka ; $\lambda=1.5418\text{\AA}$) à une tension de 40kV et intensité de 15 mA. Le balayage est effectué entre 2° et 49° de 2θ , avec un pas de 0.02° , le temps est de 0.25 s.

I.3. Méthode de BET:

La mesure surface spécifique d'un corps correspond à sa surface totale par unité de masse ou de volume. La mesure de surface spécifique fait partie des caractérisations de base pour les poudres nanostructurées. Généralement, une poudre est d'autant plus réactive que sa surface spécifique est élevée.

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température, selon les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [60]. Son principe consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé en une monocouche complète à la surface d'un échantillon, puis la surface de la monocouche, à une température de 77 K.

I.4. Analyse thermogravimétrique:

L'analyse thermogravimétrique(ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

L'ATG est souvent employée dans la recherche pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

II. Produits chimiques utilisés:

	Formule brute	Masse moléculaire g/mol	Température d'ébullition (°C)	Pureté
Chlorure de fer hexa hydrate	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270.3	37	97
Nitrate de cadmium tétra hydrate	$\text{CdNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	246.4732	132	98
Acide fumarique	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	116.07	200	99
N,N-diméthylformamide	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	73.09	153	99
Acide terephthalique	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	166	300	98

Tableau 1: Quelques propriétés des produits utilisés.

II.1 Matériel utilisés pour la synthèse solvothermale:

Les MOFs (MIL-88A, Cd-MOF) sont synthétisés dans un autoclave à téflon (V max= 45ml). Un autoclave est un récipient à parois épaisses et à fermeture hermétique. Il se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon (Figure 16).

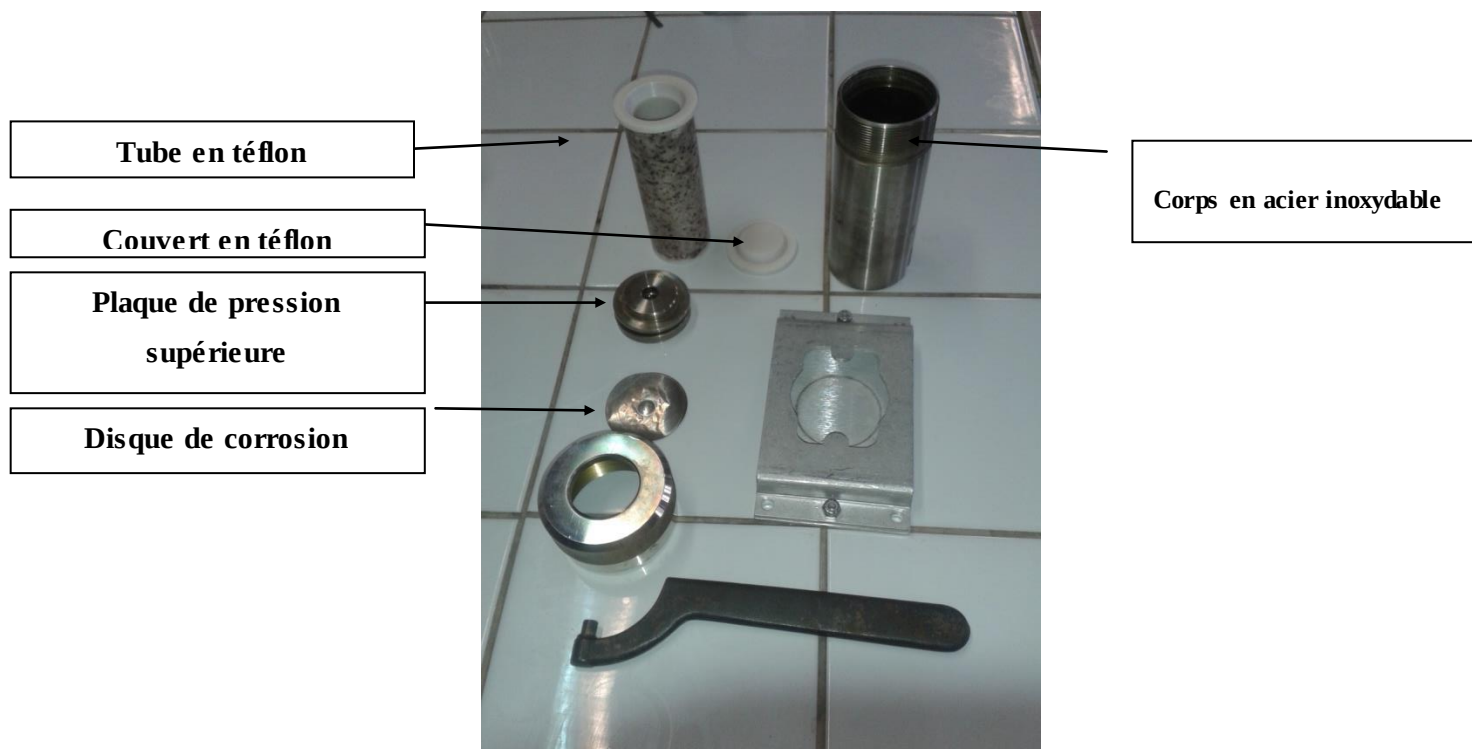


Figure 16: Représente un autoclave local de 45 ml.

III. Synthèses et caractérisations des Mofs:

III. A.MIL-88A (Fe):

III.A.1 Synthèse Micro-onde:

a) Synthèse:

Le MIL-88A a été synthétisé selon le procédé de la littérature⁽⁶¹⁾ en mélangeant du chlorure de fer hexa hydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.084g), de l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (0.485g) et de l'eau distillé (20ml), sous agitation magnétique pendant 1h. La synthèse se fait dans un autoclave micro-onde à une puissance de 500 watt pendant 30 secondes (2fois). Le produit obtenu a été séché à l'air libre.

b) Caractérisations:

i) Spectroscopie infrarouge:

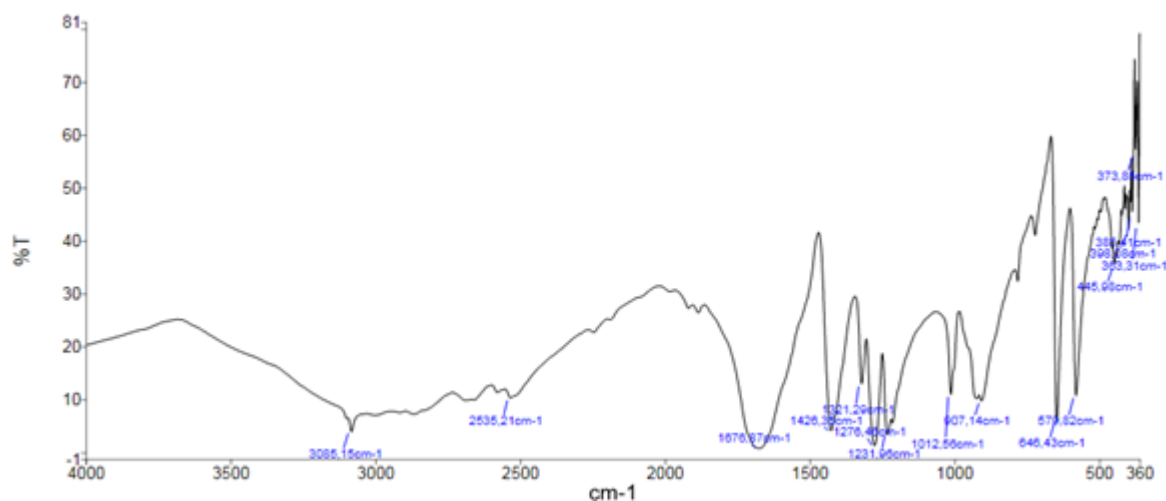


Figure 17: Spectre IR de l'acide fumarique

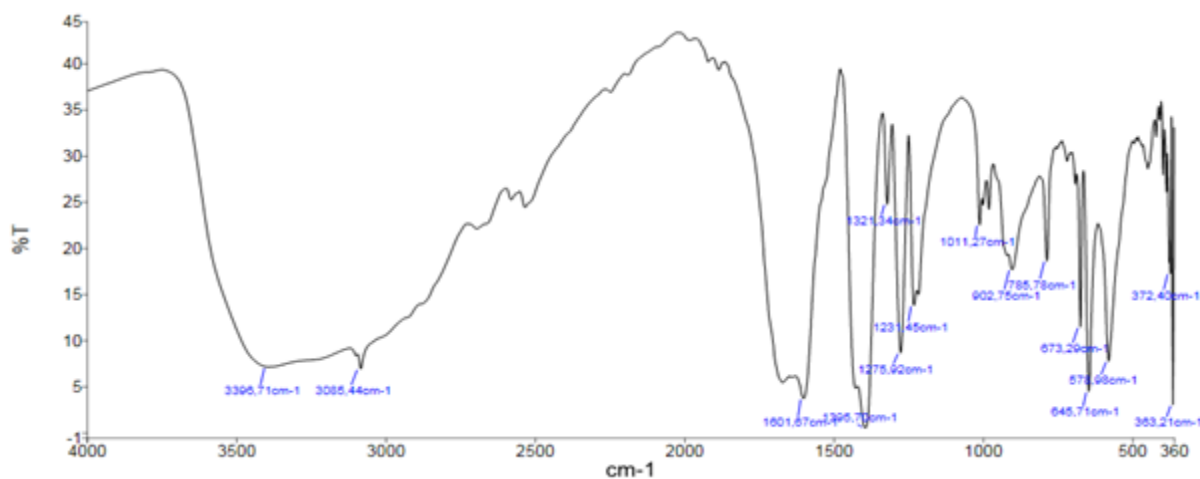


Figure 18: Spectre IR de MIL-88A par synthèse micro onde.

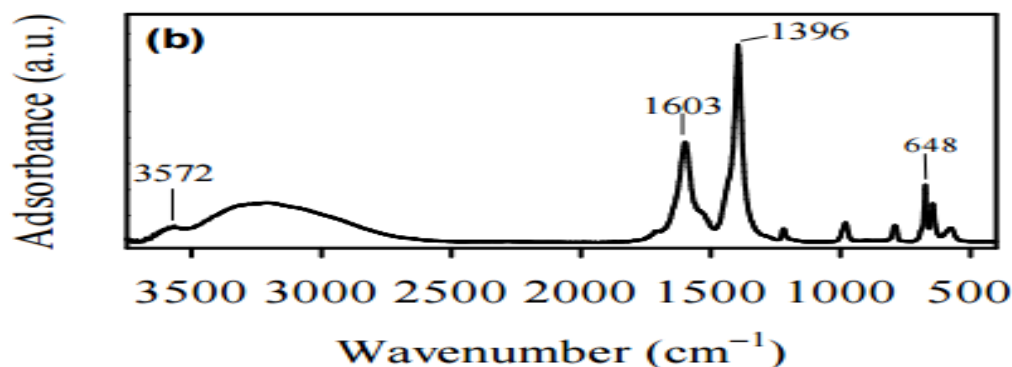


Figure 19: Spectre IR de MIL-88A de la littérature⁽⁶²⁾.

• **Interprétation de spectre IR de MIL-88A:**

Liaison	Nombre d'onde de MIL-88A (cm ⁻¹)
COO ⁻ asymétrique	1603
COO ⁻ symétrique	1399
O-H	3395
C=O	673
C-O	1275
C=C	1500
Fe-O	650

Tableau 2: Les fréquences des principaux groupements caractéristiques du MIL-88A.

- En comparant les spectres des MIL-88A solvothermale et le spectre d'acide fumarique, on voit qu'il y a une différence qui caractérise la formation du MIL-88A.
- Les bandes qui caractérisent la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de COO⁻ de l'acide fumarique qui est coordonnée au centre métallique Fe se situent à 1603 cm⁻¹ et 1399 cm⁻¹ [63].
- Bien qu'on ait séché MIL-88A dans le four pour éliminer le solvant de synthèse, le spectre IR de MIL-88A toujours présente une large bande dans la région entre 3200-3400 cm⁻¹ en raison de la présence de l'eau et une petite bande à 3395 cm⁻¹ attribuée au mode de vibration de OH.
- La bande à 673 cm⁻¹ est attribuée au groupement carbonyle [64].
- La bande à 1275 cm⁻¹ est assignée à la vibration d'élongation de la liaison C-O.
- La bande à 1500 cm⁻¹ est assignée à la vibration d'élongation de la liaison C=C.

III.A.2 Température ambiante:

a) Synthèse:

Nous avons tenté de synthétiser le MIL-88A, en mélangeant FeCl₃.6H₂O (2.4g), acide fumarique (1.6g) dissous dans 10 ml d'eau distillée. L'agitation a été faite pendant 7 jours. Le produit obtenu a été filtré et rincé avec de l'éthanol et laissé sécher à l'air libre.

b) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

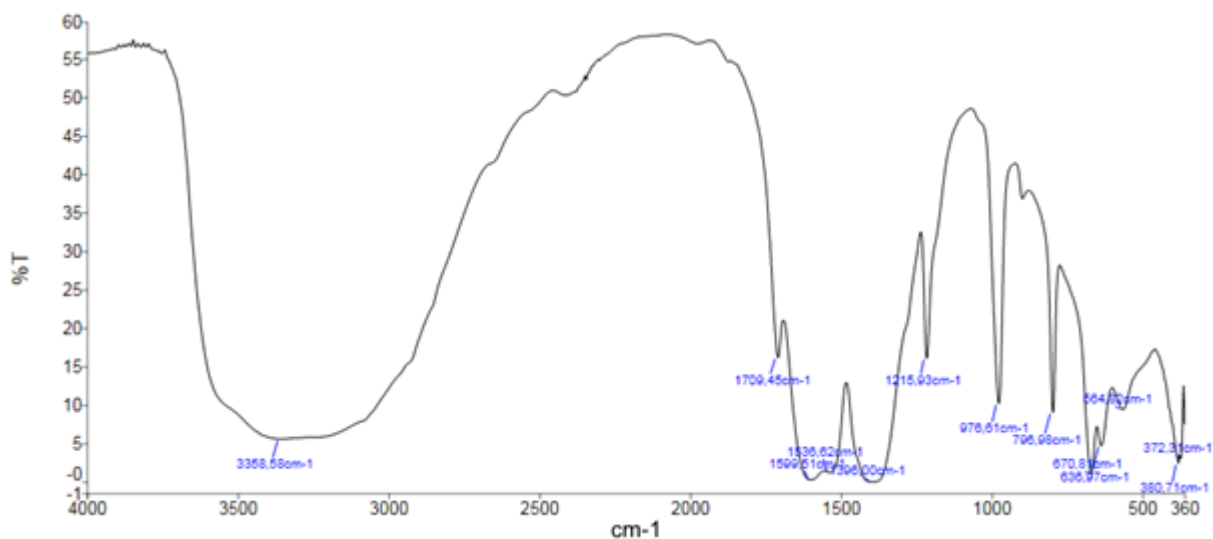


Figure 20: Spectre IR de MIL-88A à température ambiante.

- Dans la région entre 1300 et 1600 cm^{-1} , on observe l'apparition des bandes qui caractérisent la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de COO^- de l'ion fumarate.

ii) Diffraction des rayons X:

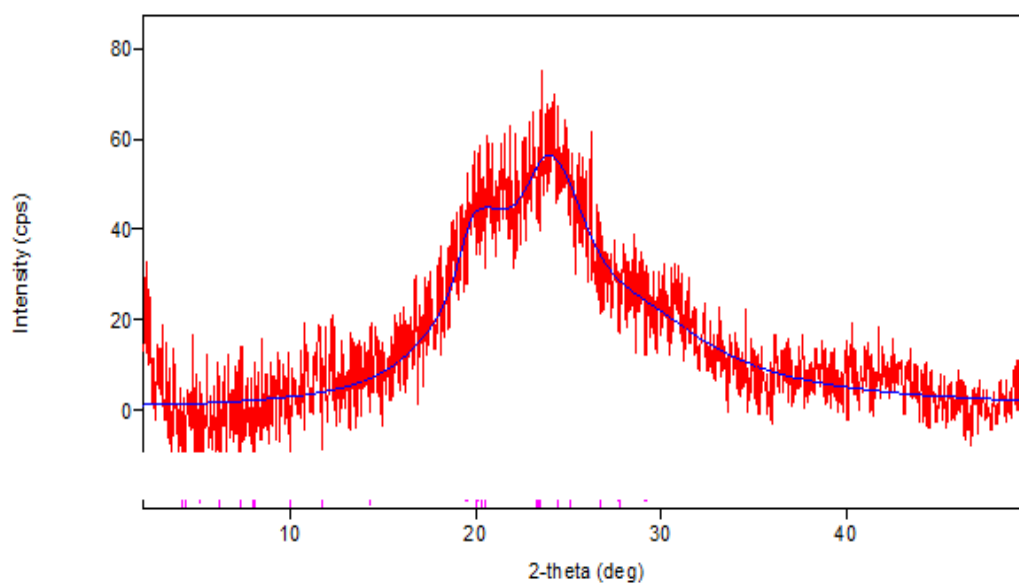


Figure 21: Spectre DRX de MIL-88A à température ambiante.

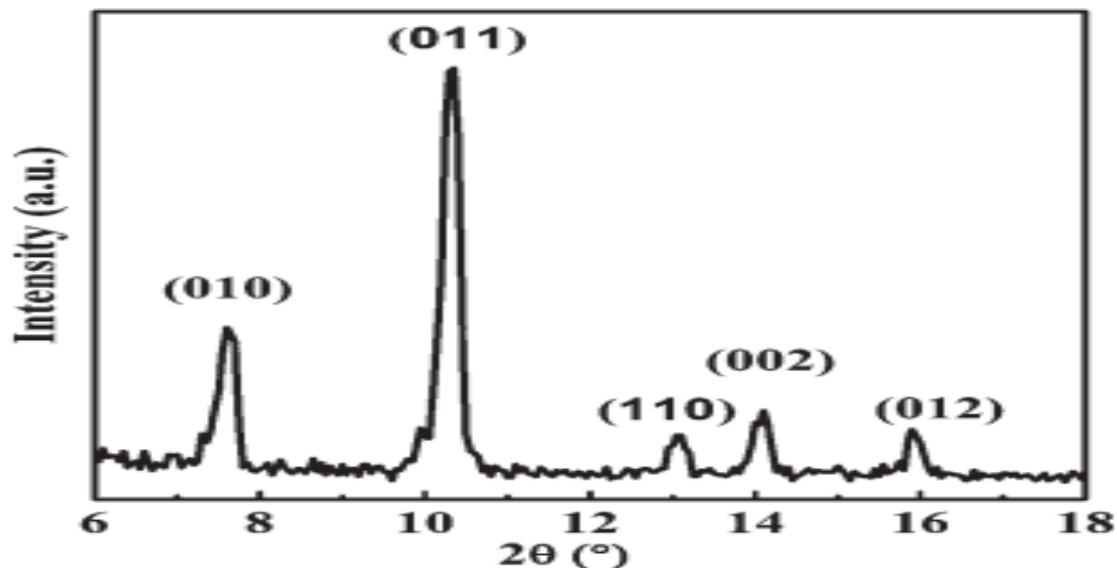


Figure 22: Spectre DRX de MIL-88A de la littérature⁽⁶⁵⁾.

En observant les spectres DRX de MIL-88A synthétisé et le spectre DRX de la littérature figure 22, on remarque que les spectres ne sont pas compatibles, ceci est peut-être dû à destruction du réseau durant l'étape d'activation sous vide ou bien carrément à cause de la mauvaise qualité des réactifs.

III.A.3.Synthèse solvothermale:

a.1) Synthèses 24h/100°C/DMF:

Le MIL-88A a été synthétisé selon le procédé de la littérature⁽⁶¹⁾ en mélangeant du chlorure de fer hexa hydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 1.2g), de l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (1 mmol, 0.575g) et DMF (25ml) sous agitation magnétique pendant 1h, et la synthèse se fait dans un autoclave à une température de 100°C pendant 24h. Le produit rouge brique obtenu a été filtré et rincé avec du DMF, éthanol puis séché à l'air libre.

a.1) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

Les spectres infrarouges de l'acide fumarique, MIL-88A de la littérature⁽⁶²⁾ sont donnés respectivement dans les figures 17 et 19, celui du MIL-88A synthétisé sur la figure suivante.

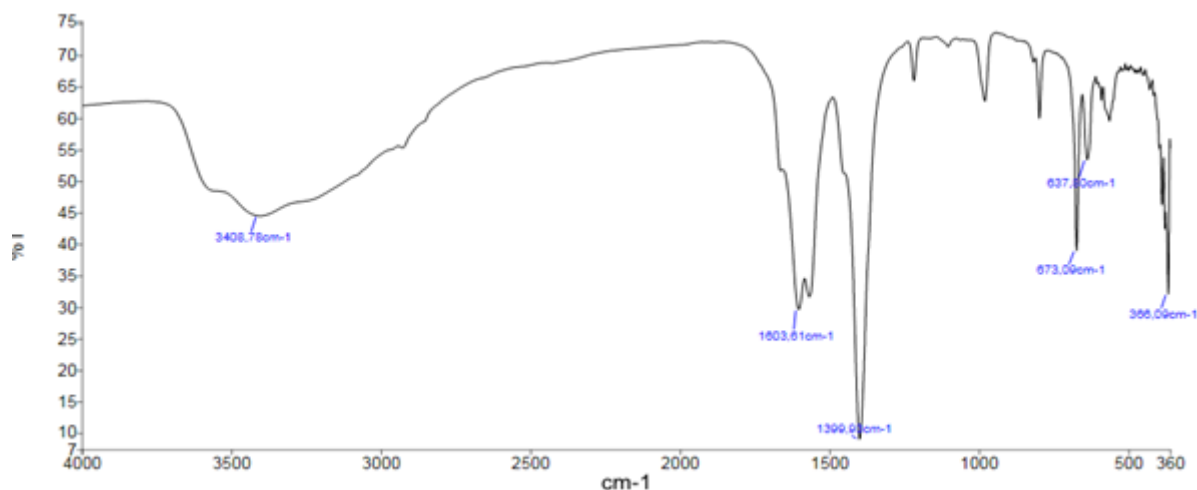


Figure 23: Spectre IR de MIL-88A.

- Les bandes qui se situent à 1603 cm^{-1} et 1399 cm^{-1} pour MIL-88A caractérisent la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de COO^- de l'acide fumarique qui est coordonne à un centre métallique Fe[63].
- La bande à 3049 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de liaison O-H qui peuvent être attribuée à des molécules d'eau subsistant dans les pores de MIL-88A (Fe).
- La bande à 673 cm^{-1} est assignée à la vibration déformation dans le plan de liaison C=O[64].
- Le spectre de MIL-88A est presque identique avec le spectre de la littérature (figure 19).

ii) Diffraction des rayons X:

La figure montre le diagramme de diffraction des rayons X de MIL-88A.

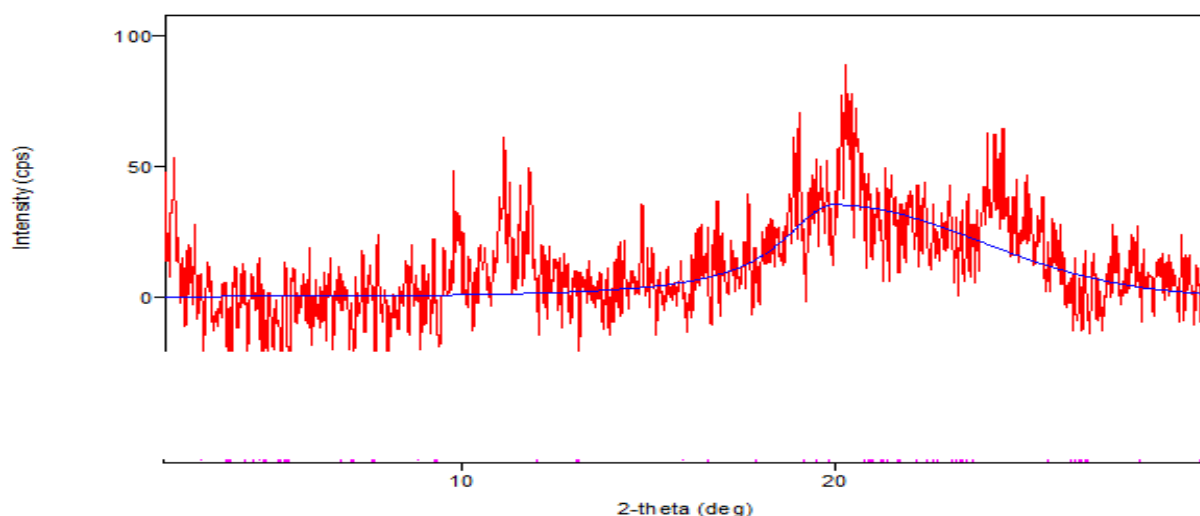


Figure 24: Spectre DRX de MIL-88A synthétisé solvothermale.

Bien que le spectre IR est très comparable à celui de la littérature (fig.19), on observe l'absence de pic significatif et la non cristallinité du produit obtenu, donc notre spectre n'est pas compatible au spectre de référence et ceci peut être attribué à une destruction du réseau par activation sous vide ou à la mauvaise qualité des produits de départ.

a.2) Synthèse 24h/100°C/DMF/nouveaux réactifs:

Le MIL-88A a été synthétisé selon le procédé de la littérature⁽⁶¹⁾ en mélangeant du chlorure de fer hexa hydraté (nouveau réactif) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 1.2g), de l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (1 mmol, 0.575g) et DMF (25ml) sous agitation magnétique pendant 1h, et la synthèse se fait dans des tubes en verre à une température de 100°C pendant 24h. Le produit rouge brique obtenu a été filtré et rincé avec du DMF, puis séché à l'air libre.

b.2) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

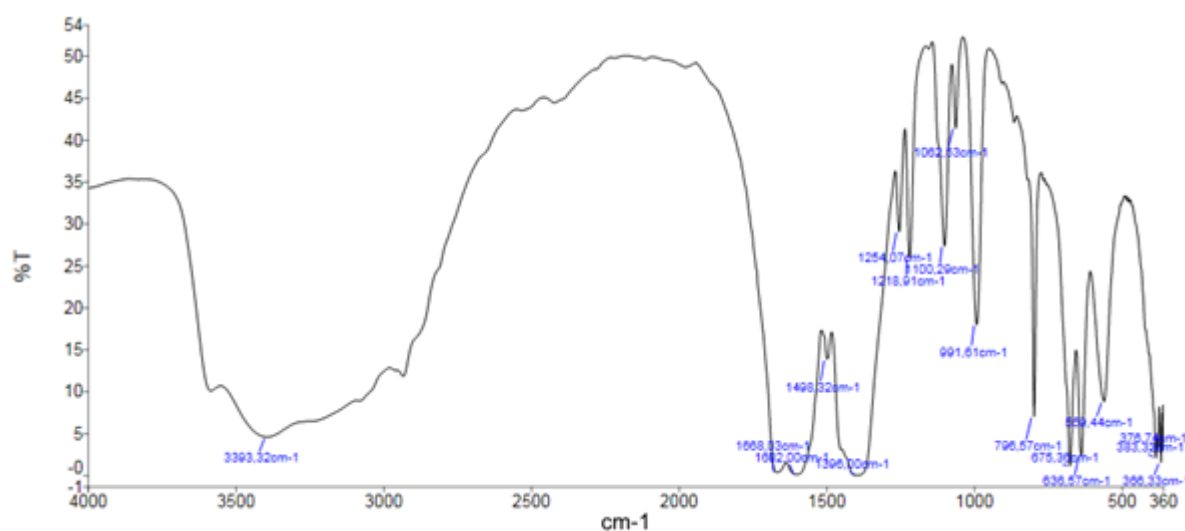


Figure 25: Spectre IR de MIL-88A synthétisé solvothermale.

On observe de larges bandes dans la région entre 1300 et 1700 (généralement assignées aux bandes de vibration COO^-).

ii) Diffraction des rayons X:

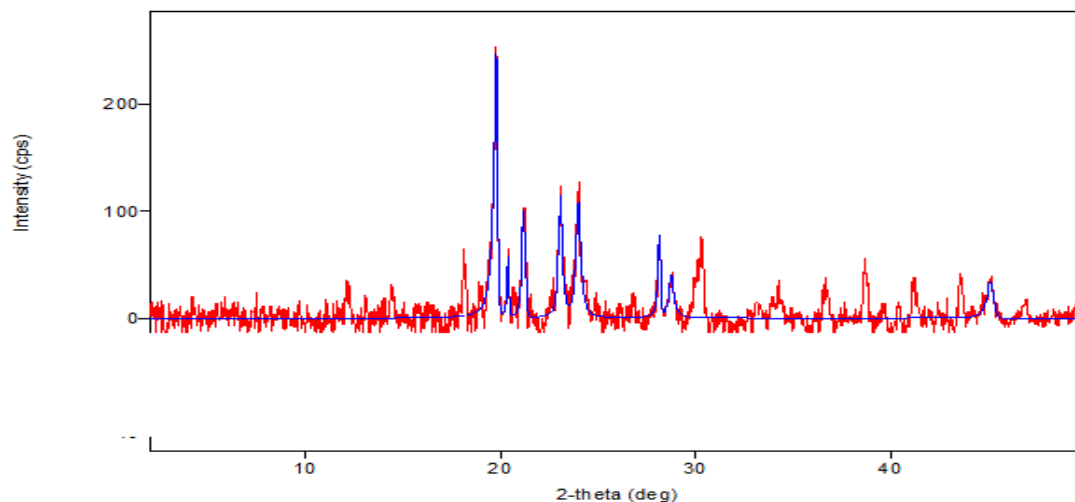


Figure 26: Spectre DRX de MIL-88A synthétisé solvothermale.

La consultation de la banque de données PDF-2 suggère une ou une polymérisation de l'acide fumarique.

a.3) Synthèse 12h/65°C/DMF:

Le MIL-88A a été synthétisé selon le procédé de la littérature⁽⁶⁶⁾ en mélangeant du chlorure de fer hexa hydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 1.2g), de l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (1 mmol, 0.575g) et 25ml eau ultra pur, sous agitation magnétique pendant 1h, et la synthèse se fait dans des tubes en verre à une température de 65°C pendant 12h. Le produit obtenu a été filtré et rincé avec du DMF, éthanol puis séché à l'air.

b.3) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

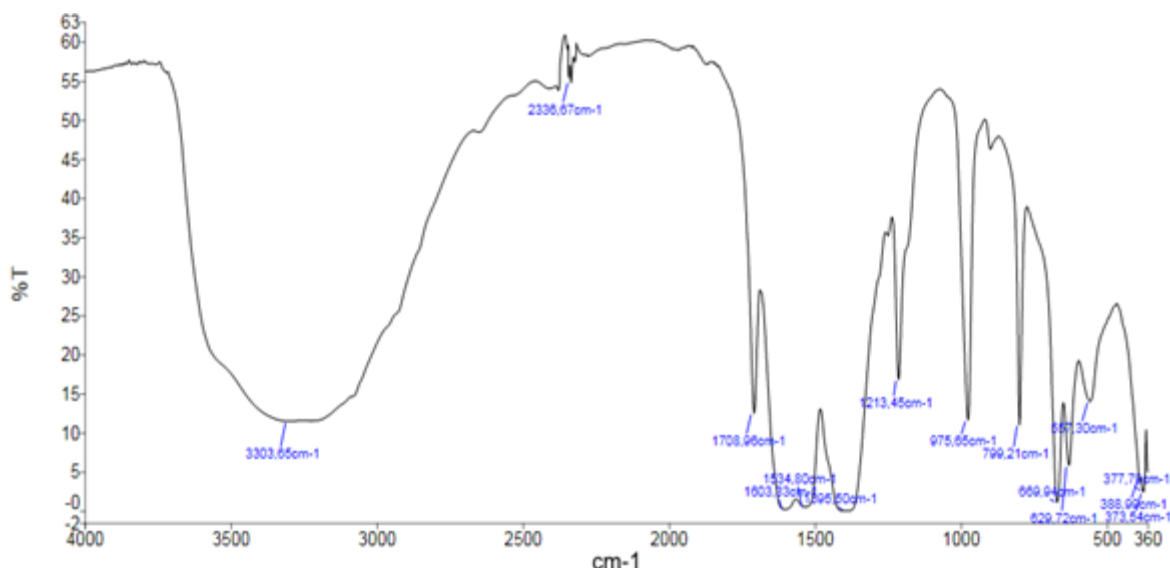


Figure 27: Spectre IR de MIL-88A synthétisé solvothermale.

Le spectre IR est pratiquement identique au spectre précédent.

ii) Diffraction des rayons X:

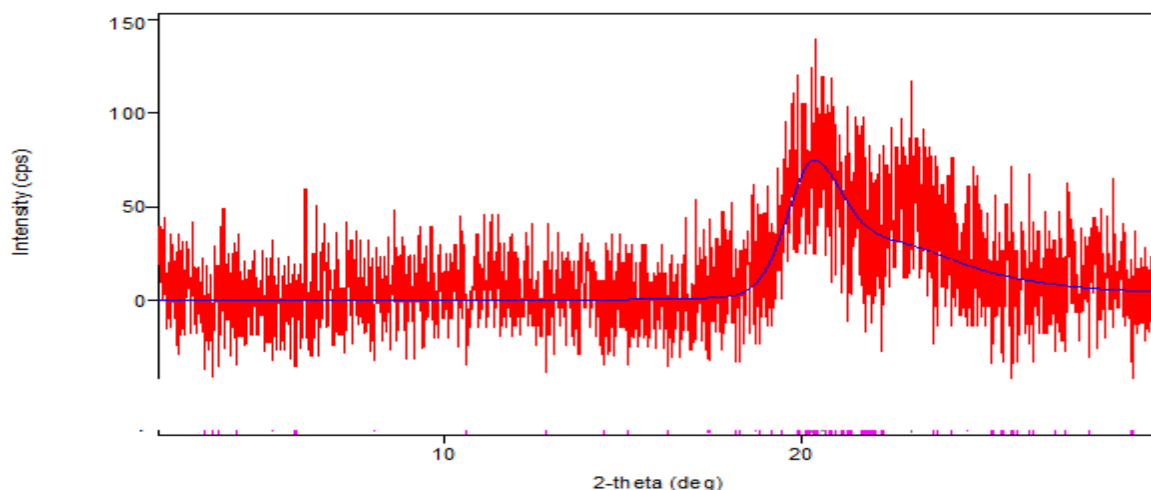


Figure 28: Spectre DRX de MIL-88A.

- Non compatibilité des spectres.

a.4) Synthèse 24h/100°C/DMF/réactif séché:

Le MIL-88A a été synthétisé selon le procédé de la littérature⁽⁶¹⁾ en mélangeant du chlorure de fer hexa hydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (séché) (1 mmol, 1.2g), de l'acide fumarique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (1 mmol, 0.575g) et DMF (25ml), sous agitation magnétique pendant 1h. La synthèse se fait dans des tubes en verre à une température de 100°C pendant 24h.

On a mis le produit obtenu dans la centrifugeuse après la filtration, on rince avec le DMF et on le sèche à l'air.

b.4) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

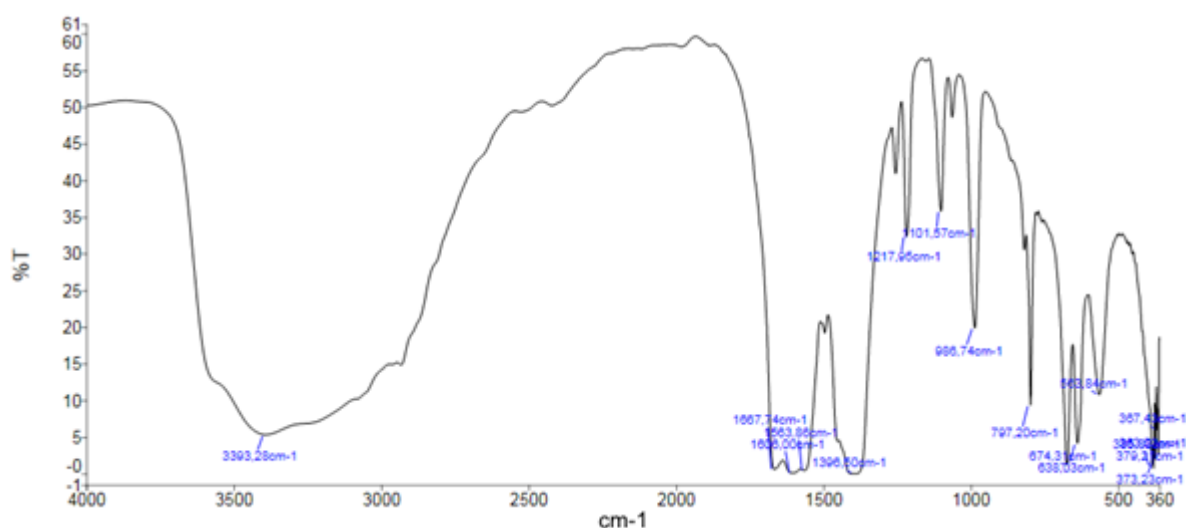


Figure 29: Spectre IR de MIL-88A.

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques de MIL-88A sont résumées dans le tableau 2.

- Puisque MIL-88A est synthétisé à l'aide d'acide fumarique, un certain nombre de bandes significatives proviennent de l'acide fumarique. Les bandes à 1396 et 1606 cm^{-1} proviennent de la symétrie et modes de vibration asymétrique du groupe carboxyle, respectivement [63].
- La bande au 638 cm^{-1} est attribuée au groupement carbonyle[64].
- le spectre IR de MIL-88A présente une large bande dans la région entre 3200 - 3400 cm^{-1} en raison de la présence de l'eau. La teneur en eau peut provenir de l'adsorption de l'humidité dans l'air.

ii) Diffraction des rayons X:

La figure montre le diagramme de diffraction des rayons X de MIL-88A et la figure de la littérature.

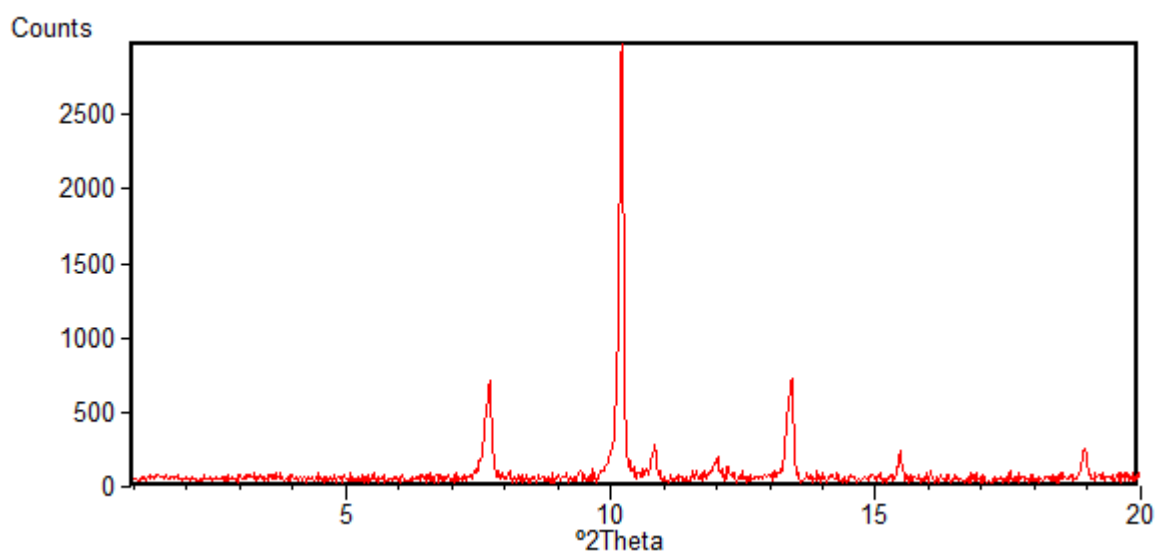


Figure 30: Spectre DRX de MIL-88A synthétisé solvothermale.

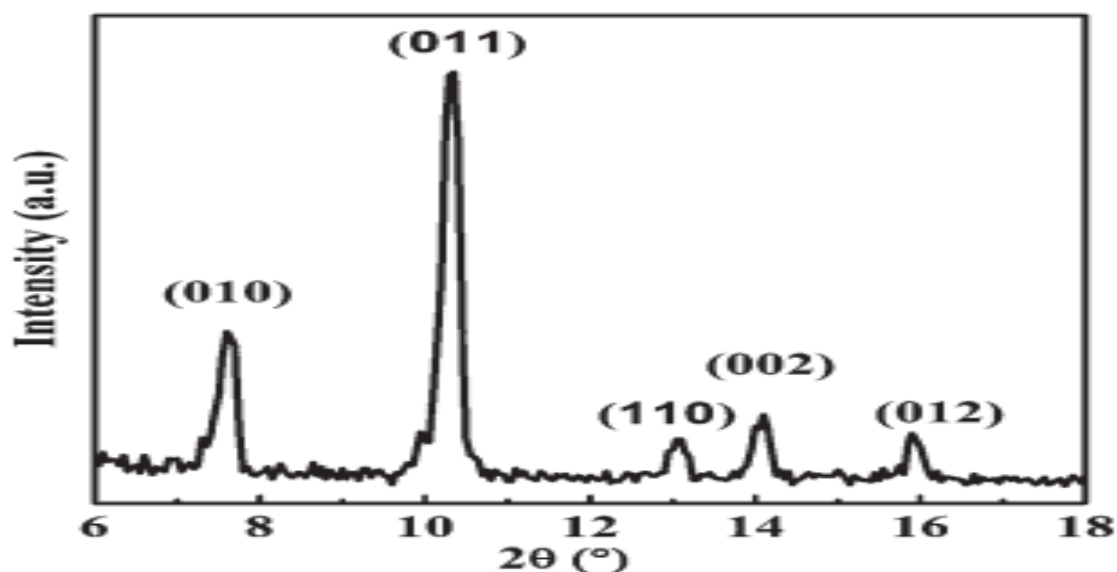


Figure 22: Spectre DRX de MIL-88A de la littérature⁽⁶⁵⁾.

- Le spectre DRX de MIL-88A est identique au spectre de la littérature. Ceci confirme que nous avons réussi à synthétiser le MIL-88A à l'état pur.
- La netteté et l'intensité des pics indiquent une cristallinité élevée des produits synthétisés.
- La présence de pics intenses au-dessous de 10° suggère le caractère poreux de composé obtenu.

iii) Analyse thermogravimétrique:

La teneur en humidité dans MIL-88A est également révélée par l'analyse thermogravimétrique.

La figure suivante montre l'ATG de MIL-88A.

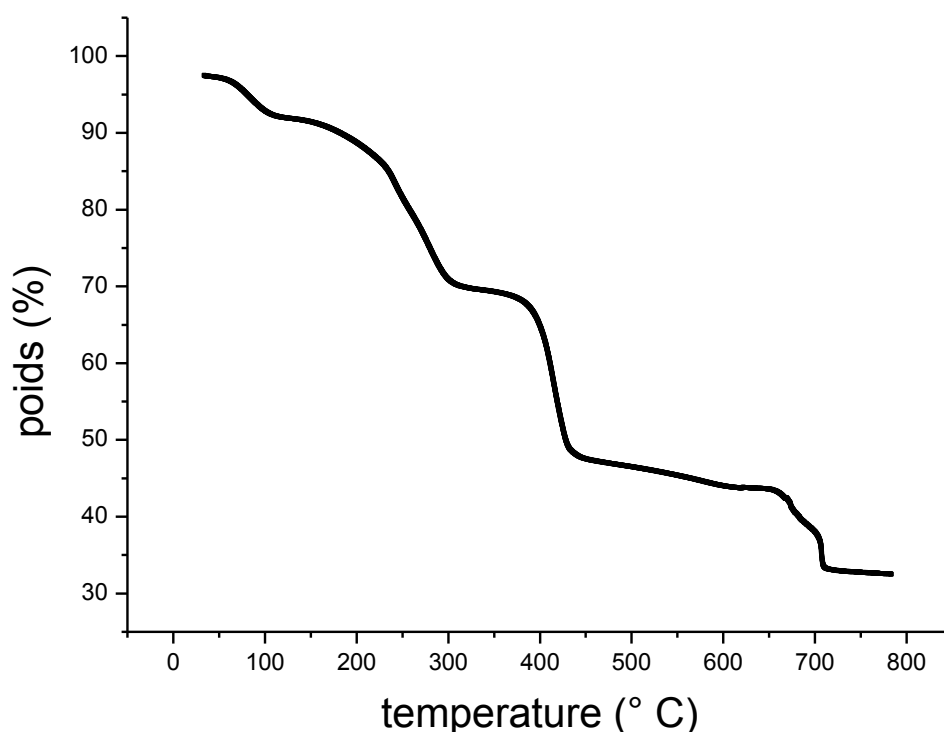


Figure 31: % en poids en fonction de la température du MIL-88A.

Une perte mineure de poids s'est produite au-dessous de 100°C , ce qui pourrait être attribué à l'humidité et d'autres molécules de gaz adsorbées à MIL-88A.

Une perte progressive autour de 200°C peut être attribuée à l'élimination des molécules de solvants dans les pores (DMF..).

Une perte de poids brutale autour de 400°C , caractéristique de la décomposition du ligand (c'est-à-dire l'acide fumarique) [66].

Une dernière perte de poids est notée autour de $650\text{--}700^\circ\text{C}$ caractéristique de l'élimination de CO_2 formé après la destruction de l'acide fumarique.

iv) Méthode de BET:

L'analyse BET de la poudre synthétisée à 77.350 K a donné les valeurs de la surface spécifique de l'ordre de 171.377 m²/g, et volume de pore totale de 1.793e-01 g/cc.

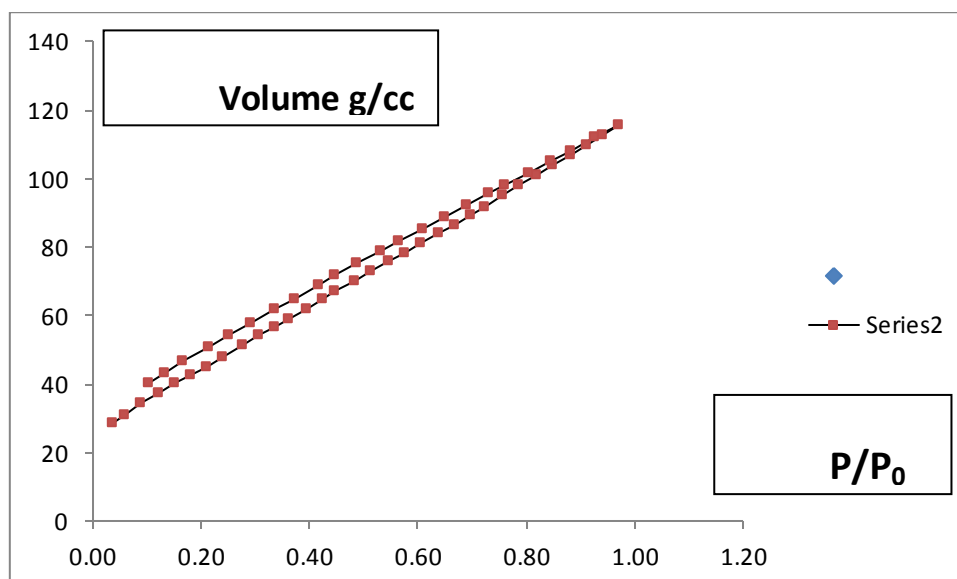


Figure32: P/P_0 en fonction de température.

v) Test photocatalytique:

Pour tester l'efficacité photocatalytique de MIL-88A synthétisé, nous l'avons testé dans la dégradation photocatalytique du polluant organique méthyle violet 2B.

Une quantité de MIL-88A synthétisé a été mis dans une solution de méthyle violet 2BpH_i=6.34 et une concentration de 0.5g/L, après 20min d'agitation le pH=4.10 et l'absorbance 1.312.

Le test est lancé pendant 90 min. Le tableau suivant résume les résultats de deux MOFs testés: L'un sans activation et l'autre avec activation dans un four sous vide pendant 2h, ainsi qu'une solution sans MOF.

	Temps	0	5	10	20	30	60	90
% de Dégradation	Avant activation	0	2	10	16	18	29	39
	Après activation	0	0	2	4	9	13	10
	Sans MOF	0	5	7	14	19	35	52

Tableau 3: Résultat de test photocatalytique sur le MIL-88A.

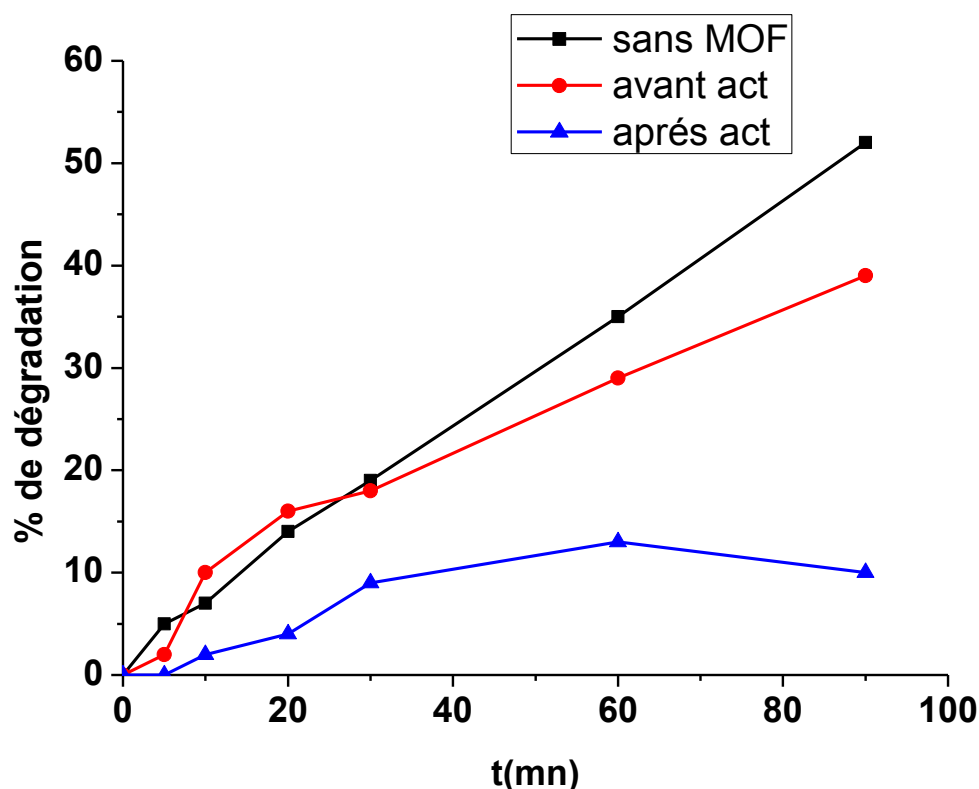


Figure 33: Courbe de la vitesse de dégradation.

D'après la figure 33, le MIL-88A n'améliore pas la dégradation du méthyle violet 2B, en comparant les courbes, on voit que le MOF avec activation inhibe la dégradation, et le MOF sans activation donne le même résultat que la photolyse, ce qui confirme que l'étape d'activation doit être mieux maîtrisée.

XII.B) Cd/fumarate MOFs:

Très peu de MOF à base de Cadmium ont été trouvés dans la littérature, un seul article sur Cd-fum MOF a été trouvé, mais sans détails sur la synthèse.

XII.B.1) Synthèse à température ambiante:

a.1) Synthèse 24h/H₂O:

Le Cd-fumarate MOF a été synthétisé par le mélange des solutions du nitrate de cadmium tétrahydraté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1M, 10ml), l'acide fumarique (0.1M, 10ml) sous agitation ultrasonique pendant 24h à température ambiante. Le produit obtenu a été séché à l'air libre.

b.1) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

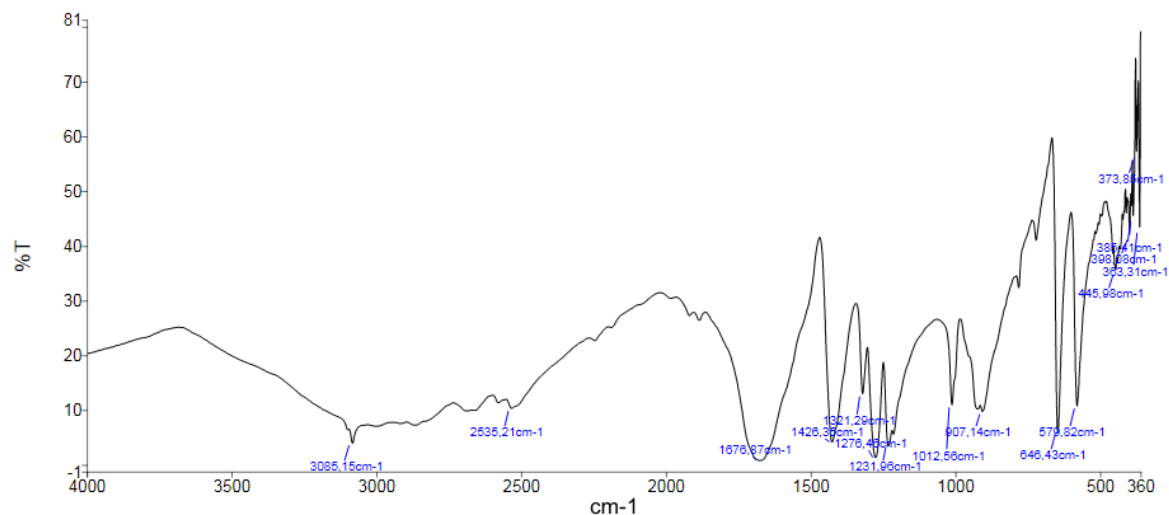


Figure 17: Spectre IR de l'acide fumarique.

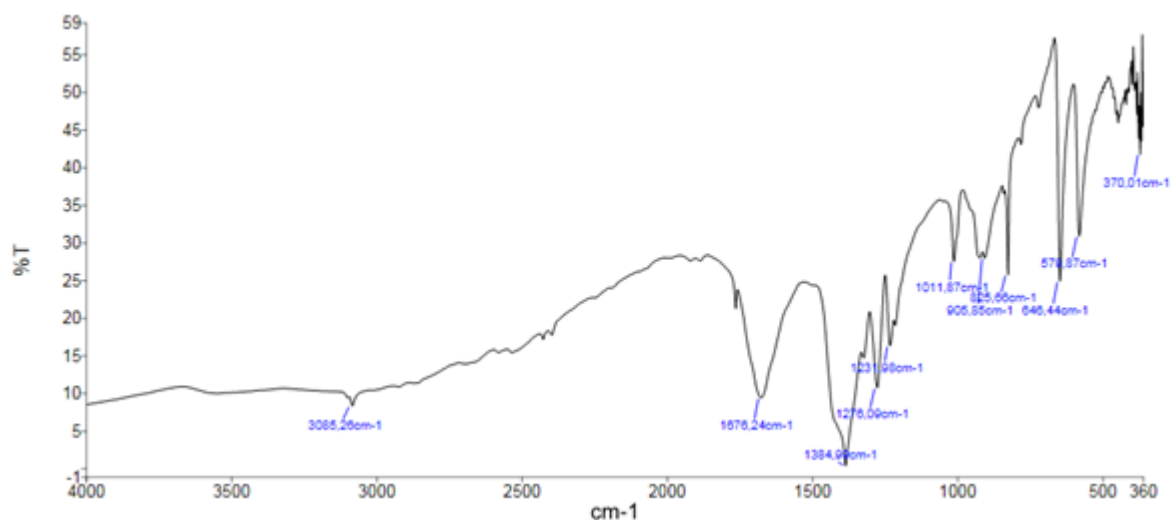


Figure 34: Spectre IR de Cd-fum MOF.

- On observant les deux spectres IR de l'acide fumarique et le produit obtenu, on remarque qu'ils sont très ressemblants.

a.2) Synthèse 24h/H₂O/H₂O₂:

Le Cd-fumarate MOFa été synthétisé par le mélange des solutions du nitrate de cadmium tétrahydraté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1M, 10ml), l'acide fumarique (0.1M, 10ml) en ajoutant quelque goutte de H_2O_2 sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante. Le produit obtenu a été séché à l'air libre.

b.2) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

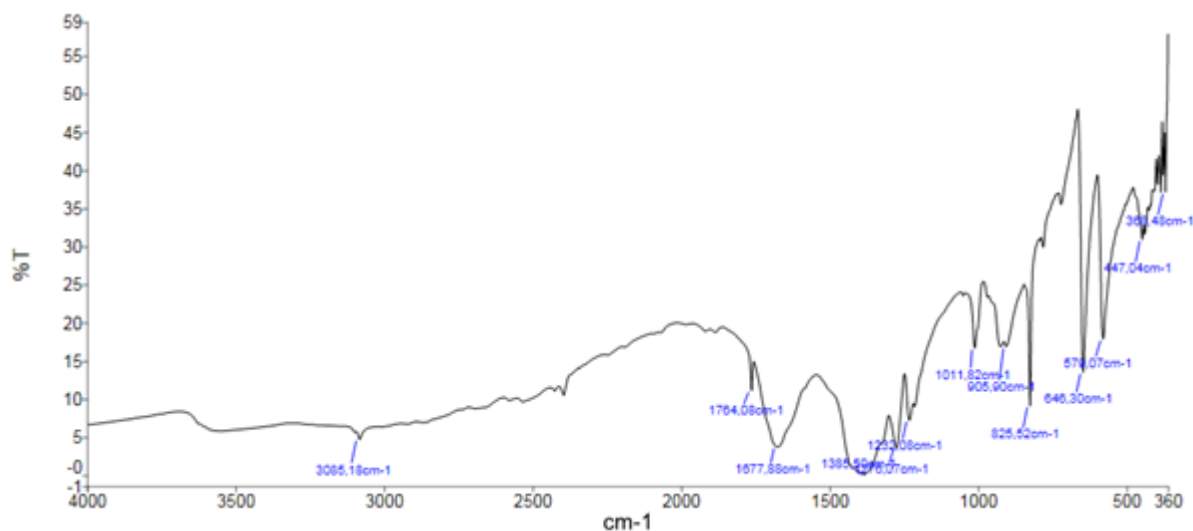


Figure 35: Spectre IR de Cd-fum MOF.

- On note que le spectre IR obtenu ressemble au spectre IR de l'acide fumarique.

XII.B.2) Synthèses solvothermale:

a.1) Synthèses 60h/90°C/acide terephthalique:

Nous avons synthétisé le Cd-fumarate MOF, selon le procédé de la littérature⁽⁶⁷⁾ en mélangeant des solutions de nitrate de cadmium tétrahydraté $\text{CdNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1M), de l'acide fumarique (0.1M) et de l'acide terephthalique (0.16g) dans une bombe réactionnelle en acier inoxydable pendant 60h à 90°C. Le produit obtenu a été filtré et rincée avec DMF, l'éthanol puis séché à l'aire libre.

b.1) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge:

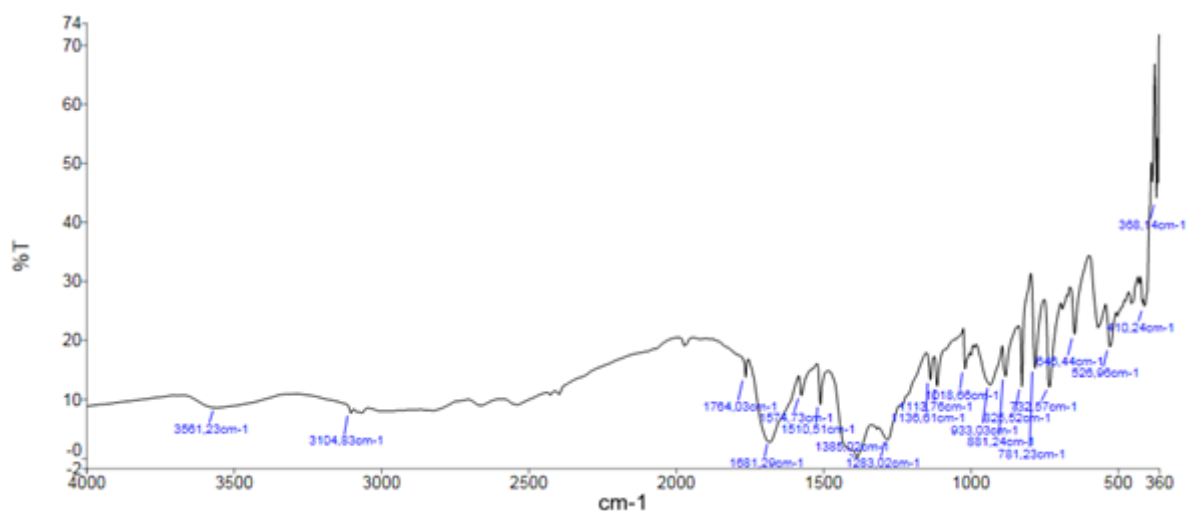


Figure 36: Spectre IR de Cd-fum-acide terephthaliqueMOF synthèse solvothermale.

a.2) Synthèse 60h/90°C:

Nous avons synthétisé le Cd-fumarate MOF, selon le procédé de la littérature⁽⁶⁷⁾ en mélangeant du nitrate de cadmium tétrahydraté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.48g), de l'acide fumarique (0.23g) et DMF (10ml) dans une bombe réactionnelle en acier inoxydable pendant 60h à 90°C. Le produit obtenu a été filtré et rincé avec DMF, l'éthanol puis séché à l'air libre.

b.2) Caractérisation:

i) Spectroscopie infrarouge :

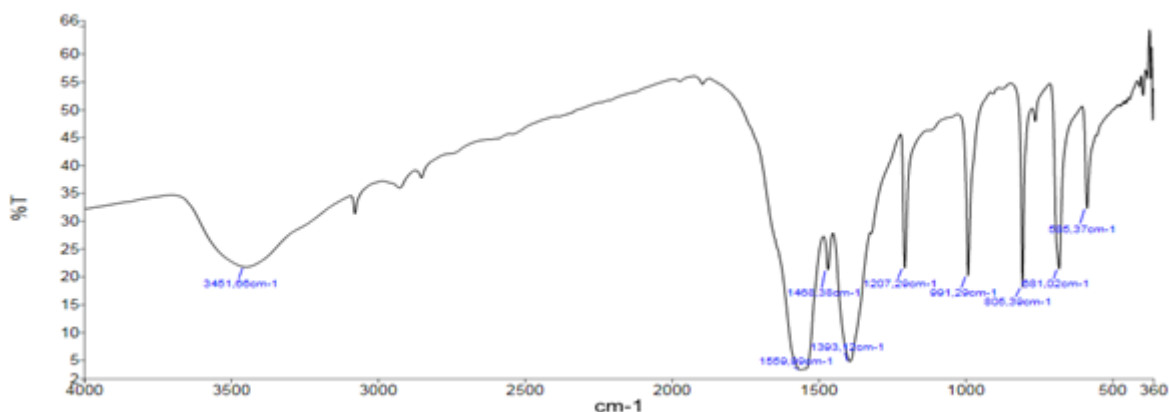


Figure 37: Spectre IR de Cd-fum MOF.

- En comparant les spectres IR obtenus, on remarque la disparition de la bande caractéristique de l'acide fumarique et l'apparition des bandes de vibration COO^- .
- Les bandes qui se situent à 1393 cm^{-1} et 1559 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de valence symétrique et asymétrique de COO^- .

ii) Analyse thermogravimétrique:

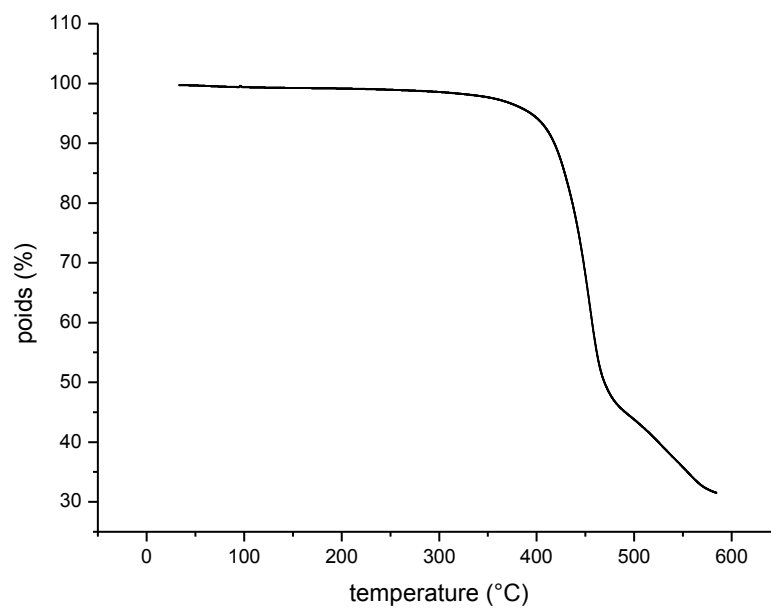


Figure 38: % en poids en fonction de la température du Cd-fum MOF.

On note que le poids reste pratiquement inchangé jusqu'à 400°C, qui nous renseigne sur l'absence de molécule d'eau ou de solvant.

- Forte perte de poids à 400°C, valeur à laquelle se décompose l'acide fumarique.
- Une mesure au-delà de 600°C aurait dû être effectuée.

Conclusion générale:

Les travaux présentés dans cette mémoire concernent la synthèse et la caractérisation de MOFs dérivés de fer Fe(III) et cadmium Cd(II) fumarate.

Ce travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèses des MOFs, et l'exploitation des spectres des différentes techniques d'analyse spectrale comme: l'infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX).

Plusieurs synthèses ont été effectuées dans le cadre de l'élaboration et la caractérisation des MOFs, le MIL-88A a été obtenu à l'état pur par la méthode solvothermale. La caractérisation par diffraction sur poudre nous a permis de confirmer la formation du composé pur MIL-88A.

Les résultats du test de la dégradation photocatalytique du méthyle violet en présence du MIL-88A nous ont permis de tirer des conclusions très instructives.

Bien que le nombre de MOFs synthétisés à base de Cd(II) soit très limité, les différentes tentatives de synthèses de MOF à base de Cd que nous avons effectuées sont encourageantes et montrent que d'autres synthèses doivent être effectuées qui demandent plus de caractérisations et d'analyses.

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

Liste des références:

- [1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. «*Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*». Pure Appl. Chem., 66, 1739, (1994).
- [2] P. B. Venuto, E. T. Habib, Jr., *Chemical Industries, Vol. 1: Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, (1979).
- [3] C. J. Adams, A. Araya, S. W. Carr, A. P. Chapple, K. R. Franklin, P. Graham, A. R. Minihan, T. J. Osinga, J. A. Stuart, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105B, 1667, (1997)
- [4] C. G. Coe, *Gas Separation Technology*, Elsevier, (1990).
- [5] www.iza-structure.org/databases.
- [6] J. A. Greathouse et R. T. Cygan, « Molecular dynamics simulation of uranyl(VI) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3580–3586, (2005).
- [7] P.E. Levitz, « Slow dynamics in colloidal glasses and porous media as probed by NMR relaxometry: assessment of solvent levy statistics in the strong adsorption regime », *Magnetic Resonance Imaging* 21, 177–184, (2003).
- [8] B.F. Hoskins, R. Robson, *Design and construction of a new class of scaffolding like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks* $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane]BF₄.x C₆H₅NO₂. *J. American Chem. Soc.*, 112, (4), 1546–1554, (1990).
- [9] O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, and M. O’Keeffe. «Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework.» *Nature*, 402, 276, (1999).
- [10] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-I. Noro. «Functional Porous Coordination Polymers.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2334, (2004).
- [11] S. Kitagawa, R. Kitaura et S. Noro, « Functional Porous Coordination Polymers », *Angew. Chem.* 43, 2334–2375, (2004)
- [12] C. Janiak, « Engineering coordination polymers towards applications », *Dalton Trans.* Pages 2781–2804, (2003).
- [13] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, et O. M. Yaghi, « Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 1504–1518, (2005).
- [14] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi et J. Kim, « Reticular synthesis and the design of new materials », *Nature* 423, 705–714, (2003).
- [15] 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* 402, 276–279, (1999).
- [16] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage », *Science* 295, 469–472, (2002).

- [17] J. L. C. Rowsellet O. M. Yaghi, « *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials* Review », *Microporous Mesoporous Mater.* 73, 3–14, **(2004)**.
- [18] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « *Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks* », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1257–1283, **(2009)**.
- [19] S. Kitagawa, R. Kitaura et S. Noro, « *Functional Porous Coordination Polymers* », *Angew. Chem.* 43, 2334–2375, **(2004)**.
- [20] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « *Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units* », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 1504–1518, **(2005)**.
- [21] A. C. Sudik, A. P. Côté et O. M. Yaghi, « *Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New "acs" Topology* », *Inorg. Chem.* 44, 2998–3000, **(2005)**.
- [22] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « *High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture* », *Science* 319, 939–943, **(2008)**.
- [23] G. Férey, *Hybrid porous solids: past, present, future. Chemical Society Reviews*, 37, (1), 191–214, **(2008)**.
- [24] S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa. « *Soft porous crystals.* » *Nature Chem.* 1, 695, **(2009)**.
- [25] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, and M. Takata. « *Guest Shape-Responsive Fitting of Porous Coordination Polymer with Shrinkable Framework.* » *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14063, **(2004)**.
- [26] F.-X. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-Draznieks, and A. H. Fuchs. « *Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal-Organic Frameworks.* » *ChemPhysChem*, 12, 247, **(2011)**.
- [27] J. J. Perry IV, J. A. Perman et M. J. Zaworotko, « *Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks* », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1400–1417, **(2009)**.
- [28] Jhung, S.-H. L., Jin-Ho ; Chang, Jong-San ; *Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate. Bulletin of the Korean Chemical Society* **(2005)**.
- [29]. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J., *Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. Journal of Materials Chemistry*, 16, (7), 626–636, **(2006)**.
- [30]. Braga, D.; Giamberini, S. L.; Grepioni, F.; Pettersen, A.; Maini, L.; Curzi, M.; Polito, M., *Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks. Dalton Transactions* **(2006)**.
- [31] S. Brunauer, *The adsorption of gases and vapours*, Princeton Univ. Press, Princeton **(1943)**.
- [32] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, « *Adsorption of gases in multimolecular layers* », *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319, **(1938)**.
- [33] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « *Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks* », *Science* 300, 1127–1129, **(2003)**.

- [34] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, « *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals* », *Nature* 427, 523–527, (2004).
- [35] Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, and T. C. Kobayashi. « *Metastable Sorption State of a Metal–Organic Porous Material Determined by In Situ Synchrotron Powder Diffraction* ». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 4932, (2006).
- [36] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, and Y. Mita. « *Highly controlled acetylene accommodation in a metal–organic microporous material* ». *Nature*, 436, 238, (2005).
- [37] U. Mueller, M. Hesse, H. Puetter, M. Kamieth, K. Schierle-Arndt and Kerstin, *Brevet WO 072573A2* (2006).
- [38] U. Mueller, M. Hesse, H. Puetter, M. Schubert and D. Mirsch, *Brevet EP 1674555* (2005).
- [39] G. Férey, « *Hybrid porous solids: past, present, future* », *Chem. Soc. Rev.* 37, 191–214, (2008).
- [40] B. Arstad, H. Fjellvågström, K. O. Kongshaug, O. Swang et R. Blom, « *Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide* », *Adsorption - Journal of the international adsorption society* 14, 755–762, (2008).
- [41] M. Dinca et J. R. Long, « *Strong H₂ Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid Mg₃(O₂C-C₁₀H₆-CO₂)₃* », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 9376–9377, (2005).
- [42] T. K. Maji, G. Mostafa, H. Ch. Chang et S. Kitagawa, « *Porous Lanthanide-Organic Framework with Zeolite-Like Topology* », *Chem. Comm.* 2436–2438, (2005).
- [43] E. Leung, U. Müller and G. Cox, *Brevet WO 106121 A1*, (2010).
- [44] *National Research Council, Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington DC (1992).
- [45] T. Mueller et G. Ceder, « *A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5* », *J. Phys. Chem. B* 109, 17974–17983, (2005).
- [46] A. J. Lan, K. H. Li, H. H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, M. C. Hong et J. Li, « *A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives* », *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 2334–2338, (2009).
- [47] S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge et J. Li, « *New Microporous Metal-Organic Framework Demonstrating Unique Selectivity for Detection of High Explosives and Aromatic Compounds* », *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4153–4155, (2011).
- [48] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur et R. Gref, « *Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging* », *Nature Materials* 9, 172–178, (2010).
- [49] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur et C. Serre, « *BioMOFs: Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications* », *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 6260–6266, (2010).
- [50] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris et C. Serre, « *Metal-Organic Frameworks in Biomedicine* », *Chem. Rev.* 112, 1232–1268, (2012).

- [51] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, Maria Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle et G. Férey, « *Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery* », *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6774–6780, **(2008)**.
- [52] S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.-M. Grenèche et C. Serre, « *Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules* », *Chem. Commun.* 46, 4526–4528, **(2010)**
- [53] C. Serre, F. Millange, S. Surble and G. Ferry, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 6285, **(2004)**.
- [54] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surble, N. Audebrand and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16273, **(2005)**.
- [55] (a) Q.-R. Fang, D.-Q. Yuan, J. Sculley, W.-G. Lu, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.*, 48, 254, **(2012)**;
 (b) E.J. Kyprianidou, G.S. Pa-paefstathiou, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos, *CrystEngComm*, 14, 8368, **(2012)**;
 (c) D. Sun, Z.-H. Yan, Y.-K. Deng, S. Yuan, L. Wang, D.-F. Sun, *CrystEngComm*, 14, 7856, **(2012)**;
 (d) N. Wang, J.-G. Ma, W. Shi, P. Cheng, *CrystEngComm*, 14, 5198, **(2012)**;
 (e) M.D. Zhang, C.-M. Di, L. Qin, Q.-X. Yang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *CrystEngComm*, 15, 227, **(2013)**;
 (f) Z. Zhang, L. Zhang, L. Wojtas, P. Nugent, M. Eddaoudi, M.J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 924, **(2012)**;
 (g) T. Zhao, X. Jing, J. Wang, D. Wang, G. Li, Q. Huo, Y. Liu, *Cryst. Growth Des.* 12, 5456, **(2012)**.
- [56] C.-X. Chen, Q.-K. Liu, J.-P. Ma and Y.-B. Dong, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 9027, **(2012)**.
 (b) F. Guo, F. Wang, H. Yang, X. Zhang and J. Zhang, *Inorg. Chem.*, 51, 9677, **(2012)**.
 (c) L.-J. Li, X.-L. Wang, K.-Z. Shao and Z.-M. Su, *Inorganic Chemistry Communications*, 26, 42, **(2012)**.
 (d) T.-W. Tseng, T.-T. Luo, S.-Y. Chen, C.-C. Su, K.-M. Chi and K.-L. Lu, *Crystal Growth & Design*, 13, 510, **(2013)**.
 (e) J.-J. Wang, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *CrystEngComm*, 13, 5152, **(2011)**.
 (f) K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi and S. Petoud, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 18069, **(2009)**.
- [57] (a) Q.-R. Fang, D.-Q. Yuan, J. Sculley, W.-G. Lu and H.-C. Zhou, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, 48, 254, **(2012)**.
 (b) Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, M. Xue, X. Wei, D.-J. Wang and S.-L. Qiu, *Angewandte Chemie, International Edition*, 45, 6126, **(2006)**.
 (c) L. Hu, P. Zhang, Q. Chen, H. Zhong, X. Hu, X. Zheng, Y. Wang and N. Yan, *Crystal Growth & Design*, 12, 2257, **(2012)**.
 (d) D. F. Sava, V. C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J. F. Eubank and M. Eddaoudi, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3768, **(2008)**.

- [58] (a) S.-M. Chen and T.-T.Lian, *Inorganic Chemistry Communications*,14, 447,(**2011**);
 b) Z. Jin, H. Zhao, D. Yang, X. Yao and G. Zhu, *Inorganic Chemistry Communications*,25, 74, (**2012**);
 (c) M. M. Wanderley, C. Wang, C.-D. Wu and W. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 9050, (**2012**).
- [59] A. U. Czaja, N. Trukhan et U. Müller, « *Industrial applications of metal-organic frameworks* », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1284–1293 (**2009**).
- [60] AYACHI Ahmed Abdelhakim, *Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha*.these de doctorat universite des freresMentouri Constantine: Physique des couches minces,101, (**2015**).
- [61] T. Chalati, a P. Horcajada, b R. Gref, a P. Couvreur and C. Serreb. *Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A*. *The Royal Society of Chemistry*, 21, 2220–2227, 23 December **2010**.
- [62] Kun-Yi Andrew Lin* ,Hsuan-Ang Chen, Chung-Jun Hsu. *Iron-based Metal Organic Framework, MIL-88A, as a Heterogeneous Persulfate Catalyst for Decolorization of Rhodamine B in Water*. *Royal Society of Chemistry*, 1039, 38, 25 March(**2015**).
- [63] J.J. Najera, C.J. Percival, A.B. Horn, *Infrared spectroscopic studies of the heterogeneous reaction of ozone with dry maleic and fumaric acid aerosol particles*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 9093-9103, (**2009**).
- [64] E.M.S. Maçôas, R. Fausto, J. Lundell, M. Pettersson, L. Khriachtchev, M. Räsänen, *A Matrix Isolation Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Fumaric and Maleic Acid*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 3922-3933,105 (**2001**).
- [65] Dalton Trans, *Metal–organic frameworks MIL-88A hexagonal microrods as a new photocatalyst for efficient decolorization of methylene blue dye*. *The Royal Society of Chemistry*, 43, 3792–3798, 03 December (**2013**).
- [66] E.Y. Ionashiro, F.J. Caires, A.B. Siqueira, L.S. Lima, C.T. Carvalho, *Thermal behaviour of fumaric acid, sodium fumarate and its compounds with light trivalent lanthanides in air atmosphere*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 108, 1183-1188, (**2012**).
- [67] Adonis Michaelides, StavroulaSkoulika and Michael G. Siskos.*Designed self-assembly of a reactive metal–organic framework with quasi a-Po topology*.*The Royal Society of Chemistry*, ,10, 817–820, 28 March (**2008**)

Liste des Figures

Figure 1: Exemples de trois matériaux poreux ayant un réseau poreux de nature très différente. A gauche un matériau cristallin : une zéolithe [5], au milieu un matériau régulier : une argile (la montmorillonite) [6], à droite un matériau amorphe : un type de verre Vycor[7].	4
Figure 2: Diagramme illustrant l'évolution des publications sur les MOFs (selon le Web de la base de données de la Science).	5
Figure 3: Ligands organiques fréquemment utilisés pour la synthèse des MOFs. Image adaptée de la référence [12].	6
Figure 4 : Les différents modes de coordination des ligands à terminaison carboxylate: bidentate (à gauche), pontant (les deux du milieu) et monodentate (à droite). Image issue de la référence [13].	6
Figure 5: Trois matériaux construits à partir d'unités secondaires (SBU) différentes et avec des modes de coordination différents:(a) la MOF-2 à base de Zn(II) avec des unités pyramidales à base carrée ; (b) la MOF-235 à base de Fe(III) avec des unités prismatiques trigonales; (c) la MIL-47 à base de Cr(III) avec des unités en forme de parallélogramme. Figure tirée à partir des références[18, 20, 21].	7
Figure 6: Exemples de matériaux de la famille des ZIFs (Zéolite Imidazolate Frameworks). Figure tirée de [22].	8
Figure 7: Exemples de mode de flexibilité de certains MOFs (figure issue de la référence[26]).	9
Figure 8 : Isothermes d'adsorption de N ₂ et H ₂ dans la Mg-MOF (Basolite M050). Figure tirée de la référence [59].	11
Figure 9 : 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. Image adaptée des références [51] et [50].	13
Figure 10: Formule de l'acide fumarique.	14
Figure 11: Vue de la structure de MIL-88 le long de l'axe c.	14
Figure 12: Le gonflement du MIL88-A hydraté.	14
Figure 13: Synthèse hydrothermale du MIL-88A.	15
Figure 14: Vue au long de l'axe a : Jaune Cd, rouge d'O, gris de C.	16
Figure 15: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.	18
Figure 16: Représente un autoclave local de 45 ml.	20
Figure 17: Spectre IR de l'acide fumarique.	21
Figure 18: Spectre IR de MIL-88A par synthèse micro onde.	21
Figure 19: Spectre IR de MIL-88A de la littérature ⁽⁶⁷⁾ .	22
Figure 20: Spectre IR de MIL-88A à température ambiante.	23
Figure 21: Spectre DRX de MIL-88A à température ambiante.	23
Figure 22: Spectre DRX de MIL-88A de la littérature ⁽⁶⁸⁾ .	24
Figure 23: Spectre IR de MIL-88A.	24
Figure 24: Spectre DRX de MIL-88A synthétisé solvothermale.	25
Figure 25: Spectre IR de MIL-88A synthétisé solvothermale.	26
Figure 26: Spectre DRX de MIL-88A synthétisé solvothermale.	26
Figure 27: Spectre IR de MIL-88A synthétisé solvothermale.	27
Figure 28: Spectre DRX de MIL-88A.	28
Figure 29: Spectre IR de MIL-88A.	28
Figure 30: Spectre DRX de MIL-88A synthétisé solvothermale.	29
Figure 31: % en poids en fonction de la température du MIL-88A.	30

Figure 32: P/P_0 en fonction de température.....	31
Figure 33: Courbe de la vitesse de dégradation.....	32
Figure 34: Spectre IR de Cd-fum MOF.....	33
Figure 35: Spectre IR de Cd-fum MOF.....	33
Figure 36: Spectre IR de Cd-fum-acide terephthalique MOF synthese solvothermale.....	34
Figure 37: Spectre IR de Cd-fum MOF.....	34
Figure 38: % en poids en fonction de la température du Cd-fum MOF.....	35

Tableaux

Tableau 1: Quelques propriétés des produits utilisés.....	20
Tableau 2: Les fréquences des principaux groupements caractéristiques du MIL-88A.....	22
Tableau 3: Résultat de test photocatalitique sur le MIL-88A.....	31

Liste des abréviations

BDC : Benzenedicarboxylate.

BET : Brunauer-Funnet-Taller.

DMF : N,N-Dimethyl formamide.

EXAFS: Extended X-ray Adsorption Fine Structure.

FUM: Acide fumarique.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

MIL: Matériaux de l'Institut Lavoisier.

MOF: Metal Organic Frameworks.

PDRX: Diffraction des rayons X.

PSA: Pressure Swing Adsorption.

SBU: Secondary Building Unit.

THF: Tetrahydrofuran.

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure.

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy.

ZIFs: Zeolitic Imidozalate Frameworks.

Resume

Les MOFs (Metal-organic frameworks) sont des matériaux poreux et cristallins qui se présentent sous forme de réseaux de coordinations formés par des ions métalliques et les ligands organiques. Ces composés ont de nombreuses applications industrielles telles que l'adsorption, le stockage de gaz et la catalyse, et qui sont principalement dues à leurs grandes surfaces spécifiques, flexibilité et stabilité thermique. Sous les conditions solvothermale, micro-onde et température ambiante, les MOFs ont été synthétisés utilisant le fer Fe(III) et le cadmium Cd(II), comme des nœuds inorganiques et l'acide fumarique comme ligand organique. Les MOFs synthétisés ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge IR, diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique ATG et la BET. Les résultats de la caractérisation ont confirmé l'obtention du produit pur MIL-88A, et conforté de nouvelles perspectives pour la synthèse de MOFs à base de Cd ainsi que d'éventuelles applications pour MIL-88A.

Mots clés: (Metal-organic frameworks); matériaux poreux

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous and crystalline materials consisting of coordination networks between metal ions and organic ligands. These compounds have broad industrial applications such as adsorption, gas storage, and catalysis, which are mainly due to their large specific surface, flexibility, and thermal stability. Under solvothermal, microwave, room temperature conditions, MOFs were synthesized using Fe (III), and Cd (II), as inorganic nodes, and fumaric acid, as ligands. The synthesized MOFs were characterized by infrared spectroscopy (IR), powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyses and BET. Characterization results confirmed phase purity of MIL-88A and give rise to new perspectives for Cd-MOFs synthesis and further applications for MIL-88A.

الاطر العضوية للمعادن هي المواد المسامية والبلورية التي تتألف من شبكات التنسيق بين ايونات المعادن والشحوم العضوية. لهذه المركبات تطبيقات صناعية كثيرة مثل الامتصاص وتخزين الغاز والتحفيز. ويرجع ذلك أساسا إلى خصائصها التي تتمثل في مساحة سطحها الكبيرة ومرونتها واستقرارها الحراري. يتم صنع هذه المواد بعدة طرق كاستخدام المذيب أو عن طريق الميكروويف ، ودرجة الحرارة الغرفة. تم الحصول على الموف باستخدام الحديد الثلاثي والكاديوم، وحمض الفوماريك. ولقد تم فحص هذه المادتين بالأشعة تحت الحمراء الطيفية ، والأشعة السينية الثنائية ، وتحليل الوزني الحراري . وأكدت نتائج التوصيف درجة النقاوة العالية للمادة المصنوعة بالحديد مما يدفعنا إلى استخدامه في التطبيقات الجديدة و أيضا نتائج المادة المصنوعة بالكاديوم محفزة للمزيد من المحاولات للحصول على نتائج أفضل