



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**M<sup>lle</sup> HACHEMI Feryel**

**M<sup>lle</sup> HADEF Imane**

Sur le thème

---

***Synthèses et Caractérisations des structures Métallo –  
Organique à base de polyoxométalates***

---

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BELLIFA Abderrahim  
Mme BOUJAMA Souheyla  
Mme BENDAHOU Karima

Professeur  
Professeure  
Professeur

Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen

Président  
Encadrante  
Examinatrice

*Année Universitaire : 2023 ~ 2024*



# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et  
Synthèse en Chimie

Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur ZIANI Chawki.

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah, de nous avoir donnés la santé, le courage, la volonté de réaliser ce travail. C'est avec un grand honneur que nous remercions notre chère enseignante et promoteur, Mme BOUDJEMA Souheyla, Pour nous avoir accepté de nous encadrés et pour nous avoir dirigés tout au long de la réalisation de ce travail, pour ses précieux conseils, sa patience et ses encouragements.

Nous remercions sincèrement pour Monsieur BELLIFA Abderrahim l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury

Nous exprimons également mes plus vifs remerciements à Mme BENDAHOU Karima qui est accepté de juger ce travail.

Un grand merci à tous les professeurs de la science de la matière, et plus particulièrement aux professeurs de chimie appliquée, qui ont apporté leur contribution à la formation et à l'encadrement dont nous avons bénéficié tout au long de nos études. Et nous n'oublions pas les ingénieurs de laboratoire LCSCO Fatima Mokri, Hanane et Soufiane Negadi pour leur disponibilité et leur aide qui m'ont été précieuse dans la réalisation de notre mémoire de master. Nous leur disons merci beaucoup, ainsi que tous les membres du Laboratoire pour leur gentillesse, leur aide et leur amitié.





# Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études.

A mes chers frères : *Younes et Ibrahim.*

A toute ma famille, en particulier à Mon oncle : *Mohammed.*

A tous mes professeurs du primaire à l'université.

A ma chère amie et mon binôme : *Imane.*

Et à tous ceux qui aiment le bon travail et ne reculent pas devant les obstacles de la vie.



< H. Feryel >





# *Dédicace*

Je dédie cet ouvrage

A mes parents qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années d'études.

Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes frères, mes grands-parents et ceux qui ont partagé avec moi tous les

Moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement

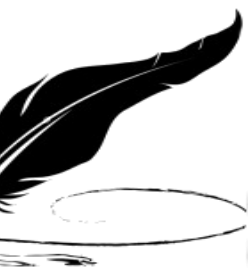
Supportés et encouragé tout au long de mon parcours.

A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé Spécialement à mon chère binôme feryel.

A tous ce que j'aime

Merci !



< H. Imane >



# *Sommaire*

## Sommaire :

Introduction générale .....	01
Chapitre 1 : Partie Bibliographique .....	03
I. Généralités sur les polyoxométalates (POMs): .....	03
I. 1 Définition .....	03
I. 2 Différents types .....	03
II. Structures métallo-organiques (MetalOrganicFramework : MOFs) .....	04
II.1. Définition .....	04
II.2. Différents types .....	05
II.3. Matériaux organométalliques poreux (MOF, MIL) .....	06
II.4. Stratégies de synthèse des MOFs .....	07
II.5. Application .....	08
II.6. Avantages et limitations des MOFs.....	08
III. Matériaux hybrides POM@MOFs: .....	08
III.1. Description .....	08
III.2. Considérations relatives à la synthèse .....	09
III.3. Les avantages des POM@MOF .....	10
Chapitre II : partie expérimental .....	11
I. Introduction .....	11
II. Matériel et produits utilisés .....	11
II.1. Matériels utilisés .....	11
II.2. Produits utilisés .....	11
III. Techniques de caractérisation des MOFs synthétisés.....	12
III.1. Spectroscopie Infrarouge IR .....	12
III.2. Diffraction des rayons X .....	13
III.3. Analyse physisorption BET .....	14
III.4. Macroscopie électronique à balayage MEB .....	15
III.5. La spectroscopie du UV-Visible des matériaux solides .....	15
IV. Synthèses des MOFs .....	16
IV.1. Synthèse solvothermale de MOF-5 .....	16
IV.2. Synthèse hydrothermale de MIL-100 (Fe) .....	16

<b>V. Synthèse des POMs</b> .....	<b>16</b>
<b>V. 1. L'acide phosphotungustique [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> : (PW)</b> .....	<b>16</b>
<b>V.2. Synthèse de l'undecatungstophospho(aqua)ruthenate (II) [PW<sub>11</sub>RuO<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> (PRuW)</b> .....	<b>17</b>
<b>V.3. Synthèse de H<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>.8H<sub>2</sub>O (PVW)</b> .....	<b>17</b>
<b>VI. Synthèse des matériaux hybrides POM@MOFs:</b> .....	<b>17</b>
<b>VI.1. Synthèse des matériaux POM@MIL-101(Fe)</b> .....	<b>17</b>
<b>VI.2. Synthèse des composites POM@MOF-5</b> .....	<b>17</b>
<b>Chapitre III : partie Résultats et discussions</b> .....	<b>18</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>18</b>
<b>II. Caractérisations des matériaux préparés</b> .....	<b>18</b>
<b>II.1. Diffraction des rayons X (DRX)</b> .....	<b>18</b>
<b>II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB):</b> .....	<b>20</b>
<b>II.3. Analyse BET</b> .....	<b>22</b>
<b>II.4. Infra-Rouge à Transformée de Fourier</b> .....	<b>24</b>
<b>a- Les polyoxométalates</b> .....	<b>24</b>
<b>b- Les matériaux POMs@MOF-5:</b> .....	<b>24</b>
<b>c- Les matériaux POMs@MIL 100 (Fe)</b> .....	<b>26</b>
<b>II.5. UV-visible en réflexion diffuse</b> .....	<b>26</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>28</b>
<b>Références</b> .....	<b>29</b>
<b>Liste des abréviations et symboles</b>	

**BDC** : Benzène-1,4-dicarboxylate

**BET** : Brunauer-Emmet-Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir

**BTC** : Benzène-1,3,5-tricarboxylate

**BJH** : Barrett, Joyner et Halenda ; modèle d'exploitation des données de volumétrie

D'adsorption à l'azote donnant la distribution des tailles de pores du solide analysé

**DRX** : Diffraction des rayons X en poudre

**DMF**: N, N-diméthylformamide

**DFT**: Density functional theory

**HPA** : Hétéropolyanion

**HK** : Horvath-Kawazoe

**IRTF** : Infra-rouge à transformer de Fourier

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MIL** : Matériaux de l'institut Lavoisier

**MOF**:Metal Organic Framework

**POM**: Polyoxométalate

**UV** : Ultra-violet

**Vis** : Visible

**POM@MOFs**: Polyoxometalates based Metal Organic Framework

**ZIF**: Zeolitic Imidazolate Framework

## Liste des tableaux

pages

### Chapitre 2

**Tableau II-1** : propriétés des produits utilisés... 11

### Chapitre 3

**Tableau III-1** : Teneurs en tungstène (POM) déterminées par l'analyse EDX des POM@MOF préparés... 22

**Tableau III-2** : Comparaison des propriétés texturales des matériaux préparés... 23

**Tableau III -3**: Les bandes caractéristiques des polyoxométalates... 24

## Liste des figures

pages

### Chapitre 1

**Figure I-1** : Représentation des hétéropolyanions de type a) Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , b) Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]_n$ -et c)Anderson $[XM_6O_{24}]_n$  ..... 03

<b>Figure I-2 :</b> Groupement tri métallique $M_3O_{13}$ et structure d'un hétéropolyanionKeggin $XM_{12}O_{40n}$ .....	<b>04</b>
<b>Figure I-3 :</b> Formation du réseau d'un MOF par alternance d'un nœud métallique et d'un ligand polydentate .....	<b>05</b>
<b>Figure I-4 :</b> Structure des principaux MOFs exploités dans la littérature... ..	<b>06</b>
<b>Figure I-5 :</b> Structure tridimensionnelle du MOF-5. En noir les atomes de C, en blanc l'hydrogène, en rouge l'oxygène, et en bleu le zinc. La sphère en jaune représente la largeur accessible du port ( $\sim 12$ Å) formé par la structure cubique... ..	<b>06</b>
<b>Figure I-6 :</b> Illustration schématique de la construction de MIL-100(Fe)... ..	<b>07</b>
<b>Figure I-7 :</b> Approches synthétiques pour la préparation de structures métallo-organiques : solvo/hydrothermique, ionothermique, électrochimie, sécheur sry, micro-ondes, sol-gel, mécanochimie, dry-gel, sonochimie, supercritique, chimie de flux... ..	<b>08</b>
<b>Figure I-8 :</b> (a) Diagramme du pourcentage de PMOF synthétisés à travers différentes méthodes, (b) Diagramme du pourcentage de différents types de POM... ..	<b>10</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>pages</b>

## Chapitre II :

<b>Figure II.1.</b> Autoclave en Téflon .....	<b>11</b>
<b>Figure II.2.</b> L'appareil de l'infrarouge .....	<b>12</b>
<b>Figure II.3 .</b> Schéma illustratif du fonctionnement d'un FTIR .....	<b>13</b>
<b>Figure II.4.</b> Diffractomètre du type Rigaku modèle Mini Flex600 .....	<b>13</b>
<b>Figure II.5.</b> (a) Système de dégazage, (b) Système d'analyse .....	<b>14</b>
<b>Figure II.6.</b> Schéma d'un micro scope électronique à balayage .....	<b>15</b>
<b>Figure II.7 :</b> L'appareil de UV- Visible du matériau solide .....	<b>15</b>
<b>Figure II.8 .</b> Synthèses de MOF-5 .....	<b>16</b>
<b>Figure II.9 :</b> Représentation schématique de la procédure de fabrication de MIL-100 (Fe)... ..	<b>16</b>

## Chapitre III :

<b>Figure III .1:</b> Diffractogramme DRX de PRuW, PW, PWV... ..	<b>18</b>
<b>Figure III.2 :</b> Diffractogrammes DRX des matériaux MOF-5 et POM@MOF-5 préparés... ..	<b>19</b>
<b>Figure III.3 :</b> Diffractogrammes DRX des matériaux MIL-100 (Fe) et POM@MIL-100 (Fe) préparés... ..	<b>20</b>
<b>Figure III.4 :</b> Images de microscopie à balayage MEB des matériaux POM@MOF-5.....	<b>21</b>
<b>Figure III.5 :</b> Images de microscopie à balayage MEB des matériaux POM@MIL-100 (Fe).	<b>22</b>

<b>Figure III.6 :</b> Isothermes d'adsorption d'azote des matériaux :MOF-5, PW@MOF-5 et PVW@MOF-5. ....	<b>23</b>
<b>Figure III.7:</b> Spectres IRTF des polyoxométalates préparés .....	<b>24</b>
<b>Figure III.8 :</b> Spectres IRTF des matériaux hybrides : MOF-5, PW@MOF-5,PVW@MOF-5 et PRuW@MOF-5 .....	<b>25</b>
<b>Figure III.9 :</b> Spectres IRTF des matériaux hybrides : MIL-100 (Fe), PW@ MIL-100 (Fe), PVW@ MIL-100 (Fe) et PRuW@ MIL-100 (Fe).....	<b>26</b>
<b>Figure III.10:</b> Spectres UV-visible en RD des polyoxométalates préparés .....	<b>27</b>
<b>Figure III.11:</b> Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse et estimation de l'énergie de la bande interdite optique des matériaux préparés .....	<b>27</b>

# *Introduction*

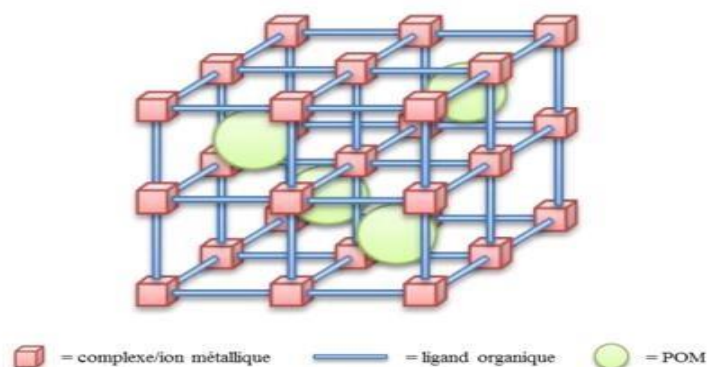
## *Générale*

## Introduction générale

Les polyoxométallates (POM) sont des oxydes moléculaires solubles à mi-chemin entre les ions métallates et les oxydes infinis. Cette famille de composés est de plus en plus étudiée, notamment grâce à la facilité de fonctionnalisation des POM conduisant à des architectures inorganiques et hybrides extrêmement diverses [1, 2]. Les POM trouvent ainsi des applications dans des domaines très variés allant de la catalyse au magnétisme en passant par la médecine [3, 4]. D'autre part, les polymères de coordination (ou *Metal Organic Frameworks* (MOF)) sont des matériaux hybrides cristallins poreux étudiés actuellement de façon intensive [5]. Ils sont constitués de sous-unités métalliques reliées entre elles par des ligands organiques, formant des réseaux de coordinations tridimensionnels. Ces solides insolubles possèdent de nombreuses applications, notamment dans la capture et le relargage de gaz et de molécules actives ou encore dans la catalyse hétérogène [6, 7].

La combinaison de ces deux familles de composés en un seul matériau hybride est un sujet de recherche d'actualité. L'incorporation de POM dans des matériaux de type MOF présente un grand intérêt pour la synthèse de nouveaux matériaux aux propriétés découlant de l'immobilisation des POM et de la synergie entre ces derniers et la matrice hybride.

Le développement de nouveaux catalyseurs est une étape nécessaire pour relever ce défi. De nombreux paramètres doivent être pris en considération lors du développement de nouveaux catalyseurs, notamment leur efficacité, leur sélectivité et leur stabilité. L'objectif de ce mémoire de master était donc, grâce aux propriétés uniques des Metal Organic Frameworks (MOFs) et des polyoxométallates, de synthétiser de nouveaux matériaux hybrides à base de POM par l'incorporation de POM dans les cavités poreuses de MOF [8-10].



Les matériaux synthétisés seront utilisés dans des applications ultérieures, notamment la réduction de la corrosion des pipelines dans le champ pétrolier du Hassi Messeoud, la dégradation des polluants organiques par la photocatalyse et étude l'illustration structurale théorique détaillée. Ces études seront faites en collaboration avec le laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes (VPRS, Ouargla), Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER, Ghardaïa) et Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC, Sétif).

Le premier chapitre est consacré à un bref rappel bibliographique présentant les différentes

## ***Introduction générale***

familles de POM. Par la suite, une brève description des solides poreux, de la variété structurale des MOF et de leurs applications sera faite. Les différentes applications relatives aux MOF sont également présentées en focalisant sur quelques exemples de MOF qui seront utilisés dans les chapitres suivant. Nous aborderons également aux méthodes de synthèse conduisant à des matériaux composites (hybrides) appelés POM@MOFs.

Le deuxième chapitre est consacré à présenter et expliquer les modes de synthèse et les techniques de caractérisation des matériaux préparés.

Le troisième chapitre est la partie relative à l'analyse des résultats obtenus par les caractérisations des matériaux.

*Chapitre I :*  
*Recherche*  
*bibliographique*



## I. Généralités sur les polyoxométallates (POMs):

### I.1. Définition :

Les polyoxométallates (POMs) sont des familles de molécules inorganiques fascinantes, dotées d'une structure complexe et diverse. Elles se composent de clusters d'atomes métalliques de transition à l'état d'oxydation élevé, reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Ces assemblages, notés (où M peut être du tungstène (W (VI/V)), du molybdène (Mo (VI/V)), du vanadium (V (V/IV)) ou d'autres métaux), adoptent des formes et des tailles variées, donnant naissance à une large gamme de POMs aux propriétés uniques [9].

**La famille de polyoxometalates est plus large par exemple :**

- ✓ Les isopolyoxolates de formule générale  $[M_xO_y]^{n-}$
- ✓ Les hétéropolyoxometalates de formule générale  $[X_nM_xO_y]^{n-}$ [11].

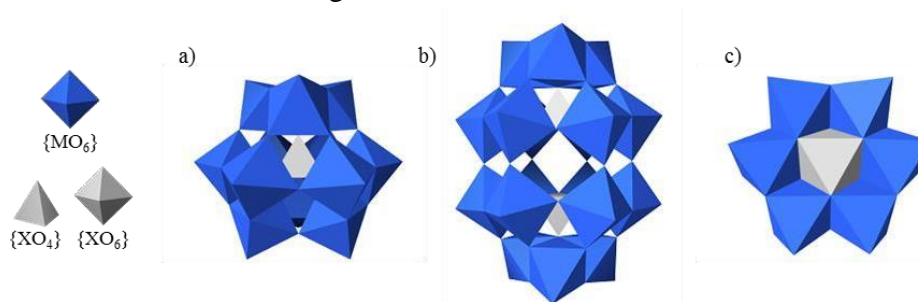
La formation des polyoxométallates (POMs) résulte d'un processus complexe impliquant la condensation d'ions métalliques en milieu acide. Ce processus se déroule en plusieurs étapes, d'abord l'olation des ions métalliques (équation 1), puis leur oxolation (équation 2), conduisant à la formation de Structures polymériques de nature oxométallatique [12].



### I.2. Différents types :

Trois types principaux de structures polyoxométalliques (POMs) seront mis en évidence dans la Figure I.1:

- **POMs de type Keggin** de formule générale  $XM_{12}$
- **POMs de type Dawson** de formule générale  $X_2M_{18}$  ➤ **POMs de type Anderson** de formule générale  $XM_6$ [8].



**Figure I.1:** Représentation des hétéropolyanions de type a) Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , b) Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  etc) Anderson  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ .

La structure de type Keggin présente un intérêt particulier pour nous car elle constitue l'ossature de notre mémoire.

#### □ Les POMs de type keggin :

Nous intéresserons plus particulièrement à la structure de type keggin. C'est l'hétéropolyanion le plus utilisé en catalyse.

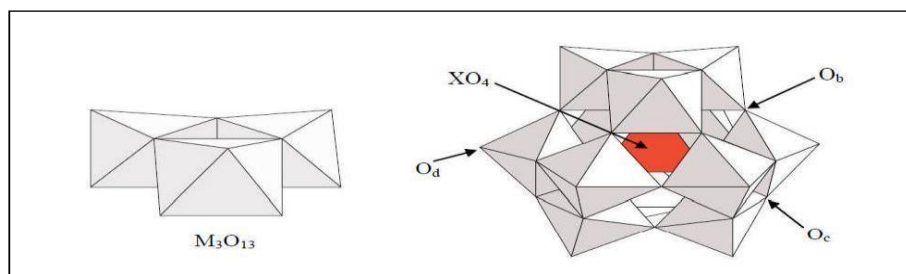
La structure de Keggin, représentée par  $\{XM_{12}O_{40}\}$ , est une architecture moléculaire complexe constituée de quatre unités  $\{M_3O_{13}\}$  (appelées triades) disposées symétriquement autour d'un atome central  $\{XO_4\}$  (hétéroélément). Chaque triade est formée de trois octaèdres  $\{MO_6\}$  partageant trois arêtes communes. Un atome d'oxygène supplémentaire, appelé oxygène pont, relie chaque octaèdre au tétraèdre central  $\{XO_4\}$ . Les quatre triades sont ensuite connectées entre elles par leurs sommets ou leurs arêtes, conférant à l'ensemble une structure tridimensionnelle stable [8].

L'anion de Keggin de formule  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  se compose de :

- ✓ d'un tétraèdre  $XO_4$  situé au centre de la structure ( $X = P^{+5}, Si^{+4} \dots$ ),
- ✓ de quatre groupements trimétalliques ( $M_3O_{13}$ ) qui entourent le tétraèdre  $XO_4$ ,
- ✓ de trois octaèdres  $MO_6$  qui créent les groupements trimétalliques ( $M_3O_{13}$ ) en assemblant leurs arêtes.

Les quatre positions des atomes d'oxygène  $O_a, O_b, O_c$  et  $O_d$  sont les suivantes dans cette structure :

- ✓  **$O_a$**  : Quatre atomes d'oxygène sont identiques au tétraèdre  $XO_4$  et aux trois octaèdres  $MO_6$  d'un même schéma trimétallique  $M_3O_{13}$ .
- ✓  **$O_b$**  : représente 12 atomes d'oxygènes pontants qui sont liés par deux groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ .
- ✓  **$O_c$**  : 12 atomes d'oxygène pontant qui se trouvent dans deux octaèdres d'un même groupement trimétallique  $M_3O_{13}$ .
- ✓  **$O_d$**  : représente 12 atomes oxygènes terminaux associés à un seul atome de métal  $M$  principal.



**Figure I.2** : Groupement tri métallique  $M_3O_{13}$  et structure d'un hétéropolyanionKeggin  $XM_{12}O_{40n-}$  [13].

## II. Structures métallo-organiques (Metal Organic Framework : MOFs) :

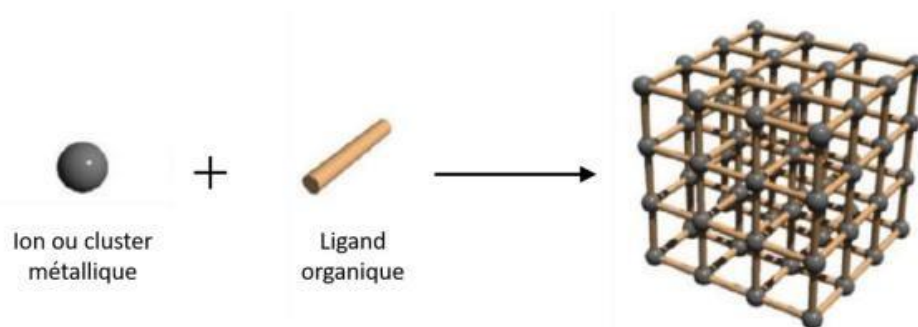
### II.1. Définition :

Les structures métallo-organique sont des polymères de coordination, appelés MOFs (MetalOrganic Frameworks), sont des composés poreux cristallins, appartenant à la classe des solides hybrides organiques inorganiques.

Le terme MOF a été introduit par O. Yaghi en 1999, suite à la synthèse d'un matériau poreux à partir d'acide téréphtalique et de zinc, se nommant MOF-5 [6]. La publication de cette structure de MOF a engendré le développement d'un nouveau domaine de recherche, évoluant à grande vitesse puisqu'à titre d'exemple, l'article d'origine sur le MOF-5 a été cité environ 1400 fois dans les dix années suivant sa parution [14]. L'augmentation du nombre d'articles publiés sur

la chimie des polymères de coordination poreux au cours de ces années, passant de 200 à presque 1000 publications par an en 2000 et 2200 en 2007, témoigne de l'intérêt suscité par ces composés d'un point de vue industriel et académique [15, 16].

Par définition, les Metal-Organic Frameworks (MOF) sont des polymères de coordination cristallins et poreux. Décrits pour la première fois en 1992, ils résultent de l'assemblage de ligands polydentates le plus souvent rigides associés à des nœuds métalliques, sous forme d'ions ou de clusters (**Figure I.3**).

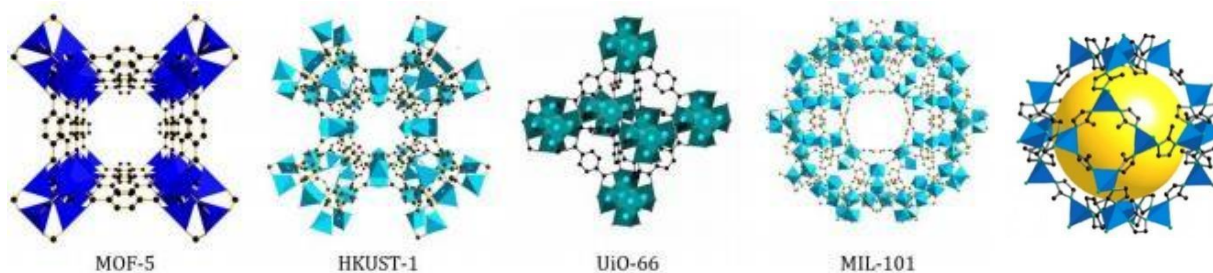


**Figure I.3 :** Formation du réseau d'un MOF par alternance d'un nœud métallique et d'un ligand polydentate **II.2. Différents types :**

Le point fort et le succès des MOFs tiennent à leur versatilité. Ces matériaux sont synthétisés par réaction d'auto-assemblage de ligands organiques avec des centres métalliques qui constituent les nœuds du réseau cristallin. La richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique permet donc d'accéder à une quantité quasi illimitée de structures. Les limites sont déterminées par la stabilité chimique des phases formées et la nécessité de former des structures poreuses plutôt que des phases polymorphes. Dans le cas où la structure serait tout d'abord choisie en fonction de l'application désirée puis synthétisée et améliorée, il s'agira alors de design to application [17].

Dans ce chapitre seront présentées uniquement les structures de MOF les plus classiques. En premier lieu, on peut citer le MOF-5, formé de l'assemblage de nœuds  $Zn_4$  avec un ligand BDC (benzène-1,4-dicarboxylate) pour constituer des cages de forme cubique. Un autre MOF robuste est le HKUST-1 (HKUST = Hong-Kong University of Science and Technology) qui résulte de l'assemblage de dimères de cuivre avec le BTC (benzène-1,3,5-tricarboxylate). L'UiO-66 (UiO

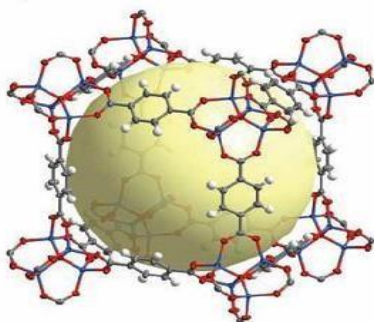
= Universitet i Oslo) est un assemblage de nœuds zirconium avec le BDC ; il possède la même structure que l'UiO-67 réalisé avec le 4,4'-dibenzènedicarboxylate. Le ZIF-8 (Zeoliticimidazolate framework-8) est une charpente d'imidazole zéolithique composé d'ions métalliques de Zn liés à des lieurs de méthyl imidazole. Enfin, les MIL-100 et MIL-101 (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier) développés à Versailles résultent de la polymérisation du BDC ou du BTC avec des ions  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Al^{3+}$ . Les points communs de ces MOFs, dont quatre des structures sont représentées sur la Figure I.4, sont leur facilité de synthèse, leur stabilité, et la possibilité de modifier les ligands du réseau pour y inclure des groupes fonctionnels relativement facilement. Tout cela peut expliquer l'engouement des laboratoires pour ces MOFs dès les années 2000 [11].



**Figure I.4 :** Structure des principaux MOFs exploités dans la littérature.

### II.3. Matériaux organométalliques poreux (MOF, MIL)

Les réseaux polymériques constitués par des ions métalliques liés par des ligands organiques sont connus depuis la fin des années 80 [18]. Mais c'est grâce aux travaux de Yaghi [6, 19] qu'aujourd'hui on a une meilleure connaissance des réseaux organométalliques (MOF). Yaghi a montré qu'en utilisant des ligands organiques carboxyliques pour réunir des ions métalliques, on peut former des structures étendues et très stables avec une porosité très importante. La forte liaison métal-oxygène donne, en effet, une rigidité au réseau qui lui permet de ne pas s'effondrer même après l'élimination des molécules de solvant incluses dans les pores pendant la synthèse [20]. Le résultat est un réseau cristallin ordonné qui génère un matériau avec une faible densité et une surface spécifique très élevée. L'aspect le plus important dans la formation des MOF est la modulation de l'assemblage des sous-unités metal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques. En jouant sur ces paramètres, on peut obtenir des réseaux avec une topologie désirée [19]. Un exemple est fourni par la structure du MOF-5, qui représente le réseau organométallique le plus étudié du fait de sa surface spécifique très élevée et de la simplicité de ses constituants. Le MOF-5 est constitué, en effet, par des ions de  $Zn^{2+}$  et des ligands 1-4 dicarboxyle de benzène, qui forment des clusters octaédriques positionnés aux sommets d'un réseau cubique par des groupes benzéniques [6](figure I.5).



**Figure I.5.** Structure tridimensionnelle du MOF-5. En noir les atomes de C, en blanc l'hydrogène, en rouge l'oxygène, et en bleu le zinc. La sphère en jaune représente la largeur accessible du pore ( $\sim 12$  Å) formé par la structure cubique [21].

Malheureusement, la stabilité de la plupart des MOF est insuffisante [22]. Les solutions aqueuses ou l'air humide endommagent la structure cristalline des MOF. Seuls les MOF à haute stabilité hydrothermique peuvent être appliqués au domaine de l'adsorption. MIL (Materials of Institut Lavoisier), synthétisé et nommé pour la première fois à l'Institut Lavoisier, est l'une des rares séries de MOF présentant une excellente stabilité hydrothermale. MIL-100(Fe) est le représentant de la série MIL. En 2007, Ferey et al [23] ont synthétisé pour la première fois avec

succès le MIL 100(Fe) en utilisant de la poudre de fer et de l'acide trimésique comme matières premières. Il présente non seulement les caractéristiques typiques d'une grande surface et d'une porosité élevée, mais il peut également exister de manière stable jusqu'à 310 °C [23, 24] et dans l'environnement exposé à l'eau pendant plusieurs jours. Ces excellentes caractéristiques lui ont permis d'attirer l'attention des universitaires.

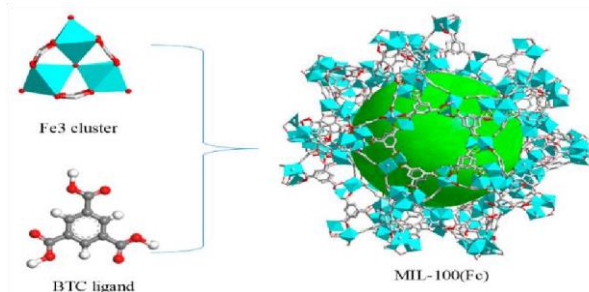


Figure I.6 : Illustration schématique de la construction de MIL-100(Fe) [25].

#### II.4. Stratégies de synthèse des MOFs :

La figure I.7 résume certaines des stratégies les plus courantes adoptées pour la synthèse des MOF. Ces techniques ont été largement étudiées et sont couramment utilisées pour obtenir des MOF pour différentes applications [26-28]. Bien que la solvothermale soit la stratégie la plus utilisée pour synthétiser les MOF, d'autres stratégies ont été rapportées pour obtenir les solides dans des conditions douces [29-32]. En outre, plusieurs stratégies vertes ont été développées pour éviter une consommation d'énergie élevée ou la génération de nombreux résidus [33-35] comparant sept voies de synthèse différentes sur les propriétés du ZIF-8. Les méthodes sonochimiques et les gels secs permettent d'obtenir des particules de plus petite taille. Les voies solvothermiques et mécano-chimiques sont intéressantes pour l'incorporation de nanoparticules de magnétite dans les MOFs. La méthode de synthèse du matériau a un impact sur le rendement du MOF.

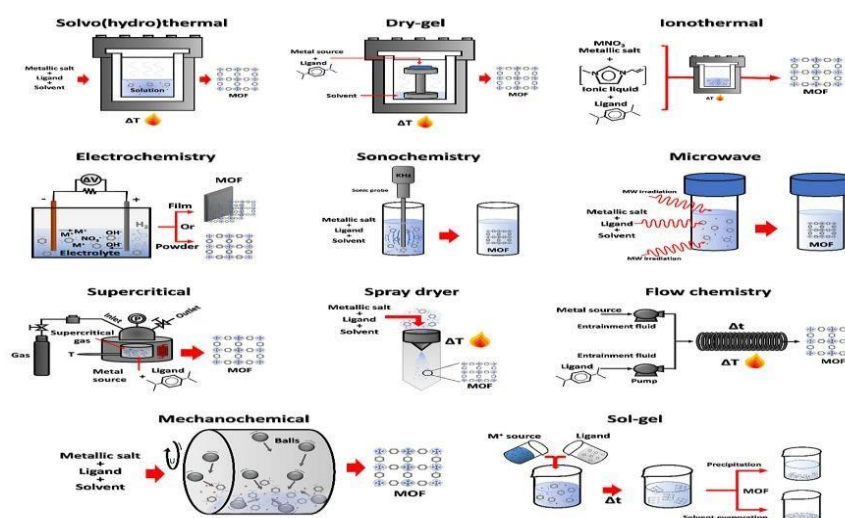


Figure I.7 : Approches synthétiques pour la préparation de structures métallo-organiques : solvo/hydrothermique, ionothermique, électrochimie, sécheur spray, micro-ondes, sol-gel, mécano-chimique, dry-gel, sonochimie, supercritique, chimie de flux.

**II.5. Applications :**

Les MOF ont suscité un grand intérêt dans un large éventail d'applications en raison de leur nature hybride et cristalline, de leur grande diversité chimique et structurale et de leur porosité contrôlée. Dans les domaines liés à l'environnement, à l'énergie ou à la santé. Celles-ci ont été explorées à différents niveaux de maturité, et la recherche sur ces propriétés a toujours été le stockage ou la séparation des gaz puis progressivement étendu à la catalyse, Biomédical, détection et capture ou transfert de COV, Chaleur, etc. .... [5]

**II.6. Avantages et limitations des MOFs :**

Comparés aux zéolithes, les MOFs présentent plusieurs avantages. Structuralement, les possibilités sont aussi vastes pour ces deux types de composés poreux. Cependant, les MOFs possèdent des structures flexibles, pouvant contenir des pores plus grands et une chimie plus riche puisque le choix du centre métallique, et surtout du ligand organique, est non seulement possible mais plus large et en perpétuelle croissance via la synthèse de nouveaux ligands organiques mais aussi via la fonctionnalisation. La coexistence d'unité organique et inorganique au sein de leurs structures et leurs grands volumes poreux leur confèrent des propriétés d'adsorption. Etant des matériaux à charpente généralement neutre, le relargage des molécules adsorbées sera d'autant plus facile [36].

Actuellement, le principal inconvénient des polymères de coordination poreux est leur stabilité thermique. Contrairement aux zéolithes qui peuvent supporter des températures dépassant les 1000 °C, la stabilité thermique des MOFs est souvent limitée à 400 °C, parfois à 500 °C dans certains cas rares, en raison des ligands organiques qui se dégradent, empêchant des applications à hautes températures. Un second désavantage peut être le coût de ces matériaux qui reste supérieur à celui des zéolithes. Chez le fournisseur Sigma-Aldrich, la basalite z1200, correspondante au ZIF-8, est actuellement vendue 1420 € les 100 g tandis qu'une zéolithe est à 133 € pour une même masse de produit. Le choix entre les zéolithes et les MOFs va donc toujours dépendre du domaine d'application envisagé, notamment s'il requière une grande pureté de produit, une température spécifique de travail ou une économie maximale.

**III. Matériaux hybrides POM@MOFs:****III.1. Description :**

Les polyoxométalates (POM), une classe d'anions groupés d'oxydes métalliques, sont étudiés depuis plus de 200 ans. Leur histoire remonte à 1826, lorsque Berzelius a signalé la découverte du premier groupe de POM  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [37]. Cependant, en raison des difficultés rencontrées pour comprendre la structure des POM, aucun progrès significatif n'a été réalisé jusqu'à ce que Keggin détermine la structure de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  en 1934 [38]. Les scientifiques s'intéressent énormément aux POM, non seulement pour développer de nouvelles structures, mais aussi pour les utiliser dans diverses applications, telles que la catalyse, l'optique, le magnétisme, la médecine biologique, l'environnement, les sciences de la vie et la technologie [1, 39-42]. En particulier, leur utilisation en catalyse est l'un des domaines les plus étudiés en raison de leur forte acidité, de leur surface riche en oxygène, de leur photoactivité et de leur capacité d'oxydoréduction. Malgré ces caractéristiques intéressantes, les POM présentent encore quelques inconvénients pour leur utilisation en catalyse. Premièrement, les POM

possèdent une faible surface ( $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), ce qui entrave l'accessibilité des réactifs et deuxièmement, leur grande solubilité dans les solutions aqueuses et les solvants organiques polaires entraîne une faible recyclabilité [40].

L'immobilisation des POM dans/sur des solides poreux a été proposée pour remédier à ces inconvénients et obtenir des catalyseurs à haute performance catalytique. Au cours des dernières décennies, de nombreux matériaux poreux ont été étudiés comme supports pour l'immobilisation des POM, par exemple la silice, les résines échangeuses d'ions, les zéolithes et le charbon actif. Depuis la découverte des structures métallo-organiques (MOF), de nombreux efforts ont été consacrés à l'utilisation de ces matériaux poreux comme supports potentiels pour les POM [1, 41-43]

Le premier article sur un hybride POM@MOF a été publié en 2005 par Férey et ses collaborateurs [44]. Dans ce travail fondamental, le POM,  $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  (rayon de van der Waals, 13,1 Å), a été encapsulé avec succès dans les grandes cages du MOF très stable à base de Cr, MIL-101, à l'aide d'une méthode d'imprégnation. À ce jour, plusieurs autres MOF thermiquement et chimiquement stables ont été utilisés comme supports pour accueillir des POM en vue de leur utilisation en catalyse, notamment les MIL, UiO, la série ZIF, NU-1000 et les cadres Cu-BTC. Les POM les plus étudiés qui ont été encapsulés dans des MOF sont les bien connus POM de Keggin  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n^-$  et de Dawson  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^n^-$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{V}, \text{Bi}, \text{etc.}$ ;  $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{etc.}$ ) et leurs dérivés. Ces POM sont d'un grand intérêt car leur structure et leurs propriétés peuvent être facilement modifiées en supprimant une ou plusieurs unités  $\text{MO}^{4+}$ , ce qui conduit à des POM lacunaires tels que  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^9^-$ , ou en remplaçant X et M par des métaux différents ou une combinaison de deux fragments de la structure de Keggin, ce qui conduit à des POM de type sandwich tels que  $[\text{Tb}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$  [10].

### III.2. Considérations relatives à la synthèse :

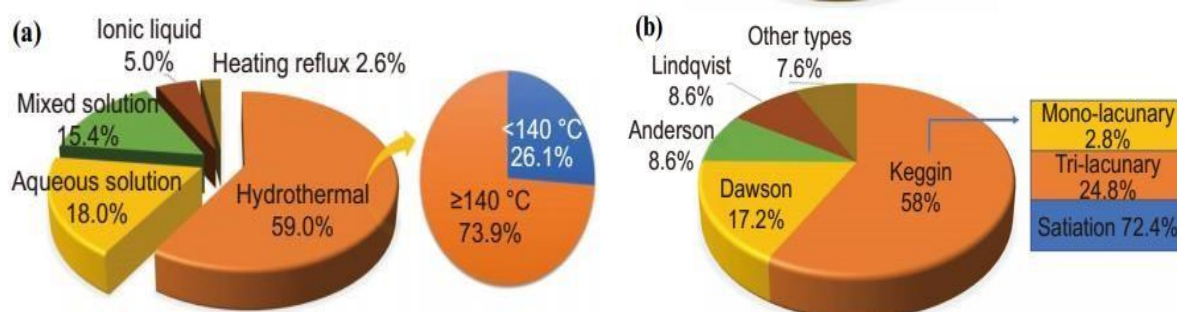
Jusqu'à présent, la conception et la synthèse des POM@MOF ont suscité un grand intérêt, et diverses méthodes de synthèse telles que les approches conventionnelles en solution aqueuse, les méthodes hydro/solvo/iono-thermiques et les méthodes de chauffage à reflux ont été utilisées pour préparer de nouveaux POM@MOF (Fig. I.8(a))[44-47]. Parmi eux, une minorité (environ 2,6 %) a été obtenue par chauffage à reflux, environ 5,0 % des PMOF ont été isolés par des méthodes utilisant des liquides ioniques, et environ 18,0 % des POM@MOF ont été préparés par des approches utilisant des solutions aqueuses. En outre, la méthode hydrothermale a été la méthode la plus utilisée pour préparer les POM@MOF (environ 59 %), ce qui peut être attribué aux facteurs suivants.

(a) La méthode hydrothermale est pratique car elle est facile à mettre en œuvre et la température de réaction peut être contrôlée, ce qui favorise la reproductibilité de la réaction [4, 48, 49]. (b) Lors de l'utilisation de solvants organiques à faible point d'ébullition tels que le méthanol et l'acétonitrile sur la paillasse, la température de chauffage est fortement limitée. La méthode hydrothermale ne résout pas seulement ce problème, elle fournit également une pression interne dans les récipients hermétiques, ce qui est utile pour promouvoir la formation de POM@MOF extraordinaires.

(c) Comme on le sait, les POMs se dissolvent souvent dans une solution aqueuse, mais certains ligands organiques sont peu solubles dans l'eau. Par conséquent, la température de réaction et la pression interne plus élevées générées dans un système hydrothermal peuvent favoriser la

solubilité des différentes espèces chimiques. En outre, à une température et une pression de réaction élevées, la viscosité du solvant est réduite et l'ionicité du solvant est élevée, ce qui peut favoriser la diffusion des réactifs et améliorer la probabilité de collision entre les différentes substances réactives [50, 51]. En outre, la température de réaction du système hydrothermal joue un rôle crucial dans la préparation de nouveaux PMOF. Environ 73,9 % des PMOF rapportés ont été préparés à haute température ( $> 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Fig. I.8 (a)), car une température de réaction élevée peut augmenter efficacement les réactivités des cations métalliques, des POM BB et des groupes fonctionnels organiques pour former les composés cibles. En outre, une température de réaction élevée favorise l'entrée d'un plus grand nombre de BB POM dans la structure du MOF, ce qui conduit à la formation de MOF incorporant des POM intéressants [27].

Ainsi, environ 58 % des PMOF sont construits à partir de POM de type Keggin (Fig. I.8 (b)). En raison de leur bonne stabilité, de leur taille idéale et de leur forme, les POM de type Keggin sont souvent utilisés comme modèles pour créer des POM@MOF uniques.



**Figure I.8 :**(a) Diagramme du pourcentage de PMOF synthétisés à travers différentes méthodes, (b) Diagramme du pourcentage de différents types de POM[2].

### III.3. Les avantages des POM@MOF :

L'utilisation des MOF comme support d'encapsulation des POM présente plusieurs avantages. Tout d'abord, leurs surfaces exceptionnellement élevées et leurs cages/canaux confinés permettent d'assurer une distribution homogène du POM dans le MOF encapsulé. Cela permet non seulement d'éviter l'agglomération des POM, mais aussi d'améliorer leur stabilité et leur recyclabilité et de garantir une diffusion rapide des substrats et des produits. Deuxièmement, les cages et les fenêtres très régulières des MOF garantissent une grande sélectivité des substrats ou, en d'autres termes, seuls des substrats/produits spécifiques peuvent atteindre les sites actifs des POM. Troisièmement, en raison de la bonne interaction et du transfert d'électrons entre le MOF et le POM, une performance catalytique synergique accrue est généralement observée. Enfin, l'environnement chimique des POM peut être facilement ajusté par la modification ou la fonctionnalisation des MOF. Par conséquent, les hybrides POM@MOF combinent non seulement les propriétés intéressantes des POM et des MOF, mais permettent également de remédier aux inconvénients susmentionnés des POM afin d'obtenir une catalyse stratégique [45, 52, 53].



# *Chapitre II :*

# *Méthodes*

# *expérimentales*

## **I. Introduction :**

L'objectif de ce chapitre est de **présenter** les techniques expérimentales qui ont été réalisées au niveau du laboratoire, y compris la synthèse et la caractérisation des structures métallo organique à base de polyoxometalates.

## **II. Matériels et produits utilisés :**

### **II.1. Matériels utilisés :**

## Chapitre II :

## Méthodes expérimentales

On produit les MOFs (MOF-5, MIL-100 (Fe)) dans un autoclave à téflon avec un volume maximal de 50 ml. L'autoclave est un conteneur à parois épaisses et à fermeture sécurisée. Sa structure est principalement constituée d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon (Figure II.1).



Figure II.1. Autoclave en Téflon.

### II.2. Produits utilisés :

Tableau II.1 : Quelques propriétés des produits utilisés.

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Densité g/cm <sup>3</sup>
N, N diméthylformamide	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,0938	153	944
Nitrate de zinc hexahydraté	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	297.49	125	2.065
Acide téréphtalique	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166.1308	Se décompose	1.522
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	78 ,37	0.789
Nitrate de fer nanohydraté	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	403.9972	125	1.6429
Tungstate de sodium dihydrate	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	329.85	Se décompose	3.25
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	63.01	84.1	1.51
Acétone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	58.08	56.05	0.783
Hydrogénophosphate disodique	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141.96	158	1.53
acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	60.05	118.1	1.049
pentoxyde de vanadium	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181.88	Se décompose	3.4
carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106.01	851	2.54
Ether éthylique	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.12	34.6	0.714
Chlorure de ruthénium trihydrate	RuCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	261.47	Se décompose	3.1
bicarbonate de soude	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	74.12	Se décompose	2.54

### III. Techniques de caractérisation des MOFs synthétisés :

Il y a plusieurs techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour la détermination des propriétés structurales des différents composés synthétisés pendant ce travail. Les techniques sont la spectroscopie Infrarouge, la diffraction des rayons X, BET et MEB.

#### III.1. Spectroscopie Infrarouge IR :

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus couramment utilisés pour caractériser et identifier des molécules organiques ce qui en fait une méthode rapide et sensible pour caractériser la plupart des molécules existantes. Sa simplicité d'utilisation est le faible coût de l'instrument en font un outil accessible à la plupart des laboratoires.

La spectroscopie infrarouge est principalement utilisée pour l'analyse qualitative des molécules en mettant en évidence la présence de liaisons entre atomes (groupes fonctionnels et radicaux) [54].

Les spectres infrarouges de différents MOF et POM ont été enregistrés dans la gamme de fréquences ( $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge de type Matison Genes et de particules de bromure de potassium KBr .



Figure II.2. L'appareil de l'infrarouge.

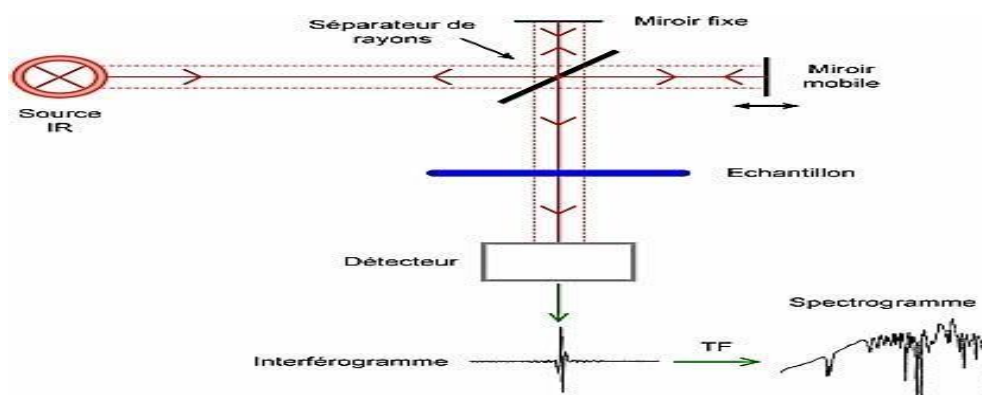


Figure II.3 .Schéma illustratif du fonctionnement d'un FTIR [55].

#### III.2. Diffraction des rayons X :

## Chapitre II :

## Méthodes expérimentales

Afin d'analyser la structure cristalline des composés formés à la surface de l'échantillon testé et dans le mortier, on a employé la technique de diffraction des rayons X. Cette méthode ne fonctionne que sur des substances cristallisées telles que des minéraux, des métaux, des céramiques, des polymères semi-cristallins et des produits organiques cristallisés [56]. La diffraction des rayons X est basée selon la loi de Bragg :

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

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires de la même famille (hkl) en Å.

$\theta$  : Angle de diffraction de Bragg formé par deux faisceaux incidents et diffractés (en degré °).

$\lambda$  : la longueur d'onde d'un rayonnement X exprimée en Å (pour le cathode du cuivre  $\lambda = 1,54$  Å).

$n$  : l'ordre de diffraction de Bragg [57].

Le diffractomètre utilisé pour cette l'analyse est appelé (Rigaku modèle Mini Flex 600 )



Figure II.4. Diffractomètre du type Rigaku modèle Mini Flex600

- **Une source de rayons X**: qui se produit par l'excitation des électrons interne de cuivre métallique sous très haute tension, environ 40000 volts et un courant de 40 mA. L'anticathode en cuivre produit des rayons X avec une longueur d'onde égale à 1.54 Å, ils ont une longueur d'onde de même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les matériaux solides.
- **Porte-échantillon** : qui est soutenu par un système rotatif qui fait tourner l'échantillon pour varier l'angle de diffraction.

**Un détecteur** : qui mesure l'intensité de rayonnement diffracté correspond à chaque angle de diffraction.

- **Un système d'enregistrement** : constitué d'un ordinateur qui prend en charge le logiciel "Mini-Flex guidance" qui nous permet de choisir les conditions de l'analyse (la température, point de départ, point d'arrêt, le pas d'espace entre deux points, temps d'acquisition ...). L'interprétation des résultats se fait à l'aide du logiciel « PDXL2 » et les résultats obtenus seront comparés avec une banque de données.

- **Un refroidisseur d'eau** : qui sert à refroidir le dispositif diffractomètre.

**III.3. Analyse physisorption BET :**

La physisorption d'azote est une technique d'analyse non destructive qui repose sur un phénomène de multicouche. Cette technique implique la mesure du volume de N<sub>2</sub> adsorbé nécessaire pour couvrir toute la surface en fonction de la variation de pression relative, permettant ainsi de tracer l'isotherme d'adsorption [58]. Elle offre une étude texturale des solides en fournissant des informations sur la nature des pores, ainsi que le calcul du rayon moyen des pores et de la surface spécifique [59]. Pour cela, la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est utilisée, et elle est exprimée par l'équation suivante :

$$V = \frac{V_m C p}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(\frac{P}{P_0})]} \xrightarrow{\text{Linéarisation}} \frac{p/p_0}{v(1 - p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m} p$$

L'équation est de type **y=ax+b**, On va tracer la courbe  $V = f(P/P_0)$   
 : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression p.

V<sub>m</sub>: volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.

C : constante caractéristique du système gaz/ solide étudié.

P : pression d'équilibre.

P<sub>0</sub> : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure [60].



(a)



(b)

**Figure II.5.** (a) Système de dégazage, (b) Système d'analyse.

**III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**) ou (Scanning Electron Microscopy SEM) est une méthode appropriée pour étudier la topographie des surfaces. Elle repose principalement sur la détection des électrons secondaires qui apparaissent sur la surface sous l'effet d'un très fin pinceau d'électrons primaires. Cela permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ, comme illustré dans la Figure II.6. Les électrons primaires provenant du canon à électron bombardent l'échantillon afin de produire des électrons secondaires de faible énergie. Cependant, ces interactions incluent l'émergence d'électrons rétrodiffusés, l'absorption des électrons primaires et l'émission de photons X [61].

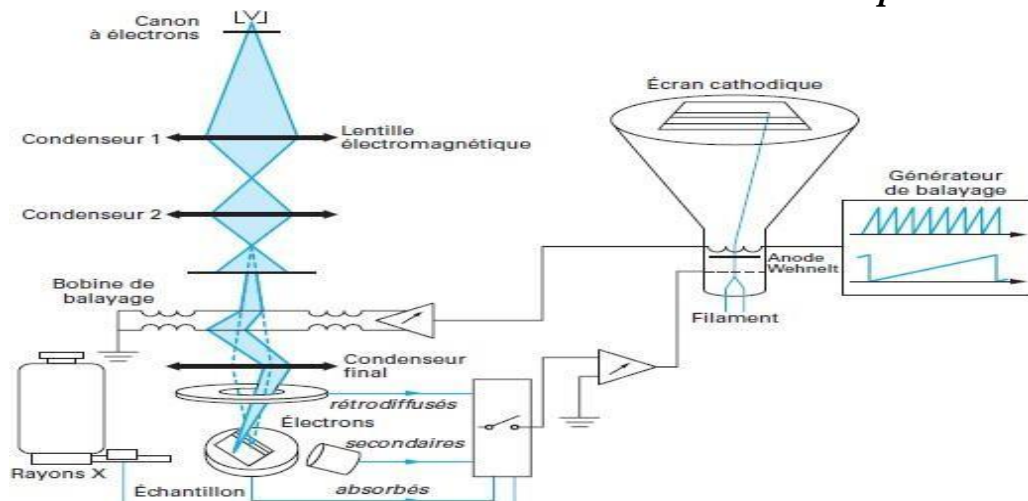


Figure II.6. Schéma d'un microscope électronique à balayage [61].

### III.5. La spectroscopie UV-visible du matériau solide :

L'absorption dans les domaines visible (400-800 nm) et ultraviolet (200-400 nm) est couramment employée afin d'obtenir des données sur la structure électronique des catalyseurs. Grâce à la spectroscopie UV-Visible, il est possible de mesurer l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs, ainsi que leur évolution pendant une réaction [62].



Figure II.7 : L'appareil d'UV- Visible du matériau solide.

## IV. Synthèses des MOFs :

### IV.1. Synthèse Solvothermale de MOF-5 :

Le MOF-5 est synthétisé, d'après la méthode de YAGHI [63], en associant le nitrate de zinc hexahydraté  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (3 g, 11mmol) et l'acide téréphtalique  $H_2BDC$  (0.75g, 4.5 mmol) en présence du diméthyle formamide DMF (100ml) sous agitation magnétique pendant 10 min, et la synthèse se fait dans un autoclave à une température de 100 °C pendant 18h . La filtration consiste à laver les cristaux à plusieurs reprises avec du solvant. On conserve le solide sous DMF sec. La performance s'élève à 35,17 %. Les conditions de synthèse sont résumées dans la figure II.8.

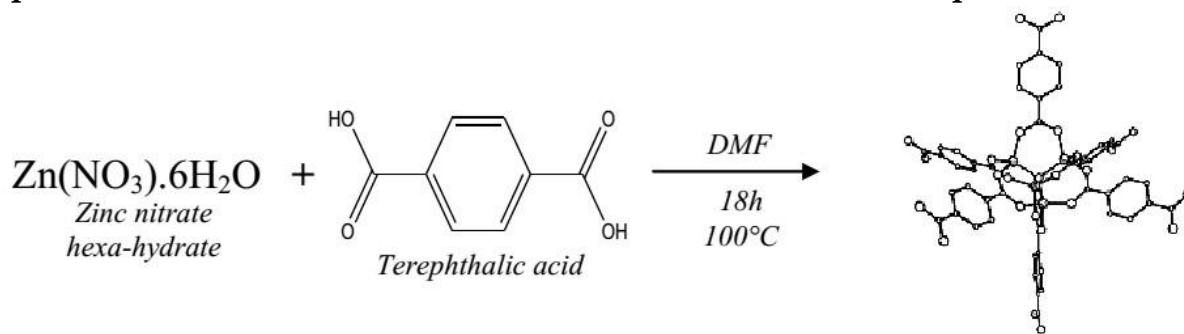


Figure II.8 .Synthèses de MOF-5[64].

#### IV.2. Synthèse Hydrothermale de MIL-100 (Fe) :

MIL100(Fe) a été préparé par la méthode hydrothermale. Le processus de production schématique est illustré sur la Figure (II.9). 5 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et 1,73 g de  $\text{H}_3\text{BTC}$  (rapport molaire 1,5:1) ont été dissous dans 1 g d'eau distillée par sonication pendant 10 min. Ensuite, la solution a été transférée dans un autoclave doublé de Téflon de 100 ml et chauffée dans un four à 160 °C pendant 4 h. Le produit de réaction obtenu a été purifié à l'aide de 100 ml d'eau distillée à 80 °C pendant 2 heures et de 100 ml d'éthanol à 70 °C pendant 3 h. Les produits ont été récupérés par filtration à chaque étape de purification et lavés 3 fois à l'éthanol. Enfin, un solide de type argile a été obtenu par séchage sous vide à 150 °C pendant 12 [65].

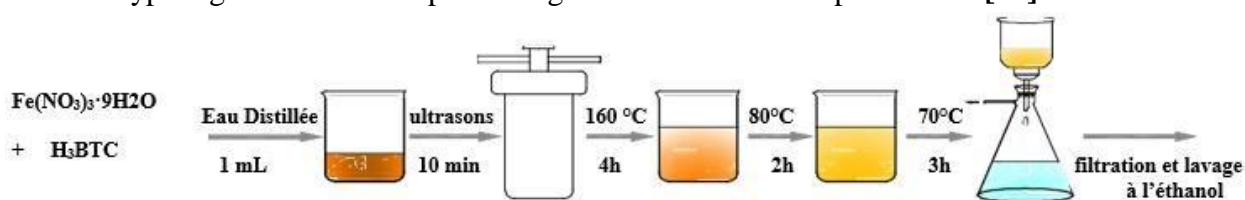


Figure II.9 : Représentation schématique de la procédure de fabrication de MIL-100 (Fe)

#### V. Synthèse des POMs :

##### V. 1. L'acide phosphotungstique $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ : (PW)

Il a été préparé en dissolvant 0,11 mol (36,25 g) de sel de tungstate de sodium di hydraté  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et 0,01 mol (1,42 g) d'hydrogénophosphate di sodique  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  anhydre dans environ 100 mL d'eau. A l'aide d'une plaque chauffante la solution est chauffée à 90 °C jusqu'à la dissolution complète des sels puis refroidie. Le pH de la solution est ajusté à 4,8 par l'ajout de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  concentrés. La solution est remise sous chauffage et agitation jusqu'à l'évaporation de la moitié de volume initial. La séparation de l'hétéropolyanions se fait par l'extraction liquide-liquide en utilisant 80 mL d'acétone. La cristallisation de l'hétéropolyanions se fait par l'évaporation des extraits acétoniques à l'air ambiant pendant 3-4 jours [12, 66].

##### V.2. Synthèse de l'undecatungstophospho(aqua)ruthenate (II) $[\text{PW}_{11}\text{RuO}_{39}]^{5-}$ (PRuW):

## Chapitre II :

## Méthodes expérimentales

Nous avons travaillé par l'inhibiteur synthétisé par Mostapha Zerrouki [67]. Cet hétéropolyanion est synthétisé par la méthode citée dans la littérature [12] . **V.3. Synthèse de  $H_4PW_{11}VO_{40}.8H_2O$  (PVW) :**

3,80 g de  $Na_2HPO_4.12H_2O$  ont été dissous dans 20 mL d'eau distillée puis versé la solution lentement à la solution de tungstate de sodium qui a été préparé en dissolvant 36,3 g de  $Na_2WO_4.2 H_2O$  dans 80 mL d'eau distillée. Du pentoxyde de vanadium (0,91 g,  $V_2O_5$ ) a été dissous dans 10 ml de solution de carbonate de sodium 1 M sous agitation, puis a été ajouté à la solution réactionnelle. Le mélange a été ajusté à pH 2,5 et chauffé en continu à 90 °C pendant 2 h sous agitation. Après le refroidissement de la solution l'hétéropolyanion a été extrait par 30 mL d'éther éthylique. Puis l'extrait est laissé sécher à l'air à température ambiante pendant 3 à 4 jours et enfin le solide est récupéré [68] .

## VI. Synthèse des matériaux hybrides POM@MOFs:

### ➤ Synthèse des matériaux POM@MIL-101(Fe).

Le processus expérimental de POM@MIL-101 est similaire à celui de MIL-101(Fe), sauf que 0,2 g de POM (PW, PVW, PRuW) a été ajouté pendant la synthèse de MIL-101(Fe).

### ➤ Synthèse des composites POM@MOF-5.

Le protocole expérimental du POM@MOF-5 est identique à celui du MOF-5, sauf que 0,2 g de POM (PW, PVW, PRuW) a été incorporé lors de la synthèse du MOF-5.



# *Chapitre III :*

# *Résultats et*

# *discussion*

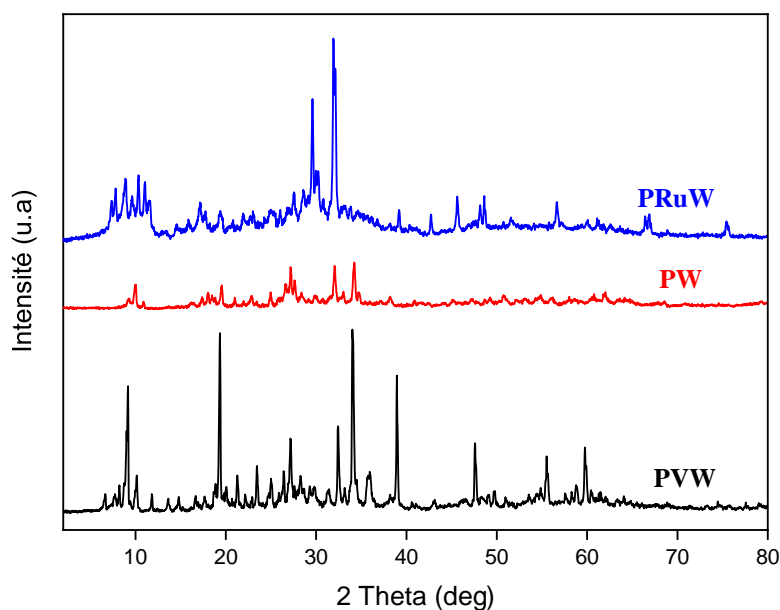
## **I. Introduction :**

En raison du fait que les MOFs sont des matériaux cristallins, la méthode la plus fréquemment employée pour évaluer la structure et le degré de cristallinité du composé est la diffraction de rayons X. Dans le cas où la synthèse offre des cristallites de qualité et de taille adéquates, elle sera effectuée sur monocristal ou sur poudre. On a utilisé la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour obtenir des données sur la structure des matériaux et la répartition chimique des éléments dans le matériau. Généralement, les mesures d'adsorption d'azote à 77K sont effectuées en utilisant la méthode Brunauer, Emmet, Teller (BET) afin de déterminer le volume poreux et la surface spécifique du matériau. Enfin, les techniques de spectroscopies classiques (UV-visible, Raman et Infrarouge) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées au sein du matériau poreux.

## **II. Caractérisations des matériaux préparés :**

### ***II.1. Diffraction des rayons X (DRX)***

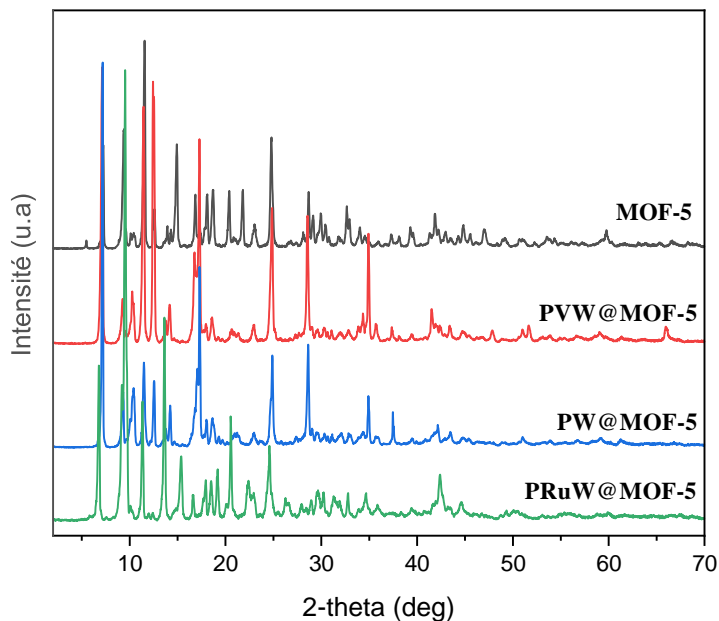
La figure III.1 représente les diffractogrammes des différents polyoxométalates synthétisés. Les angles caractéristiques  $2\theta$  de PVW ( $H_4[PW_{11}VO_{40}] \cdot nH_2O$ ) sont observés entre  $9,29^\circ$ - $19,43^\circ$ - $34,16^\circ$ - $38,99^\circ$ . Les angles caractéristiques  $2\theta$  de PRuW ( $H_4[PW_{11}RuO_{40}]$ ) sont observés entre  $10,28^\circ$  à  $11,10^\circ$  et entre  $29,6^\circ$ - $32,21^\circ$ . Les angles caractéristiques  $2\theta$  des HPAs PW ( $Na_7[PW_{11}O_{39}] \cdot nH_2O$ ) sont observés et compris entre  $10,01^\circ$ - $19,61^\circ$ - $27,32^\circ$ - $32,06^\circ$ - $34,34^\circ$ . Les zones d'angles caractéristiques des trois HPAs appartiennent aux intervalles ( $[7-10^\circ]$ ,  $[16-22^\circ]$ ,  $[25-30^\circ]$ ,  $[33-38^\circ]$ ) et c'est bien les zones caractéristiques des polyoxométalates de type keggin [62].



**Figure III .1:** Diffractogramme DRX de PRuW, PW, PVW.

Les composites de différents MOFs et polyoxométalates, appelés POM@MOF, ont été caractérisés par DRX. Le diffractogramme du MOF-5 (Figure III.2) présente quatre pics de diffraction à environ  $6,8^\circ$ ,  $9,6^\circ$ ,  $13,6^\circ$  et  $15,3^\circ$ , correspondant aux diffractions caractéristiques de  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(2\ 2\ 0)$ ,  $(4\ 0\ 0)$  et  $(4\ 2\ 0)$ , respectivement [69]. Le pic indexé comme  $(4\ 4\ 0)$  suggère le changement de structure cristalline lors de la sorption d'eau, ce qui a donné lieu à un nouveau pic, une observation similaire a également été rapporté par Yang et al [70]. Le diffractogramme montre de nombreux pics qui peuvent être attribués à une structure cubique comme cela a été rapporté par des études de diffraction sur monocristaux [6].

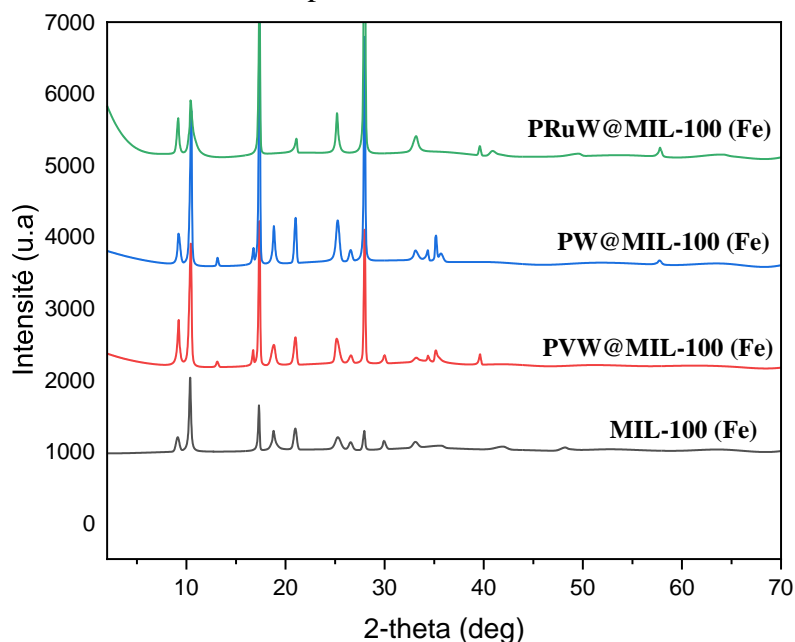
Le diffractogramme DRX des PW@MOF-5 ne présente pas de pics de diffraction clairs de PW, en revanche, tous les PW, PVW, PRuW@MOF-5 ne présentent que les pics de diffraction des MOF-5 respectifs. Les diagrammes de diffraction PRuW@MOF-5 a montré quelques changements dans l'intensité et la position des pics, ce qui indique une incorporation partielle du POM dans la structure des pores du MOF, entraînant une distorsion de la structure en raison de la flexibilité des structures du MOF. Cette distorsion de la structure cristalline est une preuve évidente de l'introduction de POM en raison du bon comportement de gonflement des MOF lorsque des substances sont adsorbées dans le cadre des pores.



**Figure III.2** : Diffractogrammes DRX des matériaux MOF-5 et POM@MOF-5 préparés

La Figure III.3 illustre le diffractogramme DRX de la structure organique-métallique MIL100 (Fe). Le diagramme de diffraction révèle les valeurs de  $2\Theta$  suivantes (333)  $10,04^\circ$ , (428)  $11^\circ$ , (7911)  $18,6^\circ$ , (4814)  $23^\circ$ , (6618)  $25,07^\circ$  et (9321)  $27,9^\circ$  [71]. Les résultats de cette étude indiquent que le cadre organique-métallique a été synthétisé et élaboré avec succès.

Les pics de diffraction du MIL-100 (Fe) impliquent une cristallinité élevée, et les diagrammes DRX sont cohérents avec ceux calculés à partir des données cristallines, indiquant la synthèse réussie du MOF MIL-100 (Fe). Les diagrammes DRX du MIL-100 (Fe) et des matériaux hybrides POM@MIL-100 (Fe) étaient très similaires, ce qui indique que la structure cristalline du MOF a été conservée dans les composites.



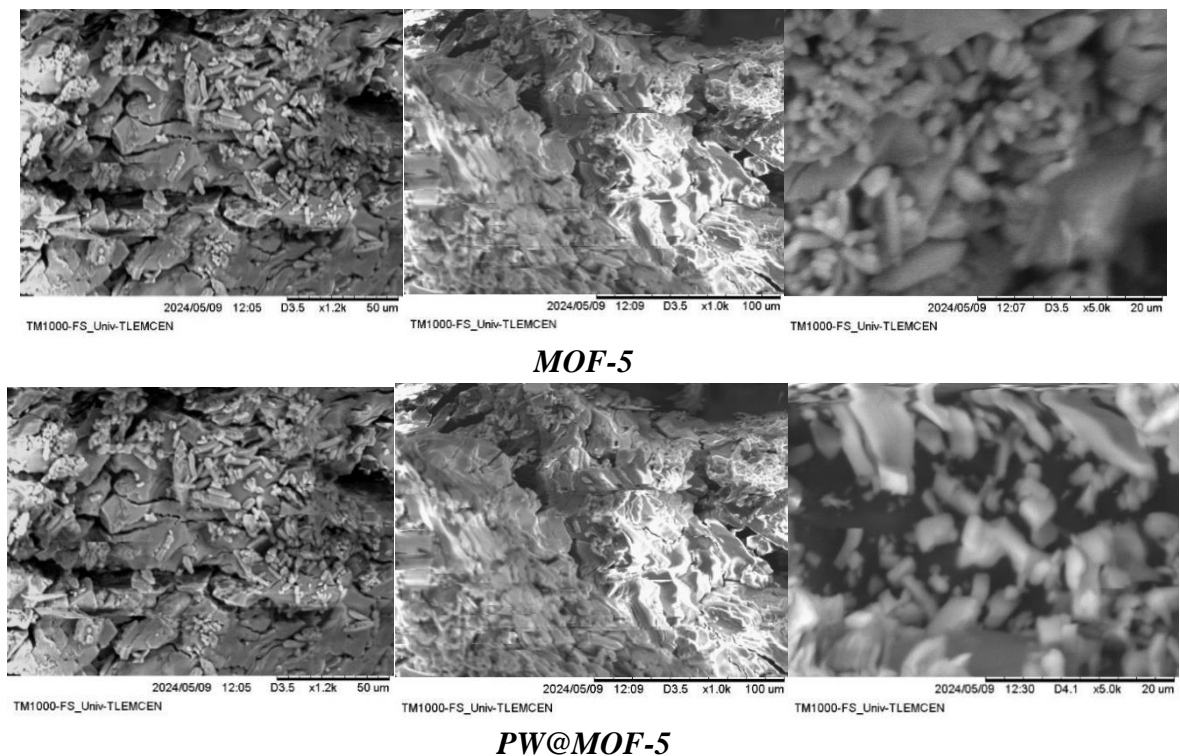
**Figure III.3** : Diffractogrammes DRX des matériaux MIL-100 (Fe) et POM@MIL-100 (Fe) préparés

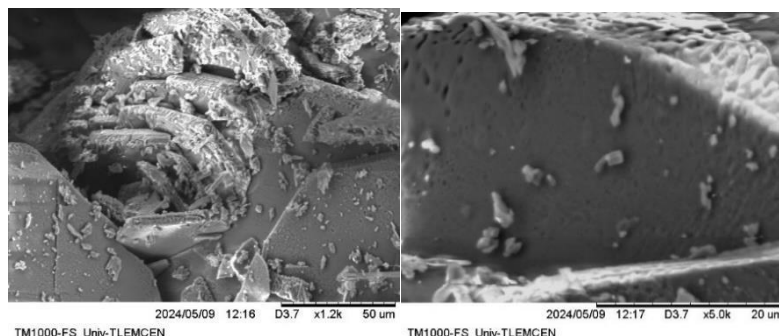
**II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB):**

La morphologie des matériaux préparés est observée au moyen du microscope électronique à balayage (MEB).

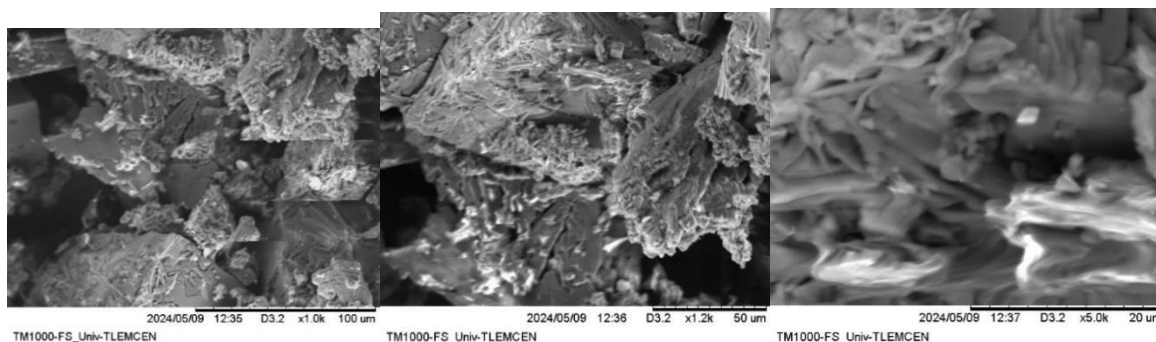
Les images obtenues (Figure III.4) montrent que la MOF-5 et PW@ MOF-5 la forme des particules est ellipsoïdale assimilable à des grains de riz. Les échantillons PVW@MOF-5 et PRuW@MOF-5 sont formées de gros cristaux. Les cristaux de PRuW@MOF-5 sont plus structurés et sont plus cubiques que les cristaux de PVW@MOF-5. L'image MEB des composés POM@MOF-5 n'est pas considérablement différent de la structure de MOF-5, démontrant que l'ajout de POM n'a pas affecté la morphologie du cristal d'origine. Les images de MIL-100 (Fe) et PVW @MIL-100 (Fe) (Figure III.5) montrent qu'ils sont formés par de petites particules irrégulières.

La teneur en tungstène des POM@MOF préparés, déterminée par l'analyse EDX, est récapitulée dans le tableau III.1. La teneur en W dans les POM@MOF est directement liée à la teneur en POM, car le W ne peut provenir que de l'ajout du POM au MOF, de sorte qu'une augmentation de la concentration en W implique une plus grande incorporation de POM. Ces analyses indiquent une incorporation similaire du POM dans les échantillons (PW@MOF-5 et PVW@MOF-5)  $\approx 14\%$ , sauf dans le cas de PVW@MIL-100 (Fe) de 3,7 % de W implique une faible incorporation de PVW dans MIL-100 (Fe). La teneur en W est environ de 18,3 % dans le cas du PRuW@MOF-5 signifie une bonne incorporation.





**PVW@MOF-5**

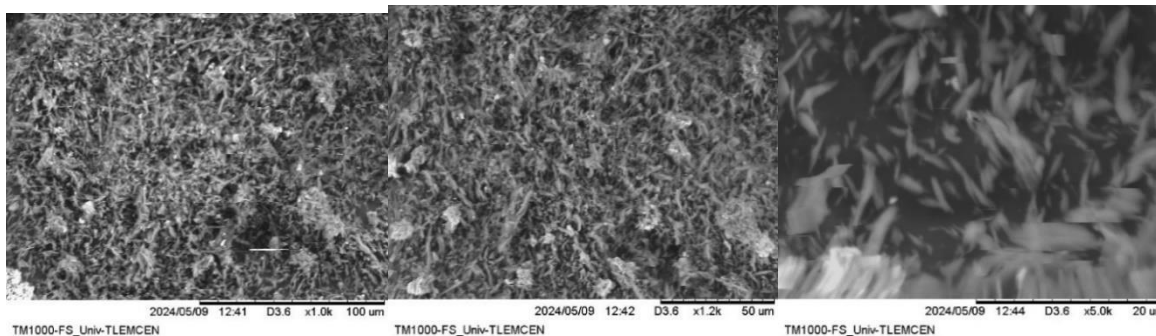


**PRuW@MOF-5**

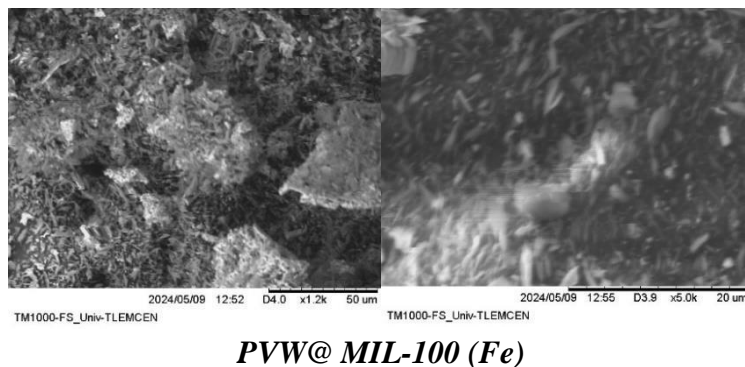
Figure III.4 : Images de microscopie à balayage MEB des matériaux POM@MOF-5.

Tableau III.1. Teneurs en tungstène (POM) déterminées par l'analyse EDX des POM@MOF préparés.

<i>POM@MOF</i>	<i>W (% massique)</i>
PW@MOF-5	13,3
PVW@MOF-5	14,2 ( 28,2 % de V)
PRuW@MOF-5	18,3 (1,2 % de Ru)
PVW@MIL-100 (Fe)	3,7 (3,2 % de V)



**MIL-100 (Fe)**



**PVW@ MIL-100 (Fe)**

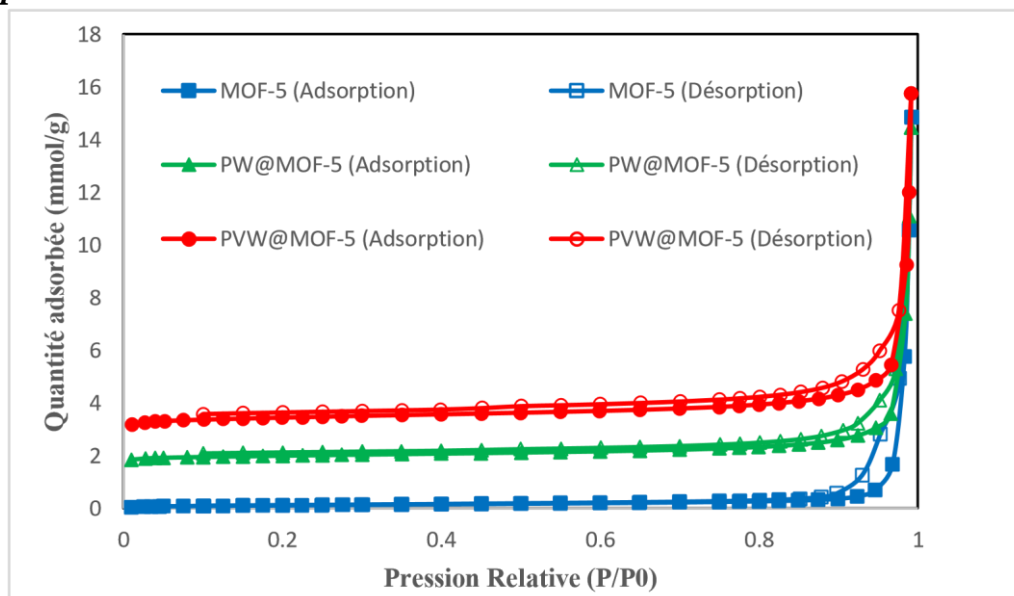
**Figure III.5 :** Images de microscopie à balayage MEB des matériaux POM@MIL-100 (Fe).

### **II.3. Analyse BET :**

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote caractérisées par la surface BET sont illustrées à la figure III.6. La courbe d'adsorption de N<sub>2</sub> des matériaux préparés indique une combinaison des types I et IV avec une boucle d'hystérésis étroite dans la plage de pression relative (P/P<sub>0</sub>) de 0,6 à 1,0. L'absorption lente du gaz N<sub>2</sub> à des P/P<sub>0</sub> relativement faibles indique que les matériaux possèdent à la fois des cages microporeuses et mésoporeuses [72]. En particulier, on peut noter que la surface spécifique du MOF-5, mesurée par la méthode BET, est 2296 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> alors que le volume des micropores est égal à 1.163 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont faiblement plus élevées que celles rapportées dans la littérature [73] mais elles sont quatre fois plus importantes par rapport aux MOF-5 synthétisés à l'échelle semi industrielle [74, 75].

Le MOF-5 et ses matériaux hybrides présentent les caractéristiques d'une structure microporeuse. La surface BET supérieure observée a été attribuée à la nature microporeuse hautement ordonnée du MOF primitif.

Cependant, la surface du PW@MOF-5 et du PVW@MOF-5 est de 1383 et 2367 m<sup>2</sup>/g, respectivement. Une réduction notable de la surface observée pour les composites est due à la charge des POM qui ont pu bloquer de manière significative les pores du MOF parent. La diminution observée du volume des pores des matériaux hybrides prouve l'incorporation réussie des POM dans le MOF-5 de départ. Les résultats BET obtenus sont en accord avec les études précédentes [76].



**Figure III.6** : Isothermes d'adsorption d'azote des matériaux : MOF-5, PW@MOF-5 et PVW@MOF-5

**Tableau III.2** : Comparaison des propriétés texturales des matériaux préparés :

Catalyseur	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{Lang}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{BJH\text{més}}$ ( $cm^3/g$ )	$T_p$ (moy) (nm)
MOF-5	2296	3840	1,243	1,163	0,32	7,12
PW@MOF-5	1383	3720	0,914	0,44	0,059	6,04
PVW@MOF-5	2367	3731	0,802	0,43	0,1	5,68

Surface spécifique par la méthode BET ( $S_{BET}$ ), Surface spécifique par Langmir ( $S_{Lang}$ ), volume des micropores ( $V_{micro}$ ), volume des mésopores ( $V_{BJH\text{mes}}$ ), volume poreux totale à  $P/P_0 = 0,96$  ( $V_{tot}$ ), taille moyenne de pore sont calculés à partir d'isotherme d'adsorption d'azote.

#### **II.4. Infra-Rouge à Transformée de Fourier : a- Les polyoxométalates :**

On peut observer des bandes typiques de la structure de Keggin dans la zone où l'intensité du nombre d'onde est faible, allant de 500 à 1000  $cm^{-1}$  [68].

Chaque polyoxométalate (POM) présente les fréquences vibrationnelles suivantes :  $(P-O_a) > (M-O_d) > (M-O_b-M) > (M-O_c-M)$  avec :  $(M = W, V)$ . Leurs bandes caractéristiques sont citées dans le tableau ci-dessous. Les bandes situées entre 3552 et 1626  $cm^{-1}$  sont attribuées aux liaisons d'étirement O-H et aux vibrations de flexion des liaisons H-O-H.

Il existe 4 types différents d'atomes d'oxygène :

- $O_a$  : atomes O commun entre  $PO_4$  et le groupe tri métalliques  $M_3O_{13}$
- $O_b$  : 12 atomes d'oxygènes attachés avec 2 groupes tri métalliques.

O<sub>c</sub> : atome d'oxygène reliant deux MO<sub>6</sub> octaédriques à l'intérieur du groupe tri métallique.

O<sub>a</sub>: 12 atomes d'oxygènes terminaux.

Tableau III.3: Les bandes caractéristiques des polyoxométalates.

	P-O <sub>a</sub>	M=O <sub>a</sub>	M-O <sub>b</sub> -M	M-O <sub>c</sub> -M	Ru-O	
PW	1096,7	968,6	904,5	744,3	/	M = W
PVW	1085,5	983,6	893,3	780,7	/	M = W, V
PRuW	1056,3	942,9	881,8	750,4	708,5	M = W

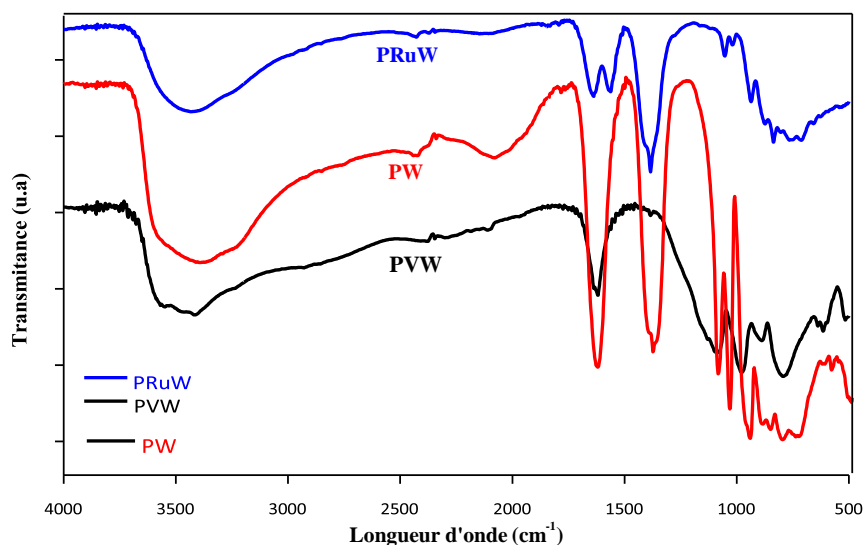


Figure III.7: Spectres IRTF des polyoxométalates préparés

*b- Les matériaux POMs@MOF-5:*

Les spectre IR des matériaux hybrides : MOF-5, PW@MOF-5, PVW@MOF-5 et PRuW@MOF-5 sont présentés dans la figure (III.8).

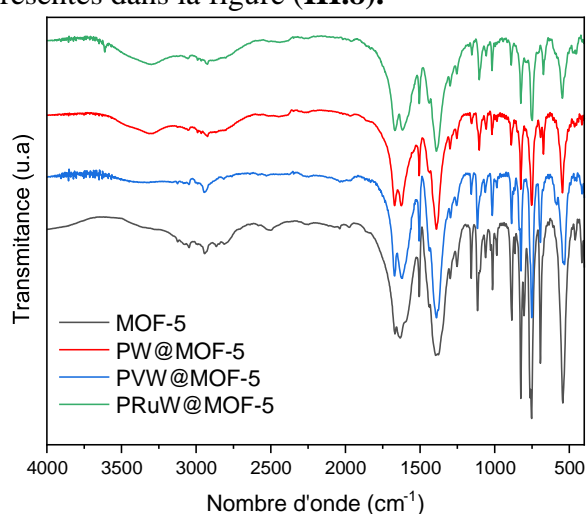


Figure III.8 : Spectres IRTF des matériaux hybrides : MOF-5, PW@MOF-5, PVW@MOF-5 et PRuW@MOF-5

La première région se situe entre 3600 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  et est dominée par une large bande centrée à 3500  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux groupes OH principalement impliqués dans les liaisons hydrogène. La deuxième région se trouve dans l'intervalle de 3100-2850  $\text{cm}^{-1}$ , où des bandes pointues dues aux modes  $\nu(\text{CH})$  aromatiques et aliphatiques du cycle benzène et du DMF sont clairement visibles. Dans cet intervalle, le premier harmonique des vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$  extrêmement intenses pourrait également contribuer. La troisième région se situe entre 2800 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , où de nombreuses bandes dues aux harmoniques et aux modes de combinaison de l'armature MOF5 sont présentes.

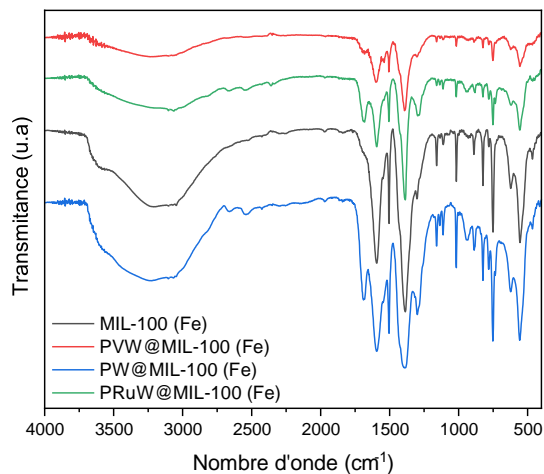
La quatrième région (1650-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) est caractérisée par des bandes très intenses dues aux modes asymétriques et symétriques du carboxylate (doublet Raman à 1600 et 1425  $\text{cm}^{-1}$ ) et par des bandes dues aux modes d'étirement du cycle benzène et aux vibrations de flexion C-H. La cinquième région se situe dans l'intervalle de 1300 à 800  $\text{cm}^{-1}$  et est caractérisée par des modes squelettiques.

- Les bandes qui se situent à 1505  $\text{cm}^{-1}$  et 1610  $\text{cm}^{-1}$  pour le MOF-5 sont attribuées à la vibration de valence asymétrique de  $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$  de carboxylate dans BDC. Tandis que le pic à 1402  $\text{cm}^{-1}$  pour le MOF-5 due à la vibration de valence symétrique du groupement  $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$  de carboxylate dans BDC.
- Dans la région entre 1300 et 690  $\text{cm}^{-1}$ , on observe plusieurs bandes qui peuvent être attribuées aux vibrations de C-H hors plan du BDC.
- La présence du solvant DMF dans les pores entraîne une absorption caractéristique du groupement C-N à 1060  $\text{cm}^{-1}$  pour le MOF-5.

En comparant les différentes fréquences des groupes caractéristiques, on constate la disparition de la bande caractéristique large et intense du O-H entre 2500 et 3340  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres IR, ce qui confirme la déprotonation complète de l'acide téréphtalique et la formation du polymère. Ces spectres IR montrent également les fréquences d'absorption du solvant DMF caractérisées par la vibration du C=O à 1656  $\text{cm}^{-1}$  et la vibration du C-N à 1105  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *c- Les matériaux POMs@MIL 100 (Fe) :*

Les spectres IRTF de MIL-100(Fe) synthétisé sont donnés respectivement dans la figure III.9. On peut observer que le MIL-100 (Fe) a une pureté plus élevée en raison de la disparition de la vibration d'étirement C=O autour de 1605  $\text{cm}^{-1}$ , qui appartiennent généralement au  $\text{H}_3\text{BTC}$  résiduel au-delà de la réaction. La bande à 3204  $\text{cm}^{-1}$  dû à l'eau OH correspondante ne peut être trouvé que dans le MIL-100 (Fe) et les composites le pic à 1732  $\text{cm}^{-1}$  dénote les vibrations d'étirement C=O du groupe ester, qui a agi comme matériau d'emballage pour le capsulage des matériaux à changement de phase. Le pic à 1622  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux groupes carboxylate, qui fournit une interaction entre l'ion  $\text{COOH}$  et l'ion Fe. Alors que les bandes à 1392  $\text{cm}^{-1}$  sont principalement dues au groupe symétrique-COOH. Deux autres pics à 750  $\text{cm}^{-1}$  principalement dus aux vibrations de flexion C-H du benzène. Le pic à 476  $\text{cm}^{-1}$  vibrations d'étirement est causé par FeO.



**Figure III.9 :** Spectres IRTF des matériaux hybrides : MIL-100 (Fe), PW@ MIL-100 (Fe), PVW@ MIL-100 (Fe) et PRuW@ MIL-100 (Fe)

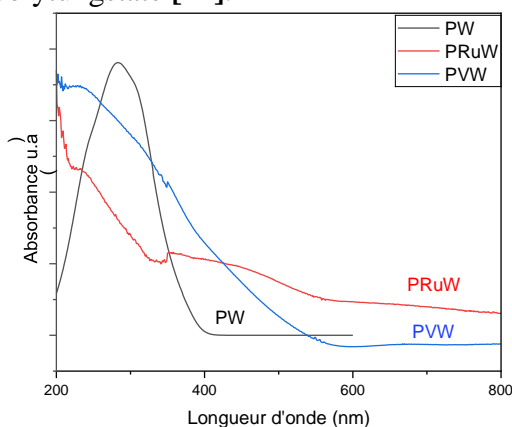
### II.5. UV-visible en réflexion diffuse :

L'UV-visible en réflexion diffuse fournit des informations supplémentaires sur la substitution d'ions dans les unités Keggin. Le spectre d'absorption de transfert de charge de la plupart des polyanions non réduites apparaît dans la zone de 200 à 500 nm.

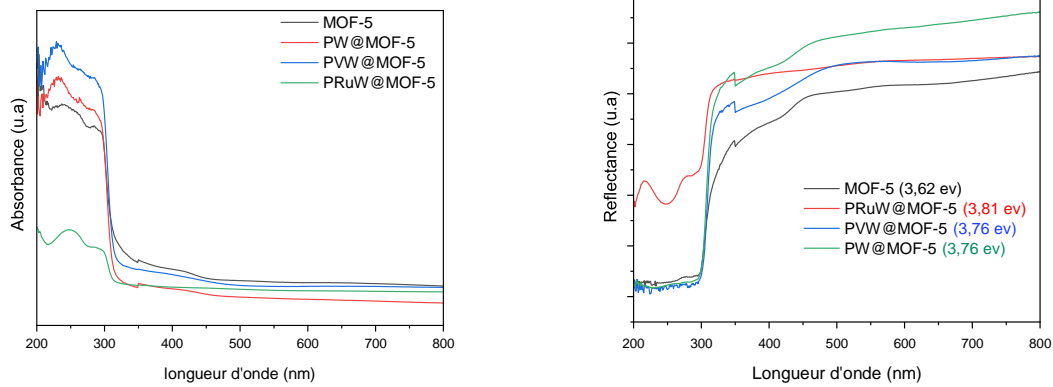
Les spectres UV en réflexion diffuse des polyoxométalates et les matériaux hybrides POMs@MOFS sont présentés dans les Figures (III.10 - III.11).

Le spectre d'UV-visible en réflexion diffuse de PW montre une absorption à 270 nm due au transfert de charge  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$  dans le cas où les atomes W sont localisés dans W-O-W entre le bord partageant les octaèdres  $WO_6$  [12].

Dans PRuW, une forte bande d'absorption à 246 nm est attribuée au transfert de charge  $W \leftarrow O$  et une faible bande d'absorption à 360 nm correspond à la transition  $^1A_g \leftarrow ^1T_{2g}$  indique une coordination du champ octaédrique du cation Ru(III) et ceci peut être assigné au ruthenium qui est en interaction avec polytungstate [12].



**Figure III.10:** Spectres UV-visible en RD des polyoxométalates préparés



**Figure III.11:** Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse et estimation de l'énergie de la bande interdite optique des matériaux préparés.

La capacité à capter la lumière dans le spectre solaire est une autre propriété fondamentale d'un photocatalyseur. D'un point de vue pratique, les liants organiques doivent absorber la lumière dans la région visible. Les matériaux à base de MOF visent à faciliter le transport des électrons et à augmenter la durée de vie des paires électrons-houilles photogénérées [77]. L'absorption de la lumière dans la région visible est marquée par une faible valeur de bande interdite (énergie de Gap) ( $E_g$  \* 2,6-3,8 eV) du photocatalyseur (**Figure III.11**). Les MOF et les matériaux hybrides POM@MOF peuvent être utilisés pour la photodégradation des polluants organiques sous le spectre solaire [78]. Une autre stratégie couramment utilisée pour améliorer la réponse à la lumière visible est l'utilisation de liens organiques conjugués ou fonctionnalisés par des amines, qui améliorent le transfert électronique et la formation de porteurs de charge [79].

# *Conclusions générales*

## ***Conclusions générales***

Le développement de nouveaux catalyseurs est une étape nécessaire pour relever ce défi. De nombreux paramètres doivent être pris en considération lors du développement de nouveaux catalyseurs, notamment leur efficacité, leur sélectivité et leur stabilité. L'objectif de cette mémoire de master était donc, grâce aux propriétés uniques des Metal Organic Frameworks (MOFs) et des polyoxométalates, de développer de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour des applications ultérieures dans la réduction de la corrosion des pipelines et la dégradation des polluants organiques par la photocatalyse.

Dans le premier chapitre, une recherche bibliographique a été faite sur la synthèse d'une nouvelle classe de matériaux organométalliques hybrides très poreux qui s'engagent dans diverses applications pour leur grande capacité d'adsorption, ce sont aussi de très bons catalyseurs, ils permettent également de séparer des produits chimiques ainsi que de stocker des gaz.

La description de la synthèse des matériaux organométalliques (MOF-5 et MIL 100 (Fe)), les différents polyoxométalates de structure Keggin (PW, PVW et PRuW) et les matériaux hybrides POM@MOF est évoquée dans le deuxième chapitre, ainsi que les différentes caractérisations.

Nous avons déduit grâce aux spectres obtenus par l'analyse Infra-rouge que la structure de la POM@MOF-5 est la même que celle de la MOF-5 et que la structure du POM@MIL-100 (Fe) est la même que celle du MIL-100 (Fe).

L'étude de la morphologie des matériaux organométalliques (MOF-5, MIL 100 (Fe) et des matériaux hybrides (POM@MOF) par la Diffraction des Rayons X (DRX) montre qu'il est possible d'aboutir à des structures exfoliées/intercalées. Les images obtenues avec le MEB montrent que MOF -5 a la forme des cristaux cubiques en leur donnant une forme plus irrégulière. Les matériaux préparés présentent des surfaces spécifiques très importantes. En résumé, une série de POM substitués par des métaux de transition ont été encapsulés dans une matrice MOF par une simple réaction en une seule étape, ce qui a donné naissance aux matériaux hybrides POM@MOF avec des propriétés texturales et structurales importantes. La formation de composites permet de créer un catalyseur dont l'activité est supérieure à celle des matériaux individuels. La stratégie de modification vise à surmonter les faiblesses des MOF et POM non modifiés. Ces matériaux sont des candidats appropriés pour l'inhibition de la corrosion et pour la dégradation des polluants organique.

## References

- [1] L. Zhai, H. Li, Polyoxometalate–Polymer hybrid materials as proton exchange membranes for fuel cell applications, *Molecules*, 24 (2019) 3425.
- [2] Y. Zhang, Y. Liu, D. Wang, J. Liu, J. Zhao, L. Chen, State-of-the-art advances in the syntheses, structures, and applications of polyoxometalate-based metal–organic frameworks, *Polyoxometalates*, 2 (2023) 9140017.
- [3] Z. Huang, G. Zhang, L. Wang, A. Song, J. Hao, Cubic liquid crystals of polyoxometalatebased ionic liquids, *Langmuir*, 36 (2020) 3471.
- [4] H. An, E. Wang, Y. Li, Z. Zhang, L. Xu, A functionalized polyoxometalate by hexanuclear copper–amino acid coordination complexes, *Inorganic Chemistry Communications*, 10 (2007) 299.
- [5] F. Nouar, G. Mouchaham, C. Serre, Metal-Organic Frameworks (MOFs)-Fabrication, propriétés et applications, *Metal-Organic Frameworks (MOFs)-Fabrication, propriétés et applications*, (2021) 1.
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *nature*, 402 (1999) 276.
- [7] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 341 (2013) 1230444.
- [8] W. Salomon, Incorporation de polyoxométallates dans des matériaux hybrides de type MOFs pour des applications en magnétisme et en électrocatalyse, Thèse de doctorat, Université Paris Saclay (COMUE), 2016.
- [9] L. Parent, Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates: applications à l'électro-catalyse, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2015.
- [10] J. Sun, S. Abednatanzi, P. Van Der Voort, Y.-Y. Liu, K. Leus, POM@ MOF hybrids: synthesis and applications, *Catalysts*, 10 (2020) 578.
- [11] G. Paille, Immobilisation de Polyoxométallates dans des Metal-Organic Frameworks pour la Photocatalyse Hétérogène, Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2019.
- [12] S. BOUDJEMA, Synthèse des polyoxométalates à base de Vanadium et/ou de Ruthénium. Application aux réactions d’oxydations, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2015.
- [13] T. Aziez, G. Haddadi, Synthèse, caractérisation et application catalytique des hétéropolysels de type kegginn, Mémoire de master, Université de Tizi-Ouzou, 2016. [14] S.G. Telfer, What are these things called MOFs?, *ChemInform*, 41 (2010) 134.
- [15] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 191.
- [16] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.i. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 2334.
- [17] O. Farha, A. ö. Yazaydın, I. Eryazici, CD Malliakas, BG Hauser, MG Kanatzidis, ST Nguyen, RQ Snurr and JT Hupp, *Nat. Chem*, 2 (2010) 944.
- [18] B.F. Hoskins, R. Robson, Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *Journal of the American Chemical Society*, 111 (1989) 5962. [19] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *nature*, 423 (2003) 705.

- [20] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'keeffe, O.M. Yaghi, Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal–organic carboxylate frameworks, *Accounts of chemical research*, 34 (2001) 319.
- [21] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, *Science*, 300 (2003) 1127.
- [22] X. Liu, Y. Zhang, C. Wang, H. Mao, X. Du, H. Cheng, J. Zhuang, Highly crystalline MIL100 (Fe) nanoparticles prepared from ferrous salts and applications in photodegradation of organic dyes, *Journal of Materials Engineering*, 46 (2018) 127.
- [23] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores, *Chemical Communications*, (2007) 2820.
- [24] R. Canioni, C. Roch-Marchal, F. Sécheresse, P. Horcajada, C. Serre, M. Hardi-Dan, G. Férey, J.-M. Grenèche, F. Lefebvre, J.-S. Chang, Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100 (Fe), *Journal of materials chemistry*, 21 (2011) 1226.
- [25] G. Chen, X. Leng, J. Luo, L. You, C. Qu, X. Dong, H. Huang, X. Yin, J. Ni, In vitro toxicity study of a porous iron (III) metal–organic framework, *Molecules*, 24 (2019) 1211.
- [26] E.A. Flügel, A. Ranft, F. Haase, B.V. Lotsch, Synthetic routes toward MOF nanomorphologies, *Journal of materials chemistry*, 22 (2012) 10119.
- [27] M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A.W. Thornton, I. Imaz, D. MasPOCH, M.R. Hill, New synthetic routes towards MOF production at scale, *Chemical Society Reviews*, 46 (2017) 3453. [28] H. Zhang, J. Nai, L. Yu, X.W.D. Lou, Metal-organic-framework-based materials as platforms for renewable energy and environmental applications, *Joule*, 1 (2017) 77.
- [29] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thunemann, K. Rademann, F. Emmerling, Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 5216.
- [30] N.A. Khan, S.H. Jhung, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction, *Coordination Chemistry Reviews*, 285 (2015) 11.
- [31] J.P. Mehta, T. Tian, Z. Zeng, G. Divitini, B.M. Connolly, P.A. Midgley, J.C. Tan, D. Fairen-Jimenez, A.E. Wheatley, Sol–Gel synthesis of robust metal–organic frameworks for nanoparticle encapsulation, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1705588.
- [32] C. Vaitsis, G. Sourkouni, C. Argiris, Metal organic frameworks (MOFs) and ultrasound: a review, *Ultrasonics sonochemistry*, 52 (2019) 106.
- [33] M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude, I. Díaz, Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources, *Green Chemistry*, 17 (2015) 1500.
- [34] H. Reinsch, “Green” synthesis of metal-organic frameworks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016) 4290.
- [35] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-S. Ahn, ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chemical Engineering Journal*, 271 (2015) 276.
- [36] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A.-A. Quoineaud, G.D. Pirngruber, Comparison of the behavior of metal–organic frameworks and zeolites for hydrocarbon separations, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 8115.

- [37] J.J. Berzelius, Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns, *Annalen der Physik*, 82 (1826) 369.
- [38] J. Keggin, The structure and formula of 12-phosphotungstic acid, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144 (1934) 75.
- [39] S. Omwoma, C.T. Gore, Y. Ji, C. Hu, Y.-F. Song, Environmentally benign polyoxometalate materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 286 (2015) 17.
- [40] Y. Cao, Q. Chen, C. Shen, L. He, Polyoxometalate-based catalysts for CO<sub>2</sub> conversion, *Molecules*, 24 (2019) 2069.
- [41] A. Misra, K. Kozma, C. Streb, M. Nyman, Beyond charge balance: counter-cations in polyoxometalate chemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 596.
- [42] B. Huang, D.-H. Yang, B.-H. Han, Application of polyoxometalate derivatives in rechargeable batteries, *Journal of materials chemistry A*, 8 (2020) 4593.
- [43] D. Liu, D. Zou, H. Zhu, J. Zhang, Mesoporous metal–organic frameworks: synthetic strategies and emerging applications, *Small*, 14 (2018) 1801454.
- [44] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science*, 309 (2005) 2040.
- [45] X.-X. Li, D. Zhao, S.-T. Zheng, Recent advances in POM-organic frameworks and POMorganic polyhedra, *Coordination Chemistry Reviews*, 397 (2019) 220.
- [46] E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues, *nature*, 430 (2004) 1012.
- [47] F.H. Aidoudi, D.W. Aldous, R.J. Goff, A.M. Slawin, J.P. Attfield, R.E. Morris, P. Lightfoot, An ionothermally prepared  $S = 1/2$  vanadium oxyfluoride kagome lattice, *Nature chemistry*, 3 (2011) 801.
- [48] H.Y. An, E.B. Wang, D.R. Xiao, Y.G. Li, Z.M. Su, L. Xu, Chiral 3D architectures with helical channels constructed from polyoxometalate clusters and copper–amino acid complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 904.
- [49] R.-G. Cao, S.-X. Liu, Y. Liu, Q. Tang, L. Wang, L.-H. Xie, Z.-M. Su, Organic–inorganic hybrids constructed by Anderson-type polyoxoanions and copper coordination complexes, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 49.
- [50] H.j. Pang, C.j. Zhang, J. Peng, Y.h. Wang, J.q. Sha, A.x. Tian, P.p. Zhang, Y. Chen, M. Zhu, Z.m. Su, Two New Helical Compounds Based on Pitch-Tunable Keggin Clusters, *Wiley Online Library*, 2 (2009) 9140017.
- [51] D.-Y. Du, J.-S. Qin, T.-T. Wang, S.-L. Li, Z.-M. Su, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, X.-L. Wang, E.-B. Wang, Polyoxometalate-based crystalline tubular microreactor: redox-active inorganic–organic hybrid materials producing gold nanoparticles and catalytic properties, *Chemical Science*, 3 (2012) 705.
- [52] J.-X. Liu, X.-B. Zhang, Y.-L. Li, S.-L. Huang, G.-Y. Yang, Polyoxometalate functionalized architectures, *Coordination Chemistry Reviews*, 414 (2020) 213260.
- [53] D.-Y. Du, J.-S. Qin, S.-L. Li, Z.-M. Su, Y.-Q. Lan, Recent advances in porous polyoxometalate-based metal–organic framework materials, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 4615.
- [54] O.K.M. Tayeb, Techniques d’analyse, Polycoie de cours, Université El-oued, 2023.

- [55] M. Borella, Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [56] F. Serna, J. Lagneau, J.-M. Carpentier, La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, *Chim. Nouv.*, (2014)1.
- [57] S. Boudjema, M. Zerrouki, A. Choukchou-Braham, Experimental Design for Modeling and Multi-response Optimization of Catalytic Cyclohexene Epoxidation over Polyoxometalates, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65 (2018) 435.
- [58] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187 (2001) 3.
- [59] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97 (2019) 2781.
- [60] D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner, The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas, *Surface Technology*, 4 (1976) 121.
- [61] H. PAQUETON, J. RUSTE, Microscopie électronique à balayage Principe et équipement, *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, (2006).
- [62] S. BOUDJEMA, Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène, Thèse de doctorat, Université Abou Bar Belkaid Tlemcen, 2015.
- [63] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, 295 (2002) 469.
- [64] S. Bennabi, M. Belbachir, Synthesis and Characterization of a new hybrid material (MOF5/Mag-H+) based on a Metal-Organic Framework and a Proton Exchanged Montmorillonite Clay (Maghnite-H+) as catalytic support, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (2017) 4391.
- [65] P. Hou, M. Qin, S. Cui, K. Zu, Preparation and characterization of metal-organic framework/microencapsulated phase change material composites for indoor hygrothermal control, *Journal of Building Engineering*, 31 (2020) 101345.
- [66] C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourne, C. Tourne, Tungsten-183 NMR: a complete and unequivocal assignment of the tungsten-tungsten connectivities in heteropolytungstates via two-dimensional tungsten-183 NMR techniques, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 7059.
- [67] M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, I. Rekkab-Hammoumraoui, Synthesis, characterization and optimization of heterogeneous catalytic cyclohexene oxidation by tungstophospho (aqua) ruthenate via the fractional factorial design methodology, *New Journal of Chemistry*, 42 (2018) 16287.
- [68] X. Tong, N. Tian, W. Zhu, Q. Wu, F. Cao, W. Yan, Synthesis, crystal structure and conductive performance of tungstovanadophosphoric heteropoly acid H<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>·8H<sub>2</sub>O, *Journal of Alloys and compounds*, 544 (2012) 37.
- [69] Z. Zhao, Z. Li, Y. Lin, Adsorption and diffusion of carbon dioxide on metal-organic framework (MOF-5), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10015. [70] Q. Yang, M. Zhang, S. Song, B. Yang, Surface modification of PCC filled cellulose paper

- by MOF-5 (Zn 3 (BDC) 2) metal–organic frameworks for use as soft gas adsorption composite materials, *Cellulose*, 24 (2017) 3051.
- [71] Y. Ding, B. So, J. Cao, F. Langenhorst, L. Wondraczek, Light Delivery, Acoustic Read-Out, and Optical Thermometry Using Ultrasound-Induced Mechanoluminescence and the Near-Infrared Persistent Luminescence of CaZnOS: Nd<sup>3+</sup>, *Advanced Optical Materials*, 11 (2023) 2300331.
- [72] C.X.C. Lin, S.Z. Qiao, C.Z. Yu, S. Ismadji, G.Q.M. Lu, Periodic mesoporous silica and organosilica with controlled morphologies as carriers for drug release, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 213.
- [73] J.L. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, Hydrogen sorption in functionalized metal–organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 5666. [74] B. Panella, M. Hirscher, Hydrogen physisorption in metal–organic porous crystals, *Advanced Materials*, 17 (2005) 538.
- [75] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 105.
- [76] C. Ji, Y. Ren, H. Yu, M. Hua, L. Lv, W. Zhang, Highly efficient and selective Hg (II) removal from water by thiol-functionalized MOF-808: Kinetic and mechanism study, *Chemical Engineering Journal*, 430 (2022) 132960.
- [77] R. Abazari, A.R. Mahjoub, Amine-functionalized Al-MOF#@ yx Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO: a visible light-driven nanocomposite with excellent photocatalytic activity for the photo-degradation of amoxicillin, *Inorganic Chemistry*, 57 (2018) 2529.
- [78] L. Chen, H.-F. Wang, C. Li, Q. Xu, Bimetallic metal–organic frameworks and their derivatives, *Chemical Science*, 11 (2020) 5369.
- [79] A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. Bedia, D. Dionysiou, J. Rodríguez, C. Belver, Mixed Ti-Zr metal-organic-frameworks for the photodegradation of acetaminophen under solar irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 253 (2019) 253.

## ملخص:

يتكون العمل المنجز من تصنيع المواد المعدنية العضوية (MOF-5 و MIL 100 (Fe)) بطريقتين (المذيبات الحرارية والمائية)، وبولي أوكسوميتالات مختلفة من بنية (Keggin) ، PVW وPW وPRuW لإنشاء مواد هجينة POM جديدة @ تم تحليل MOF باستخدام تقنيات مختلفة (DRX) ، IR ، SEM ، UV-Visible ، BET) ، POM@MOF ، polyoxometallates، (الإطار المعدني العضوي) MOFs الكلمات المفتاحية: سولفوثيرمال، الحرارية المائية

## Résumé:

Le travail réalisé consiste à synthétiser des matériaux organométalliques (MOF-5 et MIL 100 (Fe)) par deux méthode (Solvothormal et Hydrothormal), et les différents polyoxoméталates de structure Keggin (PW, PVW et PRuW) pour crée des nouveaux matériaux hybrides POM@MOF, analysée à l'aide diverse technique (DRX, IR, MEB, UV-Visible, BET)

Mots clés : MOFs (Métallo - organique Framework), polyoxoméталlates, POM@MOF

Solvothormal, Hydrothormal

## Abstract:

The work carried out consists of synthesizing organometallic materials (MOF-5 and MIL 100 (Fe)) by two methods (Solvothormal and Hydrothormal), and the different polyoxometalates of Keggin structure (PW, PVW and PRuW) to create new POM hybrid materials @MOF, analyzed using various techniques (DRX, IR, SEM, UV-Visible, BET)

Keywords: MOFs (Metallo-organic Framework), polyoxometallates, POM@MOF

Solvothormal, Hydrothormal