



HAL
open science

**Sur la mise en oeuvre de composés de coordination
tétraédriques pour l'élaboration d'architectures
supramoléculaires nanoporeuses : synthèse,
caractérisation et propriétés zéolitiques d'édifices
hétérométalliques ou hybrides**

Inhar Imaz

► **To cite this version:**

Inhar Imaz. Sur la mise en oeuvre de composés de coordination tétraédriques pour l'élaboration d'architectures supramoléculaires nanoporeuses : synthèse, caractérisation et propriétés zéolitiques d'édifices hétérométalliques ou hybrides. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT : . tel-00010844

HAL Id: tel-00010844

<https://theses.hal.science/tel-00010844>

Submitted on 31 Oct 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° Ordre: 2956

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Inhar IMAZ

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**Sur la mise en œuvre de composés de coordination tétraédriques pour
l'élaboration d'architectures supramoléculaires nanoporeuses :
Synthèse, caractérisation et propriétés zéolitiques d'édifices
hétérométalliques ou hybrides**

Thèse soutenue le 7 Février 2005

Après avis de :

M. WAIS HOSSEINI

Professeur

Rapporteur

J.-J. BONNET

Professeur

Rapporteur

Commission d'examen envisagée :

M. WAIS HOSSEINI, Professeur, Université Strasbourg I

Rapporteur

J.-J. BONNET, Professeur, Université Toulouse III

Rapporteur

G. FERREY, Professeur, Université de Versailles

Examineur

D. ASTRUC, Professeur, Université Bordeaux I

Examineur

C. DELMAS, Directeur de Recherche, Université Bordeaux I

Examineur

J.-P. SUTTER, Chargé de Recherche, Université Bordeaux I

Examineur

A Marianne.

Amari eta Aitari.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Groupe des Sciences Moléculaires à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR 9048) avec le soutien financier du Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Jean Etourneau et Monsieur Claude Delmas, ancien et actuel directeurs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein de leur institut de recherche. Je voudrais en particulier remercier Monsieur Claude Delmas pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury de thèse.

J'adresse toute ma gratitude à Messieurs Mir Wais Hosseini, Professeur à l'université Strasbourg III, et Jean-Jacques Bonnet, Professeur à l'université Toulouse III et directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination, pour avoir bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Messieurs Gérard Férey, Professeur à l'université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines et directeur de l'Institut Lavoisier, et Didier Astruc, Professeur à l'université Bordeaux I, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et avoir donné un regard critique et avisé sur ce travail.

Jean-Pascal Sutter, Chargé de Recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination de l'université Toulouse III, a encadré cette thèse durant ces trois années. Je voudrais lui exprimer ici toute ma gratitude autant pour ses compétences scientifiques que pour ses qualités humaines exceptionnelles. L'attention dont il a fait preuve à mon égard, son engouement pour la recherche, et son ouverture d'esprit sont sans aucun doute des exemples à suivre. Je suis extrêmement fier d'avoir travaillé avec lui. Je n'oublierai jamais les discussions, près de la paillasse, le lundi soir... Si la moitié des idées que nous avons dessinées marchent....

J'exprime toute ma reconnaissance à Georges Bravic, Chargé de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, et à Philippe Guionneau, Maître de Conférences, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans ma découverte de la cristallographie.

Je ne pourrai oublier ces années passées dans le Groupe des Sciences Moléculaires. Merci à tous ceux que j'ai côtoyé au sein de cette magnifique équipe, pour leur bonne humeur, leur tolérance envers ce basque que je suis, leur soutien et la bonne ambiance qui a régné et qui règne encore. En particulier je voudrais remercier, Nathalie Daro, voisine de paillasse, toujours à l'écoute (sauf quand elle travaille avec du BuLi) et disponible, pour ses qualités humaines exceptionnelles, Mathieu Marchivie, collègue et ami de bureau, pour son soutien, José Sanchez (un zumo de naranja acerca a la gente, suerte majó), Chiara, pour ces cours d'italien (j'ai du apprendre deux mots pas plus), Corine, pour les discussions musicales, Cédric, pour sa disponibilité sans limite, mais aussi Olivier, Jean-François, Daniel, Silvia, Oscar, Patrick et plutôt deux fois qu'une, Georges et Philippe.

Un grand merci à tous mes amis de l'Institut, dans le désordre : Stan, Eric, Mona, Nicolas, Mathieu, Sébastien, Eva et Olivier, Véronique, Frédéric, Dominique, Roger, Anne, Isabelle, Carine, Fabienne, Virginie, Fabrice, Sébastien, Lydia, Cécile, Sandy, Julien.

Eta orain euskaraz. Azkenean. Lehenik et behin nere gurasoak bihotzez eskertu nahi nituzke, beraien sustengu et laguntzarentzat. Beraiei esker iritsi naiz honaino eta asko zor diet.

Milesker nere betiko lagunei, Andoni, Lontzi, Xabier, Ioritz, orain arte pasa ditugun momentu onentzat eta beriziki etorriko direnentzat. Ez ahantz "somos el futuro de Euskadi!!"

Et pour finir merci à celle à qui je dois énormément d'heures volées par le labo et sans qui tout est plus difficile. Tout simplement merci d'avoir été là avec moi.

Table des matières

Introduction générale	1
Glossaire	5
Chapitre I: Des charbons actifs aux polymères de coordination poreux	11
I. Les différents types de composés adsorbants connus	13
I.1. Les charbons actifs	13
I.2. Les zéolites	14
I.3. Les aluminophosphates et dérivés.....	16
II. Un nouveau type de matériau poreux : les réseaux métallo-organiques	17
II.1. Des zéolites inorganiques aux architectures supramoléculaires	17
II.2. Les nouvelles structures métallo-organiques	19
II.3. Les composés poreux métallo-organiques : état de l'art.....	20
II.3.1. Les carboxylates.....	21
II.3.1.1. L'acide téréphtalique (p-bdc).....	21
II.3.1.2. Les SBU-s (Secondary Building Units).....	23
II.3.1.3. Les autres carboxylates	27
II.3.2. Les N-donneurs	28
II.3.2.1. Les réseaux à 4 connexions.....	29
II.3.2.2. Les coordinations en forme de T et tétraédrique	33
II.3.3. Les cyanures.....	35
II.3.3.1. Les extensions organométalliques	36
II.3.3.2. Les clusters.....	37
II.3.3.3. Les ligands plus longs	38
II.3.4. D'autres types de ligand.....	39
II.3.4.1. Les ligands mixtes N-donneurs et carboxylates.....	39
II.3.4.2. Les porphyrines.....	41
II.3.4.3. Encore des ligands	42
III. Propriétés et applications potentielles	43
III.1. Le classement des matériaux poreux	43
III.2. Généralités sur l'adsorption.....	44
III.3. Rigidité et stabilité du réseau.....	45
III.4. Les propriétés d'adsorption des microporeux	47
III.4.1. Le stockage de gaz.....	48
III.4.2. Le cas du stockage de l'hydrogène.....	49
III.5. L'échange d'ions	49
III.6. La conversion ou la catalyse.....	50
IV. Bilan et objectifs	51
Références	59
Chapitre II: Les briques moléculaires	69
I. Quelques généralités sur les briques moléculaires	71
II. Les briques $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ($M = U^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{4+}$)	73
II.1. $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$	74

II.2. Les briques $\{\text{Zr}-(\text{C}_2\text{O}_4)_x\}$	75
II.2.1. $\text{K}_6\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7$	75
II.2.2. Les complexes $[\text{H}_2\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4]$ et $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	76
II.2.3. Commentaires	80
II.3. $\text{K}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	81
III. Les ligands chloranilate et dihydroxybenzoquinone	83
III.1. Synthèse des briques $\text{K}_4\text{Zr}(\text{CA})_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	85
III.2. La structure $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	87
III.3. Le réseau bidimensionnel $\text{K}_4\text{Zr}(\text{CA})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	89
IV. Conclusion	91
Références	93
Chapitre III : Les architectures hétérométalliques poreuses	95
I. Le contexte de l'approche	97
II. Les architectures hétérométalliques poreuses	99
II.1. Le $\text{K}_2\text{CdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100
II.1.1. Synthèse	100
II.1.2. Description de la structure	102
II.2. $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	103
II.2.1. Synthèse	103
II.2.2. Description de la structure	105
II.3. Le $(\text{Cat})\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cat= NH_4^+ , K^+).....	107
II.3.1. Synthèse	107
II.3.2. La structure du $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	109
II.3.3. La structure du $(\text{NH}_4)\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	110
II.4. Les associations avec $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$	111
II.4.1. Description de la structure $\text{K}_2\text{MnZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	112
III. D'autres associations	115
III.1. Le $\text{Ba}[\text{K}\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115
III.1.1. Synthèse.....	116
III.1.2. Description de la structure	117
III.1.3. Commentaires	118
III.2. Les briques dérivées de la dihydroxybenzoquinone.....	119
III.2.1. Association $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4$ avec Mn^{II}	119
III.2.2. Association de $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4$ et Er^{III}	121
III.2.3. Commentaires	122
III.3. Commentaires	122
IV. Conclusion	123
Références	125
Chapitre IV : Les architectures hybrides	127
I. La liaison H : un bon ciment pour des architectures supramoléculaires	129
II. Les phénylènediamines	132
II.1. Synthèse	133
II.2. Structures	133
II.2.1. La structure de PPOxZr	133
II.2.2. La structure de MPOxZr	137

II.3. Commentaires	139
III. Les modules pyridinium	140
III.1. La 4,4'-bipyridine	140
III.2. Le dipyridilium-éthane	144
III.2.1. Synthèse	144
III.2.2. Description de la structure	144
III.3. La N,N'-diOxybipyridine	147
III.3.2. Synthèse	147
III.3.3. Description de la structure $[K(NO\text{Bipy}_2\text{H}_3)\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	148
IV. D'autres modules organiques	152
V. Conclusion	153
Références.....	155
Chapitre V: L'étude préliminaire des propriétés de porosité.....	157
I. Stabilité du réseau et porosité après désolvatation	159
I.1. L'analyse thermogravimétrique	161
I.2. Stabilité et évolution du réseau chimique	163
I.2.1. Les composés de 1 ^{ère} génération	163
I.2.2. Les composés de 2 ^{ème} génération	166
I.2.3. Les composés de 3 ^{ème} génération	169
I.3. Etude de la flexibilité d'une architecture poreuse	173
II. Vide potentiel et surface spécifique.....	176
II.1. Porosité potentielle calculée par Platon	177
II.2. Porosité et surface spécifique potentielles calculées par Cerius2	178
II.3. Détermination de la surface spécifique selon Seki ^[12]	180
III. Les mesures d'adsorption d'azote	183
III.1. Théorie de Langmuir	183
III.2. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (Théorie BET) : adsorption multimoléculaire	184
III.4. La technique de mesure : volumétrie ou manométrie d'adsorption	185
III.5. Résultats.....	186
III.6. Commentaires	187
IV. Les propriétés d'adsorption	188
IV.1. La réadsorption de l'eau	188
IV.2. L'adsorption de méthanol et d'éthanol.....	190
IV.3. L'adsorption d'hydrogène	191
IV.3.1. Contexte.....	191
IV.3.2. La mesure	194
IV.3.3. Résultats	194
IV.3.4. Commentaires.....	196
V. Conclusion	196
Références.....	198
Chapitre VI: Partie expérimentale.....	201
I. Généralités	203
II. Synthèse des briques.....	208

III. La synthèse des briques intermédiaires	212
IV. Synthèse des architectures hétérométalliques	216
V. Synthèse des architectures hybrides	219
Références.....	224
<i>Conclusion générale</i>.....	225
<i>Annexes</i>	229

Introduction générale

Introduction générale

Depuis leur découverte par Axel Crönstedt en 1756, les zéolites, sans doute les matériaux poreux les plus connus, sont devenues incontournables dans des domaines aussi divers que la pétrochimie, les détergents, le traitement des déchets, etc... Leurs structures particulières, parcourues par des canaux leur confèrent des propriétés exceptionnelles de catalyse, d'échange d'ions ou encore d'adsorption de gaz pour ne citer que les plus importantes. Dans l'intérêt d'améliorer ces performances, la recherche de nouveaux composés poreux n'a cessé depuis cette découverte.

Une des approches les plus prometteuses envisagées ces dernières années consiste à utiliser la chimie supramoléculaire. Fondée sur l'association de molécules par le biais de liaisons non-covalentes, la chimie supramoléculaire, « la chimie par-delà la molécule », vise à réaliser des édifices aux propriétés chimiques, physiques ou topologiques exploitables. Ainsi, à partir de briques, ou modules moléculaires variés, des architectures de composition, de dimensionnalité ou de topologie différente seront construites.

La grande majorité des édifices poreux issus de cette nouvelle approche, sont des polymères de coordination, résultat de l'association directe entre un ligand organique et un ion métallique. Mais d'autres modules peuvent être envisagés. C'est ce à quoi nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse. Nos travaux ont porté sur l'utilisation de composés de coordination préformés, des « complexes-ligands », constitués d'un métal entouré de ligands susceptibles de se lier avec un autre module, un ion, par exemple. Grâce à cette association entre modules complémentaires, des structures étendues sont générées. L'objectif de ce travail a été de valider cette nouvelle voie. La démarche que nous avons suivie débute par la conception et la synthèse de ces briques. Celles-ci sont ensuite associées à d'autres modules en des architectures supramoléculaires nanoporeuses. Nous nous sommes enfin penchés sur la stabilité et les propriétés d'adsorption de gaz de ces nouveaux matériaux.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres. Dans le premier chapitre, nous proposons une vue d'ensemble des polymères de coordination poreux décrits à ce jour dans la

bibliographie. Nous les avons organisés en fonction de leurs constitutions, de leurs structures ou de leurs propriétés.

A partir de cet état des lieux, la seconde partie est consacrée au choix, à la synthèse et à la description des briques avec lesquelles nous avons travaillé tout au long de cette étude.

Nous décrivons dans un troisième chapitre, la synthèse et les structures des nouvelles architectures hétérométalliques que nous avons construites à partir de l'association entre les briques moléculaires et des ions de métaux.

Dans la quatrième partie, nous nous intéressons à une nouvelle famille d'architectures supramoléculaires. Celle-ci fait intervenir des cations organiques qui, associés aux briques tétraédriques développent des édifices hybrides.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit est consacrée à une étude préliminaire des propriétés des architectures synthétisées. Plusieurs études (thermogravimétriques, cristallographiques, BET...) nous permettent de mettre en évidence, les stabilités et évolutions structurales ainsi que les propriétés d'adsorption de ces composés.

Glossaire

Glossaire

- Adb:** 4,4'-azodibenzoate
Atc: 1,3,5,7-adamantanetetracarboxylate
azpy: 4,4'-azopyridine
Bdc: benzenedicarboxylate
Bz: benzoate
bedt-ttf: bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène
ben: benzène
bpcah: N,N'-bis(3-pyridinecarboxamide)1,6-hexane
bpdc: 4,4'-biphenyldicarboxylate
bpydc: dicarboxy-4,4'-bipyridine
bpm: 2,2'-bipyrimidine
3-bpo: 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole
4-bpo: 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole
bpp: 1,3-bis(4-pyridyl)propane
bptp: 4,6-bis(2'-pyridylthio)pyrimidine
bpy: bipyridine
4,4'-bpz: 3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-bipyrazolyl
btb: 4',4'',4'''-benzène-1,3,5-triyl-tribenzoate
btc: benzènetricarboxylate
btcc: acide 1, 2, 4, 5 tetracarboxybenzenoïque.
C₄-bpy: 1,4-bis-(4-pyridyl)butadiyne
ca: chloranilate
chq: calix [4]hydroquinone
ctc : cis ,cis -1,3,5-cyclohexanetricarboxylate
dabco: 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane
def: N,N'-diethylformamide
dma: N,N'-diméthylacetamide
dmf: diméthylformamide
dmpyz: 2,5-diméthylpyrazine
dms: diméthylsulfoxyde
dpe: 1,2-di(4-pyridyl)éthylène
dpethy: 1,2-di(4-pyridyl)éthyne
dpyg: 1,2-di(4-pyridyl)glycol
edtpn: éthylènediaminetétrapropionitrile
eg: éthylèneglycol
hat: 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène
Hbpc: bis(2-pyridylcarbonyl)amine
Hdhbc: acide 5-dihydroxybenzoïque
Hdimto: 4,6-di(1-imidazolyl)-1,3,5-triazine-2-one
Hmt: Hexaméthylènetétramine
Hpymo: 2-hydroxypyrimidine
H₆-tta: 4,4',4''-tris(N,N'-bis(4-carboxyphenyl)amino)triphénylamine
im: imidazole
in: isonicotinate
ndc: 2,6-naphthalenedicarboxylate
1,5-nds: 1,5-naphthalenedisulfonate
ohphz: 1,2,3,4,6,7,8,9-octahydrophenazine
ox: oxalate
pa: acide 4-pyridil propanoïque
pbaOH: 2-hydroxy-1,3-propylènebis(oxamate)
1,2-pd: 1,2-propandiol
pda: 1,4-phenylendiacétate
2,5-pdc: 2,5-dicarboxy pyridine
3,5-pdc: 3,5-dicarboxy pyridine
phz : phenazine
pia: N -pyridylisonicotinamide
pna: N -pyridylnicotinamide
ptmtc: radical tris(2,3,5,6-tétrachloro-4-carboxyphenyl)méthyl
py: pyridine
pyre: diazapyrène
Py₂O: oxybispyridine
Py₂S: thiobispyridine
3-pySO₃: 3-pyridinesulfonate
pyz: pyrazine
pzdc: 2,3-dicarboxypyrazine
salphdc: N ,N phénylènebis (salicylidèneiminedicarboxylate)
suc: succinate
tcnb: 1,2,4,5-tétracyanobenzène
tcpp: tétra(4-carboxyphényl)porphyrine
tc-ttf: tétra(carbonyl)tétrathiafulvalène
4-teb: 1,3,5-tris(4-éthynylbenzonitrile)benzène
thf: tétrahydrofurane
tib: tétrakis(imidazolyl)borate
tol: toluène
tpt: 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine
tpthio: 2,3,4,5-tétra(4-pyridyl)thiophène
ttp: tris(o-phénylènedioxy)cyclotriphosphazène
tphb: 1,3,5-tris(diphénylphosphanyl)benzène
dpyg: 1,2-di(4-pyridyl)-glycol
4,4'-bipy: 4,4'-bipyridine

T(p-OH)PP : 5,10,15,20-tétra (4-hydroxy)

phényl porphyrine

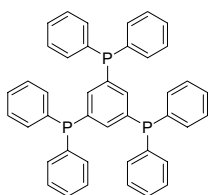
Me₂CO: Acétone

MeOH: Méthanol

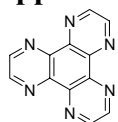
EtOH: Ethanol

Dmf: Diméthylformamide

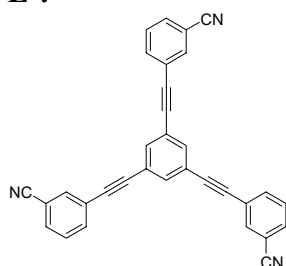
tphb:



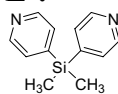
tpp:



L³:

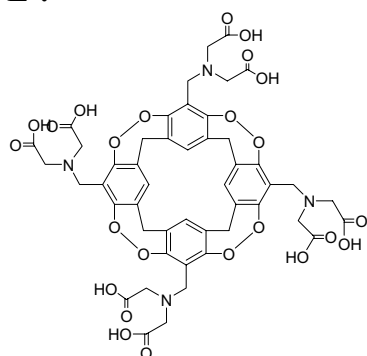


L⁴:

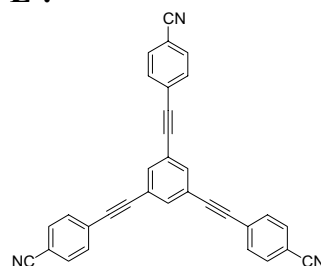


bis(4-pyridyl)diméthylsilane (Me₂Si(4-Py)₂)

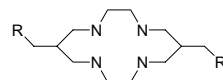
L¹:



L²:



L⁵:

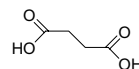


L^{5a}:

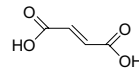


L^{5b}: -CH₃

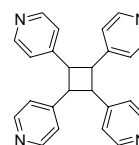
L⁶:



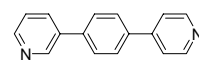
L⁷:



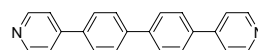
4,4'-tpcb:



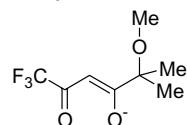
L⁸



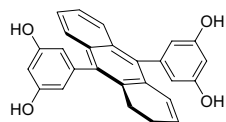
L⁹



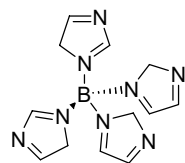
L¹⁰:



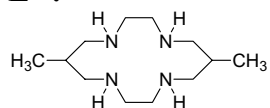
L¹¹:



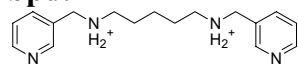
L¹²:



L¹³:



bpd:



N,N'-bis(3-pyridylmethyl)-1,5-diaminopentane

***Chapitre I: Des charbons actifs aux polymères de
coordination poreux***

Chapitre I : Des charbons actifs aux polymères de coordination poreux

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

I. Les différents types de composés adsorbants connus

I.1. Les charbons actifs

Le charbon actif est historiquement parlant le premier matériau adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans l'Égypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe ou tout composé organique en général, suivie d'une étape d'activation.

L'activation du composé original peut se faire selon deux procédés :

- L'activation physique, comprend deux phases. La première phase, dite de carbonisation ou de pyrolyse a pour but l'élimination des composés organiques dans la structure du charbon. Les atomes restants se regroupent en feuillets aromatiques. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Néanmoins, le produit obtenu par cette pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire. A cet effet, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à haute température. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique

(entre 500 et 3000 m².g⁻¹), alors que le composé original n'a qu'une surface spécifique faible (entre 50 à 250 m².g⁻¹).

- L'activation chimique consiste à imprégner le charbon par des corps tels que ZnCl₂ ou H₃PO₄. Le mélange est ensuite calciné. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » élémentaires de graphite. L'espace entre ces cristallites constitue la microporosité du charbon, et l'aspect aléatoire de la distribution de taille des pores rend la sélectivité du matériau très faible.

Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont nombreuses, et vont du traitement des eaux à la décoloration de liquides organiques (sucres...) en passant par la purification de l'air. N'oublions pas surtout, pour les chimistes organiciens, les réactions catalysées par le Pd/carbone où le graphite sert de support à des ions Pd.

1.2. Les zéolites

Les zéolites sont des minéraux poreux, découverts par A. F. Crönstedt, minéralogiste suédois (qui découvrit aussi le Nickel), en 1756. Le nom de zéolite est dérivé de la capacité du solide à conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. A. F. Crönstedt observa que des molécules étaient libérées des minéraux à des températures largement supérieures à 100 °C, ainsi le cristal semblait bouillir. Le nom de zéolite est ainsi tiré du grec *zein* -bouillir- et *lithos* -pierre.

D'un point de vue de sa composition et de sa structure, une zéolite est un assemblage cristallin de cages d'aluminosilicates cristallisés, ayant une structure constituée de tétraèdres interconnectés, chacun consistant en 4 atomes d'oxygène emprisonnant un cation (habituellement Si ou Al). La maille élémentaire est un assemblage dans des proportions variables de tétraèdres, d'oxydes d'aluminium [AlO₄]⁵⁻ et d'oxyde de silicium [SiO₄]⁴⁺, connectés entre eux par les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺) et l'ensemble s'organise finalement selon la formule M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]·zH₂O.

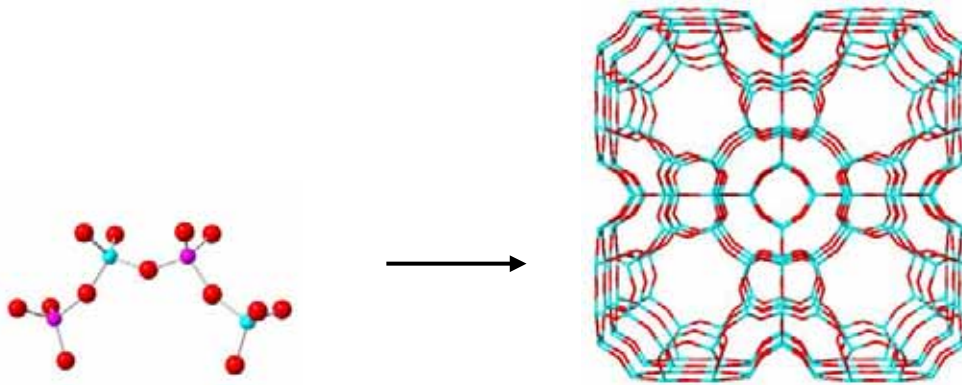


Figure 1.1 : Description d'une zéolite a) tétraèdres interconnectés AlO_4 , SiO_4
b) vue d'une zéolite

L'organisation cristalline de plusieurs tétraèdres élémentaires en anneaux confère au matériau des propriétés poreuses spécifiques. En effet, les anneaux ont des ouvertures de tailles définies, jouant ainsi un rôle de barrière empêchant l'entrée aux molécules de taille trop importante dans les cages. Le matériau peut donc être employé comme un tamis moléculaire. La dimension des pores est variable selon la taille (et donc la nature) du cation compensant la valence des tétraèdres originels.

Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires de zéolites ont été répertoriées. Elles ont été classées suivant un code à trois lettres par l'*International Zeolite Association* ^[1]. A titre d'exemple, FAU représente la famille de matériaux ayant une structure de type faujasite. La taille des pores de ces zéolites varie entre 2.5 Å, dans le cas des sodalites dont les ouvertures sont constituées de 6 sites Si/Al, et 10 Å, dans le cas de l'aluminosilicate UTD-1 (abréviation de University of Texas at Dallas-1), qui a elle 14 sites Si/Al^[2].

Leur structure particulière confère à ce type de matériau de nombreuses propriétés qui leur ouvrent un large éventail d'applications. L'intérêt industriel pour les zéolites est issu des excellentes propriétés d'échange d'ions à l'état hydraté, mais aussi par des capacités d'adsorption, et de l'activité catalytique des zéolites déshydratées. C'est pour cette raison que les plus grandes découvertes sur les synthèses des nouvelles zéolites ont été faites au sein de laboratoires industriels, comme MOBIL, l'Union Carbide Association, British Petroleum et Chevron. Actuellement, la production pour un usage commercial des zéolites s'élève à un million de tonnes par an, des matériaux servant essentiellement à la catalyse (craquage des alcanes, isomérisation du xylène) et dans les détergents. Le tableau 1.1 répertorie les propriétés les plus importantes des zéolites.

Propriétés et applications actuelles

Echange d'ions dans les zéolites déshydratées

- Détergeant
- Adoucisseurs d'eau
- Nourriture pour animaux
- Traitement des déchets radioactifs (Ex. : Cs et Sr par la clinoptilolite)

Tamis moléculaires

- Séparation des gaz (N_2 et O_2 avec Li-LSX)
- Agents de séchage (air conditionné)
- Élimination du soufre du gaz naturel
- Séparation des HFC (remplaçant des CFC)

Catalyse

- Craquage (pour l'essence), dérivées des zéolites Y
 - Isomérisation du xylène H-ZSM-5
 - Isomérisation du butène H-FER
 - Méthanol à la gasoline H-ZSM-5
 - Phénol à hydroquinone- titanosilicates
 - Réactions denox-Cu-ZSM-5, Co-FER
-

Tableau 1.1 : Les propriétés exploitées des zéolites classiques^[3]

1.3. Les aluminophosphates et dérivés

Plus récemment, l'intérêt s'est porté sur l'exploration de nouvelles familles de réseaux inorganiques ouverts. Les aluminophosphates ($AlPO_4$) furent considérés en premier, par analogie avec les aluminosilicates. En effet, $AlPO_4$ est isoélectronique avec SiO_2 et peut être considéré comme un analogue des atomes du groupe III et IV. Il existe sept variétés allotropiques du $AlPO_4$ qui correspondent à des polymorphes de la silice^[4]. Dans ces matériaux, l'aluminium et le phosphore ont un environnement tétraédrique analogue à la silice dans le silicate. C'est ainsi qu'en 1982, la synthèse d'une nouvelle famille de « tamis moléculaires », la famille des aluminophosphates (avec un rapport Al/P = 1), fut publiée par une équipe de chercheurs de l'Union Carbide Corporation^[5]. Depuis cette année, de nombreux systèmes, essentiellement des aluminophosphates mais aussi des phosphates de

gallium, béryllium, zinc, manganèse, cobalt et de fer (cations divalents qui peuvent adopter une coordination tétraédrique avec l'oxygène), ont été répertoriés^[3].

La plupart des aluminophosphates sont des microporeux (avec des pores inférieurs à 20 Å) qui présentent des propriétés d'adsorption, après désorption des molécules de solvant qui occupent les canaux. Généralement, pour les autres métallophosphates cités précédemment, les canaux ne résistent pas à l'évacuation.

II. Un nouveau type de matériau poreux : les réseaux métallo-organiques

Les matériaux inorganiques que nous avons décrits jusqu'ici représentent l'énorme majorité des solides poreux utilisés actuellement par l'industrie. Néanmoins, depuis une dizaine d'années maintenant, une nouvelle classe de matériaux a fait son apparition, les MOF (Metal-Organic Frameworks). Ces édifices font intervenir des molécules organiques liées à des ions métalliques. Il s'agit généralement de polymères de coordination.

II.1. Des zéolites inorganiques aux architectures supramoléculaires

Le premier exemple de composé de coordination présentant des propriétés d'inclusion date de 1897, lorsque Hofmann découvre le composé $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[6]. Bien que la structure ait été déterminée quelques années plus tard^[7-9], Hofmann observe déjà à cette époque une inclusion de molécules au sein du réseau et surtout une sélectivité de taille de la molécule « invitée » lors de la formation du clathrate. Depuis, de nombreux composés d'« inclusion » « piégeant » des molécules en leur sein ont été structurellement caractérisés et les interactions hôtes-visiteurs ont été très étudiées^[10].

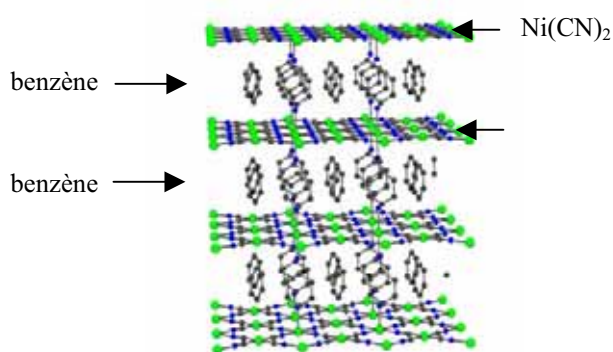


Figure 1.2: Le composé d'inclusion $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[9]

Cependant, jusqu'aux années 1990, très peu de ces réseaux métallo-organiques ont été étudiés d'un point de vue de la porosité, de l'échange d'ions ou de la stabilité thermique. Le développement de cette étude trouve son origine en 1979 avec les travaux de Graveriau, Garnier et Hardy lesquels déterminent la structure cristalline du premier « hexacyanoferrate zéolitique », de formule $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ^[11], composé connu pour ses propriétés d'échangeurs d'ions.^[12, 13]

Quelques années auparavant, Schmidt et son groupe de l'Institut Weizmann^[14], utilisent pour la première fois le terme de « crystal engineering » pour décrire la réaction de photo-dimérisation de l'acide cinnamique et ses dérivés. L'idée est simple, le contrôle de la topochimie par la cyclisation activée par excitation photochimique n'est possible que si la double liaison de l'oléfine est « bloquée » par l'arrangement cristallin à une distance adéquate pour que la réaction puisse se faire. Schmidt écrit : *“The systematic development of our subject will be difficult if not impossible until we understand the intermolecular forces responsible for the stability of the crystalline lattice of organic compounds: a theory of the organic solid state is a requirement for the eventual control of the molecular packing arrangement. Once such a theory exists we shall, in the present context of synthetic and mechanistic photochemistry, be able to ‘engineer’ crystal structures having intermolecular contact geometries appropriate for chemical reaction, much as, in other contexts, we shall construct organic conductors, catalysts etc.”*

Il faudra attendre les années 80 pour que ces deux études, celle de Graveriau et Schmidt, se croisent et connaissent une « deuxième naissance ». Les travaux de Etter sur l'organisation des molécules organiques par les liaisons H et de J.-M. Lehn sur la chimie supramoléculaire^[15-19] ouvrent une nouvelle voie dans la conception et la construction de matériaux cristallins à propriétés ciblées relevant ainsi le défi lancé par la phrase provocatrice de Maddox^[20] : *“One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solid from a knowledge of their chemical compositions”*.

II.2. Les nouvelles structures métallo-organiques

Dans ce nouveau contexte, au début des années 90, la chimie de coordination est devenue une approche incontournable pour la construction et la prédiction de réseaux étendus. Les travaux de Wells, durant les années 80^[21, 22], servent de référence et de point de départ même s'ils concernent surtout des composés inorganiques. Wells a défini les structures cristallines par rapport à leur topologie, il les réduit à une série de points (des nœuds) pouvant présenter une certaine géométrie (tétraédrique, octaédrique, trigonale...) qui sont connectés à d'autres points. Ces structures simplifiées qui peuvent être prédites, seront soit de simples polyèdres (dimension 0) soit des réseaux infinis (mono-, bi-, ou tridimensionnels).

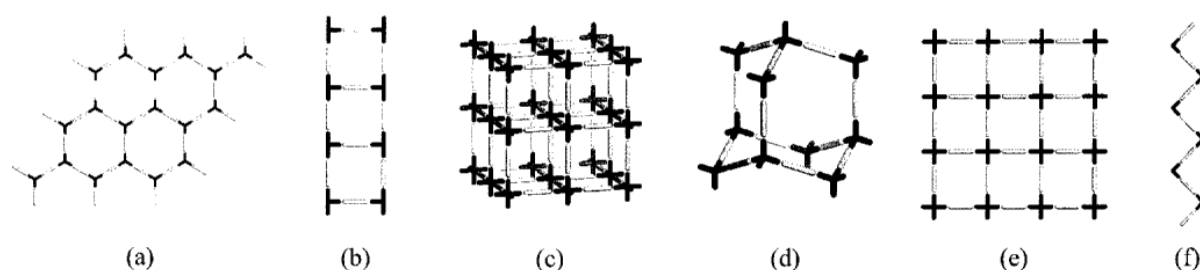


Figure 1.3: Quelques exemples de réseaux

En 1986, Robl^[23] et puis Robson^[24-28] en 1990 extrapolent l'approche de Wells aux composés métallo-organiques et aux polymères de coordination. Les ions de métaux deviennent des nœuds qui sont interconnectés par des ligands organiques « espaceurs », les liaisons covalentes ou ioniques deviennent des liaisons de coordination entre des métaux accepteurs (acides de Lewis) et des ligands donateurs d'électrons (bases de Lewis). Ainsi, suivant les principes de Wells, des structures issues de composants *a priori* complexes (molécules organiques) se simplifient en réseaux de nœuds interconnectés par des espaceurs. Comme pour les structures minérales, les composés de coordination peuvent être décrits par des principes géométriques simples. Pour les réseaux réguliers, le terme (n,p) fut introduit par Wells, où p représente le nombre de liaisons établies par chaque nœud et n le nombre de nœuds constituant le circuit le plus petit. Par exemple, dans la Figure 1.3, le réseau *a* est un réseau type $(6,3)$. Un nœud établit 3 liaisons, et 6 nœuds constituent le circuit le plus petit.

Dans cette même Figure 1.3, sont représentées quelques structures simples qui peuvent être générées à partir de ces nœuds et ces « espaceurs ». Le premier exemple de Robson est, d'ailleurs, une illustration parfaite de cette approche^[28]. Ce dernier réétudié par

diffraction X sur monocristal les composés $\text{Cd}(\text{CN})_2$ et $\text{Zn}(\text{CN})_2$ dont il confirme la structure de type diamant « étirée » (tétraèdres $\text{M}(\text{CN})_4$ interconnectés) et il synthétise le composé $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{CuZn}(\text{CN})_4]$ qui présente lui aussi une structure similaire.

Les premiers poreux métallo-organiques, issus de cette nouvelle approche, apparaissent peu de temps après avec Moore et Robson^[29]. Ils montrent qu'un choix adéquat du ligand organique et de l'ion métallique, aboutit à l'association spontanée de ces modules en un réseau infini. Ainsi, comme le montre Moore, l'association spontanée entre l'ion Ag^+ et le 1,3,5-tricyanobenzène aboutira à un réseau lamellaire constitué du polymère de coordination $[\text{Ag}(1,3,5\text{-tricyanobenzène})]$ (Figure 1.4)^[10].

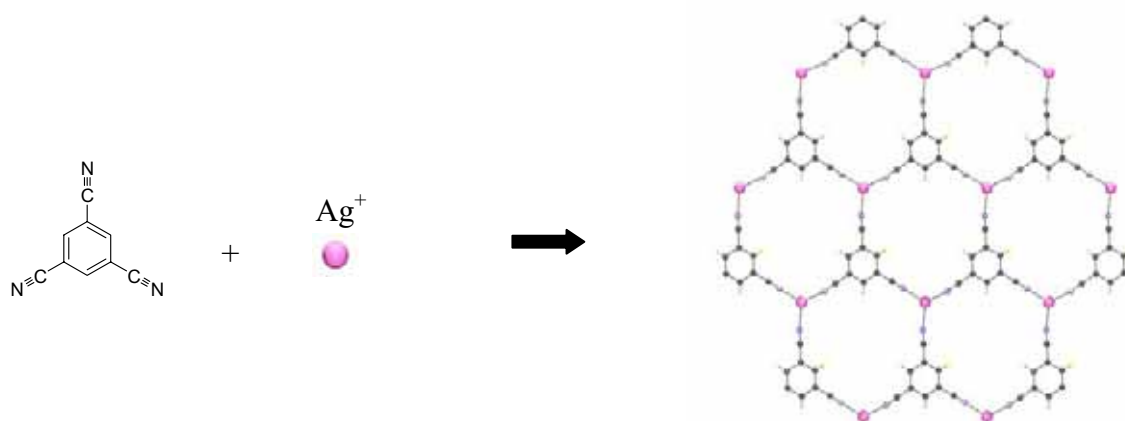


Figure 1.4: L'association spontanée du 1,3,5-tricyanobenzène et de l' Ag^+ .

Depuis, de nombreux réseaux métallo-organiques poreux ont été synthétisés et étudiés, ceci dans l'objectif de trouver de nouveaux matériaux pouvant imiter le comportement des zéolites dans le domaine de l'adsorption de gaz, de la catalyse, etc.... Les possibilités offertes par la chimie de coordination rendent cette approche très fertile.

II.3. Les composés poreux métallo-organiques : état de l'art

Depuis l'avènement récent de la chimie de coordination dans la construction de réseaux poreux, de nombreux exemples ont inondé la bibliographie. L'approche simple, « on associe un ligand, dont on connaît la position des points d'ancrage, à un ion de métal, dont on connaît l'organisation de la sphère de coordination », a inspiré de nombreuses équipes de recherche qui essaient de construire de nouveaux matériaux poreux et en explorent les propriétés potentielles. Il est évidemment impossible d'effectuer un inventaire exhaustif et complet de toutes les structures poreuses synthétisées ces dix dernières années. Nous allons

néanmoins essayer ici de définir des grandes familles. Nous avons pour cela regroupé les membres des différentes familles selon la nature de la fonction chimique du ligand organique impliqué dans l'interaction avec le centre métallique.

II.3.1. Les carboxylates

Nous considérons ici les ligands polycarboxylates (dicarboxylates, tricarboxylates, tétracarboxylates...). Le groupe carboxylate peut présenter une grande variété de mode de coordination avec les métaux; il peut être monodente, bidente, chélatant.... Une illustration de ces modes de coordination est donnée dans l'ouvrage de Wilkinson^[30].

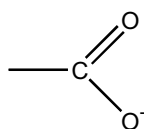


Figure 1.5: La terminaison carboxylate

A partir de 1995, l'utilisation des polycarboxylates dans la conception et la synthèse de polymères de coordination a très largement été développée par le groupe de Yaghi, à qui nous devons le terme MOF, pour Metal-Organic Frameworks^[31]. Depuis, de nombreux groupes de recherche se sont aussi intéressés aux polycarboxylates et à leurs dérivés^[32].

II.3.1.1. L'acide téréphtalique (p-bdc)

L'acide téréphtalique (ou l'acide para-dicarboxybenzene, p-BDC) est l'un des ligands les plus utilisés ces dernières années dans la synthèse des architectures supramoléculaires poreuses. Le premier exemple, Zn(p-BDC)(H₂O), fut publié par Yaghi en 1998^[33]. Dans ce réseau, quatre groupes carboxylate de quatre ligands p-BDC sont coordonnés à deux atomes de zinc, l'ensemble Zn₂O₈ présente une forme dite de « paddlewheel », ou roue à aubes (Figure 1.6). La structure s'étend en deux dimensions, grâce aux deux groupes carboxylate à chaque extrémité du cycle phényle.

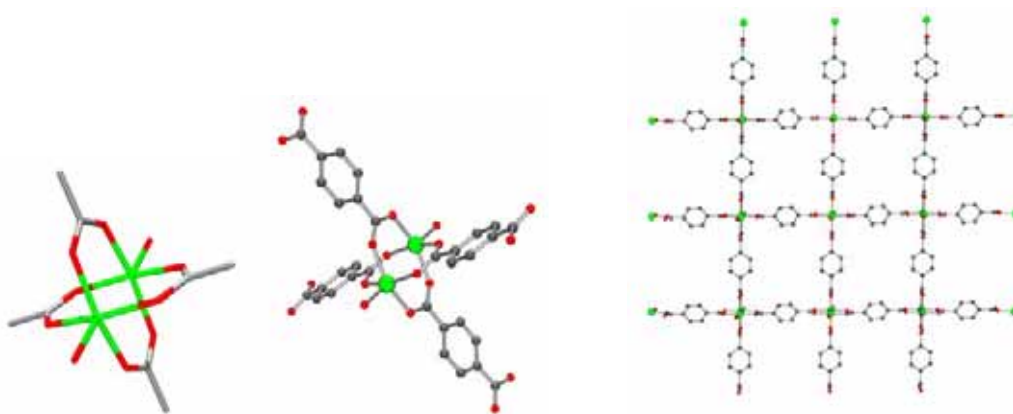


Figure 1.6 : La coordination en « paddlewheel » entre le zinc et le p-bdc, vue du réseau

La connexion entre les plans du polymère de coordination Zn(p-BDC) s'établit par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau coordonnées au zinc et les oxygènes des carboxylates. Ce réseau tridimensionnel est parcouru par des canaux de géométrie carrée de 5 Å de côté suivant une seule direction. Des molécules de diméthylformamide (DMF) occupent ces canaux, elles sont évacuées à 315 °C pour faire place à un volume poreux de $0.094 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, mesuré par adsorption d'azote^[33]. Les premières mesures par isotherme d'adsorption furent effectuées sur des complexes de Werner et sur le $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ ^[34, 35]. Pour donner un repère, dans les zéolites classiques, qui ont en général une masse molaire plus élevée que ces composés, les volumes poreux varient entre $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ dans l'analcime à $0.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la zéolite A^[36].

Cu(II)(p-BDC), synthétisé par le groupe de Seki en 1997, possède une structure analogue à celle du MOF-2^[37]. Il présente un volume poreux élevé de $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[38]. D'autres structures similaires ont été synthétisées à partir de l'association du BDC avec le cuivre, le ruthénium et le molybdène. Elles présentent aussi des volumes poreux élevés, ces volumes ont été mesurés par des mesures d'adsorption de N_2 , O_2 , Ar ou Xe^[39].

Les différentes couches constituant le polymère de coordination [Cu(p-BDC)] peuvent être reliées entre elles par des ligands azotés N, N'-donneurs, comme la triéthylènediamine. Le modèle structural proposé par Mori^[38, 40, 41], suggère une association entre les téréphtalates et les atomes de cuivre en une structure lamellaire, la triéthylènediamine connecte les différentes couches entre elles, *via* la coordination aux atomes de cuivre. Il en résulte une structure tridimensionnelle stable au-delà de 250 °C et dont le volume poreux, déduit par adsorption d'argon, s'élève à $0.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour ce réseau, la capacité d'adsorption de méthane s'élève à $180 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sous 35 bars.

II.3.1.2. Les SBU-s (Secondary Building Units)

Se basant sur ces premiers résultats, la recherche de nouveaux poreux métalloorganiques s'est étendue à d'autres ligands polycarboxylates. La nature et la littérature offrent un choix infini de ligands à fonction carboxylate; 1, 2, 3, 4, 5... terminaisons carboxylate, placées différemment selon le ligand (ligand linéaire long, coudé...)(Figure 1.7). En fonction de la taille et la forme de ces derniers, les réseaux issus de l'association avec les métaux présenteront des canaux de taille et de forme très variées.

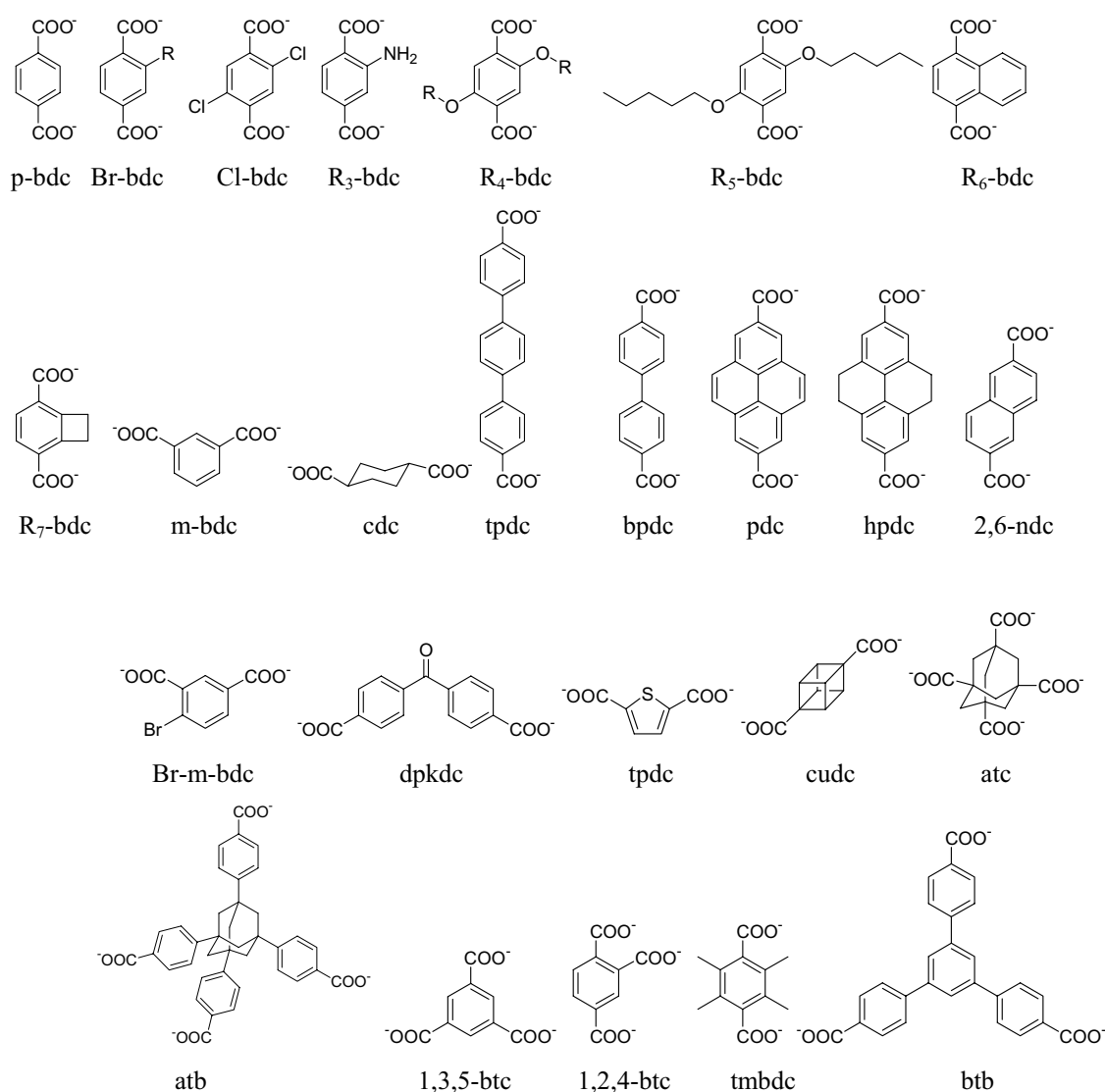


Figure 1.7 : Sélection de ligands carboxylate

Plusieurs équipes de recherche se sont lancées dans cette recherche. En particulier, le travail du groupe de O.M. Yaghi est à noter pour la conception, la compréhension et l'étude des propriétés de ce type de matériau. La conception des réseaux nécessite une estimation des différentes possibilités topologiques pouvant découler de l'association entre les modules,

des sphères de coordination des métaux et de la forme des ligands^[42]. La compréhension et la conception de nouvelles structures passent donc par une simplification en formes géométriques ou symétries de base^b des assemblages entre les ligands et les métaux. Par exemple, la polymérisation de modules de forme tétraédrique aboutit à une structure de type diamant (tétraèdres interconnectés). En ce sens, en 1999, Yaghi propose le concept de Secondary Building Units^[43-45] (SBU). Ces « unités secondaires », assimilées à une forme géométrique, représentent l'assemblage formé par les ions de métaux et les carboxylates lors de l'association. Ainsi, l'environnement du métal dans le MOF-2, constitué de deux atomes de zinc liés à 4 carboxylates pourra être simplifié en un SBU carré (Figure 1.8).

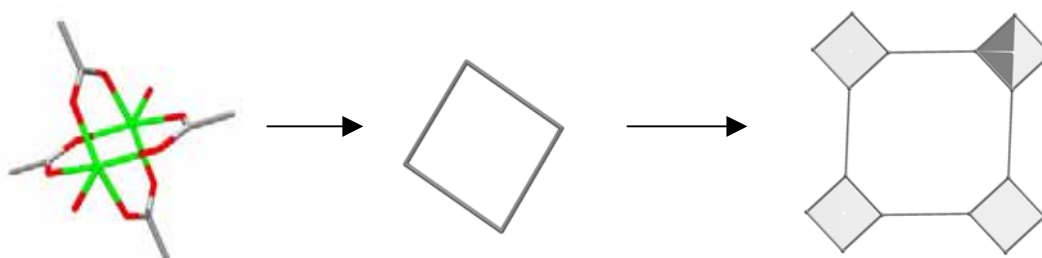


Figure 1.8 : Schématisation de la coordination du $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ en SBU carré et réseau résultant de l'interconnexion pour un espaceur linéaire

A partir de ce module de géométrie carré et d'un espaceur linéaire, le *para*-dicarboxybenzene par exemple Figure 1.8, se développe une structure bidimensionnelle, c'est le cas pour le MOF-2. Dans le cas d'une unité octaédrique, le réseau pourra s'étendre dans les trois directions de l'espace. Les réseaux peuvent être décrits comme des SBU's connectés entre eux par des ligands organiques. Ces derniers, à leur tour, peuvent aussi être schématisés par des formes géométriques (Figure 1.9).

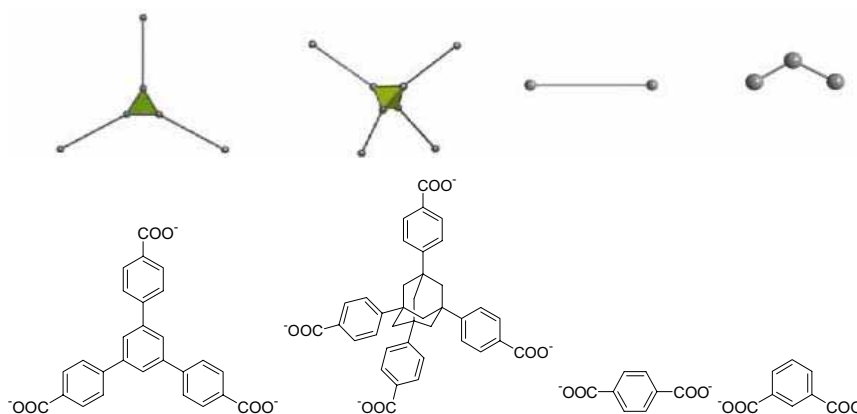


Figure 1.9 : Les ligands organiques comme polyèdres simples

^b "The synthesis of new structures requires not only chemical skill but also some knowledge of the principal topological possibilities." G. O. Brunner

Les polymères de coordination deviennent un assemblage de points et d'espaceurs, comme le décrivent Wells puis Robson. La visualisation simplifiée de ces réseaux découle en grande partie de structures existantes^[46]. Plus d'une centaine de MOF ont été décrits par le groupe de Yaghi (en mars 2004, il y en avait 176, même si tous n'ont pas été répertoriés): plusieurs métaux ont été utilisés comme les Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} mais aussi des terre-rares (Tb, La...)^[47-51] auxquels sont associés des ligands carboxylates divers. Dans ces plus de 170 MOF, un même ion de métal présente plusieurs sphères de coordination.

A partir d'un même SBU, plusieurs ligands ont été utilisés pour obtenir des structures analogues, mais avec des tailles de pore différentes. Dans ce type de structure, la dimension des canaux est étroitement liée à l'espacement entre les métaux, ainsi l'utilisation d'espaceurs de tailles différentes (un ligand plus long ou plus court) va permettre de moduler la taille des pores^[48].

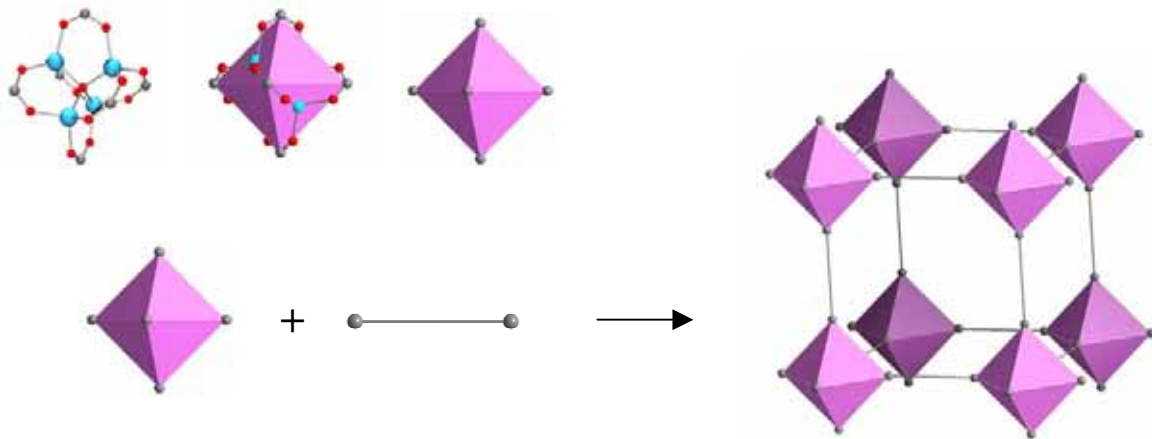


Figure 1.10 : La simplification par les SBU du MOF-5^[45]

De la même façon, plusieurs formes de canaux ont pu être identifiées en modifiant le nombre et la position des fonctions carboxylate au niveau du ligand. Nous résumons dans la Figure 1.11 quelques assemblages observés par Yaghi. La première colonne décrit la coordination métal-ligand, la seconde colonne montre sa représentation géométrique simplifiée. Dans la troisième colonne, nous avons schématisé une vue simplifiée du réseau obtenu à partir de chaque SBU. Enfin, dans la dernière colonne sont répertoriées les structures présentant cette géométrie.



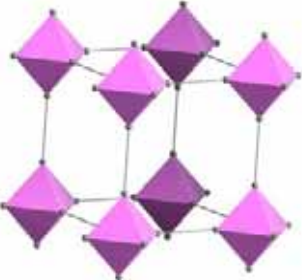
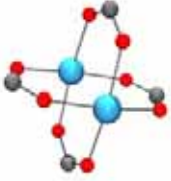

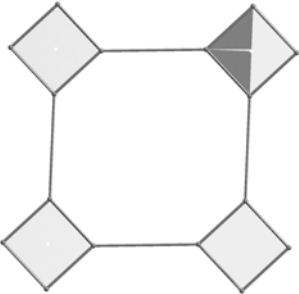
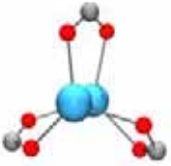

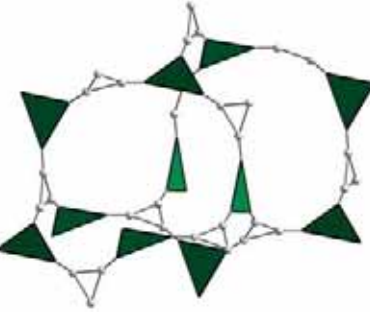


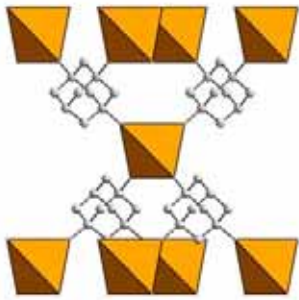
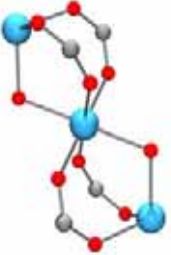
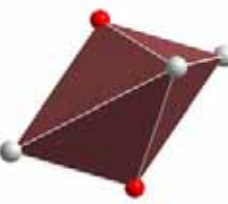
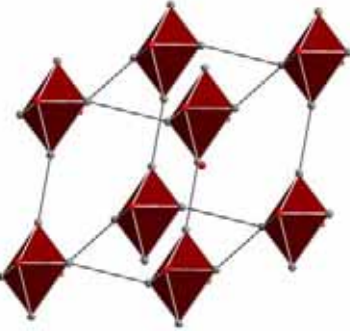
			$Zn_4O(BDC)_3 \cdot (DMF) \cdot (C_6H_5Cl)$ (MOF-5) ^[36] $[Zn_4O(Br-BDC)_3 (DMF)_7]$ (IRMOF-2) ^[38] $[Zn_4O(R_3-BDC)_3(DEF)_2]$ (IRMOF-) ^[45] $[Zn_4O(R_4-BDC)_3 (DEF)_3]$ (IRMOF-4) ^[45] $[Zn_4O(R_5-BDC)_3(DEF)_2]$ (IRMOF-5) ^[45] $[Zn_4O(R_6-BDC)_3(DEF)_2]$ (IRMOF-6) ^[45] $[Zn_4O(R_7-BDC)_3(DEF)_2]$ (IRMOF-7) ^[45] $[Zn_4O(NDC)_3(DMF)_6]$ (IRMOF-8) ^[45] $[Zn_4O(BPDC)_4(DEF)_2(DMF)_6] \cdot (H_2O)_4$ (IRMOF-11) ^[45] $[Zn_4O(HPDC)_3] \cdot (DEF)_{12} \cdot (H_2O)_2$ ^[45]
			$[Zn(BDC)(H_2O)] \cdot (DMF)$ ^[48] $[Cu(CDC) \cdot (DMF)_3] \cdot (C_6H_5Cl)$ ^[48] $[Cu(DCBDC) \cdot (DMF)] \cdot (DMF)_2$ ^[48] $[Zn(NDC)(DMF)] \cdot (DMF)_2$ ^[48] $[Fe(BPDC)(DMF)] \cdot (DMF)_2$ ^[48] $[Cu(DPKDC) \cdot (DMF)] \cdot (DMF)_2$ ^[48] $[Cu(Br-BDC) \cdot (DMF)] \cdot (DMF)_2$ ^[48]
			$Zn_2(BTC)(NO_3) \cdot (C_2H_5OH)_5(H_2O)$ (MOF-4) ^[49]
			$Cd(ATC) \cdot [Cd(H_2O)_6](H_2O)_5$ (MOF-32) ^[44]
			$Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$ (MOF-3) ^[44]

Figure 1.11: La simplification de quelques réseaux par les SBU's

Parallèlement au travail du groupe de Yaghi, le groupe de Zaworotko en Floride a proposé une autre vision des réseaux métallo-organiques. A partir des mêmes simplifications géométriques qu'utilise Yaghi ($M_2(RCO_2)_4 = \text{Carré}$ cf. schéma), Zaworotko propose d'assimiler ces réseaux à des polygones dont les faces sont les SBU (celles-ci sont planes) et les nœuds et les connexions, les ligands. Les ligands « disparaissent » de la structure, ils imposent simplement la direction de la connexion entre les faces (Figure 1.12). De la même façon que la schématisation proposée par Yaghi plusieurs formes géométriques peuvent découler de l'association de ces faces.

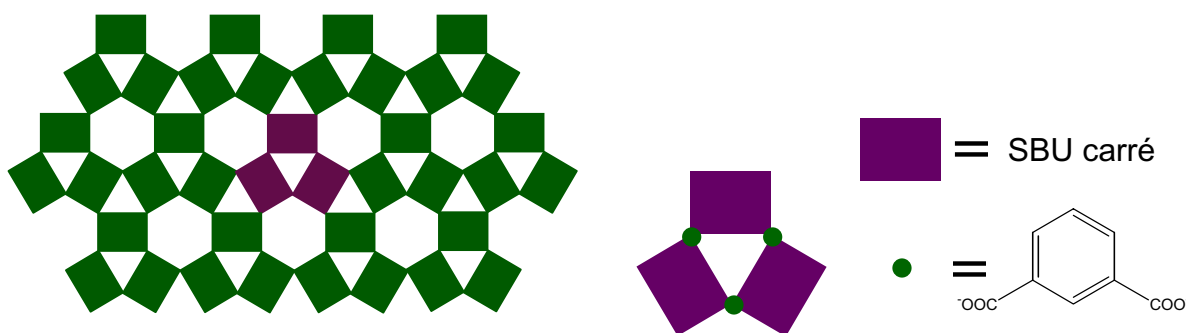


Figure 1.12 : Schématisation proposée par Zaworotko et al. pour le réseau poreux $[((py)_2Cu_2(bdc)_2)_n]^{[52]}$

II.3.1.3. Les autres carboxylates

La littérature regorge d'exemples de systèmes étendus en général, et poreux en particulier, obtenus à partir des ligands polycarboxylates (Figure 1.7). Les combinaisons sont multiples. Pratiquement tous les ligands possédant des terminaisons carboxylates ont été envisagés. Un grand nombre des nouvelles structures à base de carboxylate a été obtenu en variant les modes de synthèse ou les réactifs (comme Mori avec la pyrazine –cf. paragraphe II.3.1.1.) ; dans une majorité de cas, ces réactions sont effectuées dans des conditions de synthèse hydrothermale. Dans ces conditions, les solubilités des espèces en présence sont exacerbées, ce qui favorise l'association en milieu liquide des réactifs entre eux (métal et ligand), puis la cristallisation des polymères de coordination. Les structures obtenues peuvent présenter des coordinations assez variées et imprévisibles entre ions et carboxylates. Etant donné la variété des combinaisons possibles et le nombre de structures publiées au cours de ces dernières années, il est impossible de citer tous ces réseaux poreux. Cependant, nous mentionnerons l'important travail du groupe de G. Férey à Versailles ainsi du groupe de C. N. R. Rao à Bangalore qui se sont tout particulièrement intéressés aux matériaux poreux

synthétisés sous conditions solvothermales, le premier s'intéressant plutôt au benzène-x-carboxylate^[53-55] (avec x = di-, tri-, tetra-...) et le deuxième aux carboxylates aliphatiques (le succinate, fumarate par exemple) ou à l'oxalate^[56, 57]. Une revue très complète rendant compte d'une grande partie des réseaux ouverts métal-carboxylate, a été publiée par Rao en 2004^[32].

II.3.2. Les N-donneurs

L'autre grande famille de ligands organiques utilisée pour la construction de matériaux poreux sont les ligands N-donneurs. Dans ce cas, c'est le doublet libre des azotes qui va permettre au ligand de se fixer au métal. Si des atomes d'azote sont placés à chaque extrémité d'une molécule, le ligand pourra jouer le rôle de pont entre les métaux et permettre ainsi la formation de structures étendues. La 4,4'-bipyridine est un ligand type pour jouer le rôle d'espaceur pontant (Figure 1.13).

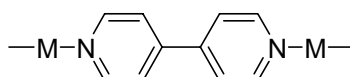
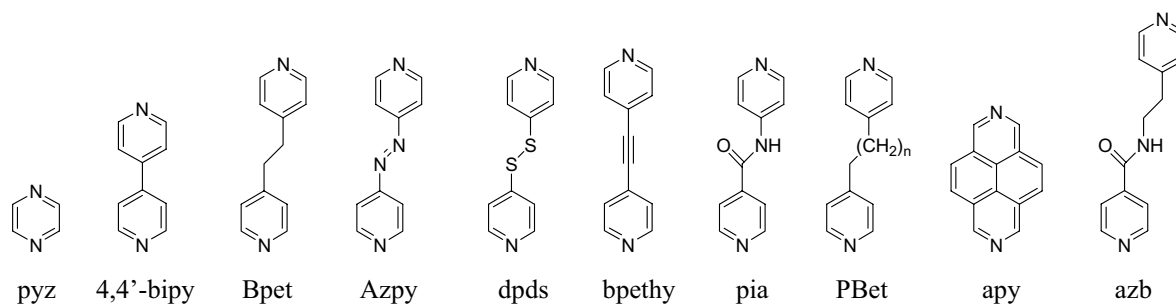


Figure 1.13 : Le ligand 4,4'-bipyridine pontant deux métaux (M)

C'est au début des années 1990 que Fujita^[58, 59] et Robson^[60, 61] publient les premiers réseaux bidimensionnels construits à partir d'ions de transition et de 4,4'-bipyridine. Les ligands azotés, dont une sélection est illustrée dans la Figure 1.14, sont neutres dans la plupart des cas. Les associations des métaux avec les ligands N-donneurs donnent donc souvent lieu à des réseaux chargés. Les contre-ions seront soit localisés dans la sphère de coordination du métal soit insérés à l'intérieur des canaux. Dans quelques cas l'anion sert aussi de ligand pontant et contribue à la cohésion du réseau.



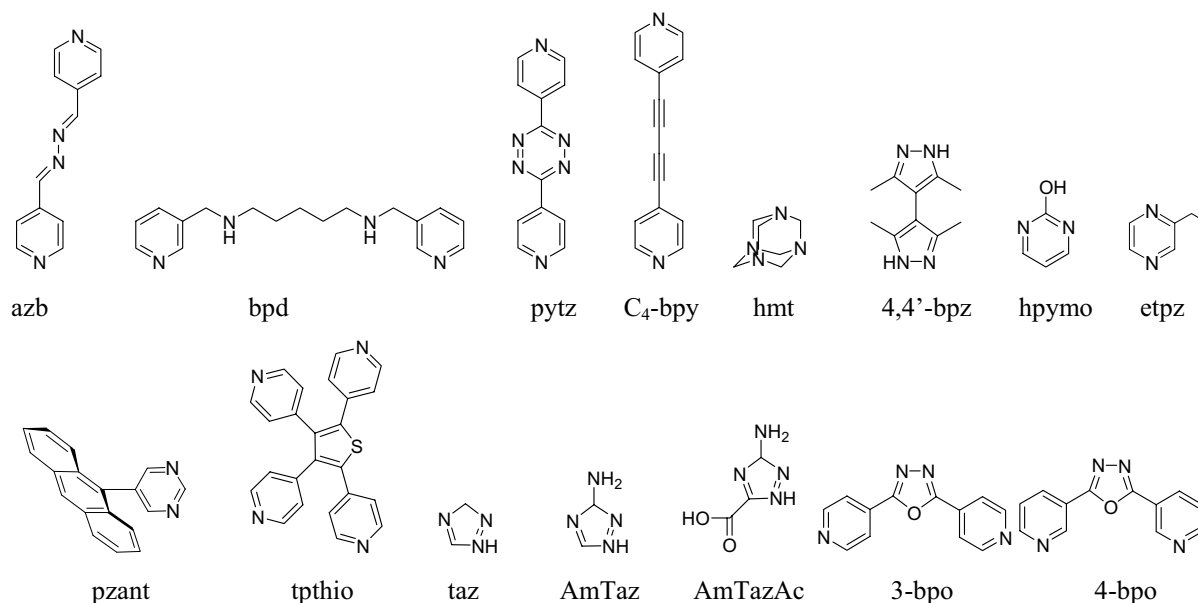


Figure 1.14 : Quelques ligands N-donneurs pontants

II.3.2.1. Les réseaux à 4 connexions

La coordination la plus fréquente des ligands N-donneurs est la coordination plan-carré (entre les azotes donneurs et le centre métallique). Le métal est entouré par 4 ligands (4 atomes d'azote) dans un même plan, et la sphère de coordination octaédrique peut être complétée, par des molécules d'eau, par des anions (NO_3^- , SiF_6^- , GeF_6^- , BF_4^- , NCS^-) (Figure 1.15), ou même par un second ligand (NCS , pyrazine) ^[62]. Ce dernier joue le rôle de lien entre les plans formés par le polymère $[\text{M}(4,4'\text{-bipyridine})_2]^{2+}$ pour atteindre une structure tridimensionnelle poreuse. En prenant comme base les plans formés par le polymère $[\text{M}(4,4'\text{-bipyridine})]^{2+}$, plusieurs possibilités d'association peuvent être observées. Dans la plupart des cas, les contre-anions, qui compensent la charge du réseau, se placent dans les canaux (Figure 1.15 a). Les molécules de solvant (H_2O le plus souvent) complètent la sphère de coordination du métal ^[63]. Les rôles peuvent aussi être inversés, le contre-anion étant coordonné au métal et le solvant occupant les canaux. Dans cette situation la nature du contre-anion est très importante, car sa capacité à « ponter » les métaux peut permettre d'obtenir un réseau poreux tridimensionnel (avec SiF_6^- , ou GeF_6^-), ou pas (avec NO_3^-) (Figure 1.15).

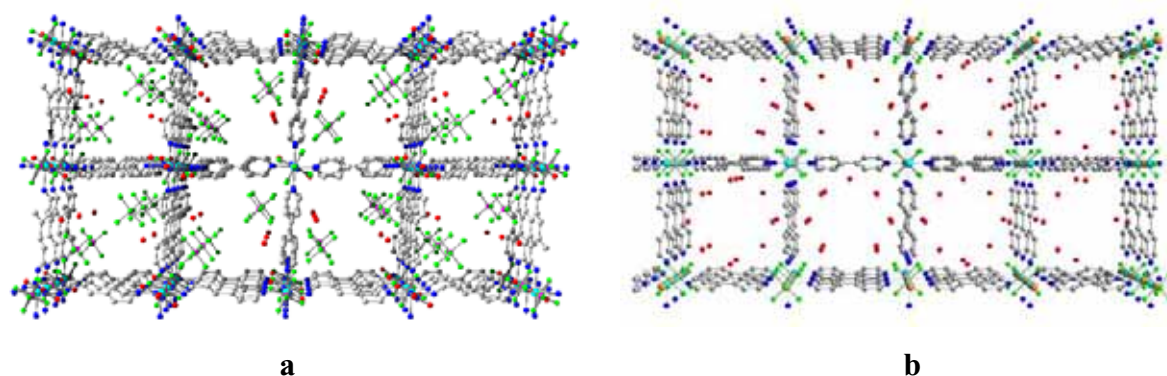


Figure 1.15 : a) Vue du réseau $\{[\text{Cu}_2(\text{PF}_6)(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bipyridine})_4] \cdot 2\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[64] (les anions PF_6^- relient les plans entre eux et les molécules d'eau occupent les canaux) ; b) Vue du réseau $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine}) \cdot (\text{SiF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, les cations ainsi que les molécules d'eau occupent les canaux^[65]

Il est possible que plusieurs réseaux s'interpénètrent et aboutissent à des solides d'une porosité beaucoup plus faible voire inexistante. Les structures de type $[\{\text{M}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{SiF}_6)]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$)^[66] cristallisent sous forme de deux réseaux (4,4) perpendiculaires interpénétrés. La formation de réseaux interpénétrés, bidimensionnelle, ou tridimensionnelle, dépend fortement du solvant utilisé, et la capacité à former des liaisons hydrogène de l'anion utilisé, ainsi que de la concentration de ce dernier. Pour des structures présentant des compositions très proches, et pour lesquelles seul le solvant ou l'anion est différent, les réseaux pourront s'organiser de façon très différente. Par exemple, pour les composés $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{SiF}_6)] \cdot x\text{DMF}$ ^[63] et $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)$ ^[60] seul le solvant diffère. Le premier présente une structure tridimensionnelle poreuse alors que le second est le résultat de réseaux interpénétrés (Figure 1.16).

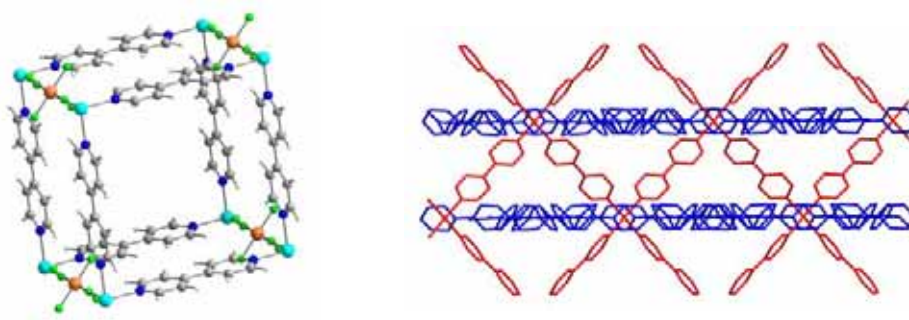


Figure 1.16 : Vue du réseau $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{SiF}_6)] \cdot x\text{DMF}$ ^[63]
 Vue de la structure interpénétrée $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)$

D'autres types d'interaction, tels que les interactions π , peuvent aussi entrer en jeu et contribuer à la structure finale. Des chaînes en forme d'échelle connectées entre elles par les interactions π - π (Figure 1.17) entre les pyridines ont été obtenues pour $[\text{Co}_2(4,4'$ -bipyridine) $_{2.5}(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ^[67].

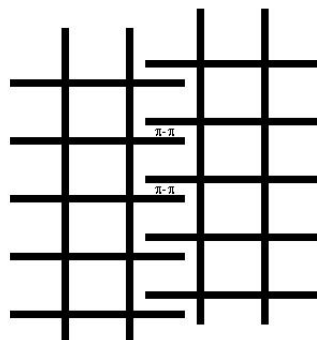


Figure 1.17 : Association par interactions π - π entre les structures polymères en forme d'arêtes de poisson

Il est clair d'après les exemples cités jusque là que la nature du métal ou la géométrie du ligand ne suffisent pas pour imposer une certaine association et cristallisation des édifices. D'autres paramètres, tels que le solvant ou l'anion, ont une grande influence. Le travail de Noro et al., schématisé dans la Figure 1.18 résume parfaitement ce constat.^[64] Partant du cuivre et de la 4,4'-bipyridine, mais jouant sur les anions (SO_4^- , PF_6^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^-) et les solvants (H_2O , EtOH, MeOH, MeCN), ils ont obtenu sept structures totalement différentes allant de la chaîne à la structure tridimensionnelle en passant par des réseaux bidimensionnels interpénétrés.

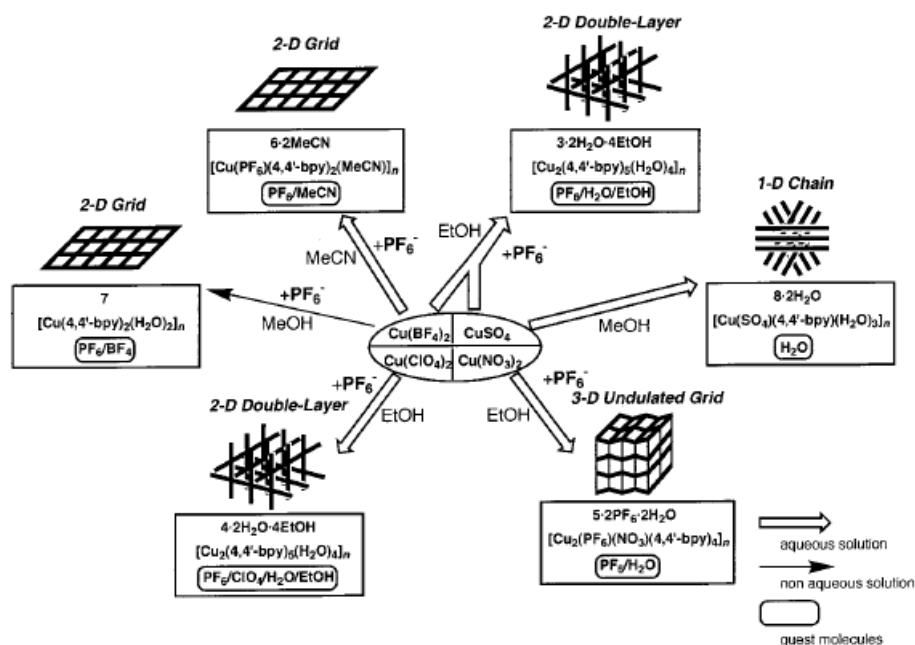


Figure 1.18 : Les différentes organisations possibles à partir du Cu^{2+} et la 4,4'-bipyridine^[63]

✓ Des bipyridines étirées

Des ligands plus « longs », composés de deux pyridines reliées par une chaîne carbonée alcane (Bpet)^[68], alcène, alcyne (Bpethy), ou conjuguée (C₄-bpy), mais aussi une chaîne azotée (azpy) ou soufrée (dpds) ont également été envisagés comme ligands linéaires rigides (Figure 1.14). Pour ces ligands, la coordination avec les métaux est très similaire à celle de la 4,4'-bipyridine. Le même problème d'interpénétration est observé. De cette interpénétration, il peut résulter une disparition totale ou partielle de la porosité^[69] (Figure 1.19). Les réseaux cristallisés à partir d'un même ligand sont très différents en fonction de la nature du contre-anion ou du solvant dans lequel la réaction a lieu^[68-70], comme explicité plus haut pour la 4,4'-bipyridine.

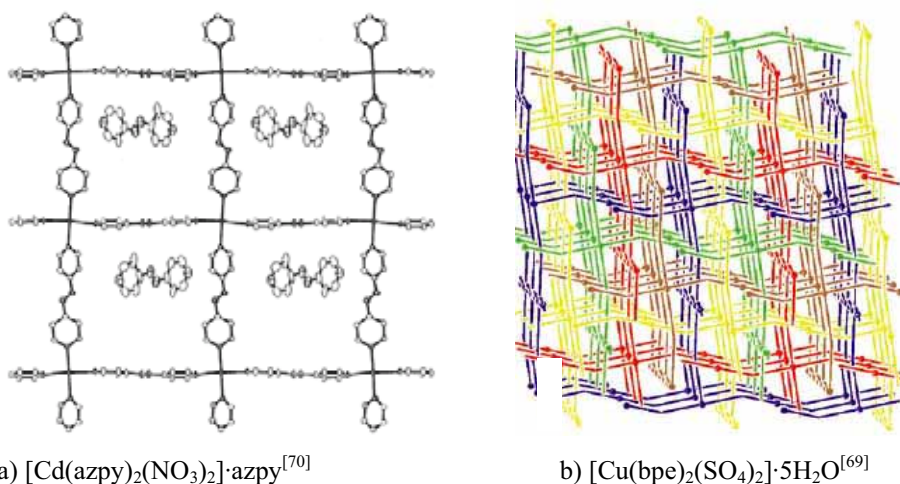


Figure 1.19 : Quelques exemples de réseaux obtenus avec les ligands Azpy et Bpe.

D'autres ligands, qui aboutissent à une coordination plan-carré ont aussi été envisagés. Le ligand 4,4'-bpz (3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-bipyrzolyne) illustré sur la Figure 1.20 est l'un d'entre eux. La connexion avec les ions, argent, cadmium et cuivre, se fait par les atomes d'azote non protonés. Les groupes NH additionnels forment des liaisons hydrogène avec les contre-anions comme dans les réseaux 2D $[Cu(4,4'-bpz)_2(H_2O)(BF_4)_2] \cdot 0.5C_6H_5Br$. et le $[Cu(4,4'-bpz)_2(H_2O)(HCOO)_2] \cdot 2.5HCONH_2$ ^[71]. Dans le premier réseau, les anions BF_4^- sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau coordonnées au cuivre et les groupes NH. Les couches $Cu(4,4'-bpz)_2$ sont ainsi interconnectées et permettent l'apparition d'ouvertures rectangulaires, occupées par des molécules hydrophobes (bromobenzène).

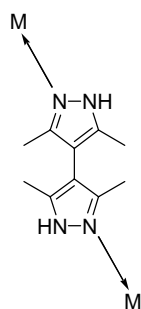


Figure 1.20 : Le ligand 4,4'-bpz (3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-bipyrzoly) et sa connexion avec les métaux

Modifier la géométrie du ligand va déplacer les positions des azotes, les points d'ancrage avec le métal, et induire de nouvelles organisations supramoléculaires. A titre d'exemple, des réseaux tridimensionnels se forment à partir de sels de cuivre (NO_3^- , Cl^- , SO_4^-) et d'hydroxypyrimidine (Hpymo). La structure $\text{Cu}(\text{pymo})_2 \cdot (\text{NH}_4\text{ClO}_4)_{1/3}$, consiste en une coordination plan-carré du cuivre avec quatre ligands Hpymo, chaque Hpymo étant connecté à son tour à deux ions Cu^{2+} , pour former des hexagones interconnectés $[\text{Cu}_6(\text{pymo})_6]$. Les pores, définis par ces anneaux ont une dimension de $8,1 \text{ \AA}^{[72]}$.

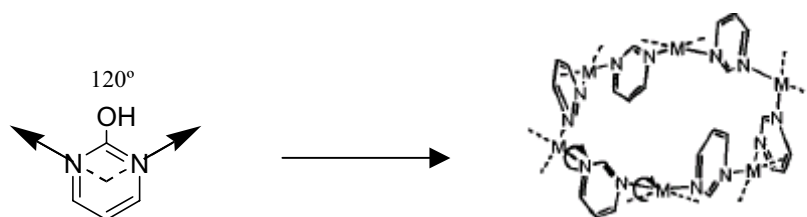


Figure 1.21 : Réseau formé à partir du ligand Hpymo. Sur la figure de droite les fonctions OH ont été omises

II.3.2.2. Les coordinations en forme de T et tétraédrique

La réaction entre les métaux divalents $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), et un ligand de type 4,4'-bipyridine aboutit à une association métal-ligand en forme de T, les ions nitrate complétant la sphère de coordination du métal en question (Figure 1.22). Ces unités de type $\{\text{ML}_{3/2}(\text{NO}_3)_2\}$ pourront s'organiser entre elles de différentes manières.

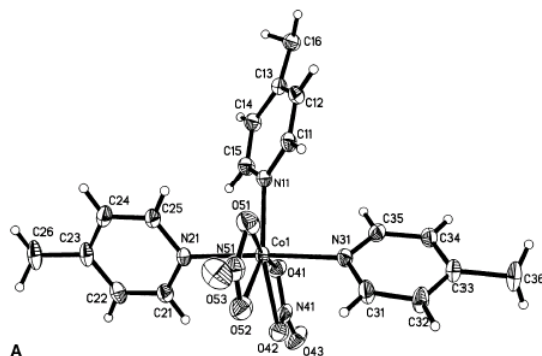


Figure 1.22 : Coordination en forme du T du fragment $ML_{3/2}(NO_3)_2$ ^[70]

Par exemple, l'interconnexion des unités en T dans $\{M_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(NO_3)_4\}$ (M = Co, Ni, Zn), conduit à des doubles couches bidimensionnelles perpendiculaires^[73], telle qu'il est illustré sur la Figure 1.23.

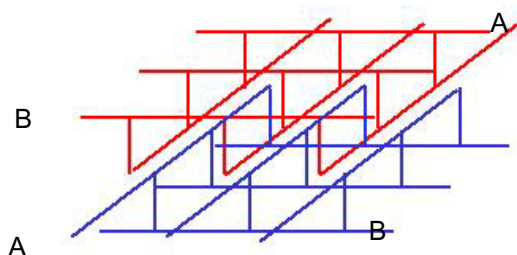


Figure 1.23 : La coordination en double couches perpendiculaires

D'autres organisations sont aussi observées. Par exemple, $[M_2(\text{bpethy})_3(NO_3)_4]$ ^[74] (M = Zn, Co) synthétisé par Carlucci et al. et $[Cd_2(\text{Pytz})_3(\text{u-NO}_3)(NO_3)_3]$ ^[75] (Figure 1.23), synthétisé par Champness et al., s'associent en un réseau en forme d'échelle (cf. vue a sur la Figure 1.24). Les différentes échelles sont aussi enchaînées entre elles pour aboutir à une structure tridimensionnelle (Figure 1.24). $[Cd_2(\text{azpy})_3(NO_3)_4 \cdot 2\text{MeCO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ s'organise sous la forme de « mur de brique » (Figure 1.25 b) alors que le réseau $[Cd_2(\text{azpy})_3(NO_3)_4 \cdot 2\text{MeCO}]$ adopte une forme d'arêtes (« herringbone ») (Figure 1.25 c)^[70]. Ces deux derniers exemples démontrent d'ailleurs que, comme pour la 4,4'-bipyridine, l'association métal-ligand et la variété des structures obtenues sont influencées par les solvants et les anions mis en œuvre.

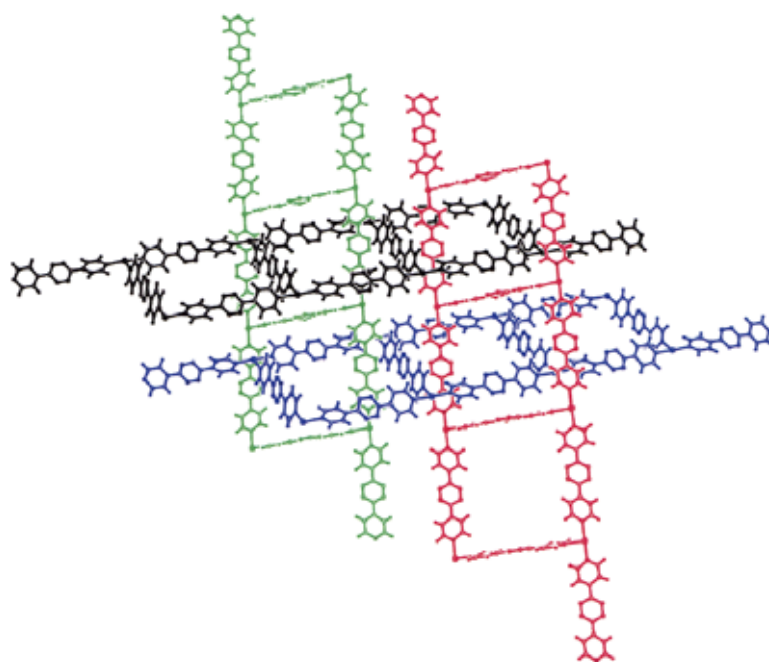


Figure 1.24 : Interpénétration des échelles dans le $[\text{Cd}_2(\text{Pytz})_3(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_3]^{751}$

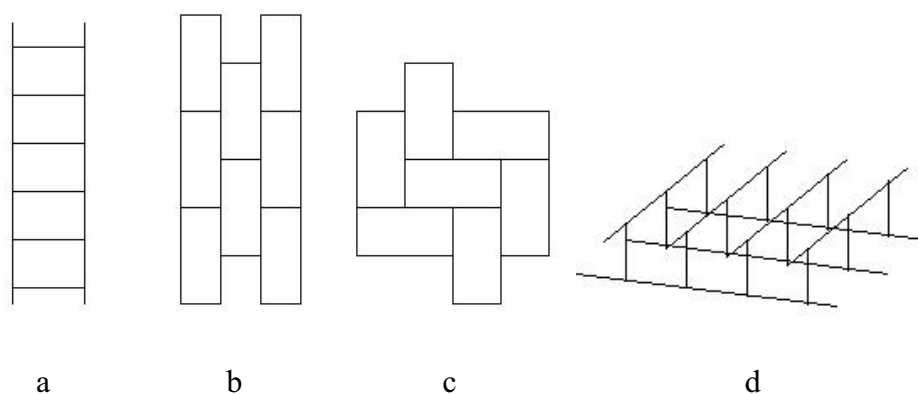


Figure 1.25 : Les différents réseaux obtenus avec une coordination en T

Grâce aux ligands N, N'-donneurs, des associations très variées ont pu être observées. Les exemples que nous avons décrits jusqu'à présent montrent très clairement la grande variété de réseaux de géométrie, dimensionnalité et porosité différentes qui peuvent être obtenus grâce à ce type de ligand.

II.3.3. Les cyanures

Depuis le composé d'Hoffmann, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ découvert en 1897, que l'on peut considérer comme le premier composé présentant des propriétés d'inclusion, de nombreux exemples ont illustré la capacité du ligand cyanure à ponter des centres métalliques et à

favoriser ainsi la formation de polymères de coordination. Une des propriétés les plus intéressantes de l'ion cyanure est son aptitude à transmettre les effets électroniques entre les métaux paramagnétiques et l'intérêt porté à ce ligand pour la construction d'architectures possédant des propriétés magnétiques en est l'illustration^[76].

Le premier exemple de zéolite moléculaire, publié en 1978 par Gravereau, est d'ailleurs un cyanométallate^[11]. L'édifice de formulation $[K_2Zn_3\{Fe(CN)_6\}_2]$ présente des propriétés d'échange d'ions. Ce composé est un analogue du Bleu de Prusse, famille qui a fait l'objet d'un intérêt tout particulier en relation avec la construction de nouveaux réseaux étendus. Le motif de base du bleu de Prusse consiste en un arrangement cubique d'atomes de fer pontés par des ligands cyanures et dans lequel les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} s'alternent. Ce motif induit ainsi des structures tridimensionnelles.

Comme nous le verrons dans la suite, deux approches ont été envisagées pour synthétiser ces « réseaux étendus » du Bleu de Prusse. D'un côté, des cations organométalliques ont été utilisés pour rallonger les ponts CN^- . D'un autre côté, des clusters de métaux de transition ont été envisagés pour jouer le rôle de centre métallique dans les réseaux analogues au Bleu de Prusse. Ces deux approches induisent une certaine porosité.

II.3.3.1. Les extensions organométalliques

Les développements les plus intéressants sont dus aux travaux de Fischer qui utilisa les cations CpU^+ ^[77] et R_3Sn^{2+} ^[78] comme modules pour une extension linéaire dans les réseaux de Bleu de Prusse. Les architectures supramoléculaires de type $[(MCN_6)(SnMe_3)_3]$ ($M = Fe, Co$) forment des réseaux tridimensionnels dans lesquels le métal a une coordination octaédrique, et l'unité $\{CN-SnMe_3-NC\}$, joue le rôle de bipyramide trigonale à deux connexions^[79-81]. Ainsi, le composé du cobalt est constitué de chaînes polymères $[-Co-CN-Sn-NC-]_\infty$ linéaires interconnectées, créant des canaux de $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ d'ouverture (Figure 1.26). C'est dans ceux-ci que se localisent les cations $CoCp^{2+}$ et Et_4N^+ . L'utilisation des cations plus volumineux, tel que NBu^{4+} , conduit à une stœchiométrie d'association différente $(nBu_4N)_{0.5}[(Me_3Sn)_{3.5}Fe(CN)_6 \cdot H_2O]$, formant une structure chirale possédant de larges cavités dans lesquelles pointent les groupes méthyles et H_2O des fragments $SnMe_3 \cdot H_2O$.

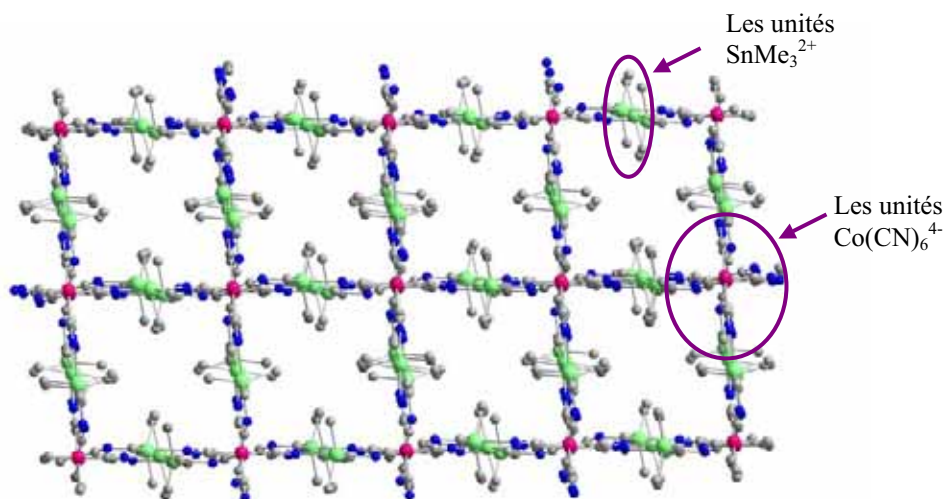


Figure 1.26 : Vue de la structure $\text{Co}(\mu\text{-CNSnMe}_3\text{NC})_3$ ^[79]

Le réseau $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{Sn})(4,4'\text{-bipy})_{0,5}]$ est quant à lui un réseau bidimensionnel. Les couches sont constituées du polymère de coordination $\{\text{NC-Cu-CN-SnMe}_3\text{-NC-Cu-CN}\}_\infty$ ^[82]. Le ligand 4,4'-bipyridine joue ici un rôle de pilier et relie les plans entre eux pour aboutir à deux réseaux interpénétrés tridimensionnels. Dans ce cas, l'interpénétration stabilise le réseau sans que cela ne représente de perte au niveau de la porosité, les canaux présentent des ouvertures de $5 \times 10 \text{ \AA}^2$.

II.3.3.2. Les clusters

Les clusters de type M_6X_8 ($\text{M} = \text{Re}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ont également été utilisés pour leur stabilité importante. Le cluster est construit autour d'un octaèdre M_6 avec 8 faces triangulaires, « couronnées » par des ligands chalcogènes et six positions disponibles pour une liaison avec le ligand et la connexion avec d'autres clusters.

Des exemples typiques d'organisation de type Bleu de Prusse à base de cluster sont $[\text{Fe}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_3]$ et $[\text{Ga}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_3]$ ^[83] dans lesquels les positions du Fe(II) sont substituées par des clusters Re_6X_8 (Figure 1.27). Ces composés sont stables au-delà de 300 °C. Le réseau est complètement déshydraté aux environs de 125 °C et est susceptible d'adsorber des quantités importantes de méthanol ou éthanol^[83]. L'adsorption de molécules d'alcool plus volumineuses n'a pas été observée étant données les faibles dimensions des canaux ($2.4 \times 5.9 \text{ \AA}$).

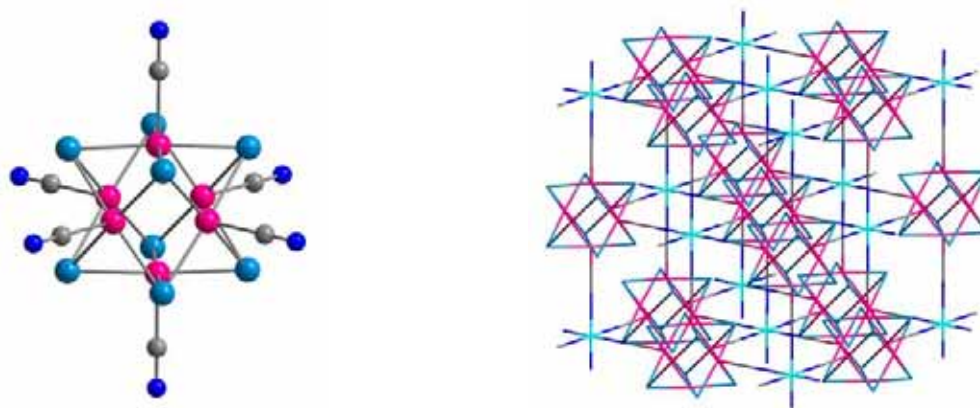


Figure 1.27 : a) Vue de l'unité $\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}^{4+}$ (Re en rose, Se en bleu clair, C en gris et N en bleu marine), b) Vue du réseau $[\text{Ga}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_3]^{83}$

De la même manière, la réaction entre l'ion Fe^{2+} et la brique $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ en présence de Cs^+ aboutit au réseau bidimensionnel $\text{Cs}_2[\text{trans-Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]_2$ alternant clusters et atomes de fer reliés entre eux par des ligands cyanures. D'autres exemples faisant intervenir d'autres clusters ^[84] ou d'autres ions de métaux ^[85] ont aussi été décrits.

II.3.3.3. Les ligands plus longs

Le ligand cyanure est un ligand très intéressant mais il est relativement petit, l'écart entre les centres métalliques est donc relativement faible. Robson a montré en 1990 au travers de deux composés, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ou $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ^[28], de structure de type diamant, qu'il était possible de prédire la coordination des centres métalliques, et par ce biais l'architecture du réseau. Pour ces deux exemples nous avons affaire à des réseaux neutres interpénétrés. L'association de ligands plus volumineux tel le tétracyanophénylméthane (TCNPM, Figure 1.28) avec l'ion Cu^+ aboutit également à un réseau de tétraèdres interconnectés (le ligand lui-même est tétraédrique). Dans ce cas, aucun phénomène d'interpénétration n'est observé, car les ions BF_4^- , qui compensent la charge positive du réseau, ainsi que le solvant (le nitrobenzène) occupent les cavités.

D'autres ligands « polycyano », comme TCNQ, TCNB ou TCNE (Figure 1.28) ont été envisagés pour construire des réseaux infinis. Par exemple, la réaction entre $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{PF}_6)]$ et le ligand TCNB est effectuée dans un mélange de CH_2Cl_2 et un solvant légèrement basique. Le réseau obtenu se construit autour de la coordination tétraédrique du Cu^+ avec le ligand tétradentate μ_4 -TCNB. Les canaux sont occupés par des molécules de

solvant et les anions PF_6^- . La structure peut être assimilée à une structure de type PtS. Mais lorsque la réaction est effectuée dans un mélange de THF et de CH_2Cl_2 le réseau est complètement différent, le ligand TCNB est tridentate il n'y a que 3 cyanures qui se coordinent aux Cu^{I} , le solvant THF complétant la sphère de coordination tétraédrique. Dans ce cas aussi, le réseau se construit autour de tétraèdres interconnectés.

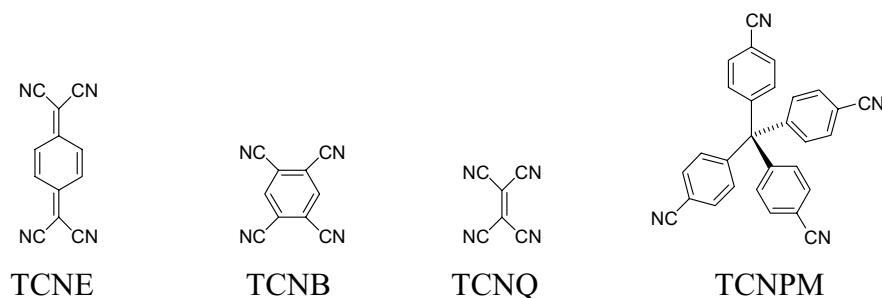


Figure 1.28 : Les ligands avec des terminaisons cyano

II.3.4. D'autres types de ligand

II.3.4.1. Les ligands mixtes N-donneurs et carboxylates

La combinaison de fonctions ioniques (les terminaisons $-\text{COO}^-$) et non ioniques (terminaison N-donneur) procure aux ligands une grande variété de connexions possibles. De plus, les terminaisons qui n'interviennent pas dans des liaisons sont importantes dans la perspective d'une fonctionnalisation ultérieure des matériaux synthétisés.

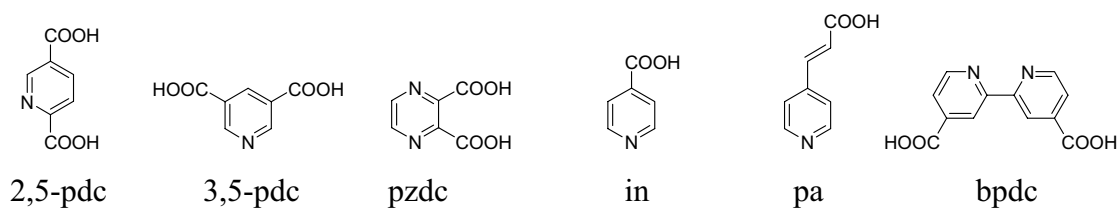


Figure 1.29 : Quelques hétérocycles azotés avec des fonctions carboxyliques

Les hétérocycles substitués en ortho par la fonction carboxylate forment des chélates N,O avec l'ion métallique. C'est le cas du dérivé de la pyrazine, le pzdc, avec le Cu^{II} (Figure 1.30). Chaque pzdc est lié à deux Cu^{II} , respectivement par un chélate N-O et le second carboxylate. Cette association s'étend en deux dimensions. La structure tridimensionnelle est obtenue suite à la coordination d'un second ligand pontant (bipy, pia.) au Cu, ce qui permet la

connexion des différentes couches entre elles et l'apparition de canaux de $4 \times 6 \text{ \AA}^2$, $9 \times 6 \text{ \AA}^2$ et $10 \times 6 \text{ \AA}^2$ d'ouverture dans les trois directions de l'espace (Figure 1.30)^[86, 87].

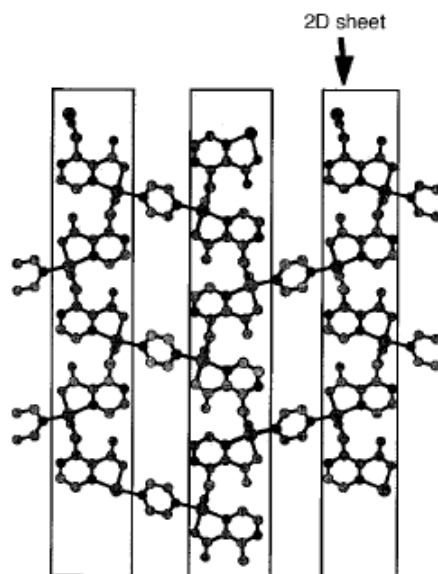


Figure 1.30: La connexion entre les différentes couches^[86, 87]

Des structures lamellaires ont aussi été décrites avec 2,5-pdc. $[\text{Gd}_2\text{Ag}_2(2,5\text{-pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ est un exemple pour lequel le ligand pdc est connecté à trois centres métalliques. Les couches sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène créant des cavités rectangulaires d'une dimension de $7.9 \times 6.3 \text{ \AA}^2$ ^[88].

Le ligand 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine permet la formation de réseaux tridimensionnels. Dans le $[\text{Cd}(\text{bpdc}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ ^[89], le cadmium est coordonné aux carboxylates (monodenté d'un côté et bidenté de l'autre) pour former des chaînes infinies. Les azotes du ligand bpdc complètent la coordination du cadmium et permettent d'obtenir un réseau tridimensionnel parcouru par des canaux dans une direction.

Les canaux dans le composé $\text{Cu}(\text{in})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[90] ont une forme rectangulaire de $9 \text{ \AA} \times 8 \text{ \AA}$ de côté. La sphère de coordination du cuivre est pyramidale à base carrée, le cuivre est donc lié à cinq ligands isonicotinate (3 atomes d'oxygène et 2 atomes d'azote). La structure s'étend dans deux dimensions, la connexion entre les couches est assurée par les fonctions carboxylates se liant à deux métaux placés chacun sur une couche. Il en résulte un réseau tridimensionnel.

II.3.4.2. Les porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles, conduisant en général à des complexes plan-carré (Figure 1.31). Le « diamètre » d'une telle entité est d'environ 1 nm. Le périmètre de ce ligand peut être facilement fonctionnalisé ce qui le rend très attractif pour construire des systèmes étendus. Deux voies d'association ont été développées. La première implique une coordination des fonctions périphériques sur l'ion central d'autres porphyrines, il s'agit d'une homo-association. La seconde met en jeu un module complémentaire (un ion par exemple) qui, associé aux fonctions périphériques connecte les molécules entre elles. Ces derniers jouent le rôle de connecteurs entre les ligands. Pour les deux approches, le choix de la fonctionnalité en périphérie de la porphyrine est essentiel.

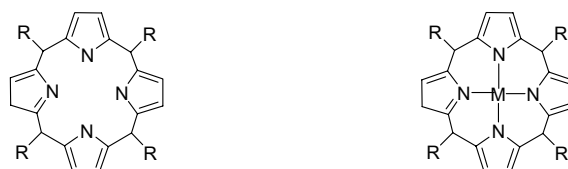


Figure 1.31: La porphyrine et la métalloporphyrine

Goldberg et al. ont utilisé un certain nombre de tétraphénylporphyrines substituées pour la construction de matériaux poreux. Plusieurs exemples de composés d'inclusion sont issus de la 5,10,15,20-tétra(4-hydroxy)phényl porphyrine (Figure 1.32). Des structures similaires constituées de chaînes polymères, les composés clathrates $[Zn(T(p-OH)PP \cdot C_6H_6O \cdot 2H_2O)]$ (le Zn est au centre de la porphyrine) (C_6H_6O = phénol), $[Zn(T(p-OH)PP \cdot 2C_9H_{10}O \cdot H_2O)]$ ($2C_9H_{10}O$ = acétate de benzyle), $[Zn(T(p-OH)PP \cdot 2C_7H_6O \cdot H_2O)]$ (R = benzaldéhyde), est caractérisée par des interactions fortes $OH \cdots OH$ ^[91].

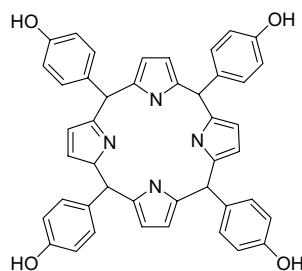


Figure 1.32: La 5,10,15,20-tétra(4-hydroxy)phényl porphyrine (T(p-OH)PP)

Dans le cas où l'association inter-porphyrines se ferait par un métal, l'assemblage supramoléculaire dépend du groupe fonctionnel se trouvant sur la périphérie de la porphyrine. Très récemment, un réseau microporeux issu de l'association entre une porphyrine substituée par des carboxylates et un ion de cobalt a été décrit^[92]. $[\text{CoT}(\text{p-CO}_2)\text{PPCo}\cdot 1.5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\cdot (\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, synthétisé dans des conditions hydrothermales s'étend autour d'une coordination particulière rarement observée du cobalt et des carboxylates. Le cobalt est lié à quatre ligands porphyrines par un atome d'oxygène d'un carboxylate; il y a formation de couches. Le deuxième oxygène de chaque carboxylate est à son tour coordonné à un second cobalt et fait le lien entre les couches. C'est un réseau tridimensionnel parcouru par des canaux dans une direction d'une dimension de $14 \times 7 \text{ \AA}^2$.

D'autres groupements fonctionnels ont été envisagés, tels que les fonctions pyridines^[25] ou cyanures qui engendrent des réseaux différents et pas toujours poreux^[91].

II.3.4.3. Encore des ligands

Les architectures que nous avons présentées jusqu'à présent se basent sur des interactions métal-ligand que nous pouvons considérer comme classiques, elles mettent en jeu des groupements carboxylate, des amines aromatiques, ou encore des cyanures.

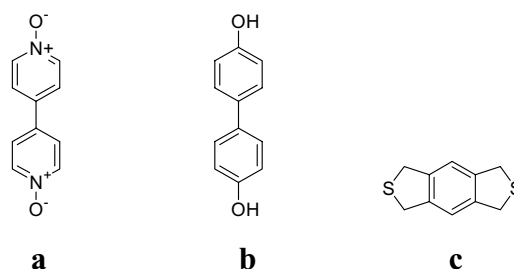


Figure 1.33 : Les ligands (a) 4,4'-N,N'-dioxypyridine (bpyd), (b) dihydroxybiphényl et (c) 5,7-dihydro-1H,3H-benzodithiophène

Récemment, le ligand N, N'-dioxo-4,4'-bipyridine (Figure 1.33 a) a été associé au La^{III} , pour conduire à des structures tridimensionnelles diverses du fait de la variété de coordinations possibles. En effet, le lanthane est présent sous des formes octa-, hepta-, hexa- et pentacoordinées. La structure $[\text{La}(\text{bpyd})_4\cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\cdot 4.2\text{MeOH}]$ peut être comparée à une structure de type CsCl (cubique centré). La terre-rare est reliée à huit autres centres métalliques *via* huit bpyd. En revanche, dans le $[\text{La}(\text{bpyd})_4(\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\cdot 2.75\text{MeOH}]$, le lanthane est connecté seulement à 7 voisins, deux ligands bpyd jouant le rôle de

double pont entre deux La^{III} . La topologie du réseau peut être décrite par un maillage de type (6,3) (hexagones connectés par les arêtes) reliés entre eux par des maillages (4,4).

Enfin, il existe aussi quelques exemples avec des ligands plus « exotiques » tels que le dihydroxybiphényle (molécule *b* figure 1.27) ou des thioesters (Figure 1.33 *c*) qui, associés à des métaux, développent des architectures supramoléculaires^[93, 94].

Nous avons proposé ici un aperçu rapide des différentes familles de structures poreuses décrites ces quinze dernières années. Il apparaît clairement que les caractéristiques (dimension, forme et taille des pores, composition) dans ces architectures poreuses sont directement fonction des ingrédients mis en jeu lors de la synthèse. Partant de cet état des lieux, nous nous proposons maintenant de faire brièvement le point des différentes propriétés liées à la porosité de ces composés.

III. Propriétés et applications potentielles

Dans cette partie, nous nous intéressons aux différentes propriétés liées à la porosité, tel que l'adsorption et le stockage de gaz, l'échange d'ions, ou encore la catalyse. Pour ce faire, il convient dans un premier temps de définir plus précisément le matériau.

III.1. Le classement des matériaux poreux

La classification des matériaux poreux a été établie par l'IUPAC en 1988. Cette classification se base sur la dimension des pores parcourant le composé. Quatre grandes classes de poreux ont été définies comme il a été précisé dans le tableau 1.2.

Type de poreux	Taille des pores [Å]
Ultra-microporeux	< 5
Microporeux	5 - 20
Mésoporeux	20 - 500
Macroporeux	> 500

Tableau 1.2 : Classement des solides poreux en fonction de la dimension des pores

III.2. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption de molécules sur les surfaces joue évidemment un rôle primordial. Cette adsorption, résultat de l'interaction entre des molécules « visiteuses » et les surfaces du solide, est fonction de la forme et de la taille des pores. Les phénomènes d'adsorption sont différents suivant la dimension des pores. Ils sont décrits par des isothermes d'adsorption. Brunauer, Demming, Deming et Teller^[95] distinguèrent cinq types d'isotherme d'adsorption auxquels un sixième fut ajouté (Figure 1.34).

Les isothermes de type I sont en général rencontrés pour l'adsorption en phase gazeuse et sont typiques d'une adsorption mono-couche, avec saturation lorsque la couche est complète. Cette situation se rencontre aussi en chimisorption pour laquelle l'approche asymptotique vers une quantité limite indique que tous les sites sont occupés. Ce type d'isotherme, souvent appelé isotherme de Langmuir, est caractéristique des solides constitués de pores extrêmement petits; c'est le cas des charbons actifs ou des zéolites. Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à une adsorption multi-couche sur des surfaces ouvertes (ou des solides contenant des pores de rayon $r > 300 \text{ \AA}$).

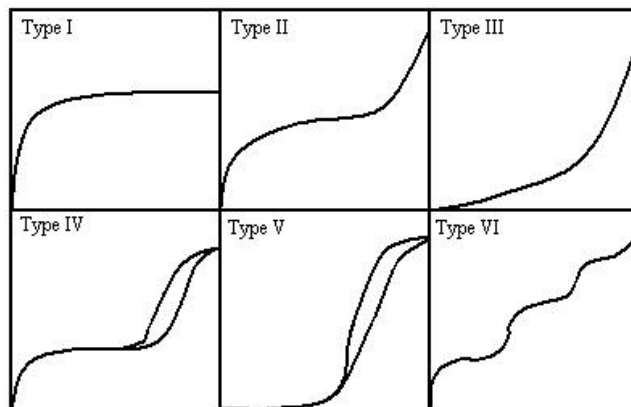


Figure 1.34 : Les six types d'isothermes d'adsorption

Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage des micropores suivi d'une adsorption multi-couche sur une surface externe). Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant, et des interactions adsorbât - adsorbât relativement fortes. La chaleur d'adsorption est très faiblement supérieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbât, ce qui inverse la courbure de l'isotherme d'adsorption. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur les surfaces hydrophobes (par exemple, graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène). Lorsque la chaleur

d'adsorption est très supérieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbât, l'isotherme obtenue est de type II. Lorsque l'adsorbant contient des pores de rayon $20 \text{ \AA} < r < 300 \text{ \AA}$, l'adsorption multi-moléculaires est suivie d'une condensation capillaire. Si l'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant est forte, l'isotherme est du type IV (chaleur d'adsorption $>$ chaleur de liquéfaction). C'est le cas de l'eau dans les carbones riches en oxygène. Dans le cas où il existe une forte interaction entre les adsorbâts (chaleur d'adsorption $<$ chaleur de liquéfaction), l'isotherme sera de type V. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur subit une condensation capillaire. Le sixième type d'isotherme d'adsorption correspond à une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse expliquée par la théorie BET. Cet isotherme sera le même dans le cas des macroporeux. Ces processus d'adsorption ont largement été étudiés sur les zéolites et charbons activés. Une des conditions nécessaires pour obtenir une isotherme d'adsorption sur un matériau poreux est que les canaux soient complètement accessibles et stables pour que des molécules extérieures puissent s'y adsorber. La stabilité et la persistance du réseau poreux lors de la désolvation du matériau est une condition *sine qua non*.

III.3 . Rigidité et stabilité du réseau

Les polymères de coordination se composent de ligands organiques associés à des ions de métaux. La rigidité et la persistance du réseau dépendront donc directement de la rigidité du ligand d'une part, mais aussi des forces des liaisons métal-ligand et de la cohésion de la sphère de coordination d'autre part. L'édifice libéré des molécules d'inclusion sera d'autant plus rigide qu'il existera aura des liaisons métal-ligand dans les trois directions de l'espace. Néanmoins, une cohésion et une stabilité importantes de structures formées de réseaux d'une dimensionnalité plus basse (chaîne, couche ou même des molécules seules) peuvent résulter de liaisons entre ces réseaux. Elles seront soit plus fortes (interactions ioniques) soit plus faibles (liaison hydrogène, ou interaction de Van der Waals) que les liaisons de coordination mais stabiliseront suffisamment le réseau pour persister lors de la désorption (et éventuellement de l'adsorption) de molécules hôtes. Elles peuvent apporter aussi une certaine flexibilité au réseau. Par exemple, les dérivés du tetraphénylméthane forment des réseaux tridimensionnels poreux construits à partir de liaisons hydrogène. Une simple contraction de la maille cristalline est observée après que deux tiers des molécules

hôtes sont éliminés de ces réseaux ^[96]. Cet édifice présente donc une cohésion forte malgré des liaisons faibles entre les modules.

Très peu de matériaux poreux métallo-organiques sont obtenus directement avec des canaux vides, dans la plupart des cas ces canaux sont occupés soit par des molécules de solvant ou ligand non coordonnées, soit par des contre-ions dans le cas d'un édifice chargé. Les molécules neutres sont en général facilement évacuées. Les contre-ions en revanche peuvent être échangés par d'autres espèces chargées, ou éliminés thermiquement avec une modification, au niveau de la charge *via* le degré d'oxydation, de la structure d'accueil ^[97].

Comparés aux zéolites traditionnelles, les poreux supramoléculaires sont en général plus flexibles. La rigidité du réseau lors du départ des molécules des cavités peut être suivie et évaluée par diffraction des rayons X sur poudre. Récemment, la diffraction de rayons X sur monocristal a permis de suivre l'élimination des molécules invitées, et l'apparition de canaux accessibles^[98]. Les échanges de molécules à l'intérieur des canaux peuvent aussi être utilisés pour tester l'accessibilité et la flexibilité des réseaux ^[99].

Les diffractogrammes issus de la diffraction sur poudre à différentes température fournissent directement des informations sur la rigidité et sur sa flexibilité (dans le cas d'une transition de phase) du réseau. La désorption provoque souvent un élargissement des pics de diffraction, traduisant une perte de l'ordre à longue distance. Néanmoins ce phénomène peut être réversible, le simple fait de remettre le matériau en présence de vapeur des molécules hôtes peut rétablir la cristallinité. La disparition totale et définitive de ces mêmes pics traduit un effondrement du réseau. Il est possible de n'observer aucune modification des diffractogrammes lors de la déshydratation des cristaux, ni déplacement de pics ni élargissement, jusqu'à la décomposition^[100]. Kitagawa a proposé en 1998^[101] de classer les structures métallo-organiques suivant leur comportement vis-à-vis de la désolvation, par analogie avec un classement des poreux minéraux :

- Les composés de première génération : les structures s'effondrent lors de la déshydratation ; les canaux disparaissent. Ce processus est irréversible.
- Les composés de deuxième génération : composés dont l'architecture n'évolue pas avec le départ des molécules « invitées ».
- Les composés de troisième génération : composés de structure dynamique évoluant lors de la déshydratation mais aussi en présence de nouvelles molécules hôtes. Une revue très complète rendant compte de plusieurs études concernant ces réseaux dynamiques a été publiée par Kitagawa en 2004^[102].

Les réseaux métallo-organiques conservent leur intégrité en général jusque 200 à 300°C^[103]. Il existe néanmoins quelques rares exemples d'édifices stables jusqu'à 500 °C^[53].

III.4. Les propriétés d'adsorption des microporeux

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux sont directement corrélées aux surfaces spécifiques et aux volumes poreux du solide. Ceux-ci sont déterminés par des mesures de physisorption de gaz (N₂, Xe, Kr, CO₂, Ar,...). Ces mesures sont intimement liées à la structure et à la composition des matériaux. La dimension des pores de la grande majorité des réseaux métallo-organiques se situe entre 3 Å et 20 Å, ils entrent donc dans la gamme des microporeux. Les mesures de physisorption montrent d'ailleurs dans la grande majorité des cas des isothermes d'adsorption de type I correspondant aux matériaux microporeux.

Les premières mesures de porosité sur des matériaux métallo-organiques furent effectuées en 1969 sur des composés d'inclusion de type Li₃[Co(CN)₆]^[34]. Une trentaine d'années plus tard, deux études de Pearlstein et Kondo ^[35, 73] révélaient une certaine microporosité pour ces composés, mais à des pressions de gaz très élevées empêchant la détermination de surface spécifique ou de volume poreux. En 1998, Yaghi, présente ses premières mesures de surfaces spécifiques sur [Zn(p-bdc)·dmf] et montre que les matériaux métallo-organiques possèdent des surfaces spécifiques élevées, comparables et même supérieures aux meilleures zéolites ou aux charbons actifs. En quelques années, les surfaces spécifiques des polymères de coordination poreux sont passées de 200 m².g⁻¹, comparables aux zéolites, à des valeurs assez extraordinaires de 4500 m².g⁻¹ ^[104] (le [Zn₄O(1,3,5-benzenetribenzoate)₂] décrit par Yaghi en 2004). Cette valeur est largement supérieure aux valeurs les plus élevées des matériaux graphitiques, soit 2650 m².g⁻¹, calculée comme la somme des deux surfaces des plans du graphite. Dans la pratique, plus les parois des pores seront fines, plus les surfaces spécifiques seront élevées. Dans le cas des zéolites, les parois sont constituées sur plusieurs épaisseurs de Si, O ou Al. Pour les polymères de coordination, c'est le ligand qui fait office de paroi, l'épaisseur de celle-ci sera donc le plus souvent mono-atomique. Le rapport surface sur masse est donc très en faveur des architectures supramoléculaires. En plus d'une porosité très élevée, un des aspects les plus intéressants des poreux métallo-organiques est la régularité de la distribution des pores dans le solide.

III.4.1. Le stockage de gaz

L'adsorption de gaz à température ambiante est une propriété très importante des matériaux poreux en vue d'éventuelles applications dans le stockage ou le transport. Les premières publications concernant les propriétés d'adsorption de molécules gazeuses sur les poreux métallo-organiques sont récentes et datent de 1995 et 1997. Elles concernent le réseau de type $[M_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$ ($M = \text{Co}, x = 4$; $\text{Ni}, x = 4$; $\text{Zn}, x = 2$)^[73]. Ce réseau poreux possède des ouvertures effectives de $3 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$ qui permettent l'entrée des molécules tel que N_2 , O_2 ou CH_4 . Le méthane est la principale composante du gaz naturel. Le stockage du méthane par des adsorbants a été envisagé comme une alternative au stockage de gaz à des hautes pressions. Néanmoins, aucun des adsorbants conventionnels ne satisfait actuellement au cahier des charges pour un usage commercial. Dans les charbons activés microporeux à surfaces spécifiques élevées, une grande partie des mésopores et des macropores ne sont pas efficaces pour l'adsorption de CH_4 . Les surfaces simples ne peuvent capter les molécules de CH_4 et les cavités trop larges sont inefficaces. Pour une bonne adsorption du méthane, il est indispensable que les matériaux possèdent des micropores uniformément distribués au sein du solide. C'est la caractéristique première des poreux métallo-organiques, ils apparaissent donc comme des candidats potentiels pour le stockage de CH_4 .

Les premières mesures d'adsorption de méthane ont été effectuées sur le composé $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$, par le groupe de Kitagawa^[73]. Ce réseau adsorbe une quantité de méthane équivalente à $52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à une température de 298 K et à une pression de 30 atm (conditions de pression et de température standards = PTS). Un second exemple est fourni par le réseau triplement interpénétré $\{[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_4(\text{azpy})_3] \cdot 2\text{MeCO}\}_n$, qui adsorbe le méthane à raison de $40 \text{ cm}^3 \text{ (PTS)} \cdot \text{g}^{-1}$ à 298 K sous 36 atm^[70]. Ce composé est le premier exemple d'adsorption de gaz dans une structure de réseaux interpénétrés. D'autres composés obtenus à partir de ligands N-donneurs ont montré une grande capacité à adsorber du méthane. Les poreux $\{[\text{Cu}(\text{AF}_6)(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($A = \text{Si}, \text{Ge}$) adsorbent 134 et 146 $\text{cm}^3 \text{ (PTS)} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivement à 298 K sous 36 atm^[65, 105].

Plus récemment, des composés avec une grande capacité d'adsorption ont été synthétisés. L'IRMOF-6 (IsoReticular Metal-Organic Framework), synthétisé dans le groupe de Yaghi, possède une surface spécifique de $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (déterminée d'après l'équation de Langmuir)^[47]. L'isotherme d'adsorption de CH_4 effectué à température ambiante montre une adsorption de méthane de $240 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Nous citerons également les polymères de coordination 2D synthétisés par Seki en 2001. Pour ces édifices, les plans $[\text{Cu}(\text{OOC-L-}$

COO)]_n (L = Ph, CH=CH, Ph-Ph, Ph-CH=CH), sont reliés entre eux par le ligand dabco (voir glossaire), pour former un réseau 3D poreux pouvant adsorber jusqu'à 212 et 213 cm³(PTS).g⁻¹ de méthane pour [40].

III.4.2. Le cas du stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène représente depuis quelques années un enjeu primordial. H₂ est considéré parmi les nouvelles sources d'énergie pour le futur (piles à combustible, les piles SOFC...). Mais le problème du stockage et du transport de l'hydrogène reste un défi majeur. Les futurs véhicules et générateurs, qui utilisent l'hydrogène comme combustible, nécessiteront des matériaux pouvant stocker à des pressions relativement basses et fournir la plus grande quantité de H₂ possible à température ambiante. Par ailleurs, ces matériaux devront occuper le plus petit volume possible, avoir une faible masse et des cinétiques charge/décharge très rapides. Les hydrures de métaux, les zéolites et plusieurs matériaux adsorbants à base de carbone ont été étudiés dans cet objectif là. En 2003, des mesures d'adsorption de H₂ sur le microporeux Zn₄O(p-BDC) (appelé aussi MOF-5), l'IRMOF-6 et l'IRMOF-8 ont été rapportées par Yaghi^[106, 107] ainsi que par Férey sur des phosphates de nickel^[108]. Les données de désorption programmée, par température (DPS) d'INS (Inelastic Neutron Scattering), montrent que dans le phosphate de nickel, les ions Ni^{II} n'ont pas leur coordination saturée et donc que les sites sont accessibles aux molécules de H₂. Le MOF-5 adsorbe jusqu'à 4.5 % en masse de H₂ (17.2 molécules de H₂ par unité moléculaire) à 78 K et 1.0 % à température ambiante et sous une pression de 20 atm.

III.5. L'échange d'ions

Les zéolites inorganiques possèdent des réseaux anioniques dont la charge est compensée par des cations qui se logent à l'intérieur des canaux. Ces cations peuvent être échangés avec l'extérieur ce qui confère aux zéolites la propriété d'échangeur d'ions. Les polymères de coordination, quant à eux, ont souvent tendance à avoir un réseau cationique, ce dernier étant construit à partir de ligand neutre et des ions de métaux chargés positivement. Dans ce cas, des anions vont se placer à l'intérieur des canaux pour compenser la charge. Ces réseaux possèdent ainsi des propriétés d'échange d'anions. Cet échange d'ions se fait à l'interface solide/liquide entre le matériau poreux et la solution environnante saturée en

anions. Le premier exemple décrit est l'analogie du bleu de Prusse publié par Gravereau et al. dont les propriétés d'échange furent mises en avant par Kawamura en 1969^[12]. Plus récemment, Hoskins et al. ont décrit un polymère de coordination poreux échangeur d'ions^[28]. $\{[\text{Cu}(4,4'',4''',4''''\text{-tétracayano-tétraphénylméthane)]} \cdot \text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\}_n$ possède des cavités de type adamantane occupées par des molécules de solvant et des anions BF_4^- . En présence d'une solution saturée en ions PF_6^- , ces derniers prennent la place des anions BF_4^- .

III.6. La conversion ou la catalyse

Les ions de métaux peuvent jouer un rôle clé dans les réactions entre les molécules organiques. Généralement ces catalyses interviennent en milieu hétérogène, la partie organique étant en solution ou en phase vapeur. L'avantage dans ce cas est la facilité à récupérer le catalyseur. Actuellement les catalyseurs solides sont exclusivement des matériaux inorganiques, les plus utilisés étant les zéolites inorganiques. Bien que l'intérêt pour les poreux métallo-organiques a été très important ces dernières années, leur activité en tant que catalyseur n'a pratiquement pas été étudiée.

Le tableau 1.3 répertorie une liste de polymères de coordination poreux ayant une activité catalytique. Le $\infty\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipy})_2]\}$ synthétisé par Fujita en 1994^[109], et qui consiste en un réseau bidimensionnel, possède une certaine activité catalytique pour la cyanolisation. Ces dernières réactions ne sont pas catalysées en présence de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ou du ligand 4,4'-bipyridine seul, c'est donc le polymère de coordination qui intervient dans le processus de réaction. Le composé microporeux $[\text{Rh}(\text{OOC-L-COO})]_n$ ($\text{L} = \text{CH}=\text{CH}$ et Ph) possède une forte activité catalytique dans l'échange d'hydrogène et l'hydrogénation des oléfines à 200 K. L'échange d'hydrogène se déroule sans une cassure complète de la liaison C-H de l'oléfine et à l'intérieur des pores. Ceci est suggéré par la sélectivité que l'on observe en fonction de la taille de l'oléfine.

Il est toutefois difficile d'expliquer précisément les différents phénomènes qui gouvernent cette catalyse au niveau des canaux et des centres actifs. Pour la grande majorité des édifices supramoléculaires, les centres métalliques ont une sphère de coordination saturée et sont placés dans les nœuds. Il est alors difficile pour eux de rentrer en contact avec une molécule « extérieure ». Dans cette perspective, il serait intéressant d'utiliser des briques moléculaires dans lesquels le centre métallique présente un site labile, permettant d'activer le métal pour participer à un processus catalytique.

Composé	Réaction Catalysée	Molécules qui interviennent
Ti ^{IV} aryldioxyde polymères de coordination (chaîne 1D) ^[110]	Polymérisation Ziegler-Natta	Ethène propène
$\infty\{[\text{Zr}_2\text{Cl}_2(\text{iPrO})_2\text{L}]\}^{[111]}$	Réaction Diels-Alder	Acroléine et 1,3-dicyclohexadiène
$\infty\{[\text{Co}_3(\text{bpdc})_3(4,4'\text{-bipy})\cdot 4\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}]\}^{[112]}$	Photoréaction	Dérivés de la dibenzylketone
$\infty\{[\text{Zn}_3\text{O}(\text{L}_2)_6\cdot 2\text{H}_3\text{O}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]\}^{[113]}$	Transestérification	Esters et alcools
$\infty\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipy})_2]\}^{[109]}$	Cyanolisation des aldéhydes	Aldéhydes et cyanotri-méthylsilane
$\infty\{[\text{In}_2(\text{OH})_3(1,4\text{-bdc})_{1,5}]\}^{[114]}$	Hydrogénation des aromatiques nitreux et oxydations de soufre	Nitrobenzene, 2-méthyl-1-nitronaphtalène, sulfure de méthylphenyl, et sulfure de (2-éthylbutyl)phényl
$\infty\{[\text{Ru}(1,4\text{-diisocyanobenzene})_2\cdot 2\text{Cl}]\}^{[115]}$	Hydrogénation et isomérisation	1-hexène
$\infty\{[\text{Ru}(1,4\text{-diisocyanobiphenyl})_2\text{Cl}\cdot 2,5,3\text{-H}_2\text{O}]\}^{[116]}$	Hydrogénation et isomérisation	1-hexène
$\infty\{\text{RhL}\}$ (L= fumarate et 1,4-bdc) ^[117]	Echange d'hydrogène	Ethène, propène, butène,
Pd ^{II} polymère de coordination en gel ^[118]	Oxydation d'un alcool benzylique	Alcool benzylique
$\infty\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}_3)(\text{H}_3\text{L}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}\}^{[119]}$	Cyanosilylation des aldéhydes et ouvertures de cycles des anhydres meso-carboxyliques	Aldéhydes et cyanotri-méthylsilane, anhydre 2,3-diméthylsuccinique

Tableau 1.3 : Exemple de composés poreux métallo-organiques présentant des activités catalytiques

IV. Bilan et objectifs

Nous venons de passer brièvement en revue la conception, la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés des matériaux poreux métallo-organiques décrits à ce jour. Pour illustrer cette vue d'ensemble, il nous a paru judicieux de regrouper dans un tableau, la partie importante des composés métallo-organiques possédant des propriétés dites zéolitiques. Nous avons considéré l'adsorption, l'échange de solvants à l'état solide, et l'échange d'ions. Les composés à propriétés catalytiques ayant été regroupés dans le Tableau 1.3 nous ne les avons pas pris en compte pour le Tableau 1.4. Ce tableau est organisé de la manière suivante. Dans la première colonne est noté le composé. Dans la deuxième et troisième colonne sont détaillées les propriétés du composé en question ainsi que les molécules adsorbées. Enfin, dans la quatrième colonne sont données les caractéristiques de la porosité (taille des pores, surfaces spécifiques, stabilité).

Composé [#]	Propriété	Molécules	Porosité et stabilité
$\infty \{[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bpca})_2\}_{1.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4.5\text{CHCl}_3 \cdot \text{MeOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}^{[120]}$	Echange de solvant et d'ions	CHCl_3 par CHBr_3 ClO_4^- par PF_6^-	Canaux : $12 \times 13 \text{ \AA}^2$
$\infty \{[\text{Fe}(\text{NCS})_4(\text{azpy})_4] \cdot \text{EtOH}\}_n^{[121]}$	Adsorption	EtOH, MeOH, 1-PrOH	
$\infty \{[\text{Co}_3(\text{im})_{10}] \cdot 2 \text{ }^i\text{PrCH}_2\text{OH}\}^{[122]}$	Adsorption	$^i\text{PrCH}_2\text{OH}$, EtOH, toluene, xylène	Canaux : $9,4 \times 3,9 \text{ \AA}^2$ Stabilité : $430 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}^{[123]}$	Adsorption	H_2O	Canaux : $7,5 \times 7,5 \text{ \AA}^2$ Stabilité : $405 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{M}_4\text{Co}_4(\text{L}^1)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}\} (x \sim 40) (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})^{[124]}$	Adsorption	H_2O	Canaux: Ca: $10,5 \times 4,4 \text{ \AA}^2$; $10 \times 21 \text{ \AA}^2$; Sr: $13 \times 11 \text{ \AA}^2$; $10 \times 27 \text{ \AA}^2$; Ba: $11 \times 11 \text{ \AA}^2$; $9 \times 27 \text{ \AA}^2$
$\infty \{[\text{Co}(\text{Hbtc})(\text{py})_2] \cdot 2/3\text{py}\}^{[125]}$	Adsorption sélective	Pyridine, C_6H_6 , PhNO_2 , PhCl mais pas MeCN , MeNO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$;	canaux : $7 \times 10 \text{ \AA}^2$ Stabilité $350 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2] \cdot 4\text{solv}\} \text{Solv} = \text{Me}_2\text{CO}, \text{THF}^{[126]}$	Adsorption	tetrahydropyrane, 1,4- dioxane, ethers non linéaires, hydrocarbures linéaires, alcanes cycliques	Canaux : $3,5 \times 10,5 \text{ \AA}^2$
$\infty \{[\text{Co}_{1.5}[\text{Co}(\text{tepp})](\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 11\text{py}\}^{[92]}$	Adsorption sélective	Molécules hydrophiles N_2 , H_2O , benzene, toulène, thf	Canaux : $13,8 \times 6,8 \text{ \AA}^2$ Stabilité : $250 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Co}_2(\text{azpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{Me}_2\text{CO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}^{[70]}$	Adsorption	CH_4	Canaux : $5 \times 5 \text{ \AA}^2$ Stabilité : $100 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{azpy})_2] \cdot 0,5\text{EtOH}\}_n^{[70]}$	Adsorption	CH_4	Canaux : $3 \times 3 \text{ \AA}^2$ (après interpénétration) Stabilité : $100 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Co}_3(\text{citrate})_2(4,4'\text{-bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}^{[125]}$	Adsorption	MeOH, EtOH	Canaux : $5 \times 5 \text{ \AA}^2$ Stabilité : au delà de $100 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}^{[127]}$	Echange de solavnts	Alcool, nitrile, ether, dmf	Canaux : $4,8 \text{ \AA}$ de côté Stabilité : $300 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3][[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 44\text{H}_2\text{O}]\}^{[127]}$	idem		
$\infty [\text{M}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}] (M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})^{[31]}$	Adsorption	H_2O , NH_3 mais pas CO , CO_2 , CS_2 , H_2S ; MeCN , pyridine	Canaux : $4 \times 5 \text{ \AA}^2$ Stabilité : $500 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{M}_2(\text{NO}_3)_4(4,4'\text{-bpy})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}\} (M = \text{Co}, \text{Ni}, x = 4; \text{Zn}, x = 2)^{[73]}$	Adsorption	CH_4 , N_2 , O_2	Canaux : $3 \times 6 \text{ \AA}^2$ $3 \times 3 \text{ \AA}^2$
$\infty \{[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_4(4,4'\text{-bpy})_3] \cdot \text{EtOH}\} (\text{via liaisons H})^{[128-130]}$	Adsorption	EtOH N_2 , Ar, CO_2 , NO_2	Stabilité : $230 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Ni}(\text{L}^{5a})_3(\text{ctc})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}\}^{[131]}$	Echange de solvants Adsorption	H_2O par $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$, mais pas $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ MeOH, EtOH, PhOH, pas C_6H_6 ni toluène	Canaux : $4,0 \times 8,5 \text{ \AA}^2$ Stabilité $170 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Ni}(\text{L}^{5b})_3(\text{ctc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}^{[132]}$	Adsorption sélective	EtOH, pas l'acétone, MeCN , MeOH, thf, C_6H_6 , toluène	Canaux : $8,3 \times 7,6 \text{ \AA}^2$, 24 % Volume libre, stabilité $200 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,5(4,4'\text{-bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{[133]}$	Echangeur d'ions	ClO_4^- par PF_6^-	Canaux : $11 \times 11 \text{ \AA}^2$

$\infty \{[\text{Ni}(\text{suc})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{[134]}$	Adsorption	H_2O	Canaux : $4 \times 8 \text{ \AA}$, Stabilité : $380 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Ni}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4(\text{o-xylène})\}^{[99]}$	Echange de solvants	Mesitylène, styrène, nitrobenzene, cyanobenzene	Canaux : $19 \times 19 \text{ \AA}^2$
$\infty \{[\text{Ni}(\text{L}^9)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 1.7(\text{mesitylène})\}^{[99]}$	Echange de solvants adsorption	Nitrobenzene, o- xylène benzene	Canaux : $19 \times 19 \text{ \AA}^2$
$\infty \{[\text{Ni}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{py})_6(\text{eg})_6] \cdot x\text{eg} \cdot y\text{H}_2\text{O}\}^{[135]}$	Adsorption	EtOH, MeOH	Canaux : 12 \AA de diamètre Stabilité : (amorphe désolvaté) Structure modifiée sous autres solvants
$\infty \{[\text{Ni}_3(1,3,5\text{-btc})_2(\text{py})_6(1,2\text{-pd})_3] \cdot 11(1,2\text{-pd}) \cdot 8(\text{H}_2\text{O})\}^{[135]}$	Adsorption	EtOH, 2-methyl-1- butanol	Canaux : 10.5 \AA de diamètre Amorphe désolvaté
$\infty \{[\text{Ni}_3\text{L}^{13}](1,3,5\text{-btc})_2\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}^{[136]}$	Adsorption	PhOH	Chaînes 1D
$\infty \{[\text{Ni}_7(\text{suc})_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}^{[137]}$	Adsorption	N_2	Stabilité : $350 \text{ }^\circ\text{C}$ Surface : $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\infty \{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3(\text{btc})_2\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}^{[138]}$	Adsorption	EtOH, MeOH, PhOH	Diamètre des canaux : 8 \AA , Stabilité thermique : $195 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty [\text{Cu}(1,4\text{-bdc})]^{[139]}$	Adsorption	Ar, CH_4	Canaux : $6 \times 6 \text{ \AA}^2$ Surface BET : $545 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\infty [\text{Cu}(\text{fum})]^{[139]}$	Adsorption	Ar, CH_4	Canaux : $5.4 \times 5.4 \text{ \AA}^2$, Surface BET : $416 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\infty [\text{Cu}(\text{cdc})]^{[139]}$	Adsorption	Ar, CH_4	Canaux : $5 \times 5 \text{ \AA}^2$ Surface BET : $347 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\infty [\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(\text{dabco})]_2^{[38]}$	Adsorption	Ar, CH_4	Canaux : $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}^2$ Surface : $1548 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Stabilité : $70 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Cu}(\text{EF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\} (\text{E} = \text{Si}, \text{Ge})^{[64]}$	Echangeur d'ions	SiF_6^- par GeF_6^-	Canaux : $2 \times 2 \text{ \AA}^2$
$\infty \{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SiF}_6\}^{[65]}$	Adsorption	Ar, CH_4	Canaux : $8 \times 8 \text{ \AA}^2$ $6 \times 2 \text{ \AA}^2$ Surface BET $1337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (E = Si) Stabilité : $150 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Cu}_2(\text{PF}_6)(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bpy})_4] (\text{PF}_6)_{1.4}(\text{NO}_3)_{0.6} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1.2\text{EtOH}\}^{[64]}$	Adsorption	N_2	Canaux : $4 \times 3 \text{ \AA}^2$ $3 \times 3 \text{ \AA}^2$ Surface BET : $559 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\infty \{[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(4,4'\text{-tpcb})\} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\}^{[140]}$	Adsorption	C_6H_6	Canaux $20 \times 9.5 \text{ \AA}^2$ Volume vide : 40% Stabilité : $180 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}^{[141]}$	Adsorption	MeOH mais pas CH_4 , N_2	Canaux : $4 \times 6 \text{ \AA}^2$ Volume poreux : 33% Surface BET : $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Stabilité : $220 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}\} \text{L} = \text{pz}, x = 2; 4,4'\text{-bipy}, x = 5; \text{ or } 3\text{-pia}, x = 5^{[86]}$	Adsorption	$\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$	Canaux : $4 \times 6 \text{ \AA}^2$ (pyrazine), $9 \times 6 \text{ \AA}^2$ ($4,4'\text{-bipy}$), $10 \times 6 \text{ \AA}^2$ (L^{83}) Stabilité : $260 \text{ }^\circ\text{C}$
$\infty \{[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\} (x \sim 10)^{[142]}$	Adsorption	$\text{H}_2\text{O}, \text{pyridine}$	Canaux : $9 \times 9 \text{ \AA}^2$ Volume vide : 40% Surface BET : $692 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Stabilité : $240 \text{ }^\circ\text{C}$

$\infty \{[\text{Cu}_3(\text{btb})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{[143]}$	Adsorption	dmf, H ₂ O, N ₂ , Ar, CO, CH ₄ , CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , C ₆ H ₁₂	Canaux : 16,4 Å de côté Ouverture : 7,7 × 14 Å Volume vide : 67% Surface de Langmuir : 1502 m ² ·g ⁻¹ , Stabilité : 250 °C
$\infty \{[\text{Cu}(\text{in})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{[144]}$	Adsorption	H ₂ O MeOH, EtOH, ⁿ PrOH, pas les alcanes, aromatiques	Stabilité : 300 °C
$\infty \{[\text{Cu}_2(\text{atc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}^{[145]}$	Adsorption	N ₂ , Ar	Canaux 6 × 6,5 Å ² , Surface de Langmuir : 560 m ² ·g ⁻¹ Stabilité : 260 °C
$\infty \{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}]\text{NO}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}\}$ (double interpénétration) ^[146]	Echangeur d'ions	NO ₃ ⁻ par SO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻	Canaux : 8 × 6 Å ² 4 × 5 Å ² Stabilité : 180 °C
$\infty \{[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}$ (2 réseaux interpénétrés) ^[147]	Adsorption	H ₂ O, CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , acetate d'amyl, 4-Me- 2-pentanone, n- decane, MeNO ₂	Volume vide : 23% Stabilité : 270 °C
$\infty \{[\text{Cu}_2(\text{o-Br-bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{[148]}$	Adsorption	dmf, H ₂ O, CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , MeCN, MeOH, EtOH, THF, DMSO	Volume vide : 79%
$\infty \{[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}\}^{[149]}$	Adsorption	N ₂	Canaux : 4,8 Å de côté Surface BET 110 m ² ·g ⁻¹
$\infty \{[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n^{[150]}$	Adsorption	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CH ₄ , MeOH	Canaux : 3,6 × 4,2 Å ² Stabilité : 170 °C Surface de Langmuir : Variation de 24 à 320 m ² ·g ⁻¹
$\infty \{[\text{Cu}(1,4\text{-bdc})(4,4'\text{-bpy})_{0,5}]_n^{[151]}$	Adsorption	N ₂ , CH ₄ , MeOH	Canaux : 3,4 × 3,4 Å ² Surface BET : 700 m ² ·g ⁻¹ Stabilité : au dessus de 100 °C
$\infty \{[\text{Cu}_{24}(1,3\text{-bdc})_{24}(\text{dmf})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 50\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{dmf} \cdot 6\text{EtOH}\}^{[152]}$	Echange de solvant	dmf par eau	Canaux : 10 × 12 Å ²
$\infty \{[\text{Cu}(\text{pymo})_2] \cdot 2,25 \text{H}_2\text{O}\}^{[72]}$	Adsorption	N ₂ , MClO ₄ (M = NH ₄ , Li, Na, K, Rb)	Canaux : 8 Å de diamètre Stabilité : 100 °C Surface BET : 200 m ² ·g ⁻¹
$\infty \{[\text{Cu}(\text{L}^{10})_2]^{[153, 154]}$	Adsorption	plusieurs	Canaux : 28 Å de diamètre Amorphe sans solvant
$\infty \{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4'\text{-bpy}\}_n^{[155]}$	Adsorption	N ₂ , Ar, CO ₂	Canaux : 11,1 × 14,9 Å ² Surface BET : 1426 m ² ·g ⁻¹ Stabilités : 220 °C
$\infty \{[\text{Cu}_5(\text{bpp})_8(\text{SO}_4)_4(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{EtOH} \cdot 25,5\text{H}_2\text{O}\}^{[156]}$	Adsorption	MeOH, MeCN	Canaux : 12 × 12,5 Å ² (mais interpénétration) Stabilité : 100 °C
$\infty \{[\text{Cu}(\text{tenb})(\text{thf}) \cdot \text{PF}_6]^{[157]}$	Adsorption	MeOH	Stabilité : 280 °C
$\infty \{[\text{Cu}_3(\text{ptmtc})_2(\text{py})_6] \cdot 2 \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}^{[158]}$	Adsorption	MeOH	Canaux : 28 × 31 Å ² Amorphe si désolvaté
$\infty \{[\text{Cu}(\text{L}^{14})(\text{ox})_0,5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}^{[159]}$	Echange d'anion Echange de solvant	PF ₆ ⁻ , p-MePhSO ₃ ⁻ H ₂ O par NH ₃	Canaux : 5 Å de côté Amorphe si désolvaté
$\infty \{[\text{Cu}_2(\text{bz})_4(\text{pyz})] \cdot 2\text{MeCN}\}_n^{[160]}$	Adsorption	N ₂	Canaux : 4 × 5 Å ²
$[\text{ZnCu}(1,3\text{-bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{dmf})] \cdot \text{dmf}^{[105]}$	Echange de solvants	dmf par H ₂ O	Canaux : 15 × 5 Å ²
$\infty \{[\text{Zn}(1,4\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{dmf}\}^{[33, 161]}$	Adsorption	N ₂ , CO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ Cl, C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂	Canaux : 5 × 7 Å ² Surface de Langmuir : 270– 310 m ² ·g ⁻¹ Stabilité : 315 °C

$\infty \{[\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH}\}^{[33, 161]}$	Adsorption	MeOH, N ₂ , Ar, CO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ Cl, CCl ₄ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂ , MeOH, EtOH, PrOH, NH ₃ , MeNH ₂ , Me ₂ NH, mais pas MeCN, Me ₃ N	Canaux : 8 Å (diamètre) Surface BET : 140 m ² .g ⁻¹
$\infty \{[\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-bdc})_3] \cdot 8\text{dmf} \cdot \text{PhCl}\}^{[45, 161]}$	Adsorption	CH ₃ Cl, N ₂ , Ar, CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂	Canaux : 8 × 12 Å ² Volume vide : 55–60%, Surface Langmuir : 2900 m ² .g ⁻¹ Stabilité : 300 °C
$\infty \{[\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-bdc} \text{ dérivés et analogues, série L 92)}_3] \cdot x\text{dmf} \cdot x\text{CHCl}_3\}(\text{IRMOF-x})^{[47]}$	Adsorption	variation de la dimension des pores en fonction des ligands, solvant N ₂ , CH ₄ , CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂	Canaux : 3.8 à 28.8 Å de côté Volume vide : 56 à 91% Stabilité : 400 °C
$\infty \{2\text{H}_2\text{O}\}[\text{Zn}_3(\mu^3\text{-O})(\text{L}^{11})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}(\text{réseau})^{[162]}$	Echange d'ions	H ₃ O ⁺ par Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , (de l'isomère L) H ₃ O ⁺ , H ₂ O Δ/Λ [Ru(2,2'-bipy) ₃] ²⁺	Canaux triangulaires : 13 Å d'arête Volume vide : 47 %
$\infty \{[\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{ndc ou bpdc})_2] \cdot 4\text{def} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{[163]}$	Adsorption	def, C ₆ H ₆ , mais pas N ₂ , Ar, H ₂ O, CHCl ₃ , i PrOH, THF, toluene	Volume vide : 66% Stabilité : 150 °C et 250 °C
$\infty \{[\text{Zn}_2(\text{btc})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{EtOH}\}^{[51]}$	Adsorption	H ₂ O, EtOH, MeOH, EtOH, ⁱ PrOH, ⁿ BuOH, ^t BuOH, dmf mais pas ^t BuC ₆ H ₄ OH, CHCl ₃ , 1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ , MeCN, PhNO ₂ , PhCN, PhCH ₃ , acetone, MeCOEt	Canaux : 14 Å de diamètre Volume vide : 44 % Stabilité : 460 °C
$\infty \{[\text{Zn}(\text{Hdimto})_2] \cdot x\text{dmf}\}(\text{x} \sim 6)^{[164]}$	Echange de solvants	dmf par MeCN	Canaux : 9.6 × 5.5 Å ² Stabilité : 300 °C
$\infty \{[\text{Zr}_2(\text{L}^{11})(\text{O}^t\text{Bu})_2] \cdot x\text{thf}\}^{[111]}$	Adsorption	N ₂ , AcOEt, C ₆ H ₆ , hexane,, méthylvinyl cétone, acroléine, 1,3-cyclohexadiène, acrylate d'alkyle (alkyl = Me, Et, ⁿ C ₆ H ₁₃ , ^t Bu	Canaux : 7 Å Surface spécifique : 200 m ² .g ⁻¹
$\infty \{[\text{ZnO}(\text{tta})(\text{dma})_2] \cdot 3\text{dma} \cdot 21\text{H}_2\text{O}\}^{[165]}$	Adsorption	N ₂ , Ar, CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄ , benzene, C ₆ H ₁₂	Canaux carrés entre 8 et 17 Å de côté Surface BET : 740 m ² .g ⁻¹
$\infty \{[\text{Zn}_3\text{I}_6(\text{tpt})_2] \cdot 6(\text{solvant})\}(\text{solvant} = \text{PhNO}_2 \text{ et PhCN})^{[166]}$	Echange de solvant	Benzene, Mesitylene, cis-stilbene, CHCl ₃	Canaux hexagonaux de 15 Å de côté
$\infty \{[\text{V}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})] \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O} \cdot 1,4\text{-bdc}\}^{[167]}$	Adsorption	N ₂ , Et ₂ O, triméthylbenzene, 2-méthyl-1-propanol	Canaux : 8 × 12 Å ² 10.5 × 11 Å ² Surface BET : 1320 m ² .g ⁻¹
$\infty \{[\text{Cr}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})] \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O} \cdot 1,4\text{-bdc}\}^{[168]}$	Adsorption Echange de solvants	N ₂ , H ₂ O dmf	Canaux : 13 Å, 7.8 Å, 12.1 Å Surface BET : 1500 m ² .g ⁻¹ Stabilité : 500 °C
$\infty \{[\text{Ag}(4,4'\text{-bipy})\text{NO}_3\}(\text{triple interpénétration})^{[31]}$	Echangeur d'ions	NO ₃ ⁻ , PF ₆ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , BF ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Canaux : 23 × 6 Å ² Stabilité : 238 °C
$\infty \{[\text{Ag}_4(\text{tphb})](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot x\text{MeNO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}\}^{[169]}$	Adsorption	MeNO ₂ , EtOH, Et ₂ O, H ₂ O, N ₂	Canaux : 16 Å de diamètre Volume vide : 36 % Surface pécifique : 1032 m ² .g ⁻¹ (calc.) Stabilité : 400 °C
$\infty \{[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^3)] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\}(\text{interpénétration})^{[29]}$	Adsorption	C ₆ D ₆ , toluène, decane, PhCH ₂ OH, vapeur PhCH(OH)CH ₃ , m-xylène,	Canaux : 15 × 22 Å ²
$\infty \{[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^2)] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\}^{[10]}$	Desorption		Volume vide : 57 % Stabilité : 200 °C
$\infty \{[\text{Ag}(\text{tpp})\text{ClO}_4 \cdot 2\text{MeNO}_2\}^{[170]}$	Echange de solvant	MeNO ₂ par H ₂ O	Volume vide : 52 %

Chapitre I : Des charbons actifs aux polymères de coordination poreux

∞ {[Ag ₃ (L ⁴) ₄](NO ₃) ₃ } (interpénétration) ^[171]	Echange d'ions	NO ₃ ⁻ par NO ₂ ⁻	Canaux : 7 × 8 Å ² Stabilité : 200 °C
∞ {[Ag(3-pySO ₃)]·0.5MeCN} ^[172]	Adsorption sélective	MeCN sur les autres nitriles	Canaux : 7.9 × 14.6 Å Stabilité : 170 °C
∞ {[Ag(edtpn)]-anion} ^[173]	Echange d'ion	CF ₃ SO ₃ ⁻ par NO ₃ ⁻ transition de phase NO ₃ ⁻ par ClO ₄ ⁻ transition de phase	Canaux : 10 Å Stabilité : 140 °C
∞ {[Ag(3,3'-Py ₂ S)]-anion} ^[174]	Echange d'ions	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , NO ₃ ⁻	Canaux : 7.5 × 8.1 Å ²
∞ {[Ag(btp)]·CF ₃ CO ₂ } ^[175]	Echange d'ions	CF ₃ CO ₂ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻	
∞ {[Ag(bpp)]·ClO ₄ } ^[176]	Echange d'ions	PF ₆ ⁻	Chaînes 1D
∞ {[Ag(4,4'-bpy)]-anion} ^[177]	Echange d'ions	BF ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻	
∞ {[Ag(3,3'-Py ₂ O)]-anion} ^[178]	Echange d'ions	BF ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻	Structure en hélices
∞ {[Ag(bpcah)]-anion} ^[179]	Echange d'ions	CF ₃ SO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻	
∞ {[Ag(2,4'-Py ₂ S)]-anion} ^[180]	Echange d'ions	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻	
∞ {[Cd(in) ₂ (EtOH)]·EtOH} (interpénétration) ^[181]		EtOH	Canaux : 4.5 × 3.4 Å ² Stabilité : 160 °C
∞ {[Cd(8S,9R-L ¹⁵) ₂]} ^[182]	Adsorption Séparation	(S)-2-butanol, séparation d'énantiomères, du rac-2-butanol avec 98.2 % (S)-2-methyl- 1-butanol, séparation d'énantiomères du mélange racémique	Stabilité : 265 °C ;
∞ {[Cd ₂ (azpy) ₃ (NO ₃) ₄]·2 Me ₂ CO} ^[70]	Echange solvant	Et ₂ O, H ₂ O	Canaux : 11 × 11 Å ²
∞ {[Cd(1,5-nds)(H ₂ O) ₂]} ^[183]	Adsorption	CH ₄	
∞ {[La ₂ (adipate) ₃ (H ₂ O) ₄]·6H ₂ O} ^[184]	Adsorption	H ₂ O	Stabilité : 160 °C
∞ {[Tb ₂ (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O} ^[44]	Adsorption	NH ₃ pas d'adsorption de CO ou N ₂	Stabilité : 450 °C
∞ {[Tb ₂ (1,4-bdc) ₃ (NO ₃)(dmf) ₂]·2dmf} ^[43]	Adsorption	CO ₂ , MeOH, EtOH, ⁱ PrOH	Stabilité : 320 °C
∞ {[Tb ₂ (adb) ₃ (dmsO) ₄]·16dmsO} (interpénétration) ^[185]	Adsorption	CHCl ₃ , dmf, dmsO	Canaux : 7.5 × 6.7 Å ² 7.1 × 5.7 Å ² Volume vide : 71 %
∞ {[Tb(Hbtc) _{0.5} (btc) _{0.5} (H ₂ O)]·2H ₂ O} ^[186]	Adsorption	H ₂ O	Canaux : 12 × 11.2 Å ²
∞ {[Er ₂ (btc) _{1.5} (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O} ^[186]	Adsorption	H ₂ O	Canaux : 9.1 × 7.1 Å ²
∞ {[Yb ₄ (btc) ₃ (H ₂ O) ₈]·6H ₂ O} ^[186]	Adsorption		Canaux : 15.2 × 5.6 Å ² 8.5 × 3.4 Å ²
∞ {[Pb(L ¹²)]NO ₃ ·1.35H ₂ O} ^[187]	Echange d'ions	NO ₃ ⁻ par ¹⁵ NO ₃ ⁻ ou I ⁻	
∞ {[Pd(tib)]·NO ₃ } ^[187]	Echange d'ions	I ⁻	

∞ [Mo(dicarboxylate)] ^[188]	Adsorption	N ₂ , Ar, CO ₂ , CH ₄	Canaux : 8.5 × 3.4 Å ²
∞ {[InH(1,4-bdc) ₂]·1.5dmf·4H ₂ O} ^[189]	Adsorption	N ₂	Canaux : 7.8 Å de côté Surface BET 190 m ² .g ⁻¹
∞ {[Ln ₂ (pda) ₃ (H ₂ O)]·2H ₂ O} (Ln =La, Er) ^[190]	Adsorption	N ₂	Canaux :3.4 Å de diamètre
∞ {[Rh(bz dérivés) ₂ (pyz) _{0.5}]n} ^[41]	Adsorption	N ₂	Canaux carré de 4 Å de côté
∞ {[Rh(bz) ₂ (pyz) _{0.5}]n} ^[191]	Adsorption	N ₂ , CO ₂	Canaux carré de 4 Å de côté Surface BET : 325 m ² .g ⁻¹

Abréviations voir glossaire

Tableau 1.4 : Quelques poreux métallo-organiques, leurs caractéristiques et leurs propriétés, pour les propriétés catalytiques se référer au tableau 1.4

A considérer plus en détail ce tableau récapitulatif, nous pouvons remarquer plusieurs aspects. Les structures métallo-organiques possèdent des surfaces spécifiques très élevées pouvant aller de 100 à 4500 m².g⁻¹, qui leur permettent d'adsorber des gaz tel que le méthane, N₂, CO₂ ou même H₂. L'échange de solvants et d'anions est possible dans ces composés bien que ces phénomènes n'aient été étudiés que pour un petit nombre d'édifices. Il est important de noter que l'échange d'ions concerne les anions alors qu'il concerne les cations pour les zéolites.

Un aspect important concerne la synthèse et la composition. La quasi-totalité des structures répertoriées est obtenue par l'association d'un ligand et d'un ion de métal. Cette approche aboutit à des systèmes homométalliques. Les seuls exemples pour lesquels nous avons affaire à deux centres métalliques différents sont les constructions obtenues à partir des clusters de cyanure^[127], les dérivés du bleu de Prusse, le ∞ {[Fe^{II}{Ni^{II}(bpc)₂]_{1.5}}(ClO₄)₂·4.5CHCl₃·MeOH·10H₂O}^[120], les systèmes ZrM(oxalates) publiés par Louer et al.^[192, 193] et très récemment le [Zn₃(OH)₂(L(Cu))₂]·2 DMF^[194], publié par Kitagawa.

C'est à de tels édifices hétéronucléaires que nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail de thèse. Une des approches que l'on peut envisager pour aboutir à des architectures hétérométalliques, tridimensionnelles et poreuses consiste à mettre en œuvre un composé de coordination préformé, que nous nommons brique moléculaire. Cette brique, de géométrie définie, est constituée d'un métal entouré de ligands qui pourront s'associer avec des modules complémentaires, un second ion métallique par exemple, et engendrer des

structures étendues. Ainsi, suivant la géométrie de la brique, le nombre et la taille du ligand, ou encore la nature du métal, il serait possible de moduler la topologie, la composition et par la même les propriétés des architectures supramoléculaires souhaitées. Cette approche mettant en jeu ces briques moléculaires est, depuis une vingtaine d'années, largement utilisée dans le domaine des aimants moléculaires, domaine pour lequel des réseaux hétérométalliques de structures étendues sont une condition *sine qua non* pour l'obtention d'un aimant.

L'objectif était d'explorer et de valider cette approche synthétique basée sur des composés de coordination préformés pour l'élaboration d'architectures supramoléculaires poreuses. Dans notre démarche, l'étude des caractéristiques et propriétés liées à la porosité potentielle des édifices obtenus tient une place importante. Dans la suite de ce mémoire, la description de nos travaux et nos conclusions sont organisées de la façon suivante :

1. Le choix, la synthèse et la caractérisation des briques moléculaires utilisées
2. La construction de systèmes étendus à partir de ces composés de coordination préformés.
3. L'étude des propriétés des structures synthétisées ; stabilité, surface spécifique et adsorption.

Références

- [1] <http://www.iza.ethz.ch/IZA/index.html>, **International Zeolite Association**.
- [2] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295.
- [3] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.
- [4] E. Philippot, A. Goiffon, A. Ibanez, M. Pintard, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 356.
- [5] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [6] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, in *Progress in Inorganic chemistry, Vol. 45* (Ed.: K. R. Karlin), John Wiley, New York, **1997**, pp. 283.
- [7] H. M. Powell, *Nature* **1951**, *168*, 11.
- [8] H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature* **1949**, *163*, 566.
- [9] F. V. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5876.
- [10] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600.
- [11] P. Gravereau, E. Garnier, A. Hardy, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 2843.
- [12] S. Kawamura, K. Kurotaki, M. Izawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3003.
- [13] S. Vlasselaer, W. D'Olieslager, M. D'Hont, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 327.
- [14] G. M. Schmidt, *J. Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647.
- [15] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH: Weinheim, **1995**.
- [16] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871.
- [17] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1990**, *46*, 256.
- [18] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601.
- [19] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [20] J. Maddox, *Nature* **1988**, *335*, 201.
- [21] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry 5th ed.*, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [22] A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, John Wiley, New York, **1977**.

- [23] A. Weiss, E. Riegler, C. Robl, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41*, 1329.
- [24] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. P. Liu, *ACS Symp. Ser.* **1992**, *499*, 256.
- [25] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606.
- [26] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045.
- [27] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962.
- [28] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [29] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792.
- [30] R. C. Fay, *Vol. 3* (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, p. 411.
- [31] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096.
- [32] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.
- [33] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.
- [34] S. A. Allison, R. M. Barrer, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1717.
- [35] D. Ramprasad, G. P. Pez, B. H. Toby, T. J. Markley, R. M. Pearlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10694.
- [36] B. D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
- [37] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, S. Nakayama, S. Takamizawa, M. Kishita, *Chem. Letters* **1997**, 1219.
- [38] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 332.
- [39] W. Mori, S. Takamizawa, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 120.
- [40] K. Seki, W. Mori, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1380.
- [41] W. Mori, H. Hoshino, Y. Nishimoto, S. Takamizawa, *Chem. Lett.* **1999**, 331.
- [42] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3.
- [43] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2590.
- [44] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- [45] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [46] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239.

- [47] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [48] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 401.
- [49] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319
330.
- [50] M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4900.
- [51] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861.
- [52] B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl, S. Hariharan, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *114*, 2945.
- [53] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [54] M. Riou-Cavellec, C. Albinet, C. Livage, N. Guillou, M. Noguès, J. M. Grenèche, G. Férey, *Solid State Sciences* **2002**, *4*, 267.
- [55] C. Serre, F. Pelle, N. Gardant, G. Férey, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1177.
- [56] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5226.
- [57] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Crystal growth and design* **2003**, *3*, 47.
- [58] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 5645.
- [59] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem. Lett.* **1991**, 1031.
- [60] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Comm.* **1990**, 1677.
- [61] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Vol. 19* (Ed.: T. Bein, Ed.), American Chemical Society, Washington, DC, **1992**.
- [62] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 923.
- [63] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2561.
- [64] S.-i. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568.
- [65] S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2081.
- [66] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.
- [67] K. V. Domasevitch, G. D. Enright, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 280.
- [68] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Commun.* **2000**, 1319.

- [69] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3821-3827.
- [70] M. Kondo, M. Shimamura, S.-i. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1288.
- [71] I. Boldog, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 893.
- [72] L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383.
- [73] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1725.
- [74] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 1799.
- [75] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, M. Schroder, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4044.
- [76] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Review* **1999**, *190-2*, 1023.
- [77] R. D. Fischer, G. R. Siemel, *J. Organometall. Chem.* **1978**, *156*, 383.
- [78] P. Brandt, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1521.
- [79] K. Yünlü, N. Hock, R. D. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 879.
- [80] U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718.
- [81] A. Bonardi, C. Carini, C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, P. Tarasconi, M. A. Zoroddu, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 283.
- [82] A. M. A. Ibrahim, E. Siebel, R. D. Fischer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3521.
- [83] M. P. Shores, L. G. Beauvais, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 775.
- [84] V. P. Fedin, A. V. Virovets, I. V. Kalinina, V. N. Ikorskii, M. R. J. Elsegood, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2341.
- [85] N. G. Naumov, D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Chem. Commun.* **2001**, 571.
- [86] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S.-i. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 140.
- [87] M. J. Plater, M. R. S. J. Foreman, R. A. Howie, E. E. Lachowski, *J. Chem. Research.* **1998**, 754.
- [88] Y. Liang, R. Cao, W. Su, M. Hong, *Chem. Lett.* **2000**, 868.
- [89] Y.-H. Liu, Y.-L. Lu, H.-C. Wu, J.-C. Wang, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2592.

- [90] Y.-H. Liu, Y.-L. Lu, H.-L. Tsai, J.-C. Wang, K.-L. Lu, *J. Solid State Chem.* **2001**, *158*, 315.
- [91] M. E. Kosal, K. S. Suslick, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 87.
- [92] M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nature Mater.* **2002**, *1*, 118.
- [93] J. M. Tanski, E. B. Lobkovsky, P. Wolczansky, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 130.
- [94] G. K. H. Shimizu, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, A. Ripmeester, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1407.
- [95] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
- [96] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.
- [97] K. Abu-Shandi, H. Winkler, B. Wu, C. Janiak, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 180.
- [98] C. J. Kepert, D. Hessek, P. D. Beer, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3158.
- [99] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *114*, 3545.
- [100] C.-Y. Su, A. M. Goforth, M. D. Smith, P. J. Pellechia, H.-C. Z. Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3576.
- [101] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739.
- [102] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [103] C. Serre, F. Pelle, N. Gardant, G. Férey, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1177.
- [104] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523.
- [105] S.-i. Noro, S. Kitagawa, M. Yamashita, T. Wada, *Chem. Comm.* **2002**, 222.
- [106] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127.
- [107] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666.
- [108] P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1309.
- [109] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [110] J. M. Tanski, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2026.
- [111] T. Sawaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4793.
- [112] L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D. H. Olson, N. J. Turro, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 542.

- [113] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982.
- [114] B. Gomez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2429.
- [115] R. Tannenbaum, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 550.
- [116] I. Feinstein-Jaffe, A. Efraty, *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 1.
- [117] S. Naito, T. Tanibe, E. Saito, T. Miyao, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 1178.
- [118] B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5028.
- [119] O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395.
- [120] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3130.
- [121] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762.
- [122] Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384.
- [123] S. O. H. Gutschke, M. Molinier, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 991.
- [124] R. G. Harrison, O. D. Fox, M. O. Meng, N. K. Dalley, L. J. Barbour, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 838.
- [125] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [126] K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, T. Mizutani, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3587.
- [127] L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763.
- [128] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Comm.* **1999**, 375.
- [129] E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9574.
- [130] A. J. Fletcher, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10001.
- [131] K. S. Min, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 303.
- [132] T.-B. Lu, H. Xiang, R. L. Luck, L. Jiang, Z.-W. Mao, L.-N. Ji, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 969.
- [133] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4292.
- [134] P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 457.
- [135] C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158.

- [136] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *J. of Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *41*, 155.
- [137] N. Guillou, C. Livage, W. v. Beek, M. Nogués, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 644.
- [138] J. W. Ko, K. S. Min, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2151.
- [139] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 122.
- [140] G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2070.
- [141] R. Kitaura, K. Fujimoto, S.-i. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 133.
- [142] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [143] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021.
- [144] J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Comm.* **2002**, 1340.
- [145] B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559.
- [146] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- [147] L. Carlucci, N. Cozzi, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Commun.* **2002**, 1354.
- [148] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376.
- [149] T. Ohmura, W. Mori, M. Hasegawa, T. Takei, A. Yoshizawa, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 34.
- [150] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 428.
- [151] K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1968.
- [152] J. Tao, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 3669.
- [153] A. Y. Manakov, D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, J. Lipkowski, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 12111.
- [154] D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1827.
- [155] D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 50.
- [156] L. Carlucci, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1506.
- [157] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D.M. Proserpio, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 397.

- [158] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 190.
- [159] E. Lee, J. Kim, J. Heo, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 399.
- [160] R. Nukada, W. Mori, S. Takamizawa, M. Mikuriya, M. Hand, H. Naono, *Chem. Lett.* **1999**, 367.
- [161] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122.
- [162] A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, S. Parsons, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2317.
- [163] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 284.
- [164] D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *39*, 153.
- [165] H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11482.
- [166] K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 3392.
- [167] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- [168] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [169] X. Xu, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 764.
- [170] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656.
- [171] O.-S. Jung, Y. J. Kim, K. M. Kim, Y.-A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7906.
- [172] S. K. Mäkinen, N. J. Melcer, M. Parvez, G. K. H. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5176.
- [173] K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *62*, 6834.
- [174] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, H. K. Chae, H. G. Jang, J. Hong, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2105.
- [175] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, K. H. Yoo *Chem. Lett.* **2002**, 500.
- [176] L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **2001**, 1762.
- [177] A. N. Khlobystov, N. R. Champness, C. J. Roberts, S. J. B. Tandler, C. Thompson, *CrystEngComm* **2002**, 426.
- [178] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, J. K. Park, H. K. Chae, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9921.
- [179] S. Muthu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4561.

- [180] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, K.-M. Park, S. S. Lee, *Inorg. chem.* **2003**, *42*, 844.
- [181] O. R. Evans, Z. Wang, R.-G. Xiong, B. M. Foxman, W. Lin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2969.
- [182] R.-G. Xiong, X.-Z. You, B. F. Abrahams, Z. Xue, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4422.
- [183] J. Cai, J. -S. Zhou, M.-L. Lin, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1806.
- [184] V. Kiritsis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Golhen, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3407.
- [185] G. D. Munno, T. Poerio, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1679.
- [186] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087.
- [187] B. H. Hamilton, K. A. Kelly, T. A. Wagler, M. P. Espe, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4984.
- [188] S. Takamizawaa, W. Morib, M. Furihatab, S. Takedac, K. Yamaguchia, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *283*, 268.
- [189] J. Sun, L. Weng, Y. Zhou, J. Chen, Z. Chen, Z. Liu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4471.
- [190] L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. Kaneko., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3062–3067.
- [191] S. Takamizawa, T. Hiroki, E.-I. Nakata, K. Mochizuki, W. Mori, *Chem. Lett.* **2002**, 1208.
- [192] E. Jeanneau, N. Audebrand, D. Louër, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 387.
- [193] E. Jeanneau, N. Audebrand, M. L. Floch, B. Bureau, D. Louër, *J. Solid State Chem.* **2003**.
- [194] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-i. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684.

Chapitre II: Les briques moléculaires

Chapitre II: Les briques moléculaires

La première étape de notre étude a consisté à choisir et à synthétiser les briques moléculaires qui seront mises en œuvre ultérieurement pour l'élaboration des architectures poreuses. Dans ce chapitre, nous précisons nos choix et décrivons les préparations de ces briques moléculaires.

I. Quelques généralités sur les briques moléculaires

La brique moléculaire est le module élémentaire qui, associé à un module complémentaire, va engendrer un édifice supramoléculaire. Dans notre cas la brique moléculaire est constituée d'un ion de métal entouré de plusieurs ligands. Ces derniers se lient au métal par une extrémité, l'autre extrémité étant susceptible de se lier au module complémentaire (Figure 2.1). Cet autre module, un ion de métal par exemple, pourra se fixer à cette brique par le biais du ligand afin de développer des polymères de coordination. Nous pouvons employer aussi le terme de « complexe-ligand » pour définir cette brique moléculaire.

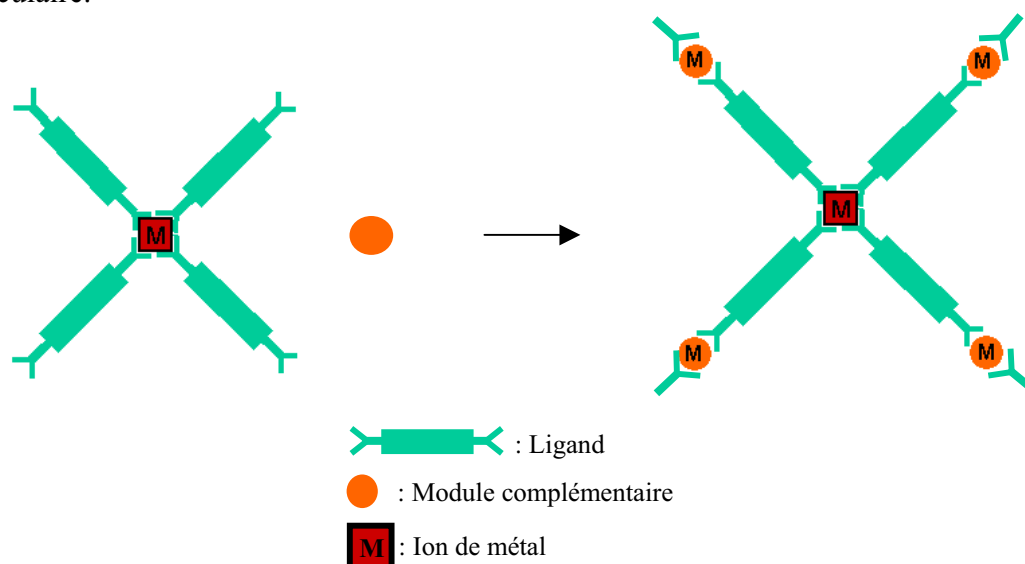


Figure 2.1 : Schéma de principe de l'association d'une brique moléculaire avec un module complémentaire

Selon cette approche, il est possible d'accéder à des polymères de coordination hétérométalliques. Les caractéristiques (géométrie, composition, propriétés) de l'édifice

obtenu dépendront de la brique, de sa géométrie, mais aussi de l'ion « associé ». A titre d'exemple, si les ions de métaux mis en jeu sont paramagnétiques, le réseau découlant de l'association brique-métal aura des propriétés magnétiques. L'utilisation de la brique moléculaire est d'ailleurs actuellement la voie la plus explorée pour former des aimants et d'autres systèmes moléculaires magnétiques^[1].

Un aspect important dans le choix de la brique concernera sa géométrie. En effet, c'est de la géométrie du précurseur et de son aptitude à établir des liaisons avec un second module que va dépendre la topologie finale du réseau. Si nous considérons par exemple la brique $\{\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}^{3-}$, les structures construites à partir de l'association de celle-ci à un métal de transition sont en majorité des réseaux bidimensionnels. ^[2, 3]

Notre souci premier est d'élaborer des architectures tridimensionnelles poreuses, le précurseur considéré devra donc posséder une géométrie qui favorise la formation spontanée d'un assemblage 3D. Parmi les géométries de briques moléculaires les plus adaptées, nous citerons les géométries octaédriques (O_h), tétraédriques (T_d), ou encore cubiques et dérivées (D_{4h}, \dots).

Nous avons arrêté notre choix sur des briques tétraédriques, géométrie la plus favorable pour la formation d'édifices tridimensionnels.

Trois ligands ont été envisagés pour composer les briques moléculaires : l'ion oxalate (Ox), l'ion choranilate (CA) et la dihydroxybenzoquinone (DBQ), schématisés sur la Figure 2.2.

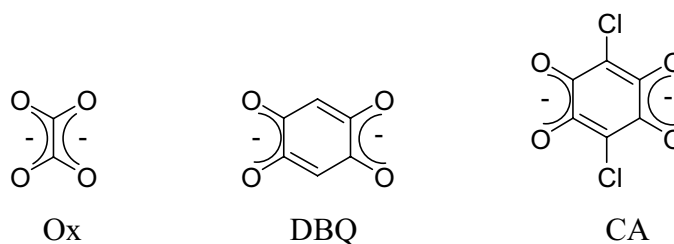


Figure 2.2 : Les ligands utilisés pour la synthèse des briques

Ces trois ligands tendent, dans la plupart des cas, à chélater les métaux (Figure 2.3). Deux atomes d'oxygène étant placés de part et d'autre de la liaison C-C, ou du cycle benzénique, deux métaux pourront être pontés par un ligand. La géométrie de ces ligands et le mode de coordination avec le métal devraient conférer aux réseaux synthétisés une certaine rigidité. Ce sont donc de bons candidats pour la construction de structures étendues. Il existe d'ailleurs dans la littérature de nombreux réseaux étendus obtenus à partir de ces ligands ^[4-11]. La

différence entre l'oxalate et les deux autres ligands concerne l'espacement entre les deux métaux coordonnés au ligand. Avec l'oxalate, les métaux sont environ écartés de 6 Å alors que pour le DBQ et le CA l'écart s'élève à 8 Å.

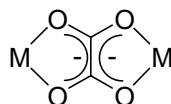


Figure 2.3 : La coordination métal-oxalate la plus courante

Les briques tétraédriques que nous avons considérées pour notre étude sont les complexes $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$ avec $M = U^{IV}$, Zr^{IV} , Nb^{IV} ainsi que $\{Zr(CA)_4\}^{4-}$ et $\{Zr(DBQ)_4\}^{4-}$. Certaines étaient décrites dans la bibliographie, les autres sont décrites ici pour la première fois. Ci-dessous, nous présentons ces composés, leurs synthèses et caractérisations structurales.

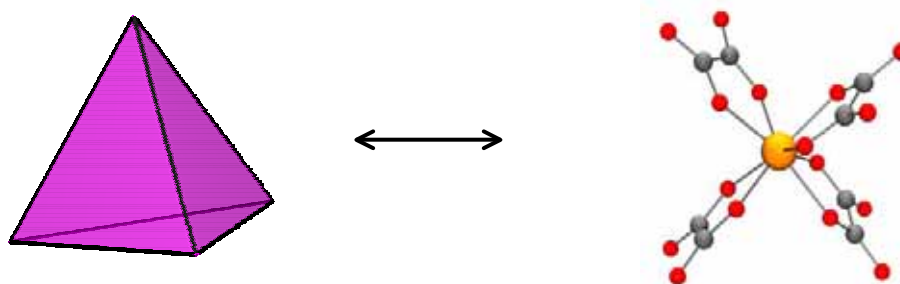


Figure 2.4 : Brique tétraédrique $\{M(oxalate)_4\}^{4-}$

II. Les briques $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ($M = U^{4+}$, Zr^{4+} , Nb^{4+})

A la fin des années 50 et au début des années 60, l'intérêt pour les complexes {métal-oxalate} a été très intense et la revue de Krishnamurty^[12] rassemble quantité d'informations sur ces complexes, d'un point de vue de la caractérisation, la stabilité, la solubilité, les propriétés optiques, d'oxydo-réduction, etc...

Plusieurs synthèses de tétraoxalatométallates ont été rapportées dans la bibliographie : $\{Sn(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et $\{Ge(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[13,14], $\{Mo(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[15,16], $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[17], $\{Th(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[18], $\{Pu(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[18], $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[19,20], $\{Hf(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[21], $\{Nb(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ^[22,23]. Nous avons arrêté notre choix sur les briques $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$, $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$, $\{Nb(C_2O_4)_4\}^{4-}$. Les briques $\{Sn(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et $\{Mo(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ont été écartées, car leurs synthèses nous sont apparues

difficiles, voire exotiques, et leurs caractérisations souvent approximatives. Les briques $\{\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et $\{\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$, ont été écartées en raison de la radioactivité de ces ions.

II.1. $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La synthèse de cette brique a été décrite plusieurs fois, bien que la structure n'ait été publiée qu'en 1983 par Kepert et al. ^[17]. La synthèse se déroule en trois étapes précisées ci-dessous. Dans un premier temps, l'uranium VI est réduit en uranium IV par du dithionate de sodium. Le polymère de coordination $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ est formé par addition d'une solution aqueuse d'acide oxalique. Enfin, le $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ est obtenu par addition d'oxalate supplémentaire à une suspension de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. La brique alors en solution, peut être cristallisée par addition d'éthanol.

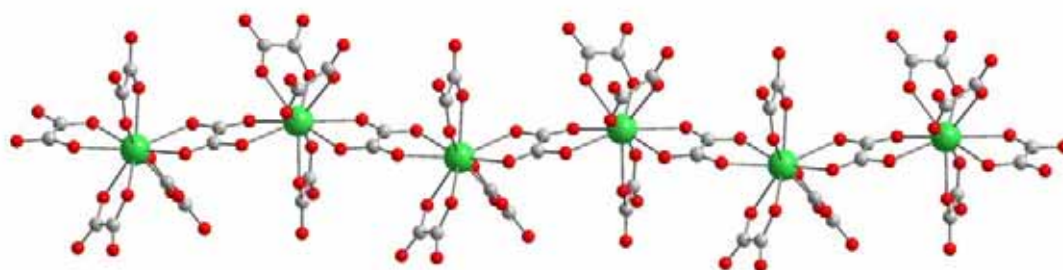
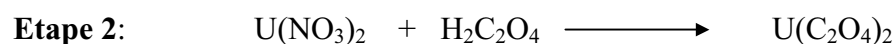
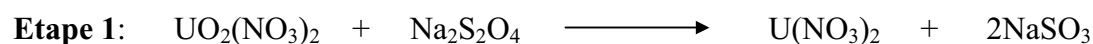


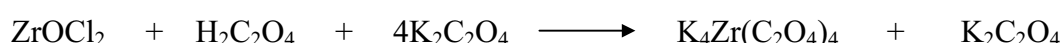
Figure 2.5 : La chaîne polymère dans $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ ^[17]

La structure du $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ consiste en un polymère de coordination en forme de chaînes uranium-oxalate dans laquelle l'uranium est coordonné à cinq oxalates (Figure 2.5). Cet arrangement à l'état solide correspond à une homo-association de la brique tétraédrique $\{\text{M}(\text{oxalate})_4\}^{4-}$. Cette même organisation est également observée lorsque le $\{\text{U}(\text{oxalate})_4\}^{4-}$ est cristallisé sous la forme de sel de Na^+ et de NH_4^+ ^[24]. Néanmoins, lorsque ce polymère est dissous, nous avons affaire à des molécules isolées de type $\{\text{M}(\text{oxalate})_4\}^{4-}$ et non au polymère. Cette brique semble donc tout à fait valable pour envisager des associations avec un second module.

II.2. Les briques $\{Zr-(C_2O_4)_x\}$

La chimie du zirconium en solution est connue pour être complexe^[25]. Les interactions entre les ligands carboxylate et le zirconium ont été étudiées^[25-27] ; plusieurs dérivés ont été décrits, dont les complexes oxalato-zirconates^[28, 29]. Mais très peu de composés moléculaires satisfaisant nos critères ont été caractérisés par cristallographie : seuls $K_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ ^[20] et $Na_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ ^[30], auxquels nous nous sommes intéressés, en font partie.

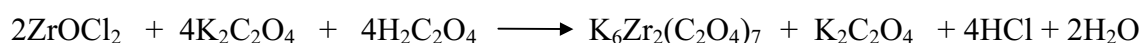
Les briques $K_4Zr(C_2O_4)_4$ et $Na_4Zr(C_2O_4)_4$ se forment en présence d'un excès d'oxalate et d'acide oxalique par rapport au Zr, selon la synthèse publiée en 1962 par Johnson et al.^[19].



La géométrie globale des deux briques est tétraédrique, leurs structures sont très similaires^[20, 30]. Le zirconium est entouré par quatre ligands oxalate. L'environnement du zirconium est dodécaédrique. Nous avons affaire dans ce cas à une molécule finie et non à une chaîne polymère, comme pour $K_4U(C_2O_4)_4$.

II.2.1. $K_6Zr_2(C_2O_4)_7$

Nous avons essayé une synthèse du tétraoxalométallate dans des conditions stœchiométriques. Notre objectif était d'obtenir une forme acide de la brique, $\{Zr(C_2O_4)_4\}H_4$, d'où les réactifs et les proportions, précisés dans la réaction ci-dessous. La synthèse est réalisée dans l'eau et, par évaporation lente du mélange réactionnel, des mono-cristaux sont obtenus en deux jours.



La mesure des paramètres de maille sur un monocristal a été effectuée. Ceux-ci nous apprennent que les cristaux obtenus correspondent à une structure décrite de composition $K_6Zr_2(C_2O_4)_7$ dans la bibliographie^[31]. La synthèse décrite dans la littérature est différente de la nôtre et surtout nécessite plus de deux mois (rendement : 75 %). Notre approche, par contre, permet d'obtenir des cristaux en quelques jours avec un rendement similaire.

La structure consiste en un complexe binucléaire constitué de deux atomes de zirconium pontés par un oxalate, la sphère de coordination du Zr^{4+} étant complétée par trois

ligands oxalate supplémentaires (Figure 2.6). La neutralité est garantie par la présence de six ions potassium.

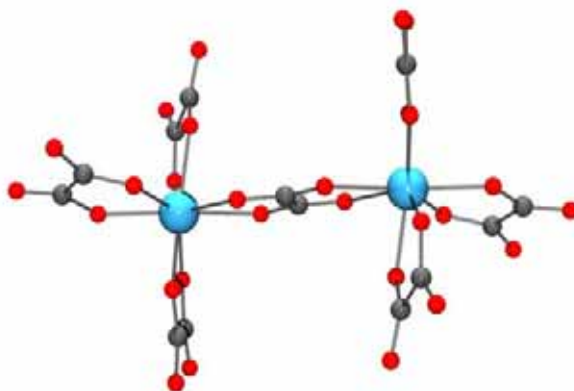
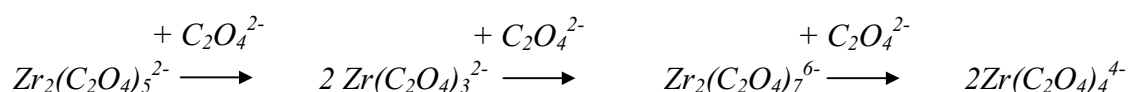


Figure 2.6 : Vue de l'anion du composé binucléaire $K_6Zr_2(C_2O_4)_7$

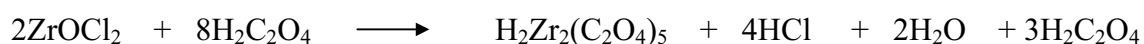
La formation du composé $K_2Zr_2(C_2O_4)_7$ au lieu du $H_4Zr(C_2O_4)_4$ attendu d'après la stœchiométrie des réactifs, confirme l'équilibre délicat entre les diverses espèces possibles lors de l'association Zr^{IV} et la compétition avec la forme acide protonée du ligand. Cette affinité fluctuante a pour conséquence la formation de nombreux complexes intermédiaires $\{Zr(C_2O_4)_n\}^{4-2n}$. Il a d'ailleurs été montré, grâce aux mesures de potentiométrie effectuées, que lors de l'addition d'ions oxalate à une solution de $ZrOCl_2$, des complexes di, tetra, hexa, et octaoxalatozirconates pouvaient se former^[32]. Les équations successives ci-dessous décrivent les complexes intermédiaires susceptibles de se former. L'un ou l'autre complexe est favorisé selon les conditions réactionnelles (stœchiométrie, pH)^[28, 29].



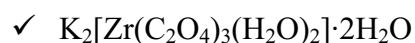
II.2.2. Les complexes $[H_2Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4]$ et $K_2[Zr(C_2O_4)_3(H_2O)_2]$

Il nous a été possible de « compléter la série », car $[H_2Zr_2(C_2O_4)_5(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ et $K_2[Zr(C_2O_4)_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ont tous deux été isolés et cristallisés. Tout comme pour l'exemple précédent, ces deux composés ont été préparés en milieu aqueux par addition d'une solution de $ZrOCl_2$ dans l'eau à une solution d'oxalate, ou d'acide oxalique, en excès par rapport au zirconium (rapport zirconium/oxalate : 1/4). Dans les deux cas, nous avons obtenu

deux produits déficitaires en oxalate avec des rapports Zr/Oxalate de 1/3 et de 2/5 au lieu du 1/4 attendu.



Les deux structures cristallines ont été résolues par des méthodes directes et affinées par la méthode des moindres carrés avec le programme SHELX-97. La totalité des structures résolues décrites par la suite a été résolue avec cette méthode. Les données cristallographiques correspondant à ces deux structures sont regroupées dans le tableau 2.1.



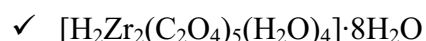
Dans le composé $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le zirconium est octacoordiné, trois oxalates occupent six sites de coordination et deux molécules d'eau complètent la sphère de coordination. Les molécules d'eau occupent exactement la place qu'avaient les atomes d'oxygène des oxalates, la coordination du zirconium reste inchangée (Figure 2.7).



Figure 2.7: Vue du $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, les molécules d'eau non liées au centre métallique ainsi que les atomes de potassium ont été omis pour des raisons de clarté

Composé	$[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Formule chimique	$\text{Zr}_2\text{C}_{10}\text{O}_{32}\text{H}_{26}$	$\text{K}_2\text{ZrC}_6\text{O}_{18}\text{H}_{10}$
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	840.7	539.5
Densité calculée	2.358	2.311
Température (K)	293	293
Dimensions du cristal (mm^3)	$0.3 \times 0.2 \times 0.27$	$0.1 \times 0.2 \times 0.15$
Système	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1$
a (Å)	6.926(1)	14.862(1)
b (Å)	10.446(1)	11.475(1)
c (Å)	10.647(1)	20.293(2)
α (°)	78.42(6)	90
β (°)	86.16(6)	103.43(4)
γ (°)	89.93(6)	90
V (Å ³)	752.9(2)	3823.2(1) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ -CCD	Nonius κ -CCD
Type de scan	ϕ / ω	ϕ / ω
Radiation	Mo K α	Mo K α
Domaine angulaire	2.5 / 26.37	2.06 / 26.07
h	-8 / 8	-18 / 18
k	-13 / 13	-14 / 14
l	-13 / 13	-14 / 14
Réflexions collectées	6078	38158
Réflexions indépendantes (R_{int})	3088(0.013)	4924 (0.019)
Réflexions observées. (Seuil : $I > 2\sigma(I)$)	2938	4471
Nombre de paramètres	259	277
R_{obs} (toutes)	0.021 (0.025)	0.073 (0.082)
$wR2_{\text{obs}}$ (toutes)	0.071 (0.087)	0.246 (0.251)
S	1.33	1.10

Tableau 2.1: Données cristallographiques des deux composés $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



Le dernier composé isolé est $[\text{H}_2\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Sa structure moléculaire révèle un complexe binucléaire avec deux Zr^{4+} pontés par un oxalate. La sphère de chaque ion est complétée par deux oxalates supplémentaires et deux H_2O . Un des ligands oxalates sur chaque centre métallique est protoné conférant globalement une charge nulle à la molécule (Figure 2.8). Ces protons ont pu être parfaitement localisés lors de la résolution de la structure. Huit molécules d'eau sont également trouvées dans le réseau. Dans le cristal, les unités $[\text{H}_2\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4]$ sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène qui s'établissent entre les protons des oxalates et les molécules d'eau. Ces liaisons hydrogène conduisent à une organisation en chaînes.

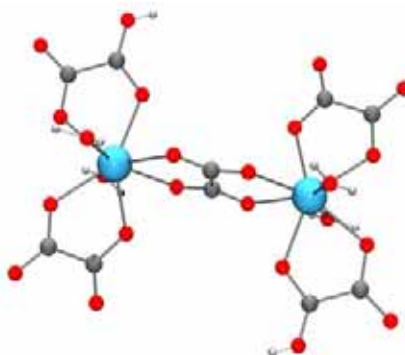


Figure 2.8: Vue du $[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, les molécules d'eau non liées aux métaux ne sont pas représentées

Composés	Zr-O	C-C	C-O
$K_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ ^[20, 30]	2.189	1.535	1.278
	2.195	1.540	1.293
	2.221	1.544	1.285
$[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2.225(2)	1.546(3)	1.270(3)
	2.161(2)	1.535(3)	1.279(3)
	2.198(2)	1.530(3)	1.280(3)
$K_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.158(3)	1.553(5)	1.288(6)
	2.171(4)	1.536(8)	1.220(7)
	2.136(3)	1.528(7)	1.214(6)

Tableau 2.2: Longueurs de liaison dans les structures $K_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ ^[20, 30] $[\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $K_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

II.2.3. Commentaires

Les trois composés que nous avons pu isoler montrent l'importance des conditions de réaction (pH) et de la stoechiométrie des réactifs sur le produit formé. Nous avons ainsi caractérisé des complexes du zirconium comportant trois, quatre ou cinq ligands oxalate. Il est important de souligner que les trois composés obtenus présentent une coordinence 8 pour le zirconium. Deux ont quatre ligands oxalate dans la sphère de coordination du zirconium, et les deux autres en présentent trois et deux molécules d'eau qui remplacent les oxalates.

Le complexe tétraoxalatométallate est formé en présence d'un excès de ligand oxalate. Lorsque la synthèse est effectuée dans des conditions stoechiométriques, un métal pour quatre oxalates, les complexes formés présentent des proportions zirconium/oxalate de 2/7, 1/3 ou 2/5. Ceci montre bien l'importance de la stoechiométrie des réactifs sur le produit formé en fonction des conditions de pH, et de leurs possibles variations. Les espèces en présence sont en effet fortement fonction de faibles variations de pH. La figure 2.9 représente les domaines d'existence et de coexistence de l'acide oxalique, l'oxalate et l'hydrogénoxalate.

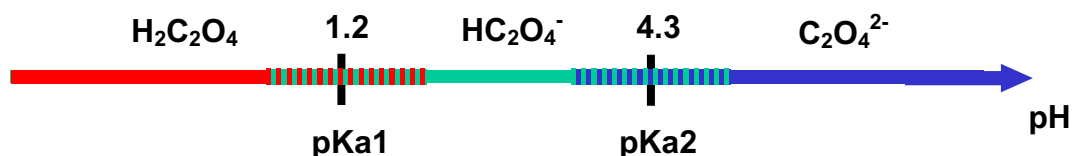


Figure 2.9 : Domaines d'existence de l'acide oxalique, de l'oxalate et de l'hydrogénoxalate

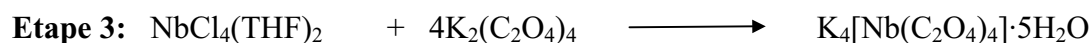
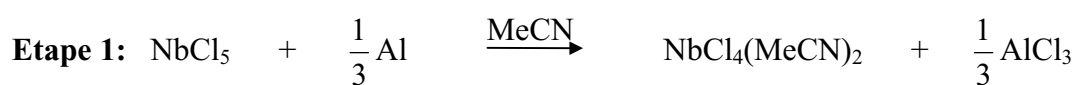
La seule différence entre les réactions de formation de $K_2[Zr(C_2O_4)_3(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ et $[Zr_2(C_2O_4H)_2(C_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ réside dans l'utilisation de l'oxalate $C_2O_4^{2-}$ pour la première réaction et de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ pour la seconde. La réaction avec $ZrOCl_2$, entraîne une légère augmentation du pH dans le milieu. La réaction se fait donc en milieu neutre ou légèrement basique (pH entre 7 et 8) pour la première réaction et en milieu acide (pH = 4) pour la deuxième. La différence de pH, et en particulier le milieu acide de la deuxième réaction, est à l'origine de la formation d'une brique acide. Lorsque le pH de la solution est d'environ 4, l'oxalate est principalement sous la forme de $HC_2O_4^-$, les formes $C_2O_4^{2-}$ et $H_2C_2O_4$ étant minoritaires. Nous supposons que ce pH acide aura tendance à stabiliser l'acide oxalique et donc à limiter la complexation du zirconium par les oxalates. Ceci justifierait le léger défaut en oxalate pour $[Zr_2(C_2O_4H)_2(C_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ par rapport à $K_2[Zr(C_2O_4)_3(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$, alors que les deux composés sont préparés à partir des mêmes proportions Zr/oxalate.

Toutefois, il est utile de noter que, dans des conditions expérimentales données, un seul composé est formé et isolé avec des rendements très corrects (cf. partie expérimentale).

II.3. $K_4Nb(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$

Le degré d'oxydation le plus stable du niobium est +V, la chimie du niobium à des degrés d'oxydation plus bas tel que le IV a été assez peu étudiée, si nous exceptons le domaine de la chimie organométallique. La sensibilité des composés à base de niobium (IV) rend difficile leur synthèse et leur isolation. Quelques complexes à base de niobium (IV) ont néanmoins été publiés, en particulier $K_4Nb(CN)_8$ ^[33, 34]. En 1987, Cotton isole le complexe anion $\{Nb(C_2O_4)_4\}^{4-}$ sous forme de $K_2(H_3NCH_2CH_2NH_3)_2[Nb(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$ et $K_4Nb(C_2O_4)_4 \cdot 3H_2O$ ^[22]. Cependant la synthèse et l'isolation de ces deux complexes sont très longues et le rendement obtenu est assez faible. Quelques années plus tard, en 1997, ce même complexe est isolé sous la forme de $K_4[Nb(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O \cdot 1/2H_2C_2O_4$ ^[23]. Dans ce cas, la présence d'un demi-équivalent d'acide oxalique pose problème dans l'optique d'une association de la brique avec un autre ion.

Afin d'obtenir la brique $K_4[Nb(C_2O_4)_4]$ sous une forme appropriée et dans des quantités préparatives, nous avons établi une nouvelle voie de synthèse. Dans un premier temps, Nb(V) est réduit en Nb(IV), avec de l'aluminium selon le protocole proposé par Manzer^[35]. $NbCl_4 \cdot (THF)_2$ est isolé par précipitation dans le tétrahydrofurane (THF). $K_4[Nb(C_2O_4)_4]$ est formé par addition de ce complexe à une solution aqueuse d'oxalate de potassium en léger excès. Le complexe est isolé sous forme de cristaux par addition de méthanol. Le composé $K_4[Nb(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ est ainsi obtenu avec un rendement supérieur à 75 %.



Les cristaux obtenus nous ont permis une étude structurale du $K_4Nb(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ par diffraction des rayons X sur monocristal^a. Les résultats de l'expérience de diffraction sont rassemblés dans le Tableau 2.3.

Composé	$K_4Nb(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$
Formule chimique	$K_4NbC_8H_{10}O_{21}$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	691.5
Densité calculée	2.21
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm^3)	$0.22 \times 0.10 \times 0.10$
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a (Å)	10.601(1)
b (Å)	12.317(1)
c (Å)	15.974(2)
β (°)	94.612(5)
V (Å ³)	2079.1(6)
Diffractomètre	Nonius κ -CCD
Type de scan	ϕ / ω
Radiation	Mo $K\alpha$
Domaine angulaire	1.00 / 40.25
h	0 / 18
k	0 / 22
l	-28 / 28
Réflexions collectées	24404
Réflexions indépendantes. (R_{int})	12633 (0.017)
Réflexions observées. (Seuil : $I / \sigma(I)$)	8142 ($I > 3 \sigma(I)$)
Nombre de paramètres	308
R_{obs} (toutes)	0.034 (0.073)
$wR2_{obs}$ (toutes)	0.104 (0.124)
S	1.05

Tableau 2.3 : Données cristallographiques pour $K_4[Nb(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$

^a Cette structure a été résolue par Dr. Georges Bravic

La structure du complexe $\{\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ est très similaire à celles décrites dans les autres composés de la bibliographie contenant ce fragment^[22, 23] (Figure 2.10). La géométrie tétraédrique est préservée. Les unités $\{\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ sont connectées entre elles par les liaisons K-O (Figure 2.7 et 2.8) ; nous avons regroupé quelques distances et angles choisis de la structure du $\text{K}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans le tableau 2.4.



Figure 2.10 : Vue du complexe anionique du $\{\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$

Atomes	Distances (Å) et angles (°)	
Nb-O	2.135(2)	C-C
	2.139(2)	1.523(2)
	2.139(1)	1.526(3)
	2.145(1)	1.525(3)
O-Nb-O	71.80(5)	1.531(3)
	71.22(5)	K-O
	72.06(5)	2.878(3)
	72.17(5)	2.811(2)
		2.735(3)
		2.806(1)

Tableau 2.4 : Quelques angles et longueurs de liaison dans le $\text{K}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nous mentionnerons que la brique $\{\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ est paramagnétique et peut être envisagée pour l'élaboration d'aimants. Elle fait actuellement l'objet d'une étude qui vise à déterminer le transfert de la densité de spin depuis l'ion 4d vers les ligands. Une telle information est obtenue par diffraction de neutrons polarisés sur un monocristal.

III. Les ligands chloranilate et dihydroxybenzoquinone

Le ligand oxalate est très intéressant pour le rôle de pont rigide qu'il est susceptible de jouer entre deux métaux, et de ce fait l'espacement qu'il impose entre les nœuds du réseau polymère. Notre objectif étant d'obtenir des canaux plus grands, nous avons cherché à

augmenter l'espace entre les métaux. En première approximation *a priori*, plus cette séparation sera grande, plus la dimension des canaux sera importante. Nous avons donc envisagé de remplacer l'oxalate par des ligands qui pourraient ponter, à l'égal de celui-ci, deux métaux mais en les écartant davantage. Notre choix a porté sur deux molécules, la dihydroxybenzoquinone (DBQH₂) et l'acide chloranilique (H₂CA), dont les formules développées sont représentées dans la Figure 2.11.



Figure 2.11 : L'acide chloranilique (H₂CA) et la dihydroxybenzoquinone (DBQH₂)

Sous leur forme anionique, ces deux ligands ont une bonne prédisposition à jouer le rôle de ponts et à chélater les métaux tout comme l'oxalate. Ce sont donc deux bons candidats pour la construction de polymères de coordination mono-, bi-, ou tridimensionnels. Il existe dans la littérature plusieurs exemples de structures étendues résultant de l'association de métaux avec ces ligands.

Lorsque dans cette association intervient un métal de transition, le résultat est le plus souvent une chaîne polymère [M(Chloranilate)] (Figure 2.12 *a*). Kitagawa et al. ont décrit plusieurs réseaux mono et bidimensionnels construits avec ces deux ligands et des métaux de transition^[10].

Avec des actinides ou des lanthanides l'édifice obtenu est légèrement différent. Robson et al. ont décrit en 2002 que les structures tendent à s'organiser en deux dimensions pour les lanthanides et trois dimensions pour les actinides^[4] (Figure 2.12 *b*).

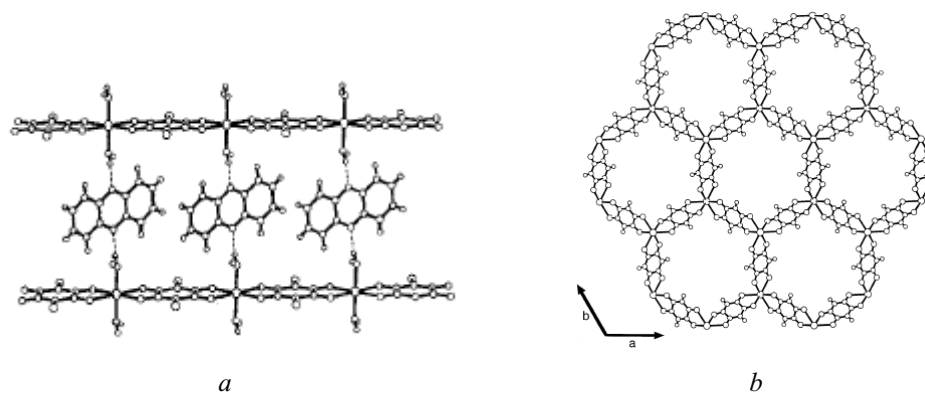


Figure 2.12 : Vue du réseau *a* $\{[\text{Mn}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{phénazine})\}_n$ ^[10] et du réseau *b* $\text{Ln}_2(\text{DBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ^[4]

De tous ces travaux deux aspects sont à souligner. D'une part, l'affinité des ions pour ces ligands est importante. L'association métal-ligand est spontanée et engendre instantanément des polymères de coordination. D'autre part l'écartement entre les métaux est plus grand qu'avec les oxalates, il est de l'ordre de 8 Å contre 6 Å avec le ligand oxalate.

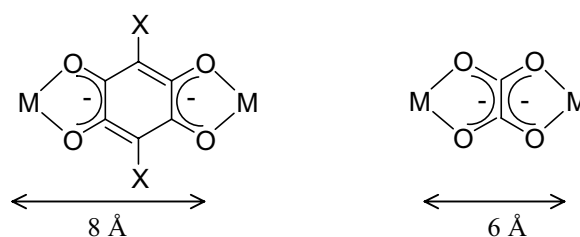
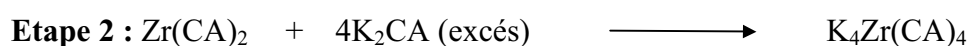
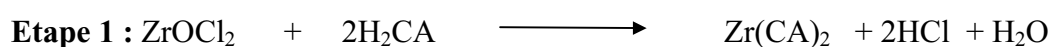


Figure 2.13: Ecartement entre les métaux créé par les ligands oxalate et dioxybenzoquinonate

III.1. Synthèse des briques $K_4Zr(CA)_4 \cdot 9H_2O$ et $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$

Les complexes moléculaires isolés susceptibles de jouer le rôle de briques sont très rares dans la littérature. Il existe quelques exemples de complexes caractérisés^[36, 37] mais dans un seul cas la structure a pu être résolue^[11]. La grande majorité des composés de coordination, dont nous connaissons la structure, sont des polymères insolubles et très stables dans les solvants communs^[10, 38, 39]. Notre objectif était d'obtenir les complexes $\{Zr(CA)_4\}^{4-}$ et $\{Zr(DBQ)_4\}^{4-}$ analogues à la brique $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$, et ceux-ci sont effectivement accessibles.

La synthèse de ces deux complexes se déroule en deux étapes. Une première consiste à faire précipiter le polymère de coordination $Zr(CA)_2$ (la réaction se déroule de la même façon pour le ligand DBQ). La simple réaction acido-basique entre l'acide chloranilique et le sel de zirconium, $ZrOCl_2$, conduit immédiatement au polymère de coordination $Zr(CA)_2$. L'addition d'un excès de chloranilate de potassium permet la dissolution du polymère et la formation du complexe $K_4Zr(CA)_4 \cdot 9H_2O$. Les cristaux de $K_4Zr(CA)_4 \cdot 9H_2O$ sont isolés avec un rendement de l'ordre de 75 % lorsque cette solution est concentrée puis laissée au repos à 4° C dans le réfrigérateur. A partir de ces cristaux, nous avons pu déterminer la structure cristalline des deux complexes.



L'ensemble des informations concernant la collecte des données et la résolution des deux structures est rassemblé dans le tableau 2.4.

Composé	K ₄ Zr(DBQ) ₄ ·9H ₂ O	K ₄ Zr(CA) ₄ ·9H ₂ O
Formule chimique	K ₄ ZrC ₂₄ H ₂₆ O ₂₅	K ₄ ZrC ₂₄ H ₁₄ O ₂₃ Cl ₈
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	962.1	1237.60
Densité calculée	1.744	2.059
Température (K)	293	293
Dimensions du cristal (mm ³)	1,00 × 0.60 × 0.40	0.20 × 0.22 × 0.25
Système	orthorhombique	monoclinique
Groupe d'espace	Pbca	Pn
a (Å)	17.156(3)	10.884(3)
b (Å)	20.387(4)	15.726(4)
c (Å)	20.562(4)	12.048(4)
β (°)	-	104.493(6)
V (Å ³)	7192(2)	1996.53(5)
Diffractomètre	Nonius κ-CCD	Nonius κ-CCD
Type de scan	φ / ω	φ / ω
Radiation	Mo Kα	Mo Kα
Domaine angulaire	1.00 / 26, 02	1.00 / 27,48
h	-21 / 21	-14 / 14
k	-25 / 25	-16 / 20
l	-25 / 25	-15 / 15
Réflexions collectées	47607	8346
Réflexions indépendantes. (R _{int})	7342 (0.032)	4050 (0.039)
Réflexions observées. (Seuil : I > 2σ(I))	6469	3315
Nombre de paramètres	519	531
R _{obs} (toutes)	0.052 (0.063)	0.039 (0.062)
wR _{2,obs} (toutes)	0.163 (0.186)	0.127 (0.117)
S	1.24	1.13

Tableau 2.4 : Données cristallographiques pour K₄Zr(DBQ)₄·9H₂O et K₄Zr(CA)₄·9H₂O

III.2. La structure $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$

Dans le $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$, quatre ligands DBQ^{2-} chélatent le zirconium. Ce dernier est dans un environnement dodécaédrique. La géométrie de l'unité $\{Zr(DBQ)_4\}^{4-}$ est tétraédrique et de ce point de vue très similaire au $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ (Figure 2.14). Les longueurs de liaison Zr-O ainsi que les angles O-Zr-O (voir tableau 2.5), sont proches de ceux observés pour le $K_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ ^[20].

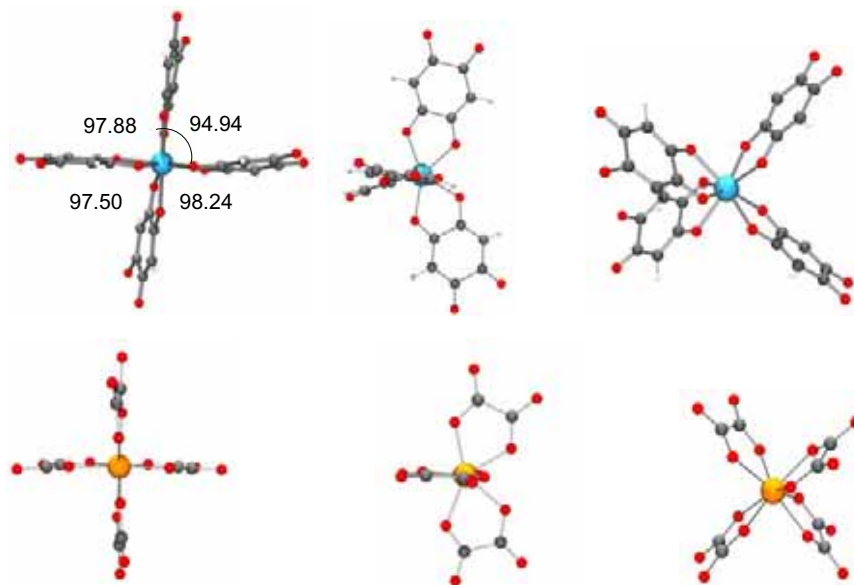
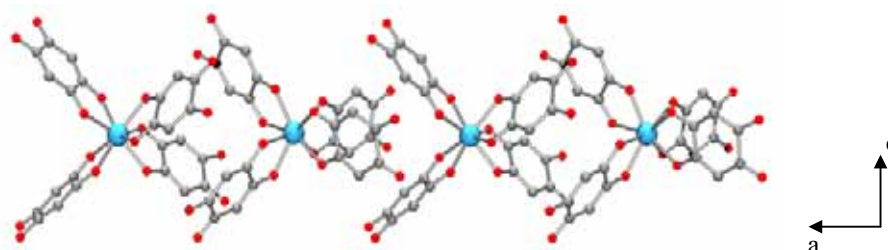


Figure 2.14 : Comparaison des unités $M(C_2O_4)_4^{4-}$ et $M(DBQ)_4^{4-}$

Dans l'arrangement cristallin, chaque brique se place perpendiculairement à sa voisine (Figure 2.15 haut). Nous observons ainsi un enchevêtrement des molécules suivant la direction a . Les différentes briques sont reliées par des liaisons de coordination entre les ions K^+ et les oxygènes du ligand DBQ. L'organisation dans le cristal peut être décrite comme un empilement de cylindres $\{Zr(DBQ)_4\}-K-\{Zr(DBQ)_4\}-K$ reliés entre eux par les interactions K-O (Figure 2.15 bas).



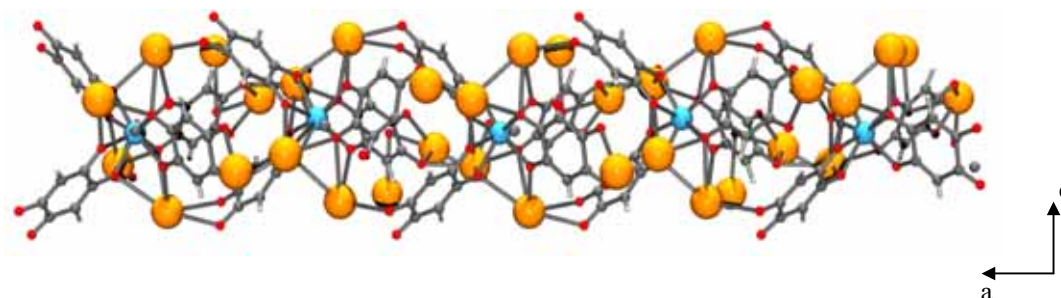


Figure 2.15: Organisation cristalline de $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$. En haut sont représentés les anions seuls. En bas le réseau avec le K^+ . Les molécules d'eau ne sont pas représentées

Les longueurs de liaison entre les ions potassium et les atomes d'oxygène sont reportées sur le Tableau 2.5. Les molécules d'eau se placent dans les cavités localisées entre ces cylindres. Des canaux de 7 Å de diamètre parcourent la structure suivant une seule direction *a*, parallèle aux cylindres définis ci-dessus (Figure 2.15). Dans la figure 2.16 sont représentées deux vues du réseau tridimensionnel formé par $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$ faisant apparaître les canaux, dont une qui prend en compte les rayons de Van der Waals. Nous avons également étudié par diffraction des rayons X sur monocristal l'évolution du réseau lors du départ des molécules d'eau. Cet aspect de l'étude structurale est décrit dans le Chapitre VI.

	$K_4Zr(CA)_4 \cdot 9H_2O$	$K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$
Distances Zr-O (Å)	2.188(9)	2.201(4)
	2.204(11)	2.190(4)
	2.145(11)	2.179(4)
	2.265(10)	2.196(4)
	2.224(11)	2.218(4)
Angles O-Zr-O (°)	70.86(30)	70.58(13)
	70.17(35)	70.23(13)
K-O (Å)	2.814(19)	2.973(4)
	2.837(13)	2.786(4)
	2.824(17)	2.852(4)
	2.765(11)	2.973(4)
	2.743(10)	2.954(4)

Tableau 2.5 : Longueurs de liaison et angles caractéristiques des deux nouvelles briques $K_4Zr(CA)_4$ et $K_4Zr(DBQ)_4$

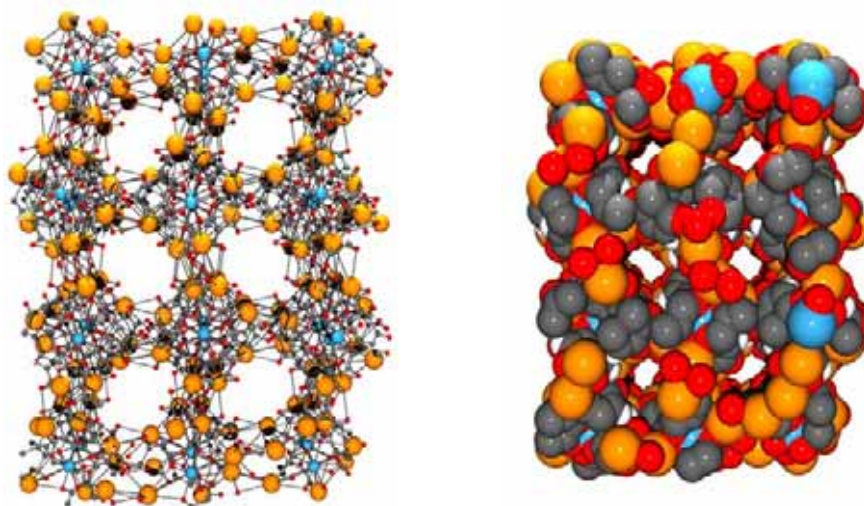


Figure 2.16: Vue selon l'axe a de l'édifice $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$, montrant les canaux parcourant la structure. A droite, vue matérialisant le volume de Van der Waals

III.3. Le réseau bidimensionnel $K_4Zr(CA)_4 \cdot 7H_2O$

Le zirconium est ici aussi lié à quatre ligands chloranilate. Les longueurs de liaison, données dans le tableau 2.5, sont très proches de celles observées pour la brique analogue DBQ. Son environnement est similaire à celui des autres briques que nous avons décrites plus haut. Nous observons toutefois une différence au niveau de l'orientation des ligands. Dans la brique $\{Zr(DBQ)_4\}^{4-}$, comme dans la brique $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$, les ligands sont positionnés de manière à conférer une géométrie tétraédrique aux complexes (cf. Figure 2.14). En revanche, dans ce composé, les ligands chloranilate sont rapprochés deux à deux, la brique est donc plus aplatie. Dans la figure 2.17, nous avons représenté deux vues de la brique $\{Zr(CA)_4\}^{4-}$ (haut), ainsi que la superposition des unités $\{Zr(CA)_4\}^{4-}$ et $\{Zr(DBQ)_4\}^{4-}$ (bas). La différence entre ces deux géométries est probablement provoquée par un empilement différent dans le cristal. Le système adopte l'organisation la plus compacte possible et celle-ci implique probablement un aplatissement de la brique. A l'évidence, la présence d'atomes de chlore à la place des atomes d'hydrogène dans le ligand DBQ, ainsi que les interactions π entre les cycles aromatiques, favorisent cette forme aplatie.

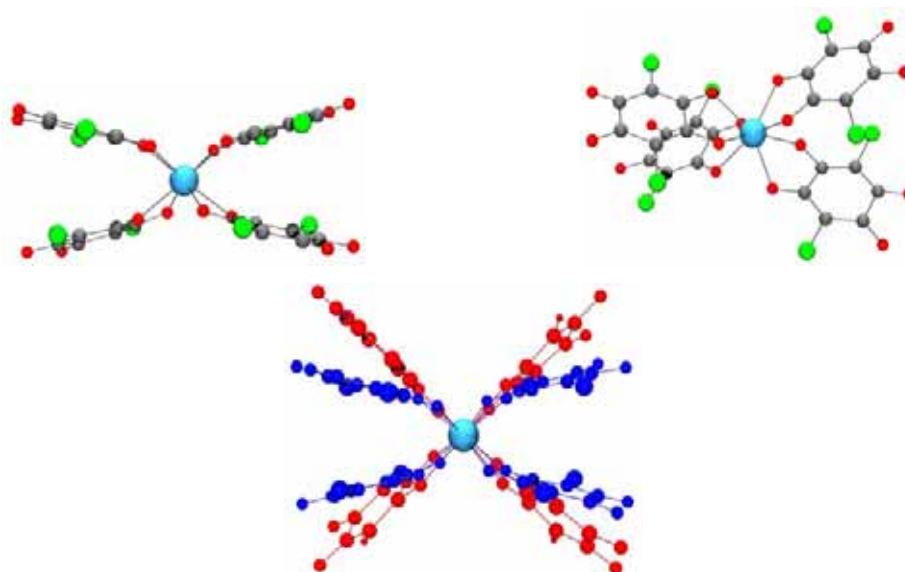


Figure 2.17: Vue des unités moléculaires $\{Zr(CA)_4\}^{4+}$ (haut) et la comparaison avec l'unité $\{Zr(DBQ)_4\}^{4+}$ (bas)
 En rouge $\{Zr(DBQ)_4\}^{4+}$, en bleu $\{Zr(CA)_4\}^{4+}$ (bleu clair : zirconium, vert chlore)

La Figure 2.18 décrit l'organisation de $\{Zr(CA)_4\}^{4+}$ avec les K^+ . Les quatre ions potassium se fixent autour de la brique et chacun se coordine à deux atomes d'oxygène de deux ligands voisins, impliqués dans la coordination Zr-O. Chaque potassium est également connecté à une seconde brique par un oxygène extérieur du ligand. Chaque brique est donc connectée à quatre briques voisines par 4 atomes de potassium (Figure 2.18 et Tableau 2.5 pour les liaisons K-O).

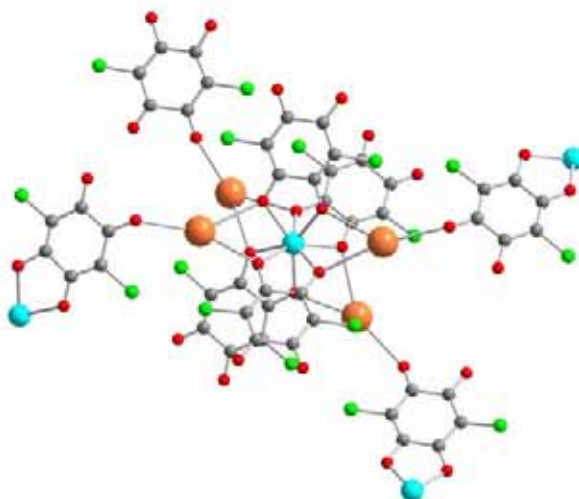


Figure 2.18: Connexion des briques $\{Zr(CA)_4\}^{4+}$ via les ions potassium

Le polymère s'étend ainsi à l'infini en deux dimensions, par des enchaînements $\{\text{Zr}(\text{CA})_4\}$ - K - $\{\text{Zr}(\text{CA})_4\}$ - K . Cette organisation en couches est en accord avec la forme aplatie de la brique. Les molécules d'eau se placent entre les différentes couches. Cinq des sept molécules d'eau présentes dans la structure sont coordonnées aux atomes de potassium, deux sont des molécules de solvation.

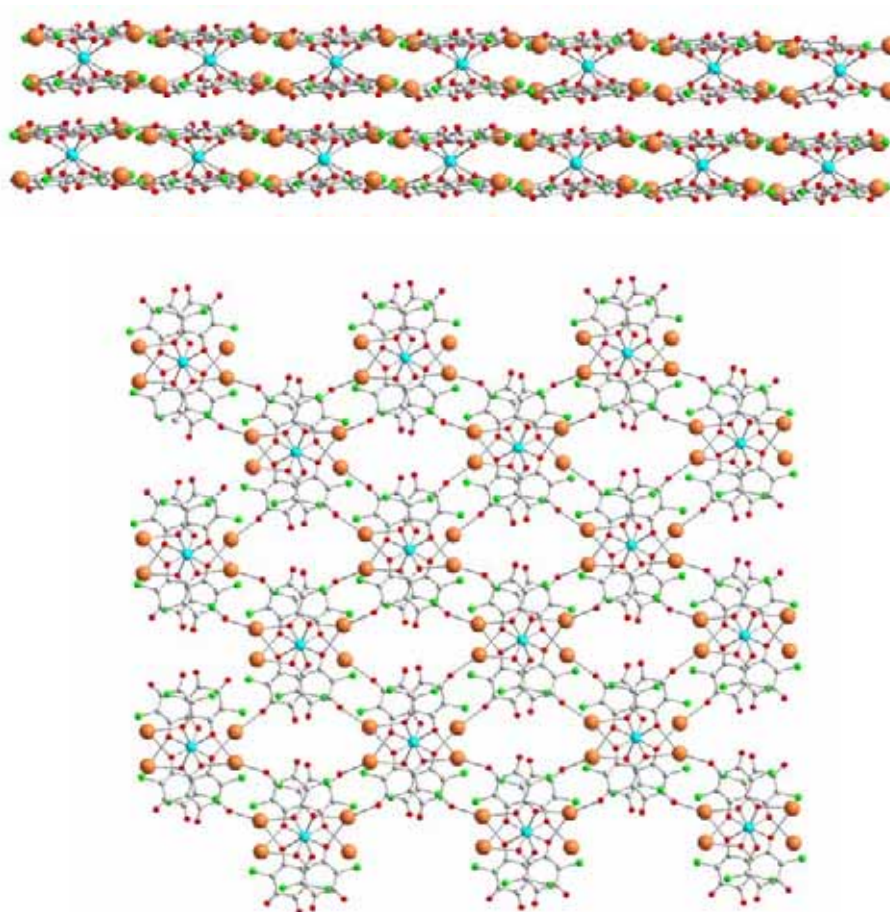


Figure 2.19 : Vue du réseau bidimensionnel $\text{K}_4\text{Zr}(\text{CA})_4$, les H_2O ont été omis pour des raisons de clarté

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les briques moléculaires que nous allons mettre en œuvre pour l'élaboration d'architectures supramoléculaires nano-poreuses. Le dénominateur commun de ces modules est la géométrie tétraédrique par rapport à l'ancrage anticipé des modules complémentaires. Trois briques $\{\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ avec des centres métalliques différents U^{IV} , Zr^{IV} et Nb^{IV} , seront considérées tout au long de ce travail. Pour les

deux premières briques, les synthèses ainsi que les structures étaient décrites, alors que pour le $K_4Nb(C_2O_4)_4$ la synthèse a dû être optimisée et une nouvelle structure a été déterminée. De plus, trois nouvelles briques Zr-oxalate ont pu être synthétisées et caractérisées. Deux autres briques tétraédriques inédites ont aussi été obtenues avec la DBQ et la CA et leurs structures ont été déterminées. Si le dénominateur commun de ces briques est leur géométrie tétraédrique nous avons également observé des différences, comme la forme aplatie du complexe $\{Zr(CA)_4\}^{4+}$, traduisant une flexibilité de ce système, mais aussi la structure polymérique du $K_4U(C_2O_4)_4$ qui met en évidence une sphère de coordination plus grande pour l'uranium qui peut accueillir jusqu'à cinq oxalates.

L'étape suivante consiste en l'élaboration d'architectures supramoléculaires nanoporeuses. Ces réseaux polymères sont obtenus par assemblage spontané d'une brique anionique avec un cation. La cohésion de ces assemblages est assurée par des liaisons non-covalentes, liaisons datives métal-ligand ou liaisons hydrogène, assistées par l'interaction électrostatique entre les modules. Cette démarche et les résultats obtenus font l'objet des deux chapitres suivants de ce mémoire.

Références

- [1] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Review* **1999**, *190*, 1023.
- [2] S. Decurtins, H. Schmalle, R. Pellaux, *New J. Chem.* **1998**, 117.
- [3] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, R. Pellaux, J. Ensling, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *273*, 167.
- [4] B. F. Abrahams, J. Coleiro, K. Ha, B. F. Hoskins, S. D. Orchard, R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1586.
- [5] B. F. Abrahams, K. D. Lu, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 1793.
- [6] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5226.
- [7] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3524.
- [8] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3636.
- [9] H. Kumagai, S. Kawata, S. Kitagawa, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 387.
- [10] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, T. Ishiyama, K. Honda, H. Tobita, K. A. M. Katada, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3902.
- [11] S. Kawata, H. Kumagai, K. Adachi, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2409.
- [12] K. V. Krishnamurty, G. M. Harris, *Inorg. Chem.* **1960**, 213.
- [13] Y. Saikali, P. Laffitte, *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C* **1977**, 563.
- [14] P. Arvedson, E. M. Larsen, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 34.
- [15] M. C. Steele, *Aust. j. Chem.* **1927**, *10*, 689.
- [16] M. Basu, S. Basu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *31*, 3326.
- [17] M. C. Favas, D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 571.
- [18] M. N. Akhtar, A. J. Smith, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 1361.
- [19] F. A. Johnson, E. M. Larsen, *Inorg. chem.* **1962**, *1*, 159.
- [20] B. Kojic-Prodic, Z. Ruzic-Toros, M. Sljukic, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 2001.
- [21] D. Tranqui, P. Boyer, J. Laugier, P. Vulliet, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1977**, *33*, 3126.

- [22] F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2889.
- [23] B.-L. Ooi, T. Shihabara, G. Sakane, K.-F. Mok, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 206, 103.
- [24] r. n. p. d. l'équipe.
- [25] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic chemistry*, 5th edition ed., Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [26] R. C. Fay, *Vol. 3* (Ed.: J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, p. 411.
- [27] B. I. Intorre, A. E. Martell, **1960**, 82, 358.
- [28] G. S. Bochkarev, L. M. Zaitsev, V. N. Kozhenkova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1963**, 8, 1177.
- [29] V. P. Shedov, N. A. Susorova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1963**, 8, 458.
- [30] G. L. Glen, J. V. Silverton, J. L. Hoard, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 250.
- [31] R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3198.
- [32] S. R. Mohanty, D. Singh, J. G. Murty, *Current Sci. (India)* **1955**, 24, 229.
- [33] R. Pradhan, C. Desplanches, P. Guionneau, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6607.
- [34] P. M. Kiernan, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2489.
- [35] L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 525.
- [36] S. A. Ali, M. M. H. Khalil, R. M. Ramadan, *Transition Met. Chem.* **2000**, 25, 121.
- [37] S. I. Mostafa, *Transition Met. Chem.* **1999**, 24, 306.
- [38] M. Kawahara, M. K. Kabir, K. Yamada, K. Adachi, H. Kumagai, Y. Narumi, K. Kindo, S. Kitagawa, S. Kawata, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 92.
- [39] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, C. Kudo, H. Kamesaki, T. Ishiyama, R. Suzuki, M. Kondo, M. Katada, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 4451.

***Chapitre III : Les architectures hétérométalliques
poreuses***

Chapitre III : Les architectures hétérométalliques poreuses

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'association des briques à un ion de métal susceptible de se lier aux oxalates pour développer des polymères de coordination. Nous décrivons la synthèse et la structure de six nouvelles architectures poreuses obtenues par l'association des modules de type $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ($M = Zr^{4+}$, ou U^{4+}) avec divers ions métalliques.

I. Le contexte de l'approche

Nous l'avons vu précédemment, il existe très peu d'exemples d'architectures poreuses hétérométalliques obtenues par association de complexes préformés avec un ion de métal. L'intérêt pour cette approche dans le domaine est très récent. En 2000, Ito et al. ont décrit un réseau poreux bidimensionnel synthétisé par association du complexe $\{Ni(bpca)_2\}$ et de Fe^{2+} (Figure 3.1)^[1]. Plus récemment, en 2004, Kitagawa et al. ont obtenu un réseau tridimensionnel poreux à partir de l'association du complexe-ligand $[Cu(H_2salphdc)]$ et de l'ion Zn^{2+} ^[2]. Il faut aussi noter le travail de Louër et al. sur les architectures hétérométalliques poreuses à base d'oxalate telles que $[CdZr(C_2O_4)]$, $[Cd_3In_2(C_2O_4)]$ ^[3-5]. Bien que dans ce dernier exemple l'approche utilisée n'implique pas de briques moléculaires^a, les réseaux obtenus sont hétérométalliques et poreux.

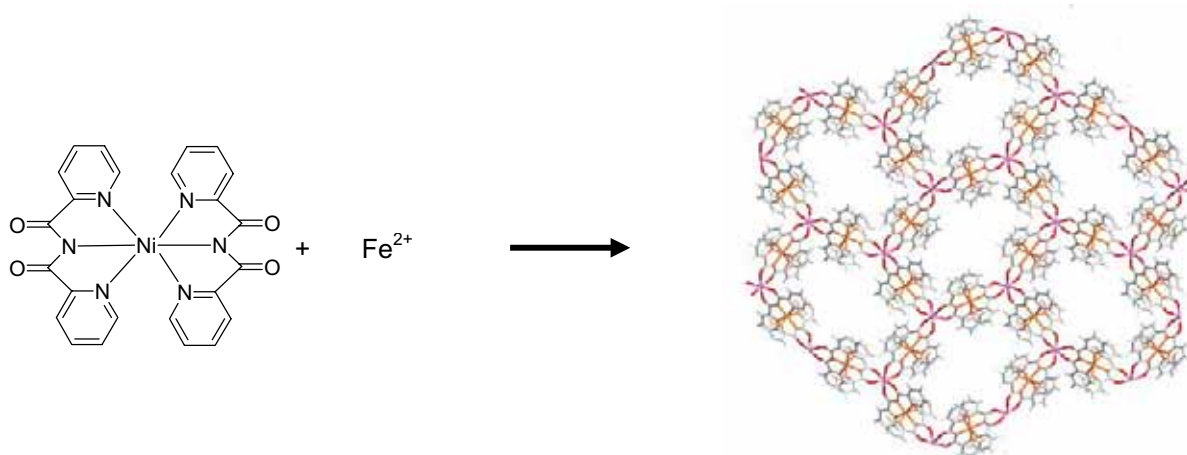


Figure 3.1 : Le réseau bidimensionnel issu de l'association du complexe $\{Ni(bpca)_2\}$ et de l'ion Fe^{2+} ^[1].

^a La synthèse se fait par addition d'une solution d'acide oxalique à un mélange de deux ions de métaux. Il y a formation d'un précipité correspondant à des oxalates des métaux en présence. Ceux-ci sont dissociés par l'ajout d'acide nitrique. Les cristaux sont obtenus par évaporation lente de cette solution.

Parallèlement, il existe de nombreux polymères de coordination dans la littérature issus de l'association entre des briques-oxalate et des ions de métaux. Nous avons vu précédemment que cette approche a largement été utilisée dans le domaine du magnétisme moléculaire, dans le but d'obtenir des systèmes bimétalliques. De nombreux édifices, mono-, bi- et tridimensionnels ont été synthétisés à partir de briques de type $\{M(C_2O_4)_3\}^{3-}$ ($M = Cr^{III}$, Fe^{III}). Néanmoins, les briques de type $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$, c'est-à-dire les tetraoxalatométallates, n'avaient jamais été envisagées. C'est dans ce contexte qu'en 2000, Sutter et al. publient l'unique réseau (jusqu'à aujourd'hui), $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ ^[6], résultant de l'association d'une brique $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et un métal de transition le Mn^{2+} .

D'un point de vue strictement magnétique, ce dernier composé ne présente pas d'intérêt particulier étant donné que les propriétés magnétiques correspondent aux contributions paramagnétiques de l'U(IV) et du Mn(II) ; l'interaction d'échange est trop faible pour observer un ordre magnétique. Cependant, l'architecture de ce composé est intéressante. Chaque unité $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ est liée à quatre ions de manganèse *via* les ligands oxalates. A leur tour, les Mn^{2+} sont connectés à quatre autres briques. Chaque Mn présente une sphère de coordination comprenant huit liaisons avec les oxygènes. Se développe ainsi une structure tridimensionnelle de type diamant (résultat de l'interconnexion d'unités tétraédriques). La structure est parcourue par des canaux suivant les trois directions de l'espace. Il s'agit d'une structure poreuse. Ces canaux, dont la dimension peut atteindre $11 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$ tel qu'il est précisé dans la Figure 3.2, ont des ouvertures ou des sections de $6 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$. Les cavités sont occupées uniquement par des molécules de solvant. $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ est la première architecture nanoporeuse issue de cette nouvelle approche.

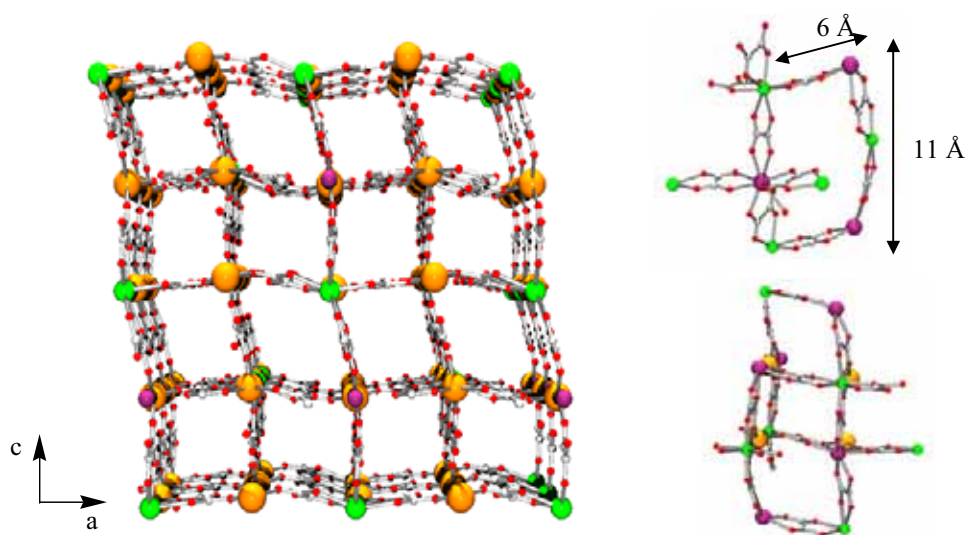


Figure 3.2 : Vue (à gauche) du réseau polymère de la structure $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$, suivant l'axe b , deux vues (à droite) de l'association entre l'uranium et le manganèse via les ponts oxalates. Les molécules de solvant sont omises pour des raisons de clarté

II. Les architectures hétérométalliques poreuses

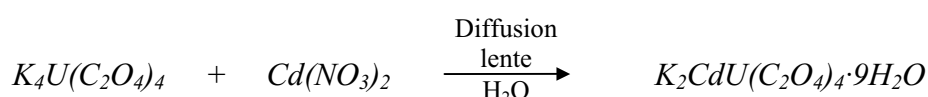
Partant de ce premier exemple, notre objectif était d'étendre cette approche à d'autres ions et d'évaluer sa généralisation. Dans un premier temps, nous avons associé ce même module $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ à d'autres ions de métaux afin d'accéder à des structures de composition et géométrie différentes, avec des canaux de forme et de taille variées. Des ions de métaux de transition, des lanthanides et même des alcalino-terreux ont été envisagés. Nous présentons dans ce chapitre trois nouvelles architectures, toutes poreuses, issues de l'assemblage entre $(Cat)_4U(C_2O_4)_4$ (avec $Cat = K^+$ ou NH_4^+) et les ions Cd^{2+} , Mg^{2+} et enfin Gd^{3+} . Ces réactions d'assemblage sont menées dans des conditions douces par simple mélange de solutions aqueuses des briques et ions à des températures relativement basses (80 °C au maximum).

II.1. Le $K_2CdU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

II.1.1. Synthèse

Le cadmium est un métal de la série 5d, il se situe juste au dessous du Zn dans le tableau périodique. Il existe dans la littérature plusieurs exemples qui montrent que le Cd^{2+} présente une coordination 8 lorsqu'il est en interaction avec des carboxylates^[4, 5, 7-9]. Il est donc susceptible de présenter une sphère de coordination similaire à celle du manganèse dans le $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$. L'idée ici était de vérifier si, en considérant cet ion, nous aboutissions à une structure similaire à celle du manganèse.

Pour obtenir le $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$, la réaction se fait par mélange direct de deux solutions aqueuses, l'une contenant la brique, l'autre le sel de manganèse. Les cristaux sont obtenus par diffusion lente d'un non solvant, l'éthanol. Cependant cette stratégie n'est pas transposable lorsque nous remplaçons le manganèse par le Cd^{2+} . Le mélange direct des deux solutions entraîne une précipitation immédiate de l'oxalate de Cadmium, $Cd(C_2O_4)_n$. Nous discuterons dans le chapitre IV ces problèmes liés à l'instabilité de la brique en solution et de la compétition entre les ions en présence. L'association entre $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et Cd^{2+} a été obtenue par diffusion lente des deux réactifs dans un tube en H afin de ralentir la réaction et favoriser l'association hétérométallique. Après 2 semaines, les premiers cristaux apparaissent (des précisions supplémentaires sur la synthèse sont données dans la partie expérimentale).



Nous avons déterminé la structure de ce composé par diffraction des rayons X sur un monocristal. Les informations sur la mesure ainsi que les résultats de l'affinement sont regroupés dans le Tableau 3.1.

Composé	$K_2CdU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$
Formule chimique	$K_2UCdC_8O_{25}H_{18}$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	942.8
Densité calculée	2.66
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm^3)	$0.08 \times 0.05 \times 0.07$
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$
a (Å)	11.473(1)
b (Å)	8.968(1)
c (Å)	11.524(1)
β (°)	97.43(1)
V (Å ³)	1175.86(2) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ -CCD
Type de scan	ϕ / ω
Radiation	Mo $K\alpha$
Domaine angulaire	2.36 / 26.37
h	-14 / 14
k	-11 / 11
l	-14 / 14
Réflexions collectées	8688
Réflexions indépendantes. (R_{int})	4670 (0.012)
Réflexions observées. (Seuil : $I > 2\sigma(I)$)	4662
Nombre de paramètres	238
R_{obs} (toutes)	0.019 (0.020)
wR_{2obs} (toutes)	0.059 (0.072)
S	1.37

Tableau 3.1: Données cristallographiques pour $K_2CdU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

II.1.2. Description de la structure

Les paramètres de maille, très proches de ceux de la structure $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ indiquent que c'est un composé isostructural. Ceci est confirmé par l'organisation cristalline. Chaque module $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ est lié à quatre atomes de cadmium *via* les ligands oxalates. La sphère de coordination du Cd^{2+} consiste en 8 atomes d'oxygène provenant de 4 oxalates. La géométrie du fragment $\{Cd(C_2O_4)_4\}^{4-}$ est également tétraédrique. Chaque métal est connecté à quatre ions de l'autre métal par des ponts oxalate et le réseau se développe comme une structure de type diamant. La neutralité des charges est assurée par la présence des ions potassium. Ceux-ci complètent l'architecture en se plaçant dans les parois délimitant les canaux qui parcourent la structure. Le composé contient neuf molécules d'eau par formule élémentaire, cinq jouent le rôle de ligand, une fixée à l'uranium et quatre au potassium, et quatre sont des molécules de solvation. Toutes ces molécules d'eau sont placées à l'intérieur des canaux. La vue du réseau tenant compte les rayons de Van der Waals des atomes montre bien l'existence de cavités parcourant l'édifice.

Le Tableau 3.2 regroupe une sélection de longueurs de liaison dans le système $K_2CdU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$. Celles-ci sont en accord avec les longueurs de liaison trouvées pour la structure $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ ^[6].

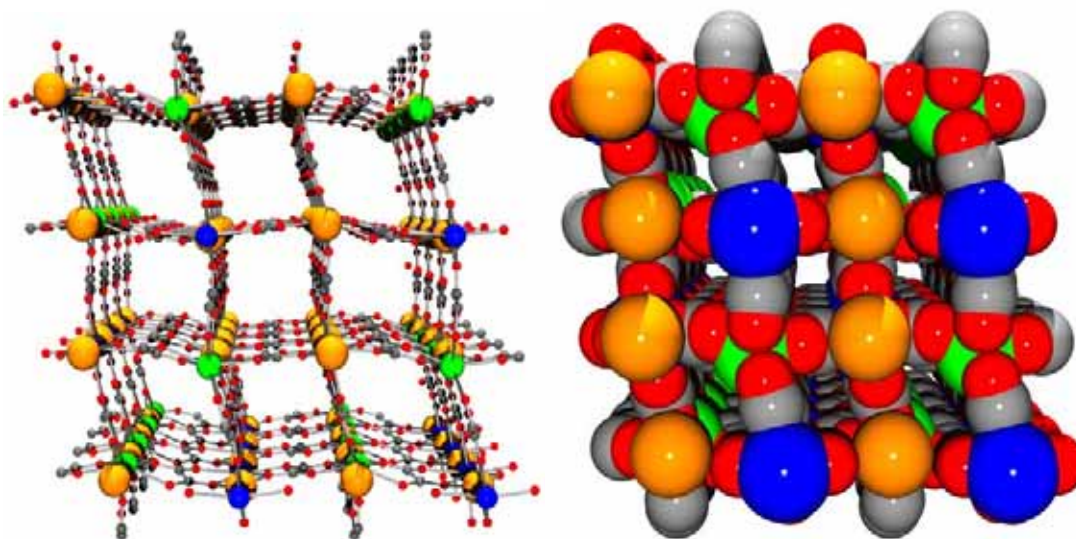


Figure 3.3: Vue du réseau $K_2CdU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$, (les molécules d'eau ont été omises pour des raisons de clarté), la vue de droite, considère les rayons de Van der Waals et visualise donc le réseau poreux (Cd: bleu, U: vert, K: orange)

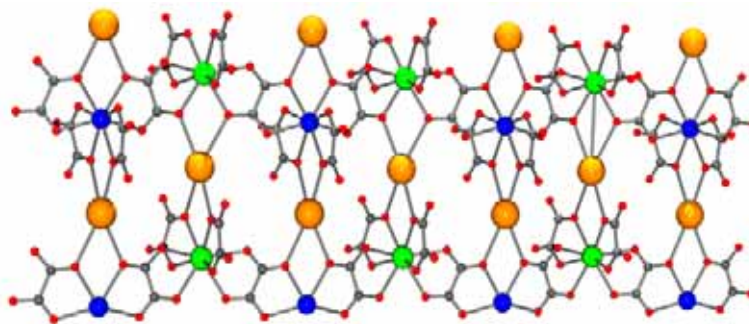


Figure 3.4 : Positions et coordination des atomes de potassium au sein du réseau

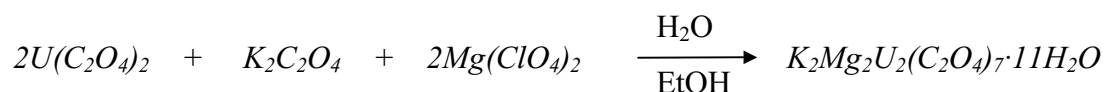
Atomes	U-O	Cd-O	K-O	U-Cd
Distance (Å)	2.399(4)	2.353(4)	2.803(6)	6.192(5)
	2.397(4)	2.358(4)	2.908(5)	6.166(5)
	2.393(4)	2.381(4)	2.801(5)	6.223(5)
	2.396(4)	2.397(4)	2.926(5)	6.252(5)
	2.388(4)	2.406(4)	3.000(5)	
	2.445(4)	2.426(4)		
	2.406(4)	2.427(4)		
	2.403(4)	2.445(5)		
	2.552 (H ₂ O)(4)			

Tableau 3.2: Sélection de longueurs de liaison en (Å)

II.2. $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$

II.2.1. Synthèse

Nous venons de voir que lorsque deux ions présentent les mêmes caractéristiques d'interaction ion/ligand ou ion/brique, les architectures issues du processus d'assemblage peuvent être identiques. De la même manière, en jouant avec l'ion mis en œuvre, il est possible de construire des architectures différentes avec des pores de forme et de taille variées. L'association avec l'ion Mg^{2+} illustre cette situation. La réaction entre le $K_4U(C_2O_4)_4$ et Mg^{2+} se fait en solution avec le même protocole que pour $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$. Nous préparons la brique $K_4U(C_2O_4)_4$ en solution par addition d'une solution aqueuse de $K_2C_2O_4$ à une suspension de $U(C_2O_4)_2$ dans l'eau. La disparition de la suspension indique que la brique est formée, alors une solution aqueuse du sel de magnésium est additionnée. Les cristaux sont obtenus par diffusion lente d'éthanol dans le mélange réactionnel.



A partir de ces cristaux, il a été possible de déterminer la structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 3.3.

Composé	$K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$
Formule chimique	$K_2Mg_2U_2C_{14}O_{39}H_{22}$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1417.2
Densité calculée	2.46
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm ³)	0.34 × 0.3 × 0.2
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁
a (Å)	20.437(1)
b (Å)	12.841(1)
c (Å)	14.641(1)
β (°)	94.52
V (Å ³)	3823.2(1) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ-CCD
Type de scan	φ / ω
Radiation	Mo Kα
Domaine angulaire	4.13 / 36.32
h	-34 / 34
k	0 / 21
l	0 / 24
Réflexions collectées	22286
Réflexions indépendantes. (R _{int})	9529 (0.040)
Réflexions observées. (Seuil : I > 4σ(I))	6805
Nombre de paramètres	277
R _{obs} (toutes)	0.053 (0.071)
wR _{2obs} (toutes)	0.146 (0.161)
S	1.07

Tableau 3.3 : Données cristallographiques pour le composé $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$

II.2.2. Description de la structure

Comme résultat de la réaction, les unités tétraédriques $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ sont assemblées *via* des connexions $\{U\text{-oxalate-U}\}$ sous une forme d'échelle le long de l'axe b (Figure 3.5). Chaque U^{IV} compte cinq ligands oxalate dans sa sphère de coordination. L'uranium est donc entouré par dix atomes d'oxygènes. Cette coordination dix est assez rare mais il existe des exemples pour lesquels l'uranium est lié à huit atomes d'oxygène^[10, 11]. Il est important de noter que dans ces échelles un ligand oxalate est perdu pour deux unités $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$; la stœchiométrie observée est $U_2(C_2O_4)_7$ au lieu de $U_2(C_2O_4)_8$ attendue pour l'association de deux briques $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$. Ces échelles sont interconnectées par la coordination des oxalates externes avec les ions K^+ et Mg^{2+} pour développer un réseau tridimensionnel (Figure 3.5). Le potassium est entouré de huit oxygènes émanant de six oxalates. Deux de ces ligands oxalates chélatent le potassium. Le magnésium est coordonné à six atomes d'oxygène, trois appartenant à des oxalates et trois autres à des molécules d'eau. Une vue des sphères de coordination des potassium et des magnésiums dans la Figure 3.6.

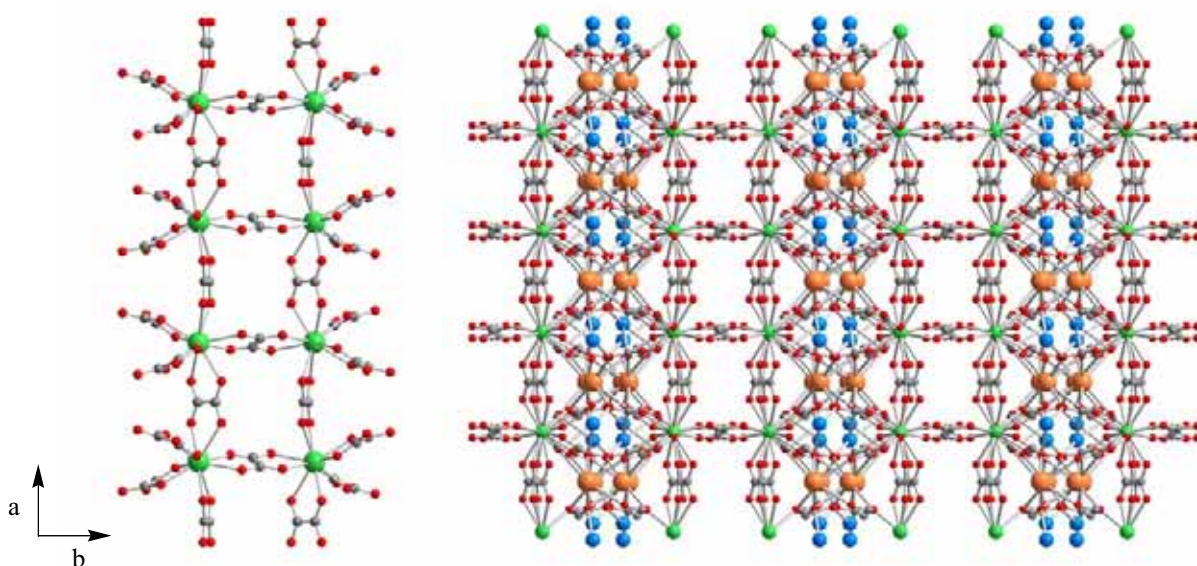


Figure 3.5 : Vue de l'échelle U-Oxalate-U seules et connectées par les ions de magnésium et de potassium (les molécules d'eau sont omises pour des raisons de clarté)

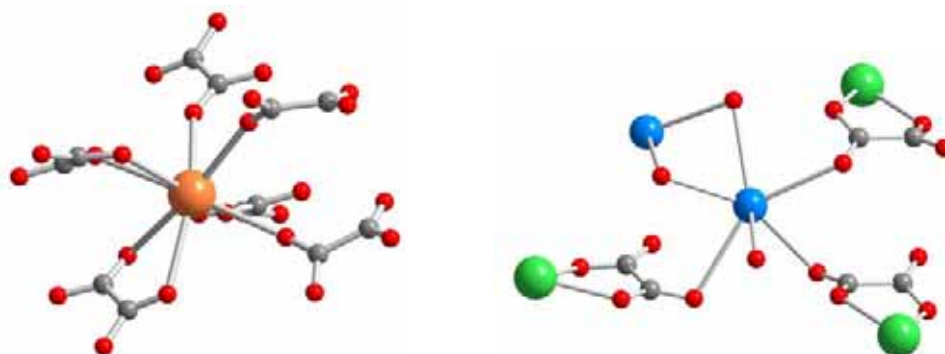


Figure 3.6 : Environnement et coordination des atomes de potassium (à gauche) et magnésium (à droite)
(Mg: bleu clair, U: vert, K: orange)

Liaisons	U-O	K-O	Mg-O
Distances (Å)	2.540(4)	2.889(6)	2.800(8)
	2.513(4)	2.907(7)	2.966(9)
	2.551(4)	2.809(7)	2.834(7)
	2.516(4)	2.806(5)	2.950(8)
	2.370(5)		2.741(9)
	2.398(4)		
	2.422(4)		
	2.479(4)		
	2.473(4)		
	2.388(4)		

Tableau 3.4: Sélection de longueurs de liaison pour la structure $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$

Ce réseau est poreux et les molécules d'eau se placent dans les canaux. Certaines sont coordonnées, deux au Mg, et neuf sont d'hydratation. Les canaux parcourent la structure dans les trois directions de l'espace avec des ouvertures de $6 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$ (suivant a), $12 \text{ \AA} \times 8 \text{ \AA}$ (suivant b), et $5.5 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$ (suivant c) si nous considérons les distances entre les métaux. L'ouverture réelle ou effective, si le rayon de Van der Waals des atomes est pris en compte, est de $4 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$ suivant a , $9 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$ suivant b , et $3 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$ suivant c . Une vue du réseau suivant b est présentée sur la figure 3.7.

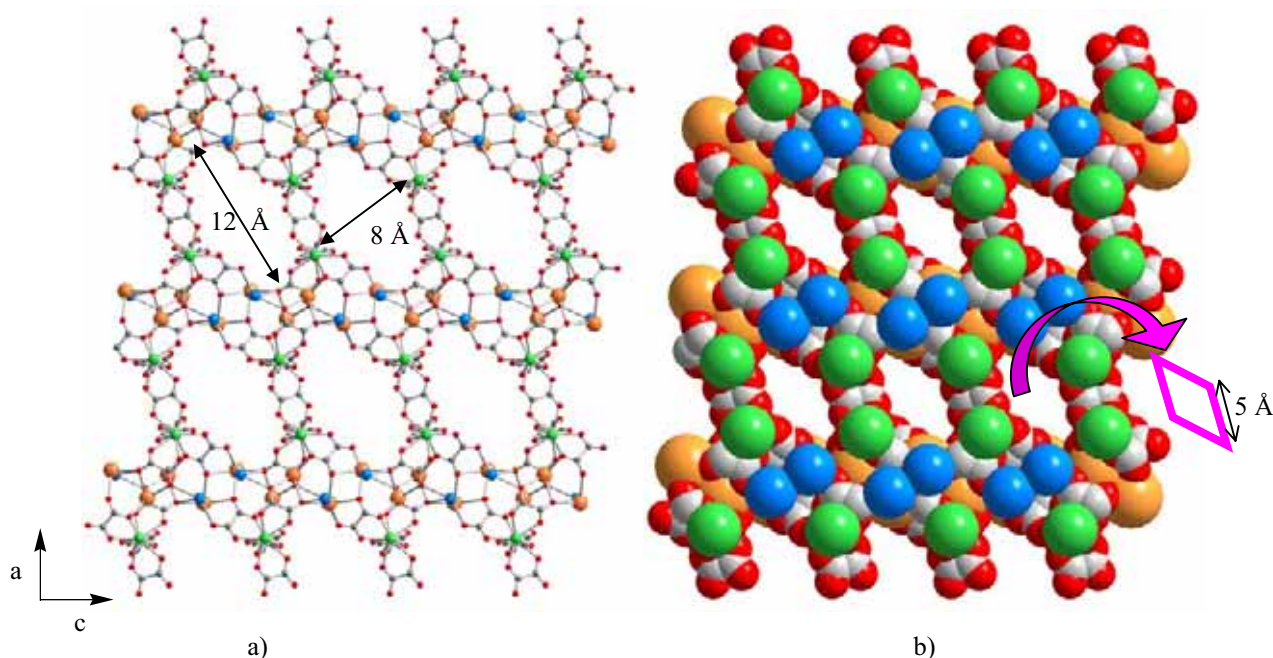


Figure 3.7 : Vues suivant b de la structure $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$, la vue de droite prend en compte les rayons de Van der Waals des atomes. Les molécules d'eau ont été omises pour des raisons de clarté (Mg: bleu clair, U: vert, K: orange)

Cet exemple illustre le fait qu'utiliser un ion dont les caractéristiques ou affinités métal-ligand sont différentes modifie complètement l'architecture supramoléculaire et donc la forme et la taille des pores. Bien que nous n'ayons pas obtenu la structure anticipée avec des connexions alternées U-oxalate-Mg (comparable aux deux structures précédentes), le rôle structurant de la brique est maintenue. Elle est à l'origine du développement d'un édifice tridimensionnel parcouru par des canaux. La brique tétraédrique crée un espace homogène autour d'elle qui favorise la formation des pores.

II.3. Le $(Cat)GdU(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ ($Cat = NH_4^+, K^+$)

II.3.1. Synthèse

Deux polymères de coordination associant des ions 4f et 5f ont été préparés à partir de la brique $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et le Gd^{3+} . Des cristaux ont été obtenus par diffusion lente dans un tube en H. La grande affinité des terres-rares pour les ligands oxygénés en général, et les oxalates en particulier, rend très délicate l'obtention du composé hétérométallique face au polymère de coordination $\{Gd_2(C_2O_4)_3\}$. Le composé hétéronucléaire $(Cat)_4[UGd(C_2O_4)_4]$,

avec $\text{Cat}^+ = \text{K}^+$, et NH_4^+ , est isolé sous la forme de cristaux « carrés » avec un faible rendement. Ces cristaux nous ont permis de résoudre la structure de ces deux composés^b. Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 3.5.

Composé	$\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Formule chimique	$\text{KGdUC}_8\text{O}_{21}\text{H}_{10}$	$\text{NGdUC}_8\text{O}_{21}\text{H}_{14}$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	876.2	855.4
Densité	2.47	3.23
Température (K)	293	293
Dimensions du cristal (mm^3)	$0.03 \times 0.06 \times 0.05$	$0.10 \times 0.09 \times 0.09$
Système	orthorombique	quadratique
Groupe d'espace	Pcc2	P4
a (Å)	8.779 (1)	8.7680 (1)
b (Å)	8.756 (1)	8.7680 (1)
c (Å)	15.772 (1)	7.9330 (1)
V (Å ³)	1212.5 (1)	609.8(1)
Diffractomètre	Nonius κ -CCD	Nonius κ -CCD
Type de scan	ϕ / ω	ϕ / ω
Radiation	Mo $\text{K}\alpha$	Mo $\text{K}\alpha$
Domaine angulaire	2.58 / 31.98	1.00 / 27.5
h	0 / 13	-10 / 10
k	-13 / 0	-7 / 7
l	-23 / 23	-9 / 9
Réflexions collectées	3431	1263
Réflexions indépendantes. (R_{int})	3071(0.0612)	742 (0.040)
Réflexions observées. (Seuil : $I / \sigma(I)$)	1788 ($I > 2\sigma$)	638($I > 3\sigma$)
Nombre de paramètres	152	277
R_{obs} (toutes)	0.071 (0.118)	0.063 (0.083)
$\text{WR}2_{\text{obs}}$ (toutes)	0.207 (0.238)	0.162 (0.260)
S	1.02	1.91

Tableau 3.5 : Données cristallographiques des structures $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

^b Ces structures ont été résolues avec l'aide des Dr. Philippe Guionneau et Dr. Georges Bravic (ICMCB)

II.3.2. La structure du $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

La structure du $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ s'organise en couches formées par le polymère de coordination Uranium-oxalate-Gadolinium. Les deux métaux ont le même environnement, ils sont entourés de quatre oxalates, chaque uranium est lié à quatre gadolinium par des ponts oxalates et vice-versa. Ces ligands sont tous placés dans le même plan, la structure se développe ainsi en deux dimensions. La neutralité de la structure est garantie par la présence des ions potassium qui sont placés hors du plan au-dessus du métal, comme le décrit la Figure 3.8. Même si la structure est bidimensionnelle, la présence du ligand oxalate provoque des ouvertures au sein de chaque couche. Ces couches n'étant pas décalées les unes par rapport aux autres, des canaux carrés de 6 Å de côté se dessinent le long de l'axe c . Cette organisation en couches est proche des polymères de coordination de terre rare de type $\text{KLn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ^[12, 13].

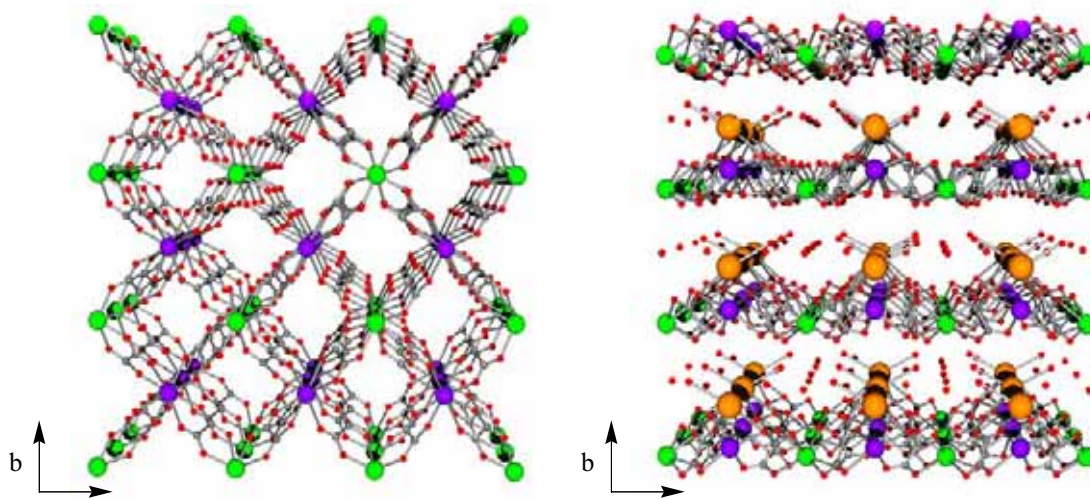


Figure 3.8 : Vue du réseau selon l'axe c (à gauche) et l'axe a (à droite), les molécules d'eau ont été omises pour des raisons de clarté sur la figure à gauche (Gd: violet, U: vert, K: orange)

Un point mérite d'être souligné au sujet de l'environnement de l'uranium. La brique initiale a une géométrie tétraédrique ; cependant dans cette structure l'unité $\{\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ n'est plus tétraédrique mais plan-carré, les quatre oxalate sont sur un même plan. Le polyèdre de la coordination a évolué d'un dodécaèdre (de 12 faces et 8 sommets) à un antiprisme à base carrée (Figure 3.9).

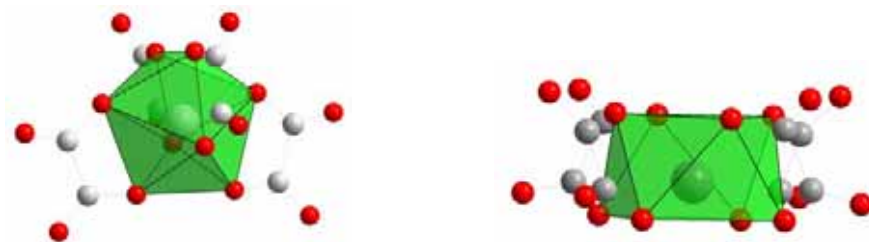


Figure 3.9 : Les deux géométries de coordination de l'uranium : dodécaèdre pour la brique (à gauche) et antiprisme à base carrée pour $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ (à droite)

II.3.3. La structure du $(\text{NH}_4)\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nous avons supposé que cette distorsion vers une géométrie antiprisme à base carrée était induite par la position particulière des ions potassium. Ce dernier se situe juste au-dessus du Gd et en interaction avec les oxygènes des oxalates. Nous avons émis l'hypothèse que cette coordination des K^+ pouvait forcer le système à prendre cette conformation plane.

Afin de vérifier ceci, nous avons répété cette association U-oxalate-Gd en présence d'un cation organique. Dans ce cas, la sphère de coordination n'avait pas de raison d'être déformée et un réseau tridimensionnel était anticipé. Le cation ammonium NH_4^+ a été utilisé. Les cristaux ont été obtenus par la même technique de diffusion lente en tube en H. Ces cristaux nous ont permis de résoudre la structure de ce composé. Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 3.5.

D'un point de vue structural, il n'y a quasiment aucune différence avec $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. C'est un édifice bidimensionnel dans lequel les couches sont constituées du polymère de coordination $[\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Les ammoniums sont, tout comme le potassium, placés entre les couches et au dessus du Gd. Ceci suggère que l'aplatissement de la brique n'est pas induit par la présence d'un cation coordonnant tel que le potassium, mais peut être plus simplement par un effet de « packing » dû à la flexibilité des sphères de coordination des ions f.

Au niveau de la structure du $(\text{NH}_4)[\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, il est important de noter la présence de deux isomères de coordination Δ et Λ pour les unités $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ (Figure 3.10). Chaque isomère présente un taux d'occupation de 2/5 et 3/5 (nous observons deux positions possibles pour l'oxalate au lieu d'une seule). Des isomères de coordination semblables sont observées pour des tris-oxalatométallates et plus généralement pour les complexes polychélates^[14].

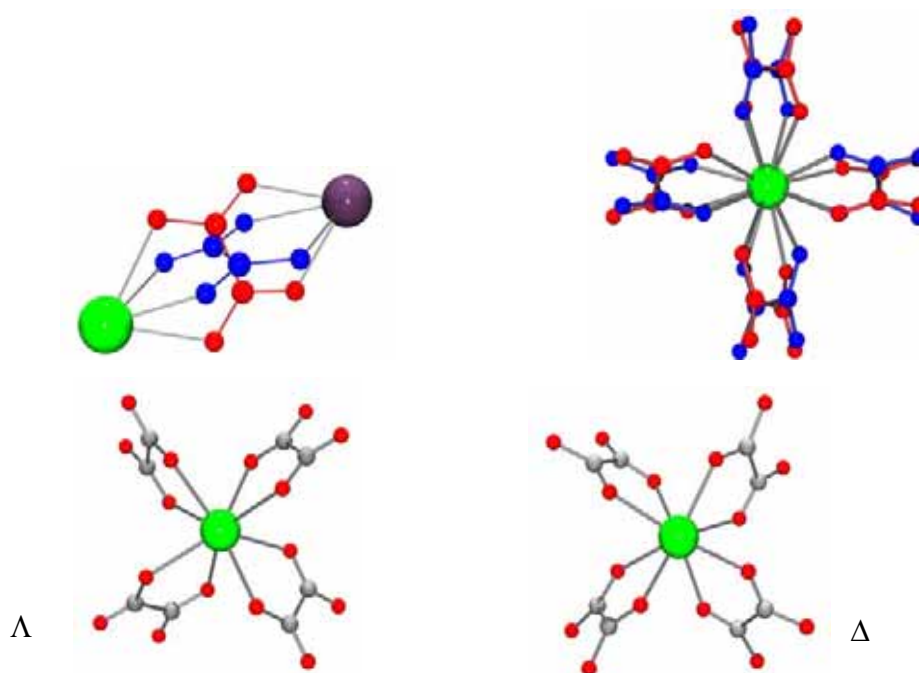
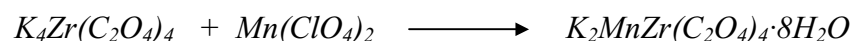


Figure 3.10. Détail de l'interaction M-Oxalate-M et vue des deux isomères (énantiomères)

II.4. Les associations avec $K_4Zr(C_2O_4)_4$

Nous avons cherché à étendre la formation d'architectures hétérométalliques poreuses aux autres briques tétraédriques introduites au chapitre II. Nous l'avons mentionné plus haut, la possibilité de varier la nature des ions et des ligands pontants permet d'envisager des matériaux poreux aux caractéristiques, et donc propriétés, diverses et modulables. D'un point de vue plus fondamental, nous adressons également la question de l'impact de facteurs subtiles comme la taille (volume) et la flexibilité de la brique sur l'architecture supramoléculaire développée. La brique envisagée ici est le $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$. L'association de cette dernière avec le manganèse nous a permis d'obtenir des cristaux et donc de caractériser l'architecture engendrée.

La synthèse se fait par mélange des deux solutions aqueuses, de la brique et du sel de manganèse. Il n'y a pas de précipitation immédiate, les cristaux sont obtenus par diffusion lente d'éthanol dans le mélange réactionnel.



La structure a été déterminée à partir de ces cristaux.^c Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 3.6.

II.4.1. Description de la structure $\text{K}_2\text{MnZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

En raison des analogies géométriques entre les briques $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et $\{\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$, nous nous attendions à des édifices similaires lors de l'association avec le Mn^{II} . Cependant, la structure du $\text{K}_2\text{MnZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est totalement différente de celle du $\text{K}_2\text{MnU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$.

Pour $\text{K}_2\text{MnZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, l'interaction entre les oxalates de la brique et les ions Mn^{2+} ne s'établit pas sous la forme de chélate, c'est avec des ions K^+ qu'une formation de chélate est observée (Figure 3.11). Un seul module $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ établit jusqu'à neuf liaisons, quatre avec des ions Mn^{2+} et cinq avec K^+ . Les ions potassium et manganèse jouent le rôle de connecteur entre les modules $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et se développe ainsi un réseau tridimensionnel. Cependant les liaisons entre les oxalates et ces ions ne sont pas aussi nettement directionnelles que pour $\text{K}_2\text{MnU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ ou $\text{K}_2\text{CdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$. Les longueurs de liaison Mn-O (Tableau 3.7) trouvées sont supérieures à celles observées avec $\text{K}_2\text{MnU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$.

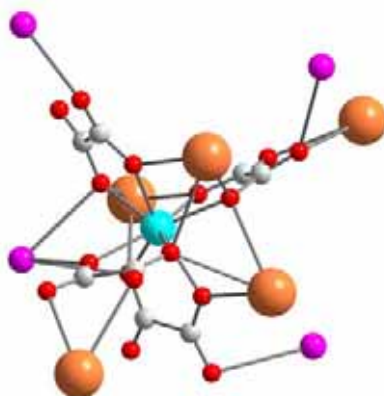


Figure 3.11 : Environnement et connexions entre le $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et les ions potassium et manganèse pour le réseau $\text{K}_2\text{MnZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Zr : bleu clair, Mn : rose, K : orange)

^c La structure a été résolue par Dr. Georges Bravic

Composé	$K_2MnZr(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$
Formule chimique	$K_2ZrMnC_8O_{21}H_{10}$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	720.6
Densité calculée ($g \cdot cm^{-3}$)	2.28
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm^3)	$0.21 \times 0.16 \times 0.07$
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$
a (Å)	14.699(2)
b (Å)	12.630(2)
c (Å)	11.819(1)
β (°)	106.77(1)
V (Å ³)	3823.2(1) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ -CCD
Type de scan	ϕ / ω
Radiation	Mo $K\alpha$
Domaine angulaire	1.0 / 34.9
h	-23 / 23
k	-20 / 20
l	-19 / 19
Réflexions collectées	18238
Réflexions indépendantes. (R_{int})	9192 (0.017)
Réflexions observées. (Seuil : $I > 4\sigma(I)$)	6912
Nombre de paramètres	374
R_{obs} (toutes)	0.053 (0.071)
$WR2_{obs}$ (toutes)	0.146 (0.161)
S	1.07

Tableau 3.6 : Données cristallographiques pour $K_2ZrMn(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$

Atomes	K-O	Mn-O
Distances (Å)	2.767(4)	2.669(4)
	2.883(8)	2.866(4)
	2.828(4)	2.753(4)
	2.751(4)	2.919(3)
	2.763(4)	2.886(5)
	2.716(3)	2.768(4)

Tableau 3.7 : Longueurs de liaison sélectionnées

La majorité des connexions inter-briques intervient en deux dimensions, les unités $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ s'organisent ainsi en plans. Les ligands oxalate pointant vers l'extérieur de ces couches sont connectés à des ions potassium de la couche voisine, et permettent à la structure de se développer dans les trois directions de l'espace. Les huit molécules d'eau, dont une partie est coordonnée aux métaux se placent à l'intérieur de cavités localisées entre les couches (Figure 3.12). Ces canaux, qui parcourent la structure uniquement dans la direction perpendiculaire au plan (111), ont une dimension de $5.5 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$.

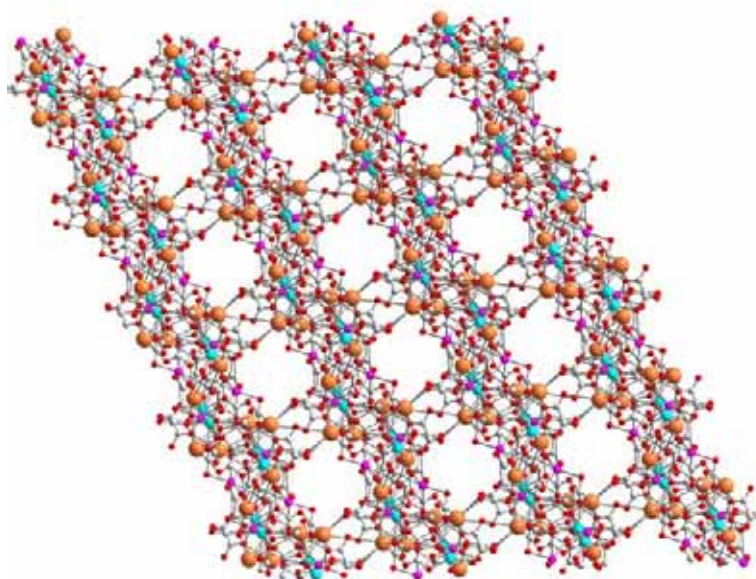


Figure 3.12 : Vue perpendiculaire au plan (111) de la structure $\text{K}_2\text{ZrMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Les molécules d'eau ont été omises pour des raisons de clarté (Zr : bleu clair, Mn : rose, K : orange)

Les briques $\{\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ présentent des géométries très similaires. Lorsque $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ est associé avec le manganèse, nous observons un mode d'interaction de ce dernier avec les oxalates différent de celui de $\text{K}_2\text{MnU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$. Le composé cristallise dans un arrangement cristallin proche du $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ dans lequel le potassium serait remplacé par

le manganèse. Nous n'observons pas de chélation des atomes de manganèse par les atomes d'oxygène. Cette différence entre $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et $\{\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$, met en évidence l'importance de la composition et des caractéristiques géométriques de la brique. Sur la base des structures dans laquelle ces deux fragments interviennent, nous remarquons qu'il existe des différences entre la $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et la $\{\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$. Cette dernière est plus volumineuse (la distance entre le métal central et les atomes d'oxygène extérieurs est environ 5 % plus grande que dans le cas du $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$). De plus, la sphère de coordination de l'uranium est plus flexible et peut accommoder un ligand supplémentaire, pour preuve les différences observées pour les structures des briques $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ et $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$. Alors que la première présente une organisation en chaînes dans lesquelles l'uranium peut être entouré de cinq oxalates, dans la seconde les unités $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ sont isolées. Nous attribuons les différences d'arrangements entre $\text{K}_2\text{MnU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ et $\text{K}_2\text{MnZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ aux caractéristiques des briques respectives.

III. D'autres associations

Afin d'obtenir de nouvelles architectures poreuses, d'autres associations ont été envisagées avec $\{\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$, $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$, $\{\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$, $\{\text{Zr}(\text{DBQ})_4\}^{4-}$, $\{\text{Zr}(\text{CA})_4\}^{4-}$, et d'autres ions de métaux (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} , Pd^{2+} , Ru^{2+} , Ba^{2+} ...). Toutefois, lors de ces réactions, nous n'avons pu obtenir de composés hétérométalliques. Lorsque nous faisons réagir les différentes briques avec les ions de métaux, nous observons une précipitation immédiate. Les différentes déterminations de composition en métaux, mesurées par microsonde X, et les analyses infrarouge montrent que les poudres formées ne sont composées que du polymère de coordination de type $[\text{M}_x(\text{Ligand})_y]$. Nous avons un capture par le second métal des ligands de la brique et donc une dissociation de la brique. Dans la suite, nous décrivons deux composés que nous avons cristallisés et qui démontrent l'instabilité par rapport à la dissociation.

III.1. Le $\text{Ba}[\text{K}\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les polymères de coordination $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_n$, qui précipitent lors de l'association avec les tetraoxalatométallates sont le résultat de la capture de l'oxalate par le second métal. De par cette précipitation, l'un des réactifs est éliminé du milieu. Il existe deux façons d'aborder ce

problème. L'une est d'éviter la formation de ces polymères homométalliques par des diffusions lentes ou des synthèses dans des solvants beaucoup moins polaires et coordinants que l'eau afin de limiter la dissociation de la brique. L'autre consiste à redissocier le polymère qui se forme lors du mélange direct afin de favoriser l'association hétérométallique. Dans cette dernière hypothèse, la synthèse hydrothermale peut être une solution. Celle-ci permet, par des conditions plus drastiques de température, de solubiliser, au moins en partie, des composés qui ne le sont pas dans des conditions normales. Cette technique s'avère très efficace pour la construction de polymères de coordination^[7, 15-20]. La synthèse en conditions hydrothermales est extrêmement sensible aux conditions de la réaction : température, concentration, pH, stœchiométrie, agitation, temps de réaction. Il faudrait idéalement prendre en compte tous ces paramètres.

Nous avons effectué des essais de synthèse hydrothermale sur les différentes briques tétraoxalatométallates et les dérivés de la DBQ. Les synthèses se déroulent en deux étapes. Tout d'abord l'association dans les conditions « normales » de la brique et du métal, M^{n+} . Le polymère de coordination du type $M(C_2O_4)$. Cette suspension est mise dans un autoclave et nous la portons à des conditions hydrothermales. Plusieurs températures (allant de 100 °C à 180 °C), concentrations et valeurs de pH ont été envisagées. Parmi ces multiples essais un seul, issu de l'association entre le Ba^{II} et le $K_4U(C_2O_4)_4$, a permis d'obtenir des cristaux.

III.1.1. Synthèse

Le mélange s'effectue à température ambiante. Une poudre blanche, correspondant à l'oxalate de baryum précipite immédiatement. Nous mettons ce mélange dans un autoclave à 140 °C pendant 48 Heures sous agitation vigoureuse et. Après un refroidissement lent, afin de favoriser le plus possible la cristallisation, nous récupérons des cristaux jaunes. Le spectre infra-rouge préliminaire des cristaux révèle la présence d'une bande très intense aux alentours de 900 cm^{-1} attribuée à une liaison $U=O$ ^[21]. Ceci suggère que l'uranium est présent dans la forme uranyle $[UO_2]^{2+}$, donc que l'ion a été oxydé passant d'un degré d'oxydation IV à VI.

La structure du composé a pu être déterminée à partir des cristaux obtenus lors de cette synthèse^a. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 3.8.

^a Cette structure a été résolue par Dr. Georges Bravic

III.1.2. Description de la structure

La structure confirme l'oxydation de l'uranium ; celui-ci est lié à deux oxygènes en trans avec des liaisons courtes, de 1.776(2) et 1.778(2) Å. La sphère de coordination de l'uranium est complétée par deux oxalates (Figure 3.13). La brique a perdu deux oxalate lors de la synthèse. Le composé obtenu est hétérométallique.

Chaque unité $\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}^{2-}$ est connectée à deux baryum, *via* deux oxalates, qui chélatent le baryum. Chaque baryum est relié à quatre unités $\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}^{2-}$. Il en résulte un polymère de coordination bidimensionnel (Figure 3.14). Les différentes couches sont reliées entre elles par la coordination du baryum avec un oxygène de l'uranyle développant ainsi une architecture tridimensionnelle. Les ions potassium sont coordonnés par deux oxygènes liés aussi à l'uranium. La composition globale du cristal est $\text{Ba}^{\text{II}}[\text{K}\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il existe peu d'exemples dans la littérature de structure à base de $\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}^{2-}$ [22-25]. De plus, l'organisation particulière de ce composé en fait la première structure tridimensionnelle contenant le module $\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}^{2-}$.

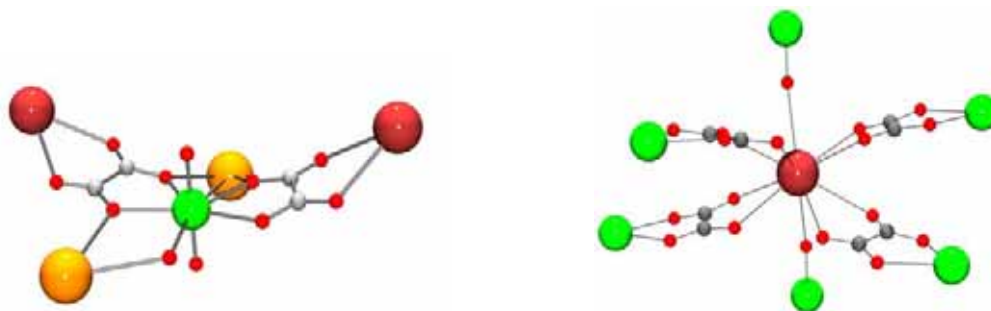


Figure 3.13 : Détails des sphères de coordination de l'uranium (à gauche) et du baryum (à droite). L'uranium est en vert, le baryum en marron et le potassium en orange

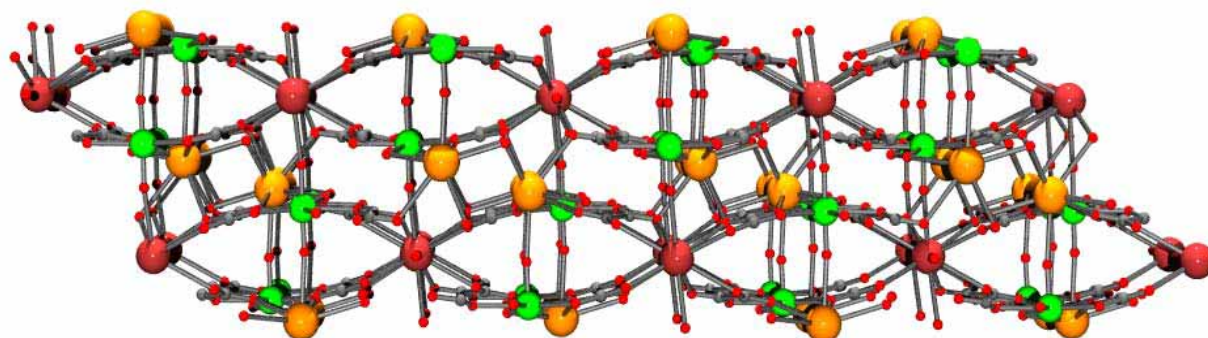


Figure 3.14 : Vue du réseau $\text{Ba}[\text{K}\{\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les molécules d'eau ont été omises pour des raisons de clarté (Ba: marron, U: vert, K: orange)

Composé	Ba[K{UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ }(H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O
Formule chimique	BaK ₂ U ₂ C ₈ O ₂₂ H ₈
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1143.7
Densité calculée	3.189
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm ³)	0.2 × 0.15 × 0.08
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	22.355(3)
b (Å)	8.113(1)
c (Å)	16.629(2)
β (°)	128.76(7)
V (Å ³)	2352.0(2) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ-CCD
Type de scan	ω
Radiation	Mo Kα
Domaine angulaire	1.57 / 45.29
h	-43 / 44
k	-16 / 16
l	-11 / 11
Réflexions collectées	18640
Réflexions indépendantes. (R _{int})	9603 (0.024)
Réflexions Observées. (Seuil : I > 2σ(I))	5780
Nombre de paramètres	175
R _{obs} (toutes)	0.034 (0.044)
WR ₂ _{obs} (toutes)	0.067 (0.089)
S	1.39

Tableau 3.8 : Données cristallographiques pour la structure Ba[K{UO₂(C₂O₄)₂}(H₂O)]₂·2H₂O

III.1.3. Commentaires

Deux points sont à noter sur ce composé synthétisé en conditions hydrothermales. Le premier est qu'il est possible de redissoudre les polymères de coordination M(C₂O₄), puis de

crystalliser des structures hétérométalliques. L'avantage du baryum, un ion alcalino-terreux, est que les liaisons avec les oxalates sont sans doute moins fortes et l'oxalate de baryum est en équilibre avec sa forme dissociée et soluble. Le second point est que nous n'évitons pas la dissociation de la brique. Dans cette synthèse, le module $\{U(C_2O_4)_4\}^{4-}$ a perdu deux ligands, ce qui a sûrement facilité l'oxydation de l'uranium. Cette oxydation n'a jamais été observée dans les conditions normales de synthèse.

Nous avons utilisé d'autres métaux en conditions hydrothermales, mais pour aucun des essais envisagés, nous n'avons isolé de composés hétérométalliques.

III.2. Les briques dérivées de la dihydroxybenzoquinone

Le problème de labilité des ligands concerne aussi les briques $\{Zr(DBQ)_4\}^{4-}$ et $\{Zr(CA)_4\}^{4-}$. La précipitation immédiate lors des mélanges des réactifs nous a amenés à utiliser des diffusions très lentes en tube à essai et tube en H. Cependant, les composés caractérisés ne font que confirmer l'instabilité de la brique vis-à-vis de la perte des ligands.

III.2.1. Association $K_4Zr(DBQ)_4$ avec Mn^{II}

La réaction entre le $K_4Zr(DBQ)_4$ et le Mn^{2+} est réalisée dans un tube à essai. Les premiers cristaux apparaissent après une semaine. Etant donnée la faible quantité de produit obtenu, nous avons déterminé la structure afin d'avoir une idée sur sa composition. Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 3.9.

La structure cristallographique révèle un composé constitué de Mn^{II} entouré de deux DBQ et deux H_2O en coordination octaédrique. Deux dihydroxybenzoquinones chélatent le métal en coordination équatoriale. La sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau. Les ligands pontent les manganèses, pour former une chaîne Mn-DBQ-Mn-DBQ (Figure 3.15).

Composé	Mn(DBQ)·(H ₂ O) ₂
Formule chimique	MnC ₆ O ₆ H ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	227.0
Densité calculée	1.594
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm ³)	0.34 × 0.3 × 0.2
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
a (Å)	6.934(2)
b (Å)	7.745(3)
c (Å)	8.104(2)
β (°)	113.89(2)
V (Å ³)	398.0(2) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ-CCD
Type de scan	ω
Radiation	Mo Kα
Domaine angulaire	4.13 / 36.32
h	-9 / 9
k	-10 / 10
l	-11 / 11
Réflexions collectées	2261
Réflexions indépendantes. (R _{int})	625 (0.019)
Réflexions observées. (Seuil : I > 2σ(I))	597
Nombre de paramètres	40
R _{obs} (toutes)	0.028 (0.034)
WR ₂ _{obs} (toutes)	0.084 (0.115)
S	1.39

Tableau 3.9 : Données cristallographiques pour [Mn(DBQ)·(H₂O)₂]

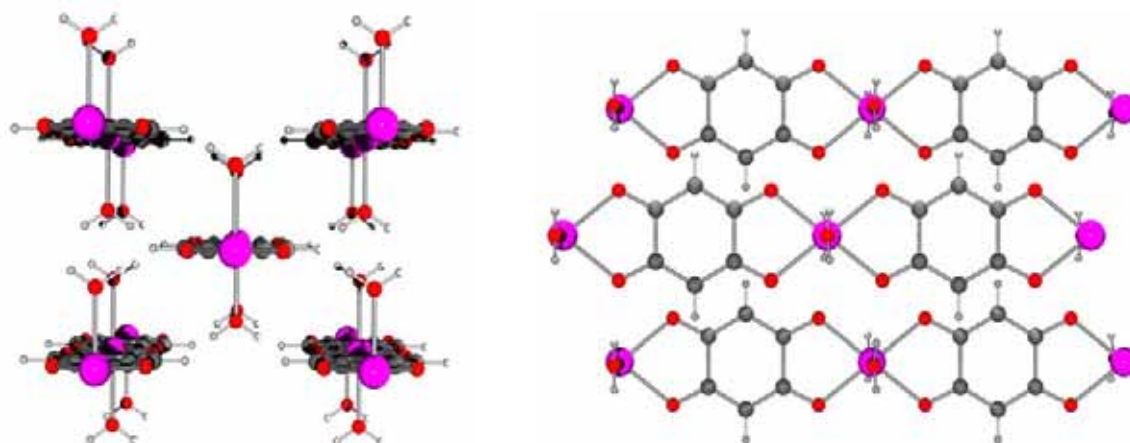


Figure 3.15 : Vue du réseau $\text{Mn}(\text{DBQ})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les molécules d'eau non coordonnées ont été omises pour des raisons de clarté (manganèse en rose)

Il existe dans la littérature deux exemples de polymère de coordination associant le manganèse et la dihydroxybenzoquinone^[26, 27]. Pour ces deux composés, le manganèse est coordonné à trois ligands DBQ et la structure se développe en deux dimensions et non en chaîne comme dans le composé étudié. Cette organisation en chaîne est plutôt obtenue avec le ligand chloranilate, dans des composés de type $\text{M}(\text{CA})(\text{L})$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$ et L étant un second ligand N-donneur)^[28, 29].

III.2.2. Association de $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4$ et Er^{III}

Lorsque nous avons fait réagir le $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4$ avec du nitrate d'erbium dans un tube en H, de petits cristaux ont été obtenus après environ 1 mois. Les paramètres de maille ont montré que ce composé est isostructural à des polymères de coordination de type $\text{Ln}_2(\text{DBQ})_3$ avec $\text{Ln} = \text{terre rare}^{\text{[30]}}$. Chaque ion de terre-rare, ici l'erbium, est nonacoordiné, par 3 ligands DBQ qui le chélate et trois molécules d'eau. Ainsi, chaque métal est connecté à trois autres *via* trois ligands pour engendrer un réseau de type $[6,3]$ selon la notation de Wells^[31, 32]. La structure se développe en deux dimensions (Figure 3.16). La présence de ce grand ligand ainsi que la coordination particulière permet l'apparition d'ouverture de forme hexagonale. Comme pour l'exemple précédent, le composé ne contient pas de zirconium. Une fois encore, la brique de départ se limite à fournir le ligand DBQ.

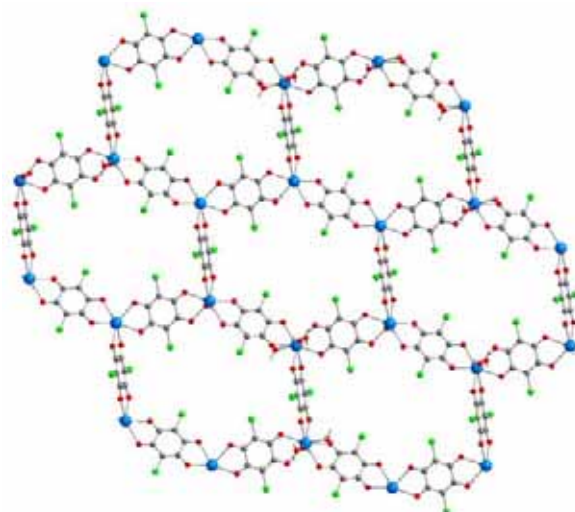


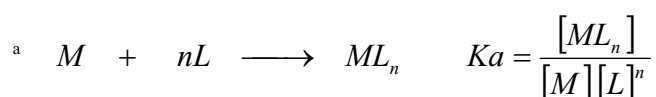
Figure 3.16 : Vue suivant l'axe c du polymère de coordination $Ln_2(DBQ)_3$ ^[33]

III.2.3. Commentaires

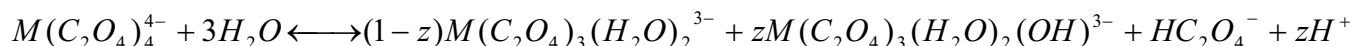
Les deux structures obtenues de l'association de l'ion de métal et de la brique $\{Zr(DBQ)_4\}^{4-}$ confirment la fragilité de cette dernière face à la perte des ligands. Les différentes techniques de diffusion lente n'ont pas permis d'éviter ce problème. Tous les composés obtenus par ces techniques sont des composés homométalliques.

III.3. Commentaires

Les trois dernières structures que nous avons décrites ont mis en évidence la labilité des ligands dans ce type de complexe. L'addition d'un second ion de métal entraîne une capture immédiate des ligands par ce dernier et la dissociation des briques $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$ ou $\{M(DBQ)_4\}^{4-}$. Ce résultat est *a priori* en désaccord avec les différentes constantes d'association K_a^a des complexes tétraoxalatométallates. D'après plusieurs études, celles-ci présentent des valeurs très élevées de l'ordre de 10^{28} ^[34]. Sachant que les constantes d'association des complexes $\{M_x(\text{oxalate})_y\}^{n+}$ (M étant le métal que nous faisons réagir avec la brique) étaient plus faibles ($10^{6.7}$ pour $\{Co^{II}(C_2O_4)_2\}^{2-}$, $10^{8.3}$ pour $\{Cu^{II}(C_2O_4)_2\}^{2-}$ par exemple) nous supposons que les briques ne se dissocieraient pas lors de la réaction d'association et que nous pourrions obtenir des composés hétérométalliques.



Cependant, même si les complexes tétraoxalatométallates possèdent des constantes d'association apparemment très grandes, les ligands sont labiles en solution. En effet, dès que ces briques sont mises en solution un saut de pH est observé. Cette variation a été interprétée comme signe d'une dissociation partielle des complexes^[35]. Johnson a proposé l'équation suivante pour décrire les espèces en présence pour les tétraoxalates de zirconium (IV), hafnium (IV), uranium (IV) et thorium (IV)^[35]:



Elle suggère une hydrolyse de la brique. Le caractère labile des ligands fut d'ailleurs confirmé par des études comparées d'échange d'oxalates marqués au C^{14} , sur ces quatre complexes. Les résultats de Johnson montrent que les tétraoxalatométallates à base d' U^{IV} et de Th^{IV} se dissocient plus par solvolysse que les dérivés de Zr^{IV} et d' Hf^{IV} . Cependant, ces derniers sont plus sensibles au phénomène d'hydrolyse ; plusieurs exemples révèlent que ces deux métaux tendent à former des hydroxydes et ceci à des pH très acides. L'hydrolyse du zirconium dans des conditions acides tend à former des tétramères, dans lesquels quatre métaux sont reliés à leur voisin par des ponts hydroxo. La structure du $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ consiste d'ailleurs en un complexe tétranucléaire formant un carré distordu. Les atomes de zirconium sont liés par des ponts $\mu-OH$ et coordonnés chacun par quatre molécules d'eau. L'unité asymétrique est donc $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$.^[36, 37]

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit six nouvelles architectures hétérométalliques poreuses qui ont pu être synthétisées par l'association d'une brique de type $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et d'un ion métallique. Ces différentes structures montrent que cette approche permet d'obtenir des matériaux poreux avec des pores de forme et de taille différentes. Le seul fait de remplacer l'ion de l'assemblage ou le métal central de la brique moléculaire, peut avoir une incidence directe sur l'édifice et donc la porosité du matériau.

Ce chapitre nous a aussi permis de mettre en évidence les limites de cette approche. Nous avons défini précédemment nos briques moléculaires comme des entités constituées d'un métal entouré de ligands. Lorsque cette entité n'est pas suffisamment stable vis-à-vis de la dissociation, toute anticipation sur les associations s'avère hasardeuse. Les différents

exemples que nous avons étudiés montrent que nos briques perdent facilement un ou plusieurs ligands en présence d'ions ayant une bonne affinité pour ces ligands. Nous avons décrit trois composés résultant de la capture des ligands par ces ions.

Il s'agit là d'un problème majeur qui limite la généralisation de l'approche pour la préparation d'architectures poreuses. Nous verrons dans le chapitre suivant que cette limitation peut être contournée.

Références

- [1] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3130.
- [2] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-i. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684.
- [3] N. Audebrand, E. Jeanneau, T. Bataille, S. Raite, D. Louer, *Solid State Sciences* **2004**, *6*, 579.
- [4] E. Jeanneau, N. Audebrand, D. Louër, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 387.
- [5] E. Jeanneau, N. Audebrand, M. L. Floch, B. Bureau, D. Louër, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 330.
- [6] K. P. Mörtl, J.-P. Sutter, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1626.
- [7] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5226.
- [8] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3524.
- [9] P. A. Prasad, S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Comm.* **2000**, 1251.
- [10] N. W. Alcock, T. J. Kemp, S. Sostero, O. Traverso, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1182.
- [11] A. M. Bandhari, D. K. Kulkarni, *Curr. Sci.* **1979**, *48*, 577.
- [12] H. Steinfink, G. D. Brunton, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2112.
- [13] F. Fourcade-Cavillou, J.-C. Trombe, *Solid State Sciences* **2002**, *4*, 1199.
- [14] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, London, **1988**.
- [15] K. Barthelet, D. Riou, M. Nogués, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1739.
- [16] S. Ayyappan, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3746.
- [17] M. Riou-Cavellec, C. Lesaint, M. Noguès, J.-M. Grenèche, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5669.
- [18] M. Riou-Cavellec, M. Sanselme, N. Guillou, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 723.
- [19] C. Serre, F. Pelle, N. Gardant, G. Férey, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1177.
- [20] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3636.
- [21] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.

- [22] R. N. Schchelokov, I. M. Orlova, A. G. Beirakhov, Y. N. Mikhailov, A. S. Kanishcheva, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord.Chem.)* **1984**, *10*, 1644.
- [23] Y. N. Mikhailov, Y. E. Gorbunova, L. B. Serezhkina, V. N. Serezhkin, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **2002**, *47*, 1475.
- [24] J.-P. Legros, Y. Jeannin, *Acta Cryst., Sect. B* **1976**, *32*, 2497.
- [25] N. Q. Dao, I. Bkouche-Waksman, M. Walewski, D. Caceres, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, 129.
- [26] A. Weiss, E. Riegler, C. Robl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1986**, *41*, 1501.
- [27] Y. X. Cheng, M. L. Hu, J. X. Yuan, Y. C. Wang, *Chin. Chem. Lett.* **2000**, *11*, 645.
- [28] S. Kawata, H. Kumagai, K. Adachi, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2409.
- [29] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, T. Ishiyama, K. Honda, H. Tobita, K. A. M. Katada, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3902.
- [30] B. F. Abrahams, J. Coleiro, K. Ha, B. F. Hoskins, S. D. Orchard, R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1586.
- [31] A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, John Wiley, New York, **1977**.
- [32] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry 5th ed.*, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [33] B. F. Abrahams, J. Coleiro, K. Ha, B. F. Hoskins, S. D. Orchard, R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1586–1594.
- [34] K. V. Krishnamurty, G. M. Harris, *Inorg. Chem.* **1960**, 213.
- [35] F. A. Johnson, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 159.
- [36] L. M. Toth, J. S. Lin, L. K. Felker, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3106.
- [37] T. C. W. Mak, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3491.

Chapitre IV : Les architectures hybrides

Chapitre IV : Les architectures hybrides

Dans le chapitre précédent, nous avons pointé les limites que pouvait présenter l'utilisation des complexes préformés. La labilité des ligands et donc l'instabilité de la brique moléculaire face à certains ions limitent grandement les possibilités de construction d'architectures hétérométalliques. Afin d'avancer dans notre objectif de synthèse de structures poreuses tout en conservant l'approche initiale, c'est-à-dire l'utilisation de composés de coordination préformés comme module élémentaire, nous avons envisagé d'utiliser un cation organique au lieu d'un ion métallique pour développer des réseaux étendus. Un cation organique type de charge 2+ est en mesure de former des liaisons hydrogène avec les briques moléculaires anioniques. C'est au travers de ces liaisons H et des interactions électrostatiques que s'organisent des architectures supramoléculaires visées. Dans cette partie, nous présenterons cinq de ces nouveaux édifices.

I. La liaison H : un bon ciment pour des architectures supramoléculaires

L'utilisation des liaisons hydrogène (ou liaison H) pour la construction d'édifices supramoléculaires et de structures étendues est une approche largement développée ces vingt dernières années. La liaison H, bien que plus faible que des liaisons covalentes ou de coordination^a, peut être envisagée pour l'élaboration d'architectures parfaitement définies et stables^[1, 2].

La synthèse supramoléculaire mettant en œuvre ce type de liaison est basée sur la reconnaissance et l'assemblage entre modules complémentaires, c'est-à-dire des fonctions chimiques accepteuses et donneuses d'hydrogène (D-H...A où D-H est le fragment donneur et A le fragment accepteur) (Figure 4.1). Le nombre, la séquence et la disposition de sites

^a La liaison hydrogène est essentiellement d'origine électrostatique et de type dipôle-dipôle. L'hydrogène lié à un atome électronégatif porte une fraction de charge positive très localisée qui interagit fortement avec le dipôle produit par l'autre atome électronégatif fonctionnant comme accepteur. Comme l'atome accepteur dans une liaison hydrogène est très électronégatif, l'énergie de l'orbitale contenant la paire libre de l'accepteur est suffisamment basse pour interagir avec les orbitales liante $\sigma(X-H)$ et anti-liante $\sigma^*(X-H)$ du groupement donneur de liaison hydrogène. Le diagramme des orbitales moléculaires montre que la formation d'une liaison hydrogène est accompagnée d'une stabilisation totale résultant de la contribution covalente.

donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène définiront ces processus de reconnaissance moléculaire, leur mise en place engendre des architectures supramoléculaires déterminées.

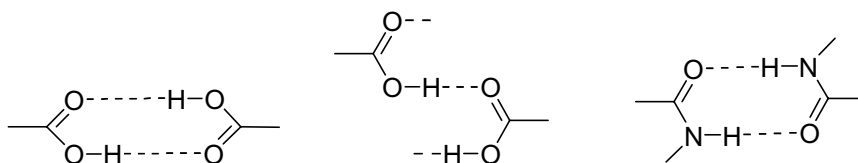


Figure 4.1 : Quelques exemples d'associations de D-H...A

La tectonique moléculaire^{b[3]} découle directement de cette approche. Elle est basée sur la reconnaissance moléculaire entre des unités complémentaires « programmées », les tectons, et permet d'accéder par auto-assemblage à des réseaux supramoléculaires^[4]. Nous pouvons noter à ce titre les travaux de Wuest sur l'utilisation de la liaison hydrogène pour contrôler et prédire les assemblages supramoléculaires^[5]. En 1994, il montre que des molécules organiques dans lesquelles les sites donneurs et accepteurs, placés de façon appropriée s'associent en réseau de type diamant. A partir de ces travaux et durant les années 90, l'intérêt pour ces systèmes s'est rapidement développé et de nombreuses structures étendues ont pu être obtenues^[6, 7].

Une partie de cet engouement s'est concentré sur les interactions hydrogène assistée par l'attraction entre un centre positif et un centre négatif (un cation et un anion), appelées en anglais « charge assisted hydrogen bond ». Cette dernière favorise la direction de la liaison hydrogène et permet ainsi le contrôle de l'organisation entre les deux tectons. Les récents travaux de Hosseini et al. sur les architectures formées à partir d'acide carboxylique et de diamine^[8-11] en sont un exemple (Figure 4.2).

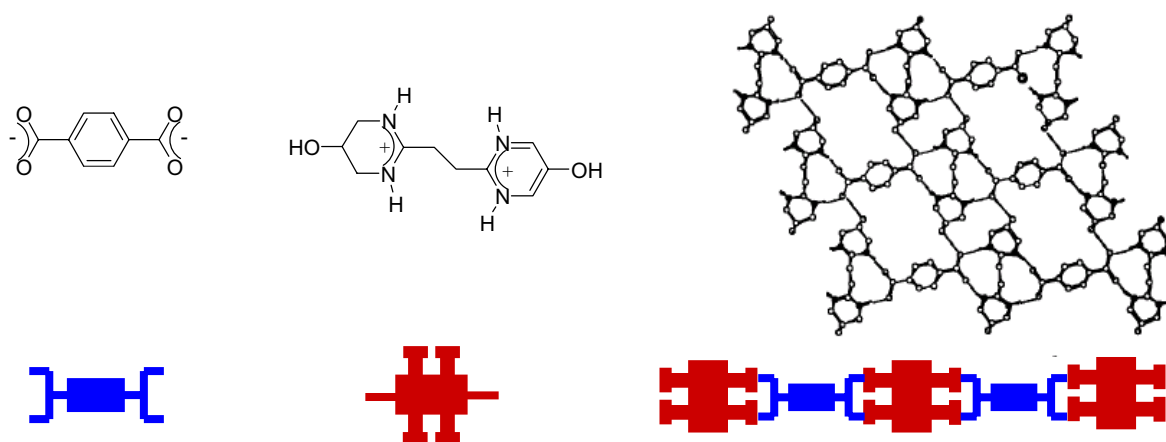


Figure 4.2 : Schématisation des tectons et de leur association^[11]

^b Le mot tectonique provient du grec tektôn signifiant bâtisseur. Il est aussi à l'origine du mot architecture.

Dans le même esprit mais avec des systèmes plus sophistiqués, plusieurs travaux se sont aussi intéressés à des structures obtenues par l'association d'un complexe de coordination anionique à un cation organique. Nous pouvons citer les travaux de Orpen et al.^[12-14] et de Brammer et al.^[15] sur les sels chlorure de métaux ou les dithiolates, les travaux de Braga et de Desiraju sur les interactions hydrogène faisant intervenir des complexes de coordination^[16, 17], et enfin plus récemment la construction d'architectures hybrides construites à partir d'un hexacyanoferrate et d'un ligand organique publié par Hosseini et al. en 2002 (Figure 4.3)^[8].

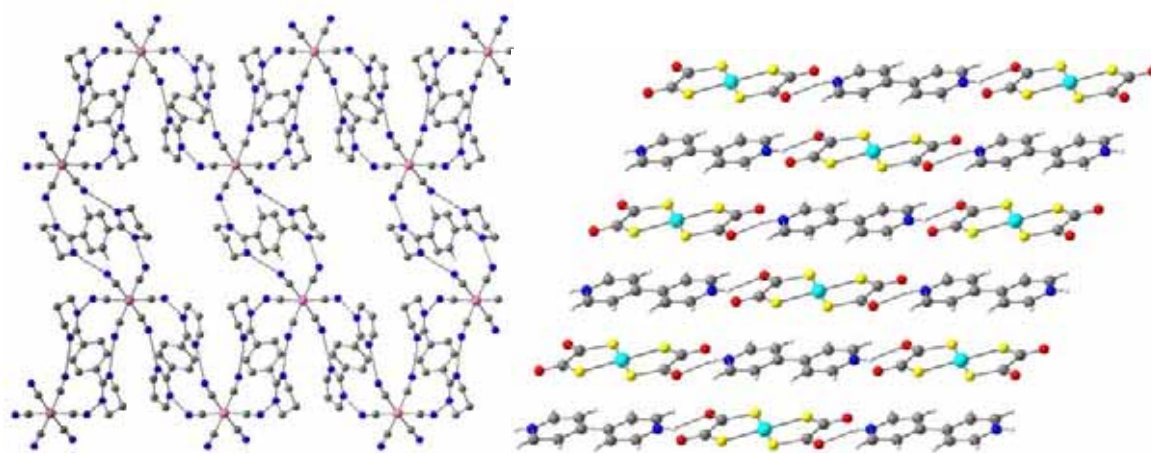


Figure 4.3 : Le résultat de l'association de l'hexacyanoferrate et un cation organique^[8] (à gauche) et d'un dithiolate de Nickel et du cation de la bipyridine^[14] (à droite)

C'est dans ce contexte que se place notre approche. Notre stratégie pour la construction de structures poreuses met en jeu une brique moléculaire anionique associée à un module cationique. Les briques peuvent être considérées comme des tectons anioniques auxquels nous pourrions associer un tecton cationique adéquat et former des réseaux étendus. Dans les exemples qui nous concernent la connexion entre le cation organique et la brique se fera par les atomes d'oxygène du ligand oxalate.

Il existe dans la littérature plusieurs exemples de réseaux obtenus par l'interaction entre des cations organiques (des amines) et l'acide oxalique^[18-21] (Figure 4.4). Il nous a semblé raisonnable d'envisager une association entre le complexe-ligand $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et un cation organique possédant une fonction D-H. Notre choix a porté sur des dications en mesure de ponter les briques anioniques et développer ainsi des réseaux étendus. Nous aurons affaire à une association électrostatique entre un module cationique (l'ammonium) et un module anionique (la brique $\{M(C_2O_4)_4\}^{4-}$) complétée de liaisons chimiques (les liaisons hydrogène).

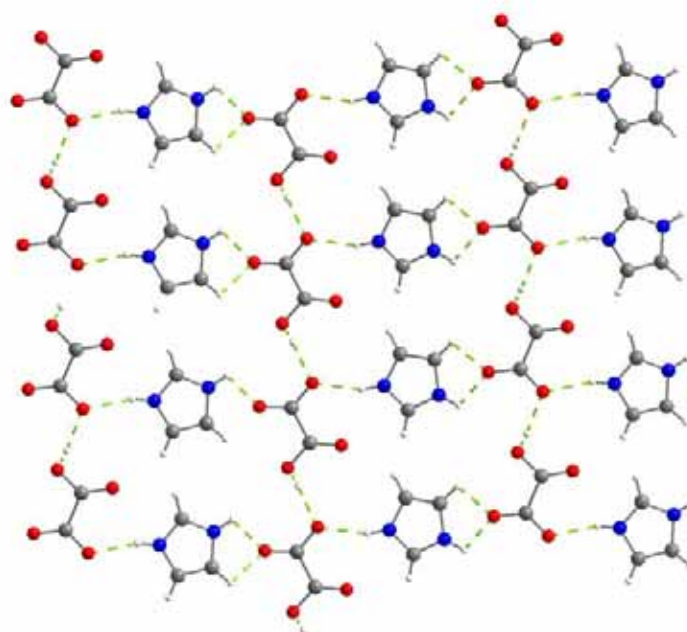


Figure 4.4 : Réseau issu de l'interaction entre l'imidazole et l'acide oxalique^[18]

II. Les phénylènediamines

La première étape de notre démarche a consisté à vérifier quel était le comportement de la brique en présence de ces fonctions amine ou ammonium ; en particulier, si l'association était immédiate, si la brique était stable ou non et surtout si des liaisons hydrogène suffisamment fortes étaient formées pour d'aboutir à des réseaux étendus présentant une bonne cohésion.

Deux molécules organiques ont été envisagées dans un premier temps, la *para*-phénylènediamine et la *mé*ta-phénylènediamine (Figure 4.5).



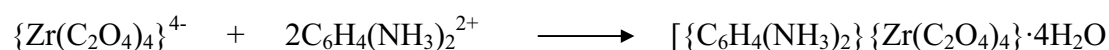
Figure 4.5 : La *para*-phénylènediamine et la *mé*ta-phénylènediamine

Ces deux molécules possèdent deux fonctions amine qui, lorsqu'elles sont protonées, disposent de six atomes d'hydrogène susceptibles d'établir des liaisons hydrogène avec les oxalates de nos briques moléculaires.

II.1. Synthèse

L'association elle-même est réalisée par simple mélange de la brique $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ en solution dans de l'eau et des amines en milieu acide (pour obtenir les phénylènediammonium chargé 2+). La réaction s'effectue sous atmosphère contrôlée pour éviter l'oxydation des amines. L'addition d'une solution aqueuse de deux équivalents du cation organique dans la solution de la brique entraîne l'apparition immédiate d'une poudre blanche, suggérant une association spontanée. Tant pour l'isomère *méta* que *para* les cristaux sont obtenus par chauffage de la suspension à ébullition entraînant la dissolution du précipité, suivie d'un refroidissement lent jusqu'à température ambiante. Dès 60 °C, dans les deux cas, les premiers cristaux apparaissent.

Il nous a été possible, à partir de ces monocristaux, de déterminer les structures des deux composés que nous allons nommer dans la suite PPOxZr (formé avec le dérivé *para*-phénylènediammonium) et MPOxZr (formé avec le dérivé *méta*-).



II.2. Structures

Les structures ont été résolues par des méthodes directes avec le programme SHELX 97 et le programme SIR-92. Les informations concernant la mesure et la résolution des structures sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

II.2.1. La structure de PPOxZr

La structure du composé PPOxZr se construit autour d'interactions de type liaison hydrogène entre les oxalates du module $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$, les molécules d'eau et les groupes ammonium du cation. Chaque $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ est connecté par sept liaisons hydrogène à quatre fonctions ammoniums et à trois molécules d'eau. A leur tour les groupements ammonium et les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène, soit entre eux soit avec les oxalates d'une brique voisine. Le grand nombre de liaisons hydrogène -une seule fonction ammonium peut établir jusqu'à 3 liaisons avec trois oxygènes voisins- rend la

compréhension de l'organisation cristalline assez difficile. La Figure 4.6 illustre les liaisons H existant entre les diverses entités.

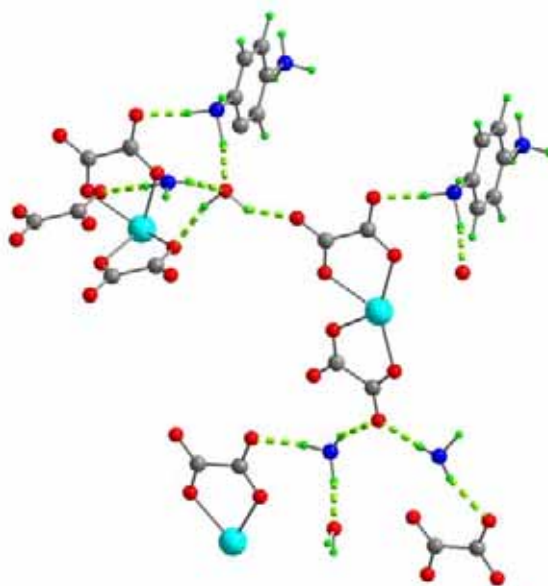
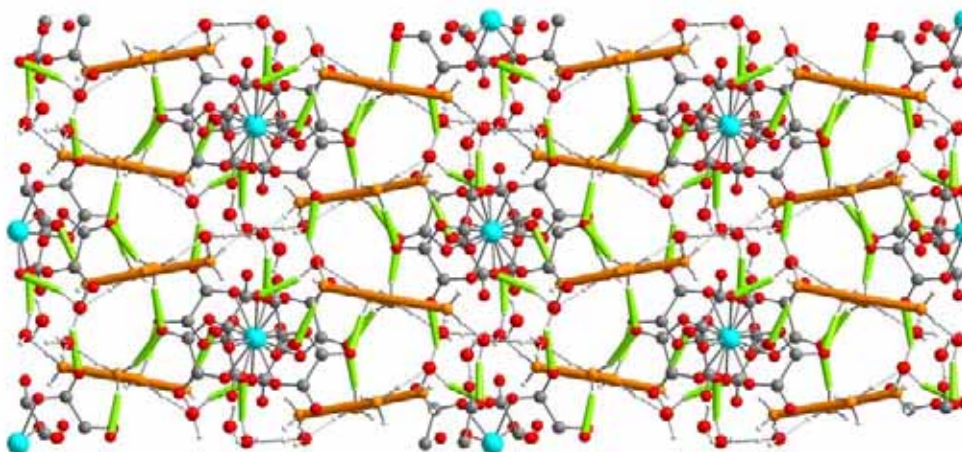


Figure 4.6 : Vue illustrant une partie des liaisons hydrogène et la brique

Si nous considérons la structure dans son ensemble, nous constatons que les briques moléculaires sont arrangées en couches. A l'intérieur de ces couches les unités $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ sont connectées entre elles par interaction hydrogène avec de l'eau et les ammoniums. Les couches sont connectées entre elles par des cations organiques et H_2O . Le réseau s'étend ainsi en trois dimensions. Sur la Figure 4.7, nous présentons deux vues de l'architecture de PPOxZr. Pour des raisons de clarté et afin de simplifier la vision de la structure nous avons remplacé les p-phénylènediammoniums par des segments oranges où seules les fonctions NH_3 sont apparentes et les liaisons H avec $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ sont matérialisées par des segments verts.



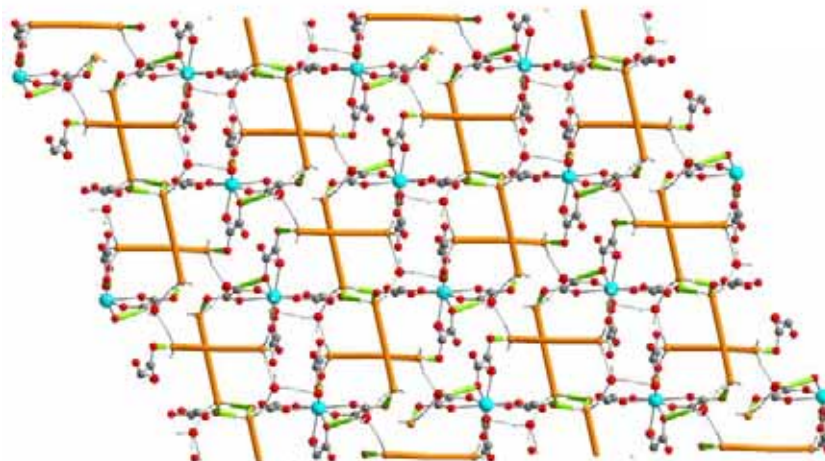


Figure 4.7 : Vues du réseau $(P-Phen)_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 3H_2O$ suivant l'axe c (en haut) et l'axe b (en bas). Les groupes phényle des cations sont symbolisés par les segments oranges reliant les fonctions NH_3 , les liaisons H avec les briques apparaissent en vert.

Dans le Tableau 4.1 sont regroupées les longueurs de l'ensemble des liaisons hydrogène présentes dans la structure. Nous les avons comparées à deux oxalates d'amine appelés PIPO (oxalate de piperazine) et GUO (oxalate de guanidine)^[19]. Tant d'un point de vue des longueurs de liaison $N \cdots O$ que des angles $N-H \cdots O$ les valeurs correspondent aux valeurs retrouvées dans ce genre de systèmes^[22].

Composé	H \cdots O (Å)	N \cdots O (Å)	O \cdots O (Å)	N-H \cdots O (°)	N-H \cdots O (°)
PPOxZr	1.872(4)	2.707(8)		157.8(10)	
	1.736(4)	2.712(8)		164.4(6)	
	1.823(6)	2.846(5)		174.1(5)	
	1.965(6)	2.790(4)		176.3(6)	
	2.131(4)		2.734(4)		158.6(6)
	1.785(3)		2.976(4)		151.3(4)
	1.885(5)		2.922(6)		157.6(6)
	1.824(4)		2.776(4)		160.1(2)
PIPO ^[19]		2.816		150.0	
		2.784		158.0	
GUO ^[19]		2.881		177.0	
		2.923		171.0	

Tableau 4.1 : Sélection de longueurs de liaison (Å) et angles (°) impliquant une interaction H pour PPOxZr. Comparaison avec des angles et liaisons de composés similaires^[19]

Composé	$[\{C_6H_4(NH_3)_2\}_2\{Zr(C_2O_4)_4\}] \cdot 4H_2O$	$[\{C_6H_4(NH_3)_2\}_2\{Zr(C_2O_4)_4\}] \cdot 3H_2O$
Formule chimique	ZrC ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₂₀	ZrC ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₁₉
Température (K)	293	293
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	718.6	700.0
Densité calculée	1.81	1.74
Dimensions du cristal (mm ³)	0.10 × 0.32 × 0.26	0.50 × 0.24 × 0.32
Système	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P-1
a (Å)	15.320(2)	7.729 (1)
b (Å)	8.968(1)	11.696 (1)
c (Å)	21.300(4)	16.978 (1)
α (°)	90	74.42(9)
β (°)	109.5770(10)	83.32 (1)
γ (°)	90	72.45(7)
V (Å ³)	2757.5(3)	1408.6 (5)
Diffractomètre	Nonius κ-CCD	Nonius κ-CCD
Type de scan	φ / ω	φ / ω
Radiation	Mo Kα	Mo Kα
Domaine angulaire	1.00 / 26.02	2.49 / 29.98
h	-19 / 19	-10 / 10
k	-11 / 11	-16 / 16
l	-26 / 22	-23 / 23
Réflexions collectées	18631	41418
Réflexions indépendantes. (R _{int})	5629 (0.0426)	8137 (0.1659)
Réflexions observées. (Seuil : I / σ(I))	3816 (I > 2σ(I))	4101 (I > 2σ(I))
Nombre de paramètres	488	450
R _{obs} (toutes)	0.036 (0.069)	0.083 (0.207)
wR _{2obs} (toutes)	0.092 (0.134)	0.169 (0.222)
S	1.129	1.077

Tableau 4.2 : Données cristallographiques des composés $[\{C_6H_4(NH_3)_2\}_2\{Zr(C_2O_4)_4\}] \cdot 4H_2O$ (*para*) et $[\{C_6H_4(NH_3)_2\}_2\{Zr(C_2O_4)_4\}] \cdot 2H_2O$ (*méta*)

II.2.2. La structure de MPOxZr

Dans la structure de MPOxZr, issue de l'association de $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ avec le *mé*-phénylènediammonium, le réseau 3D est uniquement le résultat des liaisons hydrogène établies entre les fonctions ammonium et les atomes d'oxygène des oxalates. Les molécules d'eau n'interviennent pas dans la construction du réseau.

Regardons cette association un peu plus dans le détail. De la même façon que pour le cation *p*-phénylènediammonium, la présence de six hydrogènes pouvant établir des liaisons rend la compréhension de la structure difficile. Si nous prenons une brique d'oxalate comme point de départ, chaque module $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ établit des liaisons hydrogène avec cinq cations comme représenté Figure 4.8.

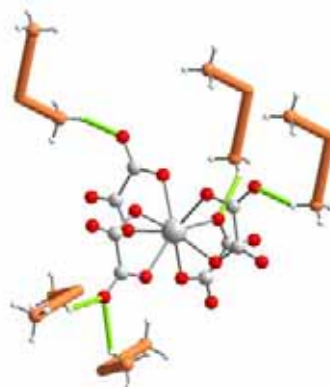


Figure 4.8 : Vue des connexions $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ -*m*-phénylènediammine (pour des raisons de clarté les cycles sont symbolisés par des segments coudés)

Nous avons considéré uniquement les liaisons H-O inférieures à 2.1 Å. Le réseau se structure en effet autour d'interactions de type N-H...O entre les hydrogènes des ammoniums et les oxalates. Les distances H...O varient entre 1.91 et 2.06 Å, les distances N...O sont proches de 2.7 Å et les angles N-H...O sont compris dans une fourchette allant de 132 ° à 152 ° (Tableau 4.3). L'ensemble de ces paramètres est en accord avec d'autres exemples de structures impliquant des oxalates et des ammoniums^[19].

Les modules organiques jouent le rôle de pont et relie chaque unité $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ à cinq autres briques. Nous observons plusieurs types de connexion possibles entre les atomes d'hydrogène des fonctions ammonium et les oxygènes des oxalates : deux hydrogènes d'un même ammonium se lient à deux ligands oxalates (Figure 1b), ou un hydrogène se partage entre deux oxalates (Figure 1a), ou un hydrogène est lié à un oxygène d'un oxalate (Figure 1c).

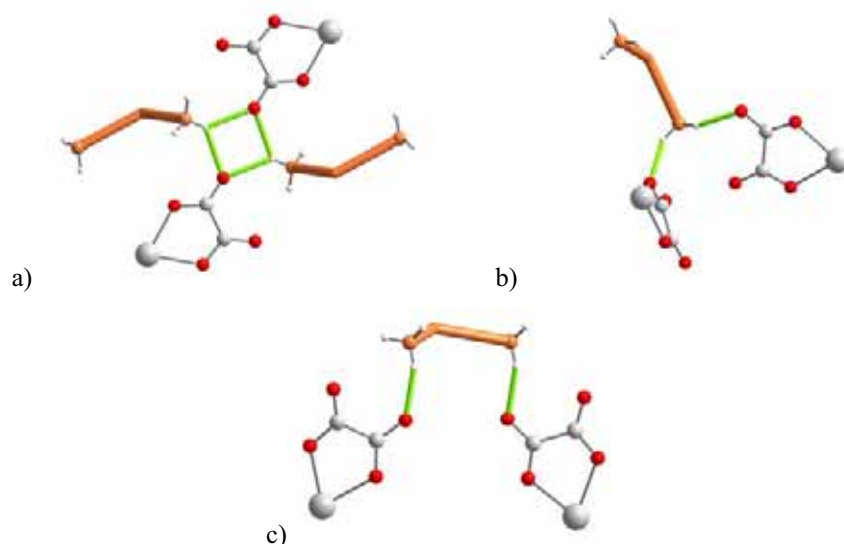


Figure 4.9 : Les trois types de liaisons hydrogène présents dans la structure MPOxZr

Composé	H ··· O (Å)	N ··· O (Å)	N-H ··· O (°)
MPOxZr	2.029(7)	2.724(8)	151.9(4)
	2.065(5)	2.746(9)	134.9(4)
	1.921(5)	2.729(9)	132.7(4)
	1.907(7)	2.850(8)	146.4(4)
	2.057(5)	2.725(8)	149.4(5)
PIPO ^[19]		2.816	150.0
		2.784	158.0
GUO ^[19]		2.881	177.0
		2.923	171.0

Tableau 4.3 : Sélection de longueurs de liaisons hydrogène H···O et les angles N-H···O entre les oxalates et les hydrogènes des fonctions ammoniums et comparaison avec des liaisons de composés similaires^[19]

L'ensemble de ces interactions développe un réseau étendu bidimensionnel, tel que l'illustre la Figure 4.10. Les molécules d'eau ne participent pas à la construction du réseau mais sont en interaction avec les atomes d'hydrogène des groupements ammonium et localisées dans les cavités qui sont représentées sur la Figure 4.10.

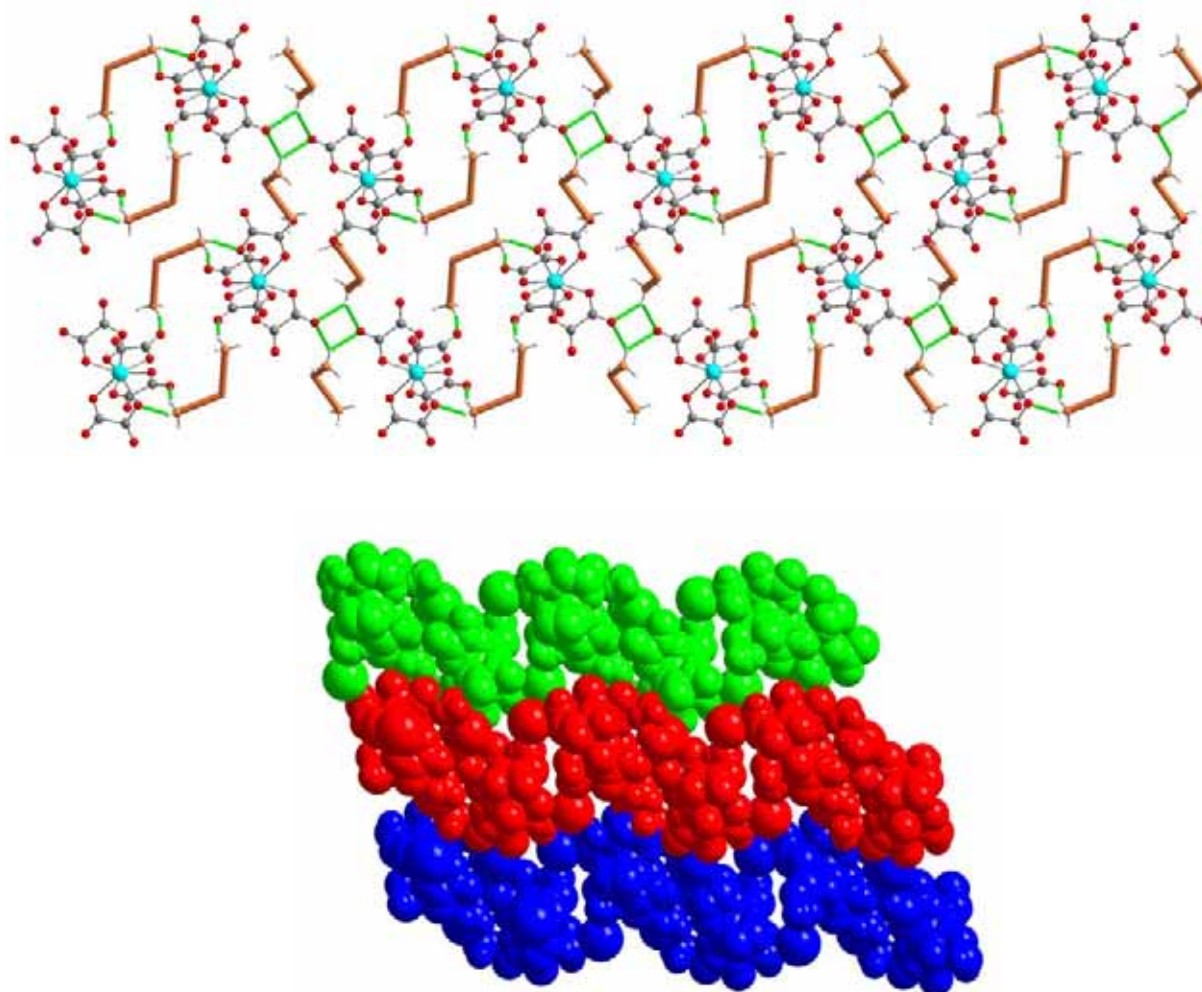


Figure 4.10 : Vues d'ensemble de la structure organisée en couches, la vue du bas prend en compte les rayons de Van der Waals des atomes. Les molécules d'eau ne sont pas visualisées

II.3. Commentaires

Ces deux premiers exemples nous montrent qu'il est possible de construire des réseaux infinis développés par des liaisons hydrogène en associant un cation organique et un complexe métallo-organique anionique. Il apparaît toutefois que le manque de directionnalité et le nombre d'hydrogènes pouvant établir des liaisons avec les briques rendent aléatoire une prédiction de l'organisation de ces réseaux. Partant de ce constat, nous avons considéré la possibilité d'utiliser un cation organique, toujours pontant, mais n'ayant qu'un atome d'hydrogène par site D-H.

III. Les modules pyridinium

III.1. La 4,4'-bipyridine

Le premier candidat envisagé est la 4,4'-bipyridine. En milieu acide cette molécule est protonée sur les azotes, ces hydrogènes constituent donc un prolongement de la molécule. Ce cation peut être assimilé à module linéaire (Figure 4.11).

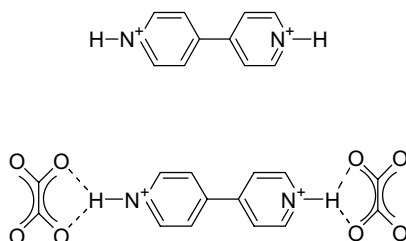


Figure 4.11 : Le cation bipyridinium et la connexion anticipée avec les oxalates

La stratégie de synthèse utilisée se fonde sur celle décrite précédemment. Dans le cas de la bipyridine, ou du bipyridinium, le mélange des solutions du cation et de la brique anionique entraîne une précipitation immédiate d'une poudre cristalline. Néanmoins, à la différence des composés formés avec les phénylènediamines, il n'est plus possible de redissoudre le composé à haute température. Il a donc fallu envisager une inter-diffusion lente des deux réactifs, en tube à essai et à basse température (à 4 °C) afin d'obtenir des monocristaux. Les cristaux ont permis de déterminer la structure du composé. Les informations concernant la mesure et la résolution de la structure sont rassemblées dans le Tableau 4.4. Dans la suite nous allons nommer ce composé BPOxZR.

Composé	[{C ₁₀ N ₂ H ₁₀ } ₂ {Zr(C ₂ O ₄) ₄ }]
Formule chimique	ZrC ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₁₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	759.8
Densité calculée	1.83
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm ³)	0.1 × 0.17 × 0.4
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	19.451(1)
b (Å)	10.994(1)
c (Å)	15.087(1)
β (°)	121.24(1).
V (Å ³)	2758.5(4) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ-CCD
Type de scan	φ / ω
Radiation	Mo Kα
Domaine angulaire	1.00 / 26.02
h	-22 / 22
k	-13 / 13
l	-18 / 18
Réflexions collectées	10184
Réflexions indépendantes. (R _{int})	2733 (0.043)
Réflexions observées. (Seuil : I / σ(I))	2425 (I > 4 σ(I))
Nombre de paramètres	238
R _{obs} (toutes)	0.072 (0.09)
WR2 _{obs} (toutes)	0.233 (0.261)
S	1.264

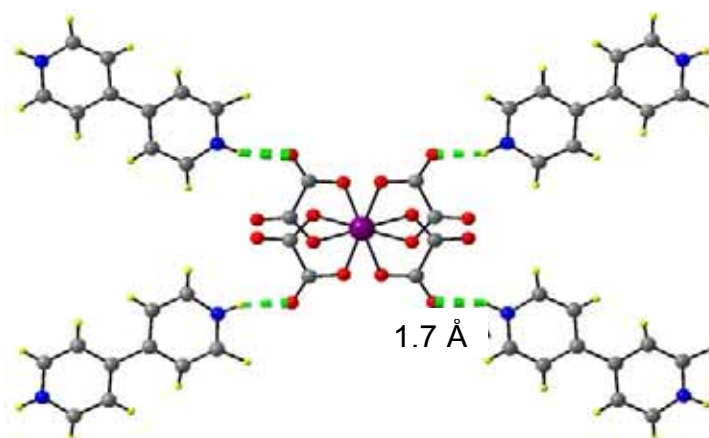
Tableau 4.4 : Données cristallographiques pour le composé [{(C₁₀H₁₀N₂)₂}Zr(C₂O₄)₄]

L'association obtenue est quasiment celle qui avait été anticipée. Chaque brique est reliée à quatre modules bipyridinium. La connexion entre modules s'établit par des liaisons hydrogène entre un oxygène extérieur de l'oxalate et l'hydrogène lié à l'azote du ligand, comme représenté en Figure 4.12. Nous n'observons pas d'effet chélate, un hydrogène est lié à un seul oxygène de l'oxalate. Les liaisons hydrogène ont des longueurs de 1.68 Å et 1.90 Å, longueurs similaires de celles retrouvées dans les structures précédentes (Tableau 4.5).

Composé	H...O (Å)	N...O (Å)
BPOXZr	1.900(3)	2.658(4)
	1.686(4)	2.665(4)
PPOXZr	1.872(4)	2.707(8)
	1.736(4)	2.712(8)
	1.965(6)	2.790(4)

Tableau 4.5 : Les liaisons hydrogène dans le BPOxZR et le PPOxZR

La Figure 4.12 illustre la connexion entre les différents constituants. Grâce à ces liaisons entre cations et briques, la structure se développe en deux dimensions. Du fait de la géométrie tétraédrique de la brique anionique, une structure tridimensionnelle pouvait être anticipée. Cependant, les plans respectifs des cations et des oxalates reliés par liaison H ne sont pas parallèles ; les bipyridinium ont tendance à se positionner parallèlement l'un par rapport à l'autre. Nous attribuons cet arrangement aux interactions π qui existent entre les cycles aromatiques des cations. Il en résulte un aplatissement de la brique qui est illustrée dans la Figure 4.13.



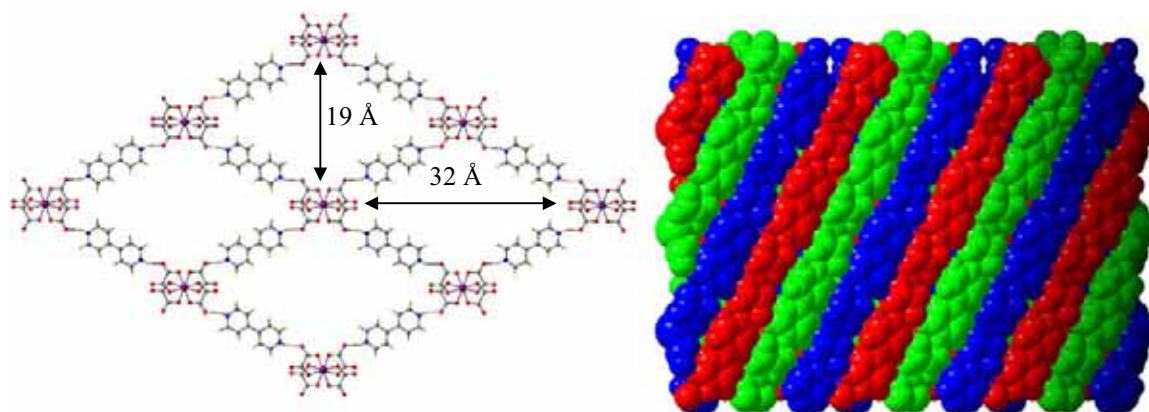


Figure 4.12 : Association du cation bipyridinium et l'oxalate, vue du réseau bidimensionnel et de l'interpénétration des trois réseaux

Dans cette structure, le bipyridinium joue le rôle de lien entre les unités $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ mais aussi d'espaceur. Grâce à l'écart introduit par ce cation chaque réseau présente des fenêtres d'une dimension de $32 \text{ \AA} \times 19 \text{ \AA}$, tel qu'il apparaît sur la Figure 4.12. Cependant, l'architecture obtenue n'est pas poreuse, deux autres réseaux identiques se développent au travers du maillage du premier réseau. Nous observons une triple interpénétration et les ouvertures sont ainsi complètement comblées. Chaque réseau se développe en deux dimensions en ondulant mais en décalé par rapport aux deux autres.

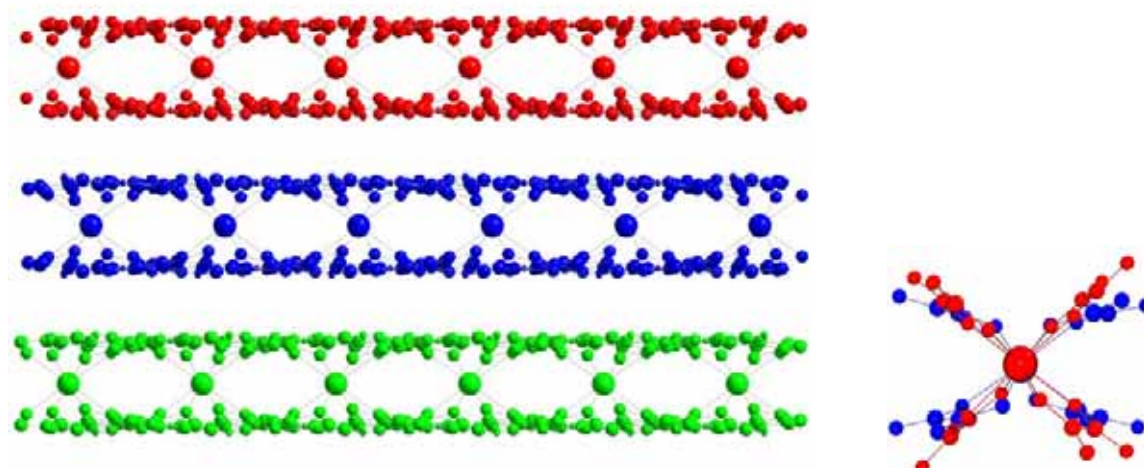


Figure 4.13 : Vue de l'organisation en couches $[\{Zr(C_2O_4)_4\} \{(\text{bipyridinium})_2\}]$ et détail de la géométrie de la sphère de coordination $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ au sein du réseau (bleu) par rapport à la brique initiale (rouge)

L'exemple de la 4,4'-bipyridine montre qu'un choix judicieux des modules qui vont intervenir dans la réaction permet de construire des édifices prévisibles. Afin de confirmer

ce premier résultat deux nouvelles architectures ont été synthétisées à partir de l'association entre $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ et deux dérivés contenant le cation pyridinium, le dipyridylum-éthane et la N,N'-diOxybipyridine.

III.2. Le dipyridylum-éthane

III.2.1. Synthèse

Le dipyridylum-éthane est une molécule dont la géométrie du fragment D-H est identique à celle du bipyridinium. Le but de l'association entre ce cation et la brique était de confirmer d'une part que les connexions oxalate-cation persistaient et d'autre part si le phénomène d'interpénétration « s'aggravait » avec des ouvertures encore plus grandes. Contrairement aux trois premiers composés cristallisés, l'association entre le cation et la brique n'est pas spontanée ; nous n'observons aucune précipitation. La réaction se fait là aussi par mélange de deux solutions aqueuses de dipyridylum-éthane et de la brique $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$ de potassium. Les cristaux sont obtenus après concentration de la solution et en laissant reposer cette dernière à basse température (4°C).

III.2.2. Description de la structure

L'ensemble des données correspondant à la mesure et à la détermination de la structure est rassemblé dans le Tableau 4.6. Dans la suite ce composé sera appelé BpeOxZr.

Composé	$[\{(C_{12}H_{14}N_2)_2\} \{Zr(C_2O_4)_4\}] \cdot 2H_2O$
Formule chimique	ZrC ₃₂ H ₃₂ N ₄ O ₁₈
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	851.8
Densité calculée	1.44
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm ³)	0.15 × 0.17 × 0.38
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	9.983(6)
b (Å)	21.343(5)
c (Å)	17.433(6)
β (°)	103.20(10)
V (Å ³)	3616 (5) Å ³
Diffractomètre	Nonius κ-CCD
Type de scan	φ / ω
Radiation	Mo Kα
Domaine angulaire	1.00 / 26, 02
h	-14 / 14
k	-30 / 30
l	-24 / 24
Réflexions collectées	19089
Réflexions indépendantes. (R _{int})	5271 (0.022)
Réflexions observées. (Seuil : I > 2 σ(I))	2425
Nombre de paramètres	306
R _{obs} (toutes)	0.04 (0.055)
wR ₂ _{obs} (toutes)	0.135 (0.157)
S	1.109

Tableau 4.6 : Données cristallographiques pour $[\{(C_{12}H_{14}N_2)_2\} \{Zr(C_2O_4)_4\}] \cdot 2H_2O$

Dans l'association obtenue, uniquement deux des quatre oxalates interviennent dans des liaisons avec les cations (Figure 4.15) ; chaque unité $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ est reliée à quatre pyridiniums par le biais de deux ligands oxalate. Deux liaisons hydrogène s'établissent entre un oxygène extérieur et un oxygène intérieur et deux hydrogènes liés aux azotes du cation. Cette association est illustrée sur la Figure 4.15.

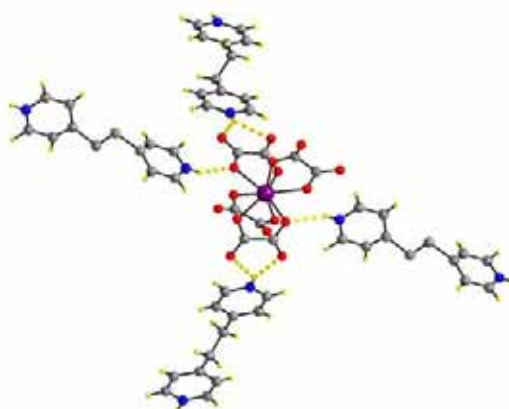


Figure 4.15 : Vue des liaisons H entre la brique et le cation

Les longueurs des liaisons hydrogène sont très proches des 2.0 Å (1.988 et 2.071 Å). Elles sont légèrement supérieures aux longueurs que nous avons observées pour les structures précédentes, où elles restaient plutôt proches des 1.8 Å. Grâce à ces liaisons, chaque brique $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ est connectée à quatre autres briques *via* quatre cations organiques, ce qui permet au réseau de se développer à l'infini.

Chaque réseau s'étend ainsi en deux dimensions, en dents de scie, tel qu'il apparaît dans la Figure 4.16. Pour simplifier la vision de l'organisation nous avons assimilé le cation organique à un segment et la brique à un nœud. Si nous considérons la notation de Wells, nous avons affaire à un réseau de type (4,4)^[23, 24]. Ce réseau présente de très larges ouvertures de forme rectangulaire dont les côtés ont une longueur de 22 Å et de 18 Å.

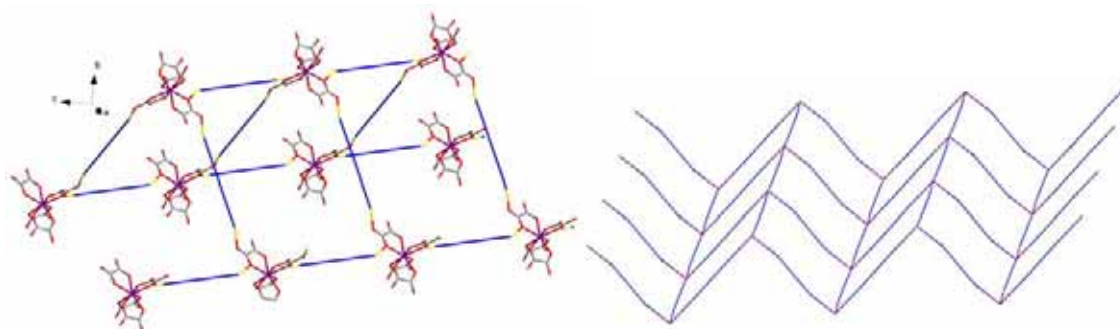


Figure 4.16: Vue du réseau en dent de scie $[(C_{12}H_{14}N_2)Zr(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O]$: le dipyridilium-éthane est matérialisé par un segment bleu et la brique par un point

Ces fenêtres sont traversées par quatre autres réseaux identiques, nous avons affaire à une quintuple interpénétration.

Un réseau est parcouru par quatre autres réseaux, avec deux types d'interpénétration. Comme il est illustré dans la Figure 4.17, chaque réseau s'étend en deux dimensions, en dents de scie. La structure peut être décrite comme une interpénétration de couches. Si nous nous plaçons sur une de ces couches, nous remarquons qu'un réseau est parcouru par deux autres appartenant au même plan (sur la Figure 4.17 ces trois réseaux sont représentés en jaune, rouge et vert) mais aussi par deux autres réseaux placés hors du plan (le bleu et le pourpre sur la figure). Ceux-ci permettent la connexion avec les plans du dessus et du dessous et le développement de la structure dans la troisième dimension.

Par ailleurs, il est important de noter la présence d'eau au sein de la structure. Les molécules d'eau occupent l'espace entre les réseaux interpénétrés. Il existe donc une porosité potentielle dans cette structure.

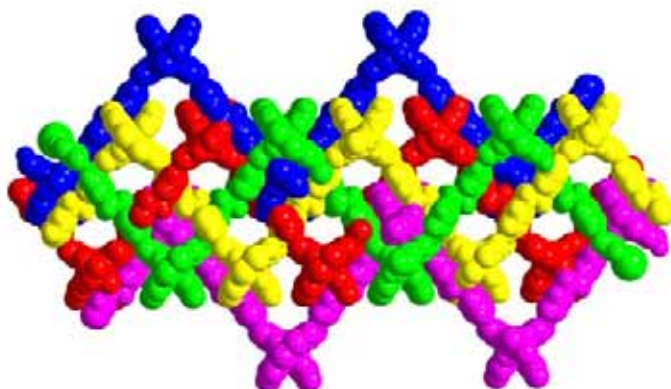


Figure 4.17 : Vues des réseaux interpénétrés distingués par des couleurs différentes

III.3. La *N,N'*-diOxybipyridine

III.3.2. Synthèse

La *N,N'*-diOxybipyridine présente une géométrie très proche de la 4,4'-bipyridine (Figure 4.18). Néanmoins, d'un point de vue de la composition, la présence de l'oxygène lié à chaque azote avec des charges localisées, (N^+-O^-), confère à cet oxygène un caractère fortement accepteur de proton et tend à former des liaisons hydrogène extrêmement fortes^[22].

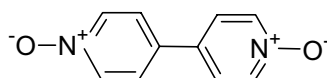


Figure 4.18 : Le ligand N,N'-diOxybipyridine

L'approche expérimentale suivie avec la N,N'-diOxybipyridine est identique à celles utilisées auparavant. La N,N'-diOxybipyridine est dissoute dans une solution aqueuse acidifiée avec quelques gouttes de HCl. Cette solution est mélangée à une solution aqueuse de $K_4Zr(C_2O_4)_4$. Comme dans le cas du dipyridylum-éthane, il n'y a pas de précipitation ou d'association immédiate. Les cristaux sont obtenus par évaporation lente de l'eau de la solution, ils apparaissent lorsque le solvant est pratiquement évaporé. Ils nous ont permis de résoudre la structure du composé. L'ensemble des données correspondant à la mesure et à la détermination de la structure est rassemblé dans le Tableau 4.8.

III.3.3. Description de la structure $[K(NO\text{Bipy}_2\text{H}_3)Zr(C_2O_4)_4(H_2O)_2]$

Nous observons pour la première fois la présence de potassium dans la structure. Dans le réseau polymère de $K(NO\text{Bipy}_2\text{H}_2)Zr(C_2O_4)_4 \cdot 3H_2O$, c'est le potassium qui joue le rôle de pont entre les briques et non les cations organiques comme attendu. Chaque brique $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ est connectée à quatre ions potassium. Deux K^+ sont coordonnés par deux fonctions N-Oxyde, et deux sont chélatés par les oxalates (Figure 4.19). Chaque atome de potassium est connecté à quatre unités $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ via six oxygènes (Figure 4.19). Le réseau $Zr-(C_2O_4)_4-K-(C_2O_4)_4$ s'étend ainsi en deux dimensions. La sphère de coordination du potassium est complétée par deux oxygènes de deux unités N,N'-diOxybipyridine. Les cations organiques se placent entre les couches constituées des polymères de coordination de $K-Zr-(C_2O_4)$ ils sont insérés entre les couches ; nous avons affaire à un composé d'inclusion (Figure 4.22).

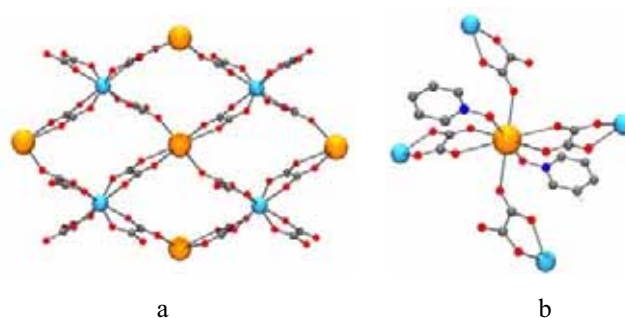


Figure 4.20 : a) Vue de la connexion entre une brique $Zr(C_2O_4)_4^{4-}$ et les atomes de potassium b) Sphère de coordination du potassium

Regardons plus en détail l'organisation des cations organiques. Les cations se placent parallèlement les uns par rapport aux autres. Ils sont connectés deux par deux par un proton lié à l'oxygène qui est commun à deux cations. Ils sont connectés entre eux par le même atome d'hydrogène.

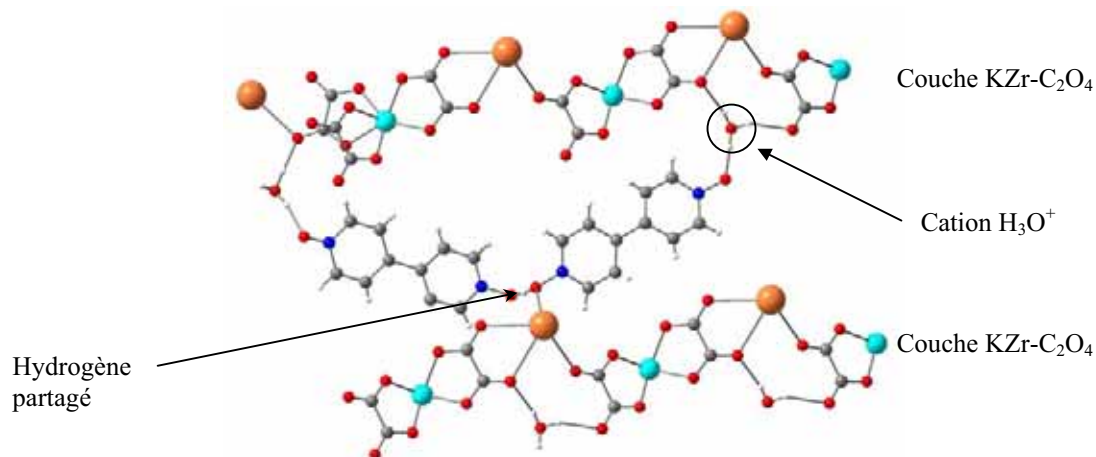


Figure 4.21 : L'environnement de la N,N'-diOxybipyridine

Les cations sont aussi connectés, deux à deux, au réseau $KZr(C_2O_4)$ par liaison hydrogène *via* une molécule d'eau qui à son tour est liée par les hydrogène à deux atomes d'oxygène des oxalates. La liaison hydrogène $N-O \cdots H-OH_2$ est très forte, d'une longueur de 1.43 Å. Ces interactions fortes permettent ainsi une stabilisation d'un cation H_3O^+ . La charge portée par chaque cation est ainsi de +1.5 au lieu de +2, un hydrogène lié à la molécule d'eau qui donne une charge positive et un hydrogène qui est partagé entre deux qui donne une demi-charge.

Les N,N'-diOxybipyridines sont fortement liées entre elles mais aussi avec les différentes couches $KZr(C_2O_4)$, développant ainsi une architecture tridimensionnelle.

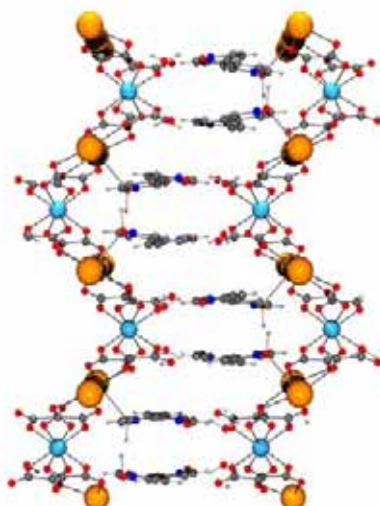


Figure 4.22: Vue globale du réseau $[\text{K}(\text{NO}_2\text{Bipy}_2\text{H}_3)\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Nous constatons que les liaisons hydrogène qu'établissent les N,N'-diOxybipyridines sont des liaisons hydrogène très fortes. La liaison entre deux N,N'-diOxybipyridines se partageant un proton peut être considérée comme intermédiaire entre une liaison OH covalente et une liaison hydrogène $\text{O}\cdots\text{H}$, d'où cette valeur de 1.222 Å. Nous noterons également la liaison forte (1.432 Å) entre le cation hydronium et l'oxygène de la N,N'-diOxybipyridine. Cette distance très faible pour une liaison hydrogène est tout à fait en accord avec d'autres exemples de liaisons hydrogène dans lesquelles des N-Oxyde interviennent^[22]. Enfin nous observons aussi des liaisons hydrogène plus faibles, qui correspondent aux longueurs de liaison que nous avons pu observer pour les autres architectures décrites dans ce chapitre. Les liaisons pour le composé $[\text{K}(\text{NO}_2\text{Bipy}_2\text{H}_3)\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont rassemblées dans le Tableau 4.7.

Coordination	K-O		Zr-O
	2.808(2)		2.193(2)
	2.891(2)		2.203(2)
	2.865(2)		2.177(2)
	2.833(2)		2.237(2)
Liaisons H	Entre les cations	N-Oxyde et H_3O^+	H_3O^+ et oxalates
	1.222(5)	1.432(4)	1.855(2)
			1.964(2)

Tableau 4.7 : Sélection de liaisons observées pour le $[\text{K}(\text{NO}_2\text{Bipy}_2\text{H}_3)\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

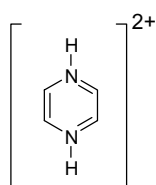
Composé	[K(NO ₂ Bipy ₂ H ₃) Zr(C ₂ O ₄) ₄ (H ₂ O) ₂]
Formule chimique	KZrC ₂₈ H ₂₃ N ₄ O ₂₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	897.8
Densité calculée	1.80
Température (K)	293
Dimensions du cristal (mm ³)	0.22 × 0.12 × 0.32
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	10.247(2)
b (Å)	12.096(2)
c (Å)	13.312(2)
β (°)	90.92(1)
V (Å ³)	1649.7 (1)
Diffractomètre	Nonius κ-CCD
Type de scan	φ / ω
Radiation	Mo Kα
Domaine angulaire	1.68 / 27.46
h	-13 / 13
k	-15 / 15
l	-17 / 17
Réflexions collectées	14289
Réflexions indépendantes. (R _{int})	3781 (0.04)
Réflexions observées. (Seuil : I / σ(I))	3026 (I > 2 σ(I))
Nombre de paramètres	319
R _{obs} (toutes)	0.034 (0.056)
wR ₂ _{obs} (toutes)	0.093 (0.141)
S	1.25

Tableau 4.8 : Données cristallographiques pour [K(NO₂Bipy₂H₃)Zr(C₂O₄)₄(H₂O)₂]

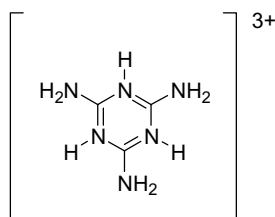
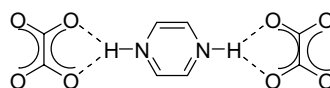
IV. D'autres modules organiques

L'exemple des dérivés pyridinium montre qu'un choix judicieux des modules, permet de construire des architectures en partie prévisibles. Avec les modules mis en œuvre dans cette étude préliminaire nous accédons à des ouvertures trop importantes qui tendent à favoriser l'interpénétration et donc à perdre toute porosité.

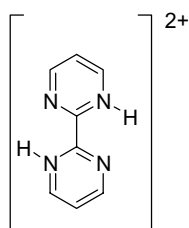
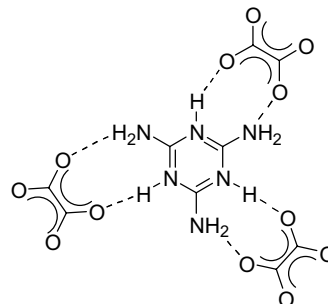
Mais la littérature nous offre une très large palette de cations organiques que nous pouvons envisager comme module pour la construction des architectures désirées. Nous en avons choisi quelques-uns susceptibles de s'associer avec les briques $\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}^{4-}$. Leurs associations probables ou désirées avec les oxalates sont schématisées dans la Figure 4.23.



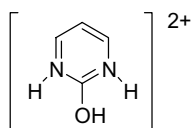
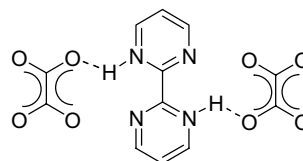
pyrazinium



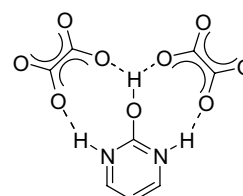
mélammonium

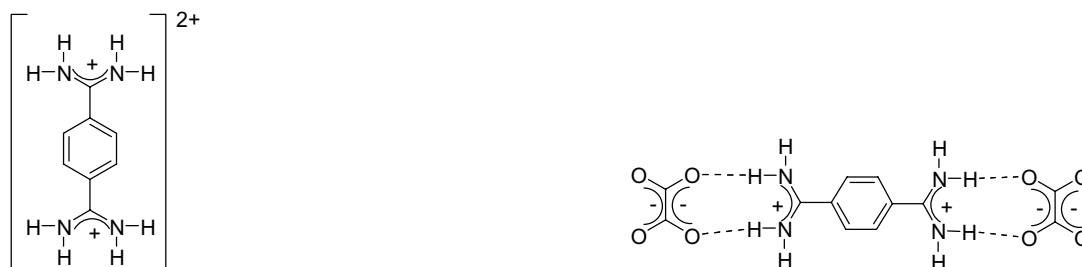


bipyrimidinium



hydroxypyrimidinium





p-phénylcarboxyamidinium

Figure 4.23 : Quelques exemples de cations organiques envisagés et les associations anticipées

Le pyrazonium, par exemple, est un cation qui peut être assimilé à un module linéaire tout comme la bipyridine. Le cation a été envisagé pour réduire l'espacement des briques et éviter l'interpénétration observée avec la 4,4'-bipyridine.

Cependant, deux principaux problèmes nous ont empêchés d'isoler des monocristaux afin de déterminer la structure. Le premier est une association trop rapide avec la brique $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ qui aboutit à une poudre microcristalline même lors de diffusions lentes en tube à essai ou tube en H; c'est le cas du cation de la mélamine. Ces produits présentent bien de liaisons H, les spectres infrarouge effectués sur les poudres révèlent la présence de pics très fins autour de 3200 cm^{-1} attribués à des liaisons hydrogène O---H. Le deuxième problème observé est une absence d'association entre la brique et le cation dans les conditions de la réaction. Nous n'observons aucune formation de solide lorsque nous mélangeons les solutions de chaque réactif. Ceci est le cas pour les cations de la pyrazine, de la bipyrimidine ainsi que l'hydroxypyrimidine. Afin de palier à ces problèmes nous avons essayé de travailler dans d'autres milieux moins polaires que l'eau. Nous étions évidemment limités par les problèmes de solubilité de la brique dans des solvants organiques. Les seuls solvants dans lesquels $K_4Zr(C_2O_4)_4$ est soluble sont l'éthylène glycol, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Dans aucun cas, nous avons obtenu de meilleurs résultats.

V. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que des architectures hybrides peuvent être construites autour de liaisons H entre le module $\{Zr(C_2O_4)_4\}^{4-}$ et des cations organiques. Les cinq structures différentes obtenues confirment l'idée que cette nouvelle famille d'édifices présente un potentiel évident pour l'élaboration de structures poreuses. Il est évident que le principal problème auquel il faut trouver une parade est l'interpénétration des réseaux,

phénomène condamnant ainsi toute cavité potentielle. Nous observons la présence d'eau dans des cavités seulement dans les structures de $[(C_{12}H_{14}N_2)Zr(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O]$ et $[\{C_6H_4(NH_3)_2\} \{Zr(C_2O_4)_4\}] \cdot 2H_2O$ obtenues avec les molécules dipyridylum-éthane et *mé*ta-phénylènediamine. Mais les résultats décrits ici sont des essais de faisabilité, qui valident l'approche envisagée. Une optimisation de cette approche basée sur nos premières observations est en cours. Il convient d'ajuster la taille de ce pont organique (en longueur et largeur) et le volume de la brique mise en œuvre. Une étude sur les paramètres pouvant moduler l'interpénétration a été décrite par Yaghi^[25], ses conditions sont certainement des éléments à prendre en compte dans le choix de nos futurs modules.

Références

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The design of organic solids*, Vol. 54, Elsevier, New York, **1989**.
- [2] A. D. Bond, W. Jones, in *Supramolecular Organization and materials design* (Eds.: W. Jones, C. N. R. Rao), Cambridge University Press, Cambridge, **2002**, pp. 391.
- [3] S. Mann, *Nature* **1993**, 365, 499.
- [4] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696.
- [5] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119.
- [6] D. Laliberté, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1776.
- [7] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229.
- [8] S. Ferlay, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *Chem. Comm.* **2002**, 702.
- [9] S. Ferlay, S. Koenig, M. W. Hosseini, J. Pansanel, A. D. Cian, N. Kyritsakas, *Chem. Comm.* **2002**, 218.
- [10] M. W. Hosseini, A. D. Cian, *Chem. Comm.* **1998**, 727.
- [11] O. Félix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *Chem. Comm.* **2000**, 281.
- [12] A. Angeloni, A. G. Orpen, *Chem. Comm.* **2001**, 343.
- [13] B. Dolling, A. L. Gillon, A. G. Orpen, J. Starbuck, X.-M. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 567.
- [14] T. J. Podesta, A. G. Orpen, *CrystEngComm* **2002**, 336.
- [15] J. C. M. Rivas, L. Brammer, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4756.
- [16] G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 3745.
- [17] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375.
- [18] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, *Crystal growth & design* **2001**, 1, 29.
- [19] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 699.
- [20] I. Bensemam, M. Gdaniec, K. Lakomecka, M. J. Milewska, T. Polonski, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1425.
- [21] S. Harkema, J. H. M. t. Brake", *Acta Cryst. , Sect. B* **1979**, 35, 1011.
- [22] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [23] A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, John Wiley, New York, **1977**.

- [24] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry 5th ed.*, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [25] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.

***Chapitre V: L'étude préliminaire des propriétés de
porosité***

Chapitre V : L'étude préliminaire des propriétés de porosité

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation de nouvelles architectures poreuses. Dans ce chapitre, nous présentons les études de stabilité et les propriétés de sorption de ces composés mais également pour d'autres composés issus de la même approche et synthétisés au laboratoire. Pour chaque composé, cette étude a été menée selon une démarche bien déterminée commençant par (i) le suivi de l'évacuation des canaux par analyse thermogravimétrique (ATG), (ii) l'étude de la stabilité du réseau à la déshydratation par diffraction des rayons X, (iii) l'estimation du vide potentiel de ces composés par modélisation et enfin (iiii) des mesures d'adsorption.

Cette étude a porté sur les composés $K_2MnU(C_2O_4)_4$, le $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$ et le $K_4Zr(DBQ)_4$ décrits dans la partie précédente et trois autres architectures poreuses synthétisées au laboratoire et que nous décrirons par la suite.

I. Stabilité du réseau et porosité après désolvation

Dans les composés que nous avons étudiés, les polymères de coordination constituent des édifices neutres. Les canaux qui parcourent les structures sont, initialement, uniquement occupés par des molécules d'eau. Ces molécules sont soit coordonnées aux centres métalliques soit localisées dans des canaux avec d'éventuelles liaisons H avec des atomes de l'édifice. Après la synthèse, les canaux sont donc comblés par le solvant. Afin d'exploiter la porosité du matériau, il est indispensable d'éliminer toutes les molécules de solvant, liées ou pas, sans que le réseau lui-même n'en souffre. Si nous les comparons aux zéolites inorganiques classiques, les polymères de coordination sont composés de ligands organiques avec des liaisons coordination, plus faibles que les liaisons covalentes, ce qui les rend en principe plus fragiles. Le départ de molécules de solvant d'une maille cristalline est toujours un processus traumatisant pour la cristallinité du produit. Le départ des molécules piégées à l'intérieur des cavités est susceptible d'entraîner, soit un effondrement du réseau, et donc la disparition de toute microporosité, soit un réarrangement du réseau.

Les phénomènes observés sont, bien étendu, différents. Nous l'avons mentionné plus haut, Kitagawa proposa de classer en trois grandes familles les polymères de coordination poreux suivant leur comportement lors du départ des molécules de solvant^[1] :

- Les composés de première génération : leur structure est tributaire des molécules invitées et des liaisons formées par celles-ci ; lors du départ de ces dernières le réseau s'effondre, la porosité disparaît. Ce processus est irréversible.
- Les composés de deuxième génération : leur réseau est rigide, aucune perturbation n'est provoquée par le départ des molécules invitées. La porosité est maintenue.
- Les composés de troisième génération : leur réseau est flexible et dynamique. La structure va évoluer avec la désolvation, ou lors d'un échange avec l'extérieur, mais le processus est réversible.

Pour étudier le comportement de nos architectures poreuses, nous avons procédé dans un premier temps au suivi de la désolvation par analyse thermogravimétrique. L'étude de la perte de masse du composé en fonction de la température fournit des informations sur :

- Le domaine de température dans lequel procède la désolvation
- L'évolution de cette désolvation : vitesse, les différences au niveau du départ des molécules selon leur nature (coordinées ou non)
- La température à laquelle le composé est totalement désolvaté
- La température à laquelle le composé se dégrade, dégradation provoquée par la décomposition de la partie organique et entraînant une perte de masse brutale.

L'étape suivante fut d'établir la persistance du réseau. Nous pouvons relier cette dernière à la cristallinité du composé. Pour chaque système, nous avons donc effectué des mesures de diffraction X à différentes températures comprises entre l'ambiante et la température pour laquelle la désorption est totale. Dans ce cas, nous avons étudié les structures cristallographiques avant et après désorption.

1.1. L'analyse thermogravimétrique

La Figure 5.1 reproduit l'analyse thermogravimétrique (ATG) du $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 9H_2O$. Elle se déroule en trois étapes principales. Dans un premier temps, les molécules d'eau quittent les canaux provoquant une perte de masse d'environ 12 % (9 molécules d'eau: $9 \times 18 \text{ g.mol}^{-1} = 162 \text{ g.mol}^{-1}$). Le phénomène se déroule sur une large plage de température, de 30°C à 120°C. Nous atteignons alors un plateau sans aucune perte de masse entre 120 °C et 250 °C, le composé est complètement désoxalaté. Enfin, au dessus de 250 °C la partie organique constituant le composé commence à se décomposer, provoquant une dégradation du matériau et une perte de masse très rapide. En fin de mesure, il ne reste qu'un résidu inorganique du composé initial. Dans le cas particulier du $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 9H_2O$, la partie de la courbe correspondant à la déshydratation présente plusieurs points d'inflexion traduisant des départs successifs. L'encadré représentant un agrandissement de la courbe d'ATG révèle la présence de plusieurs ruptures de pente. Celles-ci correspondent successivement à des pertes de 2, 3, 3 puis 1 molécules d'eau. Ce processus ne s'explique pas uniquement par la différence entre molécules d'eau coordonnées et molécules de solvation. Lors de la description de la structure dans le chapitre III, nous avons mentionné la présence de deux molécules d'eau coordonnées sur les onze molécules par unité moléculaire. Nous nous attendions donc à observer un départ des neuf molécules de solvation dans un premier temps, puis celles de coordination dans un deuxième temps. Un placement différent des molécules d'eau au sein des canaux peut être à l'origine des pertes successives des molécules d'eau lors de l'ATG. Pour ce composé, l'ATG révèle également que le solide initial a perdu $2H_2O$ par rapport aux 11 trouvés dans la structure cristallographique.

Pour tous les composés, la desolvatation est totale à 120 °C-140°C. Par ailleurs, les réseaux chimiques sont stables jusqu'à des températures de l'ordre de 250 °C à 300 °C selon les ligands. Plusieurs exemples de la bibliographie indiquent qu'un réseau métallo-organique résiste à des températures nettement supérieures à la température de dégradation de la partie organique seule^[2].

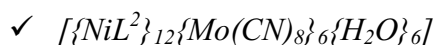
1.2. Stabilité et évolution du réseau chimique

Nous avons examiné par diffraction des RX sur poudre les stabilités et évolutions des architectures poreuses lors du départ des molécules invitées (H₂O). Pour chaque composé, des diffractogrammes ont été enregistrés à diverses températures comprises entre la température ambiante et celle pour laquelle la désorption est totale. Par ailleurs, des diffractogrammes ont été enregistrés immédiatement après retour à la température ambiante et après que l'échantillon ait séjourné quelques heures dans les conditions ambiantes : Ce dernier diffractogramme nous informe sur une éventuelle régénération de la structure par rapport à la phase initiale.

Nous avons observé les trois types de comportement à l'origine du classement de Kitagawa et c'est sur la base de ce classement que nous présentons, ci-dessous, nos observations. D'une manière générale, il apparaît que les réseaux polymères tridimensionnels supportent bien l'évacuation du solvant et s'adaptent à la nouvelle situation.

1.2.1. Les composés de 1^{ère} génération

Pour ces composés, la déshydratation entraîne une destruction irréversible du réseau. Nous avons observé ce phénomène que pour $[\{\text{NiL}^2\}_{12}\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6]$.



Le composé $[\{\text{NiL}^2\}_{12}\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé au laboratoire en 2003^[3]. Il est obtenu par association d'une brique $\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}^{4-}$ et un complexe macrocyle de Nickel, $\{\text{NiL}\}^{2+}$ (cf. Figure 5.3).

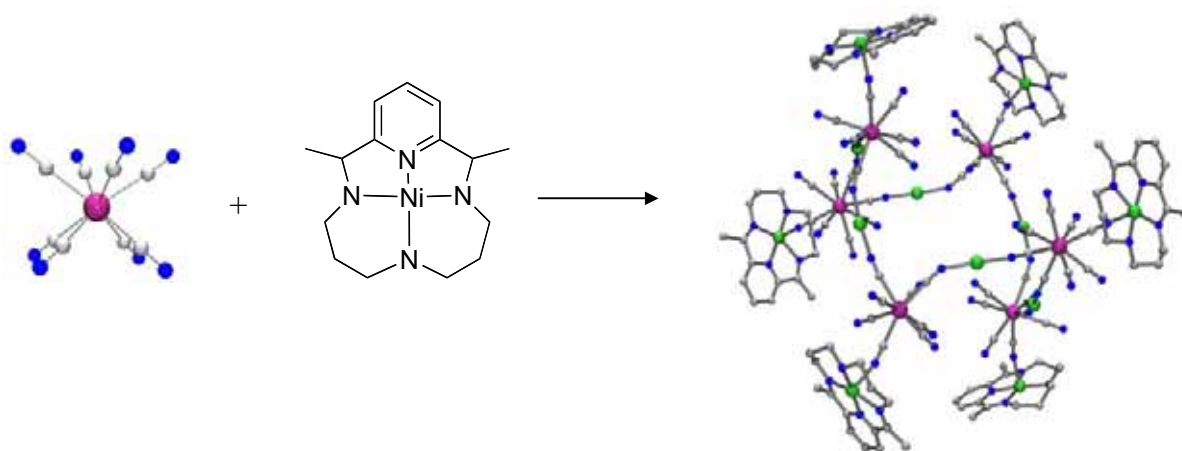


Figure 5.2 : Résultat de l'association entre la brique $\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}^{4-}$ et le métal $\{\text{NiL}\}^{2+}$

Le ligand macrocycle bloque les quatre sites de coordination équatoriaux du nickel. L'association avec la brique ne peut intervenir qu'en position apicale. Cette association prend la forme d'une couronne constituée de douze complexes $\{\text{Ni}(\text{macrocycle})\}^{2+}$, six d'entre eux jouant le rôle de pont entre les $\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}^{4-}$. Les six autres sont liés aux $\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}^{4-}$ mais en position terminale, ceux-ci pointent vers l'extérieur de la couronne (Figure 5.2). Les agrégats $[\{\text{NiL}^2\}_{12}\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6]$ sont des entités indépendantes, organisées d'une telle façon que se dessinent suivant la direction c des canaux en forme d'étoile de 6 Å de diamètre. Une partie des molécules d'eau se placent à l'intérieur alors que l'autre partie se place dans l'espace existant entre les différentes molécules. Les positions de ces dernières n'ont pas pu être déterminées lors de la résolution de la structure, car elles sont désordonnées, mais nous les avons quantifiées par analyse chimique et ATG.

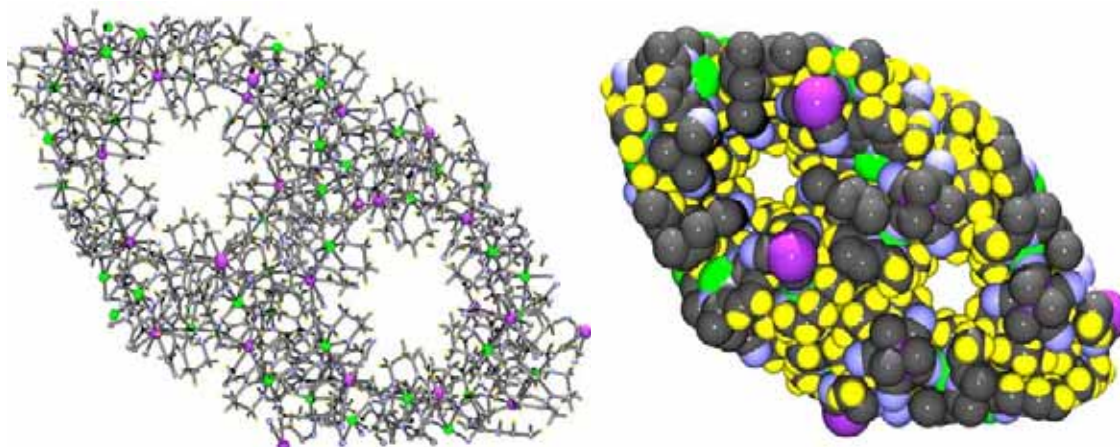


Figure 5.3 : Deux vues du réseau, celle de droite prend en compte les rayons de Van der Waals des atomes.

Lorsque nous suivons l'évolution des diffractogrammes sur poudre à plusieurs températures, nous observons deux situations. Les diffractogrammes à 25 °C, 50 °C et 80 °C indiquent une conservation de la cristallinité. Mais à 120 °C, nous n'observons plus que quelques pics très élargis et de faibles intensités aux alentours de 8° et 13° en 2θ. Ce diffractogramme est maintenu après que l'échantillon ait été laissé à l'air. D'après l'ATG (Annexe B), la perte de masse est continue, nous n'observons aucune rupture de pente pouvant révéler la présence de molécules d'eau mieux liées au réseau que d'autres et dont le départ pourrait entraîner un effondrement rapide du réseau cristallin (de 80 °C à 120 °C). Les unités $[\{\text{NiL}^2\}_{12}\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6]$ sont des modules indépendants entre lesquels se place une grande quantité d'eau (jusqu'à 90 molécules par unité moléculaire). A partir de 100 °C le volume libéré par le départ des molécules est trop important et l'arrangement cristallin s'effondre. Le retour des molécules de H₂O n'est pas observé, la structure initiale n'est pas régénérée.

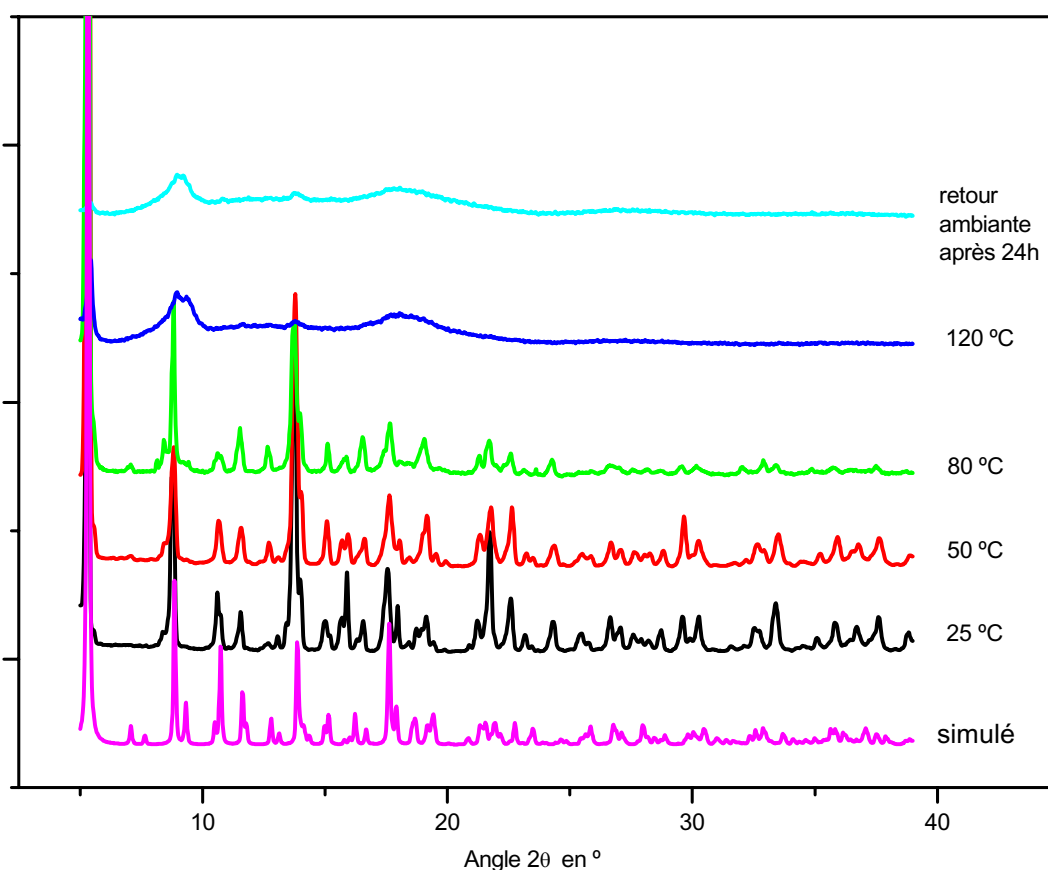
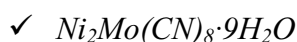


Figure 5.4 : Diffractogrammes d'une poudre de $[\{\text{NiL}^2\}_{12}\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}_6\{\text{H}_2\text{O}\}_6]$ à différentes températures ainsi que le diffractogramme théorique (en bas) déduit de la structure du composé

I.2.2. Les composés de 2^{ème} génération

Pour ces composés, la déshydratation se fait sans modification significative de la structure cristalline.



$Ni_2Mo(CN)_8 \cdot 9H_2O$ appartient à une série de composés de formulation $M_2Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$ décrits par McKnight^[4] en 1973. Cette série résulte de l'association entre des métaux de transition ($M = Co, Mn, Ni, Zn, Cu$ et Fe) et la brique $\{Mo(CN)_8\}^{4-}$. La structure de ces composés n'a été résolue que très récemment pour les dérivés du cobalt et du manganèse^[5, 6]. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux composés à base de nickel et de cobalt.

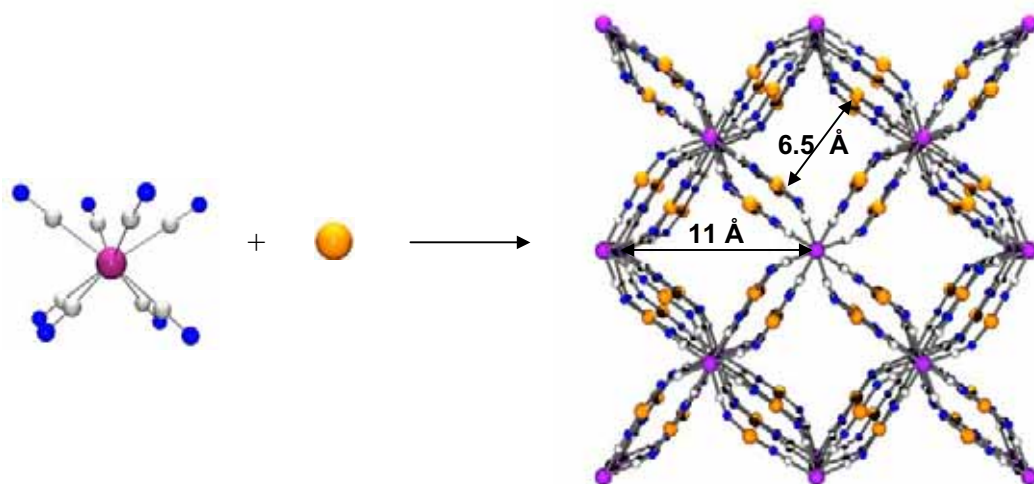
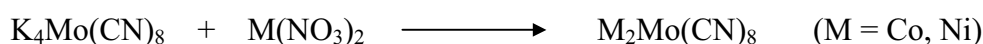


Figure 5.5 : Vue du réseau issu de l'association entre la brique $\{Mo(CN)_8\}^{4-}$ et le cobalt

Le suivi par diffraction des rayons X de la désolvatation du $Ni_2Mo(CN)_8$, révèle que le départ d'eau n'affecte pas la structure cristalline. Les diffractogrammes de rayons X sur poudre sont très similaires avant et après déshydratation comme le montre la Figure 5.6. Les pics ne subissent ni déplacement ni élargissement. L'édifice $[M_2Mo(CN)_8]$ ne subit aucune modification lors du départ de l'eau.

Il est important de noter que le diffractogramme de l'échantillon étudié ne correspond pas à celui attendu pour les structures de la série $[M_2Mo(CN)_8(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$ (M

= Co, Mn) déjà résolues. Le diffractogramme simulé d'après la structure du dérivé du Co est représenté sur la Figure 5.9. Cela signifie que le $\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ n'est pas isostructural aux dérivés du Mn et Co. Toutefois, nous supposons que la différence est mineure. D'une part, les mesures de magnétisme nous ont permis de confirmer que le nickel est paramagnétique donc son environnement n'est pas simplement plan-carré. D'autre part, lorsque nous déshydratons le composé un changement de couleur est observé, il passe du vert au jaune pâle, couleur caractéristique d'une géométrie plan-carré. Ceci suggère le départ de la ou des molécules d'eau coordonnées au nickel, seuls les quatre azotes des cyanure pontants constituent alors la sphère de coordination de l'ion. Le nickel passe d'un environnement octaédrique à un environnement plan-carré. La structure électronique de ce dernier est modifiée, la couleur de la poudre change. Un phénomène très similaire a été publiée par Larionova et al. sur le $[\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CN})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[5]. Enfin l'analyse chimique effectuée sur ce composé confirme la composition de l'échantillon. Nous verrons plus loin que les caractéristiques zéolitiques de ces composé contenant Ni et Co sont très semblables. L'ensemble des informations rassemblées suggère que $[\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ présente une organisation structurale similaire à celle de ses homologues au Co et Mn mais non isostructurale comme en atteste le diffractogramme du dérivé Ni.

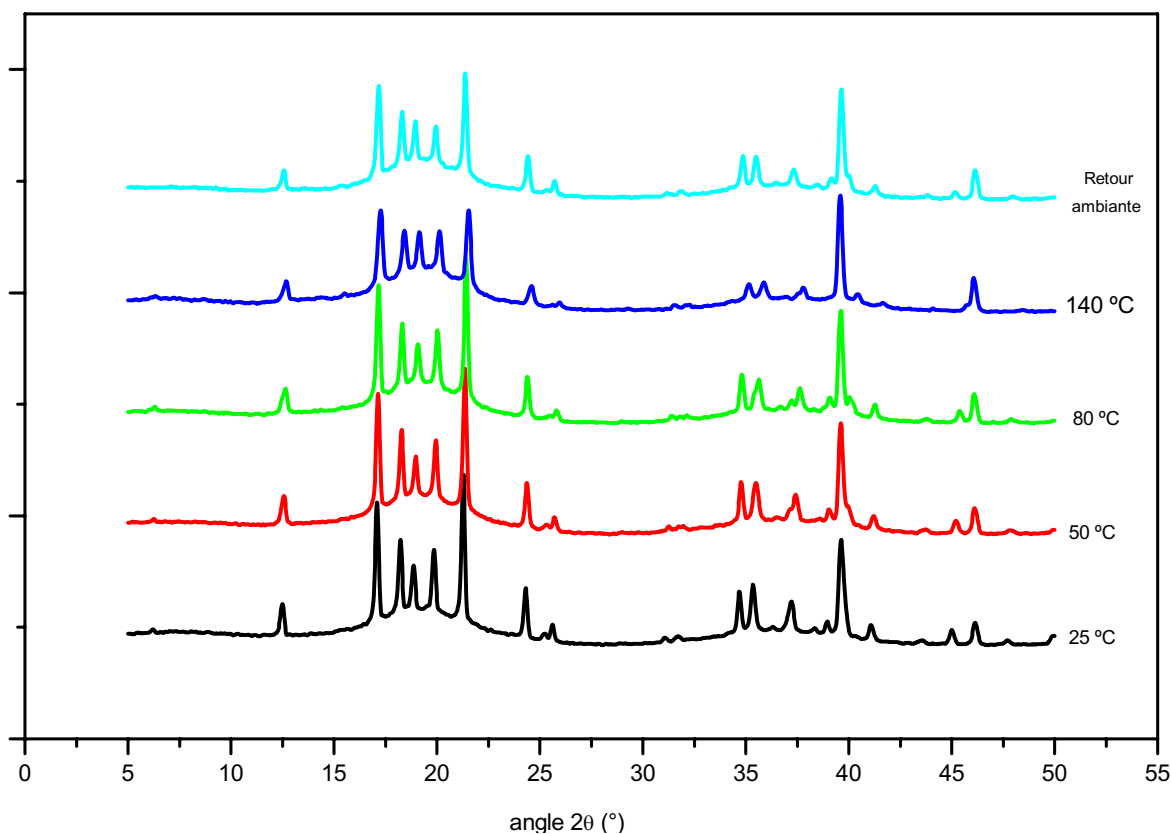


Figure 5.6 : Suivi en température par diffraction X sur poudre du $\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Le $Cu_4(Salsorb)_4 \cdot 4H_2O$ est aussi un composé de seconde génération. Les diffractogrammes à différentes températures (Annexe C) ne présentent aucune différence. Cet édifice poreux a été synthétisé au laboratoire^[7]. La réaction du ligand « Salsorb », une base de Schiff fonctionnalisée par un fragment sorbitol, avec l'acétate de cuivre aboutit à la formation d'un complexe vert de formule $\{Cu_4L_4\} \cdot 4H_2O$. La structure consiste en une entité constituée d'un cœur inorganique formé par quatre atomes de cuivre entourés par quatre ligands « Salsorb ». Les cycles phényles ainsi que les chaînes « polyhydroxy » pointent vers l'extérieur du cœur conférant à cette molécule une forme sphérique. Les unités $\{Cu_4L_4\}$ s'assemblent en un réseau tridimensionnel grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires mettant en jeu les groupes hydroxy. L'organisation fait apparaître des canaux hélicoïdaux et chiraux parallèles suivant une seule direction, d'une dimension de $7 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$. Les canaux étant hydrophobes, les molécules d'eau ne se logent pas à l'intérieur de ceux-ci. Elles sont placées près du cœur de $\{Cu_4L_4\}$, dans des cavités fermées. Cet exemple illustre le fait que des architectures supramoléculaires assemblées par le biais de liaisons faibles, comme la liaison hydrogène peuvent être des édifices à forte cohésion.

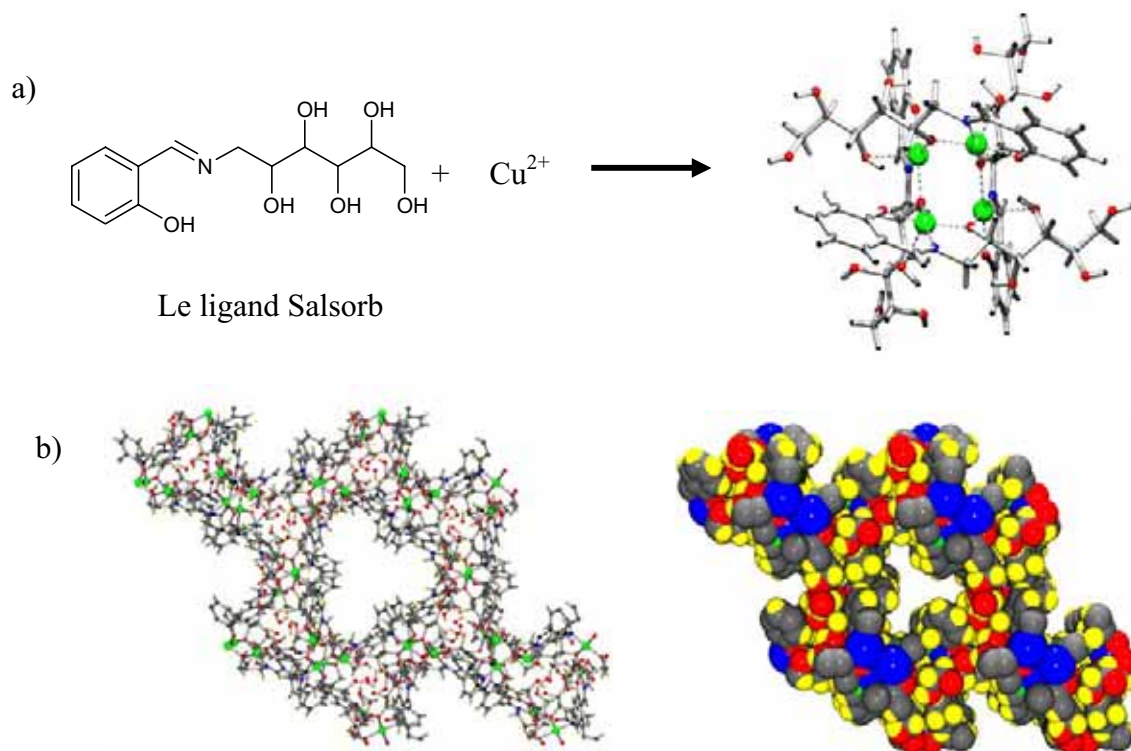


Figure 5.7: a) La réaction entre le Salsorb et le Cu^{II} donne un tétramère. b) Deux vues du réseau faisant apparaître les canaux parcourant l'édifice

I.2.3. Les composés de 3^{ème} génération

Pour un composé de 3^{ème} génération, une modification des caractéristiques structurales est observée lors de la désorption des molécules hôtes du réseau chimique. Une transition structurale est observée lors de la désorption. Mais la phase initiale peut être régénérée par le retour des molécules hôtes. Ce phénomène met en évidence une flexibilité de l'édifice qui cherche à minimiser la proportion de vide dans le solide. Il peut être assimilé à une « respiration » du réseau. Nous avons observé un comportement de ce genre pour la majorité des architectures tridimensionnelles étudiées dans ce mémoire.



L'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour le réseau $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$ est illustrée dans la Figure 5.8. La perte de cristallinité est continue. Dès 50 °C, on observe un élargissement des pics de diffraction (la largeur à mi-hauteur augmente considérablement) et les pics les moins intenses disparaissent. A 120 °C, la poudre est totalement déshydratée, nous n'observons sur le diffractogramme plus que deux « bosses » entre $2\theta = 12^\circ$ et 16° . L'échantillon perd régulièrement sa cristallinité et aboutit à une phase pratiquement amorphe en fin de désorption. Néanmoins, nous pouvons noter la présence de deux pics, bien que faibles et très élargis, suggère qu'un certain ordre à faible distance est maintenu au sein de la structure.

Lors du retour à la température ambiante, nous n'observons aucune variation apparente par rapport au diffractogramme à 120 °C. Mais si le composé séjourne à l'air pendant 48 heures, il récupère sa cristallinité et sa phase, signe indubitable que l'édifice n'est pas détruit lors de la désolvatation.

Il peut être noté que la déshydratation du composé est accompagnée par un changement de couleur. La poudre passe du rose au vert et redevient rose après réhydratation. Ce phénomène est provoqué par la perte de la molécule d'eau coordonnée à l'uranium ; la structure électronique de ce dernier change ce qui entraîne un changement de couleur.

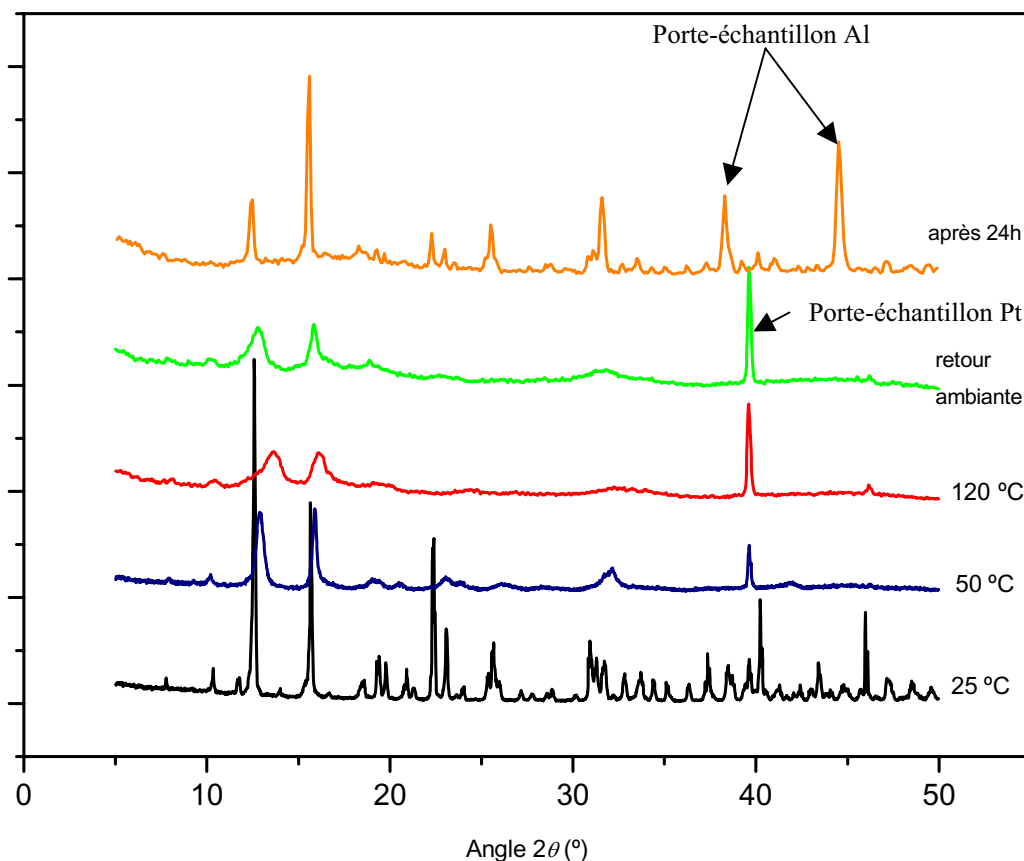


Figure 5.8 : Diffractogrammes à différentes températures pour $K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

✓ $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$

Le comportement de l'édifice $[K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7]$ est très similaire au précédent. Une perte de cristallinité apparaît à 80 °C (Figure 5.9). Elle se traduit par la disparition d'une partie des pics et l'élargissement des autres. Si nous regardons plus en détail, nous observons, sur les zones surlignées en jaune, l'apparition de deux nouveaux pics, à 80 °C, de deux nouveaux pics semblant traduire soit un début de transition structurale, soit l'apparition d'une deuxième phase. Nous avons cherché à déterminer la nature de cette nouvelle phase par la détermination des paramètres de maille. Néanmoins, la qualité médiocre des pics de diffraction ne nous a pas permis d'aboutir. Après désorption, lorsque la poudre est laissée à l'air pendant vingt-quatre heures, la phase initiale est régénérée. Le composé réadsorbe de l'eau et revient à son état initial. Le réseau est stable à la désolvatation.

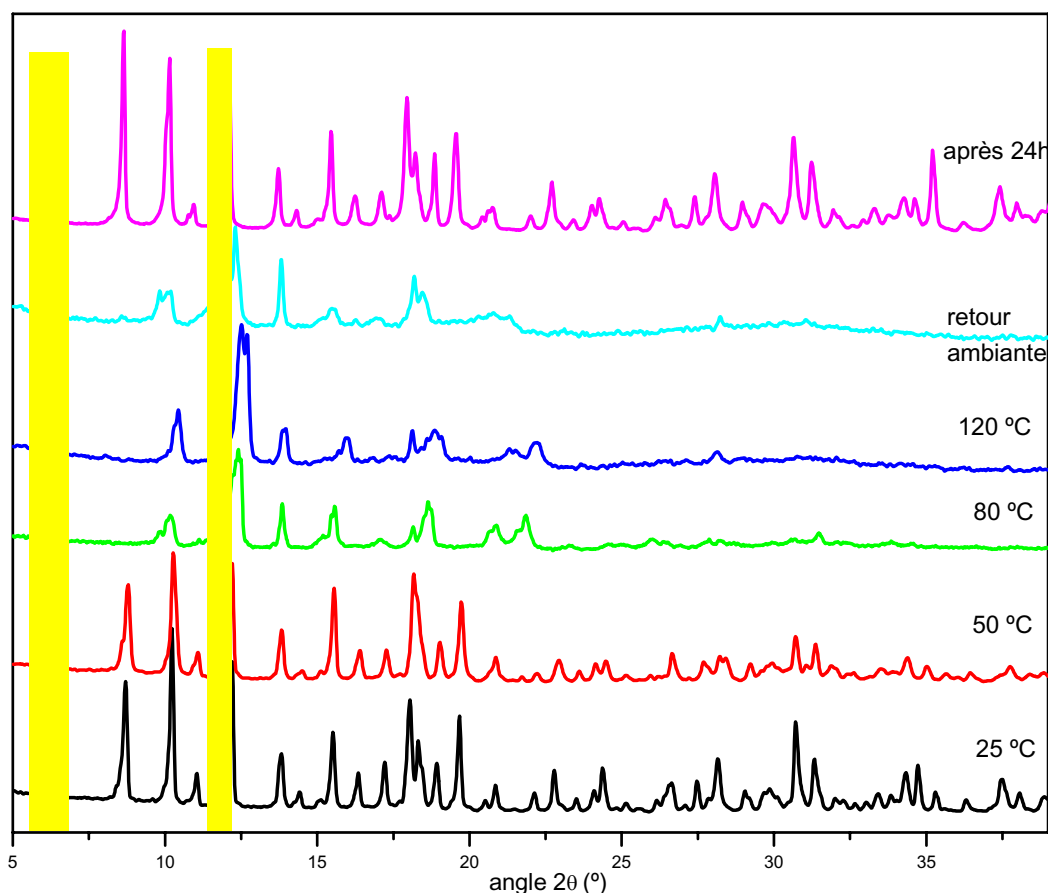


Figure 5.9 Diffractogrammes à différentes températures pour $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$

✓ $Co_2Mo(CN)_8 \cdot 9H_2O$

Pour le composé $Co_2Mo(CN)_8 \cdot 9H_2O$, les molécules d'eau quittent la structure aux environs de 100 °C. Les diffractogrammes établis à l'ambiante, à 50 °C et à 80 °C sont quasiment superposables (Figure 5.9), à ces températures nous n'observons pas de transition. A 120 °C, le composé est totalement déshydraté et le diffractogramme est différent des précédents. Le composé a subi une transition de phase cristalline. Le peu de pics présents dans le diffractogramme à 120 °C ne nous ont pas permis d'identifier cette phase (paramètres de maille et groupe d'espace). Lorsque le système revient à température ambiante, le système retrouve son état initial. La transition est donc réversible.

Le comportement de ce composé est différent de celui du $[Ni_2Mo(CN)_8]$ détaillé plus haut, confirmant une différence structurale entre les systèmes.

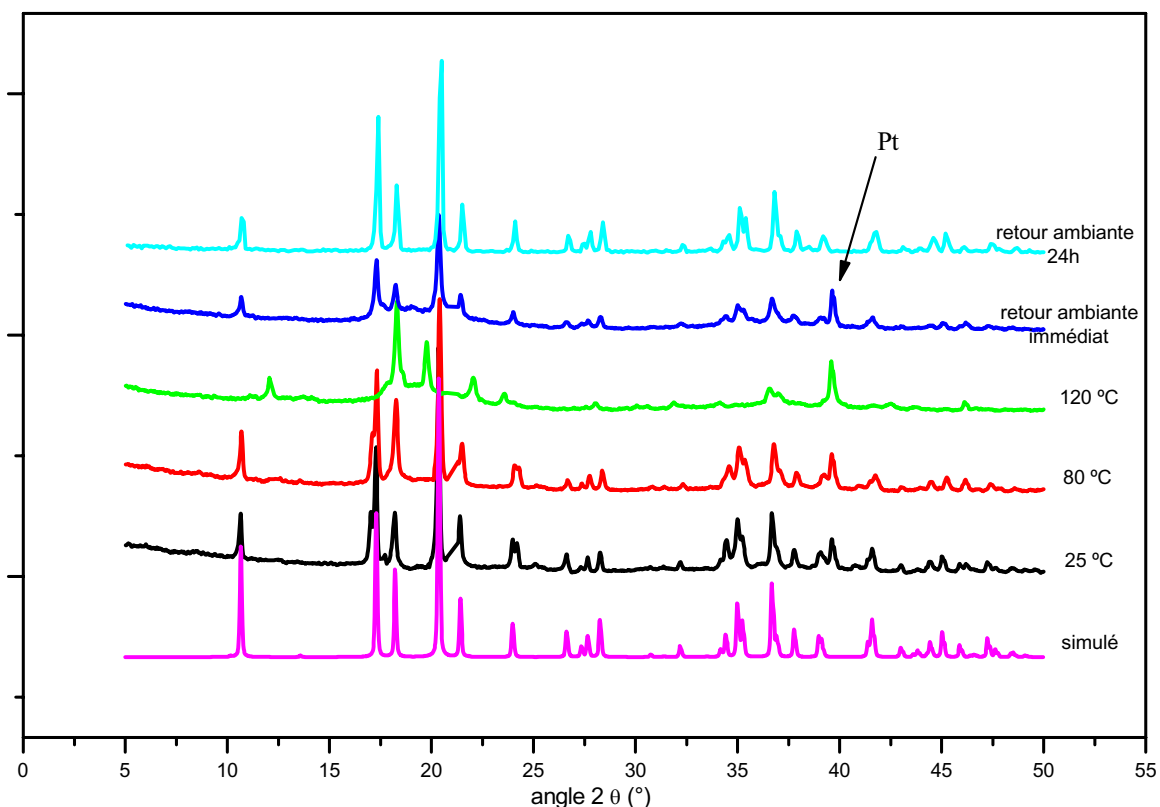


Figure 5.10 : Suivi en température par diffraction X sur poudre de l'évolution de la structure du $\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

✓ *Le $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$*

Le comportement observé est le même que pour le composé précédent. A 50 °C, de nouveaux pics apparaissent indiquant l'apparition d'une nouvelle phase. A 80 °C, celle-ci est largement majoritaire (Figure 5.11). Lors du retour à l'ambiante, la structure revient à son état initial, le phénomène est réversible. Les diffractogrammes nous indiquent que ce processus de transition cristal-cristal se fait pratiquement sans perte de cristallinité, la plupart des pics sont préservés et sont fins. Nous avons donc envisagé d'étudier en détail l'évolution de la structure. L'objectif était d'obtenir des informations précises sur la réorganisation à l'état solide que peut subir l'architecture supramoléculaire lors du départ des molécules d'eau.

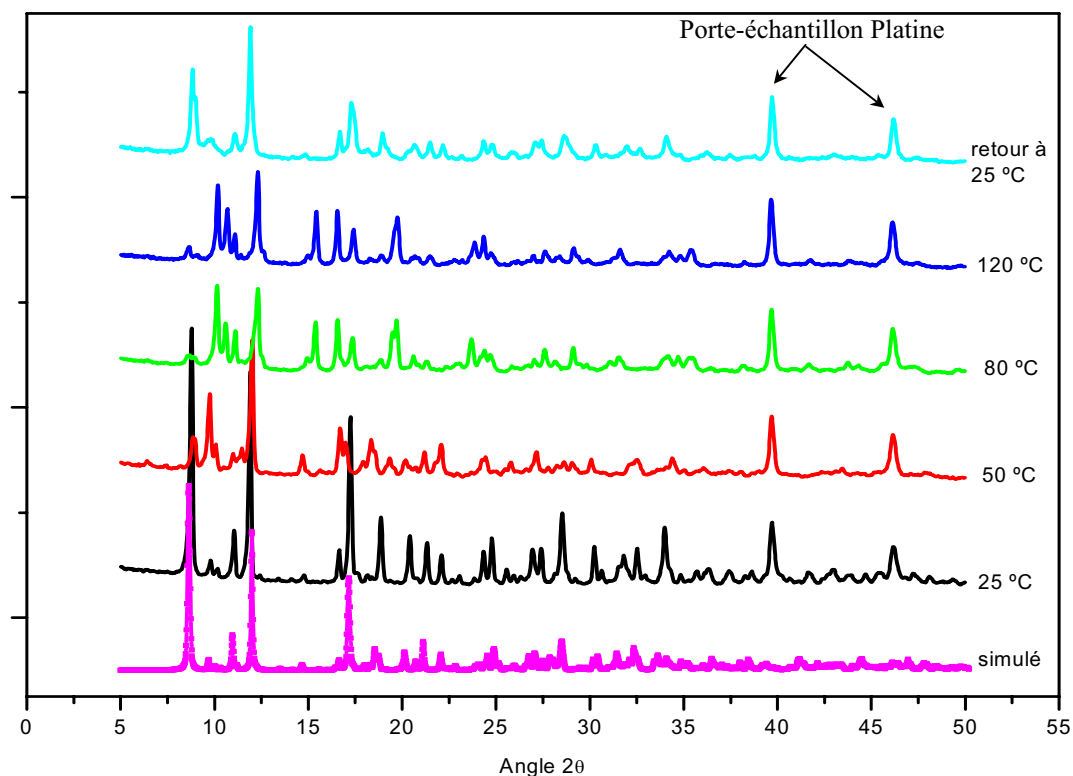


Figure 5. 11 : Suivie en température par diffraction X sur poudre de la déshydratation du $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

1.3. Etude de la flexibilité d'une architecture poreuse

Un monocristal de $\text{K}_4\text{Zr}(\text{DBQ})_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été monté sur le diffractomètre et déshydraté par un flux d'azote chaud. Nous l'avons chauffé à une vitesse de $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ avec des paliers à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 60°C et $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Les paramètres de maille déterminés à température ambiante et à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, révèlent une contraction très nette du paramètre b de 3 \AA . Pour les autres paramètres la variation est moins nette (0.6 \AA pour a et 0.2 \AA pour c) (Tableau 5.2). La structure a été résolue à partir des données collectées à 293 K et 373 K afin de comprendre l'origine de cette contraction dans la maille. Les caractéristiques des phases hydratées et déshydratées sont regroupées dans le Tableau 5.2.

Composé	Hydraté	Déshydraté
Composition	$K_4ZrC_{24}O_{25}H_{26}$	$K_4ZrC_{24}O_{16}H_8$
Système	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca	Pbca
Température	293 K	373 K
a (Å)	17.156(3)	16.515(6)
b (Å)	20.387(4)	17.340(5)
c (Å)	20.562(4)	20.333(7)
V (Å ³)	7192(2)	5823.1(3)
Mosaïcité (°)	1.826	2.573
R _{obs} (toutes)	0.052 (0.063)	0.052 (0.082)
wR2 _{obs} (toutes)	0.163 (0.186)	0.146 (0.199)
S	1.24	1.25
Vide potentiel	24 %	3.2 %

Tableau 5. 2 : Données cristallographiques des phases hydratée et déshydratée du $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$

Dans le deuxième chapitre de ce mémoire, (Tableau 2.4) nous avons décrit cette structure déterminée à 293 K comme des colonnes entre lesquelles se placent les molécules d'eau (Figure 5.11). Les colonnes sont parfaitement alignées horizontalement, quatre colonnes constituant un cube. Dans la structure enregistrée à 373 K, il n'y a plus de molécules d'eau, la déshydratation du monocristal est donc totale. Après le départ de l'eau, à 100 °C nous observons un léger décalage entre les colonnes. Nous passons à un arrangement hexagonal (Figures 5.11 et 5.12). La structure adopte une conformation plus compacte, les canaux disparaissent totalement. Le vide calculé grâce au programme Platon est de 3.2 % alors qu'il était potentiellement de 24 % pour la structure hydratée (cf. paragraphe suivant).

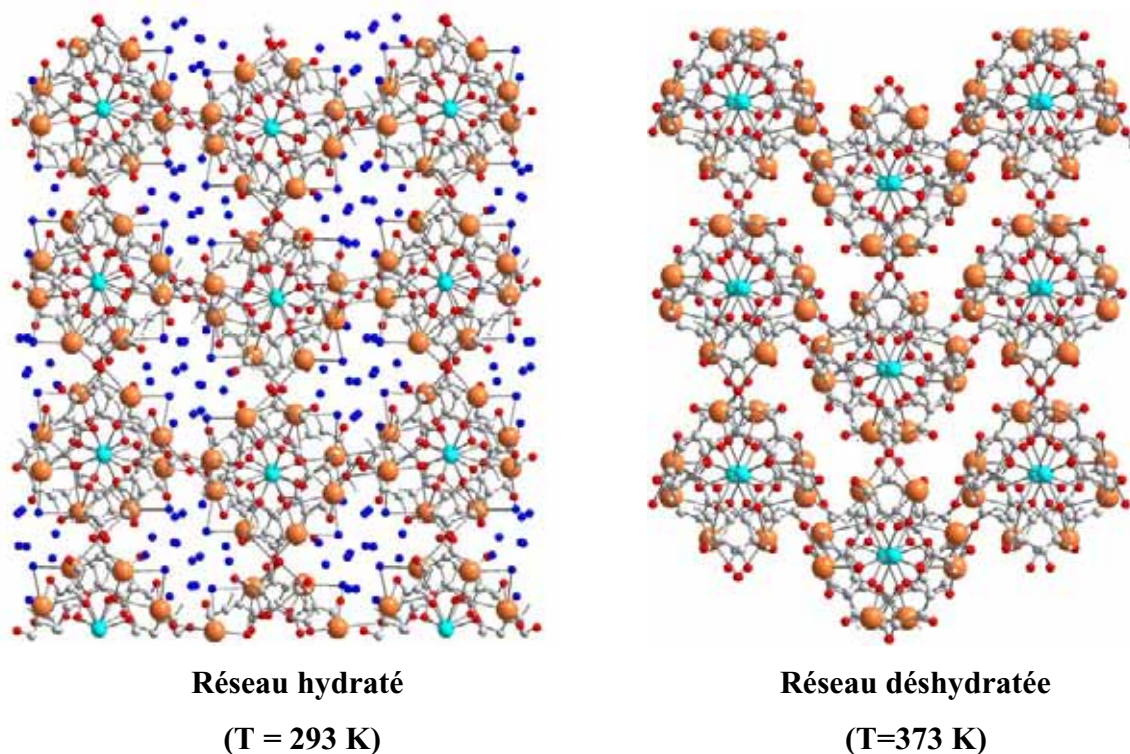


Figure 5.12: Vues du réseau $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$ dans l'axe des canaux pour les phases à 293 K et 373 K

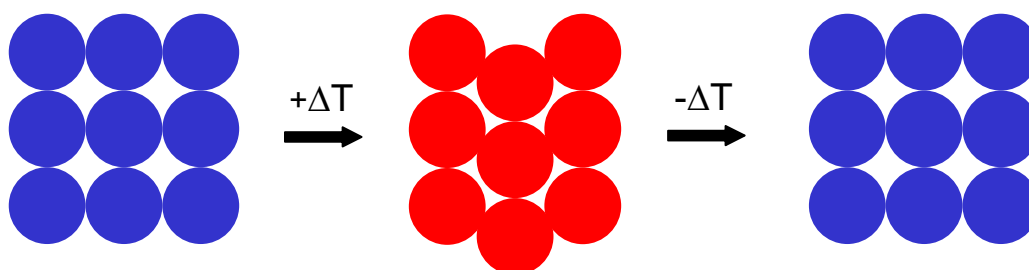


Figure 5.13 : Réarrangement schématique de la structure

Lorsque le cristal revient à température ambiante, la structure initiale est régénérée (les paramètres de maille mesurés après le retour à l'ambiante confirme ce fait). Pour résumer, la structure se contracte lorsqu'elle perd l'eau et se dilate lorsqu'elle l'adsorbe. Ce réseau polymère est flexible, il respire au rythme de l'entrée et de la sortie de molécules hôtes dans l'architecture supramoléculaire. Considérant que ces molécules sont des molécules d'eau, cet édifice pourrait également être qualifié d' « éponge moléculaire ». Cette structure est tridimensionnelle, les unités $\{Zr(DBQ)_4\}^{4+}$ sont connectées entre elles par les liaisons K-O. Or, l'environnement du K est assez flexible et lors du départ de l'eau la

géométrie de cet environnement est modifiée, la structure évolue et se réarrange. Ce phénomène a déjà été observé sur des polymères de coordination, ou des structures ayant des liaisons hydrogène mais peu de fois sur des molécules reliées entre elles par des métaux alcalins^[8].

Nous représentons en Figure 5.14 une comparaison entre le diffractogramme expérimental à 80 °C d'une poudre de $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$, ainsi que le diffractogramme déterminé à partir des paramètres de maille et du groupe d'espace de la structure résolue à 373 K sur un monocristal. Leur concordance confirme sans ambiguïté que la phase déshydratée du monocristal correspond à celle de la poudre.

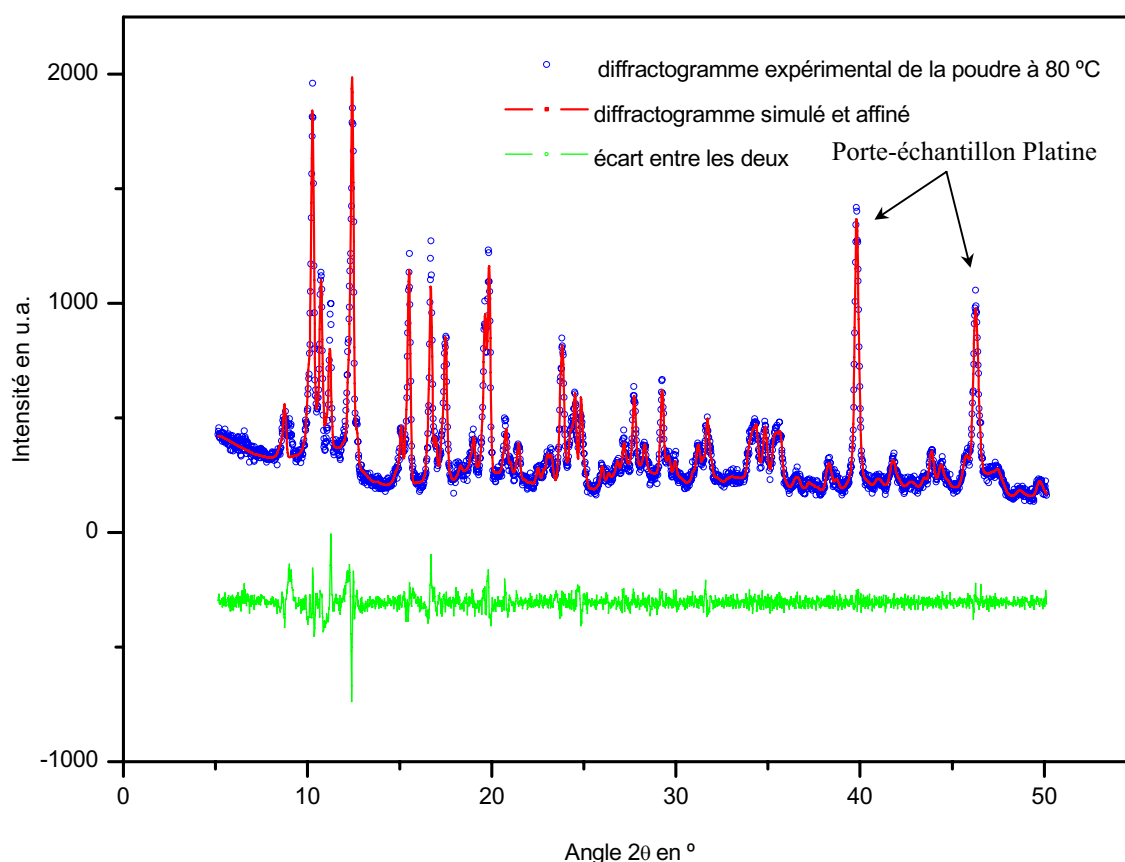


Figure 5.14 : Diffractogramme simulé et expérimental de la poudre de $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$ à 80 °C

II. Vide potentiel et surface spécifique

Avant de déterminer les surfaces spécifiques et les propriétés de porosité des composés étudiés, nous avons évalué le vide potentiel que présentent ces structures. A partir de deux programmes de visualisation et de calcul, Platon^[9] et Cerius2^[10], nous avons déterminé le

vide potentiel et les surfaces de Connolly après avoir éliminé artificiellement des fichiers cristallographiques les molécules d'eau.

Le but ici est d'obtenir des informations sur l'ordre de grandeur de la porosité potentielle et de la surface spécifique des architectures. Bien entendu, il ne s'agit là que de données idéales car nous supposons que l'édifice ne subit aucune modification lors de la désorption. Or, nous venons de montrer que cela n'est vrai que dans de très rares cas.

II.1. Porosité potentielle calculée par Platon

Le principe du calcul fait par le logiciel Platon est simple. Ce dernier prend en compte les rayons de Van der Waals des atomes. A partir des données cristallographiques, le logiciel balaye toute la structure par pas de 0.2 Å dans les trois directions de l'espace et recherche les points qui sont au moins à une distance de 1.2 Å de la surface de Van der Waals la plus proche. Le logiciel somme tous ces points pour définir le volume de vide total par maille (par exemple, 4648 points correspondent à 750 Å³). Il détermine ensuite la distribution de ce volume dans la maille, c'est-à-dire le nombre de cavités par maille, et détermine enfin la position du barycentre de ces volumes. Il donne aussi, pour chaque cavité, la distance avec les atomes les plus proches.

Nous avons effectué le calcul pour tous les composés étudiés ainsi que pour les deux structures (Cat)GdU(C₂O₄)₄ (cf. Chapitre III). Les données obtenues avec Platon sont regroupées dans le Tableau 5.3.

Composé	Volume de la maille (Å ³)	Volume vide (Å ³)	Vvide/Vmaille (%)
K ₂ MnU(C ₂ O ₄) ₄	1151.0	331.6	29 %
K ₂ CdU(C ₂ O ₄) ₄	1175.6	347.0	29.5 %
K ₂ Mg ₂ U ₂ (C ₂ O ₄) ₇	3823.0	1186.7	32 %
(NH ₄)GdU(C ₂ O ₄) ₄	609.9	259.6	43 %
KGdU(C ₂ O ₄) ₄	1212.5	465.2	38 %
K ₄ Zr(DBQ) ₄	7191.7	1889.0	26 %
M ₂ Mo(CN) ₈	1794.0	640.1	36 %
Cu ₄ (Salsorb) ₄	5368.9	1403.8	26 %

Tableau 5.3 : Volumes vides calculés par le logiciel Platon

Il apparaît clairement que l'ensemble de ces structures possède des volumes vides potentiels significatifs, *a priori* accessibles à des molécules extérieures. Ce volume peut représenter jusqu'à 43 % du volume total de la maille.

II.2. Porosité et surface spécifique potentielles calculées par Cerius2

Une autre façon de déterminer le vide potentiel au sein des différentes structures est obtenue avec le logiciel de modélisation moléculaire Cerius2. Il possède une large variété de modes de visualisation et de calculs de routine applicables à des molécules organiques complexes ou des solides cristallins ou amorphes. En particulier, ce logiciel permet de calculer plusieurs paramètres liés au vide potentiel d'un réseau chimique.

Il propose trois calculs possibles de volume libre (Option Free Volume) : « total », « occupable » et « accessible ». Le volume « total » correspond au volume de la maille moins le volume occupé par les atomes en considérant les volumes de Van der Waals, la différence avec Platon est que Cerius2 ne considère pas de « distance minimale de contact ». Le volume « Occupable » est déterminé en utilisant un « Atome-test » d'un volume donné. Cet atome test est assimilé une sphère de rayon r , r étant défini par l'opérateur. Le logiciel somme tous les volumes dans lequel cet « Atome-test » peut se loger et détermine ainsi le volume « Occupable ». Ce volume sera considéré comme « accessible » si l'« Atome-test » peut y accéder ou le quitter ; en d'autres termes, il ne s'agit pas d'un volume fermé. La Figure 5.15 illustre parfaitement la différence entre un volume « occupable » et « accessible ». Les surfaces de Connolly déterminées avec un « Atome-test » de $r = 1,8 \text{ \AA}$ (assimilé à N_2), du composé KCdU représentées en bleu sont fermées, comme des poches inaccessibles pour un atome extérieur, mais dans lesquelles se logent des molécules d'eau. Dans ce cas, par exemple, l'évacuation des molécules d'eau devrait entraîner une modification de la structure si nous les assimilons à des sphères rigides.

La surface de Connolly est une approximation, par des figures géométriques simples (surfaces concaves et convexes), de la surface de Van der Waals du composé : il s'agit de la surface du composé accessible pour un « Atome test »^[11]. La représentation de la surface de Connolly permet de visualiser, par exemple, les surfaces de contact avec une molécule donnée.

Le volume intéressant, dans notre cas, est le volume « accessible » ainsi que la surface de l'enveloppe de ce volume. Si le rayon ou le volume considéré pour « l'Atome

test » (une sphère de rayon 1.8 Å) correspond à l'azote, la surface calculée correspond théoriquement à la surface spécifique mesurée par adsorption de N₂. Dans le Tableau 5.4 sont regroupées les données calculées par le programme Cerius2.

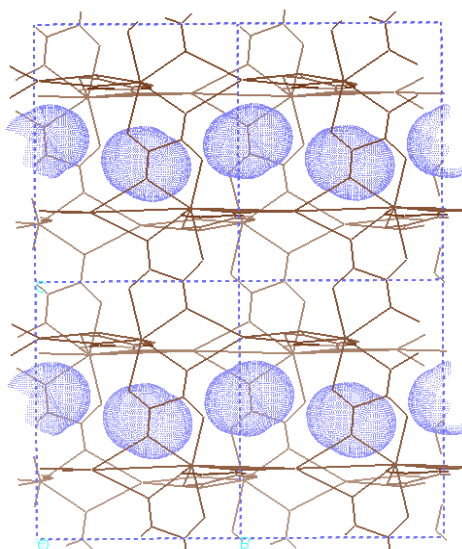


Figure 5.15 : Volumes vides dans les structures de K₂MU(C₂O₄)₄

Dans la Figure 5.16, nous représentons la vue de la surface de Connolly déterminée pour deux autres architectures, KGdU(C₂O₄)₄ (à gauche) et (bpe)₂Zr(C₂O₄)₄ (à droite). A gauche apparaît un volume accessible à des molécules extérieures, alors qu'à droite les volumes occupables sont inaccessibles (avec r = 1.8 Å). Les surfaces spécifiques sont d'ailleurs en accord avec ces observations car pour le KGdU(C₂O₄)₄, la surface spécifique a une valeur de 329 m²/g alors qu'elle a une valeur de 19.6 m²/g pour la

Composé	F.V. total (Å ³ /maille)	F. V. acces. (Å ³ /maille)	Surface Connolly (Å ² /maille)	ISA (Å ² /maille) (test N ₂)	surface spécifique (m ² /g)	Z	Masse Molaire (g/mol) Sans H ₂ O
K ₂ MU(C ₂ O ₄) ₄	389.01	26.7	74.3	0.3	1.3	2	723
KGdU(C ₂ O ₄) ₄	316.8	98.8	197.7	141.4	329.4	2	786
K ₂ Mg ₂ U ₂ (C ₂ O ₄) ₇	1645	615.5	917	531.7	484.9	4	1220
K ₄ Zr(DBQ) ₄	2248	526.2	1385.6	659.7	408.1	8	800
M ₂ Mo(CN) ₈	2296	273.5	623	305.1	926.2	4	421
Cu ₄ (Salsorb) ₄	1130.1	789.9	785	656	925.4	3	1423
(Bpe) ₂ Zr(C ₂ O ₄) ₄	1015	57.9	273	137.4	19.6	4	815

Tableau 5.4 : Volumes libres et surfaces internes calculées

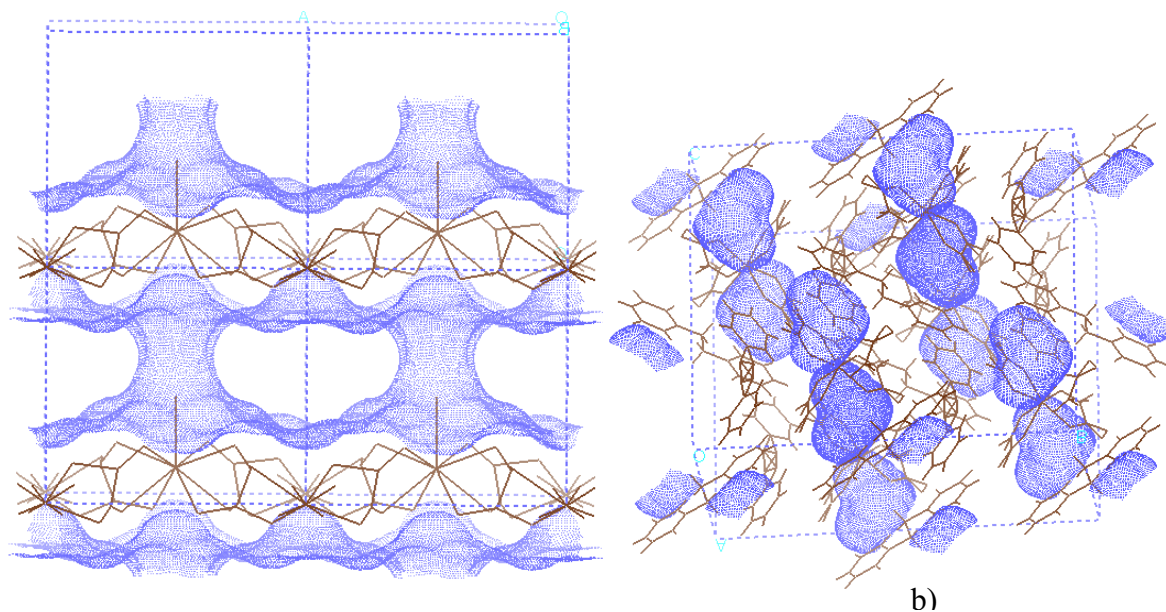


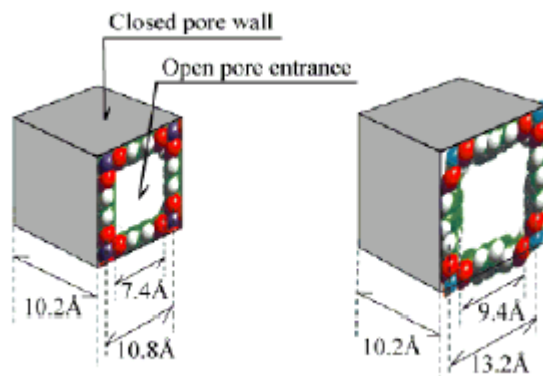
Figure 5.16 : Surfaces de Connolly pour a) $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ et b) $(\text{bpe})_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$

La détermination des différents volumes libres dans la structure ainsi que des surfaces de Connolly permet d'estimer *a priori* les capacités d'adsorption des architectures synthétisées. Il s'agit de caractéristiques virtuelles déterminées à partir du réseau dans sa configuration solvatée. Les données que nous avons collectées confirment que certains de ces composés possèdent des surfaces spécifiques « théoriques » élevées et sont susceptibles d'accueillir des molécules extérieures, dans les canaux dessinés par les réseaux polymères. Pour d'autres, tel que $[\{\text{bpe}\}_2\{\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\}]$ et $\text{K}_2\text{CdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, ces surfaces « occupables » sont fermées donc *a priori* inaccessibles (Figures 5.15 et 5.14). Nous comparons dans la suite ces valeurs calculées aux surfaces spécifiques déterminées expérimentalement.

II.3. Détermination de la surface spécifique selon Seki^[12]:

L'approche de Seki est une façon d'estimer les surfaces spécifiques. L'objectif de Seki est d'aboutir à un meilleur accord entre les surfaces spécifiques calculées et celles obtenues par l'expérience. Son approche est géométrique. Elle se base sur la régularité des canaux dans les matériaux poreux métal-organiques. Le canal ou le pore est assimilé à une forme géométrique simple. Il suffit alors de déterminer la surface de cette figure géométrique, que ce soit un cylindre, un parallélépipède ou autre. Cette surface est ensuite ramenée à une surface par gramme. A titre d'exemple, dans la Figure 5.17 est illustré le cas

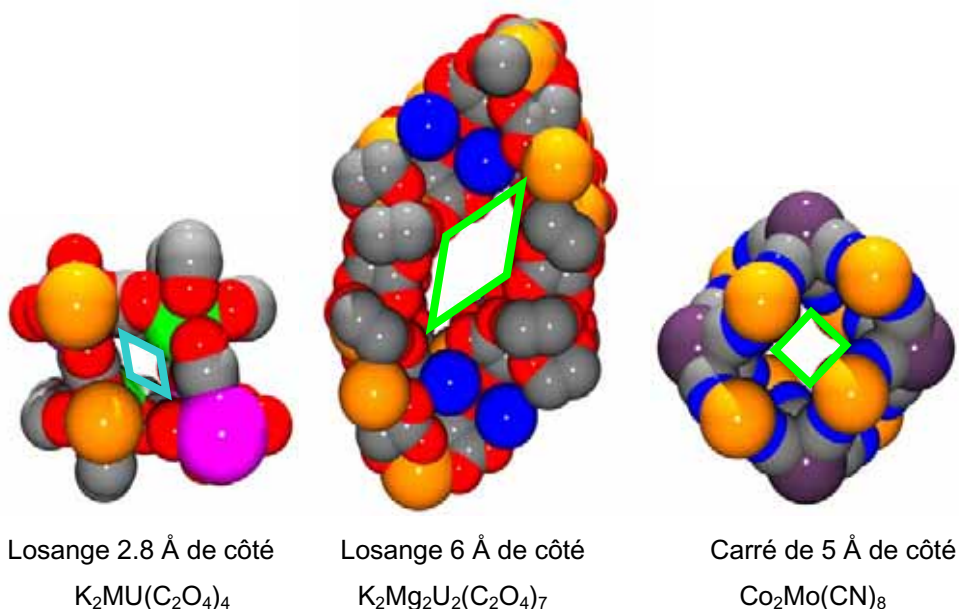
de pores de forme parallélépipédique de $7.4 \text{ \AA} \times 7.4 \text{ \AA} \times 10.2 \text{ \AA}$ de côté et le calcul correspondant de la surface spécifique.



$$\text{Surface spécifique} = 7.4 \text{ \AA} \times 10.2 \text{ \AA} \times 4 (4 \text{ faces}) \times \frac{6022 (\text{Avogadro})}{Z \times \text{Masse molaire du composé déshydraté}}$$

Figure 5.17: Le calcul de la surface spécifique par la méthode de Seki pour le composé $\text{Cu}(\text{p-bdc})^{[12]}$

Les figures géométriques pour nos architectures (Figure 5.18) ont été estimées à l'aide du logiciel Crystal-Maker qui permet de déterminer la distance réelle entre les surfaces (et non la distance entre les centres des atomes). Les résultats des calculs de surface spécifique qui en découlent sont regroupés dans le Tableau 4.4.



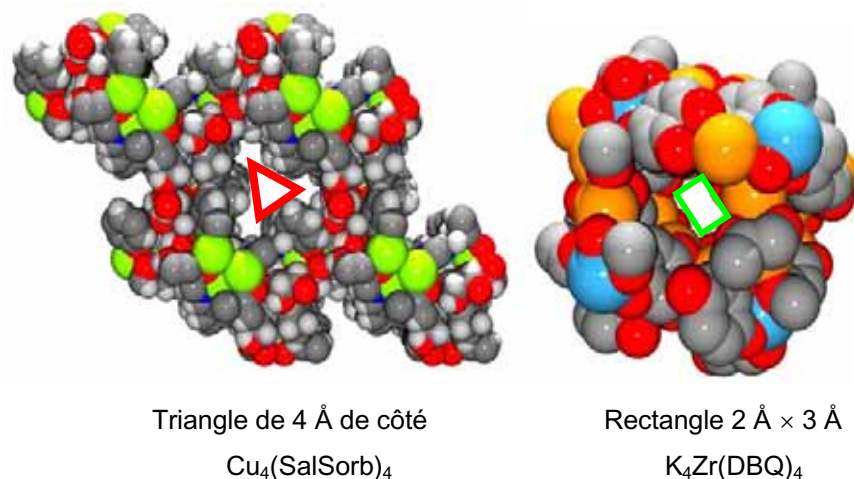


Figure 5.18 : Géométries choisies pour le calcul, les distances ont été déterminées à partir de la distance entre les surfaces des atomes avec le logiciel CrystalMaker

Composé	Surface spécifique calculée (m ² /g)
K ₂ MnU(C ₂ O ₄) ₄	415
K ₂ CdU(C ₂ O ₄) ₄	387.7
K ₂ Mg ₂ U ₂ (C ₂ O ₄) ₇	380
K ₄ Zr(DBQ) ₄	293.3
M ₂ Mo(CN) ₈	747
Cu ₄ (SalSorb) ₄	304

Tableau 5.5 : Surfaces spécifiques calculées d'après la méthode de Seki

Les différences entre les surfaces spécifiques calculées par Cerius2 et la méthode Seki, sont sensibles. Le fait d'assimiler les canaux à des figures géométriques, implique que les surfaces de ces canaux sont planes et dans une direction seulement, ce qui n'est pas le cas en réalité. En revanche, Cerius2, considère que les surfaces de Van der Waals ne sont pas planes mais « vallonnées », une vue certainement plus proche de la réalité.

Les surfaces spécifiques virtuelles évaluées par ces différentes approches seront comparées plus loin avec les valeurs expérimentales, que nous avons pu déterminer, par adsorption d'azote.

III. Les mesures d'adsorption d'azote

La caractérisation des matériaux poreux repose essentiellement sur l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction. L'expérience montre que la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant dépend de:

- L'étendue de l'interface
- La pression du gaz
- La température

Par analogie avec l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, on peut dire que la substance adsorbable est en équilibre entre sa phase gazeuse et la « phase adsorbée ». A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable est appelé isotherme d'adsorption. Elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbé. L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement est habituellement représentée sous une forme graphique reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable, et de sa pression de vapeur saturante, à la température considérée. Le rapport de ces deux pressions noté p/p^0 , est appelé pression relative d'équilibre (la pression de référence p^0 est prise égale à la pression de vapeur saturante).

III.1. Théorie de Langmuir

C'est à Langmuir qu'il faut attribuer le concept de « couche monomoléculaire »^[13] qu'il élaborera à partir de l'adsorption chimique. Langmuir considère que, à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées : l'adsorption est supposée localisée sur des sites qui sont supposés identiques énergétiquement. A partir de la théorie cinétique des gaz, il propose sa célèbre équation indiquant que la fraction de sites recouverts θ varie avec la pression de la phase gazeuse p selon la relation :

$$\theta = \frac{bp}{(1 + bp)}$$

avec θ : rapport entre le nombre de molécules adsorbées N_a , à la température T , et le nombre de sites d'adsorption N_s .

b : constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption E caractéristique du couple adsorbant/adsorbât étudié.

La représentation graphique de θ en fonction de p , appelée isotherme de Langmuir, montre que l'adsorption s'arrête à partir d'une certaine valeur de la pression pour laquelle il est supposé que tous les atomes superficiels sont recouverts d'une couche appelée couche monomoléculaire et ne sont plus disponibles pour une adsorption supplémentaire. Cette isotherme de Langmuir (Figure 5.19) ne doit pas être confondu avec une isotherme d'adsorption physique du type I qui a la même allure mais ne correspond pas au même phénomène.

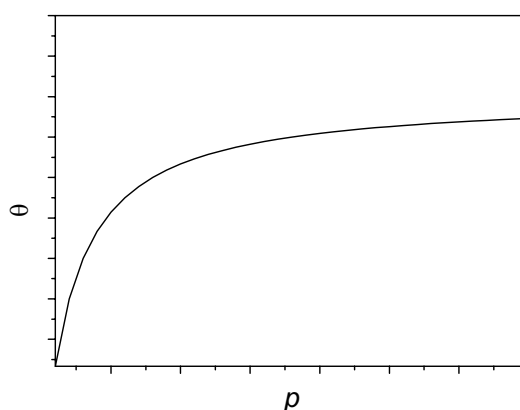


Figure 5.19 : Isotherme de Langmuir

III.2. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (Théorie BET) : adsorption multimoléculaire

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller s'appuyent sur la théorie de Langmuir pour tenter de décrire les isothermes d'adsorption de type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire, c'est-à-dire de l'adsorption sur plusieurs couches.

Ils considèrent qu'en présence d'une substance adsorbable, la surface A de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces s_0 , s_1 , s_2 , s_3 , etc., sur lesquelles sont adsorbées respectivement 0, 1, 2, 3, etc... couches de molécules.

Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche. Ceci permet d'envisager l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées et conduit à une notion statistique de la couche monomoléculaire. Brunauer, Emmett et Teller admettent les hypothèses de base de Langmuir : (i) un seul type de site d'adsorption indépendant ;(ii) absence d'interactions entre les molécules adsorbées. Ils considèrent que, pour chaque pression d'équilibre p , la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte (à 0 couche) et à une couche, entre la fraction à une couche et celle à deux couches, etc.. Enfin, ils supposent qu'à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption E est égale à l'énergie de liquéfaction. Ils établissent ainsi une équation ne liant la quantité adsorbée, n , qu'à la pression relative d'équilibre $x = p/p^0$.

A partir de toutes ces hypothèses, Brunauer, Emmett et Teller aboutissent à l'équation transformée dite équation BET :

$$\frac{p/p^0}{n^a(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

avec C : constante reliée à l'énergie d'adsorption de la première couche, à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbât, la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz R .

n^a : quantité adsorbée

n_m^a : quantité de substance d'adsorbât nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire

p/p^0 : pression partielle de l'adsorbât

III.4. La technique de mesure : volumétrie ou manométrie d'adsorption

Cette technique a été longtemps appelée « volumétrie d'adsorption » car l'utilisation de burettes remplies de mercure permettait de faire varier le volume occupé par le gaz. Dans les appareils actuels, le volume occupé par le gaz reste constant et la mesure de la quantité adsorbée repose simplement sur la mesure de la pression du gaz adsorbable, la température étant maintenue constante. C'est pourquoi il est plus logique de parler de « manométrie

d'adsorption ». La mesure de la pression du gaz permet de connaître à la fois la pression d'équilibre et la quantité adsorbée. L'exactitude avec laquelle est mesurée la quantité adsorbée dépend non seulement de la précision avec laquelle sont mesurés la pression et le volume disponible de la phase gazeuse mais aussi de l'équation d'état utilisée pour décrire l'adsorbable gazeux.

L'appareil que nous utilisons est un ASAP 1000. Il comprend un volume étalonné, servant de doseur, une jauge de pression et une cellule d'adsorption qui contient l'adsorbant. La pression du gaz adsorbable introduite dans le doseur est mesurée, soit p_I cette pression ; le gaz est ensuite introduit dans la cellule d'adsorption. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée : soit p_F cette pression d'équilibre. Pour chaque dose de gaz adsorbable introduite, la quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs p_I et p_F à condition de connaître la température et le volume du gaz ; ce dernier est habituellement appelé « volume mort ». Cette méthode, basée sur l'introduction d'une succession de doses de gaz adsorbable, permet de tracer l'isotherme d'adsorption point par point.

III.5. Résultats

Nous avons effectué les mesures de surface spécifique pour les composés suivants, le $K_2MnU(C_2O_4)_4$, le $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$ et le $K_4Zr(DBQ)$, le $Co_2Mo(CN)_8$, le $Ni_2Mo(CN)_8$, le $Cu_4(Salsorb)_4 \cdot 4H_2O$. Le $[NiL_2]_{12}\{Mo(CN)_8 \cdot (H_2O)_6\}$ n'a pas été mesuré étant donné que sa structure s'effondre totalement. Chaque mesure a été effectuée par la technique des cinq points. Dans tous les cas, nous avons affaire à des composés microporeux (des diamètres de pores inférieurs à 20 Å), quiaturent à des pressions partielles très basses. Nous sommes donc limités aux régions allant de 0.05 à 0.2 pour p/p^0 . C'est dans cet intervalle que nous avons appliqué la théorie de Langmuir et de BET.

Avant chaque mesure, il est très important de préparer soigneusement les échantillons afin d'obtenir des résultats reproductibles. La surface des échantillons doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique. On est donc amené à chauffer l'échantillon sous vide pour éliminer les molécules d'eau occupant les pores. Toutefois, il convient de choisir une température qui ne risque pas de dégrader l'échantillon ou, du moins, de ne pas modifier ses propriétés de surface. Les analyses thermogravimétriques effectuées sur

l'ensemble des échantillons ont permis de bien repérer le domaine de température auquel nous devons nous limiter lors du dégazage. Pour les échantillons mesurés, les périodes de dégazage étaient effectuées sur des durées de 24 et 48 heures à des températures entre 100 °C et 120 °C. Après le traitement thermique, la masse de l'adsorbant a été corrigée en retranchant la perte de masse due à l'élimination des molécules d'eau. ($m^s = m_0 - \Delta m$).

Après cette période de dégazage les échantillons sont amenés à 77 K et la mesure d'adsorption est lancée. Pour chaque échantillon analysé nous avons répété cinq fois la même mesure (dégazage compris) afin de garantir sa validité. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5.6.

Composé	Surface BET (en m ² /g)	Surface de Langmuir (en m ² /g)
K ₂ MnU(C ₂ O ₄) ₄	12.2	25.4
K ₂ MgU ₂ (C ₂ O ₄) ₆	34.0	17.2
Co ₂ Mo(CN) ₈	126.9	440.9
Ni ₂ Mo(CN) ₈	136.7	417.6
Cu ₄ (SalSorb) ₄	40.3	129.6
K ₄ Zr(DBQ) ₄	46	89

Tableau 5.6 : Surfaces BET et de Langmuir mesurées

III.6. Commentaires

Trois des composés mesurés, Co₂Mo(CN)₈, Ni₂Mo(CN)₈, et Cu₄(Salsorb)₄, présentent des surfaces spécifiques élevées, ce qui suggère une porosité importante. Pour les trois autres composés, les très faibles surfaces mesurées mettent en évidence l'absence de porosité.

Nous constatons un rapport de 1/3 entre la surface BET et la surface de Langmuir. Cette différence est très grande si nous la comparons à d'autres exemples de la littérature dans lesquels elle ne dépasse pas les 20 %. Ceci est sûrement dû au fait que l'ensemble des composés mesurés sont des microporeux. A l'intérieur des canaux de nos architectures, il n'y a pas de place pour une adsorption multicouches. Après une seule couche d'adsorbât, N₂ dans notre cas, le composé est saturé. La seconde couche va être très limitée par rapport à la première et la valeur BET va sous-estimer la réalité. L'équation de Langmuir nous donne la valeur de la quantité limite adsorbable qui correspond à la saturation de la surface. Cette valeur sera donc plus en accord avec la réalité.

La comparaison des surfaces spécifiques mesurées (Tableau 5.6) avec celles estimées au préalable (cf. paragraphe précédent) montre bien une différence notable. Il est difficile de trancher si c'est la mesure qui sous-estime la surface spécifique réelle ou si le calcul la surestime. Il faut rappeler que les calculs sont effectués sur des données cristallographiques de composés hydratés sur lesquels l'eau a été artificiellement enlevée. Mais nous avons montré qu'elles subissent des transformations lors du processus de déshydratation. L'exemple du $K_4Zr(DBQ)_4$ en est une illustration parfaite. Les estimations effectuées sur la structure hydratée prévoient une surface spécifique variant entre environ 300 m²/g et 400 m²/g (Tableau 5.3 et 5.4 dans ce chapitre). La valeur mesurée est très en deçà de ces valeurs calculées. Ceci est en accord avec la structure déshydratée du $K_4Zr(DBQ)_4$. Lorsque les molécules d'eau quittent, le réseau les canaux subissent une contraction, ces canaux sont alors moins accessibles, le vide potentiel calculé par Platon passe de 26 % à 3.6 %, et les surfaces spécifiques estimées sont quasiment nulles. Les pores sont moins accessibles pour le N₂ et la surface spécifique mesurée sera donc plus faible.

Ce phénomène de contraction lors de la désolvatation est directement lié à la flexibilité de nos systèmes et des polymères de coordination en général. Le départ des molécules hôtes occupant les canaux entraîne une diminution de la porosité ce qui explique que les surfaces spécifiques mesurées soient inférieures à celles attendues.

IV. Les propriétés d'adsorption

IV.1. La réadsorption de l'eau

Les mesures d'adsorption d'azote ont permis de déterminer les surfaces spécifiques de nos composés. Pour certains, ces surfaces spécifiques sont nulles ou très faibles. Toutefois nous avons montré que ces structures pouvaient se réarranger lors de la déshydratation et conduire à des structures faiblement poreuses. Avec les mesures de réadsorption d'eau, nous avons voulu montrer que, même si leur porosité avait pratiquement disparue lors de l'évacuation des canaux, leurs propriétés d'adsorption subsistent et leur flexibilité permet d'accueillir des molécules invitées au sein du réseau.

Lorsque l'eau est évacuée des canaux, les matériaux subissent une perte de masse qui peut être suivie par analyse thermogravimétrique. Les suivis de l'évolution des structures lors des processus de réhydratation ont montré qu'une partie de ces composés récupèrent leur

crystallinité et même reviennent à la phase initiale après la transition subie lors de la déshydratation. Ceci suggère la réadsorption de l'eau par le système.

Cette réadsorption, en milieu humide, est suivie par analyse thermogravimétrique. Les Figures 5.21 et 5.22 illustrent deux expériences concernant les composés $K_2MnU(C_2O_4)_4$ et $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$ sous atmosphère humide. Grâce à l'ATG cette réadsorption a pu être quantifiée.

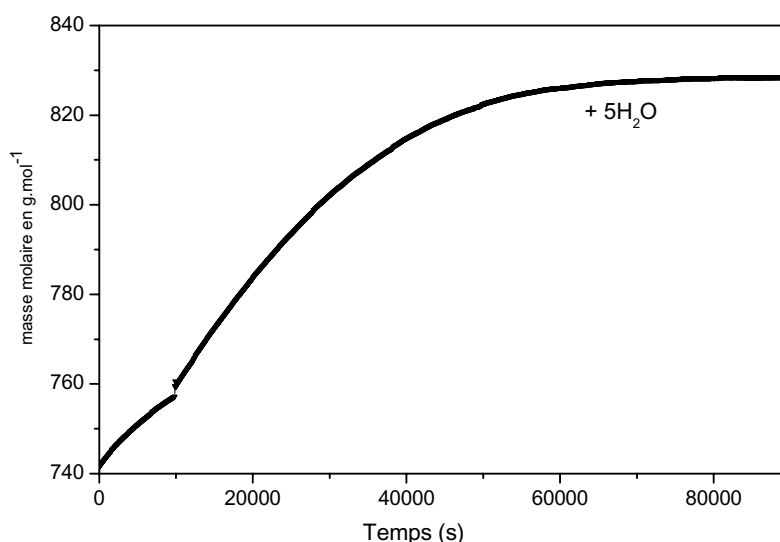


Figure 5.21: Courbe de prise de masse du $K_2MnU(C_2O_4)_4$ dans une atmosphère humide

L'adsorption de l'eau par le $K_2MnU(C_2O_4)_4$ est un processus long. L'adsorption dure une vingtaine d'heures ce qui est en accord avec l'expérience de diffraction des rayons X, d'après laquelle la poudre recouvre sa phase initiale après 24 heures. La prise de masse correspond à cinq molécules d'eau. Le composé perd donc neuf molécules d'eau lors de la déshydratation et en récupère cinq. Ces cinq molécules pourraient correspondre aux molécules d'eau coordonnées au métal.

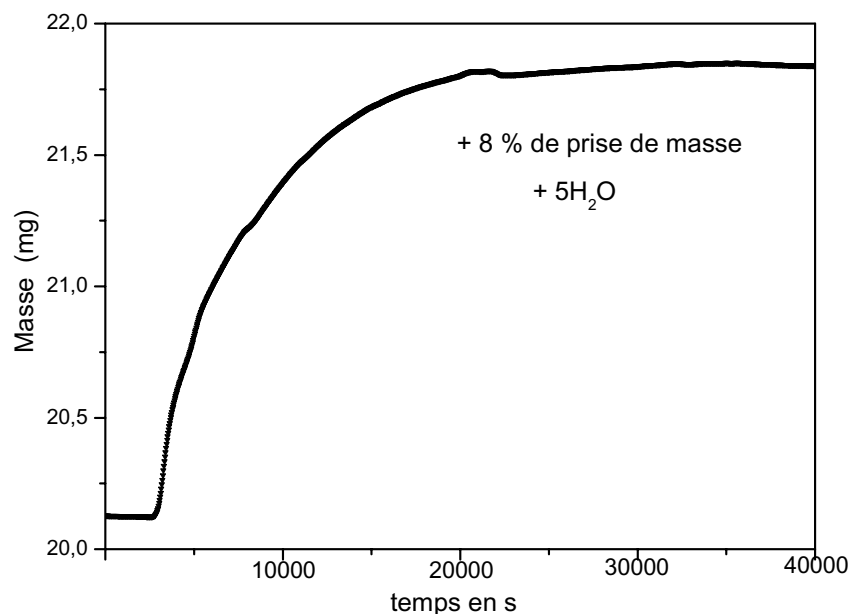


Figure 5.22: Courbe de prise de masse du $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$

La récupération des molécules d'eau est également lente pour le $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$. La prise de masse est évidente, il y a adsorption des molécules d'eau dans les canaux. Ce gain en masse équivaut à six molécules d'eau, le suivi de la déshydratation, quant à lui, indiquait que la perte d'eau s'élevait à neuf molécules d'eau.

IV.2. L'adsorption de méthanol et d'éthanol

Nous venons de voir que H_2O pouvait être réadsorbé dans les canaux des structures déshydratées pour $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$ et $K_2MnU(C_2O_4)_4$. Nous avons voulu vérifier si d'autres petites molécules, telle que le méthanol ou l'éthanol, pouvaient être adsorbées. Nos essais ont porté sur $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$ étant donné la taille des canaux. Le composé est soigneusement déshydraté puis est mis dans un schlenk sous atmosphère de méthanol ou d'éthanol à 40 °C. Après 24 heures, le composé est analysé en ATG.

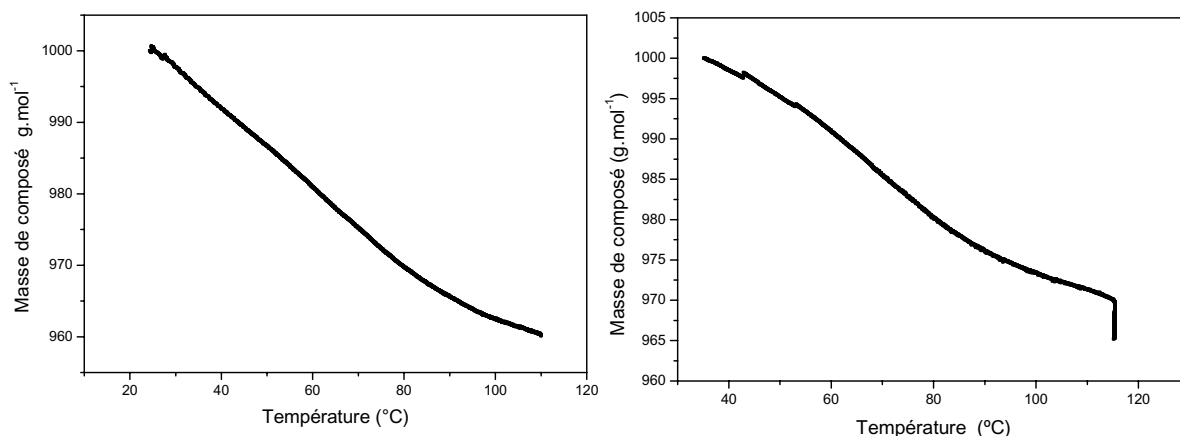


Figure 5.23: La désorption de méthanol (à gauche) et d'éthanol (à droite) suivie par ATG

Les deux exemples montrent une perte de masse continue en fonction de la température jusqu'à 100 °C (Figure 5.23). Ces deux pertes de masse confirment que le système a adsorbé, de l'ordre de 1 mmol de méthanol et 1 mmol d'éthanol par gramme de $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7$. Cette adsorption des molécules d'alcool montre que, même si les surfaces spécifiques mesurées par BET sont faibles, le réseau est susceptible d'accueillir des molécules hôtes. Cette apparente contradiction nous semble liée au caractère flexible de l'édifice qui accueille sans problème les molécules invitées qui auront une certaine affinité chimique pour le réseau chimique. Cela est le cas pour les alcools ou H_2O mais pas pour N_2 .

IV.3. L'adsorption d'hydrogène

IV.3.1. Contexte

Le stockage de l'hydrogène est devenu un défi ces dernières années. L'hydrogène est envisagé comme l'une des sources potentielles d'énergie dans le futur (piles à combustibles, piles SOFC...)^[14]. Les futurs véhicules et générateurs, qui utiliseront l'hydrogène comme combustible, nécessiteront des matériaux pouvant stocker et fournir le plus de H_2 possible à température ambiante et à des pressions relativement basses. Il existe actuellement trois modes de stockage de l'hydrogène :

▪ **Le stockage d'hydrogène conventionnel :**

Dans des bouteilles à des hautes pressions (200 bars). Pour stocker 4 Kg d'hydrogène, une bouteille d'un volume interne de 225 litres ou cinq bouteilles de 45 litres chacune sont nécessaires. Lorsque ces containers sont pleins, ils contiennent environ 4 % d'hydrogène par rapport à la masse totale.

▪ **Le stockage d'hydrogène dans les métaux-hydrures (Tableau 5.7) :**

De nombreux métaux et alliages sont susceptibles d'absorber d'une façon réversible des grandes quantités variables d'hydrogène. La molécule de dihydrogène est chimisorbée. Elle est localisée sous forme d'atome (jamais sous forme de molécule H₂), dans les sites interstitiels de la structure du métal hôte pour former l'hydrure^[15].

Type	Métal	Hydrure	Structure	% masse	Péq., T
Elémentaire	Pd	PdH _{0,6}	Fm3m	0.56	0.02 bar, 298 K
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	P6/mmm	1.37	2 bar, 298 K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	Fd3m	3.01	10 ⁻⁸ bar, 323 K
AB	FeTi	FeTiH ₂	Pm3m	1.89	5 bar, 303 K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	P6222	3.59	1 bar, 555 K
Cubique à faces centrées	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	bcc	2.6	10 bar, 313 K

Tableau 5.7 : La capacité de stockage de quelques intermétalliques^[15]

Un certain nombre d'éléments légers du tableau périodique comme le lithium, le bore, le sodium et l'aluminium forme des composés ioniques stables avec l'hydrogène. La difficulté avec ces composés est la désorption de l'hydrogène qui nécessite en général des températures très élevées^[16], même si récemment la possibilité de libérer cet hydrogène à plus basse température a été observée^[17].

▪ **L'adsorption d'hydrogène sur les solides de grande surface spécifique :**

Nous avons affaire dans ce cas à un phénomène de physisorption et non de chimisorption comme pour les deux cas précédents. La quantité d'hydrogène adsorbée dépendra de la pression appliquée et de la température. Jusqu'à ces dernières années l'adsorption, dans le but du stockage de H₂, a été étudiée principalement sur les matériaux carbonés. De très nombreux travaux ont concerné les graphites, les nanotubes de carbones, etc...^[18-22]. Un

point important qui ressort de ces travaux est la dépendance directe qu'il existe entre la surface spécifique de l'adsorbant et de la quantité d'hydrogène adsorbée. Nijkamp a montré en 2001^[23], en comparant plusieurs matériaux qu'il existait une dépendance linéaire entre la surface spécifique du matériau et la quantité d'hydrogène qu'il peut adsorber (Figure 5.24).

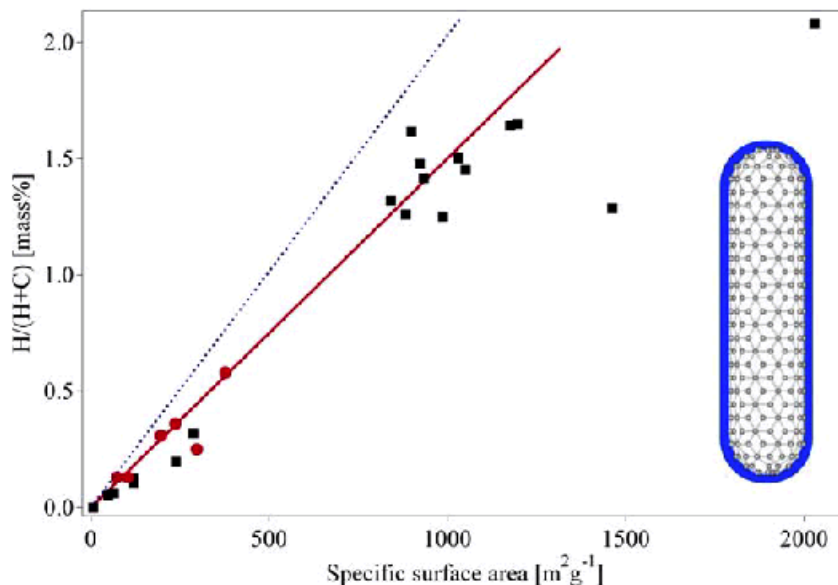


Figure 5.24 : Dépendance de la quantité d'hydrogène adsorbée en fonction de la surface spécifique de l'adsorbant (nanotubes de carbone, graphite)^[23]

Les matériaux métallo-organiques auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre font partie d'une autre famille de solides de grande surface spécifique. En 2003, les premiers MOF furent proposés comme des matériaux de stockage potentiels de H₂, par Yaghi^[24-26]. Ces composés ont montré des capacités d'adsorption variant entre 1 et 1.5 % (Figure 5.25). En 2003 Férey, montre des capacités d'adsorption pouvant atteindre les 3.5 %.

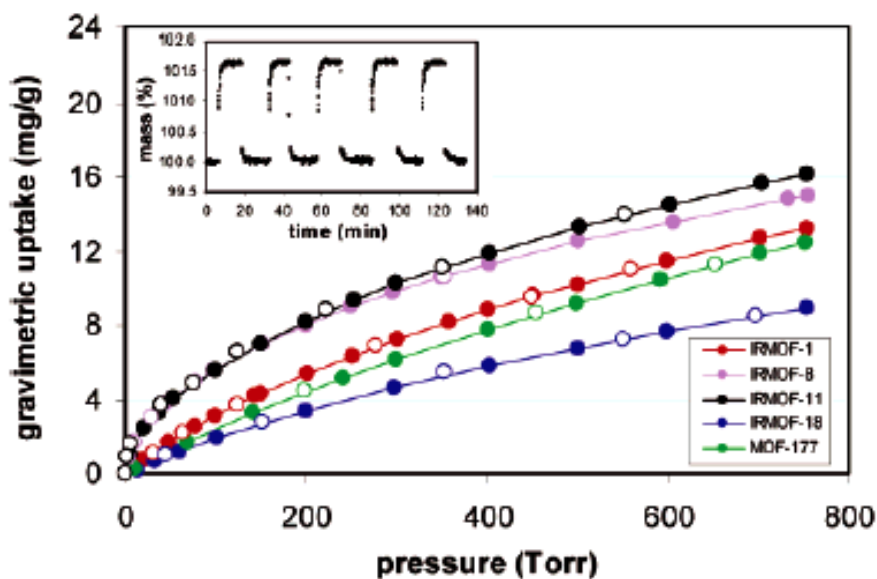


Figure 5.25 : Adsorption de 5 composés dérivés des MOF^[24]

Les composés auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette étude ont été testés vis-à-vis de l'adsorption de H₂. Nous décrivons ci-après les premières observations que nous avons rassemblées.

IV.3.2. La mesure

Nous avons utilisé la méthode de volumétrie. L'appareil est constitué de deux volumes, l'un de référence et l'autre contenant l'échantillon à mesurer. La mesure est effectuée à basse température, 77 K. La même pression statique de dihydrogène est introduite dans les deux volumes. Si l'échantillon adsorbe de l'hydrogène la pression va baisser d'un côté et rester constante de l'autre. Cette différence de pression mesurée correspond directement à une quantité de dihydrogène accessible grâce à l'équation des gaz parfaits.

$$PV = nRT$$

Les mesures ont été effectuées pour différentes pressions de dihydrogène. Le dégazage de l'échantillon est effectué *in situ* dans le porte-échantillon.

Nos mesures ont concerné l'ensemble des composés même si pour certains les surfaces spécifiques faibles ou même nulles ne les prédisposent pas à adsorber. Le comportement attendu est semblable aux isothermes d'adsorption de type I : une adsorption rapide puis une saturation traduite par un palier sur la courbe de la quantité adsorbée en fonction du temps.

IV.3.3. Résultats

Les mesures ont été effectuées à différentes pressions pour tous les composés. Dans la plupart des cas, nous n'avons observé aucune adsorption d'hydrogène significative. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le Co₂Mo(CN)₈. Pour ce système, l'adsorption est très rapide, elle se fait en quelques secondes après l'introduction de l'hydrogène dans le porte-échantillon, la saturation est immédiate (Figure 5.26). L'adsorption sous une pression de 30 bars atteint une valeur de 0.75 % d'hydrogène adsorbé par rapport à la masse totale, soit plus de 1.5 H₂ par formule élémentaire.

La même mesure a été effectuée à 20 bars (Figure 5.26). D'après les travaux de Yaghi, il y aurait une dépendance linéaire entre la pression d'adsorption à température ambiante et le pourcentage massique de H₂ adsorbé. La Figure 5.27 représentant le tracé de la quantité d'hydrogène adsorbée en fonction de la pression utilisée, confirme cela.

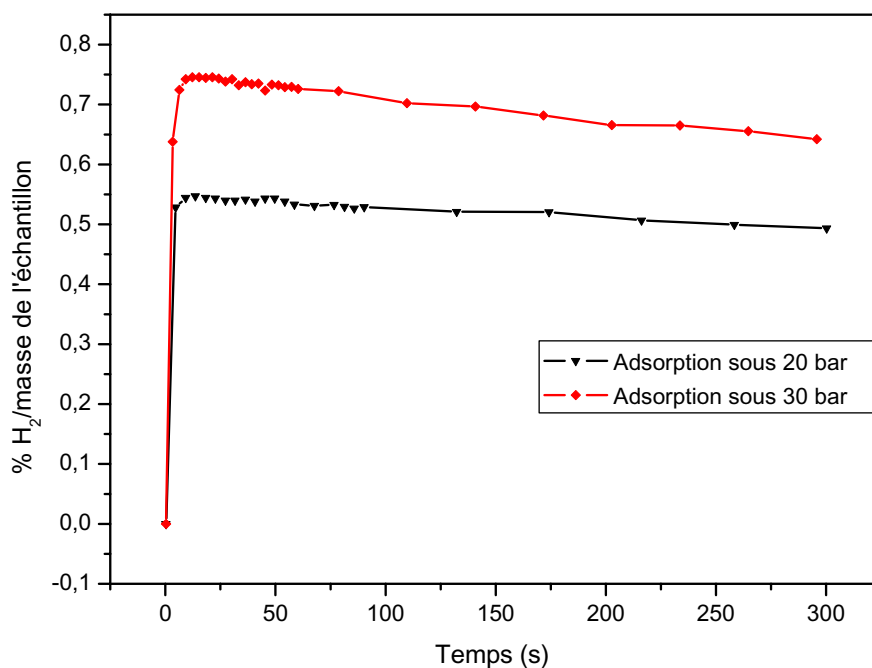


Figure 5.26: L'adsorption de l'hydrogène par le Co₂Mo(CN)₈ sous, 20 bars et 30 bars

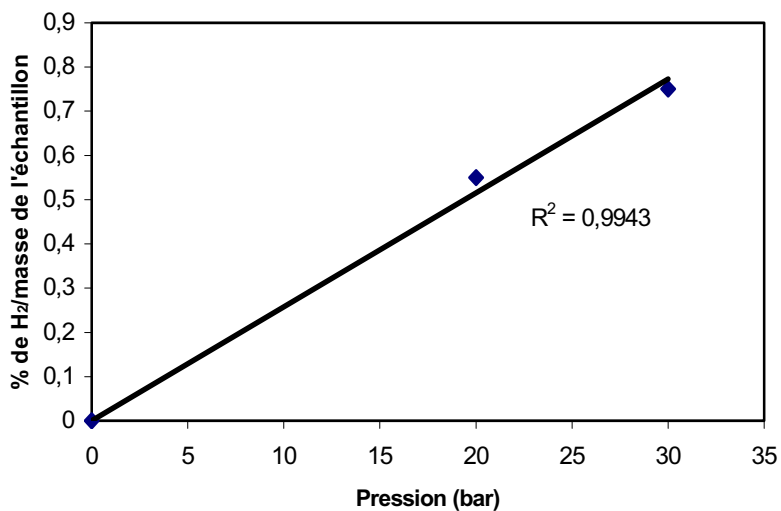


Figure 5.27: La dépendance de la quantité hydrogène adsorbée par le Co₂Mo(CN)₈ en fonction de la pression

IV.3.4. Commentaires

Plusieurs mesures d'adsorption de H₂ ont été effectuées sur les composés que nous avons synthétisés. Une adsorption est observée uniquement pour le Co₂Mo(CN)₈. Ce résultat était prévisible car ce composé est de loin celui qui avait la surface spécifique la plus élevée. Les quantités adsorbées ne sont pas extrêmement élevées si nous les comparons à celles des hydrures par exemple, mais elles correspondent aux quantités attendues pour des surfaces spécifiques de cet ordre là (voir Figure 5.24). Si nous ramenons les quantités adsorbées à des nombres de H par unité moléculaire, notre composé adsorbe 3.16 H par unité alors que le Mg₂Ni en adsorbe 3.84, valeurs assez proches. La différence au niveau des pourcentages massiques est due à la différence de masses moléculaires : plus celle-ci sera élevée, plus le pourcentage massique d'hydrogène adsorbé sera faible. Il sera important dans le futur de synthétiser des matériaux adsorbants qui ont des masses moléculaires les plus faibles possibles.

V. Conclusion

Cette partie a été consacrée à l'étude préliminaire des propriétés d'adsorption des architectures synthétisées. Nous avons prouvé par analyse thermogravimétrique que l'ensemble de nos composés étaient aisément déshydratés. L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis de bien suivre l'évolution des réseaux lors de cette déshydratation. Nous avons observé deux comportements pour les structures polymères lors de l'évacuation des canaux, soit la structure ne subit aucune perturbation, soit elle se réorganise pour conduire à une nouvelle phase. Grâce à une étude sur monocristal, nous avons pu observer la contraction et la disparition des canaux lorsque les molécules d'eau les quittaient. Mais la phase initiale est régénérée par retour des molécules hôtes. Le comportement souligne la flexibilité et l'adaptabilité de ces architectures supramoléculaires.

Les études préliminaires ont montré que ces structures vides présentent des propriétés d'adsorption intéressantes. Les structures flexibles comme le K₂MnU(C₂O₄)₄, K₂Mg₂U₂(C₂O₄)₇ ou même le K₄Zr(DBQ)₄ peuvent jouer le rôle d'éponge et adsorber des

petites molécules. Les structures plus rigides comme $\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ semblent conserver une porosité effective importante et pour ces composés des surfaces spécifiques importantes ont été déduites de mesure d'adsorption de N_2 . Des études préliminaires d'adsorption d'autres molécules ont montré des résultats prometteurs, en particulier en ce qui concerne l'adsorption de H_2 par $\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$.

Références

- [1] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739.
- [2] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [3] R. Pradhan, C. Desplanches, P. Guionneau, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6607.
- [4] G. F. McKnight, J. Gilbert P. Haight, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 3007.
- [5] S. Willemin, J. Larionova, R. Clerac, B. Donnadiou, B. Henner, X. F. Le Goff, C. Guerin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *10*, 1866.
- [6] F. Tuna, S. Golhen, L. Ouahab, J.-P. Sutter, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 377.
- [7] A. Fragoso, M. L. Kahn, A. Castiñeiras, J.-P. Sutter, O. Kahn, R. Cao, *Chem. Comm.* **2000**, 1547.
- [8] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [9] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht (The Netherlands), Utrech University, **2001**.
- [10] Cerius2 4.2 ed., Accelrys, 9685 Scranton Road, San Diego, CA, 92191.
- [11] M. L. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1118.
- [12] K. Seki, *Langmuir* **2002**, *18*, 2441.
- [13] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [14] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353.
- [15] G. Sandrock, G. Thomas, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 153.
- [16] S. Orimo, Y. Nakamori, A. Züttel, *Materials Science and Engineering B* **2004**, *108*, 51.
- [17] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *J. Alloys and Compd.* **2003**, *356-357*, 515.
- [18] A. Zuttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 203.
- [19] A. Zuttel, C. Nutzenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, *J. Alloys Compd.* **2002**, *330-332*, 676.
- [20] M. Becher, M. Haluska, M. Hirscher, A. Quintel, V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikovska, X. Chen, M. Hulman, Y. Choi, S. Roth, V. Meregalli, M. Parrinello,

- R.Ströbel, L.Jörissen, M.M.Kappes, J.Fink, A. Züttel, I.Stepanek, P.Bernier, *C. R. Physique* **2003**, 4, 1055.
- [21] B. K. Pradhan, A. R. Harutyunyan, D. Stojkovic, J. C. Grossman, P. Zhang, M. W. Cole, V. Crespi, H. Goto, J. Fujiwara, P. C. Eklund, *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 2209.
- [22] P. Sudan, A. Zuttel, P. Mauron, C. Emmenegger, P. Wenger, L. Schlapbach, *Carbon* **2003**, 41, 2377.
- [23] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. v. Dillen, K. P. Long, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 619.
- [24] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666.
- [25] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127.
- [26] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523.

Chapitre VI: Partie expérimentale

Chapitre VI : Partie expérimentale

Dans cette partie nous décrivons les protocoles de synthèse ainsi que les caractérisations des composés présentés dans ce mémoire.

I. Généralités

La synthèse des complexes à base de niobium (IV) nécessite dans certaines de ses étapes, une réduction avec de l'aluminium métallique qui, bien entendu, doit être menée sous atmosphère inerte. Des précautions particulières seront prises pour ces réactions, spécialement avec la qualité des réactifs et des solvants utilisés. Ce type de manipulation a été réalisé sous atmosphère d'azote sec et en utilisant les techniques de Schlenk

Solvants anhydres

Acétonitrile : distillé sur P_2O_5 , sous atmosphère inerte

Méthanol : distillé sur magnésium sous atmosphère inerte

Tétrahydrofurane,; pré-séché sur KOH ; distillé sur CaH_2 sous atmosphère inerte ; distillé sur sodium en présence de benzophénone

Eau dégazée : l'eau déminéralisée est portée à ébullition puis refroidie, le tout sous atmosphère inerte

Analyses élémentaires

Les analyses centésimales ont été confiées au service de microanalyse du CNRS de Vernaison.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'infrarouge ont été enregistrés à partir de pastille de KBr sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000 dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

Intensité des pics, F : forte, m : moyenne, f : faible.

Analyse des métaux par Microsonde X:

Les analyses des métaux ont été effectuées par Lydia Raison à l'ICMCB au centre CECAMA par Microsonde X ou microsonde à électrons. La microsonde à électrons est une méthode basée sur l'analyse élémentaire de surface permettant d'établir avec précision la composition en métaux de chaque échantillon.

Mesure de diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes sur poudre à température ambiante ont été effectués par Eric Lebraud sur un diffractomètre θ - θ Philips PW 1820, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre, avec monochromateur arrière. Les acquisitions ont été effectuées dans un domaine angulaire allant de 5° à 50° en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps d'exposition de 10 s.

Mesure de diffraction des rayons X sur poudre en température

Les diffractogrammes en température ont été effectués par Eric Lebraud dans un diffractomètre θ - 2θ de marque *Philips X-Pert*, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre, couplé à un four Anton Paar. Les mesures ont toutes été effectuées dans un domaine angulaire allant de 5° à 50° en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps d'exposition de 10 s. Les chauffages ont été effectués à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Mesure de diffraction des rayons X sur monocristal

Les mesures de diffraction X sur monocristal ont toutes été effectuées avec un appareil Kappa avec caméra CCD, constitué d'une source de molybdène émettant à 0.70758 \AA . Le chauffage du cristal, décrit dans le chapitre V, a été réalisé à l'aide d'un cryostat de marque Oxford Cryosystem qui envoie un flux d'azote chaud sur l'échantillon. Avec ce système le chauffage ne peut dépasser 400 K (Cf. Figure 6.1)



Figure 6.1 : Vue de l'expérience de diffraction sur monocristal en température

Mesure BET

Les mesures de BET ont été effectuées par volumétrie, dans un appareil BET de marque ASAP 1000. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par des adsorptions de N_2 aux environ de 77 K. Le dégazage préalable des échantillons se fait pendant 24 heures sous vide à haute température. Les températures de dégazage sont noté dans le Tableau suivant.

Composé	Température
$K_2MnU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$	120 °C
$Ni_2Mo(CN)_8 \cdot 9H_2O$	140 °C
$Co_2Mo(CN)_8 \cdot 8H_2O$	120 °C
$K_2MgU_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$	120 °C
$K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$	120 °C

Mesure d'adsorption de H_2

Les mesures d'adsorption d'hydrogène ont été effectuées dans un cycleur modèle Hera. Il est constitué d'une enceinte (qui joue le rôle de volume de référence) ainsi que d'un porte échantillon. Une différence de pression est créée entre ces deux volumes : l'adsorption de l'hydrogène par l'échantillon provoque une diminution de la pression dans le porte-échantillon qui n'est pas observée dans l'enceinte référence.

Les mesures à basse température ont été effectuées à l'aide d'un vase Dewar rempli d'azote liquide. Les adsorptions ont été effectuées à température ambiante ou à 77 K et sous diverses pressions d'hydrogène (10 bars, 20 bars, 30 bars, 40 bars).



Figure 6.2 : Deux photographies de l'appareil de mesure d'adsorption d'Hydrogène

Méthodes de cristallisation utilisées pour l'obtention des monocristaux

Diffusion en tube à essai : Introduire au fond, dans un tube à essai, où nous avons déjà du solvant, le premier réactif en solution dans son solvant. Le premier réactif doit être le plus concentré possible pour que la solution soit la plus dense possible et qu'elle puisse rester au fond du tube. Déposer délicatement le deuxième réactif (soit dans le même solvant, soit dans un mélange de solvant moins dense que le solvant du premier réactif) au dessus (cf. schéma ci-dessous). Laisser diffuser. Récupérer les cristaux quelques jours plus tard.

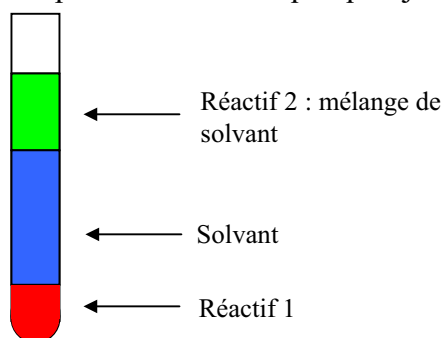


Figure 6.3 : La cristallisation par diffusion lente en tube droit

Diffusion en tube en H : Cette diffusion se fait par diffusion des deux réactifs dans un tube en H, plus lentement qu'avec la technique précédente, introduire chaque réactif au fond de chaque branche du tube, dans laquelle nous avons déjà introduit du solvant. Les réactifs doivent être les plus concentrés possibles pour que les solutions soient les plus denses possibles et qu'elles puissent rester au fond du tube. Ajouter du solvant pour que le contact puisse faire entre les deux branches. Laisser diffuser. Récupérer les cristaux quelques jours plus tard.

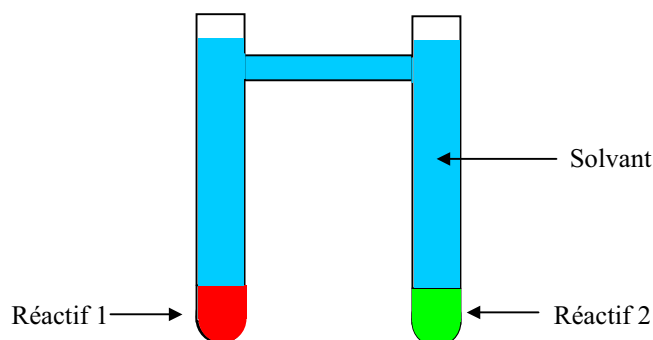


Figure 6.4 : La cristallisation par diffusion lente en tube en H

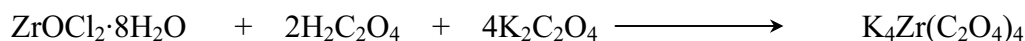
Par diffusion de vapeurs : Cette technique requiert l'utilisation d'un solvant et d'un contre-solvant du produit. Dans un pilulier, introduire le produit dissous dans son solvant. Mettre le pilulier dans un grand récipient contenant le contre solvant, fermer hermétiquement et laisser diffuser. Récupérer les cristaux quelques jours plus tard. Attention aux tensions de vapeur respectives des deux solvants : il faut que le contre solvant soit plus volatil que le solvant

Par évaporation lente : Mettre le composé en solution, laisser le solvant s'évaporer. Récupérer les cristaux quelques jours plus tard. Pour retarder l'évaporation (et ainsi augmenter la taille des cristaux), on pourra fermer le récipient avec un couvercle percé de petits trous.

II. Synthèse des briques

Synthèse $K_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ et $Na_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$:

Cette synthèse suit le protocole publié par Johnson en 1963^[1]. La réaction mise en jeu est :



Nous préparons une solution d'oxalate de potassium monohydraté (0.065 mol, 12 g) et d'acide oxalique dihydraté (0.032 mol, 4 g) dans 200 ml d'eau. Nous agitons jusqu'à dissolution complète. Parallèlement, nous dissolvons l'oxychlorure de zirconium octahydraté (0.016 mol 5 g) dans 200 ml d'eau. Cette solution est additionnée goutte à goutte à celle d'oxalate. Au fur et à mesure de l'addition, un précipité blanc apparaît puis disparaît aussitôt. Le mélange est chauffé jusqu'à ébullition pour faire disparaître tout précipité pouvant subsister.

Lorsque la solution arrive à ébullition et si tout trouble a disparu, nous la laissons refroidir jusqu'à l'ambiante. Nous rajoutons de l'eau pour ramener la solution à son volume initial. $K_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ précipite par addition lente de 300 ml d'éthanol absolu sous une faible agitation. La poudre cristalline blanche obtenue est filtrée et lavée avec 25 ml d'éthanol. Elle est ensuite dissoute dans 120 ml d'eau à 70 °C. La solution est refroidie à l'ambiante puis le composé est recristallisé par addition goutte à goutte de 75 ml d'éthanol. Nous filtrons la poudre cristalline, nous la lavons à l'éthanol puis nous séchons sous vide ($m = 8.8$ g, Rdt : 80 %).

Analyse chimique

Formule brute: $K_4ZrC_8O_{21}H_{10}$

Calculé: C: 13.93% K: 22.67% Zr: 13.23% H: 1.46%

Trouvé: C: 13.92% K: 20.90 % Zr: 13.29 % H: 1.27 %

Analyse Infrarouge (KBr cm^{-1}):

1614(F), 1546(F), 1390(F), 1355(m), 1253(s), 839(m), 822(m)

Na₄Zr(C₂O₄)₄·5H₂O:

La synthèse est effectuée dans des conditions identiques que celle du K₄Zr(C₂O₄)₄ mais à partir de l'oxalate de sodium.

Analyse chimique

Formule brute: Na₄ZrC₈O₂₁H₁₀

Calculé: C: 15.39% Na: 14.71% Zr: 14.59 % H: 1.61 %

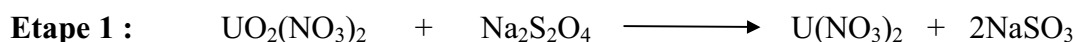
Trouvé: C: 16.07% Na: 14.95% Zr: 15.47 % H: 1.07 %

Analyse InfraRouge (KBr cm⁻¹):

1614(F), 1546(F), 1390(F), 1355(m), 1253(f), 839(m), 822(m)

Synthèse de K₄U(C₂O₄)₄·4H₂O:

Cette synthèse suit le protocole publié par Kepert et al. en 1973^[2].



Du nitrate d'uranyle hexahydraté (10 mmol, 5 g) est dissout dans un mélange d'eau (90 ml) et d'acide chlorhydrique concentré à 37 % en masse (10 ml). La solution jaune est chauffée à 80 °C jusqu'à dissolution totale du solide. Une poudre de dithionate de sodium (3.75 g, 20 mmol) est ajouté très lentement au nitrate d'uranyle. Au fur et à mesure de l'addition, un précipité vert kaki apparaît, qui se redissout en suivant. Cette addition est suivie par un ajout de 5 ml d'HCl concentré. Nous chauffons la solution à 100 °C pour dissoudre le précipité vert. Si le solide ne disparaît pas, nous conservons par filtration et nous préservons la solution verte limpide.

L'oxalate d'uranium est précipité par addition lente d'une solution aqueuse d'acide oxalique (18 mmol, 2.25 g) dans 25 ml d'eau, dans la solution d'uranium. Le solide vert olive clair est lavé 5 fois avec 100 ml d'eau, filtré et séché sous vide ($m = 4.2$ g, Rdt : 80 %) Ce solide (1 g, 2 mmol) est dissous dans 20 ml d'eau. Une solution aqueuse d'oxalate de potassium (0.875 g, 4.25 mmol) est additionnée à la suspension. Cette dernière est chauffée jusqu'à dissolution totale de l'oxalate d'uranium. Nous avons là une solution $K_4U(C_2O_4)_4$. Les cristaux sont obtenus par une addition lente de 10 ml d'éthanol puis en laissant reposer la solution.

En général, les cristaux de $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$ n'ont pas été isolés, nous nous arrêtons à l'étape précédente, et nous travaillons avec l'espèce en solution.

$K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$

Analyse chimique :

Formule brute: $K_4UC_8O_{21}H_{10}$

Calculé: C: 15.39% Na: 14.71% Zr: 14.59 % H: 1.61 %

Trouvé: C: 16.07% Na: 14.95% Zr: 15.47 % H: 1.07 %

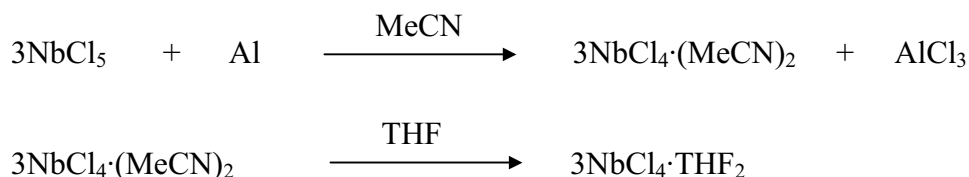
Analyse Infra-Rouge (KBr, cm^{-1})

1614(F), 1546(F), 1390(F), 1355(m), 1253(s), 839(m), 822(m)

Synthèse de $K_4Nb(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$:

Cette synthèse se déroule en deux étapes et s'inspire de plusieurs protocoles décrits dans la littérature.

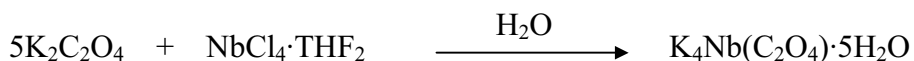
1^{ère} étape : Synthèse du $NbCl_4 \cdot THF_2$ ^[3]



Toute la réaction se fait sous atmosphère contrôlée (azote). Tous les solvants utilisés lors de la réaction sont préalablement distillés.

L'aluminium est pesé à l'intérieur de la boîte à gants. Nous préparons une suspension d'aluminium (15 mmol, 400 mg) dans 50 ml d'acétonitrile. Nous ajoutons à cette solution du pentachlorure de niobium (45 mmol, 12 g). Nous agitons pendant 2 heures. Après ces deux heures, nous filtrons le mélange pour séparer une poudre vert-jaune correspondant à l'aluminium et au reste de niobium, du filtrat de couleur orange contenant le niobium réduit. Nous évaporons à sec la solution, pour obtenir un solide rouge-orange-marron. Pour finir, nous ajoutons à cette solution 200 ml de THF, le solide rouge se transforme en une poudre jaune, le $\text{NbCl}_4 \cdot \text{THF}_2$, nous agitons pendant trois heures, nous filtrons pour récupérer la poudre jaune, nous lavons avec du THF et du pentane, puis nous conservons le précipité sous azote ($m = 4 \text{ g}$ Rdt.: 70 %)

2^{ème} étape : Synthèse du $\text{K}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Nous dissolvons du $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (5 mmol, 920 mg) dans 10 ml d'eau. Nous ajoutons (1 mmol, 380 mg) de $\text{NbCl}_4 \cdot \text{THF}_2$. La solution prend tout de suite une couleur ambrée très sombre, presque noire. Nous chauffons la solution jusqu'à 70 °C, et nous laissons agiter pendant environ 1h30. Après ce temps, nous attendons que la solution revienne à température ambiante, nous ajoutons 2 ml de méthanol et nous laissons reposer au réfrigérateur. Après une nuit, les premiers cristaux ambre/noir de forme parallélépipédique de $\text{K}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apparaissent. Nous filtrons et séchons puis nous les conservons à l'abri de l'air ($m = 370 \text{ mg}$, Rdt : 65 %). Les cristaux ne sont stables à l'air que quelques semaines.

$\text{K}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Analyse chimique :

Formule brute : $\text{K}_4\text{NbC}_8\text{O}_{21}\text{H}_{10}$:

Calculé : C %: 13.80 % H %: 1.20 %

Trouvé : C %: 14.27 % H %: 1.22 %

Analyse microsonde :

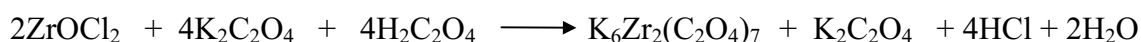
Rapport K/Nb : 4

Analyse Infrarouge (KBr, cm⁻¹)

1614(F), 1546(F), 1390(F), 1355(m), 1253(s), 839(m), 822(m)

III. La synthèse des briques intermédiaires

Synthèse de K₆Zr₂(C₂O₄)₇·6H₂O



Le composé K₆Zr₂(C₂O₄)₇·6H₂O est synthétisé dans l'eau. Nous dissolvons de l'acide oxalique dihydraté (2 mmol, 252 mg) et de l'oxalate de potassium monohydraté (2 mmol, 370 mg) dans 20 ml d'eau. Nous préparons une solution de (1 mmol, 332 mg) d'oxychlorure de zirconium dans 10 ml d'eau. Celle-ci est ajoutée sous agitation à la solution d'oxalates. La solution est concentrée par évaporation lente de l'eau, après quelques jours les premiers cristaux transparents apparaissent (740 mg, Rdt. : 65 %).

K₆Zr₂(C₂O₄)₇·4H₂O

Analyse chimique (KBr cm⁻¹):

Formule brute K₆Zr₂C₁₄O₃₂H₈ :

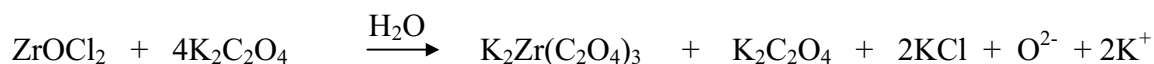
Calculé: C: 15.21 % K: 21.23 % Zr: 16.51 % H: 0.78 %

Trouvé: C: 14.85% K: 20.56% Zr: 17.21 % H: 0.70 %

Analyse Infra-Rouge (KBr, cm⁻¹)

1720 (F), 1699(F), 1390(F), 1380 (m), 1269(s), 907(m), 822(m)

Synthèse de K₂Zr(C₂O₄)₃·6H₂O



Le composé K₂Zr(C₂O₄)₃·6H₂O est synthétisé dans l'eau. Nous dissolvons de l'oxalate potassium monohydraté (4 mmol, 740 mg) dans 10 ml d'eau. Nous préparons une solution de d'oxychlorure de zirconium hexahydraté (1 mmol, 332 mg) dans 10 ml d'eau. Celle-ci est ajoutée sous agitation à la solution d'oxalate. Nous concentrons la solution par

évaporation lente de l'eau, après quelques jours les premiers cristaux apparaissent (m = 254 mg, Rdt.: 60 %)

$K_2Zr(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$

Analyse chimique (KBr cm^{-1}):

Formule brute $K_2ZrC_6O_{18}H_{12}$:

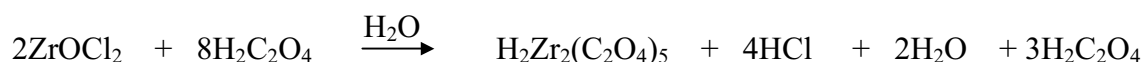
Calculé: C: 13.31 % K: 14.44 % Zr: 16.84 % H: 2.23 %

Trouvé: C: 14.04 % K: 13.80 % Zr: 17.57 % H: 2.11 %

Analyse infrarouge

1684(F), 1546(F), 1390(F), 1355(m), 1253(s), 839(m), 822(m)

Synthèse de $H_2Zr_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$



Le composé $H_2Zr_2(C_2O_4)_5 \cdot 5H_2O$ est synthétisé dans l'eau. Nous dissolvons de l'acide oxalique monohydraté (4 mmol, 504 mg) dans 10 ml d'eau. Nous préparons une solution d'oxychlorure de zirconium hexahydraté (1 mmol, 332 mg) dans 10 ml d'eau. Celle-ci est ajoutée sous agitation à la solution d'acide oxalique. La solution est concentrée par évaporation lente de l'eau, après quelques jours les premiers cristaux transparents apparaissent (m = 478 mg, Rdt : 62 %)

$H_2Zr_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$

Analyse chimique:

Formule brute $Zr_2C_{10}O_{28}H_{18}$:

Calculé: C: 15.83 % Zr: 24.05 % H: 1.06 %

Trouvé: C: 16.02 % Zr: 24.78 % H: 0.98 %

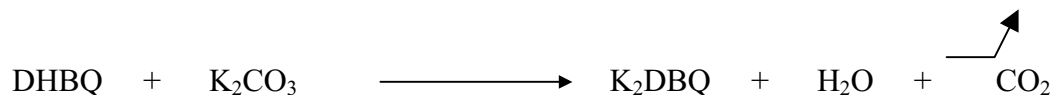
Analyse Infrarouge (KBr cm^{-1}):

1690(F), 1406(F), 1289(F), 908(m), 807(m)

Synthèse de $K_4Zr(C_6H_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$

Nous avons séparé la synthèse en trois étapes distinctes :

1^{ère} étape : Préparation de K_2DBQ :



Nous préparons dans un premier temps le sel de potassium de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Pour cela nous préparons une suspension de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (4 mmol, 560 mg) dans 10 ml d'eau, sous agitation. Additionner à cette suspension du carbonate de potassium (4 mmol, 552 mg) (chauffer le bain à 50 ° C pour faciliter la réaction). Au fur et à mesure de l'addition, on observe une effervescence due à la formation de CO_2 ainsi que la dissolution de la suspension dans l'eau, pour donner une solution rouge très sombre. Agiter jusqu'à disparition de l'effervescence et dissolution du solide. K_2DBQ n'est pas isolé mais cette solution est utilisée directement dans la 3^{ème} étape.

2^{ème} étape : Préparation de $Zr(DBQ)_2$:



Dans un ballon de 100 ml nous dissolvons dans un mélange eau/ethanol (20 ml /30 ml) sous agitation de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (2 mmol, 280 mg) (si la poudre ne se dissout pas chauffer un peu à 60 ° C par exemple). Lorsque la poudre est totalement dissoute, nous additionnons une solution de $ZrOCl_2$ (1 mmol, 332 mg) dans 5 ml d'eau. Un précipité rougeâtre apparaît, l'agitation est maintenue pendant 30 min pour que la précipitation soit totale.

3^{ème} étape : Cristallisation du $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$



A la suspension de $Zr(DBQ)_2$ obtenue ci-dessus, nous ajoutons la solution aqueuse de K_2DBQ préparée lors de la première étape. Nous portons le mélange à $80\text{ }^\circ\text{C}$, toujours sous agitation, pendant environ 2 heures ; le précipité se dissout et donne une solution rouge très foncé. Nous récupérons la solution (qui doit être parfaitement limpide), et évaporons le solvant à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'environ 10% du volume initial. Nous transvasons la solution dans un bécher et laissons reposer au réfrigérateur. Après quelques heures, une poudre cristalline rouge sombre apparaît. Nous filtrons, lavons avec de l'éthanol et séchons sous vide. ($m = 700\text{ mg}$, Rdt : 75 %)

$K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$

Analyse chimique :

Formule brute $K_4ZrC_{24}O_{25}H_{20}$:

Calculé: C: 31.13% K: 16.89 % Zr: 9.85% H: 2.39 %

Trouvé: C: 33.15% K: 16.68 % Zr: 8.16 % H: 2.51 %

Analyse Infrarouge (KBr cm^{-1}):

1614(F), 1546(F), 1390(F), 1355(m), 1253(s), 839(m), 822(m)

$K_4Zr(CA)_4 \cdot 9H_2O$

La synthèse du $K_4Zr(CA)_4 \cdot 9H_2O$ est identique à celle de $K_4Zr(DBQ)_4 \cdot 9H_2O$ mais avec l'acide choranilique. La couleur de la poudre cristalline obtenue est violette ($m = 610\text{ mg}$, Rdt.:51 %)

.

Analyse chimique :

Formule brute $K_4ZrC_{24}O_{25}Cl_8H_{18}$:

Calculé: C: 23.29 % K: 12.64 % Zr: 7.37 % H: 1.47 %

Trouvé: C: 22.79 % K: 13.10 % Zr: 6.70 % H: 1.72 %

Analyse Infrarouge (KBr cm^{-1}):

1654(m), 1620(m), 1536(F), 1363(F), 1321(m), 1009(m), 849(m), 835(m), 574(m)

IV. Synthèse des architectures hétérométalliques

Synthèse de $K_2CdU(C_2O_4)_4 \cdot 9H_2O$:

La cristallisation du composé se fait par diffusion lente dans un tube en forme de H. Tout d'abord, nous préparons 0.4 mmol de $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ suivant le mode opératoire décrit auparavant. Nous préparons une suspension de $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.4 mmol, 200 mg) dans 7 ml d'eau. Nous ajoutons à cette suspension une solution de $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (0.8 mmol, 150 mg) dans 5 ml d'eau. La suspension vert clair donne ensuite une solution verte avec des irisations roses. Nous chauffons à 80 °C pour accélérer la dissolution. Lorsque la solution est limpide, nous la laissons reposer jusqu'à qu'elle revienne à température ambiante. Pour le tube en H, nous mettons d'un côté la solution de $K_4U(C_2O_4)_4$ dans l'eau et de l'autre, $Cd(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0.4 mmol, 120 mg) dans 5 ml d'eau. Le solvant de diffusion est l'eau. Après 3 semaines, les premiers cristaux apparaissent (m = 160 mg, 50 %).

Analyse chimique :

Formule brute : $K_2UCdC_8O_{25}H_{18}$

Calculé : C : 10.19 % H : 1.92 % K : 8.29 % Cd : 11.92 %

Trouvé : C : 10.35 % H : 2.11 % K : 7.83 % Cd : 11.47 %

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1})

3467(s), 1660(F), 1450 (m), 1435(m), 1299 (m), 900 (f), 800 (m), 482 (m).

Synthèse de $K_2Mg_2U_2(C_2O_4)_7 \cdot 11H_2O$:

$K_4U(C_2O_4)_4$ est synthétisé à partir du $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,4 mmol, 200 mg) et de l'oxalate de potassium (0,8 mmol, 150 mg) dans 12 ml d'eau à 80°C. Nous obtenons une solution verte dans laquelle nous ajoutons, à 80 °C, du $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,4 mmol, 120mg) dissous dans 2 ml d'eau . La réaction est refroidie et de l'éthanol est ajouté par diffusion lente. Après 7 jours, nous obtenons des cristaux verts. (m = 152 mg, Rdt.: 27 %)

Analyse chimique

Formule brute : $K_2Mg_2U_2C_{14}O_{39}H_{22}$

Calculé : C : 11.87 % H : 1.56 % Mg : 3.44 % U : 33.59 %

Trouvé : C : 11.81 % H : 1.36 % Mg : 3.11 % U : 34.01 %

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

3447 (F), 1654 (F), 1420 (m), 1362 (m), 1320(m), 1264(f), 900(f), 806 (f), 487(l)

Synthèse de $\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

La cristallisation du composé se fait par diffusion lente dans un tube en forme de H. Nous préparons d'un côté 0.4 mmol de $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ suivant le mode opératoire décrit auparavant.

Pour le tube en H nous mettons d'un côté la solution de $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ dans l'eau et 0.4 mmol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2$ dans l'eau de l'autre. Après 3 semaines, les premiers cristaux en forme de plaquettes sont séparés d'un précipité blanc correspondant au $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

$\text{KGdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Analyse chimique

Formule brute : $\text{KGdUC}_8\text{O}_{16}\text{H}_{18}$:

Calculé : C : 11.41 % H : 1.92 %

Trouvé : C : 11.35 % H : 1.02 %

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

3436 (F), 1637 (F), 1320 (m), 1219 (m), 1264(f), 900(f), 806 (f), 487(f)

$\text{NH}_4\text{GdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Analyse chimique

(nous n'avons pu réaliser d'analyse chimique car la quantité de cristaux obtenus était trop faible)

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

3447 (F), 1645 (F), 1320(m), 1219 (m), 1086(f), 900(f), 807 (f), 679(f)

Synthèse de $\text{K}_2\text{MnZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Une solution aqueuse (10 ml) de $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.345 g, 0.5 mmol) est préparée et chauffée à 80 °C. Nous ajoutons à cette solution transparente une solution aqueuse (2 ml) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.18 g, 0.5 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 30 mn et raenée à température ambiante. Une cristallisation par diffusion lente d'alcool permet d'obtenir des cristaux après une nuit ($M = 290$ mg, $Y = 41$ %).

Analyse chimique

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_{24}\text{K}_2\text{MnZr}$

Calculé : C : 13.34 % H : 2.24 % K : 10.85 % Mn : 7.62 % Zr : 12.66 %

Trouvé : C : 13.11 % H : 2.04 % K : 11.11 % Mn : 7.41 % Zr : 12.37 %

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

3587 (F), 3491 (F), 1663 (F), 1457 (F), 1372 (m), 1337(f), 1301 (f), 1122 (f), 917 (m), 808 (F)

Synthèse du $\text{Ba}[\text{KUO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La synthèse du $\text{Ba}[\text{KUO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se fait par voie hydrothermale. Nous préparons une solution aqueuse de $\text{K}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ (0.4 mmol dans 15 ml d'eau) suivant le protocole décrit précédemment. A cette solution est ajouté du BaCl_2 (0.8 mmol, 170 mg) dans l'eau. Un précipité blanc apparaît immédiatement correspondant au polymère $\{\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)\}_n$. Le volume de la solution est amené à 100 ml, nous la mettons dans une enceinte fermée, que nous fermons. Nous chauffons à 140 °C, et nous laissons réagir pendant 24 heures sous agitation. Après cette journée de réaction, nous refroidissons lentement le milieu réactionnel, (10 °C/heure) puis nous récupérons les cristaux jaunes ($m = 390$ mg, Rdt. : 40 %).

Analyse chimique :

Formule brute : $\text{BaK}_2\text{U}_2\text{C}_8\text{O}_{24}\text{H}_8$

Calculé : U: 40.35 % Ba: 11.64 % C: 8.14% K: 6.63 % H: 0.68 %

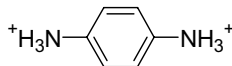
Trouvé : U: 38.32 % Ba: 12.29 % C: 8.24% K: 6.36 % H: 0.75 %

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

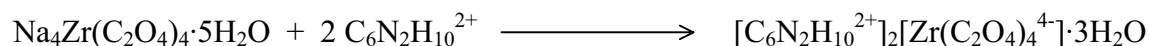
1654(F), 1409 (m), 1279 (m), 907 (F), 679(l)

V. Synthèse des architectures hybrides

Synthèse du [(*p*-phénylènediammonium)₂(Zr(C₂O₄)₄)]



p-phénylènediammonium: C₆H₁₀N₂²⁺



L'eau utilisée dans cette expérience est préalablement dégazée et toute la réaction se déroule sous atmosphère d'azote. Dans un schlenk, nous dissolvons du Na₄Zr(C₂O₄)₄·5H₂O (0.4 mmol, 275 mg) dans 10 ml d'eau. Parallèlement, dans un autre schlenk, nous dissolvons de la *p*-phénylènediamine (0.8 mmol, 110 mg) dans 5 ml d'eau. Nous ajoutons à cette solution quelques gouttes de HCl concentré, pour protoner la diamine, jusqu'à que le pH de la solution devienne acide (pH entre 4 et 5). La solution de diammonium est additionnée lentement à la solution contenant la brique. Un précipité blanc apparaît immédiatement au fur et à mesure de l'addition. Nous ajoutons 10 ml d'eau à la solution puis nous chauffons à 100 °C pour dissoudre la suspension. Lorsque la solution est limpide nous arrêtons le chauffage puis nous laissons reposer. Un solide cristallin apparaît lors de ce refroidissement lent. Nous récupérons la solution par filtration et nous séchons sous vide (m = 240 mg, Rdt. : 80 %).

[(*p*-phénylènediammonium)₂(Zr(C₂O₄)₄)]

Analyse chimique :

Formule brute: ZrC₂₀N₄O₁₉H₂₆

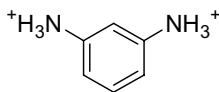
Calculé: C: 33.47 % N: 7.81 % Zr: 12.71 % H: 3.65 %

Trouvé: C: 34.01 % N: 8.12 % Zr : 11.70 % H : 3.47 %

Analyse infrarouge (KBr cm⁻¹):

2646(m), 2581(m), 1711(F), 1684(F), 1574(m), 1515(m), 1498(m), 1405(m), 1296(m), 1259(f), 1233(f), 911(f), 824(f), 808(F)

Le [(*m*-phénylènediammonium)₂(Zr(C₂O₄)₄)]



m-phénylènediammonium

La synthèse du composé [(*m*-phénylènediammonium)₂(Zr(C₂O₄)₄)] est identique à celle du [(*p*-phénylènediammonium)₂(Zr(C₂O₄)₄)]. Là aussi les cristaux sont obtenus lors du refroidissement (m= 228 mg, Rdt. : 78 %).

Analyse chimique :

Formule brute: ZrC₂₀N₄O₂₀H₂₈

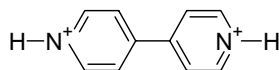
Calculé: C: 32.65 % N: 7.62 % Zr: 12.40 % H: 3.84 %

Trouvé: C: 32.87 % N: 7.90 % Zr: 11.42 % H: 3.57 %

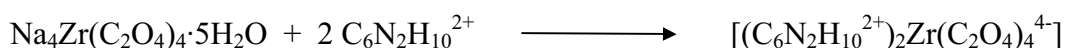
Analyse infrarouge (KBr cm⁻¹):

2646(m), 2581(m), 1711(F), 1684(F), 1574(m), 1515(m), 1498(m), 1405(m), 1296(m), 1259(f), 1233(f), 911(f), 824(f), 808(m)

Le [(4,4'-bispyridinium)₂Zr(C₂O₄)₄]



4,4'-bispyridinium: C₆N₂H₁₀²⁺



Dans un ballon nous dissolvons dans 10 ml d'eau du Na₄Zr(C₂O₄)₄·5H₂O (0.4 mmol, 275 mg). Parallèlement, dans un autre ballon, nous dissolvons la 4,4'-bipyridine (0.8 mmol, 90 mg) dans 5 ml d'eau. Nous ajoutons à cette solution quelques gouttes de HCl concentrée, pour protoner la bipyridine, jusqu'à ce que le pH de la solution devienne acide (pH entre 4 et 5). La bipyridine devient soluble dans l'eau.

La solution de bipyridinium est additionnée lentement à la solution contenant la brique. Une poudre cristalline apparaît immédiatement. Cette poudre ne peut être dissoute par chauffage ou par dilution (m = 243 mg, Rdt. : 79 %) . Pour obtenir des cristaux nous avons préparé un tube à essai. D'une part une solution de K₄Zr(C₂O₄)₄·5H₂O (0.1 mmol, 70

mg) dans 5 ml d'eau d'autre part la bipyridine (0.2 mmol, 24 mg) protonée (avec une goutte de HCl) dans un mélange eau/éthanol (5 ml / 2ml).

Analyse chimique :

Formule brute: $ZrC_{28}N_4O_{16}H_{20}$:

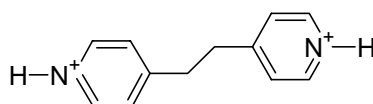
Calculé: C: 32.65 % N: 7.62 % Zr: 12.40 % H: 3.84 %

Trouvé: C: 32.87 % N: 7.90 % Zr: 11.42 % H: 3.57 %

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

3098(m), 3054(m), 1716(F), 1684(F), 1632(m), 1592(m), 1492(m), 1471(m), 1410(m), 1359(m), 1292(m), 1267(m), 788(F)

Le [(4,4'-dipyridilium-éthane) $_2$ (Zr(C $_2$ O $_4$) $_4$)]



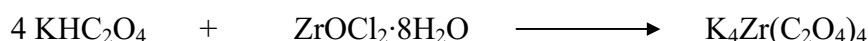
1,2-bis(4-pyridyl)éthane

1^{ère} étape :



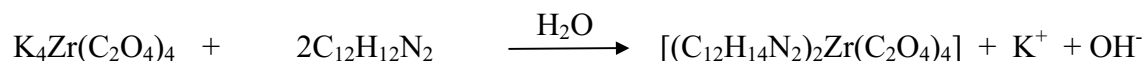
Dans un ballon, on dissout sous agitation 1 mmol d'acide oxalique (1 mmol, 126 mg) dans 10 ml d'eau. On ajoute ensuite, toujours sous agitation, l'hydroxyde de potassium (1 mmol, 56 mg). On observe la dissolution de la poudre et on obtient une solution transparente.

2^{ème} étape :



On ajoute ensuite le $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0.025 mmol, 80 mg) sous forme de poudre à la solution précédente. On observe la dissolution de la poudre nouvellement introduite.

3^{ème} étape :



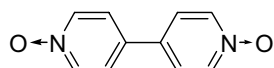
Parallèlement, on dissout dans un bécher, sous agitation, 0.5 mmol de 1,2-bis(4-pyridyl)éthane (92 mg) dans 10 ml d'eau. On obtient alors une solution transparente. On additionne maintenant, à l'aide d'une pipette Pasteur, la solution obtenue précédemment (contenant la 1,2-bis(4-pyridyl)éthane) à celle contenant la brique oxalate $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$. La solution reste transparente et on évapore le solvant (ici l'eau) jusqu'à que le volume de la solution atteigne 10 à 20 % de son volume initial (apparition d'une poudre blanche sur les parois du ballon). On laisse enfin reposer la solution. Les cristaux apparaissent après une nuit (Rdt : 20 %)

L'analyse chimique est en cours

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

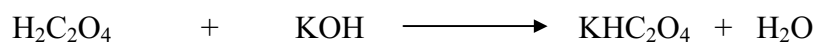
3197(m), 2896(m), 2818(m), 1711(s), 1682(s), 1634(s), 1604(m), 1505(m), 1401(m), 1292(m), 1250(m), 1191(m)

Le [(4,4'-N, N'-diOxybipyridine) $_2$ Zr(C $_2$ O $_4$) $_4$]



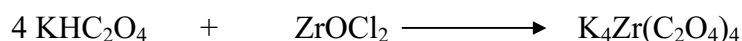
N, N'-diOxybipyridine, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$,

1^{ère} étape :



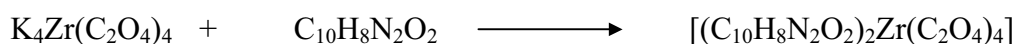
Dans un ballon, nous dissolvons sous agitation de l'acide oxalique (0.5 mmol, 63 mg) dans 10 ml d'eau. Nous ajoutons ensuite, toujours sous agitation, de l'hydroxyde de potassium (0.5 mmol, 28 mg). On obtient une solution transparente.

2^{ème} étape :



Nous ajoutons ensuite du $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.125 mmol, 40 mg) sous forme de poudre, qui se dissout rapidement.

3^{ème} étape :



Parallèlement, nous mélangeons dans un bécher, sous agitation, 0.25 mmol de N, N'-diOxybipyridine (0.25 mmol, 48 mg) avec 5 ml d'eau. Nous obtenons alors une solution transparente. Nous additionnons, à l'aide d'une pipette Pasteur, la solution obtenue précédemment (contenant la N, N'-diOxybipyridine) à celle contenant la brique oxalate $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$. La solution reste transparente et nous évaporons le solvant (ici l'eau) jusqu'à que le volume de la solution atteigne 10 à 20 % de son volume initial (apparition d'une poudre blanche sur les parois du ballon). On laisse enfin reposer la solution une nuit. Nous récupérons ensuite la poudre cristalline blanche (50 mg, Rdt: 53 %)

Analyse chimique :

Formule brute: $\text{KZrC}_{18}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{H}_{23}$

Calculé: K: 4.35 % C: 37.46 % N: 6.24 % Zr: 10.16 % H : 2.58 %

Trouvé: K: 4.42 % C :38.01 % N: 6.07 % Zr :10.21 % H : 2.70 %

Analyse infrarouge (KBr cm^{-1}):

2646(m), 2581(m), 1711(s), 1684(s), 1574(m), 1515(m), 1498(m), 1405(m), 1296(m), 1259(f), 1233(f), 911(f), 824(f), 808(m)

Références

- [1] F.A. Johnson, E. M. Larsen, *Inorg. Synth.*, **1964**, 8, 34
- [2] M. C. Favas, D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 571.
- [3] L. Manzer, *Inorg. Chem.*, **1977**, 26, 525
- [4] Bee-Lean Ooi, T. Shihabara, G. Sakane, Kum-Fun Mok, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 206, 103

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif la validation d'une nouvelle approche pour la construction d'architectures supramoléculaires nanoporeuses fondée sur l'association entre des complexes-ligands tétraédriques avec des modules complémentaires ions métalliques ou cations organiques.

Nous avons pu synthétiser plusieurs architectures poreuses hétérométalliques par association de briques tétraédriques avec des ions de métaux. Nous montrons que les caractéristiques de l'architecture poreuse formée découlent directement de la nature de la brique ainsi que de l'ion métallique auquel celle-ci est associée. La composition, mais aussi la dimensionnalité, la topologie et enfin la taille des pores sont aussi modulées.

Toutefois, cette approche a des limites. Le problème majeur auquel nous avons été confrontés est la labilité des ligands de la brique préformée au vu de sa dissociation en présence d'un autre ion. Nous avons mis en évidence la fragilité de la brique au travers des caractérisations de composés issus de sa dégradation. Ceux-ci révèlent l'absence, dans ces composés, de l'ion métallique de la brique et confirment les problèmes de labilité.

Afin de contourner ce problème, nous avons été amenés à explorer une autre approche. Elle consiste à associer nos briques moléculaires non plus à des ions métalliques, mais à des cations organiques. Les liaisons hydrogène qui s'établissent entre ces deux modules complémentaires ont permis de générer de nouvelles architectures hybrides. Au travers de cinq nouvelles structures, nous confirmons la validité et les potentialités de cette approche. Une des limitations que nous avons rencontrée est l'interpénétration des réseaux ce qui limite dramatiquement la porosité. Cependant, de par les possibilités et la flexibilité que nous offrent cette voie, elle ouvre des perspectives très prometteuses pour l'élaboration de structures poreuses.

Une étude des caractéristiques de nos architectures supramoléculaires montre que celles-ci présentent des propriétés de sorption. En particulier, nous avons mis en évidence les points suivants :

- ✓ Les structures synthétisées sont aisément déshydratées à des températures relativement douces. Les molécules d'eau quittent les canaux aux environs de 100 °C.
- ✓ Cette déshydratation est, soit sans effet sur le squelette de l'architecture, soit accompagnée par une transition structurale. Cette évolution structurale est possible car les édifices sur lesquels nous avons travaillé sont flexibles. Nous avons mis en évidence, par diffraction des rayons X sur un monocristal, une contraction des canaux lorsque les molécules d'eau sont évacuées.
- ✓ Tous ces matériaux présentent des propriétés d'adsorption : soit de par les surfaces spécifiques élevées qu'ils présentent, soit en raison de la flexibilité de leurs réseaux qui leur permet d'adsorber des molécules telles que l'eau, le méthanol ou l'éthanol. Cette dernière caractéristique nous amène à comparer ces composés à des éponges.
- ✓ Enfin, nous montrons que ces architectures poreuses sont susceptibles d'adsorber H₂. C'est le cas pour Co₂Mo(CN)₈ qui adsorbe environ 0.75 %/g de dihydrogène.

Cette thèse a débuté avec la conception des briques. Celles-ci ont été synthétisées puis associées avec des métaux pour générer des architectures hétérométalliques nanoporeuses. Ensuite, pour pallier le problème de labilité, nous avons été amené à envisager une alternative en synthétisant des architectures hybrides. Enfin, nous avons exploré les différentes propriétés diverses des composés que nous avons synthétisés. Cette thèse nous a permis de suivre toute la vie d'un matériau, depuis sa conception, sa naissance, à l'étude de la propriété.

Annexes

Annexe A : Fiches toxicologiques

Fiches toxicologiques de l'I.N.R.S. (Institut National Recherche et Sécurité)

Acide oxalique dihydraté :

Acide éthanedioïque

HOOC-COOH, 2H₂O

N° CAS : 144-62-7, N° CEE : 607-006-00-8

Masse moléculaire : 126.07 g.mol⁻¹

Risques	Risques et symptômes	Précautions	Premiers secours ; agents d'extinctions
<i>Incendie, Explosion</i>	L'acide oxalique, sous forme de poussières en suspension dans l'atmosphère peut être à l'origine d'incendie et d'explosions	Eviter les endroits, dans lesquels il existe des risques d'explosion	Extinction à l'eau pulvérisée. Protection respiratoire
<i>Peau et yeux</i>	Lésions cutanées oculaires caustiques	Eviter le contact avec les yeux et la peau	Laver immédiatement à grande eau. Si la contamination cutanée est peu étendue, application répétée de gel de calcium
<i>Ingestion</i>	L'acide oxalique en solution concentrée est un caustique puissant. Douleurs buccales, rétrosternales, et abdominales. Vomissements fréquents Irritation des	Ne pas ingérer. Ne pas boire, ne pas manger dans le laboratoire	Ne pas tenter de faire vomir. En attendant les secours faire ingérer des ampoules de chlorure de calcium à 5 %.
<i>Inhalation</i>	muqueuses oculaires et respiratoires. Oedème pulmonaire possible	Eviter l'inhalation de poussières ou aérosols	Retirer la personne de la zone polluée

Récupération	Stockage	Conditionnement
Eviter tout rejet de l'acide oxalique dans les égouts. Conserver les déchets contenant de l'acide oxalique dans des récipients étanches spécialement destinés à cet effet	Stocker l'acide oxalique dans les locaux frais, ventilés, à l'abri des rayons solaires et de toute source de chaleur	

Aspect physique, apparence : cristaux translucides, incolores, partiellement solubles dans l'eau et certains solvants comme l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.

Valeur limite d'exposition : Valeur limite d'exposition dans l'air des locaux, fixée par le Ministère du Travail, qui correspond à 1mg/m³.

Voies d'exposition : La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation, à travers la peau et par ingestion

Risques d'inhalation : L'évaporation à 20 °C est négligeable ; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement

Effets des expositions de courte durée : La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.

Propriétés physiques

Se décompose à 160 °C, en acide formique, monoxyde et dioxyde de carbone. Densité relative (eau =1) :1.901. Soluble dans l'eau.(12.5 % en poids à 25 °C).

Nitrate de cadmium hydraté


Nitrate de cadmium

 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

N° CAS: 10325-94-7

Masse moléculaire : 308.48 g.mol⁻¹

Risques	Risques et symptômes	Précautions	Premiers secours ; agents d'extinctions
<i>Incendie, Explosion</i>	Le nitrate de cadmium est un oxydant puissant qui peut réagir violemment avec les substances organiques facilement combustibles et les produits réducteurs	Eviter les endroits, dans lesquels il existe des risques d'explosion et le contact avec des substances organiques et des produits réducteurs	Extinction à l'eau pulvérisée. Protection respiratoire
<i>Peau et yeux</i>	Irritation intense	Eviter le contact avec les yeux et la peau	Laver immédiatement à grande eau.
<i>Ingestion</i>	L'ingestion de sels de Cadmium est suivie de troubles digestifs intenses : nausées, vomissements, diarrhées	Ne pas ingérer. Ne pas boire, ne pas manger dans le laboratoire	Tenter de faire vomir si le sujet est parfaitement conscient.
<i>Inhalation</i>	CANCERIGENE !! Irritation intense des voies respiratoires (toux, douleurs thoraciques)	Eviter l'inhalation de poussières. Essayer de travailler en milieu humide	Retirer la personne de la zone polluée

Récupération	Stockage	Conditionnement
Eviter tout rejet de sel de Cadmium dans les égouts. Conserver les déchets dans des récipients clos spécialement prévus à cet effet	Stocker les produits dans les locaux spéciaux à l'écart des produits incompatibles	 symbole T ⁺ Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires

Aspect physique, Apparence : cristaux translucides, incolores, très solubles dans l'eau, l'éthanol, les acides dilués et l'ammoniaque.

Valeur limite d'exposition : Valeur limite d'exposition dans l'air des locaux, fixée par le ministère du Travail, qui correspond à 0.05 mg/m³.

Voies d'exposition : La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation, à travers la peau et par ingestion.

Risques d'inhalation : L'évaporation à 20 °C est négligeable ; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement.

Effets des expositions de courte durée : La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.

Propriétés physiques

Point de fusion 59 °C. Point d'ébullition à la pression atmosphérique. Densité relative (eau =1) : 2.45. Soluble dans l'eau.(à 20 °C 150 g dans 100 ml).

Nitrate d'uranyl hexahydraté


Nitrate d'uranyl, oxynitrate d'uranium

 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

N° CAS: 10102-06-4

Masse moléculaire : 502.13 g.mol⁻¹

Risques	Risques et symptômes	Précautions	Premiers secours; agents d'extinctions
<i>Incendie, Explosion</i>	Ce produit est inflammable dans les conditions suivantes: Peut s'enflammer au choc ou par friction.	Eviter les endroits, dans lesquels il existe des risques d'explosion et le contact avec des substances organiques et des produits réducteurs	Extinction à l'eau
<i>Peau et yeux</i>	Ce produit peut être absorbé par la peau	Eviter le contact avec les yeux et la peau	Laver immédiatement à grande eau.
<i>Ingestion</i>	Certains isotopes sont radioactifs. Les particules émises sont de type alpha et bêta. Animal: atteinte rénale. Atteintes pulmonaires (pneumoconiose) et sanguines possibles; dommages hépatiques possibles	Ne pas ingérer. Ne pas boire, ne pas manger dans le laboratoire	Faire boire une grande quantité d'eau. Tenter de faire vomir si le sujet est parfaitement conscient.
<i>Inhalation</i>	Irritation intense des voies respiratoires (toux, douleurs thoraciques)	Eviter l'inhalation de poussières. Essayer de travailler en milieu humide	En cas d'inhalation amener la personne dans un endroit aéré.

Récupération	Stockage	Conditionnement
Eviter tout rejet de sel d'uranium dans les égouts. Conserver les déchets dans des récipients clos spécialement prévus à cet effet	Stocker les produits dans les locaux spéciaux à l'écart des produits incompatibles	 symbole T ⁺ Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires

Aspects physique, Apparence : solide cristallin jaune inodore. Très soluble dans l'eau.

Valeur limite d'exposition : Valeur limite d'exposition dans l'air des locaux, fixée par le ministère du Travail, qui correspond à 0.05 mg/m³.

Voies d'exposition : La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation, à travers la peau et par ingestion.

Risques d'inhalation : L'évaporation à 20 °C est négligeable ; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement.

Effets des expositions de courte durée : La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.

Propriétés physiques


Point de fusion 59 °C. Point d'ébullition à la pression atmosphérique. Densité relative (eau =1) : 2.45. Soluble dans l'eau.(à 20 °C 150 g dans 100 ml).

p-phénylènediamine

1,4-Benzènediamine, 1,4-Diaminobenzène, p-Phénylènediamine, 4-Aminoaniline

C₆H₈N₂/C₆H₄(NH₂)₂Masse moléculaire : 108.14 g.mol⁻¹

Risques	Risques et symptômes	Précautions	Premiers secours agents d'extinctions
<i>Incendie, Explosion</i>	Combustible. Emission de fumées (ou de gaz) irritantes ou toxiques lors d'incendie. Risques d'incendie et d'explosion au contact des agents oxydants forts.	PAS de flammes nues.	Poudre, eau pulvérisée, mousse, dioxyde de carbone.
<i>Peau et yeux</i>	Rougeur. Troubles de la vue. Perte même permanente de la vue.	Gants de protection. Vêtements de protection. Lunettes à coques, ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche. Consulter un médecin.
<i>Ingestion</i>	Douleurs abdominales. Bleuissement des ongles ou des lèvres. Bleuissement de la peau. Vomissements. Faiblesse. Convulsions. Coma. Mort.	Ne pas ingérer. Ne pas boire, ne pas manger dans le laboratoire	Faire boire une grande quantité d'eau.
<i>Inhalation</i>	Irritation intense des voies respiratoires (toux, douleurs thoraciques)	Eviter l'inhalation de poussières. Essayer de travailler en milieu humide	En cas d'inhalation amener la personne dans un endroit aéré.

Déversement et fuites	Stockage	Conditionnement
Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients; si approprié, humidifier d'abord afin d'éviter la formation de poussière. Recueillir soigneusement les résidus, puis emporter en lieu sûr.	Séparer des oxydants forts, des aliments et des produits alimentaires. Conserver à l'abri de la lumière.	 symbole T Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires

Aspect physique, apparence : Cristaux blancs légèrement rouges. Deviennent sombre au contact de l'air.

Dangers chimiques: La substance se décompose en chauffant fortement et en brûlant , produisant des fumées toxiques (des oxydes d'azote). La substance est un réducteur fort et réagit violemment avec les oxydants.

Valeur limite d'exposition : TLV: 0.1 mg/m³ (ACGIH 1995-1996).

Voies d'exposition : La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation, à travers la peau et par ingestion.

Risques d'inhalation : L'évaporation à 20 °C est négligeable ; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement.

Effets des expositions de courte durée : L'inhalation de la poussière peut causer des réactions asthmatiformes (voir Notes). La substance peut avoir des effets sur le sang: méthémoglobinémie , entraînant l'apparition de cyanose et une défaillance rénale lors d'ingestion. Exposition longue durée peut provoquer l'asthme et une sensibilisation cutanée.

Propriétés physiques

Point de fusion 59 °C. Point d'ébullition à la pression atmosphérique. Densité relative (eau =1) : 2.45. Soluble dans l'eau.(à 20 °C 150 g dans 100 ml).

Annexe B : Analyses thermogravimétriques:

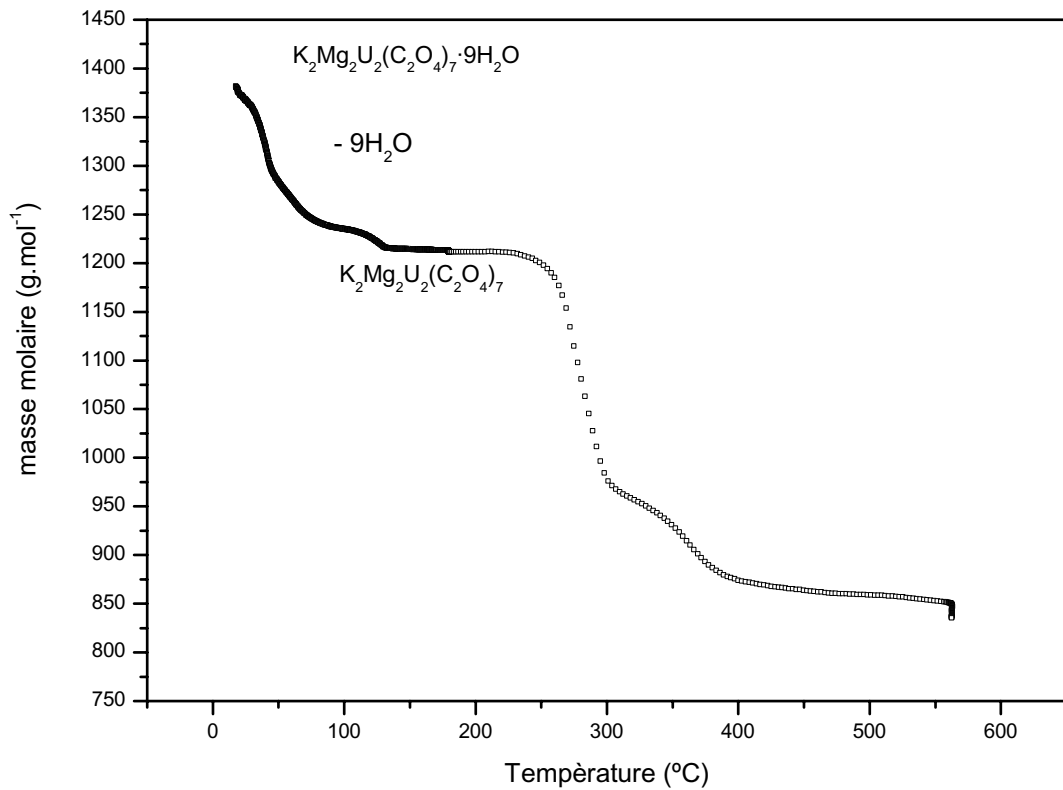


Figure B.1: Analyse thermogravimétrique du composé $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

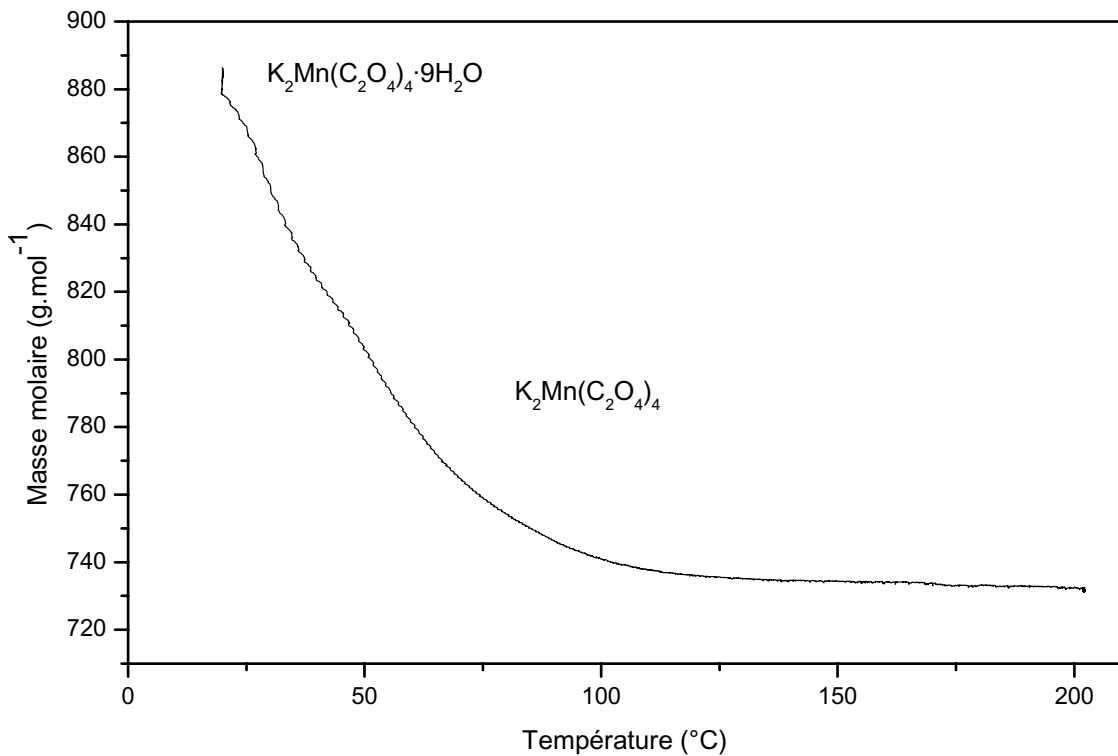


Figure B.2: Analyse thermogravimétrique du composé $\text{K}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

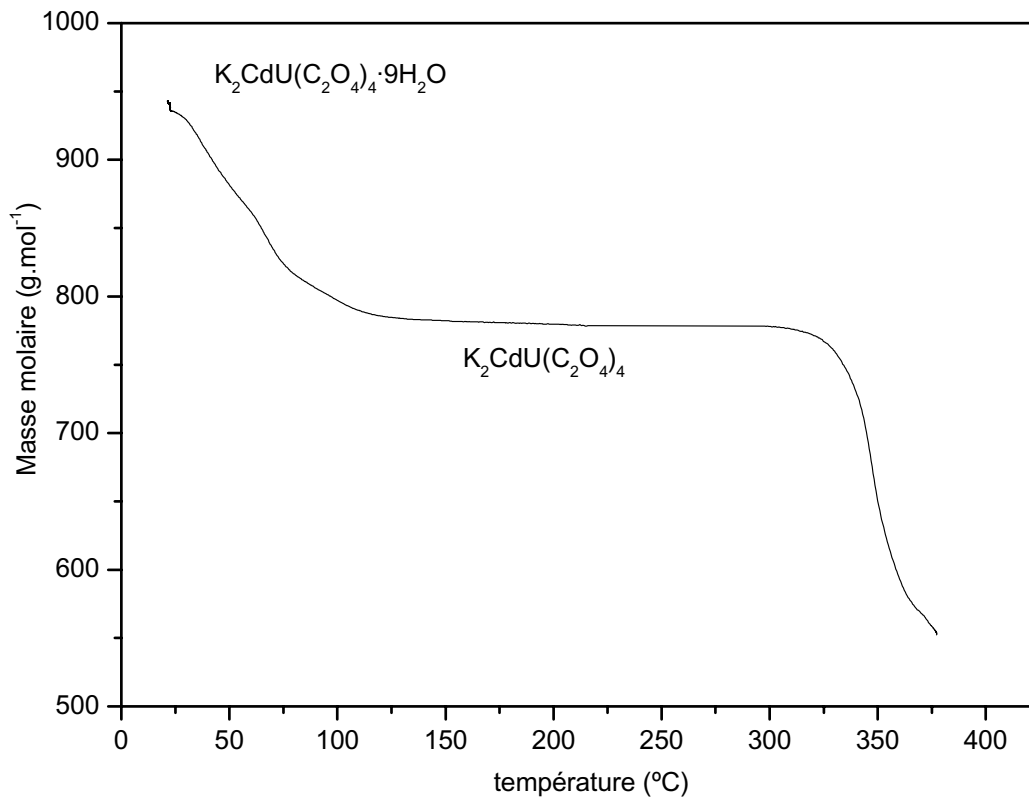


Figure B.3: Analyse thermogravimétrique du composé $\text{K}_2\text{CdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

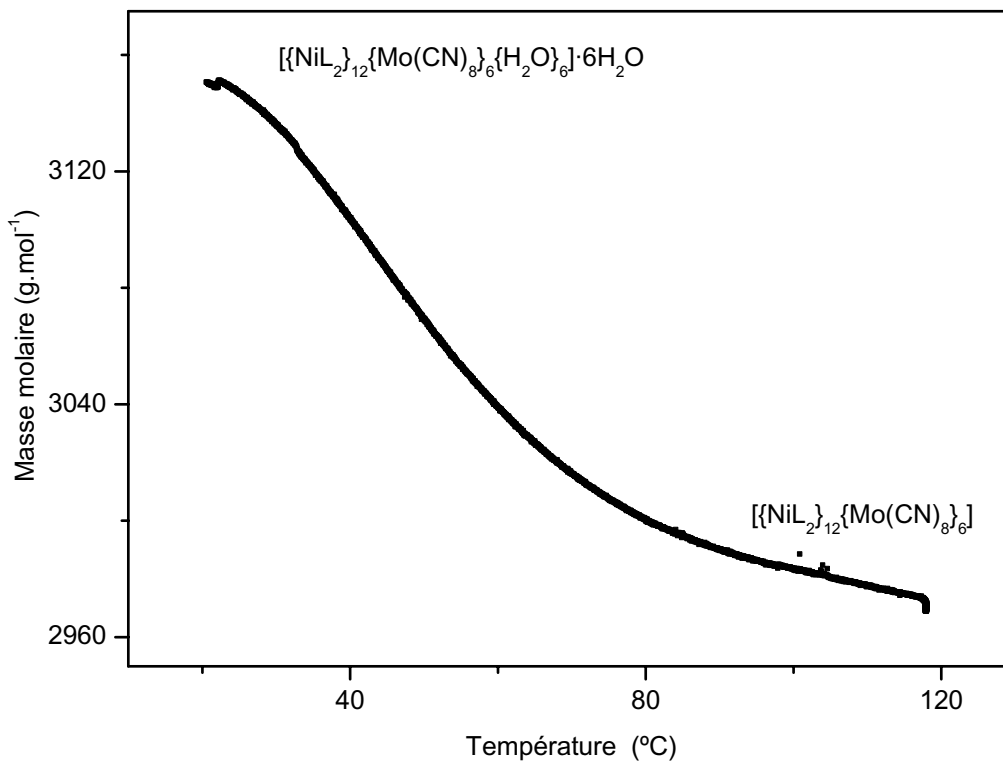


Figure B.4: Analyse thermogravimétrique du composé $[\text{NiL}_2]_{12}[\text{Mo}(\text{CN})_8]_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Annexe C : Diffractogrammes à différentes températures

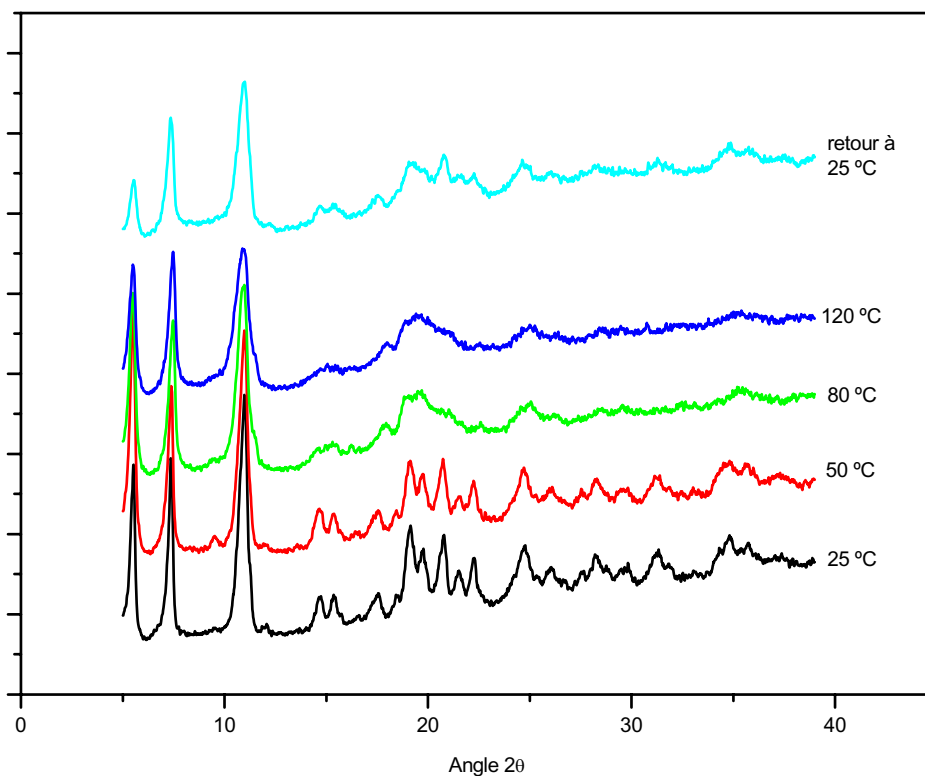
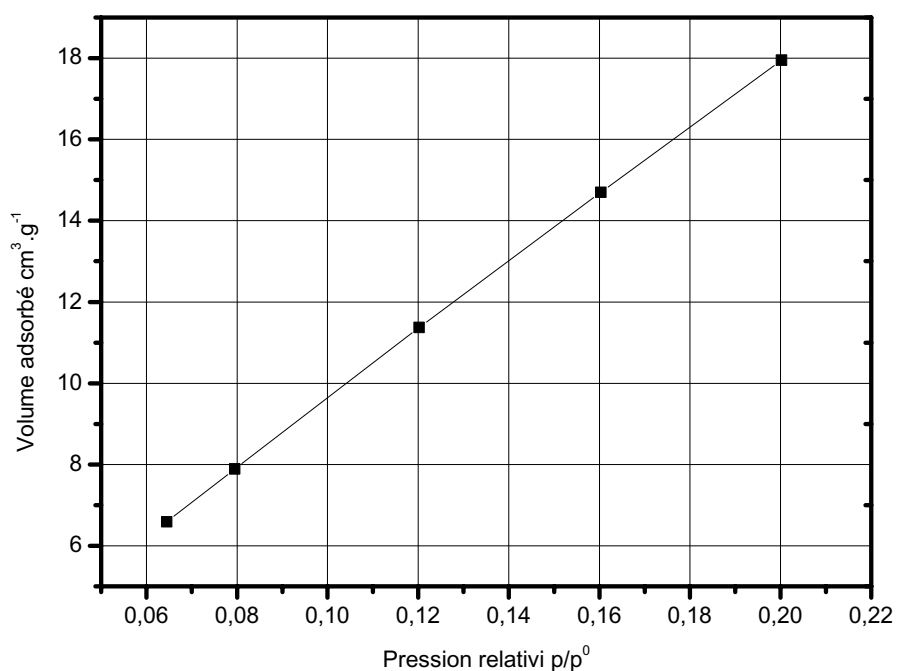


Figure C.1: Suivi en température par diffraction des rayons X sur poudre du $[\text{Cu}_4(\text{Salsorb})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

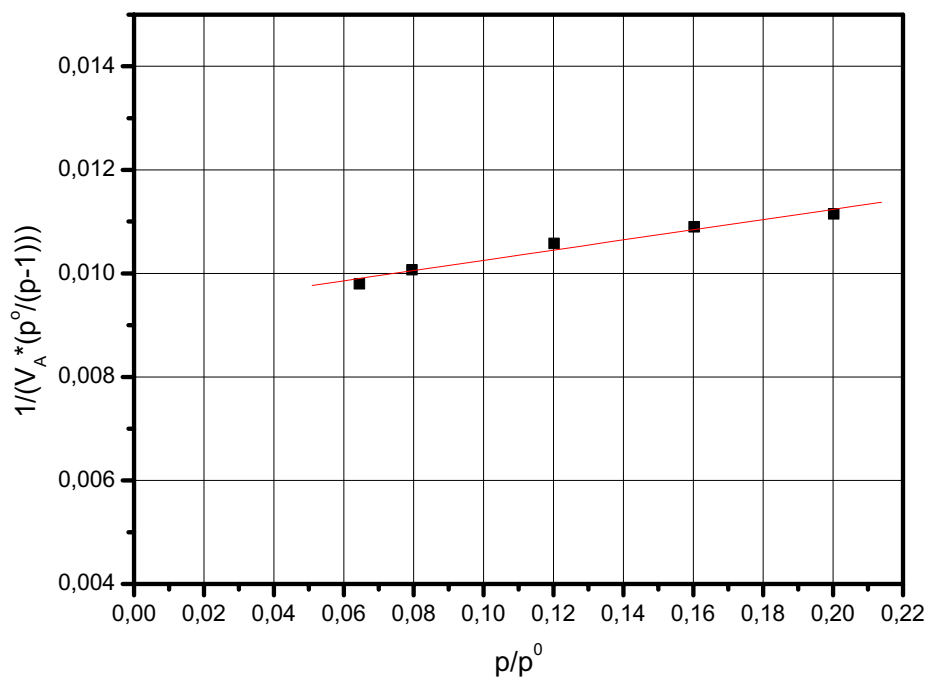
Annexe D : Mesures de surfaces spécifiques

Exemples de courbes obtenues lors des mesures de surfaces spécifiques (pour des pressions partielles comprises entre 0.06 et 0.22)⁰. Les mesures ci-dessous correspondent aux analyses du $\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$.

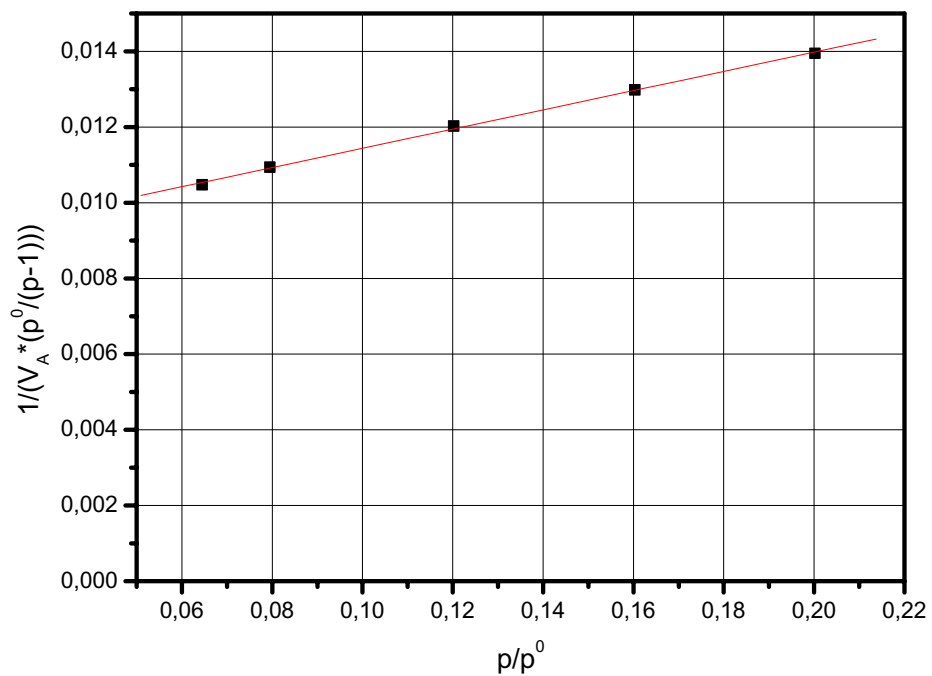
Isotherme d'adsorption



Isotherme de Langmuir



Courbe B.E.T.



Résumé

Cette thèse est dédiée à la synthèse et à la caractérisation d'une famille inédite d'édifices métallo-organiques micro-poreux. La voie de synthèse explorée se fonde sur des briques moléculaires tétraédriques préformées dont un exemple type est $\{M(\text{oxalate})_4\}^{4-}$ (où $M = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{etc.}\dots$). Les complexes tétraédriques $\{\text{Zr}(\text{dihydrobenzoquinolate})_4\}^{4-}$ et $\{\text{Zr}(\text{chloranilate})_4\}^{4-}$ sont également décrits. Les structures de plusieurs architectures supramoléculaires 2-D et 3-D parcourues par des canaux dont la section peut atteindre $8 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$, sont décrites. Des polymères de coordination hétérométalliques $\{\text{U-Mn}\}$, $\{\text{U-Cd}\}$, $\{\text{Zr-Mn}\}$ ou encore $\{\text{U-Gd}\}$ sont obtenus par association d'une brique avec un ion de métal de transition ou de terre-rare. Mais ces briques permettent aussi la formation de réseaux hybrides par assemblage avec des cations organiques au travers de liaisons-Hydrogène robustes.

La diffraction des rayons X sur poudre et mono-cristal a mis en évidence la stabilité de ces édifices vis à vis d'un cycle désorption-adsorption mais aussi, pour certains, leur flexibilité. La déformation réversible de l'édifice est illustrée au travers des structures hydratées et déshydratées du réseau $[\text{K}_4\{\text{Zr}(\text{dhbq})_4\}]$ (dhbq = dihydrobenzoquinolate). Des mesures de sorption (BET, Langmuir) montrent que ces structures sont ouvertes. Un des édifices décrit adsorbe H_2 et permet d'envisager cette famille de matériaux supramoléculaires pour le stockage de l'hydrogène

Mots clés : *Matériau microporeux hétérométalliques- Brique moléculaire $\{M(\text{oxalate})_4\}^{4-}$ - Liaison Hydrogène - Adsorption - Polymères de coordination – Matériaux Supramoléculaires*

Abstract

The preparation of micro-porous metal-organic frameworks has been envisaged by assemblage of pre-formed tetrahedral coordination compounds involved as primary building units. A typical example of such a building block is $\{M(\text{oxalate})_4\}^{4-}$ (with $M = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{etc.}\dots$) but the tetrahedral $\{\text{Zr}(\text{chloranilate})_4\}^{4-}$ and $\{\text{Zr}(\text{dihydrobenzoquinolate})_4\}^{4-}$ complexes have been envisaged as well. Their assemblage with either metal ions by the means of coordination bonds or organic cations through charge-assisted H-bond lead to a series of structurally characterized 2-D and 3-D supramolecular nano-porous architectures. This approach permitted the synthesis of rare examples of heterometallic open frameworks.

These structures display channels with apertures up to $12 \text{ \AA} \times 8 \text{ \AA}$ which are emptied from solvates at mild temperatures without affecting the chemical scaffolds which integrity is maintained up to $250\text{-}300^\circ\text{C}$. A certain degree of flexibility of the coordination polymers upon guest release is suggested by the temperature dependence of the powder X-ray patterns and N_2 sorption experiments, but reversible and selective sorption of small molecules has been observed suggesting these open-frameworks to behave like sponges. The flexibility of the framework upon guest release is illustrated by the crystal structures of the hydrated and dehydrated phases of $[\text{K}_4\{\text{Zr}(\text{dhbq})_4\}]$ (dhbq = dihydrobenzoquinolate). Finally, the different sorption measurements (BET, Langmuir) show that these supramolecular porous materials are promising adsorbents; preliminary results show that they might be envisaged for hydrogen storage.

Keywords : *Heterometallic microporous materials - Molecular building blocks $\{M(\text{oxalate})_4\}^{4-}$ - H-bond - Adsorption - Coordination polymers - Supramolecular materials*